ĐẠI HỌC HUẾ TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

ÐINH TUÂN

# NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN KIM LOẠI CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA TÍNH TOÁN KẾT HỢP VỚI THỰC NGHIỆM

Ngành: Hóa Lý thuyết Và Hóa lý Mã số: 944.01.19

# TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA LÝ THUYẾT VÀ HÓA LÝ

HUÉ -NĂM 2022

Công trình được hoàn thành tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Cán bộ hướng dẫn khoa học:

1. PGS. TS. Phạm Cẩm Nam

# 2. TS. Trần Xuân Mậu

Phản b	oiện	1:		•••	• • • •	•••	•••	•••	•••	• • •	•••	• • •	 •••	•••	 •••	•••	 •••	
Phản b	oiện 1	2:	••••	••••	• • • •	•••	•••	•••	•••	•••	•••	• • •	 •••		 •••	•••	 	
Phản b	oiện	3:		•••		•••	•••	•••	•••	•••	•••	• • •	 •••		 •••	••	 	

Luận án sẽ được bảo vệ trước hội đồng cấp: Đại học Huế vào lúc ...... giờ ...... ngày ...... năm .....

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện: .....

## ĐẶT VẤN ĐỀ

Úc chế ăn mòn bằng các hợp chất hữu cơ là nội dung được đề cập chính trong phương pháp tiếp cân. Trên nguyên tắc chung, để quá trình ức chế tốt, các hợp chất hữu cơ sử dụng cần phải hấp phụ tốt trên bề mặt kim loại. Thông thường, các hợp chất vòng thơm chứa các dị nguyên tố như O, N, S và P sẽ được quan tâm nghiên cứu do chính các dị tố này là các nguyên tố giàu electron và chúng dễ dàng hấp phụ trên bề mặt kim loại thông qua quá trình tạo liên kết cho nhân electron với các nguyên tử kim loại. Ngoài các dị tố thì vòng thơm cũng là một yếu tố quan trọng đóng góp làm tăng cường vào quá trình hấp phu, chính hê thống electron  $\pi$  sẽ làm tăng tương tác tĩnh điên giữa các chất ức chế và bề mặt kim loại. Trên cơ sở phân tích đã nêu, các hợp chất có chứa các di tố và electron  $\pi$  sẽ là một trong các đối tương cần được quan tâm khi nghiên cứu các chất ức chế ăn mòn kim loại. Bên canh đó, việc sử dung các hợp chất có tác động ô nhiễm thấp đến môi trường cũng là một tiêu chí cần được đặt ra khi nghiên cứu các chất ức chế ăn mòn kim loai.

Ở các nước có đa dạng sinh học cao như Việt Nam, có thể tìm được nhiều nguồn sản phẩm thiên nhiên có tiềm năng để làm chất ức chế ăn mòn. Đồng thời kết hợp giữa thực nghiệm và hóa học tính toán là một xu hướng hiện đại, thu hút được sự quan tâm lớn của cộng đồng khoa học ở thời điểm hiện tại.

Chính vì vậy, nghiên cứu sử dụng các chất thân thiện với môi trường để chống ăn mòn kim loại là hướng tiếp cận mang tính cấp thiết và phù hợp với xu hướng thế giới. Xuất phát từ thực trạng và nhu cầu trong lĩnh vực nghiên cứu chống ăn mòn kim loại, chúng tôi chọn đề tài "Nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn kim loại của một số hợp chất hữu cơ bằng phương pháp hóa tính toán kết hợp với thực nghiệm".

## Nhiệm vụ của luận án

- Nghiên cứu khả năng hấp phụ và xác định chất có tiềm năng ức chế ăn mòn hiệu quả của các hợp chất hữu cơ có nguồn gốc thiên nhiên (lá sa kê và vỏ măng cụt) bằng phương pháp hóa lượng tử và mô phỏng động lực học phân tử.

- Nghiên cứu lý thuyết sự ảnh hưởng của nhóm thế đến khả năng ức chế ăn mòn của các dẫn xuất thiophene.

- Nghiên cứu mối quan hệ giữa cấu trúc và khả năng ức chế ăn mòn thép của các hợp chất kháng sinh (cloxacillin, dicloxacillin, ampicillin, amoxicillin) kết hợp phương pháp lý thuyết và thực nghiệm.

### Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Luận án đã thu được một số kết quả mới như sau:

- Đã nghiên cứu và đánh giá khả năng hấp phụ của các 3 dẫn xuất altilisin có nguồn gốc từ lá sa kê và 14 hợp chất xanthone có nguồn gốc từ vỏ măng cụt thông qua các thông số lượng tử và mô phỏng động lực học phân tử. Kết quả đã cho thấy rằng hợp chất altilisin H (**AH**) và tovophyllin A (**14**) là những chất ức chế ăn mòn tiềm năng.

- Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng các hợp chất chứa nhóm đẩy electron (2–thenylthiol (TT), 2–pentylthiophene (PT) và 2– methylthiophene–3–thiol (MTT)) có khả năng ức chế tốt hơn so với các hợp chất chứa nhóm hút electron (2–acetylthiophene (AT) và 2– formylthiophene (FT)). Trật tự về hoạt tính ức chế ăn mòn của các dẫn xuất thiophene được sắp sếp như sau: TT > MTT > PT > AT > FT.

- Đã tính toán các thông số hóa lượng tử đặc trung cho khả năng tương tác của cloxacillin (CLOX) và dicloxacillin (DICLOX) lên bề mặt kim loại như:  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ , chênh lệch năng lượng ( $\Delta E_{L-H}$ ), độ cứng phân tử ( $\eta$ ), độ mềm phân tử (S). Ngoài ra, mô phỏng Monte Carlo cũng được thực hiện. Kết quả thu được cho thấy tiềm năng ứng dụng của CLOX và DICLOX làm chất ức chế ăn mòn hiệu quả và thân thiện với môi trường.

- Các phương pháp nghiên cứu lý thuyết, bao gồm phương pháp DFT, phương pháp mô phỏng Monte Carlo (MC) và mô phỏng động lực học phân tử (MD) kết hợp với các phương pháp thực nghiệm (phương pháp tổn hao khối lượng, đường cong phân cực, tổng trở và SEM) được sử dụng để đánh giá mối quan hệ giữa cấu trúc và hiệu quả ức chế ăn mòn kim loại sắt của ampicillin (AMP) và amoxicillin (AMO). Kết quả cho thấy AMO có hoạt tính ức chế ăn mòn tốt hơn so với AMP, điều này có nghĩa là nhóm OH trong hợp chất AMO đóng góp vai trò quan trọng trong tăng cường hoạt tính chống ăn mòn của hợp chất kháng sinh.

# CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN LÝ THUYẾT

1.1. TÔNG QUAN VỀ ĂN MÒN KIM LOẠI

1.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP CHỐNG ĂN MÒN KIM LOẠI

1.3. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU VỀ KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN KIM LOẠI

1.4. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

# CHƯƠNG 2. NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU 2.1. NỘI DUNG VÀ ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

## 2.1.1. Nội dung nghiên cứu

Luận án gồm các nội dung chính sau:

- Nghiên cứu khả năng hấp phụ và xác định chất có tiềm năng ức chế ăn mòn hiệu quả của các hợp chất hữu cơ có nguồn gốc thiên nhiên (lá sa kê và vỏ măng cụt), dẫn xuất thiophene bằng phương pháp hóa lượng tử và mô phỏng Monte Carlo.

Nghiên cứu mối quan hệ giữa cấu trúc và khả năng ức chế ăn mòn thép của các hợp chất kháng sinh (cloxacillin, dicloxacillin, ampicillin, amoxicillin) kết hợp phương pháp tính toán lý thuyết và thực nghiệm.
+ So sánh khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các hợp chất hữu cơ họ kháng sinh bằng phương pháp tính toán hóa lượng tử, mô phỏng Monte Carlo và mô phỏng động lực học phân tử.

+ So sánh khả năng ức chế ăn mòn của một số hợp chất hữu cơ trong dung dịch HCl 1M bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM), đường cong phân cực, phổ tổng trở.

+ Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả khả năng ức chế ăn mòn.

+ Ảnh hưởng của nồng độ chất ức chế đến khả năng ức chế ăn mòn.

## 2.1.2. Đối tượng nghiên cứu

- Các hợp chất hữu cơ có nguồn gốc thiên nhiên (lá sa kê và vỏ măng cụt).

- Các dẫn xuất của thiophene.

- Các hợp chất kháng sinh (ampicillin, amoxicilli, cloxacillin và dicloxacillin)

2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU TÍNH TOÁN LÝ THUYẾT2.3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM

# CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 3.1. NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CỦA CÁC HỢP CHẤT CÓ NGUỒN GỐC TỪ VỎ QUẢ MĂNG CỤT VÀ LÁ SA KÊ LÊN BỀ MẶT KIM LOẠI SẮT (Fe)

### 3.1.1. Giới thiệu

Trong phần nghiên cứu này phương pháp hóa lượng tử và mô phỏng động lực học phân tử được sử dụng để làm sáng tỏ hơn về khả năng hấp phụ và xác định chất có tiềm năng ức chế ăn mòn hiệu quả của các hợp chất hữu cơ có nguồn gốc thiên nhiên. Nghiên cứu khả năng hấp phụ của các các dẫn xuất Altilisin có nguồn gốc từ lá sa kê

## 3.1.1.1. Kết quả tính toán lượng tử

### a. Dạng trung hòa

Đối với khả năng ức chế ăn mòn kim loại, các chất ức chế hoạt động như một bazơ Lewis. Điều này có nghĩa là các phân tử có tiềm năng ức chế ăn mòn kim loại tốt là các phân tử có khả năng cho electron vào các orbital–*d* trống của kim loại để hình thành liên kết và hấp phụ lên bề mặt kim loại. Như vậy, theo tiêu chí này, giá trị  $E_{HOMO}$  đóng vai trò quan trọng hơn trong việc đánh giá khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các dẫn xuất altilisin. Vì vậy, khả năng ức chế ăn mòn của 3 dẫn xuất nghiên cứu được sắp xếp theo chiều như sau: AJ < AI < AH. Đối với các phân tử ức chế ăn mòn kim loại, phân tử chất ức chế càng phân cực càng dễ hấp phụ lên bề mặt kim loại, do đó hiệu quả ức chế

ăn mòn càng cao. Như vậy, chất có khả năng ức chế ăn mòn tốt là chất có giá trị  $\Delta E_{L-H}$  và  $\eta$  thấp, đồng thời giá trị *S* cao. Dựa vào số liệu về  $\Delta E_{L-H}$ ,  $\eta$  và *S* trong Bảng 3.1, **AH** là hợp chất dễ bị phân cực nhất với  $\Delta E_{L-H} = 3,197 \text{ eV}$ ,  $\eta = 1,598 \text{ và } S = 0,626 \text{ trong pha khí tính bằng$ phương pháp B3LYP/6–311G(d,p). Ngược lại**AJ**là chất kém phân $cực nhất với với <math>\Delta E_{L-H} = 3,588 \text{ eV}$ ,  $\eta = 1,794$ , và S = 0,557 trong pha khí tính bằng phương pháp B3LYP/6–311G(d,p). Như vậy, dựa vào độ chênh lệch năng lượng, độ cứng phân tử và độ mềm phân tử, khả năng ức chế ăn mòn của ba dẫn xuất altilisin được xếp theo chiều như sau: **AH** > **AI** > **AJ**.

### b. Dạng proton hóa

Ånh hưởng của ion H<sup>+</sup> lên các tính chất hóa học của các dẫn xuất altilisin thông qua sự thay đổi các giá trị thông số hóa lượng tử. Một số thông số hóa lượng tử có giá trị giảm và một số thông số hóa lượng tử có giá trị tăng lên. Ví dụ giá trị  $E_{LUMO}$  giảm từ 4,175 đến 4,439 eV trong khi giá trị  $E_{HOMO}$  giảm từ 2,234 đến 2,481 eV. Nguyên nhân là do các dạng proton hóa mang điện tích dương, thiếu hụt electron, do đó các dạng proton hóa của các dẫn xuất Altilisin (mang bản chất là các cation) khó cho electron hơn so với dạng trung hòa nhưng lại dễ nhận electron hơn. Giá trị độ chênh lệch năng lượng của các dẫn xuất cũng có xu hướng giảm đi. Điều này cũng có nghĩa là độ cứng phân tử của các dạng proton hóa thấp hơn, độ mềm phân tử của các dạng proton hóa cao hơn so với dạng trung hòa. Do đó, các dạng proton hóa là phân cực mạnh hơn so với các dạng trung hòa. Xu hướng đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của các dạng proton hóa của các dẫn xuất dựa vào  $E_{HOMO}$  và  $E_{LUMO}$  vẫn là **AH > AI > AJ**.

### 3.1.1.2. Kết quả phương pháp mô phỏng Monte Carlo

Mô phỏng Monte Carlo và động lực học phân tử được thực hiện để đánh giá khả năng hấp phụ của ba dẫn xuất Altilisin lên bề mặt Fe(110). Tất các các phân tử altilisin đều hấp phụ lên bề mặt kim loại Fe(110) theo tương tác mặt, có nghĩa là bề mặt các phân tử altilisin gần như song song với bề mặt kim loại khi hấp phụ. Đây là lý do các

giá trị năng lượng hấp phụ của các dẫn xuất này đều có giá trị âm rất cao. Giá trị hấp phụ có năng lượng thấp chứng tỏ năng lượng tương tác giữa các các dẫn xuất altilisin so với bề mặt kim loại có giá trị cao. Điều này có nghĩa là giữa các dẫn xuất altilisin và bề mặt kim loại đã hình thành tương tác hấp phụ bền vững. Các giá trị năng lượng có thể được xác định trong Bảng 3.4. Năng lượng hấp phụ có giá trị cao nhất (âm thấp nhất) là –222,4 kcal/mol của **AJ** và thấp nhất (âm nhất) là –229,6 kcal/mol của **AH**. Như vậy, giá trị năng lượng tương tác, khả năng ức chế ăn mòn của các dẫn xuất altilisin đối với bề mặt Fe(110) giảm dần như sau **AH** > **AI** > **AJ**. Điều này cũng cho thấy rằng, ba hợp chất hữu cơ nghiên cứu có khả năng hấp phụ tốt lên bề mặt kim loại sắt và do đó chúng khả năng ức chế ăn mòn kim loại. Nghiên cứu khả năng hấp phụ của các dẫn xuất xanthone có nguồn gốc từ vỏ măng cụt

### 3.1.1.3. Kết quả tính toán lượng tử

Đối với khả năng ức chế ăn mòn kim loại, các chất ức chế hoạt động như một bazơ Lewis. Điều này có nghĩa là các phân tử có tiềm năng ức chế ăn mòn kim loại tốt là các phân tử có khả năng cho electron vào các orbital–d trống của kim loại để hình thành liên kết và hấp phụ lên bề mặt kim loại. Như vậy, theo tiêu chí này, giá trị  $E_{HOMO}$  đóng vai trò quan trọng hơn trong việc đánh giá khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các dẫn xuất xanthone. Vì vậy, khả năng ức chế ăn mòn dạng trung hòa của các dẫn xuất nghiên cứu được sắp xếp theo chiều tăng dần như sau: 4 < 3 < 8 < 1 < 9 < 11 < 5 < 12 < 10 < 13 < 6 < 2 < 7 < 14. Hình dạng orbital trong phân tử của các dẫn xuất xanthone ở dạng proton hóa không có sự thay đổi đáng kể so với dạng trung hòa, hình dạng các orbital*HOMO*và*LOMO*tương tự nhau và phân bố chủ yếu ở vòng xanthone.

Ånh hưởng của ion H<sup>+</sup> lên các tính chất hóa học của các dẫn xuất xanthone thông qua sự thay đổi các giá trị thông số hóa lượng tử. Kết quả chỉ ra rằng các thông số hóa lượng tử có sự thay đổi, một số giá trị giảm và một số thông số có giá trị tăng lên. Cụ thể trong pha khí giá trị  $E_{LUMO}$  giảm từ 3,68 đến 4,75 eV trong khi giá trị  $E_{HOMO}$  giảm từ 2,26 đến 3,88 eV, giá trị độ chênh lệch năng lượng của các dẫn xuất cũng có xu hướng giảm đi. Nguyên nhân là do các dạng proton hóa mang điện tích dương, thiếu hụt electron, do các dạng proton hóa của các dẫn xuất xanthone (mang bản chất là các cation) khó cho electron hơn so với dạng trung hòa nhưng lại dễ nhận electron hơn. Do đó, các dạng proton hóa là phân cực mạnh hơn so với các dặng trung hòa. Khả năng ức chế ăn mòn của các dạng proton hóa của các dẫn xuất dựa vào  $E_{HOMO}$  và  $E_{LUMO}$  là 14 > 7 > 2 > 6 > 13 > 10 > 12 > 5 > 11 > 9 > 1 > 8 > 3 > 4.

## 3.1.1.4. Kết quả phương pháp mô phỏng Monte Carlo

Tất các các phân tử xanthone đều hấp phu lên bề mặt kim loại Fe(110) theo tương tác mặt, có nghĩa là bề mặt vòng xanthone gần như song song với bề mặt kim loại khi tương tác hấp phụ. Đây là lý do các giá tri năng lương hấp phu của các dẫn xuất này đều có giá tri âm rất cao. Giá tri hấp phu có năng lương thấp chứng tỏ năng lương tương tác giữa các các hợp chất xanthone so với bề mặt kim loại có giá tri cao. Điều này có nghĩa là giữa các hợp chất xanthone và bề mặt kim loại đã hình thành tương tác hấp phu bền vững. Năng lương hấp phu có giá tri lớn nhất là -194,482 kcal/mol của hợp chất 4 và nhỏ nhất là -232,146 kcal/mol của hợp chất 14. Giá tri năng lượng hấp phụ bề mặt Fe(110) của 12 hợp chất còn lai có giá tri từ -196,943 đến -228,225 kcal/mol. Như vây, giá tri năng lương tương tác, khả năng ức chế ăn mòn của các hợp chất xanthone đối với bề mặt Fe(110) giảm dần theo chiều như sau: 14 > 7 > 2 > 6 > 13 > 10 > 12 > 5 > 11 > 9 > 1 > 8 > 3> 4. Điều này cũng cho thấy rằng, hợp chất 14 có khả năng hấp phu rất manh lên bề mặt kim loại sắt và do đó nó khả nặng ức chế ăn mòn kim loai rất tốt.

## 3.1.2. Nhận xét

-Cấu trúc phân tử đã được tối ưu hóa được sử dụng để đánh giá cấu trúc của các dẫn xuất altilisin và xanhthone. Trong đó, kết quả về hình dạng các orbital biên HOMO–LUMO cho phép xác định các các vị trí

có khả năng tương tác hấp phụ mạnh đối với bề mặt kim loại trong quá trình ức chế ăn mòn kim loại.

- Các thông số hóa lượng tử bao gồm năng lượng HOMO và LUMO, độ chênh mức năng lượng HOMO-LUMO, độ cứng phân tử  $\eta$ , độ mềm phân tử S đã được tính toán ở mức lý thuyết B3LYP/6-311G(d,p) và sử dụng để đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của ba dẫn xuất altilisin và 14 hợp chất Xanthone. Và dựa trên kết quả thu được, khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các dẫn xuất theo các thông số hóa lượng tử xếp theo chiều giảm dần như sau:

+ Dẫn xuất altilisin: AH > AI > AJ.

+ Dẫn xuất xanthone: 14 > 7 > 2 > 6 > 13 > 10 > 12 > 5 > 11 > 9 > 1 > 8 > 3 > 4.

- Đã nghiên cứu và đánh giá hoạt tính ức chế ăn mòn của các dẫn xuất altilisin và xanthone trong pha khí và trong nước. Kết quả cho thấy, các giá trị thông số hóa lượng tử của các dẫn xuất altilisin và xanthone trong hai môi trường này gần như không có sự khác biệt. Như vậy, khả năng ức chế ăn mòn của các dẫn xuất này trong pha khí và nước gần như cùng xu hướng.

- Mô phỏng Monter Carlo đối với sự tương tác giữa các dẫn xuất altilisin và xanthone đối với bề mặt Fe(110) đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy các dẫn xuất altilisin và xanthone đều có khả năng hấp phụ mạnh lên bề mặt Fe(110) theo hướng song song với các giá trị năng lượng tương tác rất cao. Khả năng ức chế ăn mòn trong quá trình mô phỏng này xảy ra cùng xu hướng với dự đoán hiệu quả ức chế ăn mòn dựa trên các thông số hóa lượng tử

# 3.2. NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN CỦA MỘT SỐ DẫN XUẤT CỦA THIOPHENE

## 3.2.1. Giới thiệu

Hiệu quả ức chế ăn mòn kim loại sắt trong pha khí và nước của dẫn xuất thiophene được nghiên cứu, bao gồm: 2–acetylthiophene (AT), 2–formylthiophene (FT), 2–methylthiophene–3–thiol (MTT), 2– pentylthiophene (PT) và 2–thenylthiol (TT). Cấu trúc phân tử và đánh

số thứ tự nguyên tử của các chất ức chế ăn mòn nghiên cứu được cho trong Hình 3.9.

## 3.2.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ của các dẫn xuất thiophene 3.2.2.1. Kết quả tính toán lượng tử

### a. Dạng trung hòa

Dựa vào hình dạng HOMO của các dẫn xuất thiophene có thể nhận thấy hình dạng orbital HOMO có kích thước lớn tại vị trí vùng C5–S1-C2 và tại vùng C3–C4 đối với AT, FT và PT là những chất có chứa nhóm hút electron. Trong khi đó hình dạng orbital HOMO của hai dẫn xuất MTT và PT có kích thước lớn ở nguyên tử S<sub>7</sub> (nguyên tử S không thuộc vòng thiophene). Đây là các vị trí có khả năng cho electron vào orbital–*d* trống của kim loại.

Dựa vào hình dạng HOMO và hình dạng LUMO của năm dẫn xuất thiophene, dễ dàng nhận ra các vị trí tương tác giữa chất ức chế ăn mòn đối với bề mặt kim loại xảy ra tại vòng thiophene và các nguyên tố khác như S và O của nhóm thế.

TT là chất dễ cho electron nhất với giá trị  $E_{HOMO}$  là -6,408 eV. Trong khi đó FT là chất khó cho electron nhất với giá trị  $E_{HOMO}$  là -7,481 eV. Chiều giảm dần giá trị  $E_{HOMO}$  của năm dẫn xuất thiophene là: **TT** > **MTT** > **PT** > **AT** > **FT**. Đây cũng là chiều giảm khả năng ức chế ăn mòn kim loại theo giá trị  $E_{HOMO}$ . Kết quả trong dung môi nước cũng cho ta dự đoán khả năng ức chế tương tự như trong pha khí.

Xét giá trị  $E_{LUMO}$  FT là chất dễ nhận electron nhất trong số các dẫn xuất thiophene được nghiên cứu với giá trị  $E_{LUMO}$  là –4,517eV trong pha khí. Ngược lại, MTT là chất có  $E_{LUMO}$  cao nhất, do đó khả năng nhận electron của MTT là thấp nhất với giá trị  $E_{LUMO}$  –2,876eV. Dựa vào  $E_{LUMO}$ , khả năng ức chế của các chất ăn mòn giảm theo chiều như sau: **FT** > **AT** > **TT** > **PT** > **MTT**. Các kết quả trong pha khí và trong nước thu được đều đưa ra một nhận xét tương đương.

Như vậy, các nhóm thế đẩy electron như –CH<sub>3</sub>, –SH, –CH<sub>2</sub>SH làm cho các dẫn xuất thiophene dễ cho electron, nhưng lại khiến các phân tử này khó nhận electron từ các chất khác. Ngược lại, các dẫn xuất chứa

nhóm thế hút electron lại làm cho phân tử thiophene khó cho electron và dễ nhận electron hơn. Đối với khả năng ức chế ăn mòn kim loại, các chất ức chế hoạt động như một bazơ Lewis. Điều này có nghĩa là các phân tử có tiềm năng ức chế ăn mòn kim loại tốt là các phân tử có khả năng cho electron vào các orbital–d trống của kim loại để hình thành liên kết và hấp phụ lên bề mặt kim loại. Như vậy, theo tiêu chí này, giá trị  $E_{HOMO}$  đóng vai trò quan trọng hơn trong việc đánh giá khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các dẫn xuất thiophene. Vì vậy, khả năng ức chế ăn mòn của năm dẫn xuất nghiên cứu được sắp xếp như sau:  $\mathbf{FT} < \mathbf{AT} < \mathbf{PT} < \mathbf{MTT} < \mathbf{TT}$ .

Theo số liệu về  $\Delta E_{L-H}$ ,  $\eta$  và S trình bày ở Bảng 3.9 FT là hợp chất dễ bị phân cực nhất với  $\Delta E_{L-H} = 2,964 \text{ eV}$ ,  $\eta = 1,482$  và S = 0,675 trong pha khí tính và  $\Delta E_{L-H} = 2,925 \text{ eV}$ ,  $\eta = 1,462$  và S = 0,684 trong pha dung môi. Ngược lại PT là chất kém phân cực nhất với với  $\Delta E_{L-H} =$ 4,306 V,  $\eta = 2,153$ , và S = 0,466 trong pha khí và  $\Delta E_{L-H} = 4,288 \text{ eV}$ ,  $\eta = 2,144$  và S = 0,466 trong pha dung môi. Khả năng ức chế ăn mòn kim loại của năm dẫn xuất nghiên cứu dựa vào ba thông số này trong pha khí được sắp xếp theo chiều giảm dần như sau: FT > AT > TT > MTT > PT.

#### b. Dạng proton hóa

Đối với các dạng proton hóa của năm dẫn xuất thiophene, vị trí tương tác giữa chất ức chế đối với bề mặt kim loại tập trung chủ yếu tại vòng thiophene. Ngoài ra, đối với các dẫn xuất chứa nhóm thế có O và S các dẫn xuất thiophene còn có thể tương tác với bề mặt kim loại tại các nguyên tử này.

Các thông số hóa lượng tử của các dẫn xuất thiophene ở dạng proton hóa trong pha khí và trong nước được trình bày trong Bảng 3.11 cho thấy ảnh hưởng của ion H<sup>+</sup> lên các tính chất hóa học của các dẫn xuất thiophene thông qua sự thay đổi các giá trị thông số hóa lượng tử. Một số thông số hóa lượng tử có giá trị giảm và một số thông số hóa lượng tử có giá trị tăng lên. Cụ thể giá trị  $E_{LUMO}$  trong pha khí giảm từ 0,480 đến 2,517 eV và 0,007 đến 1,11 eV trong pha nước, trong khi giá trị  $E_{HOMO}$  giảm từ 0,150 đến 0,871 eV trong pha khí và 0,146 đến 0,924 eV trong pha dung môi nước. Nguyên nhân là do các dạng proton hóa mang điện tích dương, thiếu hụt electron, do đó các dạng proton hóa của các dẫn xuất thiophene (mang bản chất là các cation) khó cho electron hơn so với dạng trung hòa nhưng lại dễ nhận electron hơn. Giá trị độ chênh lệch năng lượng của các dẫn xuất cũng có xu hướng giảm đi. Điều này cũng có nghĩa là độ cứng phân tử của các dạng proton hóa thấp hơn, độ mềm phân tử của các dạng proton hóa cao hơn so với dạng trung hòa. Do đó, các dạng proton hóa là phân cực mạnh hơn so với các dạng trung hòa. Xu hướng đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của các dạng proton hóa của các dẫn xuất dựa vào  $E_{HOMO}$  và  $E_{LUMO}$ vẫn là **TT > MTT > PT > AT > FT**.

# 3.2.2.1. Kết quả phương pháp mô phỏng Monte Carlo

Tất các các phân tử thiophene đều hấp phu lên bề mặt kim loại Fe(110) theo tương tác mặt, có nghĩa là bề mặt vòng thiophene gần như song song với bề măt kim loại khi hấp phu. Đây là lý do các giá tri năng lương hấp phu của các dẫn xuất này đều có giá tri âm rất cao. Giá tri hấp phu có năng lương thấp chứng tỏ năng lương tương tác giữa các các dẫn xuất thiophene so với bề mặt kim loại có giá trị cao. Điều này có nghĩa là giữa các dẫn xuất thiophene và bề mặt kim loại đã hình thành tương tác hấp phu bền vững. Năng lượng hấp phu có giá tri cao nhất (âm thấp nhất) là -58,2 và -75,6 kcal/mol tương ứng dạng trung hòa và proton của FT và thấp nhất (âm nhất) là -91,2 và -122,6 kcal/mol tương ứng dang trung hòa và proton của PT. Giá tri năng lương hấp phu bề mặt Fe(110) của ba dẫn xuất còn lại gần tương tư nhau. Như vậy, giá tri năng lượng tượng tác, khả năng ức chế ăn mòn của các dẫn xuất thiophene (dang trung hòa và proton) đối với bề mặt Fe(110) giảm dần theo chiều như sau  $PT > AT \approx MTT \approx TT > FT$ . Điều này cũng cho thấy rằng, năm hợp chất hữu cơ nghiên cứu có khả năng hấp phụ tốt lên bề mặt kim loại sắt và do đó chúng khả năng ức chế ăn mòn kim loại.

Rõ ràng, kết quả từ mô phỏng động lực học phân tử có sự khác biệt so

với kết quả nghiên cứu động lực học phân tử. Nhất là đối với trường hợp của PT. Năng lượng hấp phụ mạnh của PT xuất phát từ nhóm pentyl làm tăng khả năng tương tác hấp phụ của phân tử PT lên bề mặt kim loại. Sự khác biệt trong các kết quả của hai phương pháp tiếp cận lý thuyết là điều dễ hiểu vì các mô phỏng động lực học phân tử thực hiện các tính toán đối với bề mặt kim loại Fe và mô phỏng các tương tác thực tế của các chất ức chế đối với bề mặt kim loại.

## 3.2.3. Nhận xét

Các nhóm thế đẩy electron giúp cho các dẫn xuất như TT, PT, MTT có xu hướng dễ nhường electron hơn, đồng thời ái lực điện tích của các dẫn xuất này cũng là bé hơn so với các dẫn xuất AT và FT chứa nhóm thế đẩy electron. Do đó, mặc dù độ phân cực phân tử và khả năng nhận electron của các dẫn xuất này là kém, nhưng khả năng hấp phụ lên bề mặt kim loại của các dẫn xuất này là cao hơn. Do đó, khả năng ức chế ăn mòn của chúng cũng tốt hơn.

Các nhóm thế hút electron giúp cho các dẫn xuất thiophene như AT và FT có xu hướng dễ nhận electron hơn, đồng thời giúp cho phân tử trở nên phân cực hơn. Tuy nhiên, sự có mặt của các nhóm thế này cũng khiến cho mật độ điện tích âm tại vòng thiophene giảm khiến cho phân tử khó cho electron. Ngoài ra, ái lực electron tuyệt đối của các dẫn xuất thiophene cũng tăng lên đáng kể làm cho khả năng trao đổi electron giữa các dẫn xuất này với kim loại giảm. Kết quả là, khả năng ức chế ăn mòn của các dẫn xuất này thấp hơn các dẫn xuất chứa nhóm thế đẩy electron.

Khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các dẫn xuất thiophene giảm đáng kể khi bị proton hóa. Nguyên nhân là khi nhận proton, mật độ điện tích dương trong phân tử tăng lên, khả năng cho electron giảm ( $E_{HOMO}$  giảm). Do đó, dạng proton hóa của các dẫn xuất thiophene tương tác với bề mặt kim loại yếu hơn, và khả năng ức chế ăn mòn cũng từ đó mà kém hơn.

Hiệu quả ức chế ăn mòn của năm dẫn xuất thiophene nghiên cứu giảm dần theo thứ tự: TT > MTT > PT > AT > FT. Chiều hướng này đúng

cả trong pha khí lẫn dung môi nước đối với các dạng trung hòa và proton hóa của năm dẫn xuất thiophene.

# 3.3. NGHIÊN CỨU MỐI QUAN HỆ GIỮA CẦU TRÚC VÀ KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN THÉP CỦA CÁC HỢP CHẤT KHÁNG SINH

## 3.3.1. Giới thiệu

Trong phần nghiên cứu này, các phương pháp nghiên cứu lý thuyết (phương pháp DFT, phương pháp mô phỏng Monte Carlo (MC) và mô phỏng động lực học phân tử (MD) kết hợp với các phương pháp thực nghiệm (phương pháp tổn hao khối lượng, đường cong phân cực và SEM) được sử dụng để đánh giá hiệu quả ức chế ăn mòn kim loại sắt của các hợp chất kháng sinh.

# 3.3.2. Nghiên cứu lý thuyết về khả năng hấp phụ của CLOX và DICLOX lên bề mặt kim loại sắt

## 3.3.2.1. Kết quả tính toán lượng tử

Hình dang orbital HOMO của phân tử cho biết các vi trí có khả năng cho electron của phân tử. Trong đó, các vùng không gian bao quanh mỗi nguyên tử (màu nâu và màu xanh lá cây) tương ứng với các hình dạng orbital HOMO tại vị trí đó (Hình 3.14). Như vây, vi trí có cấu hình HOMO có kích thước càng lớn, vi trí đó càng dễ cho electron và ngược lại. Đối với các hợp chất ức chế ăn mòn, khi hấp phu lên bề mặt kim loại, các phân tử chất ức chế có khả năng cho electron vào các orbital-d trống của kim loại. Dưa vào hình dang HOMO của CLOX và DICLOX, có thể nhận thấy hình dạng orbital HOMO có kích thước lớn tai vi trí vùng vòng 4 chứa di tố N và tai vùng vòng 5 chứa di tố S. Hình dang orbital LUMO cho biết các vi trí dễ nhân electron của phân tử. Tương tư với hình dang HOMO, các vùng không gian (có màu nâu và xanh lá cây) biểu diễn các orbital LUMO của phân tử. Các vị trí có kích thước orbital LUMO càng lớn, càng khó nhân electron. Các vi trí có kích thước LUMO càng bé càng dễ nhận electron. Khác với hình dang HOMO, hình dang LUMO của CLOX và DICLOX được xác đinh phân bố tập trung trên vòng isoxazole và clophenyl.

Đối với các hợp chất ăn mòn, quá trình hấp phụ chất ức chế ăn mòn lên bề mặt kim loại vừa xảy ra quá trình các chất ức chế đẩy electron vào orbital–d trống của kim loại, vừa xảy ra quá trình nhận electron từ bề mặt kim loại vào các chất ức chế. Dựa vào hình dạng HOMO và hình dạng LUMO ta dễ dàng nhận ra các vị trí tương tác giữa chất ức chế ăn mòn đối với bề mặt kim loại xảy ra tại các vòng chứa liên kết  $\pi$  haycác dị tố như S, N và O.

Giá trị  $E_{HOMO}$  dùng để đánh giá khả năng cho electron của phân tử. Một phân tử có giá trị  $E_{HOMO}$  càng lớn, phân tử đó càng dễ cho electron. CLOX là chất dễ cho electron với giá trị  $E_{HOMO}$  tương ứng trong pha khí và pha nước lần lượt là -6,777 eV và -6,762 eV. Trong khi DICLOX là chất khó cho electron với giá trị  $E_{HOMO}$  tương ứng trong pha khí và pha nước lần lượt là -6,805 eV và -6,764 eV nên khả năng ức chế của ăn mòn của CLOX cao hơn của DICLOX tương ứng với chiều giảm của giá trị  $E_{HOMO}$ .

Giá trị  $E_{LUMO}$  cũng là một đại lượng để đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của các chất ức chế ăn mòn. Giá trị  $E_{LUMO}$  càng bé, phân tử càng dễ nhận electron. DICLOX là chất dễ nhận electron với giá trị  $E_{LOMO}$ tương ứng trong pha khí và pha nước lần lượt là -1,535 eV và -1,507eV. Trong khi CLOX là chất khó nhận electron với giá trị  $E_{LOMO}$  tương ứng trong pha khí và pha nước lần lượt là -1,372 eV và -1,422 eV nên khả năng ức chế của ăn mòn của DICLOX cao hơn CLOX tương ứng với chiều tăng của giá trị  $E_{LOMO}$ .

Đối với các chất ức chế hoạt động như một bazơ Lewis, các phân tử có khả năng cho electron vào các *orbital*–*d* trống của kim loại để hình thành liên kết và hấp phụ lên bề mặt kim loại. Như vậy, giá trị  $E_{HOMO}$  đóng vai trò quan trọng hơn trong việc đánh giá khả năng ức chế ăn mòn kim loại nên khả năng ức chế của CLOX > DICLOX.

Theo Saha, độ chênh lệch năng lượng  $\Delta E_{L-H}$  càng lớn chứng tỏ phân tử càng kém phân cực, ngược lại giá trị  $\Delta E_{L-H}$  càng bé chứng tỏ phân tử càng dễ tự phân cực. Tương tự với  $\Delta E_{L-H}$ , giá trị độ cứng phân tử ( $\eta$ ) là đại lượng đặc trưng cho độ bền phân tử. Phân tử có  $\eta$  càng lớn càng bền, do đó càng khó tham gia tương tác hóa học. Trái ngược với độ cứng phân tử, độ mềm phân tử (S) là đại lượng được sử dụng để đánh giá sự phân cực. Theo Pearson, phân tử chất ức chế càng phân cực càng dễ hấp phụ lên bề mặt kim loại, do đó hiệu quả ức chế ăn mòn càng cao. Theo kết quả Bảng 3.14, CLOX là chất kém phân cực trong cả pha khí và pha nước với giá trị  $\Delta E_{L-H} = 5,405 \text{ eV}, \eta = 2,703$ , S = 0,370 và  $\Delta E_{L-H} = 5,339 \text{ eV}, \eta = 2,670, S = 0,375$ . Ngược lại DICLOX là chất dễ phân cực  $\Delta E_{L-H} = 5,270 \text{ eV}, \eta = 2,635$ , S = 0,380 trong pha khí và  $\Delta E_{L-H} = 5,256 \text{ eV}, \eta = 2,628$ , S = 0,380. Dựa vào độ chênh lệch năng lượng, độ cứng phân tử và độ mềm phân tử, khả năng ức chế ăn mòn của CLOX < DICLOX.

#### 3.3.2.2. Kết quả tính toán mô phỏng MC

Trong mục nghiên cứu này, các thông số hóa lượng tử đặc trưng cho khả năng tương tác của một chất lên bề mặt kim loại đã được tính toán như:  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ , chênh lệch năng lượng ( $\Delta E_{L-H}$ ), độ cứng phân tử ( $\eta$ ), độ mềm phân tử (S). Ngoài ra, các tính toán động lực học phân tử trong pha khí và môi trường HCl 1 M cũng được thực hiện. Kết quả cho phép dự báo khả năng tương tác hấp phụ của hai chất nghiên cứu lên bề mặt kim loại. Kết quả thu được cho thấy khả năng ứng dụng tiềm năng của hai chất cloxacillin (CLOX) và dicloxacillin (DICLOX) làm chất ức chế ăn mòn hiệu quả và thân thiện môi trường.

# 3.3.3. Thực nghiệm và lý thuyết giữa cấu trúc và khả năng ức chế ăn mòn của AMP và AMO

### 3.3.3.1. Kết quả tính toán lượng tử

Dựa vào hình dạng HOMO và LUMO ta dễ dàng nhận ra các vị trí tương tác giữa chất ức chế ăn mòn đối với bề mặt kim loại xảy ra tại các vòng chứa liên kết  $\pi$  hay các dị tố như S, N và O. Đối với AMP và AMO, hình dạng orbital HOMO có kích thước lớn tập trung chủ yếu ở vòng benzen và nhóm amino (–NH<sub>2</sub>). Ngược lại, hình dạng orbital LUMO của AMO và AMP tập trung tại vùng vòng 4 có chứa N, vòng 5 chứa S và nhóm cacboxylic (–COOH).

AMO là chất dễ cho electron với giá trị E<sub>HOMO</sub> tương ứng trong pha

khí và pha nước lần lượt là -6,323 và -6,338 eV. Trong khi AMP là chất khó cho electron với giá trị  $E_{HOMO}$  trong pha khí và pha nước lần lượt là -6,635 và -6,794 eV. Theo giá trị  $E_{HOMO}$  khả năng ức chế là: **AMO > AMP**.

AMP là chất dễ nhận electron với giá trị  $E_{LUMO}$  tương ứng trong pha khí và pha nước lần lượt là -1,042 eV và -1,016 eV. Trong khi AMO là chất khó nhận electron với giá trị  $E_{LOMO}$  tương ứng trong pha khí và pha nước lần lượt là -1,040 và -1,019 eV. Dựa vào  $E_{LUMO}$ , khả năng ức chế của các chất ăn mòn giảm theo chiều như sau: **AMO > AMP**. Các kết quả trong pha khí và trong nước gần tương đương nhau.

Đối với khả năng ức chế ăn mòn kim loại, các chất ức chế hoạt động như một bazo Lewis. Điều này có nghĩa là các phân tử có tiềm năng ức chế ăn mòn kim loại tốt là các phân tử có khả năng cho electron vào các orbital *d* trống của kim loại để hình thành liên kết và hấp phụ lên bề mặt kim loại. Như vậy, theo tiêu chí này, giá trị  $E_{HOMO}$  đóng vai trò quan trọng hơn trong việc đánh giá khả năng ức chế ăn mòn kim loại của AMO và AMP. Vì vậy, khả năng ức chế ăn mòn của 2 hợp chất nghiên cứu được sắp xếp theo chiều như sau: **AMO > AMP**.

Dựa vào độ chênh lệch năng lượng, độ cứng phân tử và độ mềm phân tử, khả năng ức chế ăn mòn của hai hợp chất nghiên cứu được xếp như sau: **AMO > AMP.** 

Kết quả các giá trị PA và B cho thấy vị trí ưu tiên proton hóa xảy ra ở N18 đối với hợp chất AMP và N19 đối với hợp chất AMO.

Cấu trúc phân tử của các hợp chất proton hóa có sự khác biệt đáng kể so với cấu trúc của phân tử hợp chất trung hòa. Sự có mặt của ion H<sup>+</sup> tại các vị trí khác nhau, nhưng xu hướng tác động lên vòng tương đối giống nhau. Có thể thấy rằng sự phân bố mật độ electron trên các orbital biên của hợp chất hữu cơ nghiên cứu ở dạng proton hóa bị đảo ngược so với sự phân bố mật độ electron của các orbital biên dạng trung tính. Đây được xem là vùng hoạt động xảy ra sự chuyển electron giữa bề mặt kim loại và phân tử các hợp chất hoặc ngược lại. Do đó, sự phân bố mật độ electron trong các orbital phân tử biên là thông tin

rất hữu ích trong việc xác định hướng hấp phụ giữa bề mặt kim loại và các hợp chất nghiên cứu.

Có thể thấy ảnh hưởng của ion H<sup>+</sup> lên các tính chất hóa học của các hợp chất nghiên cứu thông qua sự thay đổi các giá trị thông số hóa lượng tử. Một số thông số hóa lượng tử có giá trị giảm và một số thông số hóa lượng tử có giá trị tăng lên. Cụ thể trong cả pha khí và pha dung môi nước, giá trị  $E_{LUMO}$  của AMP và AMO bị giảm lần lượt là 0,183 đến 3,663 eV trong khi giá trị E<sub>HOMO</sub> bị giảm từ 0,207 đến 3,081 eV. Nguyên nhân là do các dạng proton hóa mang điện tích dương, thiếu hụt electron, do đó các dạng proton hóa (mang bản chất là các cation) khó cho electron hơn so với dang trung hòa nhưng lai dễ nhân electron hơn. Giá tri đô chênh lệch năng lương của các dẫn xuất cũng có xu hướng giảm đi. Điều này cũng có nghĩa là đô cứng phân tử của các dang proton hóa thấp hơn, đô mềm phân tử của các dang proton hóa cao hơn so với dang trung hòa. Do đó, các dang proton hóa là phân cực manh hơn so với các dang trung hòa. Đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của các dang proton hóa của các chất dựa vào  $E_{HOMO}$  AMO > **AMP** và  $E_{LUMO}$  vẫn là theo chiều **AMO** > **AMP**.

# 3.3.3.2. Kết quả mô phỏng Monte Carlo và mô phỏng động lực học phân tử.

Mô phỏng động lực học phân tử (MD) sử dụng mô phỏng Monte Carlo được thực hiện để đánh giá khả năng hấp phụ của các hợp chất nghiên cứu lên bề mặt Fe(110).

Tương tác song song giữa bề mặt phân tử của các chất nghiên cứu với bề mặt Fe đóng vai trò quan trọng trong cấu hình bền hấp phụ bền của chúng. Năng lượng hấp phụ âm hơn cho thấy hệ nghiên cứu ổn định hơn với tương tác mạnh giữa chất ức chế và bề mặt sắt. Kết quả ở Bảng 3.19 cho thấy AMP và AMO dạng proton hóa có khả năng tương tác với bề mặt kim loại mạnh hơn và hấp phụ mạnh hơn so với dạng trung tính bởi vì năng lượng hấp phụ của AMOH<sup>+</sup> (–207,6 kcal.mol<sup>-1</sup>) âm hơn của AMP trung tính (–186,7 kcal.mol<sup>-1</sup>) và AMPH<sup>+</sup> (–196,2 kcal.mol<sup>-1</sup>) âm hơn của AMP trung tính (–181,2 kcal.mol<sup>-1</sup>).

Thật vậy, năng lượng liên kết của dạng trung hòa Fe (110)/AMP/HCl, Fe(110)/AMO/HCl tương ứng là 51,1 và 61,4 kcal.mol<sup>-1</sup>. Năng lượng liên kết của dạng proton Fe(110)/AMPH<sup>+</sup>/HCl; Fe(110)/AMOH<sup>+</sup>/HCl tương ứng là 54,9 và 64,7 kcal.mol<sup>-1</sup>. Bên cạnh đó, theo kết quả ở Bảng 3.20 cũng cho thấy giá trị  $E_{tt}$  của hệ các chất nghiên cứu dạng proton hóa âm hơn so với của hệ các chất ở dạng trung tính. Do đó, hệ dạng proton hóa ổn định hơn và hấp phụ mạnh hơn, dẫn đến hiệu quả ức chế ăn mòn cao hơn hệ nghiên cứu ở dạng trung tính. Như vậy, dạng proton hóa của các chất nghiên cứu đã góp phần đáng kể vào việc bảo vệ bề mặt Fe chống lại quá trình ăn mòn.

# 3.3.3.3. Kết quả nghiên cứu thực nghiệm

Trong phần này, để so sánh khả năng ức chế ăn mòn của AMO và AMP, kết quả thực nghiệm AMO trình bày trong luận án được tiến hành ở nồng độ quy đổi tương đương độ tinh khiết của AMP.

# a. Ảnh hưởng của nồng độ chất ức chế

Ảnh hưởng của nồng độ các chất ức chế AMP và AMO đến khả năng ức chế ăn mòn của thép trong HCl 1 M được thực hiện với các nồng độ chất ức chế (AMP, AMO) khác nhau từ 20 đến 100 mg/L thông qua các phương pháp đo đường cong phân cực, phổ tổng trở điện hóa và quan sát bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) ở 25 °C.

# Đường cong phân cực:

Các yếu tố ăn mòn điện hóa được ghi lại từ các phép đo đường cong phân cực bao gồm điện thế ăn mòn ( $E_{corr}$ ), mật độ dòng điện ăn mòn ( $I_{corr}$ ) và hệ số góc của đường Tafel catốt và anốt ( $\beta c$  và  $\beta a$ ).

Khi nồng độ chất ức chế tăng thì mật độ dòng ăn mòn giảm. Điều này cho thấy điện trở phân cực trong hệ tăng dần và tốc độ ăn mòn giảm trong dung dịch HCl 1 M.

Hệ số  $\beta_a$  và  $\beta_c$  của đường cong phân cực thay đổi trung bình khoảng 20-30 mV/dec khi có mặt AMP hoặc AMO trong dung dịch. Theo một số tác giả,  $\beta_c$  thay đổi cho thấy ảnh hưởng của chất ức chế đến động học của phản ứng thoát H<sub>2</sub>. Giá trị  $\beta_a$  thay đổi có thể do ion Cl<sup>-</sup> và/ hoặc phân tử chất ức chế hấp phụ lên bề mặt kim loại. Ngoài ra, hệ số

góc của đường Tafel catốt ( $\beta_c$ ) luôn thấp hơn hệ số góc của đường Tafel anốt ( $\beta_a$ ), chứng tỏ phản ứng catốt xảy ra dễ dàng hơn so với phản ứng anốt.

**Phổ tổng trở:** Các mẫu điện cực thép được ngâm trong dung dịch HCl 1 M ở 25 °C trong một giờ khi không có mặt các chất ức chế và khi có mặt chất ức chế với nồng độ nồng độ từ 20 đến 100 mg.L<sup>-1</sup> và đo theo phương pháp tổng trở. Phổ Nyquist cho thấy một cung tròn bị nén ở vùng tần số cao và một cung nằm dưới trục thực ở vùng tần số thấp. Cung đầu trong phổ tổng trở tương ứng với quá trình ăn mòn chủ yếu bị khống chế bởi quá trình chuyển điện tích. Theo Shukla và Banerjee cung đầu có dạng bán cung tròn bị nén, thể hiện tụ điện của lớp kép trong hệ ăn mòn của thép trong axit không phải là tụ lý tưởng mà giống một phần tử pha không đổi (CPE).

Theo mô hình Helmholz, giá trị  $C_{dl}$  giảm khi nồng độ chất ức chế tăng. Sự gia tăng này có thể do sự thay thế đáng kể các phân tử nước bằng các phân tử hữu cơ hấp phụ lên bề mặt kim loại làm giảm hằng số điện môi cục bộ hoặc làm tăng chiều dày lớp điện kép. Bên cạnh đó sự hấp phụ của chất ức chế diễn ra trên bề mặt kim loại cũng làm giảm  $C_{dl}$ .

Ngoài ra, khi dung dịch có thêm AMP thì giá trị n giảm. Điều đó cho thấy bề mặt điện cực trở nên kém đồng nhất hơn bởi vì lớp màng bảo vệ (lớp hấp phụ) hình thành trên bề mặt thép. Hiệu quả ức chế ăn mòn (được tính từ  $R_p$ ) tăng tương ứng từ khoảng 44,97 đến 83,91% khi nồng độ AMP tăng từ 20 đến 100 mg/L. Tuy nhiên, hiệu quả tăng không đáng kể khi nồng độ AMP tăng từ 80 đến 100 mg/L. Kết quả đo phổ tổng trở cũng tương đồng với kết quả nghiên cứu bằng phương pháp đo đường cong phân cực.

Giá trị  $C_{dl}$  giảm khi tăng nồng độ chất ức chế AMO và giá trị n có xu hướng giảm. Hiệu quả ức chế ăn mòn (được tính từ  $R_p$ ) tăng tương ứng từ khoảng 68,29 đến 90,73% khi nồng độ AMO tăng từ 20 đến 100 mg/L. Tuy nhiên, hiệu quả tăng không đáng kể khi nồng độ AMO tăng từ 80 đến 100 mg/L.

## Tổn hao khối lượng:

Tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch HCl 1 M không có mặt chất ức chế là  $1,23\times10^{-3}$  mg.cm<sup>-2</sup>.g<sup>-1</sup>. Khi trong dung dịch có mặt AMO ở các nồng độ khác nhau, tốc độ ăn mòn giảm mạnh và còn  $1,23\times10^{-4}$  mg.cm<sup>-2</sup>.g<sup>-1</sup> ở nồng độ 80 mg.L<sup>-1</sup>. Giá trị này giảm không đáng kể khi tăng nồng độ AMO từ 80 đến 100 mg·L<sup>-1</sup>. Hiệu quả ức chế đạt 91,84% ở nồng độ 100 mg.L<sup>-1</sup>. Tương tự đối với trường hợp chất ức chế là AMP ở các nồng độ khác nhau, tốc độ ăn mòn giảm mạnh từ  $6,39\times10^{-4}$  mg.cm<sup>-2</sup>.g<sup>-1</sup> xuống  $1,65\times10^{-4}$  mg.cm<sup>-2</sup>.g<sup>-1</sup> khi nồng độ chất ức chế 20 mg.L<sup>-1</sup> tương ứng với hiệu quả bảo vệ 74,21%. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng nồng độ chất ức chế thì tốc độ ăn mòn giảm không nhiều và đạt  $7,04\times10^{-5}$  ở nồng độ 100 mg.L<sup>-1</sup> tương ứng với hiệu quả bảo vệ 88,98%. Như vậy, khi có thêm chất ức chế, tốc độ ăn mòn của thép giảm rõ rệt so với trong dung dịch nền và đạt hiệu quả khá cao (> 81% đối với AMO và gần 89% đối với AMP).

## b. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Hiệu quả ức chế giảm khi nhiệt độ tăng từ 25 đến 55 °C. Cụ thể, trong khoảng nhiệt độ từ 25 đến 35 °C hiệu quả ức chế thay đổi khoảng dưới 10% và giảm khoảng 30% ở 55 °C. Hiệu quả ức chế giảm khi nhiệt độ tăng có thể do hiện tượng nhả hấp phụ AMP bắt đầu xảy ra, nhưng khi nồng độ AMP đủ lớn, hiện tượng này ít ảnh hưởng đến khả năng ức chế

### c. Hình ảnh SEM

Thép thử nghiệm trong dung dịch HCl 1 M có chứa 100 mg/L AMP và mẫu chứa 100 mg/L AMO có bề mặt thép bị ăn mòn ít hơn rất nhiều. Cụ thể, trên bề mặt bị ăn mòn tương đối đồng đều và cạn không xuất hiện lỗ so với các mẫu thử nghiệm trong các dung dịch HCl 1 M không có ức chế trên bề mặt xuất hiện nhiều vị trí ăn mòn và bị khoét sâu. Điều này cho thấy AMP và AMO có tác dụng ức chế khá hiệu quả sự ăn mòn của thép trong dung dịch HCl 1 M.

# d. Tính toán các thông số nhiệt động học, hấp phụ và đề xuất cơ chế ức chế của AMP đối với quá trình ăn mòn thép trong môi trường axit HCl 1M

Qua kết quả tính toán về các quy luật hấp phụ theo thuyết Langmuir, Temkin, có thể nhận thấy sự hấp phụ của AMP lên bề mặt thép tuân theo quy luật Langmuir chặt chẽ và quy luật Temkin với hệ số tương quan cao. Sự hấp phụ của AMP ngăn cản quá trình hòa tan thép và ức chế ăn mòn bề mặt thép.

Năng lượng tự do của quá trình hấp phụ đặc trưng cho tương tác hấp phụ giữa các phân tử chất bị hấp phụ (chất ức chế) với bề mặt kim loại. Giá trị và dấu của  $\Delta Ghp$  cho phép đánh giá chiều hướng diễn biến của quá trình và đặc trưng cho bản chất của quá trình hấp phụ.  $\Delta Ghp$  âm tức là quá trình hấp phụ là tự diễn biến và lớp hấp phụ bền vững trên bề mặt kim loại. Theo các tài liệu, độ lớn của  $\Delta Ghp$  sẽ đặc trưng cho bản chất của quá trình hấp phụ hóa học): nếu  $\Delta Ghp > -20$  kJ/mol thì quá trình hấp phụ là vật lý;  $\Delta Ghp < -40$  kJ/mol thì hấp phụ là hóa học.

Các kết quả chính trong Mục 3.3 có thể tóm tắt như sau:

Sư ức chế ăn mòn của AMO và AMP trên thép các bon trong môi trường axit HCl 1M đã được nghiên cứu bằng phương pháp đường cong phân cực, phổ tổng trở, quan sát bề mặt (SEM) và hóa tính toán. Ở điều kiên kiên nhiệt đô môi trường  $(25 \pm 0,1)^{\circ}$ C và nồng đô 100 mg/L, kết quả nghiên cứu thực nghiêm cho thấy hiêu quả ức chế ăn mòn của AMP (84,9% phương pháp phân cực và 90,06% phương pháp IES) cao hơn AMO (82,56% phương pháp phân cực và 83,91% phương pháp IES). Các thông số hóa lượng tử đặc trưng cho khả năng hấp phu được tính toán dựa trên cấu hình tối ưu của AMO và AMP ở mức ở mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d,p). Ngoài ra, mô phỏng Monter Carlo và mô phỏng đông lực học phân tử được ứng dung tìm cấu hình hấp phụ bền nhất của AMO, AMP ở dạng trung hòa và proton hóa trên bề mặt Fe(110) để cung cấp rõ hơn về cơ chế của quá trình ức chế ăn mòn. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng AMO và AMP là một chất ức chế ăn mòn hiệu quả đối với thép trong môi trường HCl 1M. Trong đó, nhóm OH trên bộ khung của phân tử AMO đóng vai trò quan trong trong việc tăng hiệu quả ức chế ăn mòn.

## KÊT LUÂN

Trong luận án này, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu một cách có hệ thống hoạt tính ức chế ăn mòn của các dẫn xuất altilisin, xanthone, dẫn xuất thiophene và một số loại kháng sinh. Một số kết quả chính rút ra từ luận án như sau:

1. Các thông số lượng tử đánh giá hoạt tính ức chế ăn mòn của ba dẫn xuất Altilisin và 14 hợp chất xanthone trong pha khí và trong nước đã được tính toán bằng phương pháp DFT. Dựa trên kết quả thu được, khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các hợp chất nghiên cứu xếp theo chiều giảm dần như sau:

+ Dẫn xuất altilisin: **AH > AI > AJ.** 

+ Dẫn xuất xanthone: 14 > 7 > 2 > 6 > 13 > 10 > 12 > 5 > 11 > 9 > 1 > 8 > 3 > 4.

2. Mô phỏng động lực học phân tử đối với sự tương tác giữa các dẫn xuất altilisin và xanthone đối với bề mặt Fe(110) cho thấy các dẫn xuất altilisin và xanthone đều có khả năng hấp phụ mạnh lên bề mặt Fe(110) theo hướng song song với các giá trị năng lượng tương tác rất cao. Kết quả của quá trình mô phỏng này gần như cùng xu hướng với dư đoán hiêu quả ức chế ăn mòn dưa trên các thông số hóa lương tử.

3. Các thông số hóa lượng tử (năng lượng HOMO và LUMO, độ chênh mức năng lượng HOMO-LUMO, độ cứng phân tử, độ mềm phân tử, ái lực electron tuyệt đối, tỷ lệ trao đổi electron, chỉ số ái lực electron, chỉ số ái nhân, moment lưỡng cực phân tử) và mô phỏng động lực học phân tử đã được tính toán và sử dụng để đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của năm dẫn xuất thiophene nghiên cứu. Kết quả cho thấy các dẫn xuất chứa nhóm thế đẩy electron có khả năng ức chế cao hơn so với các nhóm thế hút electron vì khả năng cho electron của các dẫn xuất chứa nhóm thế cho electron là cao hơn. Do đó, các chất ức chế chứa nhóm thế cho electron hấp phụ mạnh lên bề mặt kim loại và tăng cường hiệu quả ức chế ăn mòn.

4. Khả năng hấp phụ của hai chất kháng sinh cloxacillin và

dicloxacillin đã được phân tích, đánh giá bằng phương pháp tính toán lượng tử kết hợp với mô phỏng Monter Carlo và mô phỏng động lực học phân tử. Kết quả thu được cho thấy khả năng ứng dụng của hai chất cloxacillin và dicloxacillin làm chất ức chế ăn mòn hiệu quả và thân thiện môi trường.

5. Các thông số hóa lượng tử đặc trưng cho khả năng hấp phụ được tính toán dựa trên cấu hình tối ưu của AMO và AMP ở mức ở mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d,p). Ngoài ra, mô phỏng Monter Carlo và mô phỏng động lực học phân tử được ứng dụng tìm cấu hình hấp phụ bền nhất của AMO, AMP ở dạng trung hòa và proton hóa trên bề mặt Fe(110) để cung cấp rõ hơn về cơ chế của quá trình ức chế ăn mòn. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng AMO và AMP là một chất ức chế ăn mòn hiệu quả đối với thép cácbon nhẹ trong môi trường axit HCl 1M. Trong đó, nhóm OH trên bộ khung của phân tử AMO đóng vai trò quan trọng trong việc tăng hiệu quả ức chế ăn mòn.

6. Đã khảo sát sự ảnh hưởng nồng độ các chất ức chế AMP và AMO đến khả năng ức chế ăn mòn của thép trong HCl 1M thông qua các phương pháp đo đường cong phân cực, phổ tổng trở điện hóa. Với sự tăng nồng độ chất ức chế từ 0 đến 100 mg/L thì hiệu suất ức chế ăn mòn của AMP tăng từ 80,0 – 84,9% đối với phương pháp phân cực và từ 83,41đến 90,06% đối với phương pháp tổng trở, AMO tăng từ 46,4 đến 86,8% đối với phương pháp tổng trở.

7. Ở điều kiện kiện nhiệt độ môi trường  $(25 \pm 0,1)$  °C và nồng độ 100 mg/L, kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho thấy hiệu quả ức chế ăn mòn của AMP (84,9% phương pháp phân cực và 90,06% phương pháp IES), AMO (86,8% phương pháp phân cực và 90,73% phương pháp IES).

# DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN I. Trong nước

**1.Đinh Tuấn,** Trần Xuân Mậu, Nguyễn Minh Thông, Phạm Cẩm Nam, (2021), "Nghiên cứu khả năng hấp phụ cloxacillin và di cloxacillin lên bề mặt kim loại sắt (Fe) bằng phương pháp hóa lượng tử và mô phỏng động học phân tử", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế*, T19

**2. Đình Tuấn,** Trần Xuân Mậu, Nguyễn Minh Thông, Phạm Cẩm Nam, (2021), "Khả năng ức chế ăn mòn của amoxicillin trên thép các bon trong môi trường HCl 1 M", *Tạp chí khoa học Đại học Huế*, T130, Số 1C, tr. 113-126.

**3.** Nguyễn Minh Thông, **Đinh Tuấn**, Phạm Cẩm Nam, (2018), "Nghiên cứu khả năng hấp phụ của các hợp chất xanthone có nguồn gốc từ vỏ quả măng cụt lên bề mặt kim loại sắt (Fe) bằng phương pháp hóa lượng tử và mô phỏng động học phân tử", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Đà Nẵng*, T122, Số 1, tr. 136-140.

# II. Quốc tế

**4.** Duy Quang Dao, Truong Dinh Hieu, Thong Le Minh Pham, **Dinh Tuan**, Pham Cam Nam, Ime Bassey Obot, (2017), "DFT study of the interactions between thiophene-based corrosion inhibitors and an Fe<sub>4</sub> cluster", *Journal of Molecular Modeling*. doi.org/10.1007/s00894-017-3432-7.

**5. Dinh Tuan**, Nguyen Minh Thong, Dinh Quy Huong, Trinh Le Huyen, Tran Duc Manh, Phan Tu Quy, Tran Xuan Mau, Pham Cam Nam, (2021), "Insight into anticorrosion mechanism of ampicillin on mild steel in acidic environment: A combined experimental and theoretical approach", *Journal of Chemistry* (Hindawi). doi.org/10.1155/2021/76759.

## **HUE UNIVERSITY**

#### UNIVERSITY OF SCIENCES

## **DINH TUAN**

# INSIGHTS INTO CORROSION INHIBITION ABILITY OF SEVERAL ORGANIC COMPOUNDS USING QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS AND EXPERIMENTS METHODS

Major: Physical chemistry and theoretical chemistry

Code: 944.01.19

SUMMARY PH.D. THESIS IN CHEMISTRY

Hue, 2022

The thesis was completed at the Department of Chemistry, University of Sciences, Hue University
Supervisors: 1. Assoc. Prof. Dr. Pham Cam Nam
2. Dr. Tran Xuan Mau
Reviewer 1:
Reviewer 2:
Reviewer 3:
The thesis will be defended at Hue University Thesis Evaluation Committeeo'clockdaymonthyear
See detail at the Library

#### INTRODUCTION

As general principle, to achieve good inhibition, the organic compounds need to be well adsorbed on the metal surface. Normally, aromatic compounds containing heteroatoms such as O, N, S and P would be received attention because these heteroatoms are electron-rich elements and are easily adsorbed on the metal surfaces through the process of forming covalent bonds with metal atoms. Besides, the aromatic ring also plays a crucial factor contributing to the enhancement of the adsorption process. It is the  $\pi$  electron system that would increase the electrostatic interaction between the inhibitors and the metal surface. Based on the above mentioned analysis, organic compounds containing heteroatoms and  $\pi$  electrons are gaining much attention because of their potential applications in the field of anticorrosion. Moreover, the usage of compounds with low pollution impact on the environment is also a criterion that should be considered when studying metal corrosion inhibitors.

In Vietnam, we can find the huge natural resources of tropical plants that may be considered as "green chemicals" for our purpose. They have been representing antioxidant as well as corrosive inhibition capacities. Hence the use of natural products as eco-friendly and harmless corrosion inhibitors and antioxidants is gaining an increasing popularity.

As computations have been recognized as the third pillar of scientific research, a study based on computational chemistry is a key-factor providing the accurate data, and if on time, could give the orientation and the guide for the experimental study. This approach has proven to be useful and important in many fields because it is fast, efficient and less expensive.

For the above reasons, we have selected title thesis. "Insights into corrosion inhibition ability of several organic compounds using quantum chemical calculations and experiments methods.

#### The tasks of the thesis

- Evaluate adsorption activity and identify substance with effective corrosion inhibition of potential organic compounds originated from leaves of breadfruit cartocarpus altilis and exocarp of mangosteen by quantum chemistry and molecular dynamics simulation methods.

- Investigate the influence of the substituent on the corrosion inhibition ability of thiophene derivatives.

- Insight into the relationship between corrosion inhibition property and chemical structure of antibiotic compounds (cloxacillin, dicloxacillin, ampicillin, amoxicillin) via experimental and theoretical computation methods.

#### The scientific and practical significance of the thesis

The thesis has obtained several new results in the following:

- The corrosion inhibition capacity of 3 altilisin derivatives and 14 xanthone compounds were evaluated by the DFT and molecular dynamics simulation methods in both the gas phase and the aqueous solution . The results indicate that altilisin H (AH) and tovophyllin A (14) are potential corrosion inhibitors.

- The obtained results show that the presence of electron-withdrawing groups in 2-acetylthiophene (AT) and 2-formylthiophene (FT) reduces the electron density in the thiophene ring, thus reducing the magnitude of electron transfer from these compounds to the iron cluster. Conversely, the presence of electron-donating groups in 2-thenylthiol (TT), 2-pentylthiophene (PT) and 2-methylthiophene-3-thiol (MTT) increases the electron density in the thiophene ring, leading to higher HOMO energies and lower electrophilicities and electronegativities. The order of corrosion inhibitory activity of thiophene derivatives is arranged as follows: TT > MTT > PT > AT > FT.

- The analysis of some quantum chemical parameters shows that antibiotic compounds such as amoxicillin (AMO), ampicillin (AMP), cloxacillin (CLOX), and dicloxacillin (DICLOX) might be considered as good corrosion inhibitors. As a result, the protonated forms of the studied compounds represent lower adsorption energies than the ones of the neutral form. Theoretical calculation results in this study will open new direction to the experimental studies that related to corrosion inhibitory action of organic compounds on steel surface

The inhibition of corrosion of mild carbon steels in 1M HCl acid using AMO and AMP has been studied using gravimetric analysis, potentiodynamic polarization and scanning electron microscopy (SEM). The results obtained from the experimetal researches show that the inhibition efficiency of both AMO and AMP is increased with following the concentration range of 0 ppm – 100 ppm. The surface characteristics (SEM) also show the ability to inhibit corrosion of steel. SEM images reveal that the surface is strongly damaged in the absence of inhibitor (active corrosion). But in the presence of inhibitors, the micrograph reveals that there is decrease in the corrosion sites and pits over the surface of the mild steel

#### CHAPTER 1. OVERVIEW

1.1. Overview of metal corrosion

1.2. Methods to prevent metal corrosion

1.3. Research situation on the metal corrosion inhibition ability

1.4. Theoretical basis of research methods

#### CHAPTER 2. RESEARCH CONTENTS AND METHODS

2.1. Research contents and subjects

2.1.1. Research contents

2.1.2. Research subjects

- 2.2. Theoretical calculation methods
- 2.3. Experimental methods

#### **CHAPTER 3. RESULTS AND DISCUSSION**

3.1. Research on the adsorption capacity of compounds sourced from mangosteen exocarp and breadfruit cartocarpus altilis leaves on the iron (Fe) surface

3.1.1. Introduction

In this study, quantum chemical methods and molecular dynamics simulations are used to further elucidate the adsorption capacity and determine the potential effective corrosion inhibitor of organic compounds sourced from natural origin. Studying the adsorption capacity of Altilisin derivatives derived from breadfruit leaves.

#### 3.1.1.1. Quantum calculation results

#### a. Neutral form

For the ability to inhibit metal corrosion, the inhibitors act as a Lewis base. This means that molecules with good metal corrosion inhibitory potential are molecules that can give electrons to the empty *d*-orbital of the metal to form bonds and adsorb onto the metal surfaces. Thus, according to this criterion, the  $E_{HOMO}$  value plays a more important role in assessing the ability of altilisin derivatives to inhibit metal corrosion. Therefore, the corrosion inhibition ability of the three studied derivatives is arranged in the following order: AJ < AI < AH.

For metal corrosion inhibitor molecules, the more polar the inhibitor molecule, the easier it is to adsorb onto the metal surface, so the higher the corrosion inhibition efficiency. Therefore, a substance with good corrosion inhibitory ability is a substance with low  $\Delta E_{L-H}$  and  $\eta$  values and high S value. Based on the  $\Delta E_{L-H}$ ,  $\eta$  and *S* data in Table 3.1, **AH** is the most susceptible to polarization with  $\Delta E_{L-H} = 3,197 \text{ eV}$ ,  $\eta = 1,598$  and S = 0,626 in the gas phase calculated by the B3LYP/6–311G(d,p) method. In contrast, **AJ** is the least polar with  $\Delta E_{L-H} = 3,588 \text{ eV}$ ,  $\eta = 1,794$ , and S = 0,557 in the gas phase calculated by the B3LYP/6–311G(d,p) method. As a result, based on the energy difference, molecular hardness and molecular softness, the corrosion inhibition ability of three altilisin derivatives is arranged in the following order: **AH** > **AI** > **AJ**. *b. Protonated form* 

Effect of  $H^+$  ion on the chemical properties of altilisin derivatives through the changes of quantization parameter values. Some quantization parameters have decreasing values and some quantization parameters have increasing values. For example, the  $E_{LUMO}$  value decreases from 4.175 to 4.439 eV while the  $E_{HOMO}$  value decreases from 2.234 to 2.481 eV. The reason is that the protonated forms carry a positive charge, lack electrons, so the protonated forms of Altilisin derivatives (which are cations) are more difficult to donate electrons than the neutral form but easily gain electrons. The energy difference values of the derivatives also tend to decrease. This also means that the molecular hardness of the protonated forms is lower, the molecular softness of the protonated forms is higher than that of the neutral form. Therefore, the protonated forms are more polar than the neutral forms. The trend of evaluating the corrosion inhibition ability of protonated forms of derivatives based on  $E_{HOMO}$  and  $E_{LUMO}$  is still AH > AI > AJ.

#### 3.1.1.2. Monte Carlo simulation results

Monte Carlo simulations and molecular dynamics were performed to evaluate the adsorption capacity of three Altilisin derivatives on the Fe(110) surface. All altilisin molecules are adsorbed on the metal surface of Fe(110) by surface interaction, that is, the surface of altilisin molecules is almost parallel to the metal surface when adsorbed. This is the reason the adsorption energy values of these derivatives are all very high negative. The low energy adsorption value shows that the interaction energy between the altilisin derivatives compared to the metal surface has a high value. This means that between the altilisin derivatives and the metal surface, a stable adsorption interaction has formed. Energy values could be determined in Table 3.4. The highest value (lowest negative) adsorption energy is -222.4 kcal/mol of AJ and the lowest (most negative) is -229.6 kcal/mol of AH. Consequently, the value of the interaction energy, the corrosion inhibition ability of the altilisin derivatives for the Fe(110) surface decreases as follows AH > AI > AJ. This also shows that three organic compounds studied have good adsorption capacity on iron metal surfaces and thus, they can inhibit metal corrosion. Study on the adsorption capacity of xanthone derivatives derived from garcinia mangostana is performed.

#### 3.1.1.3. Quantum calculation results

For the ability to inhibit metal corrosion, the inhibitors act as a Lewis base. This means that molecules with good metal corrosion inhibitory potential are those that can donate electrons to the empty metal-*d* orbitals to form a bond and adsorb onto metal surfaces. As a result, according to this criterion, the  $E_{HOMO}$  value plays a more important role in assessing the ability of xanthone derivatives to inhibit metal corrosion. Therefore, the ability to inhibit corrosion in neutral form of the studied derivatives is arranged in ascending order as follows: 4 < 3 < 8 < 1 < 9 < 11 < 5 < 12 < 10 < 13 < 6 < 2 < 7 < 14. The molecular orbital shape of xanthone derivatives in the protonated form does not change significantly compared with the neutral form, the shapes of the HOMO and LOMO orbitals are similar and distributed mainly in the xanthone ring.

Effect of H<sup>+</sup> ions on the chemical properties of xanthone derivatives through changing quantization parameter values. The results show that the quantized parameters have a change, some values decrease and some parameters increase. Specifically, in the gas phase, the  $E_{LUMO}$  value decreases from 3.68 to 4.75 eV while the  $E_{HOMO}$  value decreases from 2.26 to 3.88 eV, the energy difference values of the derivatives also tend to decrease. The reason is that protonated forms carry a positive charge, lack electrons because the protonated forms of xanthone derivatives (which are cations) are more difficult to donate electrons than the neutral form but easier to gain electrons. Therefore, the protonated forms are more polar than the neutral forms. The corrosion inhibition ability of protonated forms of derivatives based on  $E_{HOMO}$  and  $E_{LUMO}$  is 14 > 7 > 2 > 6 > 13 > 10 > 12 > 5 > 11 > 9 > 1 > 8 > 3 > 4.

#### 3.1.1.4. Monte Carlo simulation results

All xanthone molecules are adsorbed onto the metal surface Fe(110) by surface interaction, that is, the surface of the xanthone ring is almost parallel to the metal surface during the adsorption interaction. This is the reason the adsorption energy values of these derivatives are all very high negative. The low energy adsorption value shows that the interaction energy between xanthone compounds compared to the metal surface has

a high value. This means that between the xanthone compounds and the metal surface, a stable adsorption interaction has formed. The maximum adsorption energy value is -194.482 kcal/mol of compound 4 and the smallest value is -232.146 kcal/mol of compound 14. The surface energy value of Fe(110) adsorption of the remaining 12 compounds values from -196.943 to -228.225 kcal/mol. As a result, the value of interaction energy, the ability to inhibit the corrosion of xanthone compounds towards Fe(110) surface gradually decreases in the following: 14 > 7 > 2 > 6 > 13 > 10 > 12 > 5 > 11 > 9 > 1 > 8 > 3 > 4. This also shows that compound 14 has a very strong adsorption capacity on the iron metal surface and thus, it has a very strong ability to inhibit metal corrosion.

#### 3.1.2. Comments

- The optimized molecular structure was used to evaluate the structure of altilisin and xanthone derivatives. In which, the results of the shape of the HOMO – LOMO boundary orbitals allow to determine sites with strong adsorption interactions for metal surfaces during metal corrosion inhibition.

- The quantum parameters including HOMO and LUMO energies, HOMO – LUMO energy difference, molecular hardness  $\eta$ , molecular softness *S* have been calculated at the theoretical level B3LYP/6-311G(d,p) and used to evaluate the corrosion inhibition of three altilisin derivatives and 14 xanthone compounds. And based on the obtained results, the ability to inhibit metal corrosion of the derivatives according to the quantum parameters arranged in descending order is as follows:

+ Altilisin derivatives: **AH** > **AI** > **AJ**.

+ Xanthone derivatives: 14 > 7 > 2 > 6 > 13 > 10 > 12 > 5 > 11 > 9 > 1 > 8 > 3 > 4.

- Researched and evaluated the corrosion inhibitory activity of altilisin and xanthone derivatives in the gas phase and water. The results show that the quantization parameter values of altilisin and xanthone derivatives in these two environments have almost no difference. Thus, the corrosion inhibition of these derivatives in the gas and water phases has almost the same trend.

- Monte Carlo simulation for the interaction between altilisin and xanthone derivatives for the Fe(110) surface was studied. The results show that altilisin and xanthone derivatives both have strong adsorption capacity on Fe(110) surface in a parallel direction with very high interaction energy values. Corrosion inhibition in this simulation occurs in the same direction as the prediction of corrosion inhibition efficiency based on quantum parameters.

# **3.2. RESEARCH FOR THE CORROSION INHIBITION OF SOME THIOPHENE DERIVATIVES**

#### 3.2.1. Introduction

The iron metal corrosion inhibitory effect of thiophene derivatives in the gas and water phases was studied, including 2–acetylthiophene (AT), 2–formylthiophene (FT), 2–methylthiophene–3–thiol (MTT), 2– pentylthiophene (PT) and 2–thenylthiol (TT). The molecular structure and atomic numbering of the studied corrosion inhibitors are shown in Figure 3.9.

# **3.2.2.** Research on the adsorption capacity of thiophene derivatives **3.2.2.1.** Quantum calculation results

#### a. Neutral form

Based on the HOMO shape of thiophene derivatives, it could be seen that the HOMO orbital shape has a large size at the position of the C5-S1-C2 region and the C3-C4 region for AT, FT and PT which contain groups that attract electrons. Meanwhile, the HOMO orbital shape of the two derivatives MTT and PT has a large size in the  $S_7$  atom (the S atom does not belong to the thiophene ring). These are the possible sites for electrondonating into the empty metal-*d* orbital.

Based on the HOMO and LUMO shapes of the five thiophene derivatives, it is easy to recognize the interaction sites between the corrosion inhibitory for the metal surface occurring at the thiophene ring and other elements such as S and O of the substituent group. TT is the most electron donor with an  $E_{HOMO}$  value of -6.408 eV. Meanwhile, FT is the hardest electron donor with an  $E_{HOMO}$  value of -7.481 eV. The decreasing direction of  $E_{HOMO}$  value of five thiophene derivatives is: **TT** > **MTT** > **PT** > **AT** > **FT**. This is also the direction of decreasing metal corrosion inhibition according to the  $E_{HOMO}$  value. The results in an aqueous solution also predict the same inhibitory capacity as in the gas phase.

Considering the  $E_{LUMO}$  value FT is the most electron acceptor among the studied thiophene derivatives with an  $E_{LUMO}$  value of -4.517 eV in the gas phase. In contrast, MTT is the substance with the highest  $E_{LUMO}$ , so the electron acceptability of MTT is the lowest with an  $E_{LUMO}$  value of -2.876 eV. Based on  $E_{LUMO}$ , the inhibitory ability of corrosive substances decreases in the following: **FT** > **AT** > **TT** > **PT** > **MTT**. The results in the gas phase and the water obtained give an equivalent comment.

Therefore, electron-repulsive substituents such as  $-CH_3$ , -SH,  $-CH_2SH$  make thiophene derivatives easy to donate electrons but make it difficult for these molecules to gain electrons from other substances. In contrast, derivatives containing an electron-attracting substituent make the thiophene molecule more difficult to donate electrons and easier to gain electrons. For the ability to inhibit metal corrosion, the inhibitors act as a Lewis base. This means that molecules with good metal corrosion inhibitory potential are those that can donate electrons to the empty metal-*d* orbitals to form bonds and adsorb onto metal surfaces. As a result, according to this criterion, the *E*<sub>HOMO</sub> value plays a more important role in assessing the ability of thiophene derivatives to inhibit metal corrosion. Therefore, the corrosion inhibition ability of the five studied derivatives is arranged as follows: **FT** < **AT** < **PT** < **MTT** < **TT**.

According to the  $\Delta E_{L-H}$ ,  $\eta$  and S data presented in Table 3.9, FT is the most susceptible to polarization with  $\Delta E_{L-H} = 2.964 \text{ eV}$ ,  $\eta = 1.482$  and S = 0.675 in the gas phase and  $\Delta E_{L-H} = 2.925 \text{ eV}$ ,  $\eta = 1.462$  and S = 0.684 in the solvent phase. In contrast, PT is the least polar with  $\Delta E_{L-H} = 4.306$  V,  $\eta = 2.153$ , and S = 0.466 in the gas phase and  $\Delta E_{L-H} = 4.288 \text{ eV}$ ,  $\eta = 1.428 \text{ eV}$ ,  $\eta = 1.428 \text{ eV}$ ,  $\eta = 1.482 \text{ and S}$ 

2.144 and S = 0.466 in the solvent phase. The metal corrosion inhibition ability of the five studied derivatives based on these three parameters in the gas phase is arranged in descending order as follows: FT > AT > TT > MTT > PT.

#### b. Protonated form

For the protonated forms of the five thiophene derivatives, the inhibitory interaction site for the metal surface is concentrated mainly at the thiophene ring. In addition, for derivatives containing O and S substituents, thiophene derivatives could also interact with metal surfaces at these atoms.

The quantization parameters of thiophene derivatives in the protonated form in the gas phase and water are presented in Table 3.11 showing the influence of H<sup>+</sup> ions on the chemical properties of thiophene derivatives through the change of quantized parameter values. Some quantization parameters have decreasing values and some quantization parameters have increasing values. Specifically, the  $E_{LUMO}$  value in the gas phase decreased from 0.480 to 2.517 eV and 0.007 to 1.11 eV in the aqueous phase, while the  $E_{HOMO}$  value decreased from 0.150 to 0.871 eV in the gas phase and 0.146 to 0.924 eV in the aqueous phase. The reason is that the protonated forms carry a positive charge, lack electrons, so the protonated forms of thiophene derivatives (which are cations) are more difficult to donate electrons than the neutral form but easily gain electrons. The energy difference values of the derivatives also tend to decrease. This also means that the molecular hardness of the protonated forms is lower, the molecular softness of the protonated forms is higher than that of the neutral form. Therefore, the protonated forms are more polar than the neutral forms. The trend to evaluate the corrosion inhibition ability of protonated forms of derivatives based on  $E_{HOMO}$  and  $E_{LUMO}$  is still **TT** > MTT > PT > AT > FT.

#### 3.2.2.2. Monte Carlo simulation results

All thiophene molecules are adsorbed on Fe(110) metal surface by surface interaction, that is, thiophene ring surface is almost parallel to metal

surface when adsorbed. This is the reason the adsorption energy values of these derivatives are all very high negative. The low energy adsorption value shows that the interaction energy between thiophene derivatives compared to the metal surface has a high value. This means that between the thiophene derivatives and the metal surface, a stable adsorption interaction has formed. The highest (lowest negative) adsorption energies are -58.2 and -75.6 kcal/mol, respectively, the neutral and protonated forms of FT and the lowest (most negative) are -91.2 and -122.6 kcal/mol, the neutral and protonated form of PT. The adsorption energy values of the Fe(110) surface of the remaining three derivatives is almost similar. Thus, the value of the interaction energy, the ability to inhibit the corrosion of thiophene derivatives (neutral and proton form) for the Fe(110) surface gradually decreases in the following  $PT > AT \approx MTT \approx$ TT > FT. This also shows that the five organic compounds studied have good adsorption capacity on the iron metal surface and thus, they can inhibit metal corrosion.

The results from the molecular dynamics simulation are different from the results of the molecular dynamics study. Especially in the case of PT. The strong adsorption energy of PT comes from the pentyl group, which increases the adsorption interaction of PT molecules on the metal surface. The difference in the results of the two theoretical approaches is understandable because the molecular dynamics simulations perform the calculations for the iron metal surface and simulate the actual interactions of the inhibitor for the iron metal surfaces.

#### 3.2.3. Comments

The electron repulsive substituents help the derivatives such as TT, PT and MTT tend to donate electrons more easily and the charge affinity of these derivatives is also smaller than that of AT and FT derivatives containing the electron repulsive substituents. Therefore, although the molecular polarity and electron gain ability of these derivatives are not good, the adsorption capacity on the metal surfaces of these derivatives is higher. As a result, their ability to inhibit corrosion is also better. The electron-attracting substituents make thiophene derivatives such as AT and FT more easily to gain electrons and also make the molecule more polar. However, the presence of these substituents also causes the density of negative charge at the thiophene ring to decrease, making it difficult for the molecule to donate electrons. In addition, the absolute electron affinity of thiophene derivatives is also significantly increased, making the ability to exchange electrons between these derivatives and metals decrease. As a result, the corrosion inhibition of these derivatives is lower than that of those containing the electron-repulsive substituent.

The ability of thiophene derivatives to inhibit metal corrosion is significantly reduced when be protonated. The reason is that when gaining protons, the density of positive charges in the molecule increases, the ability to donate electrons decreases ( $E_{HOMO}$  decreases). Therefore, the protonated form of thiophene derivatives that interacts with the metal surface is weaker and the corrosion inhibition is also less effective.

The corrosion inhibitory efficiency of the five studied thiophene derivatives decreased in order TT > MTT > PT > AT > FT. This trend holds true both in the gas phase and in aqueous solvents for the neutral and protonated forms of the five thiophene derivatives.

# 3.3. RESEARCH ON THE RELATIONSHIP BETWEEN STRUCTURE AND STEEL CORROSION INHIBITORY CAPACITY OF ANTIBIOTIC COMPOUNDS

#### 3.3.1. Introduction

In this study, theoretical research methods (DFT method, Monte Carlo simulation method (MC) and molecular dynamics simulation (MD) are combined with experimental methods (mass loss method, polarization curves and SEM) were used to evaluate the inhibitory effect on iron metal corrosion of antibiotic compounds.

# **3.3.2.** Theoretical research on adsorption capacity of CLOX and DICLOX on the iron metal surface

**3.3.2.1.** Quantum calculation results

The HOMO orbital shape of the molecule indicates the potential electron donor sites of the molecule. In which, the regions of space surrounding each atom (brown and green) correspond to the HOMO orbital shapes at that position (Figure 3.14). Thus, the larger the position of the HOMO configuration, the easier it is to donate electrons and vice versa. For the corrosion inhibitor compounds, when adsorbed on the metal surface, the inhibitor molecules can donate electrons to the empty metal-d orbitals. Based on the HOMO shapes of CLOX and DICLOX, it could be seen that the HOMO orbital shape has a large size at the position of the ring 4 regions containing heteroatomic N and at the ring 5 regions containing heteroatomic S. The LUMO orbital shape illustrates the electron-gaining sites of the molecule. Similar to the HOMO shape, the space regions (brown and green) represent the LUMO orbitals of the molecule. The larger the LUMO orbital size sites, the harder it is to gain electrons. The smaller the LUMO size sites, the easier it is to gain electrons. Different from the HOMO shape, the LUMO shape of CLOX and DICLOX was determined to be concentrated on the isoxazole and chlorophenyl rings.

For corrosive compounds, the adsorption process of corrosion inhibitors on the metal surface both occurs when the inhibitors repulse electrons into the empty metal-*d* orbital and the gaining process from the metal surfaces into the inhibitors. Based on the HOMO and LUMO shapes, it is easy to recognize the interaction sites between the corrosion inhibitor and the metal surface occurring at rings containing  $\pi$  bonds or heteroatoms such as S, N and O.

The  $E_{HOMO}$  value is used to assess the ability of a molecule to donate electrons. The higher the  $E_{HOMO}$  value of a molecule, the easier it is to donate electrons. CLOX is an electron donor with corresponding  $E_{HOMO}$  values in the gas phase and water phase of -6.777 eV and -6.762 eV, respectively. While DICLOX is a difficult electron donor with corresponding  $E_{HOMO}$  values in the gas phase and water phase of -6.805 eV and -6.764 eV, respectively, the corrosion inhibitory ability of CLOX

is higher than that of DICLOX corresponding to the decreasing direction of  $E_{HOMO}$  value.

The  $E_{LUMO}$  value is also a measure of assessing the corrosion inhibition ability of the corrosion inhibitors. The smaller the  $E_{LUMO}$  value, the easier it is for the molecule to gain electrons. DICLOX is an electron acceptor with corresponding  $E_{LUMO}$  values in the gas phase and water phase of -1.535 eV and -1.507 eV, respectively. While CLOX is a difficult substance to gain electrons with the corresponding  $E_{LUMO}$  values in the gas phase and water phase being -1.372 eV and -1.422 eV, respectively, the corrosion inhibitory capacity of DICLOX is higher than that of CLOX corresponding to the increasing direction of the  $E_{LUMO}$  value.

For inhibitors that act as a Lewis base, the molecules can donate electrons to the empty metal-*d* orbitals to form bonds and adsorb onto the metal surface. Thus, the  $E_{HOMO}$  value plays a more important role in assessing the ability to inhibit metal corrosion, so the inhibitory ability of CLOX > DICLOX.

According to Saha, the larger the  $\Delta E_{L-H}$  energy difference, the less polar the molecule, while the smaller the  $\Delta E_{L-H}$  value, the easier it is to selfpolarize the molecule. Similar to  $\Delta E_{L-H}$ , the molecular hardness value ( $\eta$ ) is a measure of the molecular strength. The larger the molecule, the more stable it is, so it is more difficult to participate in chemical interactions. In contrast to molecular hardness, molecular softness (S) is a quantity used to evaluate polarity. According to Pearson, the more polar the inhibitor molecule, the easier it is to adsorb onto the metal surface, so the higher the corrosion inhibition efficiency. According to the results of Table 3.14, CLOX is a less polar substance in both the gas and water phases with the value  $\Delta E_{L-H} = 5.405$  eV,  $\eta = 2.703$ , S = 0.370 and  $\Delta E_{L-H}$ = 5.339 eV,  $\eta$  = 2.670, S = 0.375. In contrast, DICLOX is a polar substance  $\Delta E_{L-H} = 5.270 \text{ eV}, \eta = 2.635, S = 0.380$  in the gas phase and  $\Delta E_{L-H} = 5.256 \text{ eV}, \eta = 2.628, S = 0.380 \text{ in water phase. Based on the}$ energy difference, molecular hardness and molecular softness, the corrosion inhibition ability of CLOX < DICLOX.

#### **3.3.2.2.** MC simulation results

In this study, the quantization parameters specific to the interaction ability of a substance on the metal surface were calculated such as  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ , energy difference ( $\Delta E_{L-H}$ ), molecular hardness ( $\eta$ ), molecular softness (*S*). In addition, molecular dynamics calculations in the gas phase and 1 M HCl medium were also performed. The results allow predicting the adsorption interaction ability of the two studied substances on the metal surface. The obtained results show the potential application of two substances cloxacillin (CLOX) and dicloxacillin (DICLOX) as effective and environmentally friendly corrosion inhibitors.

# **3.3.3.** Experimental and theoretical relationship between structure and corrosion inhibition ability of AMP and AMO

#### 3.3.3.1. Quantum calculation results

Based on the HOMO and LUMO shapes, it is easy to recognize the interaction sites between the corrosion inhibitor and the metal surface occurring at rings containing  $\pi$  bonds or heteroatoms such as S, N and O. For AMP and AMO, the large size HOMO orbital shape is concentrated mainly in the benzene ring and amino group (-NH<sub>2</sub>). In contrast, the LUMO orbital shapes of AMO and AMP are concentrated in the region of ring 4 containing N, ring 5 containing S and carboxylic group (-COOH).

AMO is an electron donor with  $E_{HOMO}$  values in the gas phase and water of -6.323 and -6.338 eV, respectively. While AMP is a non-electron donor with  $E_{HOMO}$  values in the gas and aqueous phases of -6.635 and -6.794 eV, respectively. According to the  $E_{HOMO}$  value, the inhibitory ability is **AMO > AMP.** 

AMP is an electron acceptor with corresponding  $E_{LUMO}$  values in the gas and aqueous phases of -1.042 eV and -1.016 eV, respectively. While AMO is a non-electron acceptor with  $E_{LUMO}$  values in the gas phase and water phase in order -1.040 and -1.019 eV. Based on  $E_{LUMO}$ , the inhibitory ability of corrosive substances decreases in the following **AMO** > **AMP**. The results in the gas phase and the water are roughly equivalent. For the ability to inhibit metal corrosion, the inhibitors act as a Lewis base. This means that molecules with good metal corrosion inhibitory potential are molecules that can donate electrons to the empty *d*-orbitals of metals to form bonds and adsorb onto metal surfaces. Thus, according to this criterion, the  $E_{HOMO}$  value plays a more important role in assessing the ability of AMO and AMP to inhibit metal corrosion. Therefore, the corrosion inhibition ability of the two studied compounds is arranged in the following **AMO** > **AMP**.

Based on the energy difference, molecular hardness and molecular softness, the corrosion inhibition ability of the two studied compounds is arranged as follows **AMO** > **AMP**.

The results of PA and B values show that the protonation preferential site occurs at N18 for AMP compounds and N19 for AMO compounds.

The molecular structure of protonated compounds is significantly different from that of the neutral compound molecule. The presence of  $H^+$  ions at different positions, but the tendency to act on the ring is relatively similar. It could be seen that the electron density distribution on the boundary orbitals of the studied organic compound in the protonated form is reversed compared with the electron density distribution of the neutral boundary orbitals. This is considered the active region where electron transfer occurs between the metal surface and the molecule of the compound or vice versa. Therefore, the distribution of electron density in the boundary molecular orbitals is very useful information in determining the adsorption direction between the metal surface and the studied compounds.

The influence of H<sup>+</sup> ions on the chemical properties of the studied compounds could be seen through the change of quantization parameter values. Some quantization parameters have decreasing values and some quantization parameters have increasing values. Specifically, in both the gas phase and the aqueous phase, the  $E_{LUMO}$  values of AMP and AMO were reduced by 0.183 to 3.663 eV, respectively while the  $E_{HOMO}$  value was reduced from 0.207 to 3.081 eV. The reason is that protonated forms

carry a positive charge, lack electrons, so protonated forms (which are cations in nature) are harder to give electrons than the neutral form but easier to gain electrons. The energy difference values of the derivatives also tend to decrease. This also means that the molecular hardness of the protonated forms is lower, the molecular softness of the protonated forms is higher than that of the neutral form. Therefore, the protonated forms are more polar than the neutral forms. Evaluation of the corrosion inhibition ability of protonated forms of substances based on  $E_{HOMO}$  **AMO** > **AMP** and  $E_{LUMO}$  is still in the direction of **AMO** > **AMP**.

# **3.3.3.2.** Monte Carlo simulation results and molecular dynamics simulations

Molecular dynamics (MD) simulations using Monte Carlo simulation were performed to evaluate the adsorption capacity of the studied compounds on the Fe(110) surface. Parallel interaction between the molecular surface of the studied substances and the iron surface plays an important role in their stable adsorption configuration. The more negative adsorption energy shows that the studied system is more stable with strong interaction between the inhibitor and the iron surface. The results in Table 3.19 show that the protonated AMP and AMO form have stronger interaction with the metal surface and stronger adsorption than neutral form because the adsorption energy of AMOH<sup>+</sup> (-207.6 kcal.mol<sup>-</sup> <sup>1</sup>) is more negative than neutral AMO (-186.7 kcal.mol<sup>-1</sup>) and AMPH<sup>+</sup> (-196.2 kcal.mol<sup>-1</sup>) is more negative than neutral AMP (-181.2 kcal.mol<sup>-1</sup>). The binding energies of the neutral form Fe(110)/AMP/HCl, Fe(110)/AMO/HCl are 51.1 and 61.4 kcal.mol<sup>-1</sup>, respectively. The binding energy of the protonated form Fe(110)/AMPH<sup>+</sup>/HCl; Fe(110)/AMOH<sup>+</sup>/HCl are 54.9 và 64.7 kcal.mol<sup>-1</sup>, respectively. Besides, the results in Table 3.20, also show that the  $E_{tt}$  value of the system of research substances in protonated form is more negative than that of the system of substances in the neutral form. Therefore, the protonated form system is more stable and adsorbs stronger, leading to a higher corrosion inhibitory effect than the studied system in the neutral form. Thus, the

protonated form of the studied substances has significantly contributed to the protection of the iron surface against the corrosion process.

#### **3.3.3.3. Experimental research results**

In this section, to compare the corrosion inhibition ability of AMO and AMP, the experimental results of AMO presented in the thesis were conducted at a concentration equivalent to the purity of AMP.

#### a. The effect of inhibitor concentration

The effect of concentrations of AMP and AMO inhibitors on the corrosion inhibition ability of steel in 1 M HCl was performed with different inhibitor concentrations (AMP, AMO) from 20 to 100 mg/L through methods of measuring polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy and observing the surface by scanning electron microscope (SEM) at 25 °C.

#### **Polarization curve**

Electrochemical corrosion factors recorded from polarization curve measurements include corrosion potential ( $E_{corr}$ ), corrosion current density ( $I_{corr}$ ) and slopes of cathode and anode Tafel curves ( $\beta c$  và  $\beta a$ ).

As the inhibitor concentration increased, the corrosion current density decreased. This shows that the polarization resistance in the system increases gradually and the corrosion rate decreases in 1 M HCl solution. The coefficients  $\beta_a$  and  $\beta_c$  of the polarization curve varied on average by about 20-30 mV/dec in the presence of AMP or AMO in solution. According to some authors, the  $\beta_c$  change indicates an inhibitory effect on the kinetics of the H<sub>2</sub> liberated reaction. The change in  $\beta_a$  value could be caused by Cl<sup>-</sup> ions and/or inhibitor molecules adsorbing onto the metal surface. In addition, the slope of the cathode Tafel curve ( $\beta_c$ ) is always lower than the slope of the anodic Tafel curve ( $\beta_a$ ), indicating that the cathode reaction occurs more easily than the anodic reaction.

#### Impedance spectrum

Steel electrode samples were immersed in 1 M HCl solution at 25 °C for one hour in the absence of inhibitors and the presence of inhibitors with concentrations ranging from 20 to 100 mg.L<sup>-1</sup> and measured by impedance method. The Nyquist spectrum shows a compressed arc in the high-frequency region and an arc below the true axis in the low-frequency region. The first arc in the impedance spectrum corresponding to the corrosion process is mainly controlled by the charge transfer process. According to Shukla and Banerjee, the first arc has the form of a compressed semi-circle, showing that the double-layer capacitor in the corrosion system of steel in acid is not ideal but resembles a constant phase element (CPE).

According to the Helmholz model, the  $C_{dl}$  value decreases as the inhibitor concentration increases. This increase might be due to the significant replacement of water molecules by organic molecules adsorbed on the metal surface, reducing the local dielectric constant or increasing the electrical double layer thickness. Besides, the adsorption of the inhibitor taking place on the metal surface also reduces  $C_{dl}$ .

In addition, when the solution has more AMP, the value of n decreases. This indicates that the electrode surface becomes less homogeneous because a protective film (adsorbent layer) forms on the steel surface. The corrosion inhibition efficiency (calculated from  $R_p$ ) increased from about 44.97 to 83.91%, respectively when the AMP concentration increased from 20 to 100 mg/L. However, the effect was not significantly increased as the AMP concentration increased from 80 to 100 mg/L. The results of impedance spectroscopy are also similar to those studied by the polarization curve measurement method.

The  $C_{dl}$  value decreased with increasing AMO inhibitor concentration and the *n* value tended to decrease. The corrosion inhibition efficiency (calculated from  $R_p$ ) increased from about 68.29 to 90.73%, respectively when the AMO concentration increased from 20 to 100 mg/L. However, the effect was not significantly increased as the AMO concentration increased from 80 to 100 mg/L.

#### Weight loss measurements

Steel corrosion rate in 1 M HCl solution without inhibitor is  $1.23 \times 10^{-3}$  mg.cm<sup>-2</sup>.g<sup>-1</sup>. When AMO was present in the solution at different

concentrations, the corrosion rate decreased sharply to  $1.23 \times 10^{-4}$  mg.cm<sup>-2</sup>.g<sup>-1</sup> at the concentration of 80 mg.L<sup>-1</sup>. This value decreased slightly with increasing AMO concentration from 80 to 100 mg.L<sup>-1</sup>. The inhibitory effect was 91.84% at the concentration of 100 mg.L<sup>-1</sup>. Similar to the case of AMP inhibitors at different concentrations, the corrosion rate decreased sharply from  $6.39 \times 10^{-4}$  mg.cm<sup>-2</sup>.g<sup>-1</sup> to  $1.65 \times 10^{-4}$  mg.cm<sup>-2</sup>.g<sup>-1</sup> when the inhibitor concentration is 20 mg.L<sup>-1</sup> corresponds to a protective effect of 74.21%. However, when continuing to increase the inhibitor concentration of 100 mg.L<sup>-1</sup> corresponding to the protection efficiency of 88.98%. Thus, when an inhibitor is added, the corrosion rate of steel is significantly reduced compared to that in the background solution and the efficiency is quite high (> 81% for AMO and nearly 89% for AMP).

#### b. Effect of temperature

The inhibitory effect decreased when the temperature increased from 25 to 55 °C. Specifically, in the temperature range from 25 to 35 °C, the inhibitory efficiency changed by less than 10% and decreased by about 30% at 55 °C. The decrease in inhibitory efficacy with increasing temperature might be due to the initiation of AMP desorption, but when the concentration of AMP is large enough, this phenomenon has little effect on the inhibitory ability.

#### c. SEM image

Steels tested in 1 M HCl solution containing 100 mg/L AMP and samples containing 100 mg/L AMO had much less surface corrosion. Specifically, the surface is corroded relatively evenly and shallow, there were no holes compared to the samples tested in 1 M HCl solutions without inhibition on the surface. This shows that AMP and AMO effectively inhibit the corrosion of steel in a 1 M HCl solution.

## d. Calculation of thermodynamic parameters, adsorption and proposed inhibition mechanism of AMP for steel corrosion in 1 M HCl acid environment

Through the calculation results of the adsorption rules according to Langmuir and Temkin's theory, it could be seen that the adsorption of AMP on the steel surface obeys Langmuir's strict rule and Temkin's rule with a high correlation coefficient. The adsorption of AMP prevents the dissolution of the steel and inhibits the corrosion of the steel surface.

The free energy of the adsorption process characterizes the adsorption interaction between the molecules of the adsorbent (inhibitor) and the metal surface. The value and sign of  $\Delta Ghp$  allow us to assess the direction of the process and characterize the nature of the adsorption process.  $\Delta Ghp$  negative means that the adsorption process is spontaneous and the adsorption layer is stable on the metal surface. According to the literature, the magnitude of  $\Delta Ghp$  would characterize the nature of the adsorption process (physical adsorption or chemical adsorption): if  $\Delta Ghp > -20$  kJ/mol, the adsorption process is physical;  $\Delta Ghp < -40$  kJ/mol then adsorption is chemical.

The main results in Section 3.3 could be summarized as follows The corrosion inhibition of AMO and AMP on carbon steel in a 1 M HCl acid environment was studied by methods of polarization curve, impedance spectroscopy, surface observation (SEM) and calculational chemistry. At the conditions of ambient temperature  $(25 \pm 0.1)$  °C and concentration of 100 mg/L, the experimental results showed that the corrosion inhibition efficiency of AMP (84.9% of the polarization method and 90.06% IES method). The quantization parameters specific to the adsorption capacity were calculated based on the optimal configuration of AMO and AMP at the theoretical level B3LYP/6-31+G(d,p). In addition, Monte Carlo simulation and molecular dynamics simulation are applied to find the most stable adsorption configuration of AMO, AMP in neutral and protonated form on Fe(110) surface to provide a better understanding of the mechanism of the corrosion process. Research results show that AMO and AMP are effective corrosion inhibitors for steel in a 1 M HCl environment. In particular, the OH group on the

skeleton of the AMO molecule plays an important role in increasing the efficiency of corrosion inhibition.

#### CONCLUSIONS

In this thesis, we have systematically studied the corrosion inhibitory activity of altilisin derivatives, xanthone, thiophene derivatives and some antibiotics. Some of the main results drawn from the thesis are as follows 1. The quantum parameters evaluating the corrosion inhibitory activities of three Altilisin derivatives and 14 xanthone compounds in the gas phase and in water were calculated by the DFT method. Based on the obtained results, the ability to inhibit metal corrosion of the studied compounds in descending order is as follows

+ Altilisin derivatives: **AH** > **AI** > **AJ**.

+ Xanthone derivatives: 14 > 7 > 2 > 6 > 13 > 10 > 12 > 5 > 11 > 9 > 1 > 8 > 3 > 4.

2. Molecular dynamics simulation for the interaction between altilisin and xanthone derivatives for Fe(110) surface shows that both altilisin and xanthone derivatives have strong adsorption capacity on Fe(110) surface according to parallel direction with very high interaction energy values. The results of this simulation are almost in the same direction as the prediction of the corrosion inhibition efficiency based on the quantized parameters.

3. Quantization parameters (HOMO and LUMO energies, HOMO-LUMO energy difference, molecular hardness, molecular softness, absolute electron affinity, electron exchange rate, electron affinity index, molecular dipole moment and molecular dynamics simulations were calculated and used to evaluate the corrosion inhibition ability of the five studied thiophene derivatives. The results show that the derivatives containing the electron-repulsive substituent have higher inhibitory ability than the electron-attracting substituents because the electron donor capacity of the derivatives containing the electron-donor substituent is higher. Therefore, the inhibitors containing the electron-donor substituent strongly adsorb to the metal surface and enhance the corrosion inhibition efficiency.

4. The adsorption capacity of two antibiotics cloxacillin and dicloxacillin was analyzed and evaluated by quantum calculation method combined with Monte Carlo simulation and molecular dynamics simulation. The obtained results show the applicability of two substances cloxacillin and dicloxacillin as effective and environmentally friendly corrosion inhibitors.

5. The quantization parameters characterized to the adsorption capacity were calculated based on the optimal configuration of AMO and AMP at the theoretical level B3LYP/6-31+G(d,p). In addition, Monte Carlo simulation and molecular dynamics simulation are applied to find the most stable adsorption configuration of AMO and AMP in the neutral and protonated form on Fe(110) surface to provide a better understanding of the mechanism of the corrosion inhibition process. Research results show that AMO and AMP are effective corrosion inhibitors for mild carbon steel in a 1 M HCl acid environment. In particular, the OH group on the skeleton of the AMO molecule plays an important role in increasing the efficiency of corrosion inhibition.

6. The influence of concentrations of AMP and AMO inhibitors on the corrosion inhibition of steel in 1 M HCl was investigated through measuring polarization and electrochemical impedance curve spectroscopy methods. With an increase in inhibitor concentration from 0 to 100 mg/L, the corrosion inhibition efficiency of AMP increased from 80.0 to 84.9% for the polar method and from 83.41 to 90.06% with the impedance method, the AMO increased from 46.4 to 86.8% for the polarization method and from 68.29 to 90.73% for the impedance method. 7. At the condition of ambient temperature (25  $\pm$  0.1) °C and concentration of 100 mg/L, the experimental results show that AMP is effective at inhibiting corrosion (84.9% of polarization method and 90.06% of IES method), AMO (86.8% of polarization method and 90.73% of IES method).

# LIST OF ARTICLES RELATED TO THE THESIS National Journals

**1.Dinh Tuan,** Tran Xuan Mau, Nguyen Minh Thong, Pham Cam Nam, (2021), "Investigation of adsorption characteristics of cloxacillin and dicloxacillin on steel surface using the quantum chemistry and molecular dynamic simulation methods", *Journal of Science and Technology, Hue University of Sciences, Hue University*, T19

**2. Dinh Tuan,** Tran Xuan Mau, Nguyen Minh Thong, Pham Cam Nam, (2021), "Anticorrosion activity of amoxicillin on mild carbon steel in 1 Mhydrochloric acid solution", *Hue University Journal of Science*, T130, Vol 1C, page 113-126.

**3.** Nguyen Minh Thong, **Dinh Tuan**, Pham Cam Nam, (2018), "Investigation into absorption performance of xanthones extracted from garcinia mangostana on iron surface using the quantum chemistry and molecular dynamic simulation methods", *Journal of Science and Technology, The University of Danang*, T122, Vol 1, page 136-140.

#### **International Journals**

**4.** Duy Quang Dao, Truong Dinh Hieu, Thong Le Minh Pham, **Dinh Tuan**, Pham Cam Nam, Ime Bassey Obot, (2017), "DFT study of the interactions between thiophene-based corrosion inhibitors and an Fe<sub>4</sub> cluster", *Journal of Molecular Modeling*. doi.org/10.1007/s00894-017-3432-7.

**5. Dinh Tuan**, Nguyen Minh Thong, Dinh Quy Huong, Trinh Le Huyen, Tran Duc Manh, Phan Tu Quy, Tran Xuan Mau, Pham Cam Nam, (2021), "Insight into anticorrosion mechanism of ampicillin on mild steel in acidic environment: A combined experimental and theoretical approach", *Journal of Chemistry* (Hindawi). doi.org/10.1155/2021/76759.