

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CLOXACILLIN VÀ DICLOXACILLIN LÊN BỀ MẶT KIM LOẠI SẮT (Fe) BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA LƯỢNG TỬ VÀ MÔ PHÒNG ĐỘNG HỌC PHÂN TỬ

Dinh Tuấn^{1,4*}, Trần Xuân Mậu¹, Nguyễn Minh Thông², Phạm Cẩm Nam³

¹ Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

² Phân hiệu Đại học Đà Nẵng tại Kon Tum, Tp. Kon Tum

³ Khoa Hóa, Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Đà Nẵng

⁴ Trung tâm Kỹ thuật Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng 4, tp. Buôn Ma Thuột, Đắk Lắk

* Email: dinhtuan.chem@gmail.com

Ngày nhận bài: 01/6/2021; ngày hoàn thành phản biện: 02/6/2021; ngày duyệt đăng: 02/11/2021

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng phương pháp hóa lượng tử và mô phỏng động học phân tử để nghiên cứu khả năng hấp phụ cloxacillin (CLOX) và dicloxacillin (DICLOX) lên bề mặt kim loại sắt. Các thông số lượng tử như E_{HOMO} và E_{LUMO} được tính toán và thảo luận để đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của chúng. Mô phỏng Monte Carlo được ứng dụng để tìm cấu hình hấp phụ bền nhất của các hợp chất ức chế ăn mòn trên bề mặt Fe(110). Năng lượng hấp phụ từ kết quả tính Monte Carlo của các hợp chất CLOX và DICLOX lên bề mặt của sắt trong cả pha khí và môi trường axit cũng được tính toán. Kết quả cho thấy dạng proton hóa của hai chất nghiên cứu có sự hấp phụ lên bề mặt Fe (110) tốt hơn so với dạng trung hòa.

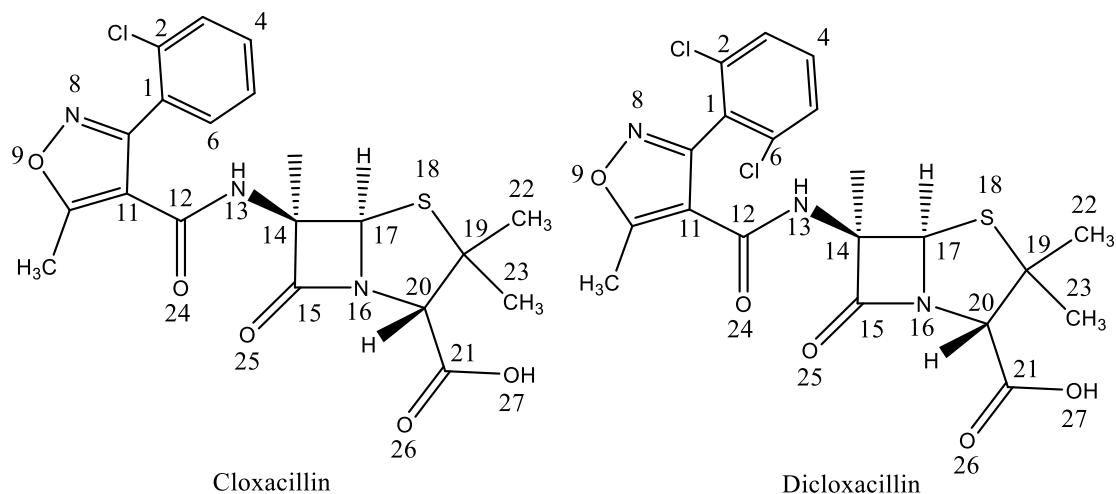
Từ khóa: cloxacillin, dicloxacillin, sắt, ức chế ăn mòn, hóa tính toán.

1. MỞ ĐẦU

Thép nhẹ là một loại vật liệu quan trọng được sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp do tính chất cơ học tuyệt vời của nó. Tuy nhiên, thép rất dễ bị ăn mòn trong các điều kiện và môi trường công nghiệp khác nhau, đặc biệt là môi trường axit. Nghiên cứu về ăn mòn và bảo vệ ăn mòn kim loại là một vấn đề quan trọng đã được nhiều nhà khoa học quan tâm [1, 2]. Bảo vệ chống ăn mòn kim loại có thể thực hiện bằng nhiều biện pháp trong đó có tính đến việc sử dụng đến các chất ức chế ăn mòn. Chất ức chế ăn mòn là một chất hóa học mà khi thêm vào môi trường với một lượng nhỏ sẽ làm giảm thiểu đáng kể hoặc ngăn ngừa sự ăn mòn [2]. Khả năng bảo vệ ăn mòn của chất

ức chế phụ thuộc vào đặc điểm cấu trúc phân tử của hợp chất hữu cơ [3]. Hầu hết các chất ức chế ăn mòn tiềm năng là các hợp chất hữu cơ có chứa các dị tố như nitơ, lưu huỳnh, oxy, photpho và liên kết π [4]. Các chất ức chế hữu cơ làm giảm tốc độ ăn mòn bằng cách hấp phụ trên bề mặt kim loại và ngăn chặn các vị trí hoạt động bằng cách dịch chuyển các phân tử nước và tạo thành một lớp màng mỏng bảo vệ bề mặt kim loại [5, 6]. Ngoài ra, một số nghiên cứu thực nghiệm đã chỉ ra rằng các loại thuốc kháng sinh có tác dụng bảo vệ các kim loại khác nhau chống lại sự ăn mòn và an toàn với môi trường [7].

Cloxacillin và dicloxacillin là các chất kháng sinh bán tổng hợp chứa electron π , dị tố S, N và O (Hình 1). Khối lượng phân tử đủ lớn và đủ phẳng để bao phủ nhiều hơn diện tích bề mặt trên thép nhẹ (xây ra qua trình hấp phụ). Những yếu tố này thuận lợi cho sự tương tác của cloxacillin và dicloxacillin với kim loại. Theo như chúng tôi biết, chưa có nghiên cứu cụ thể nào được công bố về nghiên cứu khả năng hấp phụ của 2 hợp chất này bằng phương pháp hóa lượng tử và mô phỏng động học phân tử. Do vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi tiến hành phân tích các thông số nhiệt động đặc trưng cho khả năng tương tác giữa phân tử chất hữu cơ và bề mặt kim loại, và mô phỏng quá trình ăn mòn trong thực nghiệm tính toán động học phân tử trong trường axit HCl 1M cũng được tiến hành.



Hình 1. Cấu trúc của CLOX và DICLOX.

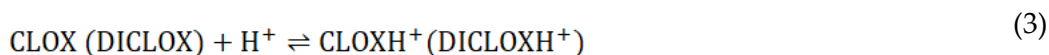
2. PHƯƠNG PHÁP HÓA TÍNH TOÁN

2.1. Phương pháp tính toán lượng tử

Tính toán tối ưu hóa hình học và tần số dao động được thực hiện trên cả dạng trung tính và dạng proton hóa của phân tử chất ức chế ở mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d,p). Tất cả các tính toán được thực hiện bằng chương trình Gaussian 09 [8]. Các

thông số được tính toán gồm năng lượng của orbital phân tử bị chiếm dụng cao nhất (E_{HOMO}), và của orbital phân tử không bị chiếm dụng thấp nhất (E_{LUMO}), khoảng cách năng lượng giữa E_{HOMO} và E_{LUMO} ($\Delta E_{\text{L-H}}$) được tính toán cùng mức lý thuyết. Các orbital phân tử biên được sử dụng để dự đoán các trung tâm hấp phụ của phân tử chất ức chế.

Ta dựa vào phương trình:



để xác định vị trí ưu tiên proton hóa, giá trị ái lực proton (PA) và độ bazơ được tính theo công thức sau [9-11]:

$$PA = -\Delta H = -[H(\text{CLOXH}^+ (\text{DICLOXH}^+)) - (H(\text{CLOX (DICLOX)}) + H(\text{H}^+))] \quad (4)$$

$$B = -\Delta G = -[G(\text{CLOXH}^+ (\text{DICLOXH}^+)) - (G(\text{CLOX (DICLOX)}) + G(\text{H}^+))] \quad (5)$$

Trong đó H và G lần lượt là giá trị entanpy và năng lượng tự do Gibbs của dạng trung hòa (CLOX (DICLOX)), dạng proton hóa (CLOXH⁺ (DICLOXH⁺)) và proton (H⁺).

Theo định lý về DFT của Koopmans [12], năng lượng ion hóa thứ nhất IE là xấp xỉ với số đối của giá trị E_{HOMO} ($I = -E_{\text{HOMO}}$) và ái lực electron (EA) là xấp xỉ với số đối của giá trị E_{LUMO} ($A = -E_{\text{LUMO}}$).

Thế hóa học (μ), độ âm điện (χ) là đại lượng được dùng để đặc trưng cho khả năng nhận điện tử của phân tử. Chất có giá trị χ càng lớn, càng dễ nhận điện tử và ngược lại, chất có giá trị χ càng bé, càng dễ cho điện tử. Theo định nghĩa xấp xỉ và toán tử của Pearson và Parr [13, 14] các giá trị của μ và χ được tính gần đúng theo (6):

$$\mu = -\chi = -\frac{IE + EA}{2} = \frac{E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}}{2} \quad (6)$$

Độ cứng phân tử (η) là đại lượng đặc trưng cho sự thay đổi thế hóa học (μ) trên sự thay đổi tổng số nguyên tử N. Độ mềm phân tử (S) là đại lượng đặc trưng cho sự phân cực của đám mây điện tử trong các hợp chất hóa học. Theo định lý Janak [15].

$$\eta = \frac{1}{S} = \frac{E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}}{2} \quad (7)$$

Chỉ số điện di (ω) và chỉ số ái nhân (ε) là hai thông số hóa lượng tử được dùng để đặc trưng cho khả năng cho và nhận điện tử của các phân tử [16].

$$\omega = \frac{\mu^2}{4\eta} = \frac{\chi^2}{4\eta} \quad (8)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{\omega} = \frac{4\eta}{\mu^2} = \frac{4\eta}{\chi^2} \quad (9)$$

Giá trị trao đổi điện tử giữa kim loại và chất ức chế ăn mòn được tính như sau:

$$\Delta N = \frac{\chi_M - \chi_{inh}}{2(\eta_M + \eta_{inh})} \quad (10)$$

Trong đó, χ_M , χ_{inh} lần lượt là độ âm điện của kim loại và chất ức chế ăn mòn, η_M và η_{inh} lần lượt là độ cứng của kim loại và chất ức chế ăn mòn

2.2. Mô phỏng Monte Carlo (MC) và mô phỏng động học phân tử (MD)

Sự tương tác giữa phân tử CLOX và DICLOX và bề mặt Fe (110) được thực hiện thông qua mô phỏng Monte Carlo và mô phỏng động học phân tử bằng phần mềm Material Studio 7.0. Các trường lực COMPASS được sử dụng cho các mô phỏng của tất cả các nguyên tử và cấu trúc của các phân tử. Đầu tiên, mô phỏng Monte Carlo được thực hiện để xác định dạng tương tác bền nhất của phân tử ức chế với bề mặt Fe (110) dựa vào giá trị năng lượng hấp phụ. Sau đó, mô phỏng động học phân tử được tiến hành trong hộp có thể tích ($41 \times 36 \times 30 \text{ \AA}^3$) chứa tỷ lệ số phân tử H₂O/HCl bằng 500/9 tương ứng với dung dịch HCl 1M và 01 phân tử CLOX (DICLOX) để mô hình hóa thực tế hơn quá trình ức chế ăn mòn thực nghiệm. Các thông số được thiết lập cho mô phỏng động học như nhiệt độ 298 K, thời gian 1 bước mô phỏng là 0,1 fs và thời gian mô phỏng là 500 ps. Năng lượng tương tác - E_{tt} và năng lượng liên kết - E_{lk} được tính theo công thức sau:

$$E_{tt} = E_{\text{tổng}} - (E_{\text{Fe+ddHCl}} + E_{\text{chất ức chế}}) \quad (10)$$

$$E_{lk} = -E_{tt} \quad (11)$$

Trong đó: E_{tổng}, E_{Fe+ddHCl} và E_{chất ức chế} lần lượt là tổng năng lượng của hệ, năng lượng của bề mặt sắt Fe (110) và dung dịch HCl và năng lượng của chất ức chế CLOX và DICLOX.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tính toán lượng tử

Để xác định được vị trí dễ bị proton hóa trong môi trường axit, các đại lượng ái lực proton (PA) và độ bazơ (B) của CLOX và DICLOX được tính toán và kết quả trình bày ở bảng 1. Các giá trị PA và B từ bảng 1 cho thấy vị trí ưu tiên proton hóa xảy ra ở O24 đối với hợp chất CLOX và ở N8 đối với hợp chất DICLOX.

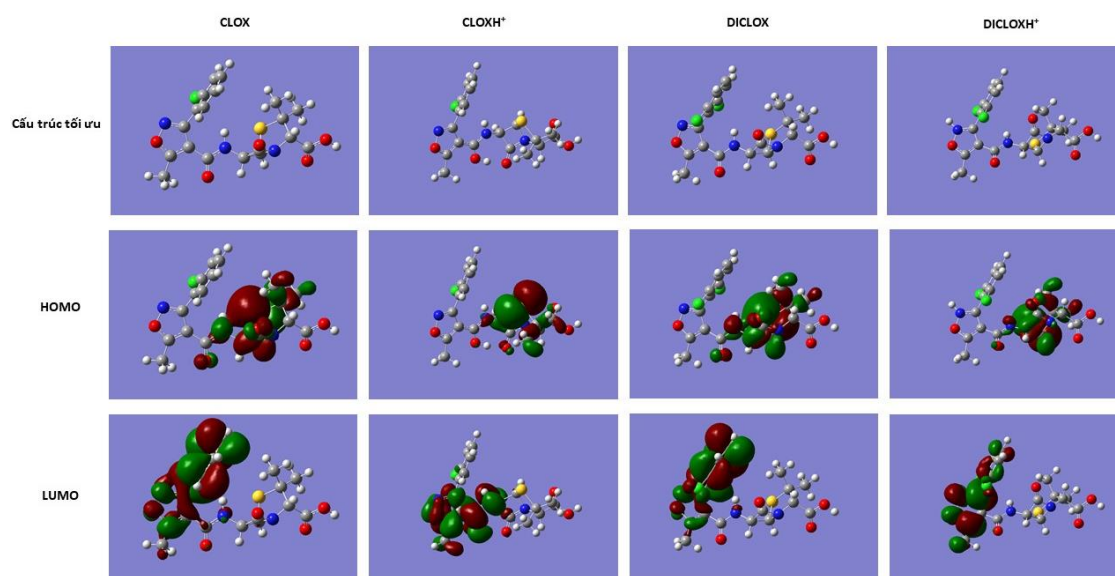
Bảng 1. Các giá trị ái lực proton (PA) và độ bazơ (B) của CLOX và DICLOX được tính toán ở mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d, p)

Hợp chất	CLOX						
	N8	N13	N16	O9	O24	O25	S18
Vị trí proton hóa	N8	N13	N16	O9	O24	O25	S18
PA (kcal.mol ⁻¹)	222,9	209	208,5	181,1	225,3	199,6	198,3
B (kcal.mol ⁻¹)	214,6	201,5	201,1	173,6	216,4	192,5	190,7
Hợp chất	DICLOX						
	N8	N13	N16	O9	O24	O25	S18
Vị trí proton hóa	N8	N13	N16	O9	O24	O25	S18
PA (kcal.mol ⁻¹)	218,3	207,6	207,8	180,0	212,4	199,4	197,6
B (kcal.mol ⁻¹)	209,8	200,7	200,3	172,4	204,3	192,4	189,8

Cấu trúc tối ưu hóa, cấu trúc các orbital biên HOMO, LUMO của phân tử ở trạng thái trung hòa và proton hóa trong pha khí ở mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d,p) được trình bày trong Hình 2.

Cấu trúc orbital HOMO của phân tử cho biết các vị trí có khả năng cho điện tử 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 cấu trúc orbital HOMO tại vị trí đó (Hình 2). Như vậy, vị trí có cấu trúc HOMO có kích thước càng lớn, vị trí đó càng dễ cho điện tử và ngược lại. Đối với các hợp chất ức chế ăn mòn, khi hấp phụ lên bề mặt kim loại, các phân tử chất ức chế có khả năng cho điện tử vào các orbital-*d* trống của kim loại [17]. Dựa vào cấu trúc HOMO của CLOX và DICLOX, có thể nhận thấy cấu trúc orbital HOMO có kích thước lớn tại vị trí vùng vòng 4 chứa dị tố N và tại vùng vòng 5 chứa dị tố S.

Cấu trúc orbital LUMO cho biết các vị trí dễ nhận điện tử của phân tử. Tương tự với cấu trúc 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 nhận điện tử. Các vị trí có kích thước LUMO càng bé càng dễ nhận điện tử. Khác với cấu trúc HOMO, cấu trúc LUMO của CLOX và DICLOX được xác định trong Hình 2 phân bố tập trung trên vòng isoxazole và clophenyl.



Hình 2. Cấu trúc hình tối ưu và orbital biên của CLOX và DICLOX ở trạng thái trung hòa và proton hóa ở mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d,p) trong pha khí.

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 điện tử vào orbital-*d* trống của kim loại, vừa xảy ra quá trình nhận điện tử từ bề mặt kim loại vào các chất ức chế. Dựa vào cấu trúc HOMO và cấu trúc 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 π hay các dị tố như S, N và O.

Kết quả tính toán các thông số hóa lượng tử như E_{HOMO} , E_{LUMO} , chênh lệch năng lượng (ΔE_{L-H}), độ cứng phân tử (η), độ mềm phân tử (S), độ âm điện (χ), tỷ lệ điện tử trao đổi giữa chất ức chế ăn mòn với bề mặt kim loại (ΔN), chỉ số điện di (ω) và chỉ số ái nhân (ϵ) và moment lưỡng cực đối với CLOX và DICLOX trình bày trong Bảng 2 và Bảng 3

Giá trị E_{HOMO} dùng để đánh giá khả năng cho điện tử của phân tử. Một phân tử có giá trị E_{HOMO} càng lớn, phân tử đó càng dễ cho điện tử. Theo Bảng 2 và Bảng 3 thì CLOX là chất dễ cho điện tử 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 điện tử 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 > 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 điện tử [18, 19]. Theo Bảng 2 thì DICLOX là chất dễ nhận điện tử với giá trị E_{LUMO} tương ứng trong pha khí và pha nước lần lượt là -1,535 eV và -1,507 eV. Trong khi CLOX là chất khó nhận

điện tử với giá trị E_{LUMO} 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 > CLOX tương ứng với chiều tăng của giá trị E_{LUMO} .

Đối với các chất ức chế hoạt động như một bazơ Lewis [20], các phân tử có khả năng cho điện tử 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 S. K. Saha [21] độ chênh lệch năng lượng $\Delta E_{\text{L-H}}$ càng lớn chứng tỏ phân tử càng kém phân cực, và ngược lại, giá trị $\Delta E_{\text{L-H}}$ càng bé chứng tỏ phân tử càng dễ tự phân cực. Tương tự với $\Delta E_{\text{L-H}}$, giá trị độ cứng phân tử (η) là đại lượng đặc trưng cho độ bền phân tử. Phân tử có η 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 của đám mây điện tử. 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 [22]. Theo kết quả Bảng 2, CLOX là chất kém phân cực trong cả pha khí và dung môi nước với giá trị $\Delta E_{\text{L-H}} = 5,405$ eV, $\eta = 2,703$, $S = 0,370$ và $\Delta E_{\text{L-H}} = 5,339$ eV, $\eta = 2,670$, $S = 0,375$. Ngược lại DICLOX là chất dễ phân cực $\Delta E_{\text{L-H}} = 5,270$ eV, $\eta = 2,635$, $S = 0,380$ trong pha khí và $\Delta E_{\text{L-H}} = 5,256$ 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.

Theo Pearson và Parr [13, 14], giá trị của ái lực điện tử tuyệt đối (χ), được tính bằng âm của thế hóa học (μ), cũng cho biết xu hướng của phân tử chất ức chế hút các điện tử (hoặc mật độ điện tử) về phía chính nó khi tương tác với các nguyên tử sắt. Phân tử có độ âm điện càng cao thì sự hấp phụ của nó trên bề mặt kim loại càng mạnh. Kết quả từ Bảng 2 và Bảng 3 cho ta thấy, khả năng nhận điện tử tăng lên như theo thứ tự: CLOX < DICLOX, tương ứng với 4,074 eV đối với CLOX và 4,170 eV đối với DICLOX trong pha khí. Tương tự với dung môi nước, giá trị của CLOX là 4,092 và của DICLOX là 4,135. Theo quy tắc cân bằng điện của Sanderson[23], điện tử trao đổi từ chất có χ thấp (từ chất ức chế ăn mòn) sang chất có χ cao (bề mặt kim loại). Sự trao đổi điện tử xảy ra cho đến khi χ của hai chất có giá trị bằng nhau. Như vậy, hợp chất với giá trị χ càng thấp là hợp chất có khả năng trao đổi điện tử tuyệt đối mạnh đối với bề mặt kim loại. Theo Bảng 2 và Bảng 3 khả năng ức chế ăn mòn của CLOX và DICLOX trong pha khí và dung môi xét theo khả năng trao đổi điện tử với bề mặt kim loại CLOX > DICLOX.

Bảng 2. Các thông số nhiệt động của của CLOX và DICLOX được tính toán ở mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d, p) trong pha khí.

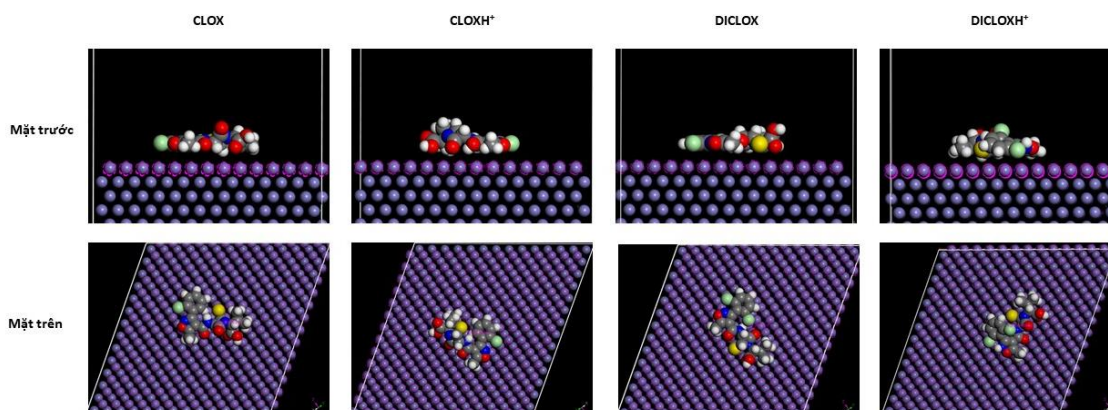
Chất ức chế	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{L-H}	IE	EA	χ (eV)	η (eV)	S (1/eV)	μ (Debye)	ω	ϵ	ΔN
CLOX	-6,777	-1,372	5,405	6,777	1,372	4,074	2,703	0,370	4,851	3,071	0,326	0,54
CLOXH ⁺	-9,995	-5,677	4,318	9,995	5,677	7,836	2,159	0,463	8,427	7,110	0,141	-0,19
DICLOX	-6,805	-1,535	5,270	6,805	1,535	4,170	2,635	0,380	14,990	1,650	0,606	0,54
DICLOXH ⁺	-9,174	-6,375	2,800	9,174	6,375	7,775	1,400	0,714	17,921	10,795	0,093	-0,28

Bảng 3. Các thông số nhiệt động của của CLOX và DICLOX được tính toán ở mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d, p) trong dung môi nước.

Chất ức chế	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{L-H}	IE	EA	χ (eV)	η (eV)	S (1/eV)	μ (Debye)	ω	ϵ	ΔN
CLOX	-6,762	-1,422	5,339	6,762	1,422	4,092	2,670	0,375	4,851	3,136	0,319	0,54
CLOXH ⁺	-7,144	-2,656	4,488	7,144	2,656	4,900	2,244	0,446	8,427	2,675	0,374	0,47
DICLOX	-6,764	-1,507	5,256	6,764	1,507	4,135	2,628	0,380	14,990	1,627	0,615	0,54
DICLOXH ⁺	-6,890	-3,034	3,855	6,890	3,034	4,962	1,928	0,519	17,921	3,193	0,313	0,53

3.2. Kết quả tính toán mô phỏng MC và MD

Hình 3 thể hiện các cấu hình hấp phụ bền nhất của CLOX và DICLOX và dạng proton hóa của chúng trong pha khí lên bề mặt Fe (110). Bảng 4 tóm tắt năng lượng hấp phụ tính toán được của các dạng hấp phụ này.



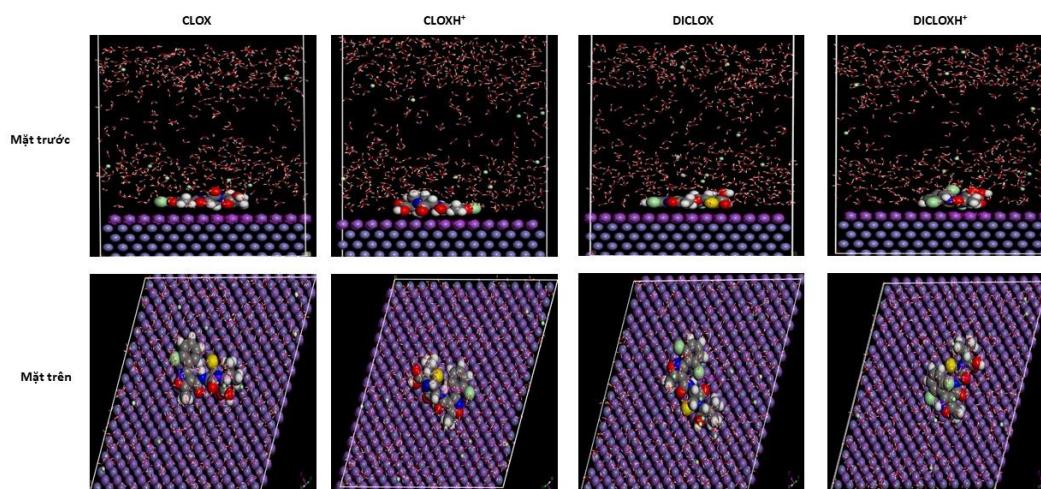
Hình 3. Cấu hình năng lượng thấp nhất của dạng trung tính và proton hóa của CLOX và DICLOX hấp phụ trên Fe (110).

Bảng 4. Năng lượng hấp phụ của cấu hình bền nhất trên bề mặt Fe(110) của CLOX và DICLOX ở trạng thái trung hòa và proton hóa

Hệ	Năng lượng hấp phụ (kcal/mol)
Fe(110)/ CLOX	-358,2
Fe(110)/ CLOXH ⁺	-296,0
Fe(110)/ DICLOX	-348,5
Fe(110)/ DICLOXH ⁺	-267,1

Quan sát Hình 3, ta thấy 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. Ngoài ra, sự proton hóa của các chất hấp phụ giúp làm tăng mạnh năng lượng hấp phụ (theo chiều năng lượng ít âm hơn). Thật vậy, CLOX và CLOXH⁺ có năng lượng hấp phụ tương ứng là -358,2 và -296,0 kcal.mol⁻¹. Tương tự, DICLOX và DICLOXH⁺ có năng lượng hấp phụ tương ứng là -348,5 và -267,1 kcal.mol⁻¹.

Ngoài ra, mô phỏng động học phân tử được tiến hành để nghiên cứu sự tương tác của chất hấp phụ lên bề mặt Fe (110) trong môi trường axit HCl 1 M ở 298 K. Hình 4 biểu diễn mặt trước và mặt trên của CLOX, DICLOX và các dạng proton hóa của chúng hấp phụ lên bề mặt của Fe (110) trong môi trường axit. Quan sát Hình 4, ta có thể thấy rằng cấu hình hấp phụ của hai chất nghiên cứu và dạng proton hóa của nó lên bề mặt Fe trong môi trường axit cũng không khác nhiều trong pha khí. Trong đó cấu hình theo tương tác mặt nghĩa là các phân tử gần như song song với bề mặt Fe đóng vai trò quan trọng. Trong mô phỏng động học phân tử, năng lượng tương tác và năng lượng liên kết là những thông số quan trọng để đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của các phân tử chất ức chế [24]. Giá trị âm của năng lượng tương tác (E_{tt}) thể hiện sự tương tác mạnh giữa phân tử chất ức chế và bề mặt kim loại trong khi giá trị lớn của năng lượng liên kết cho thấy sự hấp phụ mạnh và bền của phân tử chất ức chế [25]. Kết quả Bảng 5 cho thấy năng lượng liên kết của dạng proton hóa tăng nhẹ so với dạng trung hòa của hai chất nghiên cứu. Điều này có nghĩa là dạng proton hóa hấp phụ mạnh hơn so với dạng trung hòa. Thật vậy, năng lượng liên kết của dạng trung hòa Fe (110)/CLOX/HCl và Fe (110)/DICLOX/HCl tương ứng là 1753,8 và 1748,2 kcal.mol⁻¹. Năng lượng liên kết của dạng proton Fe (110)/CLOXH⁺/HCl và Fe (110)/DICLOXH⁺/HCl tương ứng là 1756,0 và 1754,1 kcal.mol⁻¹.



Hình 4. Cấu hình của CLOX và DICLOX (dạng trung tính và proton hóa) hấp phụ trên Fe (110) trong dung dịch HCl 1M.

Bảng 5. Năng lượng tương tác và năng lượng liên kết của CLOX và DICLOX trên bề mặt Fe (110) (Đơn vị: kcal.mol⁻¹)

Hệ	$E_{\text{tổng}}$	$E_{\text{Fe+ddHCl}}$	$E_{\text{chất ức chế}}$	E_{tt}	E_{lk}
Fe(110)/CLOX /HCl	4911,2	4629,9	2035,1	-1753,8	1753,8
Fe (110)/CLOXH ⁺ /HCl	4910,8	4629,9	2036,9	-1756,0	1756,0
Fe(110)/DICLOX /HCl	4919,2	4629,9	2037,5	-1748,2	1748,2
Fe (110)/DICLOXH ⁺ /HCl	4911,6	4629,9	2035,8	-1754,1	1754,1

4. KẾT LUẬN

Trong bài báo này, chúng tôi đã khảo sát nghiên cứu khả năng hấp phụ của cloxacillin (CLOX) và dicloxacillin (DICLOX) lên bề mặt kim loại sắt Fe (110). Một số 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 ($\Delta E_{\text{L-H}}$), độ cứng phân tử (η), độ mềm phân tử (S), độ âm điện (χ), tỷ lệ điện tử trao đổi giữa chất ức chế ăn mòn với bề mặt kim loại (ΔN), chỉ số điện di (ω) và chỉ số ái nhân (ϵ) và moment lưỡng cực. Ngoài ra, các tính toán động học phân tử (MD) trong pha khí và môi trường axit 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. Tính toán MD thu được năng lượng liên kết của dạng proton hóa (Fe (110)/CLOXH⁺/HCl và Fe (110)/DICLOXH⁺/HCl) tương ứng là 1756,0 và 1754,1 kcal.mol⁻¹, dạng trung hòa (Fe (110)/CLOX/HCl và Fe (110)/DICLOX/HCl) tương ứng là 1753,8 và 1748,2 kcal.mol⁻¹. Kết quả thu được gọi ý

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.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Sastri VS. (2011). Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice. *JohnWiley & Sons*.
- [2]. Raja PB, Sethuraman MG (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – A review, *Materials Letters*, Vol. 62, pp. 113-6.
- [3]. Masoud MS, Awad MK, Shaker MA, El-Tahawy MMT (2010). The role of structural chemistry in the inhibitive performance of some aminopyrimidines on the corrosion of steel, *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 2387-96.
- [4]. Rani BEA, Basu BBJ (2012). Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview, *International Journal of Corrosion*, Vol. 2012, pp. 1-15.
- [5]. Yüce AO, Kardaş G (2012). Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1M HCl, *Corrosion Science*, Vol. 58, pp. 86-94.
- [6]. Satpati S, Saha SK, Suhasaria A, Banerjee P, Sukul D (2020). Adsorption and anti-corrosion characteristics of vanillin Schiff bases on mild steel in 1 M HCl: experimental and theoretical study, *RSC Advances*, Vol. 10, pp. 9258-73.
- [7]. Gece G (2011). Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors, *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 3873-98.
- [8]. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, et al. Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT2009.
- [9]. Makowski M, Raczyńska ED, Chmurzyński L (2001). Ab Initio Study of Possible and Preferred Basic Site(s) in PolyfunctionalN1,N1-Dimethyl-N2-cyanoformamidine, *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 105, pp. 869-74.
- [10]. Raczynska ED, Darowska M, Dabkowska I, Decouzon M, Gal JF, Maria PC, et al. (2004). Experimental and theoretical evidence of basic site preference in polyfunctional superbasic amidinazine: N(1),N(1)-dimethyl-N(2)-beta-(2-pyridylethyl)formamidine, *The Journal of organic chemistry*, Vol. 69, pp. 4023-30.
- [11]. Raczyńska E, Makowski M, Górnicka E, Darowska M (2005). Ab Initio Studies on the Preferred Site of Protonation in Cytisine in the Gas Phase and Water, *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 6, pp. 143-56.
- [12]. Koopmans T (1934). Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms, *Physica*, Vol. 1, pp. 104-13.
- [13]. Pearson RG (1988). Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorganic chemistry*, Vol. 27, pp. 734-40.
- [14]. Pearson RG (1987). Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases, *Journal of Chemical Education*, Vol. 64, pp. 561.
- [15]. Janak JF (1978). Proof that $\epsilon = \epsilon$ in density-functional theory, *Physical Review B*, Vol. 18, pp. 7165.

- [16]. Parr RG, Szentpaly Lv, Liu S (1999). Electrophilicity index, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 121, pp. 1922-4.
- [17]. Huong DQ, Lan Huong NT, Anh Nguyet TT, Duong T, Tuan D, Thong NM, et al. (2020). Pivotal Role of Heteroatoms in Improving the Corrosion Inhibition Ability of Thiourea Derivatives, *ACS omega*, Vol. 5, pp. 27655-66.
- [18]. Gece G (2008). The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, *Corrosion science*, Vol. 50, pp. 2981-92.
- [19]. Khalil N (2003). Quantum chemical approach of corrosion inhibition, *Electrochimica Acta*, Vol. 48, pp. 2635-40.
- [20]. Obot I, Kaya S, Kaya C, Tüzün B (2016). Density Functional Theory (DFT) modeling and Monte Carlo simulation assessment of inhibition performance of some carbohydrazide Schiff bases for steel corrosion, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 80, pp. 82-90.
- [21]. Saha SK, Ghosh P, Hens A, Murmu NC, Banerjee P (2015). Density functional theory and molecular dynamics simulation study on corrosion inhibition performance of mild steel by mercapto-quinoline Schiff base corrosion inhibitor, *Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures*, Vol. 66, pp. 332-41.
- [22]. R. G. Pearson (1987). Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases, *J Chem Educ*, Vol. 64, pp. 561.
- [23]. Obot I, Obi-Egbedi N (2010). Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors, *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 657-60.
- [24]. Gupta R. K., Malviya M., Ansari K. R., Lgaz H., Chauhan D. S., Quraishi M. A. (2019). Functionalized graphene oxide as a new generation corrosion inhibitor for industrial pickling process: DFT and experimental approach, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 236, pp. 121727.
- [25]. Xu B., Ji Y., Zhang X., Jin X., Yang W., Chen Y. (2015). Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition performance of 4-amino-N,N-di-(2-pyridylmethyl)-aniline on mild steel in hydrochloric acid, *RSC Adv*, Vol. 5, pp. 56049-59.

**INVESTIGATION OF ADSORPTION CHARACTERISTICS
OF CLOXACILLIN AND DI CLOXACILLIN ON STEEL SURFACE
USING THE QUANTUM CHEMISTRY AND MOLECULAR DYNAMIC
SIMULATION METHODS**

Dinh Tuan^{1,4*}, Tran Xuan Mau¹, Nguyen Minh Thong², Pham Cam Nam³

¹Department of Chemistry, University of Sciences, Hue University

²The University of Danang, Kon Tum's Campus

³University of Science and Technology, The University of Danang

⁴Quality Assurance and Testing Center 4, Buon Ma Thuot City, DakLak

* Email: dinhtuan.chem@gmail.com

ABSTRACT

We theoretically investigate structure, property and inhibitory ability of cloxacillin (CLOX) and dicloxacillin (DICLOX) using density functional theory (DFT) and molecular dynamic simulation. The analysis of natural bond orbitals shows that the CLOX and DICLOX may have the capability in donating electrons to unoccupied orbitals of metal and exhibit equal possibility to accept free electrons from metal which might be considered as good corrosion inhibitors. Monte Carlo simulation was applied to find the most stable adsorption configuration of the studied compounds on the surface of Fe (110). All the molecules CLOX and DICLOX adsorbed totally in a parallel at manner on Fe (110), which enhances its surface coverage as good interaction with the steel surface Fe (110). The interaction energies between the cloxacillin and dicloxacillin compounds and the surface of Fe (110) were also calculated by molecular dynamic simulation in both gas phase and acid HCl 1M environment. As the 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 related to corrosion inhibitory action of organic compounds on steel surface.

Key words: cloxacillin, dicloxacillin, iron, corrosion inhibitor, computational chemistry.



Đinh Tuấn sinh ngày 21/05/1979 tại Đắk Lắk. Năm 2004, ông tốt nghiệp kỹ sư ngành Công nghệ hóa học Dầu và Khí tại Trường Đại học Bách khoa Đà Nẵng. Năm 2013, ông tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Công nghệ hóa học tại Đại học Đà Nẵng. Hiện nay, ông làm việc tại Trung tâm kỹ thuật Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng 4, và đang là NCS tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa tính toán, hợp chất chống oxy hóa và chống ăn mòn.



Nguyễn Minh Thông sinh ngày 16/02/1987 tại Bình Định. Năm 2009, ông tốt nghiệp cử nhân ngành sư phạm Hóa học tại Trường Đại học Quy Nhơn. Năm 2011, ông tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Hóa vô cơ tại Đại học sư phạm, ĐH Huế. Năm 2017 ông bảo vệ thành công luận án tiến sĩ tại Trường Đại học Khoa học, ĐH Huế. Hiện nay, ông giảng dạy tại Phân hiệu ĐH Đà Nẵng tại Kon Tum.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa tính toán, hợp chất chống oxy hóa và chống ăn mòn.



Phạm Cẩm Nam sinh ngày 24/01/1966 tại Quảng Nam. Năm 2009, ông tốt nghiệp cử nhân ngành sư phạm Hóa học tại Trường Đại học Quy Nhơn. Năm 2011, ông tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Hóa vô cơ tại Đại học Sư phạm, ĐH Huế. Năm 2006 ông bảo vệ thành công luận án tiến sĩ tại Katholieke University of Leuven (KUL), Vương quốc Bỉ. Hiện nay, ông giảng dạy tại Đại học Bách khoa Đà Nẵng.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa lý thuyết và Hóa lý; Chất chống oxy hóa, Chất chống ăn mòn kim loại; Bề mặt thế năng của phản ứng hóa học; Động học phản ứng; Sensor và Sensor Huỳnh Quang; Công nghệ vật liệu vô cơ silicat; Vật liệu Nano, Sensor.



Trần Xuân Mậu sinh ngày 06/05/1958 tại Thừa Thiên Huế. Năm 1982, ông tốt nghiệp ngành Hóa học tại Trường ĐHKT Slovakia. Năm 1986, ông bảo vệ thành công luận án tiến sĩ chuyên ngành Hóa học và công nghệ các chất cao phân tử tại Trường ĐHKT ở Bratislava Slovakia. Hiện nay ông công tác tại Tạp chí Khoa học Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hoá học hữu cơ, Hoá học các chất cao phân tử, Hóa lý thuyết, Vật liệu xúc tác và hấp phụ.