



NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC NHÓM THỂ ĐẾN KHẢ NẴNG ỨC CHẾ ẪN MÒN KIM LOẠI CỦA CÁC HỢP CHẤT SELENOCARBAMATE BẰNG TÍNH TOÁN HÓA LƯỢNG TỬ

Đình Quý Hương^{1*}, Trần Dương¹, Phạm Cẩm Nam²

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

² Khoa Hóa, Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Đà Nẵng

Tóm tắt: Nghiên cứu lý thuyết về cấu trúc và tính chất nhiệt động học của Se-methyl-N-phenylselenocarbamate (HM) và các dẫn xuất của nó, làm chất ức chế ăn mòn trong pha khí đã được thực hiện bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT (Density Functional Theory) sử dụng phương pháp B3LYP/6-31G(d). Các thông số lượng tử liên quan đến hoạt động ức chế của các hợp chất nghiên cứu như E_{HOMO} , E_{LUMO} , khoảng cách năng lượng (ΔE_{L-H}), độ cứng hóa học (η), độ mềm (S), ái lực điện tử tuyệt đối (χ), giá trị trao đổi điện tử giữa kim loại và chất ức chế ăn mòn (ΔN), phân tích mật độ Mulliken đã được tính toán và thảo luận. Kết quả cho thấy Se-methyl-N-(4-methylphenyl)selenocarbamate (CH_3-M) là chất ức chế ăn mòn tốt nhất trong chín dẫn xuất selenocarbamate ở pha khí. Ngoài ra, các tính toán lượng tử còn cho thấy việc thay đổi các nhóm thế đã làm thay đổi các thông số hình học của phân tử như độ dài liên kết, góc liên kết...

Từ khóa: ức chế ăn mòn, selenocarbamate, lý thuyết phiếm hàm mật độ, nghiên cứu tính toán hóa lượng tử

1 Đặt vấn đề

Sự ăn mòn là một vấn đề phổ biến đối với thép và ảnh hưởng trực tiếp đến chi phí và sự an toàn của nó [3]. Hiện tượng này đòi hỏi phải liên tục tìm kiếm các chất ức chế ăn mòn tốt hơn để làm chậm quá trình ăn mòn trên kim loại [17]. Một trong các biện pháp được rất nhiều các nhà khoa học quan tâm hiện nay là tìm ra các hợp chất hữu cơ có khả năng ức chế ăn mòn kim loại [1]. Đây là loại chất ức chế ăn mòn ở bề mặt tiếp xúc pha. Loại chất ức chế này đem lại hiệu quả ức chế tốt hơn và thời gian ức chế ăn mòn xảy ra lâu dài hơn. Tuy nhiên quá trình nghiên cứu các chất ức chế ăn mòn bằng thực nghiệm sẽ làm tăng chi phí và thời gian nghiên cứu. Trong khi đó, việc ứng dụng công nghệ tính toán lượng tử trong hóa học để có thể giúp người nghiên cứu nhận được thông tin, dự đoán, giải thích và miêu tả được các đặc điểm quan trọng của hệ thống hóa học [4], [5], [8], [14], [18]. Chính vì vậy sử dụng các tính toán lượng tử để nghiên cứu về cấu trúc, khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các hợp chất selenocarbamate là rất hữu ích và cung cấp nhiều thông tin quan trọng trong việc lựa chọn chất có khả năng ức chế ăn mòn tốt.

* Liên hệ: quyhuong1804@gmail.com

Lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT đã trở thành phương pháp tính toán lượng tử vô cùng hữu ích vì nó cung cấp nhiều thông số cơ bản chính xác cho các phân tử phức tạp nhưng với thời gian tính toán hợp lý ngắn hơn các phương pháp lượng tử MP2, CCSD, CCSD(T)...[9]. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này phương pháp DFT với bộ hàm B3LYP/6-31G(d) được sử dụng để tối ưu hóa các hợp chất hữu cơ. Sau đó, việc tính toán trong pha khí được thực hiện với các phương pháp B3LYP với bộ hàm cơ sở là 6-31G(d). Tất cả các tính toán được thực hiện bởi phần mềm Gaussian 09 [6].

Các chất ức chế ăn mòn hữu cơ thường chứa các nhóm phân cực với các nguyên tố Se, S, N và O trong phân tử, các hợp chất chất thơm dị nguyên tố hay các electron π . Theo nghiên cứu của E. McCafferty thì thứ tự các hợp chất ức chế ăn mòn theo trình tự $Se > S > N > O$ [12]. Ngoài ra, R.T. Loto, C.A. Loto và A.P.I. Popoola khi nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn kim loại của thioure và thiadiazole đã phát hiện ra các phân tử đồng thời chứa *nitơ và lưu huỳnh* tạo ra sự ức chế tuyệt vời so với các hợp chất chỉ chứa lưu huỳnh hoặc nitơ [17]. Hiện nay có rất nhiều các nghiên cứu về hợp chất ức chế ăn mòn kim loại chứa các nguyên tố S, O, N, tuy nhiên các nghiên cứu về hợp chất chứa Se thì hầu như rất ít mặc dù khả năng ức chế ăn mòn của chúng tốt. Chính vì vậy trong nghiên cứu này sẽ tập trung nghiên cứu về khả năng ức chế ăn mòn kim loại của hợp chất chứa Se là Se-methyl-N-phenylselenocarbamate, và khảo sát ảnh hưởng của các nhóm thế đến khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các hợp chất selenocarbamate dựa trên các tính toán hóa học lượng tử.

2 Phương pháp nghiên cứu

Các thông số được tính toán để đánh giá khả năng ức chế ăn mòn kim loại bao gồm: năng lượng orbital bị chiếm chỗ cao nhất (E_{HOMO}), năng lượng orbital không bị chiếm chỗ thấp nhất (E_{LUMO}), độ chênh lệch năng lượng LUMO–HOMO (ΔE_{L-M}), độ cứng phân tử (η), độ mềm phân tử (S), thế hóa học (μ) và ái lực điện tử tuyệt đối, giá trị trao đổi điện tử giữa kim loại và chất ức chế ăn mòn, mật độ Mulliken. Một phân tử có giá trị E_{HOMO} càng lớn, phân tử đó càng dễ cho điện tử. Giá trị E_{LUMO} càng bé, phân tử càng dễ nhận điện tử [2].

Độ chênh lệch năng lượng LUMO–HOMO tính theo công thức:

$$\Delta E_{L-M} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (1)$$

Giá trị ΔE_{L-H} càng lớn, khoảng cách năng lượng này càng lớn, chứng tỏ phân tử càng kém phân cực, và ngược lại, giá trị ΔE_{L-H} càng bé, khoảng cách năng lượng này càng bé, chứng tỏ phân tử càng dễ tự phân cực hóa.

Theo định lý về DFT của Koopmans, năng lượng ion hóa thứ nhất IE là xấp xỉ với số đối của giá trị E_{HOMO} và ái lực electron (EA) là xấp xỉ với số đối của giá trị E_{LUMO} .

$$IE = -E_{HOMO} \quad (2)$$

$$EA = -E_{LUMO} \quad (3)$$

Giá trị độ cứng phân tử (η) là đại lượng đặc trưng cho độ bền phân tử. Phân tử có η càng lớn thì càng bền, do đó càng khó tham gia tương tác hóa học [16]. 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, là sự phân cực của phân tử. Phân tử có giá trị S càng lớn thì càng phân cực và dễ tham gia các phản ứng hóa học.

Dựa vào định lý Janak [10], ta có:

$$\eta = \frac{IE - EA}{2} \quad (4)$$

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} = \frac{\Delta E_{L-M}}{2} \quad (5)$$

Giá trị của S được tính bằng nghịch đảo của η

$$S = \frac{1}{\eta} = \frac{2}{E_{LUMO} - E_{HOMO}} = \frac{2}{\Delta E_{L-H}} \quad (6)$$

Ngoài ra, khả năng ức chế ăn mòn kim loại còn được đánh giá qua các đại lượng thể hóa học (μ) và ái lực điện tử tuyệt đối (χ). 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. Dựa vào định nghĩa xấp xỉ và toán tử của Pearson và Parr [15], [16] các giá trị của μ và χ được tính gần đúng như sau:

$$\mu = -\chi = -\frac{IE + EA}{2} = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \quad (7)$$

Theo nguyên tắc cân bằng điện tử của Sanderson [9], khi hai chất tương tác với nhau, điện tử dịch chuyển từ chất có ái lực điện tử tuyệt đối thấp sang chất có ái lực điện tử tuyệt đối cao. Quá trình dịch chuyển điện tích chấm dứt khi ái lực điện tử tương đối của hai chất cân bằng nhau. Xét trong quá trình hấp phụ lên bề mặt kim loại, điện tử dịch chuyển từ chất ức chế ăn mòn sang bề mặt kim loại. Giá trị trao đổi điện tử giữa kim loại và chất ức chế ăn mòn được tính như sau:

$$\Delta N = \frac{\chi_M - \chi_{inh}}{2 \cdot (\eta_M + \eta_{inh})} \quad (8)$$

trong đó, χ_M , χ_{inh} lần lượt là ái lực điện tử tuyệt đối của kim loại và chất ức chế ăn mòn, η_M và η_{inh} là độ cứng của kim loại và chất ức chế ăn mòn.

Đối với trường hợp kim loại khảo sát là Fe, theo Pearson [15], $\chi_{Fe} = 7 \text{ eV}$, $\eta_{Fe} = 0 \text{ eV}$. Nếu χ_{inh} và η_{inh} có cùng đơn vị là eV, giá trị trao đổi điện tử giữa Fe với chất ức chế ăn mòn kim loại có thể được tính đơn giản theo công thức:

$$\Delta N = \frac{7 - \chi_{inh}}{2 \cdot \eta_{inh}} \quad (9)$$

Ngoài ra, sự thay đổi hiệu quả ức chế của các chất ức chế phụ thuộc vào sự có mặt của các nguyên tử O, S, Se và N trong cấu trúc phân tử của chúng [7], [11]. Mật độ điện tích âm trên các nguyên tử này càng lớn thì khả năng các phân tử chất ức chế hấp thụ trên bề mặt kim loại thông qua loại phản ứng kiểu cho-nhận càng cao.

3 Kết quả và thảo luận

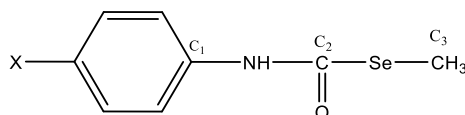
3.1 Ảnh hưởng của nhóm thế đến thông số cấu trúc hình học của các dẫn xuất selenocarbamate

Cấu trúc hình học bền của Se-methyl-N-phenylselenocarbamate (HM) được tối ưu hóa ở mức tính toán lý thuyết B3LYP/6-31G(d) được trình bày ở **Hình 1**.



Hình 1. Cấu trúc hình học của Se-methyl-N-phenylselenocarbamate (HM)

Công thức tổng quát của các selenocarbamate có thể quan sát ở **Hình 2** cùng với cách đánh số thứ tự của các nguyên tử cacbon để thuận lợi cho việc mô tả các liên kết.



Hình 2. Công thức tổng quát của các dẫn xuất selenocarbamate (X= H, F, Cl, CH₃, OCH₃, OH, NH₂, CF₃, CN, và NO₂).

Dựa trên cấu trúc phân tử đã tối ưu hóa bằng phương pháp B3LYP/6-31G(d), độ dài liên kết và góc liên kết đặc trưng của các dẫn xuất được trình bày ở **Bảng 1**.

Bảng 1. Một số thông số cấu trúc của các dẫn xuất selenocarbamate theo phương pháp B3LYP/6-31G(d)

Thông số cấu trúc	H-M	F-M	Cl-M	CH ₃ -M	CH ₃ O-M	NH ₂ -M	(CH ₃) ₂ N-M	CF ₃ -M	CN-M	NO ₂ -M
Độ dài liên kết (Å)										
C ₁ -N	1,415 (0,000)	1,415 (0,000)	1,412 (-0,003)	1,415 (0,000)	1,417 (0,002)	1,419 (0,004)	1,418 (0,003)	1,409 (-0,006)	1,406 (-0,009)	1,404 (-0,011)
N-H	1,012 (0,000)	1,012 (0,000)	1,012 (0,000)	1,012 (0,000)	1,012 (0,000)	1,012 (0,000)	1,012 (0,000)	1,012 (0,000)	1,012 (0,000)	1,013 (0,001)
C ₂ =O	1,214 (0,000)	1,214 (0,000)	1,214 (0,000)	1,214 (0,000)	1,215 (0,001)	1,215 (0,001)	1,215 (0,001)	1,213 (-0,001)	1,213 (-0,001)	1,212 (-0,002)
N-C ₂	1,367 (0,000)	1,367 (0,000)	1,369 (0,002)	1,366 (-0,001)	1,364 (-0,003)	1,362 (-0,005)	1,362 (-0,005)	1,371 (0,004)	1,374 (0,007)	1,376 (0,009)
C ₂ -Se	1,974 (0,000)	1,972 (-0,002)	1,970 (-0,004)	1,975 (0,001)	1,976 (0,002)	1,978 (0,004)	1,979 (0,005)	1,968 (-0,006)	1,965 (-0,009)	1,963 (-0,011)
Se-C ₃	1,962 (0,000)	1,962 (0,000)	1,962 (0,000)	1,962 (0,000)	1,962 (0,000)	1,962 (0,000)	1,962 (0,000)	1,963 (0,001)	1,963 (0,001)	1,963 (0,001)
Góc liên kết (°)										
C ₂ SeC ₃	95,8 (0,0)	95,8 (0,0)	95,9 (0,1)	95,8 (0,0)	95,7 (-0,1)	95,7 (-0,1)	95,7 (-0,1)	95,9 (0,1)	95,9 (0,1)	96,0 (0,2)

() số liệu về sự thay đổi thông số cấu trúc của các dẫn xuất so với chất ban đầu H-M

Về độ dài liên kết, các nhóm thế đẩy điện tử mạnh như OCH₃, NH₂ và N(CH₃)₂ làm cho độ dài liên kết N-C₁, liên kết Se-C₂ có xu hướng dài ra trong khi liên kết N-C₂ ngắn lại. Ngược lại, các nhóm thế hút điện tử làm giảm liên kết N-C₁ và liên kết Se-C₂. Ảnh hưởng của F và Cl đến thông số cấu trúc không đáng kể ngoại trừ đối với chiều dài liên kết C₂-Se. Số liệu về sự thay đổi của thông số cấu trúc theo nhóm thế được viết trong dấu ngoặc đơn của **Bảng 1**. Cụ thể theo giá trị độ dài của các liên kết N-C₁ của các dẫn xuất chứa nhóm đẩy electron chênh lệch với

các dẫn xuất chứa nhóm hút electron từ 0,002 Å - 0,015 Å, giá trị độ dài của liên kết N-C₂ thay đổi trong khoảng 0,002 Å - 0,014 Å, còn đối với độ dài liên kết C₂-Se thay đổi trong khoảng 0,002 Å đến 0,016 Å. Các độ dài liên kết N-H, C₂=O, Se-C₃ và góc liên kết ∠C₂SeC₃ hầu như thay đổi không đáng kể theo các nhóm thế tại vị trí para của vòng benzene.

3.2 Đánh giá khả năng ức chế ăn mòn theo các thông số nhiệt động của các dẫn xuất selenocarbamate trong pha khí

Trước hết, E_{HOMO} là một thông số quan trọng để đánh giá khả năng ức chế ăn mòn. Một phân tử có giá trị E_{HOMO} càng lớn, phân tử đó càng dễ cho điện tử. Theo **Bảng 2**, CH₃-M là chất dễ cho điện tử nhất với giá trị E_{HOMO} theo phương pháp B3LYP/6-31G(d) là -5,86 eV. Trong khi đó NO₂-M là chất khó cho điện tử nhất với giá trị E_{HOMO} là -6,60 eV. Chiều giảm dần giá trị E_{HOMO} của các dẫn xuất selenocarbamate khi tính bằng phương pháp B3LYP/6-31G(d) được xếp theo thứ tự: CH₃-M > (CH₃)₂N-M > NH₂-M > CH₃O-M > H-M > Cl-M > F-M > CN-M > CF₃-M > NO₂-M.

Bảng 2. Các thông số hóa lượng tử tính trong pha khí của các dẫn xuất selenocarbamate theo phương pháp B3LYP/6-31G(d) (đơn vị eV)

KÍ HIỆU PHÂN TỬ	E _{HOMO}	E _{LUMO}	ΔE _{L-H}	IE	EA	χ	μ	η	S	ΔN
H-M	-6,04	-0,73	5,31	6,04	0,73	3,38	-3,38	2,66	0,38	0,68
Cl-M	-6,07	-0,71	5,36	6,07	0,71	3,39	-3,39	2,68	0,37	0,67
F-M	-5,95	-0,44	5,51	5,95	0,44	3,20	-3,20	2,75	0,36	0,69
CH ₃ -M	-5,86	-0,65	5,21	5,86	0,65	3,25	-3,25	2,61	0,38	0,72
CH ₃ O-M	-5,90	-0,43	5,48	5,90	0,43	3,16	-3,16	2,74	0,37	0,70
NH ₂ -M	-5,88	-0,37	5,51	5,88	0,37	3,12	-3,12	2,75	0,36	0,70
(CH ₃) ₂ N-M	-5,86	-0,36	5,50	5,86	0,36	3,11	-3,11	2,75	0,36	0,71
CF ₃ -M	-6,23	-0,86	5,38	6,23	0,86	3,54	-3,54	2,69	0,37	0,64
CN-M	-6,43	-1,36	5,06	6,43	1,36	3,89	-3,89	2,53	0,39	0,61
NO ₂ -M	-6,60	-2,67	3,93	6,60	2,67	4,64	-4,64	1,96	0,51	0,60

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} cho biết năng lượng của orbital không bị chiếm chỗ thấp nhất. Giá trị E_{LUMO} càng bé, phân tử càng dễ nhận điện tử. NO_2-M là chất dễ nhận điện tử nhất trong số các dẫn xuất selenocarbamate được nghiên cứu với giá trị E_{LUMO} được tính theo phương pháp B3LYP/6-31G(d) trong pha khí -2,67 eV. Dựa vào E_{LUMO} , khả năng ức chế của các chất ăn mòn giảm theo chiều như sau: $NO_2-M > CN-M > CF_3-M > H-M > Cl-M > CH_3-M > F-M > CH_3O-M > NH_2-M > (CH_3)_2N-M$ với B3LYP/6-31G(d).

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 ΔE_{L-H} và η thấp, đồng thời giá trị S cao. Dựa vào số liệu về ΔE_{L-H} , η và S trong **Bảng 2**, NO_2-M là hợp chất dễ bị phân cực nhất với $\Delta E_{L-H} = 3,93$ eV, $\eta = 1,96$ và $S = 0,51$ trong pha khí tính bằng phương pháp B3LYP/6-31G(d). Khả năng ức chế ăn mòn kim loại của 10 dẫn xuất nghiên cứu dựa vào 3 thông số này trong pha khí được sắp xếp theo chiều giảm dần như sau: $NO_2-M > CN-M > CH_3-M > H-M > Cl-M > CF_3-M > CH_3O-M > (CH_3)_2N-M > NH_2-M > F-M$ theo B3LYP/6-31G(d).

Ái lực điện tử tuyệt đối (χ) và độ cứng phân tử (η) là hai giá trị được sử dụng để xác định tỷ lệ điện tử trao đổi (ΔN) giữa hai chất với nhau. Hợp chất với giá trị χ và độ cứng phân tử càng thấp là hợp chất có khả năng trao đổi điện tử tuyệt đối mạnh đối với bề mặt kim loại. Trong các dẫn xuất selenocarbamate, các dẫn xuất chứa nhóm thế hút điện tử là các dẫn xuất có độ cứng phân tử thấp. Tuy nhiên, sự có mặt của các nhóm thế hút điện tử làm cho χ của các phân tử này có giá trị cao hơn nhiều so với các nhóm thế đẩy điện tử. Kết quả là, tỷ lệ trao đổi điện tử giữa các dẫn xuất chứa nhóm thế hút điện tử có giá trị thấp (như CF_3-M , $CN-M$, NO_2-M). Ngược lại, các dẫn xuất chứa các nhóm thế đẩy điện tử có χ rất thấp, do đó chúng dễ cho điện tử vào bề mặt kim loại (như CH_3-M , $(CH_3)_2N-M$, $NH_2-M...$). Kết quả tính toán cho thấy CH_3-M là chất có tỉ lệ điện tử trao đổi với kim loại là lớn nhất.

Nhìn chung, các nhóm đẩy electron làm cho các dẫn xuất selenocarbamate dễ cho điện tử nhưng lại khiến các phân tử này khó nhận điện tử từ chất khác. Đó cũng là lí do vì sao chiều sắp xếp theo các giá trị E_{HOMO} và E_{LUMO} ngược nhau.

Bảng 3. Mật độ điện tích Mulliken ở nguyên tố Se của các dẫn xuất selenocarbamate theo phương pháp B3LYP/6-31G(d)

	H	F	Cl	CH ₃	OCH ₃	NH ₂	N(CH ₃) ₂	CF ₃	CN	NO ₂
Mulliken ở Se	-0,065	-0,063	-0,058	-0,068	-0,071	-0,074	-0,076	-0,054	-0,047	-0,044

Khả năng liên kết của phân tử với bề mặt kim loại còn phụ thuộc vào điện tích của nguyên tử trong phân tử chất ức chế ăn mòn. Việc sử dụng phân tích mật độ điện tích Mulliken để ước lượng các trung tâm hấp thụ của chất ức chế đã được báo cáo rộng rãi và hầu hết được sử dụng để tính toán sự phân bố điện tích trên toàn bộ cấu trúc của phân tử [7], [13]. Ở đây, nguyên tố Se được chọn làm trung tâm hấp thụ của chất ức chế. Việc thay đổi các nhóm thế đã ảnh hưởng đến cấu trúc của cả phân tử. Kết quả **Bảng 3** cho thấy rằng, các nhóm hút điện tử làm mật độ điện tử trên nguyên tử Se giảm xuống, các nhóm đẩy điện tử làm mật độ điện tử trên nguyên tử Se tăng lên. Chính vì vậy mật độ điện tử trên nguyên tử Se ở các dẫn xuất có nhóm đẩy điện tử cao nhất với các giá trị -0,076 (ở M-N(CH₃)₂). Điều này giúp cho các dẫn xuất với các nhóm thế đẩy điện tử có khả năng ức chế ăn mòn kim loại tốt hơn các nhóm thế hút điện tử.

Mặc khác, giải thích về cơ chế hoạt động của các chất ức chế ăn mòn kim loại, theo Sanyal [19], chất ức chế khi hấp phụ lên bề mặt kim loại có khả năng nhường cặp điện tử tự do hoặc các điện tử π trong hệ liên hợp của mình vào các orbital d trống của kim loại để hình thành nên các liên kết phối trí. Các liên kết này giúp cho sự hấp phụ phân tử chất ức chế lên bề mặt kim loại xảy ra tốt hơn. Các chất ức chế hình thành nên một lớp màng che phủ, ngăn không cho kim loại tương tác với các tác nhân oxi hóa của môi trường. Điều này có nghĩa các chất ức chế hoạt động như một bazơ Lewis [14]. 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. Do đó CH₃-M được đánh giá là chất ức chế ăn mòn tốt nhất trong các dẫn xuất selenocarbamate trong pha khí.

4 Kết luận

Việc nghiên cứu bằng phương pháp B3LYP với bộ hàm cơ sở là 6-31G(d) cho thấy rằng nhóm thế đã ảnh hưởng đến cấu trúc và khả năng ức chế ăn mòn kim loại của các phân tử hợp chất hữu cơ. Các thông số lượng tử liên quan đến hoạt động ức chế của các dẫn xuất selenocarbamate đã được tính toán và so sánh. Kết quả cho thấy các nhóm đẩy điện tử làm các dẫn xuất selenocarbamate có khả năng ức chế kim loại tốt hơn các nhóm hút điện tử. Se-

methyl-N-(4-methylphenyl)selenocarbamate (CH₃-M) được chọn làm chất có khả năng ức chế kim loại tốt nhất trong các dẫn xuất đã nghiên cứu. Ngoài ra, nghiên cứu này sẽ định hướng cho việc tiếp tục nghiên cứu các chất ức chế ăn mòn tốt trong các môi trường khác nhau.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.06-2016.03 (3/2017/104/HĐTN).

Tài liệu tham khảo

1. A.A. Al-Suhybani A.M. Al-Mayouf, A.K. Al-Ameery, (1998), Corrosion inhibition of 304SS in sulfuric acid solutions by 2 methyl benzoazole derivatives, *Desalination*, 116 25-33.
2. A. A. Al-Amiery, et al., (2014), New coumarin derivative as an eco-friendly inhibitor of corrosion of mild steel in Acid medium, *Molecules*, 20 (1), 366-83.
3. Ahmed Kadhum Al-Amiery, Abdul Alobaidy, Abdul Hameed Mohamad, Abu Hoon, Pua, (2014), Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl, *Materials*, 7 (2), 662-672.
4. Axel D. Becke, (1996), Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing, *J. Chem. Phys.*, 104 (3)
5. Axel D. Becke, (1993), Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys*, 98 5648.
6. Frisch \AA ., et al. (2009), GaussView 5 Reference.
7. Gökhan Gece and Semra Bilgiç, (2009), Quantum chemical study of some cyclic nitrogen compounds as corrosion inhibitors of steel in NaCl media, *Corrosion Science* 51, 1876–1878.
8. N.O. Obi-Egbedi I. B. Obota, (2009), HSAB descriptors of thiadiazole derivatives calculated by DFT: possible relationship as mild steel corrosion inhibitors, *Der Pharma Chemica*, 1 (1), 106-123.
9. I.B. Obot and N.O. Obi-Egbedi, (2010), Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors, *Corrosion Science*, 52 657–660.
10. J. F. Janak, (1978), Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon_i$ in density-functional theory, *Physical Review B*, 18 (12), 7165-7168.
11. Kalaiselvi Kathirvel, Brindha Thirumalairaj, and Mallika Jaganathan, (2014), Quantum Chemical Studies on the Corrosion Inhibition of Mild Steel by Piperidin-4-One Derivatives in 1 M H₃PO₄ *Open Journal of Metal*, 04 (04), 73-85.
12. E. McCafferty, (2010), Corrosion Inhibitors, 357-402.
13. I.B. Obot N.O. Obi-Egbedi, M.I. El-Khaiary, S.A. Umoren and E.E. Ebenso, (2011), Computational Simulation and Statistical Analysis on the Relationship Between Corrosion Inhibition Efficiency and Molecular Structure of Some Phenanthroline Derivatives on Mild Steel Surface, *Int. J. Electrochem. Sci*, 6 5649 - 5675.

14. I. B. Obot, et al., (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*, 80 82-90.
15. Ralph G. Pearson, (1988), Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorganic Chemistry*, 27 (4), 734-740.
16. Ralph G. Pearson, (1987), Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases, *Journal of Chemical Education*, 64 (7), 561.
17. C.A. Loto R.T. Loto, A.P.I. Popoola, (2012), Corrosion inhibitor of thiourea and thiazole derivatives, *J. Mater. Environ. Sci.*, 3 (5), 885-894.
18. Ramachandran K.I., Deepa G., and Namboori K., (2008), *Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
19. B. Sanyal, (1981), Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments – A review, *Progress in Organic Coatings*, 9 (2), 165-236.

A COMPUTATIONAL STUDY OF PARA SUBSTITUENT EFFECTS ON CORROSION INHIBITOR ABILITY OF SELENOCARBAMATES

Đinh Quý Hương^{1*}, Trần Duong¹, Phạm Cam Nam²

¹ Department of Chemistry, University of Education, Hue University

² Department of Chemistry, Faculty of Chemical Engineering, Danang University

Abstract: A theoretical study of structures and thermochemical properties of Se-methyl-N-phenylselenocarbamate (HM) and nine derivatives, used as corrosion inhibitors in the gas phase was undertaken using Density Functional Theory (DFT) at the B3LYP/6-31G(d) method. Electronic parameters relevant to their inhibition activity such as E_{HOMO} , E_{LUMO} , Energy gap ($\Delta E_{\text{L-H}}$), hardness (η), softness (S), the absolute electronegativity (χ), the fraction of electrons transferred from the inhibitor molecule to the metallic atom (ΔN) and Mulliken population analysis were computed and discussed. The results revealed that Se-methyl-N-(4-methylphenyl)selenocarbamate ($\text{CH}_3\text{-M}$) is the best corrosion inhibitor among nine selenocarbamate derivatives. In addition, computational study also shows that substituents effect geometric parameters of molecular such as bond lengths, bond angles...

Keywords: corrosion inhibitor, selenocarbamate, Density Functional Theory, computational study