

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT VÀ KHẢ NĂNG ỨNG CHẾ ẮN MÒN Fe (110) CỦA PYRAZINE VÀ DẪN XUẤT BẰNG TÍNH TOÁN HÓA LƯỢNG TỬ

Nguyễn Thị Hà Giang¹, Huỳnh Thị Phương Loan¹, Phan Tứ Quý², Nguyễn Thị Ái Nhung^{1,*}

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

²Khoa Tự nhiên và Công nghệ, Trường Đại học Tây Nguyên

*Email: ntanhung@hueuni.edu.vn

Ngày nhận bài: 9/9/2020; ngày hoàn thành phản biện: 22/9/2020; ngày duyệt đăng: 02/10/2020

TÓM TẮT

Cấu trúc, tính chất và khả năng ứng chế ăn mòn Fe (110) của hợp chất pyrazine (**PY**) và các dẫn xuất 2-(2-oxohydrazinyl)pyrazine (**OHPY**), 2-isopropyl-3-methoxypyrazine (**IPPY**), và 2-isobutyl-3-methoxypyrazine (**IBPY**) được nghiên cứu bằng tính toán hóa lượng tử. Cấu trúc tối ưu của các hợp chất nghiên cứu cho thấy không có sự khác biệt nhiều về độ dài và góc của các liên kết trong các phân tử **PY**, **OHPY**, **IPPY** và **IBPY**. Phân tích orbital liên kết tự nhiên khẳng định các dẫn xuất pyrazine đồng thời có khả năng cho các electron vào orbital trống của kim loại và có khả năng nhận electron tự do từ kim loại và chúng là các chất tiềm năng trong ứng chế ăn mòn kim loại. Kết quả mô phỏng Monte Carlo cho thấy năng lượng hấp phụ cao giữa tương tác của chất ứng chế và mặt Fe (110). Hợp chất **PY** và các dẫn xuất **OHPY**, **IPPY**, **IBPY** được khảo sát đều được hấp thụ song song định hướng trên bề mặt Fe (110) chứng tỏ có khả năng ứng chế ăn mòn kim loại tốt.

Từ khóa: pyrazine, ứng chế ăn mòn, lý thuyết phiếm hàm mật độ, mô phỏng Monte Carlo.

1. MỞ ĐẦU

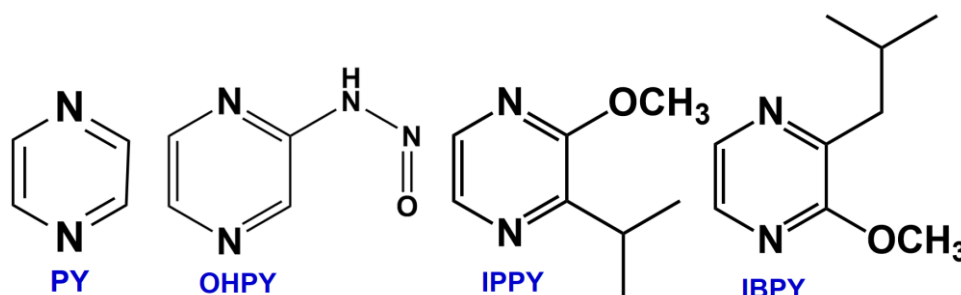
Trước đây, đã có rất nhiều các nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm về hợp chất pyrazine và dẫn xuất [1, 2]. Với cấu trúc khá đặc biệt, hợp chất này đã mở ra những nghiên cứu rất thú vị cho các tính toán bằng thực nghiệm cũng như lý thuyết [2]. Cấu trúc phân tử pyrazine đã được nghiên cứu sử dụng phương pháp nhiễu xạ điện tử pha khí [3] và phân tích X-ray [4]. Năm 1964, Califano và cộng sự đã báo cáo quang phổ dao động của pyrazine [5]. Một điều quan trọng là những công bố gần đây cho thấy các hợp chất pyrazine và dẫn xuất có ứng dụng trên nhiều lĩnh vực đặc biệt là trong

công nghệ sơn phủ, chống ăn mòn kim loại và ứng dụng trong nghiên cứu về dược phẩm [6-8].

Thực tế, công nghệ sơn phủ lên bề mặt kim loại để ức chế ăn mòn thường phải phủ nhiều lớp, đồng thời quá trình xử lý bề mặt trước khi sơn phủ bằng phương pháp photphat hóa lại phải diễn ra trong nhiều giai đoạn và đòi hỏi sự có mặt của một số hợp chất độc hại như CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} trong môi trường nước dẫn đến nhiều lo ngại cho vấn đề xử lý nước thải công nghiệp [9, 10]. Tuy nhiên, các nghiên cứu gần đây cho thấy pyrazine và các dẫn xuất của nó như 2-methylpyrazine, 2-aminopyrazine, 2-amino-5-brompyrazine là những chất hữu cơ không độc hại [10, 11] đã được đề nghị làm lớp phủ chống ăn mòn trên bề mặt thép [2, 6]. Ngoài ra, Hadi Behzadi và cộng sự đã nghiên cứu lý thuyết về các dẫn xuất pyrazine trong quá trình ức chế ăn mòn kim loại [6]. Nhóm tác giả tính toán bốn loại tương tác giữa sắt và các phân tử pyrazine là Fe- π , Fe-N₁, Fe-N₄ và Fe-NH₂. Năm 2015, nghiên cứu về khả năng chống ung thư của pyrazine và các dẫn xuất được đề xuất bởi Peng-Hui Li và các cộng sự chỉ ra rằng một số chất ức chế topoisomerase II (Topo II) có hiệu quả trong quá trình phát triển của tác nhân chống ung thư [7]. Năm 2018, Kang Fang và cộng sự đã tổng hợp 26 dẫn xuất hederagenin (He)-pyrazine, nghiên cứu nêu bật tầm quan trọng của các dẫn xuất He-pyrazine trong việc khám phá và phát triển thuốc chống khối u mới [12]. Sau đó, Lakshmaiah Gingipalli và cộng sự tổng hợp được một loạt các dẫn xuất thế 2, 6 của pyrazine có tiềm năng đóng vai trò là chất ức chế cả hai hợp chất protein gây ung thư là kinase CK2 và PIM kinase [13].

Bảng 1. Tên IUPAC, công thức phân tử và khối lượng mol của pyrazine và các dẫn xuất

Chất nghiên cứu	Công thức phân tử	Viết tắt	Khối lượng mol (g.mol ⁻¹)
pyrazine	C ₄ H ₄ N ₂	PY	80,1
2-(2-oxohydrazinyl)pyrazine	C ₄ H ₄ N ₄ O	OHPY	124,1
2-isopropyl-3-methoxypyrazine	C ₈ H ₁₂ N ₂ O	IPPY	152,2
2-isobutyl-3-methoxypyrazine	C ₉ H ₁₄ N ₂ O	IBPY	166,2



Hình 1. Cấu trúc Lewis của PY và các dẫn xuất OHPY, IPPY, IBPY

Mặc dù trên thế giới đã có một số nghiên cứu về tính chất và cấu trúc của pyrazine và dẫn xuất [2, 6, 10, 11]. Tuy nhiên thực tế đòi hỏi cần có một nghiên cứu

khảo sát tính chất và cấu trúc của pyrazine và dẫn xuất một cách chi tiết và bài bản. Đặc biệt, tại Việt Nam chưa có nhiều công trình nghiên cứu tính toán về pyrazine và các dẫn xuất của nó. Vì thế, các đối tượng nghiên cứu của bài báo này sẽ được tính toán bằng những phương pháp lý thuyết hiện đại với sự hỗ trợ lý thuyết lượng tử. Trong khuôn khổ của bài báo này, chúng tôi trình bày mô hình nghiên cứu lý thuyết về cấu trúc, tính chất, và khả năng ức chế ăn mòn mặt Fe (110) của pyrazine (**PY**) và các dẫn xuất 2-(2-oxohydrazinyl)pyrazine (**OHPY**), 2-isopropyl-3-methoxypyrazine (**IPPY**), và 2-isobutyl-3-methoxypyrazine (**IBPY**) sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) và phương pháp mô phỏng Monte Carlo. Thật vậy, các hợp chất hữu cơ có chứa dị tố như **PY**, **OHPY**, **IPPY**, **IBPY** được biết đến là các chất ức chế ăn mòn hiệu quả [10, 11]. Đặc biệt, chúng là những chất ức chế axit tốt hiện nay bao gồm cả cấu trúc có hoặc không có proton [13]. Chúng tôi hy vọng những kết quả lý thuyết đạt được trong nghiên cứu này sẽ mở ra những hướng nghiên cứu mới trong tính toán lượng tử cũng như mang lại những đóng góp hữu ích cho các nghiên cứu thực nghiệm trong tương lai.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Tính toán hóa lượng tử qua lý thuyết phiếm hàm mật độ

Các hợp chất nghiên cứu được tối ưu hình học bằng chương trình Gaussian 09 [14] kết hợp với Turbomole 6.0.1 [15], với gradient ở mức lý thuyết BP86/def2-TZVP [16]. Sử dụng phép gần đúng RI để tối ưu cấu trúc bằng các tập cơ sở tương ứng. Các cấu trúc được tối ưu theo tiêu chuẩn của Gaussian. Tiêu chuẩn hội tụ cho năng lượng trường tự hợp (SCF) được đặt là 10^{-8} a.u và sử dụng mạng lưới biến đổi tích hợp "m4". Tất cả các cấu trúc được xác định tại điểm có năng lượng thấp nhất trên bề mặt thế năng (PES). Bản chất của điểm dừng trên PES được xác định bằng cách tính tần số ở cực tiểu năng lượng với cùng mức tính toán BP86/def2-TZVP. Năng lượng điểm đơn được tính toán cùng hàm với tối ưu hóa hình học tại mức BP86 nhưng sử dụng tập cơ sở lớn hơn def2-TZVPP [17] và hiệu ứng thế năng tương tác lõi (ECPs) [18] cho các nguyên tử C, O, N được tính bằng Gaussian 09 [14], lấy từ tọa độ của tối ưu hóa hình học tại mức lý thuyết BP86/def2-TZVP [16].

Khảo sát tính chất ức chế ăn mòn của pyrazine và các dẫn xuất thông qua tính toán năng lượng điểm không (ZPEs) thu được bằng phân tích tần số và tất cả các cực tiểu đặc trưng để có tần số bằng không. Các tính toán được thực hiện trong pha khí sử dụng chương trình Gaussian 09. Năng lượng của orbital phân tử cao nhất (E_{HOMO}) và orbital phân tử thấp nhất (E_{LUMO}) đã được tính toán cho từng phân tử chất ức chế.

Theo định lý DFT-Koopman [19], E_{HOMO} và E_{LUMO} cho phép xác định thế ion hóa (I) và ái lực điện tử (A) là $I = E_{\text{HOMO}}$ và $A = E_{\text{LUMO}}$. Đối với N- hệ thống electron có tổng

năng lượng điện tử (E) và thế năng ngoài $v(r)$, độ âm điện (χ) được định nghĩa là âm của thế năng (μ) [20, 21]:

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} \quad (1)$$

và độ cứng (η) [22] được định nghĩa là:

$$\eta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{v(r)} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 N}\right)_{v(r)} \quad (2)$$

Độ cứng và độ âm điện của các chất ức chế có thể được xấp xỉ bằng cơ sở của xấp xỉ sai phân hữu hạn như sau [23]:

$$\eta = \frac{1}{2}(I - A) \quad (3)$$

$$\chi = \frac{1}{2}(I + A) \quad (4)$$

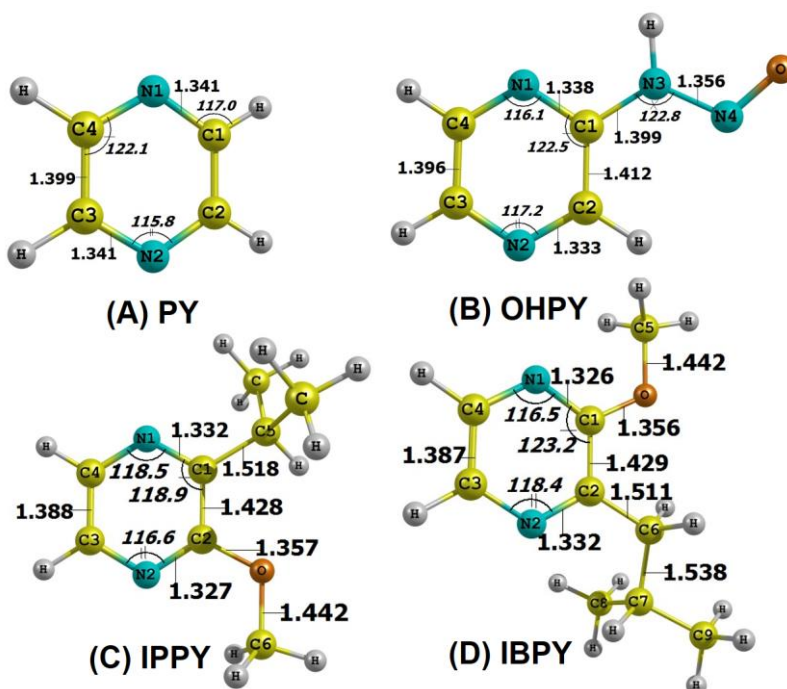
Độ mềm (S) được định nghĩa là nghịch đảo với độ cứng (η) [24]:

$$S = \frac{1}{\eta} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{v(r)} \quad (5)$$

2.2. Mô phỏng Monte Carlo của pyrazine và dẫn xuất ức chế Fe (110)

Sự tương tác giữa pyrazine và các dẫn xuất và bề mặt phẳng Fe (110) được thực hiện bằng cách sử dụng mô phỏng Monte Carlo. Mã định vị hấp phụ được thực hiện trong phần mềm Material Studio 8.0 của Biovia-Accelrys Inc. USA đã được sử dụng trong mô phỏng này. Mặt phẳng tinh thể Fe (110) ổn định nhất đã được sử dụng để mô phỏng bề mặt thép trong nghiên cứu này. Fe (110) bề mặt được cắt với độ dày 5 Å. Mặt phẳng bị cắt tiếp theo được phóng to thành một siêu tế bào (10×10). Sau đó, một phiên bản không có độ dày 30 Å đã được xây dựng phía trên mặt phẳng Fe (110) để đảm bảo rằng các tính toán không liên kết của các phân tử pyrazine và các dẫn xuất không tương tác với hình ảnh tuần hoàn của lớp dưới cùng của các nguyên tử trên bề mặt [25]. Trường lực COMPASS (điện thế phân tử được tối ưu hóa pha cô đặc cho các nghiên cứu mô phỏng nguyên tử) được sử dụng để mô phỏng tất cả các phân tử và hệ thống. Trong nghiên cứu này, pyrazine và các dẫn xuất được mô phỏng như các phân tử chất ức chế ăn mòn trên bề mặt Fe (110) để định vị các vị trí hấp phụ năng lượng thấp và bản chất của cấu hình hấp phụ [25-27].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 2. Cấu trúc tối ưu hóa pha khí của pyrazine và các dẫn xuất (A) PY, (B) OHPY, (C) IPPY và (D) IBPY ở mức lý thuyết BP86/def2-TZVP

Bảng 2. Độ dài liên kết (Å) và góc liên kết ($^{\circ}$) của các liên kết trong các phân tử PY, OHPY, IPPY và IBPY tính tại mức lý thuyết BP86/def2-TZVP

Thông số hình học	PY	OHPY	IPPY	IBPY
Độ dài liên kết				
C1-C2	1,399	1,412	1,428	1,429
C3-C4	1,399	1,396	1,388	1,387
C1-N1	1,341	1,338	1,332	1,326
C2-N2	1,341	1,333	1,327	1,332
Góc liên kết				
C1-N1-C4	-	116,1	118,5	116,5
C2-C1-N1	-	122,5	118,9	123,2
C2-N2-C3	115,8	117,2	116,6	118,4

Cấu trúc hình học tối ưu của các phân tử (A) PY, (B) OHPY, (C) IPPY và (D) IBPY được trình bày ở Hình 2 và Bảng 2 kèm với các giá trị chính về độ dài liên kết, góc liên kết. Trong các phân tử PY, OHPY, IPPY và IBPY độ dài liên kết C1-C2 của PY (1,399 Å) là nhỏ nhất. Kế tiếp, độ dài liên kết C3-C4 của PY (1,399 Å) lớn hơn OHPY (1,396 Å), IPPY (1,388 Å) và IBPY (1,387 Å). Tương tự, độ dài liên kết C1-N1 của PY (1,341 Å) cũng lớn hơn OHPY (1,338 Å), IPPY (1,332 Å) và IBPY (1,326 Å); và độ dài liên kết của C2-N2 của PY (1,341 Å) cũng lớn hơn OHPY (1,333 Å), IPPY (1,327 Å) và IBPY (1,332 Å). Điều này có thể giải thích là do PY không có các nhóm thế gây ảnh

hường đến vòng, trong khi các dẫn xuất của pyrazine lại chứa các nhóm thế $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ gây ảnh hưởng mạnh mẽ đến mật độ electron trong vòng. Tất cả các góc liên kết C-N-C đều trong khoảng 115,8 đến 118,5° và góc liên kết N-C-C là xấp xỉ khoảng 120°.

Mật độ phân bố electron đã được phân tích bằng phương pháp NBO. Năng lượng HOMO E_{HOMO} chỉ ra xu hướng cho electron của phân tử. Bên cạnh đó E_{LUMO} là khả năng nhận electron của phân tử mặt khác phân tử có E_{LUMO} thấp hơn thì có khả năng nhận electron cao hơn. Năng lượng vùng cấm $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ cho thấy phân tử hữu cơ có xu hướng phản ứng theo hướng đến bề mặt kim loại với hiệu quả ức chế tốt. Thế ion hóa (I) và ái lực electron (A) của phân tử chất ức chế được tính bằng cách áp dụng định lý Koopmans' [19] biểu thức liên hệ với HOMO và LUMO là: $I = -E_{\text{HOMO}}$ và $A = -E_{\text{LUMO}}$. Độ âm điện (χ), độ cứng (η), độ mềm (S) của phân tử được tính theo thế ion hóa và ái lực electron như các phương trình sau: $\chi = (I + A)/2$; $\eta = (I - A)/2$; và $S = 1/\eta$. Bảng 3 trình bày các thông số hóa lượng tử liên quan đến cấu trúc điện tử của phân tử **PY**, **OHPY**, **IPPY**, **IBPY**.

Bảng 3. Tính toán tính chất hóa lượng tử của **PY**, **OHPY**, **IPPY**, **IBPY** tại mức lý thuyết BP86/def2-TZVPP

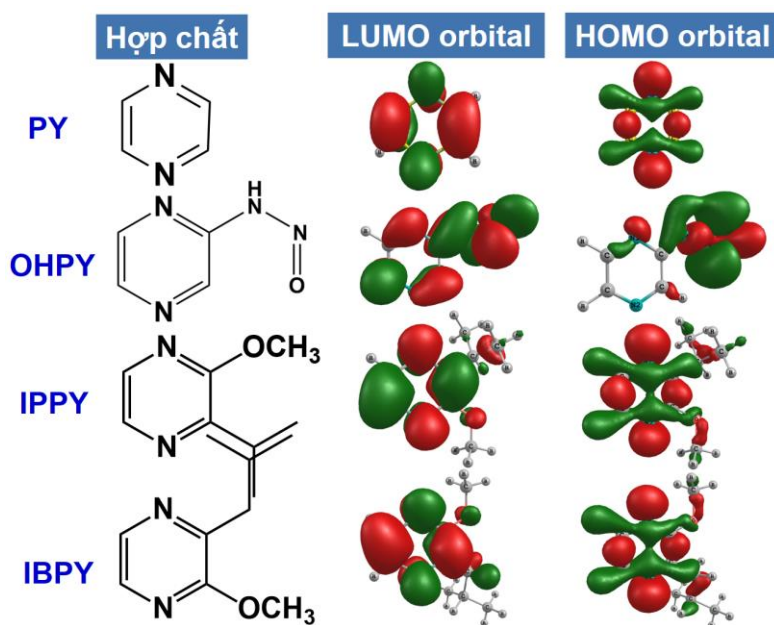
Thông số tính chất	PY	OHPY	IPPY	IBPY
E_{HOMO} (eV)	-7,070	-5,932	-5,851	-5,851
E_{LUMO} (eV)	-1,900	-3,429	-2,185	-2,177
ΔE (eV) = $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$	5,980	2,504	3,665	3,674
$I = -E_{\text{HOMO}}$	7,070	5,932	5,851	5,851
$A = -E_{\text{LUMO}}$	1,900	3,429	2,185	2,177
Độ âm điện (χ)	4,490	4,680	4,018	4,014
Độ cứng (η)	2,590	1,252	1,833	1,837
Độ mềm (S)	0,390	0,799	0,546	0,544

Giá trị E_{HOMO} của phân tử **OHPY**, **IPPY**, **IBPY** tương ứng là -5,932 eV; -5,851 eV; và -5,851 eV. Điều này có nghĩa là khả năng cho electron tăng theo thứ tự: **OHPY** < **IPPY** $\approx$ **IBPY** trong khi đó khả năng nhận electron (E_{LUMO}) của ba dẫn xuất pyrazine lại theo thứ tự: **OHPY** > **IPPY** > **IBPY**. Chính điều này dẫn đến năng lượng vùng cấm $E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ giảm dần theo chiều **PY** > **IBPY** > **IPPY** > **OHPY**. Bảng 3 cũng cho thấy các giá trị I , χ và η . Cụ thể giá trị thế ion hóa (I) là **OHPY** (5,932 eV) > **IPPY** (5,851 eV) = **IBPY** (5,851 eV), trong khi đó độ âm điện (χ) có giá trị lớn nhất là **PY** (4,490 eV) và giá trị độ cứng (η) của **PY** (2,590 eV) là lớn nhất và nhỏ nhất là **OHPY** (1,252 eV).

Các chất ức chế với giá trị độ mềm (S) dự kiến, sẽ cho hiệu quả ức chế cao nhất [26]. Trong nghiên cứu chất ức chế ăn mòn và khả năng liên kết với bề mặt kim loại, các chất ức chế thường được xem là một bazơ mềm và bề mặt kim loại là một axit mềm. Các giá trị S trong Bảng 3 cho ta thấy độ mềm tăng dần theo chiều **IBPY** (0,544) < **IPPY** (0,546) < **OHPY** (0,799). Như vậy độ mềm (S) của **OHPY** là lớn nhất, phù hợp với

hiệu quả ức chế cao nhất so với các phân tử được xét ở Bảng 3, do đó nó có tiềm năng ức chế ăn mòn hiệu quả nhất trong các hợp chất được nghiên cứu.

Các phân tử trong nghiên cứu này được mô phỏng theo liên kết orbital phân tử và phân tích năng lượng orbital bằng cách sử dụng phương pháp NBO (Hình 3). Cụ thể, mật độ điện tử trong các orbital HOMO và LUMO của tất cả các phân tử đều được phân bố trên toàn bộ diện tích của mỗi phân tử, điều này là do mật độ đám mây electron π . Cụ thể, trong phân tử **OHPY**, **IPPY**, **IBPY** mật độ HOMO chủ yếu phân bố trên các vòng pyrazine. Trong khi đó, về mật độ electron ở HOMO thì của **OHPY** lớn hơn so với **PY**, **IPPY** và **IBPY**. Điều này là do ảnh hưởng từ nhóm thế $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_3$ vào vòng pyrazine. Từ đây cho thấy ba dẫn xuất của pyrazine có khả năng cho các electron vào orbital trống của kim loại và cũng có khả năng nhận electron tự do từ kim loại, do đó ba dẫn xuất của pyrazine có thể được coi là các chất có khả năng ức chế ăn mòn tốt.



Hình 3. Mật độ phân bố orbital phân tử HOMO và LUMO của **PY**, **OHPY**, **IPPY** và **IBPY** tại mức lý thuyết BP86/def2-TZVPP//BP86/def2-TZVP

Các thông số năng lượng bao gồm tổng năng lượng của chất nền – chất hấp phụ, được định nghĩa là tổng năng lượng của các thành phần chất hấp phụ, năng lượng hấp phụ cứng (Rigid adsorption energy) và năng lượng biến dạng thu được từ mô phỏng Monte Carlo cho **PY**, **OHPY**, **IPPY** và **IBPY** được liệt kê trong Bảng 4. Năng lượng cơ chất (tức là Fe (110) bề mặt) được coi là không. Năng lượng hấp phụ cho biết năng lượng giải phóng (hoặc thu vào) khi thành phần chất hấp phụ lỏng được hấp phụ trên bề mặt [25]. Năng lượng hấp phụ là tổng của năng lượng hấp phụ cứng và năng lượng biến dạng cho thành phần chất hấp phụ. Năng lượng hấp phụ cứng cho biết năng lượng giải phóng (hoặc thu vào) khi thành phần hấp phụ không liên kết đã được

hấp phụ trên chất nền. Năng lượng biến dạng cho biết năng lượng giải phóng khi thành phần chất hấp phụ bị hấp phụ đã giãn ra trên bề mặt chất nền [25, 27].

Bảng 4. Năng lượng tương tác, hấp phụ và liên kết từ đầu ra và bộ mô tả được tính toán bằng mô phỏng Monte Carlo để hấp phụ **PY**, **OHPY**, **IPPY** và **IBPY** trên bề mặt Fe (110) trong pha khí. Năng lượng tính bằng kcal.mol⁻¹

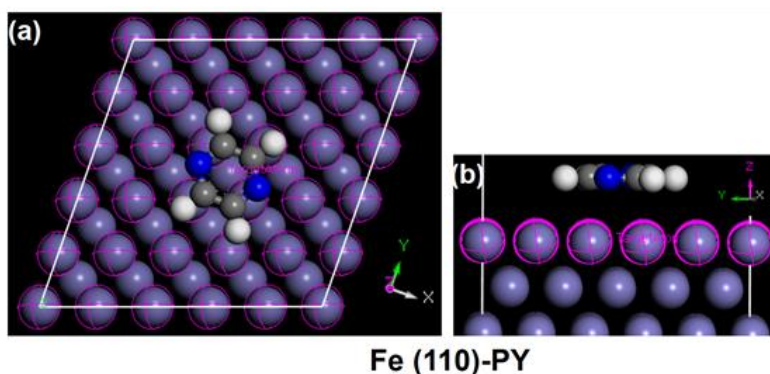
Hệ nghiên cứu	Tổng năng lượng	Năng lượng hấp phụ	Năng lượng hấp phụ cứng	Năng lượng biến dạng
Fe (110) - PY	-1,196	-47,552	-47,776	0,224
Fe (110) - OHPY	-48,659	-67,615	-68,622	1,007
Fe (110) - IPPY	-26,655	-87,633	-89,274	1,642
Fe (110) - IBPY	-51,041	-96,648	-99,629	2,982

Từ kết quả ở Bảng 4 nhận thấy giá trị tổng năng lượng của hệ **Fe (110)-PY**, **Fe (110)-OHPY**, **Fe (110)-IPPY** và **Fe (110)-IBPY** nằm trong khoảng -1,196 đến -51,041 kcal.mol⁻¹. Trong đó tổng năng lượng của hệ **Fe (110)-PY** (-1,196 kcal.mol⁻¹) là thấp nhất, kế tiếp là tổng năng lượng của hệ **Fe (110)-IPPY** (-26,655 kcal.mol⁻¹) và chênh lệch khá lớn với tổng năng lượng của hệ **Fe (110)-PY**. Tổng năng lượng của hệ **Fe (110)-IPPY**, **Fe (110)-OHPY**, **Fe (110)-IBPY** lần lượt là -26,655 kcal.mol⁻¹, -48,659 kcal.mol⁻¹, và -51,041 kcal.mol⁻¹ và biến đổi theo thứ tự **Fe (110)-IPPY > Fe (110)-OHPY > Fe (110)-IBPY**.

Giá trị năng lượng hấp phụ cứng nằm trong khoảng -47,776 đến -99,629 kcal.mol⁻¹. Trong đó năng lượng hấp phụ cứng của **Fe (110)-PY** (-47,776 kcal.mol⁻¹) là thấp nhất. Năng lượng hấp phụ cứng của **Fe (110)-OHPY** (-68,622 kcal.mol⁻¹) chênh lệch nhiều so với năng lượng hấp phụ cứng của **Fe (110)-PY**. Năng lượng hấp phụ cứng của **Fe (110)-IPPY** (-89,274 kcal.mol⁻¹) và **Fe (110)-IBPY** (-99,629 kcal.mol⁻¹) cao hơn hẳn so với các hệ còn lại. Năng lượng hấp phụ cứng của **Fe (110)-IBPY** (-99,629 kcal.mol⁻¹) gần gấp đôi so với **Fe (110)-PY** (-47,776 kcal.mol⁻¹). Giá trị năng lượng biến dạng nằm trong khoảng 0,224-2,982 kcal.mol⁻¹. Trong đó năng lượng biến dạng của **Fe (110)-PY** (0,224 kcal.mol⁻¹) là nhỏ nhất và của **Fe (110)-IBPY** (2,982 kcal.mol⁻¹) là lớn nhất. Giá trị năng lượng hấp phụ nằm trong khoảng -47,552 đến -96,648 kcal.mol⁻¹. Năng lượng hấp phụ cũng như năng lượng hấp phụ cứng của mỗi hệ là xấp xỉ nhau và biến đổi tương đồng với nhau. Cụ thể năng lượng hấp phụ của **Fe (110)-PY** (-47,552 kcal.mol⁻¹) là thấp nhất, năng lượng hấp phụ của **Fe (110)-IBPY** (-96,648 kcal.mol⁻¹) là lớn nhất và gần gấp đôi so với **Fe (110)-PY** (-47,552 kcal.mol⁻¹). Năng lượng hấp phụ của **PY** và ba dẫn xuất của nó được khảo sát theo thứ tự: **IBPY > IPPY > OHPY > PY**. Thứ tự này tương tự với kết quả thu được bằng các tính toán hóa học lượng tử.

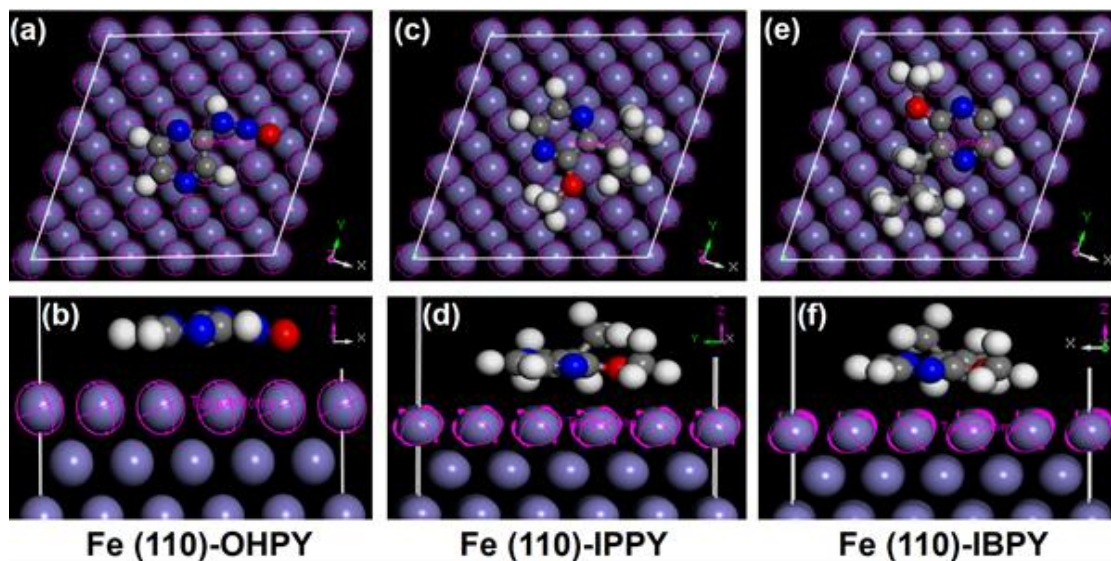
Giá trị năng lượng hấp phụ âm cao hơn cho thấy sự tương tác ổn định hơn và mạnh hơn giữa kim loại và một phân tử chất ức chế còn năng lượng hấp phụ âm cao nhất cho biết hệ thống ổn định nhất và mạnh hơn sự hấp phụ [26, 27]. Từ phân tích trên cho thấy **IBPY** thể hiện sự tương tác mạnh nhất và ổn định nhất với bề mặt Fe

(110). Khả năng tương tác và tính ổn định của **PY**, **OHPY**, **IPPY** yếu hơn **IBPY** và theo tuân theo trật tự **IBPY** > **OHPY** > **PY**. Từ kết quả này cho thấy trong 3 dẫn xuất của pyrazine (**IBPY**, **IPPY**, **OHPY**) thì 2 dẫn xuất **IBPY**, **OHPY** đều có tính ức chế tốt Fe (110). Tất cả các phân tử được mô phỏng hấp phụ hoàn toàn song song trên Fe (110), giúp tăng cường độ phủ bề mặt khi nó tương tác với bề mặt thép được đưa ra trong Hình 4 và Hình 5.



Hình 4. Các cấu hình hấp phụ cân bằng của chất ức chế **PY** (a) và (b) trên bề mặt Fe (110) thu được bằng mô phỏng Monte Carlo trong pha khí.

Trái: nhìn từ trên xuống; bên phải: hình chiếu bên



Hình 5. Hình chiếu từ trên xuống của cấu hình hấp phụ cân bằng của chất ức chế: **OHPY** (a) và (d); **IPPY** (c) và (d); **IBPY** (e) và (f) trên bề mặt Fe (110) thu được bằng mô phỏng Monte Carlo trong pha khí

4. KẾT LUẬN

Kết quả tối ưu hình học của các hợp chất nghiên cứu trong bài báo này cho thấy có khác biệt nhỏ về độ dài và góc của các liên kết trong các phân tử **PY**, **OHPY**, **IPPY** và **IBPY**. Phân tích orbital liên kết tự nhiên cho thấy các dẫn xuất pyrazine **OHPY**, **IPPY**, **IBPY** có khả năng cho các electron vào orbital trống của kim loại và cũng có khả năng nhận electron tự do từ kim loại, do đó các dẫn xuất của pyrazine có thể được coi là các chất có khả năng ức chế ăn mòn tốt. Mô phỏng Monte Carlo chỉ ra năng lượng hấp phụ âm cao của tương tác giữa chất ức chế và Fe (110). **PY** và các dẫn xuất của **PY** được khảo sát đều được hấp thụ song song định hướng trên bề mặt Fe (110) chứng tỏ có tương tác mạnh. Xếp hạng của sự hấp phụ năng lượng của bảy phân tử sử dụng phương pháp tính toán này tương tự như kết quả năng lượng thu được khi sử dụng các phép tính hóa học lượng tử. Các kết quả của nghiên cứu này đã chỉ ra rằng về cơ sở lý thuyết mô hình phân tử tối ưu của hệ nghiên cứu là hoàn toàn phù hợp, các kết quả lý thuyết giúp tiết kiệm thời gian và giảm chi phí trong việc định hướng thực nghiệm và ứng dụng tìm kiếm các hợp chất hữu cơ có khả năng chống ăn mòn kim loại, góp phần định hướng cho các nghiên cứu thực nghiệm trong tương lai.

LỜI CẢM ƠN

Các số liệu và kết quả trong bài báo này được chạy trên cluster Annemarie điều hành bởi Reuti tại Trung tâm tính toán, Đại học tổng hợp Philipps, Marburg, CHLB Đức dưới sự cho phép của Giáo sư Gernot Frenking. Kết quả tính toán mô phỏng được sự giúp đỡ của TS. Nguyễn Minh Thông, Phân hiệu Đại học Đà Nẵng tại Kon Tum.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. X. Li, S. Deng, H. Fu (2011). Three pyrazine derivatives as corrosion inhibitors for steel in 1.0 M H₂SO₄ solution, Corrosion science, Vol.53, pp.3241-3247.
- [2]. M. Bouklah, A. Attayibat, S. Kertit, A. Ramdani, B. Hammouti (2005). A pyrazine derivative as corrosion inhibitor for steel in sulphuric acid solution, Applied Surface Science, Vol.242, pp.399-406.
- [3]. V.t. Schomaker, L. Pauling (1939). The electron diffraction investigation of the structure of benzene, pyridine, pyrazine, butadiene-1, 3, cyclopentadiene, furan, pyrrole, and thiophene, Journal of the American Chemical Society, Vol.61, pp.1769-1780.
- [4]. P. Wheatley (1957). The crystal and molecular structure of pyrazine, Acta Crystallographica, Vol.10, pp.182-187.
- [5]. S. Califano, G. Adembri, G. Sbrana (1964). Vapour and crystal spectra in polarized light of pyrazine-d₀, cis pyrazine-d₂ and pyrazine-d₄, Spectrochimica Acta, Vol.20, pp.385-396.

- [6]. H. Behzadi, P. Roonasi, M.J. Momeni, S. Manzetti, M.D. Esrafil, I. Obot, M. Yousefvand, S.M. Mousavi-Khoshdell (2015). A DFT study of pyrazine derivatives and their Fe complexes in corrosion inhibition process, *Journal of Molecular Structure*, Vol.1086, pp.64-72.
- [7]. P.-H. Li, P. Zeng, S.-B. Chen, P.-F. Yao, Y.-W. Mai, J.-H. Tan, T.-M. Ou, S.-L. Huang, D. Li, L.-Q. Gu (2016). Synthesis and mechanism studies of 1, 3-benzoxazolyl substituted pyrrolo [2, 3-b] pyrazine derivatives as nonintercalative topoisomerase II catalytic inhibitors, *Journal of Medicinal Chemistry*, Vol.59, pp.238-252.
- [8]. J. Kim, M. Park, J. Choi, D.K. Singh, H.J. Kwon, S.H. Kim, I. Kim (2019). Design, synthesis, and biological evaluation of novel pyrrolo [1, 2-a] pyrazine derivatives, *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, Vol.29, pp.1350-1356.
- [9]. N. Sato (1989). 1989 Whitney Award Lecture: toward a more fundamental understanding of corrosion processes, *Corrosion*, Vol.45, pp.354-368.
- [10]. T. Yu, L. Li, C. Lin (1995). Chemical affinity of in-situ phosphatizing reagents on cold-rolled steel, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.99, pp.7613-7620.
- [11]. L. Racané, S.K. Pavelić, I. Ratkaj, V. Stepanić, K. Pavelić, V. Tralić-Kulenović, G. Karminski-Zamola (2012). Synthesis and antiproliferative evaluation of some new amidino-substituted bis-benzothiazolyl-pyridines and pyrazine, *European journal of medicinal chemistry*, Vol.55, pp.108-116.
- [12]. K. Fang, X.-H. Zhang, Y.-T. Han, G.-R. Wu, D.-S. Cai, N.-N. Xue, W.-B. Guo, Y.-Q. Yang, M. Chen, X.-Y. Zhang (2018). Design, Synthesis, and Cytotoxic Analysis of Novel Hederagenin-Pyrazine Derivatives Based on Partial Least Squares Discriminant Analysis, *International journal of molecular sciences*, Vol.19, pp.2994.
- [13]. L. Gingipalli, M.H. Block, L. Bao, E. Cooke, L.A. Dakin, C.R. Denz, A.D. Ferguson, J.W. Johannes, N.A. Larsen, P.D. Lyne (2018). Discovery of 2, 6-disubstituted pyrazine derivatives as inhibitors of CK2 and PIM kinases, *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, Vol.28, pp.1336-1341.
- [14]. Frisch M. J., et al. Gaussian 09, Gaussian Inc, Wallingford CT., 2009.
- [15]. R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel (1989). Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole, *Chemical Physics Letters*, Vol.162, pp.165-169.
- [16]. A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs (1992). Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.97, pp.2571-2577.
- [17]. F. Weigend, R. Ahlrichs (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.7, pp.3297-3305.
- [18]. B. Metz, H. Stoll, M. Dolg (2000). Small-core multiconfiguration-Dirac-Hartree-Fock-adjusted pseudopotentials for post-d main group elements: Application to PbH and PbO, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.113, pp.2563-2569.
- [19]. T. Koopmans (1934). Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms, *physica*, Vol.1, pp.104-113.

- [20]. H. Chermette (1999). Chemical reactivity indexes in density functional theory, *Journal of Computational Chemistry*, Vol.20, pp.129-154.
- [21]. I. Obot, D. Macdonald, Z. Gasem (2015). Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: an overview, *Corrosion Science*, Vol.99, pp.1-30.
- [22]. R.G. Parr, P.K. Chattaraj (1991). Principle of maximum hardness, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.113, pp.1854-1855.
- [23]. R.P. Iczkowski, J.L. Margrave (1961). Electronegativity, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.83, pp.3547-3551.
- [24]. W. Yang, R.G. Parr (1985). Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol.82, pp.6723-6726.
- [25]. I. Obot, N. Obi-Egbedi, S. Umoren (2009). Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl, *Corrosion Science*, Vol.51, pp.1868-1875.
- [26]. K. Ansari, M. Quraishi, A. Singh, S. Ramkumar, I.B. Obote (2016). Corrosion inhibition of N80 steel in 15% HCl by pyrazolone derivatives: electrochemical, surface and quantum chemical studies, *RSC advances*, Vol.6, pp.24130-24141.
- [27]. I. Obot, S. Kaya, C. Kaya, B. Tüzün (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.

QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATIONS OF STRUCTURE, PROPERTY, AND CORROSION INHIBITION Fe (110) OF PYRAZINE AND ITS DERIVATIVES

Nguyen Thi Ha Giang¹, Huynh Thi Phuong Loan¹, Phan Tu Quy², Nguyen Thi Ai Nhung^{1,*}¹ Faculty of Chemistry, University of Sciences, Hue University² Tay Nguyen University

*Email: ntanhung@hueuni.edu.vn

ABSTRACT

We theoretically investigate structure, property and inhibitory ability of pyrazine (PY) and its derivatives: 2-(2-oxohydrazinyl)pyrazine (OHPY), 2-isopropyl-3-methoxypyrazine (IPPY), and 2-isobutyl-3-methoxypyrazine (IBPY) using density functional theory (DFT) and Monte Carlo simulations. The optimization of equilibrium geometries of PY, OHPY, IPPY and IBPY shows that there are some minor differences in the bond length and bond angles between pyrazine rings of PY and the three derivatives studied. The analysis of natural bond orbitals shows that the three substituted pyrazine derivatives OHPY, IPPY, IBPY 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. All the molecules PY and its derivatives adsorbed totally in a parallel at manner on Fe (110), which enhances its surface coverage as good interaction with the steel surface Fe (110).

Keywords: pyrazine, corrosion inhibitor, density functional theory, Monte Carlo simulation.



Nguyễn Thị Ái Nhung sinh năm 1980. Bà tốt nghiệp cử nhân Hóa học tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế; nhận bằng thạc sĩ chuyên ngành Hóa lý thuyết và Hóa lý tại trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế; nhận bằng tiến sĩ ngành Hóa lý thuyết tại trường Đại học tổng hợp Philipps, Marburg, Cộng Hòa Liên Bang Đức. Bà được phong học hàm phó giáo sư năm 2018. Hiện nay, bà giảng dạy và nghiên cứu tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa lượng tử và hóa lý thuyết.

