

文章编号:1673-5005(2009)06-0128-04

抗 CO₂ 腐蚀咪唑啉衍生物缓蚀性能的 密度泛函理论

胡松青¹, 胡建春¹, 郁金华², 刘建成³, 张 军¹, 石 鑫¹

(1. 中国石油大学 物理科学与技术学院, 山东 东营 257061; 2. 克拉玛依职业技术学院 机械工程系, 新疆 独山子 833600;
3. 华油二连分公司 工程设计室, 内蒙古 锡林浩特 026017)

摘要:采用失重法测得 4 种咪唑啉衍生物(A~D)在 CO₂ 饱和的 3 % NaCl 溶液中的缓蚀效率,利用量子化学密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法,在 6-31G * 基组水平上对它们的分子结构与缓蚀性能的关系进行理论研究,并使用 Fukui 指数对分子的反应活性位进行分析。结果表明:咪唑啉类缓蚀剂分子与金属界面作用时,主要是咪唑环和亲水支链上的极性基团起作用;4 种缓蚀剂在金属表面的吸附为化学吸附,且缓蚀效率与分子的最高占据轨道能量(E_{HOMO})和最低空轨道能量(E_{LUMO})的相关性较好。

关键词:咪唑啉衍生物;缓蚀效率;量子化学计算;密度泛函理论

中图分类号:TC 174. 42

文献标识码:A

Density functional theory on inhibition performance of CO₂ corrosion-resistant imidazoline derivatives

HU Song-qing¹, HU Jian-chun¹, YU Jin-hua², LIU Jian-cheng³, ZHANG Jun¹, SHI Xin¹

(1. College of Physics Science and Technology in China University of Petroleum, Dongying 257061, China;
2. Mechanical Engineering Department in Karamay Vocational Technique Institute, Dushanzi 833600, China;
3. Engineering Design Room of Huabei Oilfield Erlian Branch Company, Xilinhaote 026017, China)

Abstract: The inhibition efficiency of four imidazoline derivatives in CO₂ saturated solution was measured by weight loss method and the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular structures was investigated at the genome level of 6-31G * base sets by using the quantum chemistry density functional theory of B3LYP method. The reactivity was analyzed in terms of Fukui indices. The results show that the ring of imidazole and the polar group on the hydrophilic chain play the most important role when the corrosion inhibitors reacted with metal surface, and the adsorption is chemical adsorption. The corrosion inhibition efficiency has a good correlativity with the highest occupied molecular orbital energy and the lowest unoccupied molecular orbital energy.

Key words: imidazoline derivatives;inhibition efficiency;quantum chemistry calculation;density functional theory

自 Vosta^[1]用分子轨道近似方法(hückel molecular orbital method, HMO)研究有机缓蚀剂以来,量子化学计算方法已成为研究吸附型缓蚀剂分子结构与缓蚀性能关系的有效手段^[2-5]。笔者以合成的 4 种咪唑啉类有机缓蚀剂为主要研究对象,采用量子化学密度泛函方法,从原子和电子层次系统研究缓蚀剂分子结构特征及缓蚀剂与金属表面的作用机制,深入探讨有机缓蚀剂分子结构和缓蚀效率之间

的关系,分析总结缓蚀剂在金属表面的吸附、成膜规律,为设计开发新型高效、低毒环保的有机缓蚀剂提供理论指导。

1 实验方法

1.1 缓蚀剂结构

4 种缓蚀剂分子的结构见表 1。

收稿日期:2009-06-20

基金项目:中石油中青年创新基金项目(2008D-5006-02 及 07E1021);中石化缓蚀剂研究开发专项课题(309003)

作者简介:胡松青(1967-),男(汉族),湖北松滋人,副教授,博士研究生,主要从事油田腐蚀与防护方面的研究。

表1 缓蚀剂分子结构

Table 1 Molecular structures for four corrosion inhibitors

缓蚀剂名称	结构
1-乙酰氨基-2-烷基咪唑啉 (A)	
1-脲基-2-烷基咪唑啉 (B)	
1-甲酸氨基-2-烷基咪唑啉 (C)	
1-硫脲基-2-烷基咪唑啉 (D)	

注: R代表-CH₂(CH₂)₁₅CH₃。

1.2 失重法

实验选取尺寸为 50 mm × 10 mm × 1 mm 的 Q235A 钢试样若干,将其表面用 180[#], 380[#], 800[#], 1000[#], 1200[#], 2000[#] 水砂纸逐级打磨,然后用清水冲洗试样表面,再用丙酮、无水乙醇依次对试样进行脱脂并清洗。本实验在 FS-III 高温高压动态腐蚀仪中进行,所用腐蚀介质为含饱和 CO₂ 的 3 % NaCl 溶液。缓蚀剂(A~D)的质量浓度为 100 mg/L。基本实验温度为 298 K,腐蚀时间 72 h。实验结束后用 CP225D 高精度天平称其质量,用如下公式计算缓蚀效率:

$$\eta_{ie} = (W_0 - W_1) / W_0$$

其中, W₀ 和 W₁ 分别为试样在未加和加入缓蚀剂实验前后的质量改变量。为了尽量减小误差,做平行实验求平均值。

1.3 量子化学计算

所研究的 4 个咪唑啉衍生物分子(A~D)的初始构型均由 Gauss View 软件构建。然后在 Gaussian 03 软件包中,采用密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 方法,在 6-31G * 基组水平上对研究的分子进行几何构型优化,并进行频率分析,确保所得的结构均为势能面上的极小点(无虚频);在同一基组水平上计算分子的前线轨道分布、偶极距和 Fukui 指数,用于分析缓蚀剂分子的活性和选择性。

2 结果分析

2.1 失重法实验结果

缓蚀剂在 CO₂ 饱和的 3 % NaCl 中的缓蚀效率实验结果见表 2。从表 2 可以看出,这 4 种咪唑啉衍生物缓蚀剂都有很好的抗 CO₂ 腐蚀的性质,其中 B 的缓蚀效率最高,在其添加质量浓度为 100 mg/L 时缓蚀效率可达 97.3 %。

表2 缓蚀剂分子的缓蚀效率与 DFT 计算结果

Table 2 Experimental inhibition efficiency and DFT calculation results for four corrosion inhibitor molecules

缓蚀剂	$\eta_{ie}/\%$	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	$\Delta E/\text{eV}$	偶极距 μ/D
A	94.1	-5.478	0.275	5.753	1.507
B	97.3	-5.404	-0.562	4.842	2.096
C	95.9	-5.455	-0.118	5.337	1.607
D	92.5	-5.534	0.301	5.835	1.685

注: E_{HOMO} 为最高占据轨道能量, E_{LUMO} 为最低空轨道能量, ΔE 为分离能。

2.2 量子化学计算

2.2.1 缓蚀剂分子优化的最终构型

所研究的 4 个咪唑啉类缓蚀剂分子在 B3LYP/6-31G * 理论水平上优化的最终构型如图 1 所示,其频率计算没有负值,表明各分子均达到基态。利用 Gauss View 软件可以得出优化后各分子咪唑环中原子之间的键长和键角信息,它们与已报道的咪唑啉衍生物结构参数的实验数据^[7] 基本相符,说明本研究中对缓蚀剂分子结构的优化所采用的方法是可靠的。

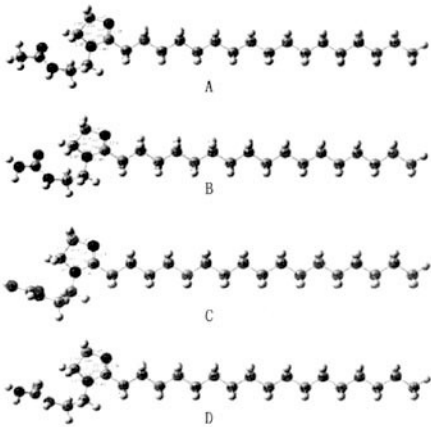


图1 缓蚀剂分子在 B3LYD/6-31G * 理论水平优化的几何构型

Fig.1 Optimized structures for corrosion inhibitor molecules at B3LYD/6-31G * level

2.2.2 量子化学参数与缓蚀性能的关系

在用量子化学的密度泛函方法对分子几何全优化的基础上,采用 B3LYP/6-31G * 方法计算了分子的偶极矩、最高占据轨道能量、最低空轨道能量及分离能(表 2)。

多数有机缓蚀剂在腐蚀介质中对腐蚀的抑制是缓蚀剂吸附于金属表面的结果^[8]。这类缓蚀剂在金属表面有良好的吸附性能,其吸附机制分为物理吸附和化学吸附。缓蚀剂的缓蚀效率主要决定于缓蚀剂分子在金属表面的吸附作用,对表 2 所列的参

数与缓蚀效率的关系进行了分析。将 E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE 和 μ 与缓蚀效率进行一元线性回归拟合,得

$$\eta_{\text{ie}} = 7.872 + 2.532E_{\text{HOMO}}, \quad R = 0.967,$$

$$\eta_{\text{ie}} = 17.332 - 18.281E_{\text{LUMO}}, \quad R = 0.891,$$

$$\eta_{\text{ie}} = 25.204 - 20.813\Delta E, \quad R = 0.915,$$

$$\eta_{\text{ie}} = -5.808 + 7.932\mu, \quad R = 0.412.$$

在物理吸附中,当缓蚀剂分子的极性增大时,分子与金属表面的原子应有较强的激化作用,缓蚀剂的缓蚀效应应有所增加。由缓蚀剂的缓蚀效率与分子的偶极矩关系式可知,随分子偶极矩增加,其缓蚀性能虽然增加,但相关性并不好 ($R = 0.412$),说明分子偶极矩对其缓蚀性能影响不大,故本文研究的分子在金属表面的吸附应为化学吸附。

量子化学的前线轨道理论^[9]认为,分子的最高占据轨道的能量 E_{HOMO} 是分子给电子能力的量度, E_{HOMO} 越低该轨道中的电子越稳定,分子给电子的能力越小。反之,若分子的 E_{HOMO} 越高,则该分子越易提供电子参与亲核反应。分子的最低轨道的能量 E_{LUMO} 与分子的电子亲和能有关,其值越低,该分子则有较强的接受电子的能力。分离能 ΔE ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) 是分子稳定性的重要指标,其值越大,稳定性越强。反之,其值越小,分子越不稳定,越易参与化学反应。缓蚀剂的缓蚀效率与 E_{HOMO} 有非常好的正相关性,其相关系数达到 0.967,表明缓蚀剂分子的缓蚀效率随其最高占据轨道能量的升高而升高,

这是由于 4 种缓蚀剂分子随其最高占据轨道能量升高,化合物提供电子与金属的空轨道成键能力增强,这样缓蚀剂在金属表面的吸附会更加牢固,进一步在金属表面形成吸附层,隔断金属表面与腐蚀介质的接触,从而改善缓蚀效果;缓蚀剂的缓蚀性能与 E_{LUMO} 也有较好的负相关性,表明缓蚀剂分子的缓蚀效率随其最低空轨道能量的降低而升高。综上所述,咪唑啉缓蚀剂在金属表面与金属原子作用时,缓蚀剂分子既可以向金属原子的空轨道提供电子,又可以从金属接受电子到缓蚀剂分子最低空轨道上,亦即缓蚀剂分子可作为亲核试剂和亲电试剂与金属作用。

图 2 中给出了 A~D 缓蚀剂分子的前线轨道分布。由图 2 可以看出:缓蚀剂分子前线轨道都分布在咪唑啉环或亲水支链上,说明缓蚀剂与金属表面发生吸附时,主要是咪唑啉环和极性官能团起作用;分子 B 和 C 的 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 有相同的分布中心,都集中在咪唑啉环上,这种分布可使吸附发生时咪唑啉环优先朝向金属表面,既有利于金属表面空 d 轨道接受缓蚀剂分子提供的电子形成配位键,又有利于缓蚀剂分子利用其反键轨道接受来自金属表面的电子形成反馈键,使分子 B, C 在金属表面的吸附更稳定;咪唑啉环和亲水官能团的优先吸附使具有疏水特性的烷基支链 R 在金属表面形成保护膜,从而阻碍腐蚀介质向金属表面扩散,使缓蚀性能进一步提高。

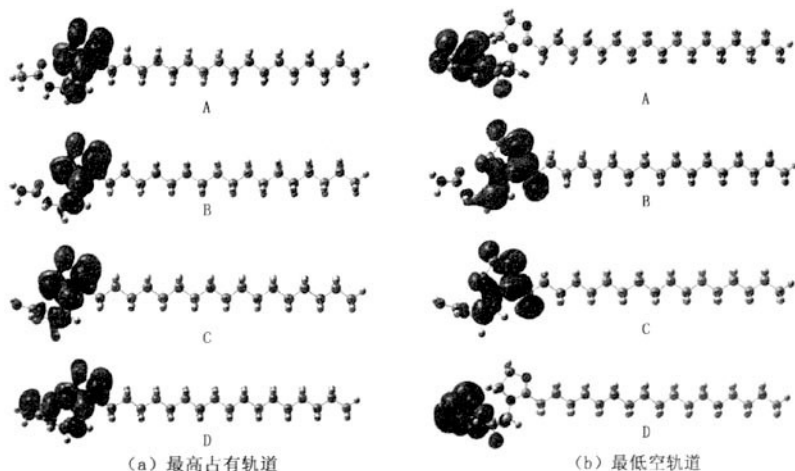


图 2 4 种缓蚀剂分子的前线轨道分布

Fig. 2 Frontier orbital distribution for four corrosion inhibitor molecules

2.2.3 缓蚀剂分子的反应活性部位

为进一步研究 4 种缓蚀剂分子的反应活性部位点,需采用 Fukui 指数对分子的局部反应活性进行分析。Fukui 指数可由密度泛函理论方法结合 Mul-

iken 布局分析得出,是研究有机化合物亲电或亲核反应性以及确定分子反应活性位点和强弱的有效参数^[10]。计算结果见表 3,其中 $f_i(r)^+$ 和 $f_i(r)^-$ 分别为亲核 Fukui 指数和亲电 Fukui 指数,表示分子中原

子得到/失去一个电子时,原子上的电荷变化,其值越大表明该原子越易得到/失去电子。

表3 4种缓蚀剂分子的 Fukui 指数

Table 3 Fukui index values for four corrosion

inhibitor molecules				
缓蚀剂分子	$f_i(r)^+$		$f_i(r)^-$	
A	18C	0.197	8N	0.176
	23O	0.200	9N	0.138
B	2C	0.149	8N	0.175
	8N	0.135	9N	0.138
C	2C	0.180	8N	0.174
	8N	0.155	9N	0.137
D	18C	0.123	8N	0.174
	22S	0.345	9N	0.136

通过对 Fukui 指数的分析可以发现,4种缓蚀剂分子的咪唑环上8N,9N原子的 $f_i(r)^-$ 最大,数值分别介于0.174~0.176和0.136~0.138,表明这2种原子是最可能的亲电反应中心,可向金属表面提供电子形成配位键,而分子的亲核反应中心($f_i(r)^+$ 最大)则比较分散,分子B,C的咪唑环上2C,8N原子的 $f_i(r)^+$ 最大,显示这2种原子是分子B,C可能的亲核反应中心,分子A,D极性官能团上18C,23O或22S原子的 $f_i(r)^+$ 最大,表明这些原子是分子A,D可能的亲核反应中心。可以发现,Fukui指数的分析结果与前线分子轨道分析结果是一致的。

3 结 论

(1)4种咪唑啉缓蚀剂分子在金属表面的吸附为化学吸附,分子的最高占有轨道能量、最低空轨道能量与分子的缓蚀效率有较好的相关性。缓蚀剂在金属表面与金属原子作用时,既可作为亲核试剂,又可作为亲电试剂。

(2)缓蚀剂分子B,C具有相同的 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 的分布中心,主要离域在咪唑环上,可在金属表面同时形成配位键和反馈键,有利于缓蚀效率的提高,反应活性中心分别位于咪唑环上的2C,8N,9N上,可使咪唑环在金属表面形成更加稳定的多中心吸附;缓蚀剂分子A,D的反应活性中心分别位于8N,9N,18C,23O或22S上,也能形成多中心吸附,但其 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 的分布比较分散,在金属表面的吸附不如缓蚀剂分子B,C牢固。

参考文献:

[1] VOSTA J, ELIASEK J. A Quantum chemical study of the corrosion inhibition of iron by means of aniline derivatives in hydrochloric acid [J]. Corrosion, 1976, 32(5): 183-

185.

- [2] YANG Xiao-ci, ZHAO Hong, LI Ming-dao, et al. Quantum chemical study of the inhibition properties of pyridine and its derivatives at an aluminum surface [J]. Corrosion Science, 2000, 42: 645-653.
- [3] FANG Jian, LI Jie. Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides [J]. Journal of Molecular Structure (Theochem), 2002, 593: 179-185.
- [4] KHALIL N. Quantum chemical approach of corrosion inhibition [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48: 2635-2640.
- [5] RAAFAT M I, MOHAMED K A, FATEN M A. Quantum chemical studies on the inhibition of corrosion of copper surface by substituted uracils [J]. Applied Surface Science, 2008, 155(7): 1-9.
- [6] 张军,赵卫民,郭文跃,等. 苯并咪唑类缓蚀剂缓蚀性能的理论评价[J]. 物理化学学报, 2008, 24(7): 1239-1244.
- ZHANG Jun, ZHAO Wei-ming, GUO Wen-yue, et al. Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of benzimidazole corrosion inhibitors [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(7): 1239-1244.
- [7] 卑凤利,陈海群,杨绪杰,等. 2-氯甲基苯并咪唑的晶体结构、质子化特性及量子化学理论研究[J]. 化学学报, 2004, 62(3): 328.
- BI Feng-li, CHEN Hai-qun, YANG Xu-jie, et al. 2-Chloromethylbenzimidazol: crystal structure, protonation character and quantum chemical study [J]. Acta of Chemistry, 2004, 62(3): 328.
- [8] BEREKET G, HUR E. Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium [J]. J Molecular Structure (Theochem), 2002, 578: 79-88.
- [9] 张士国,杨频. 用量子化学密度泛函理论研究环状含氮化合物分子结构与缓蚀性能的关系[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(4): 240-244.
- ZHANG Shi-guo, YANG Pin. The molecular structure and corrosion inhibitor efficiency of some cyclic nitrogen compounds: an DFT study [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2004, 24(4): 240-244.
- [10] 雷武,赵维,夏明珠. 含硫缓蚀剂基于量子化学的定量构效-活性相关研究[J]. 计算机与应用化学, 2003, 20(5): 706-709.
- LEI Wu, ZHAO Wei, XIA Ming-zhu. QSAR studies of thiourea and its derivatives Based on the quantum calculation [J]. Computers and Applied Chemistry, 2003, 20(5): 706-709.

(编辑 刘为清)