

文章编号:1673-5005(2011)01-0146-05

咪唑啉缓蚀剂分子结构与缓蚀性能的量子化学分析

胡松青, 贾晓林, 胡建春, 石 鑫, 郭爱玲

(中国石油大学 物理科学与技术学院, 山东 东营 257061)

摘要:采用量子化学密度泛函理论,考察 6 种十一烷基咪唑啉缓蚀剂的缓蚀性能与分子结构的关系,通过前线轨道分布、Fukui 指数、自然电荷分布以及分子中重原子对前线轨道贡献等分析缓蚀剂分子的反应活性位点。结果表明:咪唑啉类缓蚀剂分子与金属界面作用时,主要是咪唑啉环和亲水支链上的极性基团起作用,分子的活性位点主要分布在咪唑啉环及亲水取代基上的 N、O、S 等杂原子处;缓蚀剂的缓蚀效率与分子最高占有轨道能量(E_{HOMO})、最低空轨道能量(E_{LUMO})及分子负电荷总数(n_{TNC})都有较好的相关性;咪唑啉缓蚀剂与金属相互作用时,既能向金属原子的空轨道提供电子形成配位键,又可从金属中接受电子到缓蚀剂分子最低空轨道上形成反馈键,从而形成稳定的吸附。

关键词:量子化学;咪唑啉;缓蚀机制;密度泛函理论

中图分类号:TG 174. 42 **文献标志码:**A **doi:**10. 3969/j. issn. 1673-5005. 2011. 01. 029

Quantum chemical analysis on molecular structures and inhibitive properties of imidazoline inhibitors

HU Song-qing, JIA Xiao-lin, HU Jian-chun, SHI-Xin, GUO Ai-ling

(College of Physics Science and Technology in China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

Abstract: The relationships between molecular structures of six undecyl imidazoline inhibitors and their inhibitive performance were investigated by using quantum chemical density functional theory (DFT). Via analysis of frontier orbital distribution, Fukui index, natural charge distribution and contribution to frontier orbital of heavy atoms, the reaction active sites of imidazoline molecules were obtained. The results indicate that imidazoline ring and its polar functional group on the hydrophilic chain play a significant role when inhibitors react with metal surface, and the reaction active sites mainly concentrate on the imidazoline ring and atoms of N, O, S located on hydrophilic substituent. The inhibition efficiency is closely related to some quantum chemical parameters of corrosion inhibitors such as the highest occupation orbital energy E_{HOMO} , the lowest empty orbital energy E_{LUMO} and total number of molecular negative charge n_{TNC} . The imidazoline molecules could form coordinate bond and back-donating bond to metal surface when inhibitors react with metal, and stable adsorption could be formed.

Key words: quantum chemistry; imidazoline; inhibition mechanism; density functional theory

我国油气工业防腐蚀措施中,添加缓蚀剂^[1]起着重要作用。其中咪唑啉缓蚀剂应用广泛^[2],但没有形成完整的理论体系,同时其合成和筛选仍以大量实验为基础。自 Vosta 等^[3]采用 HMO (Hiickel molecular orbital method, Hiickel 分子轨道方法)研究有机缓蚀剂以来,量子化学计算方法成为有效手段^[4-7]。笔者采用量子化学密度泛函理论 (DFT) 考察 6 种十一烷基咪唑啉分子,通过计算量子化学参量,分析缓蚀效率与量子化学参量之间的关系和缓

蚀剂分子的反应活性,进而解释其缓蚀机制。

1 计算方法

使用 Material Studio 4.0 软件包中的 Visualizer 模块构建所选 6 种咪唑啉缓蚀剂的分子结构 (表 1);采用 Dmol³ 模块,运用广义梯度近似 GGA/PW91 方法,在 DND 基组 (双 ζ 数值基组,在非氢原子上加极化 d 函数) 水平对所有分子进行几何全优

收稿日期:2010-07-28

基金项目:中国石油中青年创新基金项目 (2008D-5006-02 和 07E1021);中石化普光气田缓蚀剂研究专项课题 (209003)

作者简介:胡松青 (1967-),男 (汉族),湖北松滋人,副教授,博士,研究方向为油田腐蚀与防护。

化,收敛精度为 Fine;经频率分析,所得构型均无虚频,说明所得结构均对应于势能面上的极小点;在同一基组水平上计算各分子的前线轨道能量、Mulliken 电荷分布、Fukui 指数以及各原子对前线轨道贡献等参量,所有计算均在 Pentium IV 微机上进行。

表 1 咪唑啉缓蚀剂分子结构及其缓蚀效率

Table 1 Molecular structures and inhibition efficiency of imidazolines		
分子代号	分子结构	缓蚀效率 $f_{IE}/\%$
A		64.01
B		67.43
C		79.32
D		83.21
E		89.63
F		95.03

注: R_{11} 代表烷基 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ 。

2 计算结果分析

2.1 缓蚀剂分子几何构型

缓蚀效率的实验数据来自文献[8]。使用失重法测得咪唑啉缓蚀剂在 H_2S ($30\text{ mg}/\text{m}^3$) 和 CO_2 (饱

和) 共存的 3% NaCl 溶液中对 Q235 钢的缓蚀性能,测试温度为 298 K,缓蚀剂质量浓度为 $50\text{ mg}/\text{L}$,腐蚀时间为 72 h。图 1 为所有分子几何全优化后的最终构型。计算结果表明:各分子中 N4 与 C5 键长均为 0.140 nm ,为单键结构;N1 与 C5 键长平均值为 0.128 nm ,接近双键结构;各分子咪唑环中原子之间的键长和内键角均分别介于 $0.128\sim 0.158\text{ nm}$ 和 $101.4^\circ\sim 116.2^\circ$,与文献报道^[9]咪唑啉衍生物结构参数的计算值基本相符,说明本文中对分子结构优化所采用的方法是可靠的。

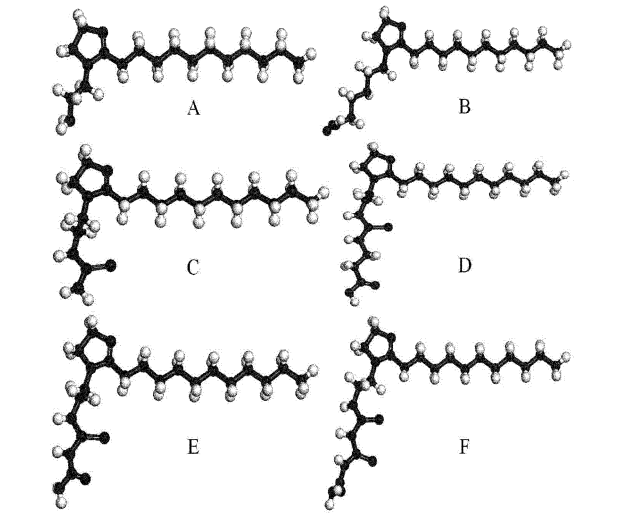


图 1 6 种十一烷基咪唑啉分子优化后的几何构型
Fig. 1 Optimized structures of six undecyl imidazoline molecules

2.2 缓蚀效率与量子化学参量之间的关系

利用密度泛函理论在分子几何全优化的基础上对 6 种咪唑啉分子的各种量子化学参量进行计算,具体结果见表 2,其中 Q_{ring} 和 Q_{R2} 分别为咪唑环及亲水取代基上原子自然电荷之和。利用 Origin7.0 软件对缓蚀效率与量子化学参量之间的相关性进行分析。

表 2 咪唑啉缓蚀剂的缓蚀效率及其量子化学参数计算值

Table 2 Calculated results of quantum chemistry parameters and corrosion inhibition efficiencies							
分子代号	缓蚀效率 $f_{IE}/\%$	最高占有轨道能量 $E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	最低空轨道能量 $E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	前线轨道能隙 $\Delta E/\text{eV}$	分子负电荷总数 n_{TNC}	Q_{ring}	Q_{R2}
A	64.01	-4.907	0.009	4.915	-5.587	-0.725	-1.756
B	67.43	-4.955	-1.154	3.802	-6.970	-0.628	-1.969
C	79.32	-4.762	-1.284	3.479	-7.565	-0.827	-1.496
D	83.21	-4.628	-1.488	3.140	-9.055	-0.728	-2.737
E	89.63	-4.675	-2.309	2.366	-8.509	-0.928	-1.974
F	95.03	-4.578	-2.501	2.077	-9.419	-0.726	-2.412

2.2.1 缓蚀效率与前线轨道能量

量子化学前线轨道理论^[10]认为:分子最高占有轨道能量(E_{HOMO})是分子给电子能力的量度, E_{HOMO} 值越低该轨道中电子越稳定;反之则该分子越易提

供电子参与亲核反应。分子的最低空轨道能量 E_{LUMO} 与分子的电子亲和能密切相关,其值越低,分子得电子的能力越强。 E_{LUMO} 与 E_{HOMO} 的差值 ΔE 是考察分子稳定性的重要指标, ΔE 越大分子稳定性

越好,反之则分子越不稳定,越易参与化学反应。

缓蚀效率与 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 以及 ΔE 的相关性曲线如图 2 所示。可以看出缓蚀效率与三者相关性都比较好。其中缓蚀效率与 E_{HOMO} 具有较好的正相关性($r=0.9436$),与 E_{LUMO} 具有较好的负相关性($r=-0.9321$),且二者相关系数绝对值相当。由此可以

推断咪唑啉分子与金属发生相互作用时既可以通过最高占有轨道提供电子与金属 d 层空轨道结合形成配位键,又可以通过最低空轨道接受金属 d 轨道电子与金属形成反馈键。通过上述 2 种结合方式共同作用可以提高咪唑啉缓蚀剂的缓蚀效率。

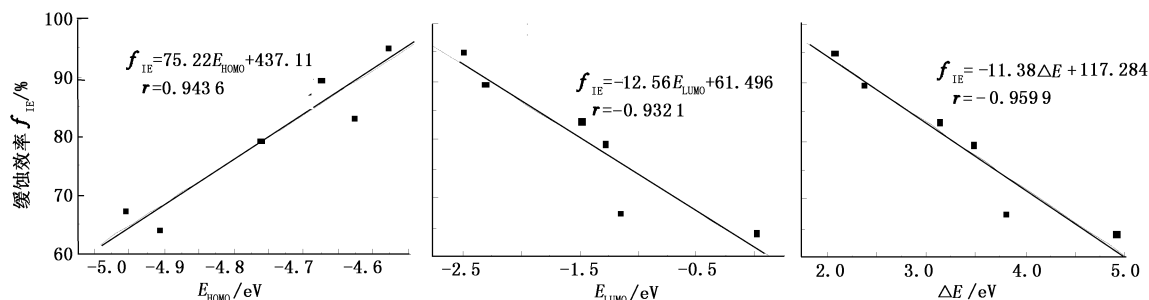


图 2 缓蚀效率与 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 、 ΔE 的相关性曲线

Fig. 2 Correlations between inhibition efficiency and E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 、 ΔE

2.2.2 缓蚀效率与电荷分布

特定的电荷分布决定分子的物理化学性质,并且影响其在固体表面的吸附状态,有关研究结果^[11]已证实缓蚀剂分子中特定位置的电荷密度与缓蚀性能密切相关。因此,本文中研究缓蚀效率与分子负电荷总数(n_{TNC})、咪唑环及亲水取代基所带电荷的

相关性,图 3 为其相关性曲线。可以看出缓蚀效率与 n_{TNC} 具有较好的负相关性($r=-0.9277$)。这是由于缓蚀剂分子的 n_{TNC} 绝对值增大时,分子所带负电荷增多,供电子能力增强,越易与金属空的 d 轨道结合形成配位键,使得缓蚀性能提高。

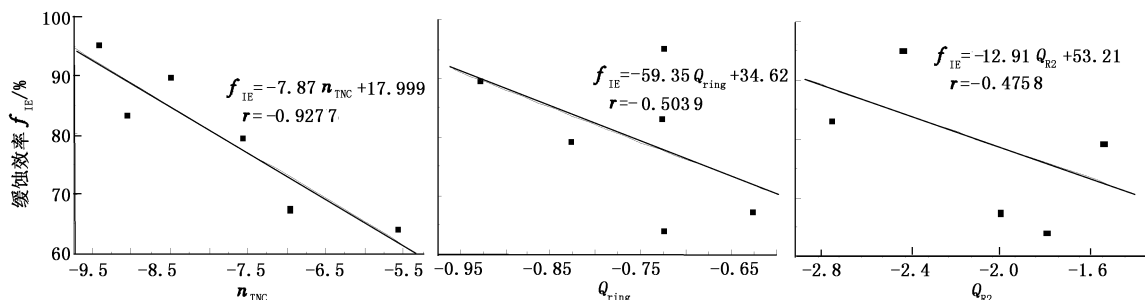


图 3 缓蚀效率与 n_{TNC} 、 Q_{ring} 、 Q_{R2} 的相关性曲线

Fig. 3 Correlations between inhibition efficiency and n_{TNC} 、 Q_{ring} 、 Q_{R2}

比较图 3 可知,咪唑啉缓蚀剂的缓蚀效率与 n_{TNC} 相关性较好($r=-0.9277$),而与 Q_{ring} ($r=-0.5039$) 和 Q_{R2} ($r=-0.4758$) 相关性均较差。由此可以说明咪唑啉分子的缓蚀效应与分子的整体结构有关,并不是咪唑环或亲水官能团单独作用的结果。

2.3 缓蚀剂分子反应活性位分析

化学反应中反应物分子间电子的跃迁仅发生在分子的前线轨道即最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)之间^[12],因此前线轨道对化学反应起着决定性的作用,通过研究前线轨道分布可以得到缓蚀剂分子的反应活性信息。

图 4 中给出了 6 种咪唑啉分子的最高占有轨道

和最低空轨道分布。可以看出:分子 A 的 HOMO、LUMO 均离域于咪唑环;分子 F 的 HOMO、LUMO 均分布在亲水取代基上;分子 B、C、D 的 HOMO、LUMO 分别离域于咪唑环和亲水取代基;分子 E 的 HOMO 在咪唑环和亲水取代基上都有分布,但其 LUMO 仅分布在亲水支链上;咪唑啉分子的前线轨道主要分布在咪唑环和亲水取代基上,烷基长链对前线轨道几乎没有贡献。

表 3 中列出了分子中重原子的自然电荷分布、对前线轨道贡献以及 Fukui 指数等参数。其中 Fukui 指数^[13]不仅可以测定分子的反应活性位点和强弱,还可以确定活性区域的亲核或亲电特性。

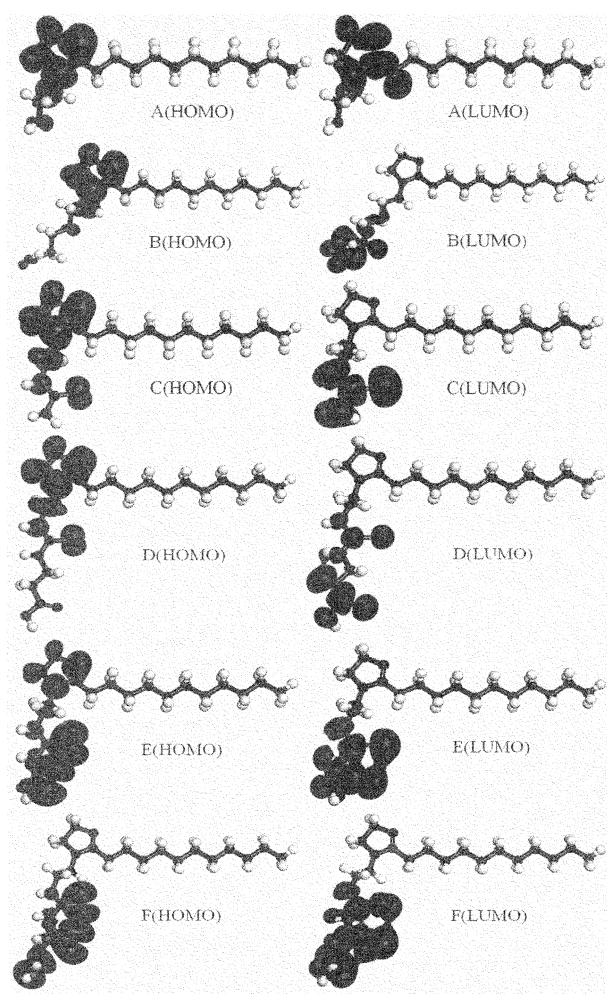


图 4 咪唑啉分子最高占有轨道及最低空轨道的 0.02 a. u. 等值面图形

Fig.4 HOMO and LUMO isosurfaces with a value of 0.02 a. u. for imidazoline molecules

在外加势场 $v(\mathbf{r})$ 一定的情况下,Fukui 函数 $f(\mathbf{r})$ 定义为电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 对电子数 N 的一阶偏导,即

$$f(\mathbf{r})=\left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N}\right)_{v(\mathbf{r})}, \tag{1}$$

应用有限差分近似,Fukui 函数 $f(\mathbf{r})$ 可表示为 $f_i(\mathbf{r})^+=q_i(N+1)-q_i(N)$, $f_i(\mathbf{r})^-=q_i(N)-q_i(N-1)$. $\tag{2}$

式中, $q_i(N)$ 、 $q_i(N+1)$ 、 $q_i(N-1)$ 分别表示分子为中性、阴离子和阳离子时分子中原子 i 所带的电量; $f_i(\mathbf{r})^+$ 和 $f_i(\mathbf{r})^-$ 分别为亲核攻击指数和亲电攻击指数,表示分子中原子 i 得、失电子的能力,数值越大,得、失电子能力越强。

由表 3 可以看出:除分子 F 外,咪唑环上的 N1、N4 原子均带较多负电荷,其对最高占有轨道贡献和亲电 Fukui 指数 $f_i(\mathbf{r})^-$ 数值都较大,具有较强的亲电活性,与金属发生作用时这些原子通过提供电子与金属形成配位键;分子 A 中的 N1、C5,分子 B 的

C11、O13,分子 C 的 C9、N10,分子 D 的 C13、O16,分子 E 的 N8、C9,分子 F 的 C11、N14 等原子均具有较大的亲核 Fukui 指数 $f_i(\mathbf{r})^+$,同时对最低空轨道贡献均较大,是各分子的亲核活性位,这些原子通过得到金属反键轨道的电子与金属形成反馈键;硫原子的 $f_i(\mathbf{r})^+$ 和 $f_i(\mathbf{r})^-$ 数值均较大,同时其对 HOMO、LUMO 都有显著贡献,硫原子同时具备较强的亲核、亲电活性。上述结论验证了咪唑啉类缓蚀剂通过形成配位键和反馈键两种方式与金属结合的推断。

表 3 咪唑啉分子中重原子的自然电荷分布、对前线轨道贡献及 Fukui 指数

Table 3 Charge distribution、frontier orbital contribution and Fukui exponent of heavy atoms for imidazolines

分子代号	原子	电荷/C	原子对最高占有轨道贡献/%	亲电 Fukui 指数/C	原子对最低空轨道贡献/%	亲核 Fukui 指数/C
A	N1	-0.419	27.857	0.175	23.022	0.156
	N4	-0.387	42.376	0.136		
	C5	0.412			35.259	0.187
B	N1	-0.398	27.585	0.172		
	N4	-0.390	42.842	0.137		
	C11	0.544			44.814	0.254
	O13	-0.418			25.187	0.242
C	N1	-0.383	11.924	0.152		
	N4	-0.358	20.081	0.112		
	C9	0.553			43.514	0.125
	N10	-0.738			15.508	0.109
	S11	-0.513	45.630	0.107	18.833	0.334
D	N1	-0.380	25.879	0.146		
	N4	-0.359	39.117	0.109		
	C13	0.540			37.678	0.159
	S15	-0.490	13.618	0.112		
	O16	-0.415			20.158	0.145
E	N1	-0.378	9.209	0.115		
	N4	-0.359	15.356	0.126		
	N8	-0.536			9.440	0.142
	C9	0.563			22.746	0.159
	S13	-0.428	17.047	0.125	14.968	0.218
	S14	-0.447	35.297	0.214	14.040	0.232
F	C11	0.568			24.263	0.124
	N14	-0.729			9.456	0.132
	S15	-0.431	19.357	0.157	17.016	0.137
	S16	-0.373	39.995	0.228	21.793	0.235
	S17	-0.434	22.625	0.188	18.481	0.166

分子 C、E、F 具有类似的几何结构,区别仅在于亲水基上硫脲基的个数不同。通过前线轨道分布图可以看出 3 个分子的 LUMO 均离域于亲水取代基上,随着硫脲基个数增加其 HOMO 中心不断由咪唑环向亲水支链转移,直至分子 F 的 HOMO 全部离域于亲水取代基上,此外 3 个分子的缓蚀效率满足 $f_{IE,C}<f_{IE,E}<f_{IE,F}$ 。可见咪唑啉分子中引入硫脲基,其

缓蚀效率得到显著提高。这是由于咪唑啉的硫脲基衍生物分子在咪唑环和硫脲基处分别存在一个大 π 键,随着硫脲基个数增加,分子中逐渐形成多 π 键体系,由于硫原子具有较强的亲核、亲电活性,当缓蚀剂分子与金属表面接近时,这种多 π 键电子不仅可以进入金属3d轨道形成配位键,而且其反键轨道可以接受金属3d轨道中的电子形成反馈键,与金属产生多中心化学吸附,使得缓蚀性能提高。

综上,咪唑啉类缓蚀剂分子的活性区域集中在咪唑环及亲水取代基上,活性位点位于N、O、S等杂原子处,硫脲基的引入可显著提高咪唑啉缓蚀剂的缓蚀效率。此外烷基长链以其良好的疏水特性而能够在金属表面形成一层高覆盖度、致密的疏水膜,可有效阻碍溶液中的腐蚀介质向金属表面扩散。

3 结 论

(1)咪唑啉缓蚀剂的缓蚀效率与其分子最高占有轨道能量(E_{HOMO})、最低空轨道能量(E_{LUMO})及分子负电荷总数(n_{TNC})都具有较好的相关性,相关系数分别为0.9436、0.9321和0.9277。

(2)咪唑啉分子的反应活性区域主要分布在咪唑环和亲水取代基上,活性位点位于N、O、S等杂原子处。这种分布方式使得缓蚀剂分子既能向金属原子的空轨道提供电子形成配位键,又可以利用反键轨道接受金属提供的电子形成反馈键,从而在金属表面形成稳定的吸附。

(3)硫脲基有助于在分子中形成多 π 键体系而与金属形成多中心化学吸附,引入硫脲基可显著提高咪唑啉缓蚀剂的缓蚀性能。

参考文献:

- [1] 蒋秀,郑玉贵. 油气井缓蚀剂研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003,15(3):164-168.
JIANG Xiu, ZHENG Yu-gui. Reserch progress of inhibitor for oil and gas well [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2003,15(3):164-168.
- [2] 朱镭,于萍,罗运柏. 咪唑啉缓蚀剂的研究与应用进展[J]. 材料保护, 2003,36(12):4-7.
ZHU Lei, YU Ping, LUO Yun-bai. Research progress in imidazoline as corrosion inhibitor [J]. Materials Protection, 2003,36(12):4-7.
- [3] 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.
- [4] BEREKET G, OGRETIR C, OZSAHIN C. Quantum chemical studies on the inhibition efficiencies of some piperazine derivatives for the corrosion of steel in acidic medium [J]. Journal of Molecular Structure (Theochem), 2003,663:39-46.
- [5] 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.
- [6] RODRIGUEZ-VALDEZ L M, MARTINEZ-VILLAFANE A, GLOSSMAN-MITNIK D. Computational simulation of the molecular structure and properties of heterocyclic organic compounds with possible corrosion inhibition properties [J]. Journal of Molecular Structure(Theochem), 2005,713:65-70.
- [7] ARSLAN T, KANDEMIRLI F E, EBENSO E, et al. Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium [J]. Corrosion Science, 2009,51:35-47.
- [8] 胡松青,胡建春,石鑫,等. 咪唑啉衍生物缓蚀剂的定量构效关系及分子设计[J]. 物理化学学报, 2009,25(12):2524-2530.
HU Song-qing, HU Jian-chun, SHI Xin, et al. A QSAR study and molecular design of imidazoline derivatives as corrosion inhibitors [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009,25(12):2524-2530.
- [9] CRUZ J, MARTINEZ A, RODRIGUEZ-VALDEZ L M, et al. Reactivity properties of derivatives of 2-imidazoline: an ab initio DFT study [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2001,85(4):546-556.
- [10] 杨频,高孝恢. 性能-结构-化学键[M]. 北京:高等教育出版社,1987.
- [11] GOKHAN G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies [J]. Corrosion Science, 2008,50:2981-2992.
- [12] KENICHI F. Chemical reactivity theory-it's pragmatism and beyond [J]. Pure and Applied Chemistry, 1982,54(10):1825-1836.
- [13] 张军,胡松青,王勇,等. 1-(2-羟乙基)-2-烷基咪唑啉缓蚀剂缓蚀机制的理论研究[J]. 化学学报, 2008,66(22):2469-2475.
ZHANG Jun, HU Song-qing, WANG Yong, et al. Theoretical investigation on inhibition mechanism of 1-(2-hydroxyethyl)-2-alkyl-imidazoline corrosion inhibitors [J]. Acta Chimica Sinica, 2008,66(22):2469-2475.