

嘧啶类缓蚀剂对酸性介质中奥氏体不锈钢的 缓蚀量化构效影响研究

鞠虹, 李焰, 崔海捷

(中国石油大学(华东)机电工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要: 目的 使用基于密度泛函(DFT)的量子化学法,研究嘧啶类缓蚀剂的分子结构和在酸性介质中对碳钢的缓蚀效率之间的关系。方法 通过计算前线轨道能量(最高占据轨道和最低空轨道)、电荷分布、绝对电负性(χ)、偶极矩(μ)和转移电子数(ΔN)等量化参数,确定与缓蚀效率之间的关系。结果 DHPMs 缓蚀剂的缓蚀效率随着 E_{HOMO} 值的增大而提高,随着 E_{LUMO} 值的减小而提高,随着前线轨道能级差值($E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$)的减小而提高,随着转移电子数 ΔN 增大而提高。含有 N 原子的区域最有可能失电子并吸附在金属铁表面活性位置。结论 由于 DHPM I 的嘧啶环供电子能力较强,致使 DHPM I 比 DHPM II 的缓蚀效率高。

关键词: 腐蚀; 缓蚀剂; 量子化学; 密度泛函方法; 分子轨道

中图分类号: TG174.42

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)03-0107-04

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.03.018

Effects of Pyrimidine Derivative Corrosion Inhibitors on the Anti-corrosion Quantitative Structure-activity Relationship of Austenitic Stainless Steel in Acidic Media

JU Hong, LI Yan, CUI Hai-jie

(College of Mechanical and Electronic Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

ABSTRACT: **Objective** Quantum chemical calculations based on DFT method was used to study the relationship between the molecular structure and inhibition efficiency of pyrimidine derivatives (DHPMs) used as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic media. **Methods** The quantitative parameters, such as the frontier molecular orbital energy HOMO (highest occupied molecular orbital) and LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), the charge distribution of the studied inhibitors, the absolute electronegativity (χ) values, dipole moment (μ) and the fraction of electrons (ΔN) transferred from inhibitors to carbon steel were calculated and correlated with inhibition efficiencies. **Results** The results showed that the inhibition efficiency of DHPMs increased with the increase in E_{HOMO} , the decrease in E_{LUMO} , the decrease in $E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$, and the increase in the number of the fraction of electrons (ΔN) transferred from inhibitors to carbon steel. The areas containing N atoms were the most possible sites for bonding the active sites on the metal iron surface by donating electrons to the metal. **Conclusion** Compound DHPM I had higher inhibition efficiency than DHPM II, because the pyrimidine ring of DHPM I had stronger electron donating capacity.

收稿日期: 2014-10-05; 修订日期: 2014-11-30

Received: 2014-10-05; Revised: 2014-11-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(41206063)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (41206063)

作者简介: 鞠虹(1980—),女,青岛人,博士,副教授,主要研究方向为金属腐蚀与防护。

Biography: JU Hong(1980—),Female,from Qingdao,Ph.D.,Associate professor,Research focus: corrosion and protection of metals.

KEY WORDS: corrosion; corrosion inhibitor; quantum chemistry; DFT method; molecular orbital

缓蚀剂^[1-2]的缓蚀效率与其结构有着密切的关系。缓蚀剂分子的量子化学参数是分子内在化学性质的反映,直接影响分子在金属表面的吸附能力。分子吸附层的牢固性和完整性关系到缓蚀剂对金属表面的保护,与缓蚀剂的缓蚀能力直接相关。采用量子化学计算方法^[3-8]可以得到表征缓蚀剂分子结构的参数,帮助指导缓蚀剂的选取和缓蚀剂分子结构设计,在某种程度上可以减少实验室测试的工作量和盲目性。近些年,密度泛函方法^[9]由于考虑了电子自旋相关效应,具备高精度的优点,已经逐渐成为量子化学研究的主流,广泛应用于有机缓蚀剂,尤其是对含氮杂环缓蚀剂^[10-12]分子构效关系的研究中。

嘧啶衍生化合物(如图 1 所示)在酸性介质中对奥氏体不锈钢具有良好的缓蚀效果,有研究表明^[13],两种缓蚀剂(DHPMs)在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中对奥氏体不锈钢具有高效的缓蚀效果,且缓蚀效率的高低顺序为 DHPM I > DHPM II,然而未就缓蚀机理作出明确解释。考虑到电子的相关作用,本文采用密度泛函理论中的 B3LYP^[10-12]方法对两种嘧啶类缓蚀剂的分子结构以及活性吸附中心进行研究,希望通过对缓蚀剂分子结构特征的分析找到其在金属表面产生缓蚀作用的机理。

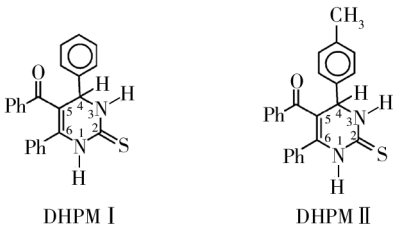


图 1 目标分子的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of target molecules

1 计算方法

研究中采用的量子化学计算软件为 Gaussian 09, 计算方法为 B3LPY,基函数^[11-12]水平为 6-311G。几何构型的优化采用 Berny^[14]能量梯度法,电荷采用 Mulliken 布居分布^[15]的方法。

2 结果和讨论

2.1 优化结构和电荷分布

缓蚀剂分子的空间优化结构和 Mulliken 电荷分布(如图 2 所示)通过 Gaussian 09 软件精确计算而得到。从图 2 可以看到,S,N,O 原子均带大量负电荷,

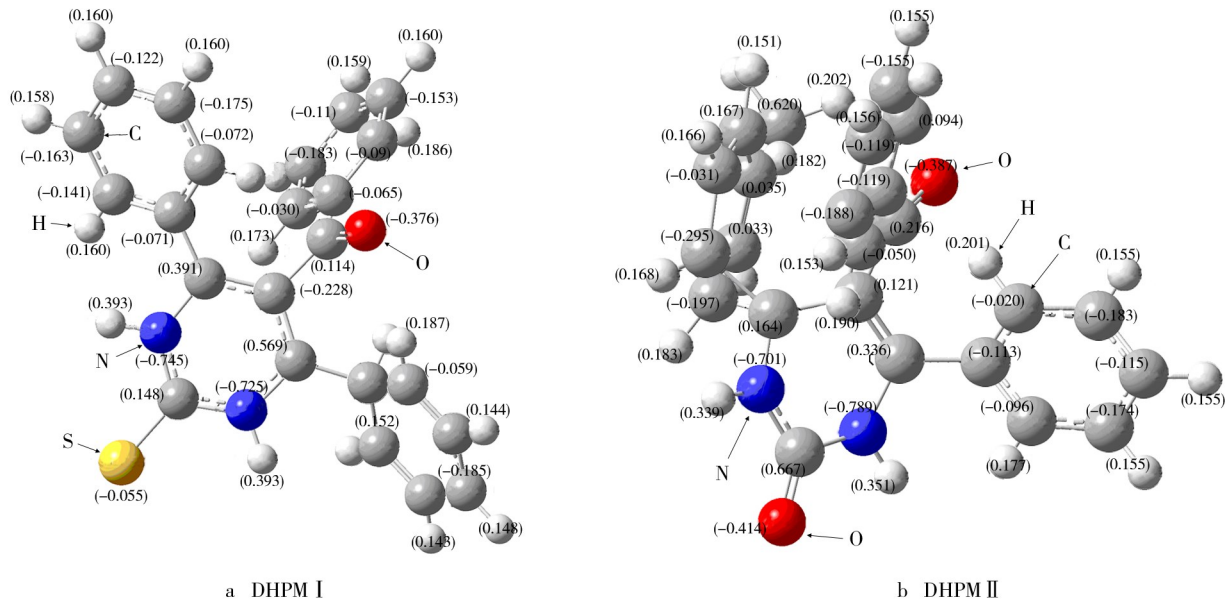


图 2 DHPMs 的 Mulliken 电荷分布

Fig. 2 The Mulliken charge population of DHPMs

正电荷主要分布在与 S 原子和 O 原子相连的 C 原子上,与 H 原子相连的 C 原子则带弱负电荷。负电荷集中的位置容易向金属提供电子,这些位置也是缓蚀剂的吸附活性中心位置。

2.2 轨道分布

图 3 和图 4 分别是两种缓蚀剂分子的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)分布图,HOMO 主要围绕着杂原子及杂环周围分布,说明这两种分子的供电子活性中心在杂原子及杂环处,LUMO 轨道密度则主要是围绕在电负性较低的苯环上。

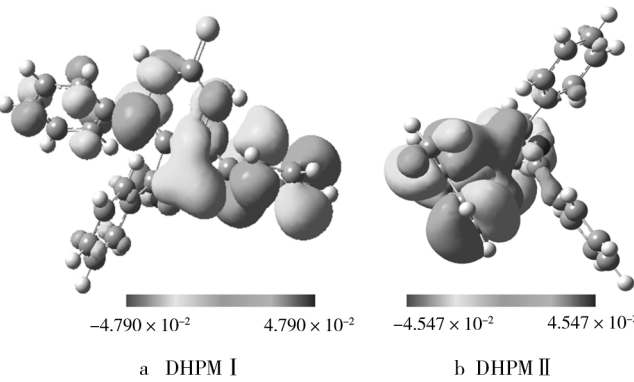


图 3 DHPMs 的最高占据轨道密度分布
Fig.3 The HOMO density distributions of DHPMs

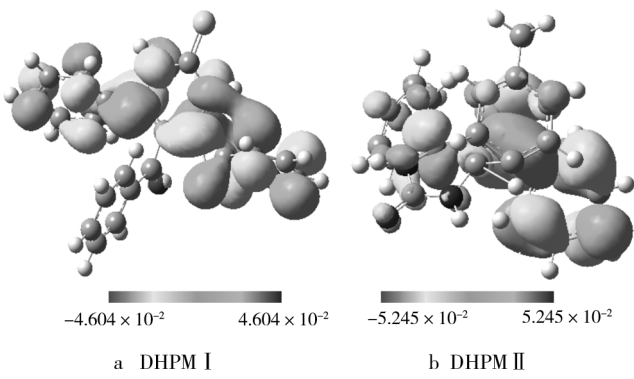


图 4 DHPMs 的最低空轨道密度分布
Fig.4 The LUMO density distributions of DHPMs

2.3 量化构效分析

对两种缓蚀剂分子的量子化学参数进行计算,结果见表 1。对量子化学参数和缓蚀效率进行相关分析,可以得到以下规律。

1) 缓蚀效率与 E_{HOMO} 的关系。DHPM I 分子的 E_{HOMO} 值比 DHPM II 分子的 E_{HOMO} 值大,而 DHPM I 分子的缓蚀效率比 DHPM II 分子的缓蚀效率高。由此可知,最高占据轨道能量 E_{HOMO} 值越大,越容易提供电

表 1 分子的量子化学结构参数
Tab.1 Quantum chemical structural parameters of DHPMs calculated with B3LYP/6-31G^[14]

Compound	E_{HOMO} (a. u.)	E_{LUMO} (a. u.)	$(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ (a. u.)	Total energy (a. u.)	Dipole moment (debye)	效率 /%
DHPM I	-0.14	-0.11	0.03	-1470.08	5.4371	90
DHPM II	-0.21	-0.07	0.14	-1186.46	2.4997	83

子,缓蚀剂的缓蚀效率越高。

2) 缓蚀效率与 E_{LUMO} 的关系。DHPM I 分子的 E_{LUMO} 值比 DHPM II 分子的 E_{LUMO} 值小,DHPM I 分子的缓蚀效率比 DHPM II 分子的缓蚀效率高。由此可知,最低占据轨道能量 E_{LUMO} 值越小,越容易得电子,缓蚀剂的缓蚀效率越高。

3) 缓蚀效率和能级差值 $(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ 的关系。DHPM I 分子的能级差值比 DHPM II 小,DHPM I 分子的缓蚀效率比 DHPM II 的高。由此可知,能级差值越小,分子活性越高,缓蚀剂的缓蚀效率越高。

4) 缓蚀效率和转移电子数 ΔN 的关系。缓蚀剂分子与碳钢原子之间转移的电子数目 ΔN 也可以根据量子化学方法计算得出^[16-17]:

$$\Delta N = (\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}}) / [2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inh}})] \tag{1}$$

式中: χ_{Fe} 和 χ_{inh} 分别为铁原子和缓蚀剂分子的绝对电负性, η_{Fe} 和 η_{inh} 分别为铁原子和缓蚀剂分子的绝对硬度。

这些参数的值都可以通过电子亲和势 A 和电离势 I 计算所得,具体的计算公式如下:

$$\chi = (I + A) / 2 \tag{2}$$
$$\eta = (I - A) / 2 \tag{3}$$

I 和 A 又与 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 有关:

$$I = -E_{\text{HOMO}} \tag{4}$$
$$A = -E_{\text{LUMO}} \tag{5}$$

用量子化学方法计算出 I 和 A ,进而计算出各个分子的 ΔN 。理论上, $\chi_{\text{Fe}} = 7 \text{ eV/mol}$, $\eta_{\text{Fe}} = 0$ ^[16]。因此可以计算出,从缓蚀剂分子 DHPM I 和 DHPM II 转移到铁原子的电子数目分别为 4.39 和 0.84。

根据 ΔN 值与缓蚀效率值可知,缓蚀剂分子与铁原子之间转移电子数越多,缓蚀剂的缓蚀效率越高。

5) 缓蚀效率和缓蚀剂分子总能量的关系为:分子总能量越低,分子越活泼,缓蚀剂的缓蚀效率越高。

6) 缓蚀效率和偶极距的关系为:分子偶极距值越大,缓蚀剂缓蚀效率越高。

呈现上述规律的原因主要有以下 2 点。

1) 由前线轨道理论可以得出,缓蚀剂分子的 E_{HOMO} 值越大, ΔE 值越小,缓蚀效率就越高。化合物 DHPM I 的 HOMO 轨道能量和转移电子数 ΔN 相对较高,更容易对金属提供电子,因此它有着更高的缓蚀效率。此外,前线轨道能级差值是另一个应该考虑的重要因素。能级差值越小,该分子越活泼,越易与金属表面形成吸附作用,甚至成键。

缓蚀剂的缓蚀效率与供电子数 ΔN 的关系表明,缓蚀剂分子对铁原子供电子数 ΔN 值越大,缓蚀剂的缓蚀效率越高,这与报道^[18-19]的结果一致。这说明两种有机化合物通过失去电子,将电子提供给金属表面形成吸附层,从而起到抑制腐蚀的作用。

2) 电子密度的分布结果表明,这些化合物分子有多个呈负电性的活性中心。研究发现,电子密度与含氮碳链的长度呈正比,是缓蚀剂缓蚀效率增加的主要原因。含有 N 原子的区域是最有可能失电子给金属原子并吸附在金属铁表面的位置。

在这两种缓蚀剂中,化合物 DHPM I 比 DHPM II 的缓蚀效率高,这主要是由于 DHPM II 分子内部的几何位置发生变化——苯环上强供电子取代基— CH_3 的存在(如图 1 所示),使得 HOMO 主要分布在苯环一侧,这样就大大降低了嘧啶环的供电子能力,从而导致缓蚀性能降低^[20]。另一方面,化合物 DHPM I 和 DHPM II 的 LUMO 一部分集中在 O 原子和 S 原子上,但 S 原子所占密度更大,使得 DHPM II 的 ELUMO 较高,缓蚀效率较低。

3 结论

DHPMs 缓蚀剂的缓蚀效率随 E_{HOMO} 值的增大而提高,随 E_{LUMO} 值的减小而提高,随前线轨道能级差值 ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) 的减小而提高,随转移电子数 ΔN 增大而提高,随总能量值的降低而提高,随着偶极距值的增大而提高。分子中含有 N 原子的区域是最有可能失电子给铁原子,形成活性吸附中心的位置。

参考文献

[1] 王楷,孔小东,汤丹华,等.两种缓蚀剂对 10CrSiNiCu 钢的缓蚀效果研究[J].装备环境工程,2013,10(5):77—80.
WANG Kai,KONG Xiao-dong,TANG Dan-hua,et al. Corrosion Inhibition Effect of Two Inhibitors on 10CrSiNiCu[J].

Equipment Environmental Engineering,2013,10(5):77—80.

- [2] 万红敬,黄红军,胡建伟,等.三种铜缓蚀剂抗 H_2S 腐蚀性能研究[J].装备环境工程,2013,10(5):47—51.
WAN Hong-jing,HUANG Hong-jun,HU Jian-wei,et al. Anti- H_2S Corrosion Properties of Three Copper Corrosion Inhibitors [J]. Equipment Environmental Engineering,2013,10(5):77—80.
- [3] VOSTA J. Study on Corrosion Inhibition from Aspect of Quantum Chemistry[J]. Corrosion Science,1971,11(4):223—229.
- [4] LEBRINI M,VEZIN H. Electrochemical and Quantum Chemical Studies of New Thiadiazole Derivatives Adsorption on Mild Steel in Normal Hydrochloric Acid Medium[J]. Corrosion Science,2005,47(2):485—505.
- [5] BENTISS F. Experimental and Theoretical Study of 3-pyridyl-substituted 1,2,4-thiadiazole and 1,3,4-thiadiazole as Corrosion Inhibitors of Mild Steel in Acidic Media[J]. Materials Chemistry and Physics,2004,87(1):18—23.
- [6] 张军平,张秋禹,范晓东,等.3-(苯胺基甲基)-苯并噻唑-2-硫酮的缓蚀性能及吸附作用[J].材料保护,2010,43(6):21—23.
ZHANG Jun-ping,ZHANG Qiu-yu,FAN Xiao-dong,et al. Inhibition Performance and Adsorption of 3-(anilino-methyl)-benzothiazole-2-thione[J]. Journal of Materials Protection,2010,43(6):21—23.
- [7] 曹毅,芮玉兰,黄开宏. HCl 溶液中氨基酸复合缓蚀剂对碳钢的缓蚀作用[J].表面技术,2011,40(5):13—17.
CAO Yi,RUI Yu-lan,HUANG Kai-hong. Inhibition Performances of Compound of Amino Acid Inhibitors for Carbon Steel in HCl Solution [J]. Surface Technology,2011,40(5):13—17.
- [8] 阮宜平,汤兵,黄树焕.有机物质在金属表面的吸附研究进展[J].表面技术,2009,38(2):70—72.
RUAN Yi-ping,TANG Bing,HUANG Shu-huang. Progress in Research on Adsorption Properties of Organic Substances on Metal Surface [J]. Surface Technology,2009,38(2):70—72.
- [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] MIHCI B,BEREKET G. Quantum Chemical Studies of Some Pyridine Derivatives as Corrosion Inhibitors[J]. Journal of Molecular Structure,1999,488(1/3):223—231.

- [14] 张杰,陶凯,崔华,等. AC-HVAF 喷涂高铬镍基合金纳米结构涂层的热腐蚀性能研究[J]. 表面技术,2007,36(6):18—21.
ZHANG Jie,TAO Kai,CUI Hua,et al. Hot Corrosion Behavior of Nanostructured High Chromium Content Nickel Based Alloy Coating Prepared by AC-HVAF Technique[J]. Surface Technology,2007,36(6):18—21.
- [15] 李长久,杜翠薇. 腐蚀试验方法及监测技术[M]. 北京:中国石化出版社,2007.
LI Chang-jiu,DU Cui-wei. Corrosion Test Method and Monitoring Technology[M]. Beijing:China Petrochemical Press,2007.
-
- (上接第 110 页)
- [11] ZHANG S G,LEI W. QSAR Study on N-containing Corrosion Inhibitors; Quantum Chemical Approach Assisted by Topological Index[J]. Journal of Molecular Structure,2005,732(1/3):173—182.
- [12] LASHGARI M. A Simple and Fast Method for Comparison of Corrosion Inhibition Powers between Pairs of Pyridine Derivative Molecules[J]. Corrosion,2005,61(8):778—783.
- [13] NECLA C,ESVET A. The Inhibition Effect of Some Pyrimidine Derivatives on Austenitic Stainless Steel in Acidic Media[J]. Materials Chemistry and Physics,2011,126(3):983—988.
- [14] BERNHARD H. A Comparison of Geometry Optimization with Internal, Cartesian, and Mixed Coordinates[J]. International Journal of Quantum Chemistry,1992,44(26):243—252.
- [15] 杨频. 分子中的电荷分布和物性规律[M]. 太原:山西大学出版社,1992.
YANG Pin. Charge Distribution in Molecules and Regularity of Matter Properties[M]. Taiyuan:Shanxi University Press,1992.
- [16] HART R G. The Effects of Water Vapor on Solidification of Galvanized Coatings [J]. Metallurgical Transactions B,1984,15(2):393—395.
- [17] LIN K L. Correlation of Microstructure with Corrosion and Electrochemical Behavior of the Batch-type Hot-dip Al-Zn Coatings; Part I[J]. Corrosion Science,1991(1):9—17.
- [18] JU H. Aminic Nitrogen-bearing Polydentate Schiff Base Compounds as Corrosion Inhibitors for Iron in Acidic Media; a Quantum Chemical Calculation [J]. Corrosion Science,2008,50(3):865—871.
- [19] 胡松青,胡建春,范成成,等. 新型咪唑啉缓蚀剂缓蚀性能的理论实验研究[J]. 化学学报,2010,68(20):2051—2058.
HU Song-qing, HU Jian-chun, FAN Cheng-cheng, et al. Theoretical and Experimental Study of Corrosion Inhibition Performance of New Imidazoline Corrosion Inhibitors [J]. Acta Chimica Sinica,2010,68(20):2051—2058.
- [20] 柳鑫华,孙彩云,王庆辉. 用表面分析的方法研究复合缓蚀剂在天然海水中的缓蚀阻垢机理[J]. 表面技术,2013,42(3):19—22.
LIU Xin-hua,SUN Cai-yun,WANG Qing-hui. Mechanism of Compound Inhibitors in Natural Sea Water with Methods of Surface Analysis [J]. Surface Technology,2013,42(3):19—22.