

异喹啉及羟基、羧基衍生物缓蚀作用的量子化学研究

毕 刚

(湖北出入境检验检疫局科技处 武汉 430022)

摘要 用电化学方法实测了异喹啉及羟基、羧基两类取代衍生物的缓蚀效率,并用 HMO、CNDO 方法进行量子化学计算.计算表明:随着 N 原子负的净电荷的减小,缓蚀效率提高;随着异喹啉等分子的吡啶环负净电荷的增大,缓蚀效率增高.这些缓蚀剂随着 N 原子自由价的增大,缓蚀效率降低;而随着吡啶环自由价之和的增加,缓蚀效率提高.在 HCl 溶液中提出了这些缓蚀剂可能以平卧方式吸附于金属表面的吸附模型.

关键词 异喹啉 衍生物 缓蚀作用 量子化学

中图分类号 TG174.42 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)01-0027-05

QUANTUM CHEMISTRY OF CORROSION INHIBITION OF ISOQUINOLINE AND ITS HYDROXY AND CARBOXYLIC DERIVATES

BI Gang

(Hubei Entry - Exit Inspection and Quarantine Bureau, Wuhan 430022)

ABSTRACT The corrosion inhibition of isoquinoline and its hydroxy and carboxylic derivates were determined by electrochemical methods, and quantum chemistry calculation were gained through HMO and CNDO. Calculation showed that corrosion inhibition increased with the decrease of negative net charge of N atom; Efficiency of inhibition increased with the increase of negative net charge of pyridine ring in isoquinoline molucular. Inhibition efficiency of these inhibitors decrease with the increase of free valence of N atom; Otherwise inhibition efficiency increase with the increase of summation of free valence in pyridine ring. In HCl solution, an absorption model is suggested that those inhibitors would be adsorbed on metal surface in horizon flat - ended.

KEY WORDS isoquinoline, derivates, corrosion inhibition, quantum chemistry

有机化合物吸附型缓蚀剂是通过在金属表面形成吸附层而抑制金属腐蚀的.缓蚀剂分子如果含有孤对电子或分子中存在双键、叁键、苯环等基团,这些化合物的电子云均可向金属中的空 D 轨道如 Fe 元素最外层 D 轨道未完全充满电子,转移并形成配价键.因此有机缓蚀剂的缓蚀性能与其化学结构有密切关系,提供的电子能力越大,缓蚀效果越显著.

Vasta 和 Aleybeeva 用 HMO 方法研究了量子化学参数与缓蚀效率之间的关系^[1,2],并认为 HOMO 轨道是缓蚀剂分子中电子的最高占据轨道,其轨道能量越高,电子越易失去;LUMO 轨道是最低空轨道,其能量越低越易接受外来电子,缓蚀效率随缓蚀

剂功能团的电子密度增加而增加. Costa 等人^[3,4],用半经验的 MINO/3SCF 方法解释了脂肪醇等化合物的缓蚀作用.苯酚、硝基苯和苯胺对 Al 的缓蚀作用以及脱水肉桂醇衍生物对碳钢的缓蚀作用;Addu - Ahad^[5]用 CNDO/2 方法计算对位取代苯胺的电子参数与实验结果有较好的一致性.

Bockris^[6]等人用扩展的 EHO 法对 N、S 芳环化合物进行了计算,用前线轨道能量和分子轨道系数解释了化合物吸附能力的差异.还有作者^[7]用 HMO 方法计算了含 N 化合物的分子结构,发现活性基团上的电荷密度越大缓蚀效率越高,计算的 HOMO 能量大小与实验结果相符.用 CNDO/2 方法计算了咪唑啉衍生物^[8]的电子密度及前线轨道的能量,发现了缓蚀效率与 HOMO、LUMO 轨道能量有二元线性关系.

目前,通过量子化学研究缓蚀作用与缓蚀剂分

收到初稿:2001-02-12;收到修改稿:2001-05-10

作者简介:毕刚,男,1967 年生,博士,工程师

Tel: 027 - 85763086 E-mail: hbsj9681@public.wh.hb.cn

子结构的关系已引起人们的关注,运用量子化学所提供的信息不仅可以解释缓蚀机理,而且可以计算分子中各部位的电子密度,为设计、研制新型的缓蚀剂提供理论依据.本文用电化学技术测定了异喹啉衍生物的缓蚀性能,并用 HMO 与 CNDO/2 方法对其分子功能团的电荷密度进行量子化学计算,从而探讨该类化合物的缓蚀性能与功能团上净电荷密度的相关性,为建立吸附模型与设计新型缓蚀剂提供信息.

1 实验方法

研究电极为钝 Fe,用 5[#] ~ 7[#] 金相砂纸打磨至呈镜面光亮,后用蒸馏水清洗电极并用无水乙醇除去电极表面油污,然后置于通 N₂ 除氧的研究溶液中浸渍 1 h,以 Pt 为辅助电极,以饱和甘汞为参比电极.电化学测量仪为美国 EG&G 公司 M332 及 M368 系统,线性极化范围为 $E_{\text{corr}} + 10 \text{ mV}$,扫描速度为 0.2 mV/s, Tafel 极化范围为 $E_{\text{corr}} + 150 \text{ mV}$,扫描速度为 0.5 mV/s.

选取了异喹啉及其 6 种衍生物,测定了在 1.0 mol/L HCl,30 时对 Fe 电极的缓蚀效率,异喹啉衍生物均为美国 Aldrich 公司产品,其分子结构及标号如下:

2 实验结果

2.1 电化学测量

测得的电化学参数见表 1.从取代基种类看,可

Table 1 Corrosion electrochemical parameters of isoquinoline and its derivatives (1.0 mol/L HCl, 30 °C, $C_{\text{inh}} = 10^{-3} \text{ mol/L}$)

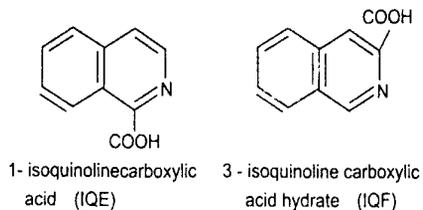
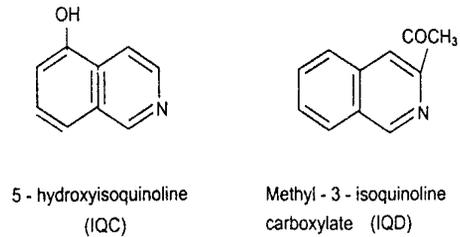
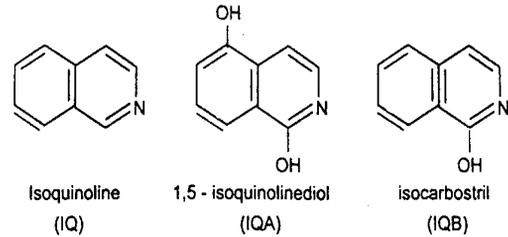
	$E_{\text{corr}}, \text{mV}$	$R_p,$	ba, mV	bc, mV	$I_{\text{corr}}, \text{mA/cm}^2$, %
	- 541	54	57	85	0.278	/
IQ	- 538	85	51	84	0.175	37
IQA	- 528	116	102	94	0.183	34
IQB	- 535	67	56	86	0.218	21
IQC	- 537	148	94	86	0.132	52
IQD	- 530	109	77	89	0.164	40.4
IQE	- 532	124	75	79	0.135	51
IQF	- 535	102	69	89	0.165	40.1

Table 2 Career energy and charge densities by CNDO/2

Compound	HOMO energy (a, u)	LUMO energy (a, u)	Net charge				
			N	N_e	Pyridine cycle	Benzene ring	Isoquinoline ring
IQ	- 0.4121	0.0630	- 0.0577	- 0.1381	0.0357	0.0547	0.0366
IQA	- 0.3762	0.0725	- 0.1482	- 0.1986	0.0894	0.1077	0.1967
IQB	- 0.3916	0.0701	- 0.1659	- 0.2073	0.1154	0.0353	0.1232
IQC	- 0.3897	0.0677	- 0.0394	- 0.1277	0.0168	0.1329	0.0490
IQD	- 0.4150	0.0486	- 0.0485	- 0.1382	0.0294	0.0748	0.0404
IQE	- 0.4191	0.0249	- 0.0293	- 0.1344	0.0110	0.0615	0.0008
IQF	- 0.4184	0.0460	- 0.0505	- 0.1384	0.0362	0.0780	0.0490

N 、 N_e 分别表示氮原子上 净电荷和净电荷

以分为 2 个系列:一是羟基取代基系列,其缓蚀能力的强弱顺序为 IQC > IQ > IQA > IQB;另一是羧基取代系列,其缓蚀能力的强弱顺序为 IQE > IQD > IQF > IQ.



2.2 量子化学计算

用 HMO 程序^[8]及 CNDO/2 程序计算了异喹啉及其羟基、羧基衍生物分子结构有关参数,其结果见表 2、表 3. CNDO/2 计算所用标准键长、键角等数据引自文献^[9].

Table 3 Career energies and net charges by HMO method

Compound	HOMO energy (eV)	LUMO energy (eV)	Net charge			Free rate		$F_p^{N^{***}}$
			N_q^*	Pyridine cycle	Benzene ring	N atom	Pyridine cycle	
IQ	0.6414	-0.5856	-0.1599	-0.0233	0.0395	0.1040	1.6362	1.0429
IQA	0.4749	-0.7035	-0.2288	-0.0110	0.0024	0.1462	1.4678	1.0009
IQB	0.5616	-0.6518	-0.2308	-0.0580	0.0023	0.1469	1.4527	0.8800
IQC	0.5342	-0.6322	-0.1576	-0.0472	-0.067	0.1028	1.6492	1.1672
IQD	0.5766	-0.4783	-0.1445	0.0230	0.0581	0.1237	—	—
IQE	0.6582	-0.4817	-0.1254	0.0159	0.0709	0.1235	1.4388	1.1022
IQF	0.6537	-0.5638	-0.1470	0.0238	0.0608	0.1353	1.4337	1.0164

注: * N_q 是异喹啉 N 原子净电荷, $F_p^{N^{***}}$ 是吡啶环上亲核前沿电荷密度, *** 是 CNDO/2 计算的异喹啉及其羧基衍生物中吡啶环和苯环的净电荷。

3 讨论

3.1 缓蚀效率与异喹啉衍生物中 N 原子电荷密度关系

由表 2、表 3 可知,用 CNDO/2 计算的 N 、 N_e 及 HMO 方法计算的 N_q 与异喹啉衍生物的缓蚀效率存在一定的相关性,见图 1、图 2、图 3。结果表明:缓蚀效率随异喹啉衍生物分子中 N 原子上的净电荷 (N_e)、电荷密度 (N) (CNDO/2 方法) 及 N 原子电荷密度 (N_q) (HMO 方法) 的增大而减少。

3.2 缓蚀效率与异喹啉衍生物中吡啶环上净电荷的关系

表 2 表明, CNDO/2 计算的异喹啉及其羟基、羧基 2 类衍生物中吡啶环净电荷 (包括电子和电子) 正值越小 (即负电荷越多) 缓蚀效率越好, 两类的情况都如此, 而苯环、异喹啉环不具有这个关系。

表 3 中 IQA 和 IQB 的吡啶环的净电荷考虑了 -OH 基上的净电荷, 这是因为有较大电负性的氧原子也可能和吡啶环一起吸附在 Fe 电极表面。数据表明, 在 HMO 计算中除 IQB 外, IQA、IQ、IQC 随着吡啶环负净电荷的增加, 缓蚀效率提高, 而苯环则不具有这一特征。

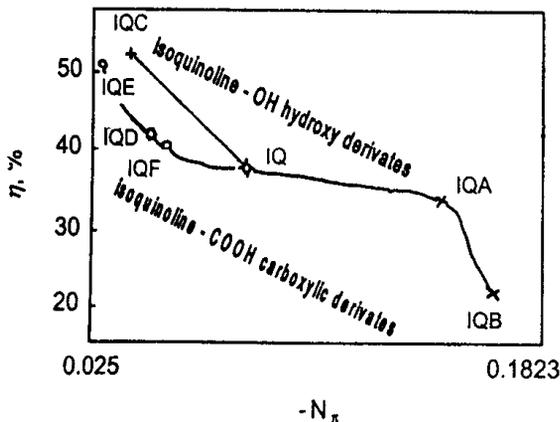


Fig. 1 Relationship between corrosion inhibition and charge densities of N of N atoms (CNDO/2)

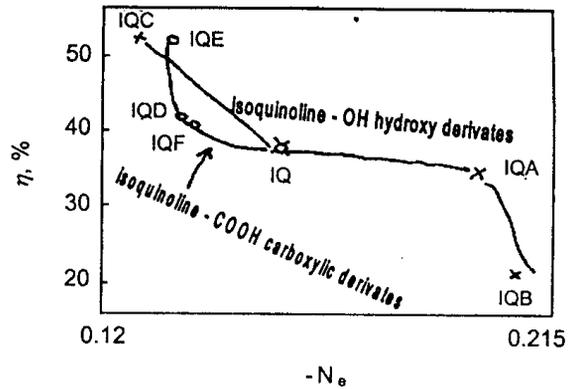


Fig. 2 Relationship between corrosion inhibition and charge densities of N of N atoms (CNDO/2)

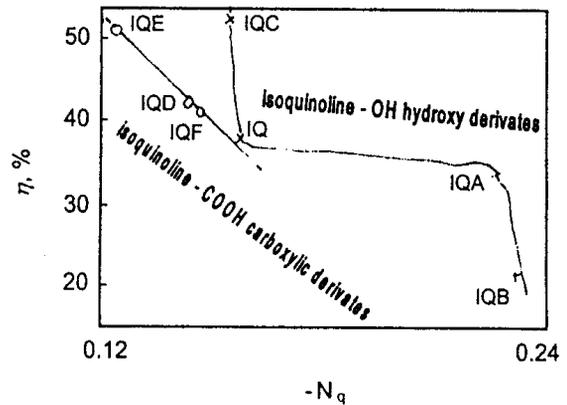


Fig. 3 Relationship between corrosion inhibition and charge densities of N_q of N atoms (HMO)

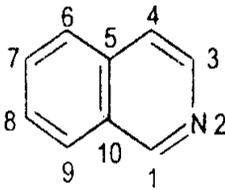
对于羧基取代异喹啉而言,用 HMO 计算的结果, IQF 中羧基净电荷为 -0.0514, IQE 的为 -0.0481, 而前者吡啶环净电荷为 0.0129, 后者为此 0.0188。这似乎和羧基基团拉电子愈多, 吡啶环净电荷显和规律不符, 和 CNDO/2 计算的吡啶环上电荷密度也不一致。为此表 3 中所列的 IQD、IQE、IQF 吡啶环净电荷是由 CNDO/2 方法计算的数据, 可以看出随着吡啶环正的净电荷的增大, 缓蚀效率降低,

这是和实验结果相一致的。

3.1 缓蚀性能和自由价的关系

自由价是柯尔逊定义的一个应活性指标。从表 3 看出,在这两类取代基异喹啉衍生物中,分别都存在随着异喹啉衍生物分子中 N 原子自由价的增大,缓蚀效率降低;而随着吡啶环中 6 个原子自由价之和的增大,缓蚀效率提高。自由价之和增大,反应活性高,与 Fe 的吸附能力增强,从而有利于提高缓蚀能力,这也较好地解释了实际结果。

结合前面的讨论,异喹啉及其这两类衍生物的缓蚀作用,可能不是 N 原子的“个体”行为,而是异喹啉中吡啶“集体”效应的结果。另外,我们用 MN-DO 方法对异喹啉分子进行全优化计算,骨架原子在 Z 方向的高低列在表 4 中,原子编号如下:



可以看出异喹啉吡啶环基本在一平面,而苯环略有点向上翘,上述分析,我们可以推测异喹啉在金属吸附方式是适平卧式,见图 4。

3.4 缓蚀效率与亲核前沿电荷密度的关系

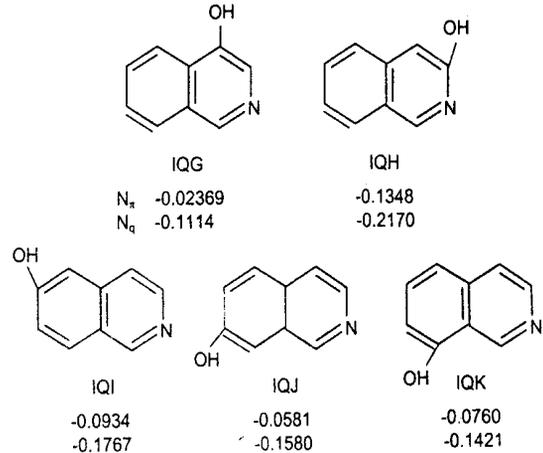
分析计算数据看到,随着羟基取代异喹啉中亲核前沿电荷密度的增大,缓蚀效率增加见图 5。经拟合后的关系式有:

$$\eta = -73.407 + 106.729 * F_p^N (r = 0.995)$$

3.5 新型缓蚀剂预示

通过量子化学计算,我们不仅可以了解缓蚀剂的作用机理和可能的吸附模型,用以判别缓蚀剂的优劣,而且可以预见化合物的缓蚀性能,并为合成、寻找新的缓蚀剂另辟途径。

设计分子的净电荷值列下:



实验结果表明缓蚀效率随 N 上电子密度 (N_q) 减低而高升上的规律,由净电荷值可以看出, IQG 中 N 原子的 N_n 和 N_q 分别为 -0.02369 和 -0.1114,与 IQA、IQB、IQC 相比为最小,因而预见 IQG 可能会有更好的缓蚀效果。

4 结论

1 本文用电化学方法实测了异喹啉及其羟基、羧基两类取代衍生物的缓蚀效率,并用 HMO、CN-DO 方法进行量子化学计算,计算表明:随着 N 原子负的净电荷的减小,缓蚀效率提高;随着异喹啉等分子的吡啶环负净电荷的增大,缓蚀效率增高。

Table 4 Z coordinate of atoms of isoquinoline

Atom number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Z coordinate	0.0000	0.0000	0.0000	0.0008	0.0020	0.0028	0.0049	0.0067	0.0067	0.0050

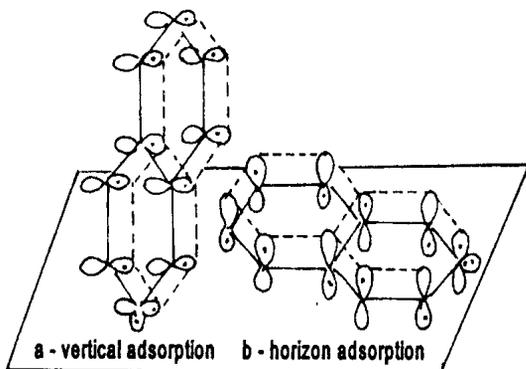


Fig. 4 Adsorption model of isoquinoline a - vertical adsorption, b - horizon adsorption

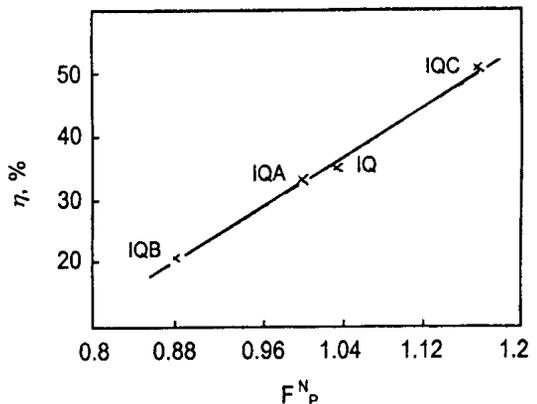


Fig. 5 Relationship between career energies of pyridine cycles

2 这些缓蚀剂随着 N 原子自由价的增大,缓蚀效率降低;而随着吡啶环自由价之和的增加,缓蚀效率提高.

3 根据实验和计算结果,在 HCl 溶液中提出了这类缓蚀剂可能以平卧方式吸附于金属表面的吸附模型.

参考文献:

[1] Vosta J, Eliasek J. Corros Sci, 1971, 11: 223

[2] Meakins R J, Driver R. Br Corros J, 1973, 8(5): 230

[3] Costa J M, Lluch J M. Corros Sci, 1984, 24: 929

[4] Growcock F B, Frenier W W, Andreozzi P A. Corrosion, 1989, 45: 1007

[5] Abdul - Ahad P G, Al - Madfai S H F. Corrosion, 1989, 45: 978

[6] Bockris J O M, Swinkels D A J. J Electrochem Soc, 1964, 111: 736

[7] 张敬畅, 曹维良, 王作新. 中国腐蚀与防护学报, 1986, 6(3): 217

[8] 宁世光, 石明理, 刘奉岭. 中国腐蚀与防护学报, 1990, 10(4): 383

[9] Pople J A, Beveridge D L 著, 江元生 译. 分子轨道近似方法理论. 北京: 科学出版社, 1976. 119

《腐蚀科学与防护技术》刊登广告启事

本杂志广告栏目欢迎腐蚀与防腐蚀研究、工程及产品开发各界的朋友在此宣传您的技术和产品. 本刊广告遵循以下规定.

1. 刊登广告必须严格执行《中华人民共和国广告法》、《广告管理条例》、《广告管理条例实施细则》及广告管理部门的有关规定.
2. 刊登广告须与本编辑部订立书面协议.
3. 刊登广告须持单位介绍信、营业执照及相关的证明、批准件. 标明质量标准需出具有关部门证明.
4. 广告内容必须真实、健康. 客户提供的广告图片必须清晰、美观, 符合刊发标准. 如因原稿不清发生差错, 由广告客户承担责任.
5. 客户如委托本编辑部设计绘制, 另酌收设计绘制费.
6. 本刊执行广告费预付制度, 款到后方可按预定日期安排刊登广告.
7. 已签定合同的客户因故停撤预定广告, 本刊将收取广告费的 20%, 已经付印的广告, 费用照收.
8. 汇款单位: 中国科学院金属研究所 (请注明“CSPT 编辑部”)

开户银行: 工商银行沈阳市大南分理处

帐号: 33010073092490027 - 32 电话: (024) 23893476 传真: (024) 23894149

广告收费标准

位置	单色纯文字	单色有图表	套二色	彩色照片
封底	1200 元/期	1700 元/期	1900 元/期	2450 元/期
封二	1300 元/期	1800 元/期	1900 元/期	2450 元/期
封三	1000 元/期	1500 元/期	1700 元/期	2000 元/期
插页	850 元/期	980 元/期	1200 元/期	1700 元/期

备注: 如连续刊登全年广告, 在价格上有一定比例的优惠. 签定合同之后, 广告登载之前, 即一次性付清广告款的, 在价格上也有一定比例的优惠. 若选择版面的 1/2 或 1/3 作广告, 价格另行商定.