

## 异喹啉及其衍生物的电子结构与缓蚀性能关系的研究

罗 明 道\*

(武汉大学化学系, 武汉, 430072)

毕 刚 旷富贵 姚禄安 颜肖慈

(武汉大学环境科学系, 武汉, 430072)

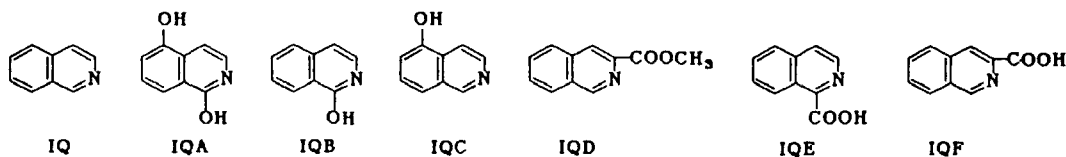
本文在 30℃, 1.0mol·dm<sup>-3</sup> HCl 溶液中用电化学方法测定了异喹啉及其羟基、羧基衍生物对 Fe 电极的缓蚀效率, 并用 HMO 和 CNDO/2 方法计算了这些化合物的量子化学参数, 发现异喹啉及其衍生物分子中氮原子净电荷和  $\pi$  净电荷越小, 缓蚀性能越好; 随着这些化合物异喹啉环中吡啶环上原子净电荷之和的增大, 缓蚀性能提高; 吡啶环亲核前沿电荷与缓蚀效率有很好的线性关系, 提出了这类缓蚀剂分子可能呈平卧方式吸附于金属电极表面, 从而起缓蚀作用, 预测了五个新分子的缓蚀性能。

**关键词:** 异喹啉及其衍生物, 缓蚀效率, HMO, CNDO/2.

近年来, Vosta 和 Alcybeeva 等使用 HMO 方法研究了量子化学参数与缓蚀效率之间的关系<sup>[1, 2]</sup>, Costa 等<sup>[3~5]</sup>用 MINDO/3 方法解释了脂肪醇等化合物的缓蚀作用, Abdul-Ahad<sup>[6]</sup>等用 CNDO/2 方法计算对位取代苯胺等的结果与实验值有较好的一致性, Macak 等<sup>[7]</sup>用 EHMO 方法计算了 N, S 芳环化合物分子, 解释了这些化合物吸附能力的差异, 张敬畅等<sup>[8]</sup>用 HMO 计算含 N 化合物, 发现活性基团的电荷密度、HOMO (最高占据分子轨道) 能级与缓蚀效率相关, 宁世光等<sup>[9]</sup>用 CNDO/2 方法研究咪唑衍生物, 发现缓蚀效率与 HOMO, LUMO (最低空轨道) 能级有二元线性关系, 本文用电化学技术测定了异喹啉及其羟基、羧基取代衍生物的缓蚀性能, 用 HMO 和 CNDO/2 方法计算这些分子, 探讨它们的缓蚀性能与电荷密度等的相关性, 在此基础上建立了可能的吸附模型, 且设计了新的缓蚀剂。

### 实 验 方 法

以纯铁为研究电极, 用 5~7 $\mu$  金相砂纸打磨至镜面光亮, 用无水乙醇除去电极表面油污, 用蒸馏水清洗电极, 然后置于通 N<sub>2</sub> 除氧的研究溶液中浸渍 1h, 以 Pt 为辅助电极, 以饱和甘汞电极为参比电极, 电化学测量仪为美国 EG & G Princeton Applied Research 公司 M322 及 M368 系统, 线性极化范围为  $E_{\text{corr}} \pm 10\text{mV}$ , 扫描速度为 0.2mV·s<sup>-1</sup>, Tafel 极化



1993年1月14日收到, 修改稿于1993年6月23日收到, 本文系国家自然科学基金资助的课题和中国科学院金属腐蚀与防护研究所(沈阳)开放实验室资助项目。

范围为  $E_{\text{corr}} \pm 150\text{mV}$ , 扫描速度为  $0.5\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

选取异喹啉及其六种衍生物 (IQ, IQA, IQB, IQC, IQD, IQE, IQF, 美国 Aldrich 产品, C.P.), 测定它们在  $1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HCl}$  溶液,  $30^\circ\text{C}$  时对铁电极的缓蚀效率.

## 结 果

**电化学测量结果** 测得的电化学数据列于表 1. 由于羧基和羟基对异喹啉环影响差异较大 (从共轭效应来看, 前者是拉电子基团, 后者是推电子基团), 因此分为两个系列来讨论: 一是羟基取代系列, 其缓蚀能力的强弱顺序为:  $\text{IQC} > \text{IQ} > \text{IQA} > \text{IQB}$ ; 另一是羧基取代系列, 其缓蚀能力的顺序为:  $\text{IQE} > \text{IQD} \approx \text{IQF} > \text{IQ}$ .

表 1 异喹啉及其衍生物的缓蚀参数\*

	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$R_p/\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	$b_a/\text{mV}$	$b_c/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\eta/\%$
空白	-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

\* 实验条件:  $1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HCl}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 缓蚀剂浓度为  $10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .  $E_{\text{corr}}$  为腐蚀电位;  $R_p$  为极化电阻;  $b_a$ ,  $b_c$  为 Tafel 斜率;  $\eta$  为缓蚀效率;  $I_{\text{corr}}$  为腐蚀电流密度.

**量子化学计算方法、参数选择及结果** 用  $\text{HMO}^{[10]}$  和  $\text{CNDO}/2$  方法计算异喹啉及其衍生物分子.  $\text{CNDO}/2$  法计算所用的标准键长、键角等数据引自文献[11]. 两种方法所得的电荷密度等数据分别列于表 2, 3.

表 2 用  $\text{CNDO}/2$  方法计算的异喹啉及其衍生物的净电荷

化合物	净电荷(a.u.)				
	$N_\pi^*$	$N_e^*$	吡啶环 $Q^*$	苯环	异喹啉环
IQ	-0.0577	-0.1381	0.0357	0.0547	0.0366
IQA	-0.1482	-0.1986	0.0894	0.1077	0.1967
IQB	-0.1659	-0.2073	0.1154	0.0353	0.1232
IQC	-0.0394	-0.1277	0.0168	0.1329	0.0490
IQD	-0.0485	-0.1382	0.0294	0.0748	0.0404
IQE	-0.0293	-0.1344	0.0110	0.0615	0.0008
IQF	-0.0505	-0.1384	0.0362	0.0780	0.0490

\*  $N_\pi$  和  $N_e$  为 N 原子的  $\pi$  净电荷和净电荷,  $Q$  为吡啶环六个原子净电荷之和.

## 讨 论

**缓蚀效率与异喹啉及其衍生物中 N 原子净电荷的关系** 由 2, 3 可见, 用  $\text{CNDO}/2$  方法计算的  $N_\pi$ ,  $N_e$  和  $\text{HMO}$  方法计算的  $N_\pi'$  与异喹啉及其衍生物的缓蚀效率存在一定的相关

性, 即缓蚀效率随异喹啉及其衍生物分子中 N 原子净电荷  $N_{\pi}$ ,  $\pi$  净电荷  $N_{\pi}$  及  $N_{\pi}'$  的增大而减小. 产生这一现象的原因, 可能是异喹啉及其衍生物分子中 N 原子与 HCl 生成分子间氢键, 即  $N \cdots H-Cl$ , 随着异喹啉及其衍生物分子中 N 原子负电荷增加, 生成氢键的强度增大. 生成的较高强度氢键影响了异喹啉及其衍生物分子中的 N 原子直接与 Fe 的吸附作用, 从而降低缓蚀效率.

表 3 用 HMO 方法计算的异喹啉及其衍生物的量化参数

化合物	N 原子 $\pi$ 净电荷 $N_{\pi}'$	自由价		$F^{N'}$
		N 原子	吡啶环	
IQ	-0.1599	0.1040	1.6362	1.0429
IQA	-0.2288	0.1462	1.4678	1.0009
IQB	-0.2308	0.1469	1.4527	0.8800
IQC	-0.1576	0.1028	1.6492	1.1672
IQD	-0.1445	0.1237	—	—
IQE	-0.1254	0.1235	1.4388	1.1022
IQF	-0.1470	0.1353	1.4337	1.0164

$N_{\pi}'$  为用 HMO 方法计算的 N 原子  $\pi$  净电荷,  $F^{N'}$  为吡啶环亲核前沿电荷密度之和.

在羟基取代的异喹啉衍生物中, 羟基上的 H 原子与异喹啉环中的 N 原子不易形成分子内氢键. 按 Pople 的标准键长、键角数据, 经计算 IQB 分子中羟基的 H 原子与 N 原子的距离约为 0.24nm, 相距较远, 相互作用很弱. 这样也有利于 HCl 与异喹啉环中的 N 生成分子间氢键.

**缓蚀效率与异喹啉及其衍生物中吡啶环上原子净电荷之和的关系** 表 2 表明, CNDO/2 法计算的异喹啉及其羟基、羧基两类衍生物中吡啶环上六个原子净电荷之和正值越小 (即负电荷越多) 缓蚀效率越好, 两类衍生物的情况都是如此.

若将表 1 中缓蚀效率  $\eta$  与表 2 中吡啶环净电荷之和  $Q$  进行拟合, 其线性关系为:

$$\eta = 51.1515 - 247.2621Q, \quad r = 0.92$$

其中,  $r$  是相关系数. 说明缓蚀效率与吡啶环净电荷之和存在一定的相关性. 但是, 苯环和异喹啉环则不具有这个关系.

**缓蚀性能与自由价的关系** 从表 3 看出, 这两类取代基异喹啉衍生物中, 分别都存在着随这些化合物中 N 原子自由价的增大, 缓蚀效率降低; 而随着吡啶环中六个原子的自由价之和的增大, 缓蚀效率提高. 化合物自由价之和增大, 表示反应活性增高, 与铁的吸附能力增强, 从而有利于提高缓蚀效率, 这也较好地解释了实验结果.

**缓蚀效率与亲核前沿电荷密度的关系** 计算表明, 随着异喹啉及其衍生物吡啶环中亲核前沿电荷密度之和  $F^{N'}$  的增大 (表 3), 缓蚀效率提高, 拟合的关系式为:

$$\eta = -79.325 + 114.5082F^{N'}, \quad r = 0.967$$

这里  $r$  是相关系数. 看出它们有很好的相关性. 说明这些分子吸附在 Fe 电极表面, 不仅使电荷从这些分子转移到 Fe 电极, 同时也可以使 Fe 电极过剩的电荷转移到异喹啉及其衍生物分子上.

**异喹啉及其衍生物分子与 Fe 前沿轨道的相互作用** 由 CNDO/2 法计算结果表明, 尽管异喹啉及其衍生物分子的 HOMO 与 LUMO 的各原子轨道系数不同, 个别原子轨道的对称性也不同, 但这些分子的 HOMO, LUMO 均是由  $2P_z$  原子轨道 (对异喹啉环骨架原子而言) 组成的  $\pi$  分子轨道, 且基本上可归纳为图 1 形式. 图中看出异喹啉及其衍生物分子的

HOMO 和 Fe 的 LUMO 对称性相同, 可以相互作用, 同时它们的 LUMO 也和

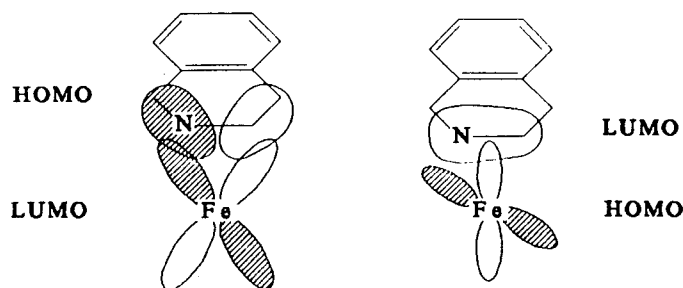


图1 前沿轨道的相互作用

Fe 的 HOMO 对称性相同, 也可以相互作用, 两种作用互相促进. 这和文献[12]相类似. 这些化合物分子吸附于 Fe 电极表面, 可以生成较弱的 d- $\pi$  键, 从而起缓蚀作用.

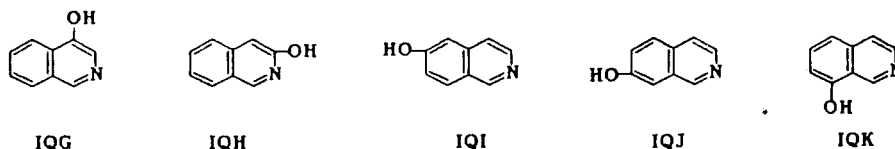
综上所述, 这些化合物的缓蚀作用, 可能不是 N 原子的“个体”

行为, 而是吡啶环上原子“集体”效应的结果. 我们推测这些分子在 Fe 电极表面上呈平卧式吸附.

本文是在相同温度、浓度等条件下进行实验的, 故只研究它们的结构与缓蚀性能的关系.

新缓蚀剂预示 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方式, 判别缓蚀剂的优劣, 而且可以预见化合物的缓蚀性能, 并为合成新的缓蚀剂提供有用信息.

经 CNDO/2 法计算设计的五个分子的净电荷值(a.u.)为: IQG  $N_{\pi}$  -0.0237,  $N_e$  -0.1114; IQH  $N_{\pi}$  -0.1348,  $N_e$  -0.2170; IQI  $N_{\pi}$  -0.0934,  $N_e$  -0.1767; IQJ  $N_{\pi}$  -0.0581,  $N_e$  -0.1580; IQK  $N_{\pi}$  -0.0760,  $N_e$  -0.1421.



由上述的缓蚀效率随着异喹啉环中氮原子净电荷  $N_e$ ,  $N_{\pi}$  的减少而升高的规律, 从所列五个分子净电荷看出, IQG 分子中 N 原子的  $N_e$ ,  $N_{\pi}$  分别为 -0.1114a.u. 和 -0.0237a.u., 比其他四个分子的都要小, 因而预计 IQG 比其他四个化合物的缓蚀性能要好. 将 IQG 的净电荷与表 2 中羟基取代衍生物的相比, 也是它的最小. 因此, 可以预计 IQG 的缓蚀效率会比 IQC 的还要高.

## 参 考 文 献

- [1] Vosta, J.; Eliasek, J., *Corrosion Sci.* **1971**, *11*, 233.
- [2] Alcybeeva, A. I.; Levin, S. Z.; Dorkhov, A. P., *Proc. 3rd European Symp. Corr. Inhibitors*, **1970**, No. 7, p. 501.
- [3] Costa, J. M.; Lluch, J. M., *Corrosion Sci.*, **1984**, *24*, 929.
- [4] Sayos, R.; Gonzalez, M.; Costa, J. M., *Corrosion Sci.*, **1986**, *26*, 927.
- [5] Growcock, F. B.; Frenier, W. W.; Andreozzi, P. A., *Corrosion*, **1989**, *45*, 1007.
- [6] Abdul-Ahad, P. G.; Al-Madfa, S. H. F., *Corrosion*, **1989**, *45*, 978.
- [7] Macak, I.; Hackerman, N.; Havles, Z., *Proc. 7th European Symp. Corrosion Inhibitors*, **1990**, No. 9, p. 61.
- [8] 张敬畅, 曹维良, 王作新, 中国腐蚀与防腐学报, **1986**, *6*, 217.
- [9] 宁世光, 石明理, 刘奉岭, 余立新, 李延芳, 章荣玲, 程在英, 中国腐蚀与防腐学报, **1990**, *10*, 383.
- [10] 吴吉安, 嵇汝运, “量子化学程序集”, 中国科学院上海药物研究所, **1984**.
- [11] Pople, J. A.; Beveridge, D. L. 著, 江元生译, “分子轨道近似方法理论”, 科学出版社, 北京, **1978**, 第117页.
- [12] 福井谦一著, 化学反应と電子の軌道, 李荣森译, “化学反应与电子轨道”, 科学出版社, 北京, **1985**, 第233页.

## Studies on the Correlation between Electronic Structure and Corrosion-Inhibiting Properties of Isoquinoline and Its Derivatives

Luo, Ming-Dao \*

(*Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, 430072*)

Bi, Gang Kuang, Fu-Gui Yao, Lu-An Yan, Xiao-Ci

(*Department of Environmental Science, Wuhan University, Wuhan, 430072*)

### Abstract

The corrosion-inhibiting efficiencies of isoquinoline and its hydroxyl and carboxyl derivatives on Fe electrode in HCl solution have been determined with electrochemical method. their structure parameters were obtained by means of HMO and CNDO / 2 methods. It is found that the less the net charge and  $\pi$  charge of N atom has, the more the inhibition efficiency is. As the net charge sum of six atoms in pyridine ring increases, the efficiency increases. It is possible that the molecules of the inhibitors were adsorbed on the surface of Fe electrode in horizontal state.