

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 咪唑啉衍生物缓蚀剂的定量构效关系及分子设计

胡松青 胡建春 石鑫 张军 郭文跃\*

(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(DFT)及线性回归分析方法, 对十一烷基咪唑啉衍生物缓蚀剂抗 H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub> 腐蚀性能进行了定量构效关系(QSAR)研究. 通过回归分析, 筛选出了影响缓蚀剂缓蚀性能的主要因素, 建立了 QSAR 模型, 并使用留一法交叉验证对模型的稳定性及预测能力进行了分析. 结果表明, 电子转移参数  $\Delta N$ 、咪唑啉环上非氢原子静电荷之和  $\Sigma Q_{\text{ring}}$  及分子极化率  $\alpha$  对咪唑啉类缓蚀剂的缓蚀性能有很大的贡献, 所得模型的拟合相关系数( $R^2$ )和交叉验证相关系数( $q^2$ )分别为 0.924 和 0.917, 模型对此类缓蚀剂抗 H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub> 腐蚀性能具有较好的预测效果. 应用 QSAR 研究结果进行了分子设计, 在理论上提出了一些具有较高抗 H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub> 腐蚀性能的新型咪唑啉衍生物, 为实验工作者合成新型缓蚀剂提供理论参考.

**关键词:** 缓蚀性能; 咪唑啉衍生物; 量化参数; 定量构效关系; 分子设计

**中图分类号:** O641; TG174.42

## QSAR and Molecular Design of Imidazoline Derivatives as Corrosion Inhibitors

HU Song-Qing HU Jian-Chun SHI Xin ZHANG Jun GUO Wen-Yue\*

(College of Physics Science and Technology, China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong Province, P. R. China)

**Abstract:** The quantitative structure-activity relationship (QSAR) of undecyl imidazoline corrosion inhibitors for anti-corrosion behavior towards hydrogen sulfide and carbon dioxide was studied using density functional theory (DFT) and regression analysis methods. A stepwise regression analysis was used to determine the main independent factors that affected the activity of the compounds and a QSAR model was established. The stability and predictive ability of the model were examined by “leave-one-out” (LOO) cross-validation method. We found that the electron transfer parameter ( $\Delta N$ ), the electrostatic charge of non-hydrogen atoms in the imidazole ring ( $\Sigma Q_{\text{ring}}$ ) and the mean molecular polarizability ( $\alpha$ ) were the main independent factors that contributed to corrosion inhibition. The fitting correlation coefficient ( $R^2$ ) and the cross-validation coefficient ( $q^2$ ) values were 0.924 and 0.917, respectively. These values indicate that the model is of significant statistical quality and has an excellent predictive ability for corrosion inhibitors. Based on this established model, new molecules with high anti-corrosion properties for hydrogen sulfide and carbon dioxide were theoretically designed. This model may be used as a theoretical reference for the design of new corrosion inhibitors.

**Key Words:** Corrosion inhibition performance; Imidazoline derivative; Quantum chemistry parameter; Quantitative structure-activity relationship; Molecular design

Received: June 16, 2009; Revised: August 17, 2009; Published on Web: September 29, 2009.

\*Corresponding author. Email: wyguo@hdpu.edu.cn, hujianchun1217@126.com; Tel: +86-13854669012.

The project was supported by CNPC Innovation Fundation (2008D-5006-02, 07E1021) and Corrosion Inhibitor Research Program for Puguang Gas Field of Sinopec, China (309003).

中石油中青年创新基金(2008D-5006-02, 07E1021)及中石化普光气田缓蚀剂研究项目(309003)资助

腐蚀是困扰我国油气工业发展的一个极为突出的问题.在油气田的腐蚀防护中,使用缓蚀剂是国内外腐蚀防护的一种重要手段.通过在腐蚀环境中加入少量缓蚀剂,使其和金属表面发生物理化学作用,从而显著改变金属表面的特性以达到减缓腐蚀的目的.由于缓蚀剂在使用过程中无须专用设备,无须改变金属构件的性质,因而具有经济、适应性强等优点,目前被广泛应用在石油石化领域,发挥着极其重要的作用.近年来,随着人们环保意识的增强,研发新型高效、环境友好的缓蚀剂越来越受到重视<sup>[1-3]</sup>.然而传统的缓蚀剂研制方法是建立在猜测和大量探索性实验的基础上的,成本高、周期长,工作带有一定的盲目性,因此设计开发新型缓蚀剂迫切需要理论指导.

随着计算机技术的进步以及量子化学计算方法不断发展,使计算机辅助缓蚀剂设计成为可能<sup>[4-6]</sup>.计算机辅助缓蚀剂分子设计方法是以计算机为工具,采用各种理论计算方法和分子图形模拟技术,根据累积的大量有关缓蚀剂的结构和缓蚀效率的资料,建立缓蚀剂的缓蚀效率与分子结构参数之间的定量构效关系(QSAR),并据此设计出具有一定缓蚀性能的新缓蚀剂分子.由于任何缓蚀剂的活性与它的化学结构密切相关,对分子进行结构修饰或改造,有可能导致缓蚀作用的增强、减弱或失活<sup>[7-10]</sup>.因此,如何设计出结构简单、缓蚀作用好的分子成了缓蚀剂分子设计的一大热点.

定量构效关系研究在药物分子设计及环境化学领域取得了丰硕的成果,但其在缓蚀剂方面的研究还处于起步阶段,至今为止,关于缓蚀剂定量构效关系研究的报道仍然不多见<sup>[6,10]</sup>.鉴于此,本文选取油田常用咪唑啉衍生物缓蚀剂为研究对象,通过失重法测得了15种十一烷基咪唑啉衍生物缓蚀剂在H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub>共存腐蚀环境中的缓蚀效率实验数据,采用量子化学密度泛函理论(DFT)方法,全优化计算了缓蚀剂电子结构、几何结构、分子性质(广义结构)的各种参数,通过多元线性逐步回归方法建立了此类缓蚀剂分子抗H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub>腐蚀性能预测的QSAR模型,并对模型的科学性、稳定性及预测能力进行评价.基于QSAR研究结果,设计了四种新型咪唑啉缓蚀剂,并对所设计的缓蚀剂分子在H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub>腐蚀环境中缓蚀效率大小进行了预测,预测结果可以通过实验来验证.

## 1 实验与计算方法

### 1.1 实验方法

使用失重法对实验室合成的15种咪唑啉衍生物缓蚀剂的缓蚀性能进行了评价(其分子结构如图1所示),具体方法如下: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.本实验在美国Cortest公司生产的34.4 MPa高温高压釜中进行,实验所用腐蚀介质为H<sub>2</sub>S(30 mg·m<sup>-3</sup>)和CO<sub>2</sub>(饱和)共存的3% NaCl溶液.注入的缓蚀剂(1-15)的量为50 mg·L<sup>-1</sup>,基本实验温度为298 K,腐蚀时间为72 h.实验结束后用电子天平称其质量,用公式(1)计算缓蚀效率IE:

$$IE = ((W_0 - W_t) / W_0) \times 100\% \quad (1)$$

其中W<sub>0</sub>和W<sub>t</sub>分别为试样在未加和加入缓蚀剂实验后的质量改变量.为了尽量减小误差,采用做平行实验求平均值的方法.

### 1.2 计算方法

使用Material Studio 4.0软件<sup>[11]</sup>中Visualizer模块构建所选择的15种咪唑啉衍生物缓蚀剂的分子结构,采用DMol<sup>3</sup>模块中的GGA/BLYP方法,在DND基组(双ζ数值基组,在非氢原子上加极化d函数)水平上对上述化合物实施分子几何全优化计算,经振动分析,所得稳定构型均无虚频,表明对应于势能面上的极小点<sup>[12]</sup>.全部计算在Pentium IV微机上进行.

根据前线分子轨道理论<sup>[13]</sup>,电子的跃迁是由反应物分子前线轨道之间的相互作用引起的,前线轨道对化学反应起决定性作用.因此,选用最高占有轨道能量E<sub>HOMO</sub>、最低空轨道能量E<sub>LUMO</sub>及两者轨道能隙ΔE作为表征分子间相互作用的参数.根据传统化学理论,所有化学反应都是电荷或轨道间相互作用引起的,分子内的电荷是引起电子相互作用的主要原因,因此选取了分子中N1、N3原子静电荷(Q<sub>N1</sub>、Q<sub>N3</sub>)、咪唑环上非氢原子静电荷之和(ΣQ<sub>ring</sub>)作为表征咪唑啉类缓蚀剂分子电子特性的参数.另外还选取了电子转移参数ΔN、极化率α、偶极距μ、软度S、硬度η、亲电指数ω、总能量E等参数,做为候选参数用于QSAR模型的构建.以上参数都是在DMol<sup>3</sup>模块中使用DFT方法<sup>[14]</sup>计算得到的.

缓蚀剂与金属表面间的电子转移能力ΔN可以

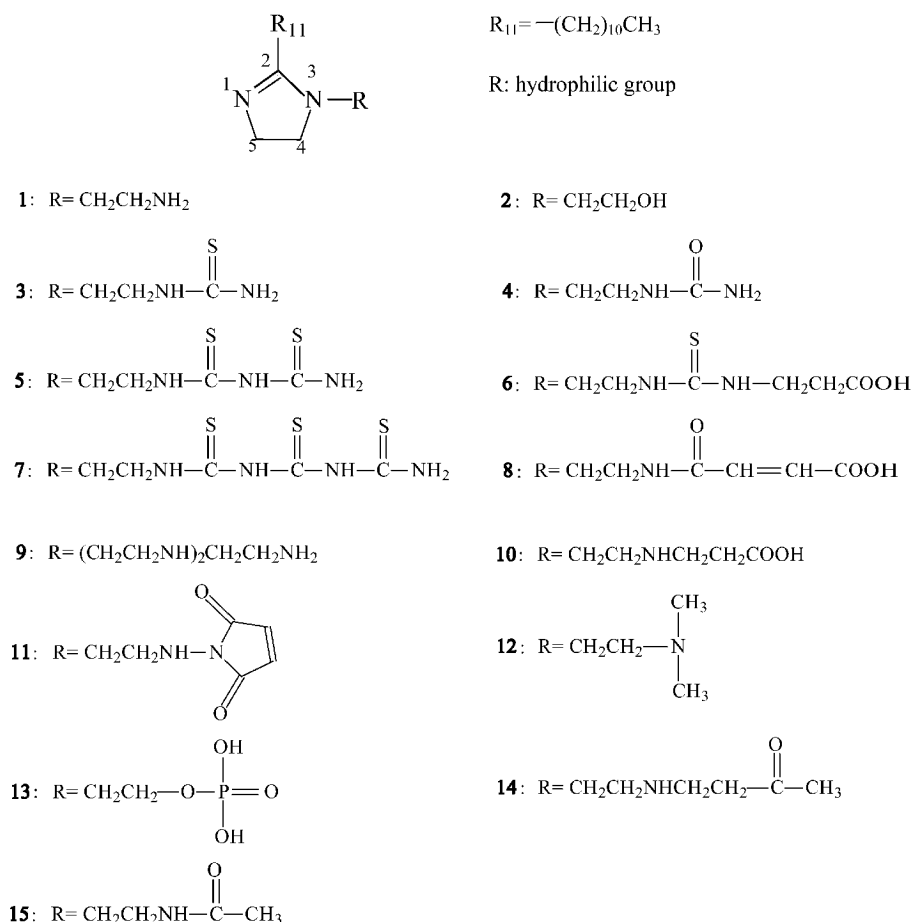


图 1 咪唑啉衍生物分子结构

Fig.1 Molecular structures of imidazoline derivatives

通过下式计算得出<sup>[15,16]</sup>:

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

其中,  $\chi_{\text{Fe}}$  和  $\chi_{\text{inh}}$  分别为 Fe 原子和缓蚀剂分子的绝对电负性;  $\eta_{\text{Fe}}$  和  $\eta_{\text{inh}}$  分别代表 Fe 原子和缓蚀剂分子的绝对硬度.  $\chi$  和  $\eta$  的数值可通过电子亲和势( $A$ )和电离势( $I$ )计算得到:

$$\chi = (I + A) / 2 \quad (3)$$

$$\eta = (I - A) / 2 \quad (4)$$

而  $I$  和  $A$  由最高占有轨道能量  $E_{\text{HOMO}}$  和最低空轨道能量  $E_{\text{LUMO}}$  计算得到:

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (5)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (6)$$

对于块体金属, 理论上, Fe 的绝对电负性  $\chi_{\text{Fe}} \approx 7$  eV, 绝对硬度  $\eta_{\text{Fe}} \approx 0$  eV<sup>[16,17]</sup>.

统计分析用 Origin 7.0 软件完成. 以前面计算的每一个候选结构参量作为自变量, 缓蚀效率作为

因变量, 与缓蚀效率具有较高相关性的参数被选出来进行多元线性回归. 所以, 选择哪几个量子化学参数作为最终 QSAR 模型中的变量参数, 需要通过研究化合物的缓蚀性能分别与这些量子化学参数之间的相关性来最后确定.

模型的优劣由两方面来评价: (1) 回归分析中所有自变量显著水平  $p$ , 表示方程中参数是否具有统计意义, 当  $p < 0.05$  时, 能够确定该变量或模型具有统计意义; (2) 用变异膨胀因子 (variance inflation factor, VIF) 来评价各自变量的相关程度, VIF 定义为:  $VIF = 1/(1-r^2)$ , 这里  $r$  为方程中某一自变量与其他变量的相关程度 (经自由度校正).  $VIF = 1.0$ , 表示各变量间无自相关;  $VIF = 1.0-5.0$ , 表示相关方程可以接受;  $VIF > 10$ , 表示回归方程不稳定, 需要重新检验<sup>[18,19]</sup>.

### 1.3 模型的交叉验证

在上述相关分析的基础上进行多元逐步回归分

析,建立了该类缓蚀剂缓蚀效率与结构参数的QSAR模型.下一步需要对模型的预测能力进行评价,这一步非常关键,因为模型具有较高的相关系数 $R^2$ 只表示缓蚀效率与结构参数数据拟合得较好,而不能说明对没有包含在模型中的其它同类分子的预测能力.我们采用留一法交叉验证<sup>[20]</sup>对所建QSAR模型的预测能力进行评价.留一法交叉验证的过程是以所建QSAR模型的参数为自变量,依次从训练集中剔除掉一个样本重新建立方程,用新建的方程对剔除掉的样本进行预测,将预测结果与实验结果进行比较,得到交叉验证相关系数 $q^2$ ,其值的大小代表模型的稳定性和预测能力.一般认为,当 $q^2$ 大于0.5时表明模型具有可信的预测能力<sup>[21]</sup>.计算公式如下<sup>[22]</sup>:

$$q^2=1-\frac{\sum(y_i-\hat{y}_i)^2}{\sum(y_i-\bar{y})^2} \quad (7)$$

式中 $y_i$ 为第 $i$ 种缓蚀剂缓蚀效率的实验值, $\bar{y}$ 为样本集中所有种缓蚀剂缓蚀效率实验值的平均值, $\hat{y}_i$ 为通过抽去第 $i$ 种缓蚀剂会所建QSAR方程对第 $i$ 种缓蚀剂缓蚀效率的预测值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 量子化学参数的确定和模型的建立

失重法测得15种缓蚀剂的缓蚀效率实验数据列于表1.根据经验规则<sup>[23]</sup>,在多元回归分析中,一般推荐 $W/M \geq 4$ 或5,此处 $W$ 为训练集容量, $M$ 为自变量个数.本研究体系训练集容量为15,所以自变量的个数不应大于3,这样在统计上才有意义.对上述缓蚀剂的缓蚀效率与计算得到的量子化学参数进行单变量分析,得出 $\Delta N$ 与缓蚀效率的相关性最好,然后以 $\Delta N$ 为基础加入其它参量进行逐步回归.表2中对应于每增加一个变量,列出了最好的变量组合及其回归系数、相关系数平方值 $R^2$ 、 $F$ 检验值及偏差SD的值.可以看出,随着变量个数的增加,相关系数也增加.当加入 $\alpha$ ,使变量个数由2增加为3时,变量组合为 $\Delta N$ , $\Sigma Q_{\text{ring}}$ 和 $\alpha$ ,相关系数平方由0.846增加到0.878.其后继续增加变量个数,相关系数的平方变化十分缓慢,且 $F$ 值也有下降的趋势.可见,变量的最优选择为 $\Delta N$ , $\Sigma Q_{\text{ring}}$ 和 $\alpha$ 的组合.

采取多元逐步回归得到的含有15个咪唑啉衍

表1 咪唑啉衍生物缓蚀剂的量子化学结构参数及其缓蚀效率的实验值与计算值

Table 1 Quantum chemistry parameters of imidazoline derivatives and the experimental and calculated values of their corrosion inhibition efficiencies

Inhibitor	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$	$\Delta N$	$\Sigma Q_{\text{ring}}/\text{eV}$	$\alpha(\text{a.u.})$	$\text{IE}_{\text{exp}}(\%)$	$\text{IE}_{\text{cal}}^a(\%)$	SD <sup>b</sup>	$\text{IE}_{\text{cal}}^b(\%)$	SD <sup>c</sup>
1	-4.57992	-0.12174	4.45817	1.01473	-0.589	32.52475	64.01	63.50	0.51	62.02	1.99
2	-4.68602	-0.01436	4.67165	0.99229	-0.585	31.74247	59.78	62.86	-3.08	61.33	-1.55
3	-4.60471	-0.99577	3.60893	1.16371	-0.757	38.68567	79.32	77.51	1.81	77.34	1.98
4	-4.34963	-0.38506	3.96456	1.09635	-0.581	35.63388	74.54	64.28	10.26	-	-
5	-4.18100	-2.03062	2.15038	2.01093	-0.766	44.94882	89.63	88.66	0.97	88.96	0.67
6	-4.57557	-1.41942	3.15614	1.26816	-0.762	44.72270	83.21	79.56	3.65	78.46	3.74
7	-4.21129	-2.57076	1.64052	2.19989	-0.770	51.42658	95.03	95.27	-0.24	95.85	-0.82
8	-4.60553	-3.09712	1.50840	1.28741	-0.583	39.96613	78.24	80.54	-2.30	79.72	-1.48
9	-4.23578	-0.36642	3.86935	1.10063	-0.592	42.28272	62.78	65.11	-2.33	64.70	-0.92
10	-4.45507	-0.99699	3.45807	1.23594	-0.581	41.46096	67.43	66.55	0.88	65.15	2.28
11	-4.62158	-4.09365	0.52792	0.96307	-0.757	48.26909	82.28	83.96	1.68	83.69	1.41
12	-4.28315	-0.34580	3.93735	1.08694	-0.588	36.22049	67.21	64.61	2.60	62.26	3.95
13	-4.89022	-0.22849	4.66172	0.95258	-0.792	35.94667	72.10	75.49	-3.39	74.40	-2.30
14	-4.55143	-1.52340	3.02803	1.30858	-0.596	39.71855	66.33	68.79	-2.44	67.32	-0.99
15	-4.32332	-0.16520	4.15811	0.98978	-0.603	39.75733	58.17	63.06	-4.89	61.66	-3.49

$E_{\text{HOMO}}$ : energy of the highest occupied molecular orbital,  $E_{\text{LUMO}}$ : energy of the lowest unoccupied molecular orbital,  $\Delta E=E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$ ,

$\Delta N$ : electron transfer parameter,  $\Sigma Q_{\text{ring}}$ : electrostatic charge of non-hydrogen atoms in imidazole ring,  $\alpha$ : mean molecular polarizability,

IE: inhibition efficiency,  $\text{SD}=\text{IE}_{\text{exp}}-\text{IE}_{\text{cal}}$ ; <sup>a</sup>the data calculated by Eq.(8), <sup>b</sup>the data calculated by Eq.(9)

表2 线性回归结果

Table 2 Linear regression results

Constant	$\Delta N$	$\Sigma Q_{\text{ring}}$	$\alpha$	$R^2$	SD	$F$
45.690/44.437	20.501/21.109			0.588/0.611	7.398/7.203	17.151/17.295
6.503/0.389	16.151/16.788	-68.702/-75.548		0.846/0.881	4.242/3.737	38.821/62.316
-0.321/-1.206	10.040/14.049	-71.174/-75.457	0.349/0.149	0.878/0.924	3.946/3.023	56.874/84.803

The data before slash are regression results based on 15 imidazoline derivatives, and the date after slash are regression results after deleting singular point.  $R$  is correlation coefficient,  $F$ -test value indicates that the descriptors in every model are significantly different from zero.

生物缓蚀剂的 QSAR 方程:

$$IE=10.040\Delta N-71.174\Sigma Q_{ring}+0.349\alpha-0.321 \quad (8)$$

$$W=15; R^2=0.878; SD=3.946; F=56.874; p=0.000$$

表1给出了根据方程(8)所计算的样本化合物的缓蚀效率计算值及残差. 分析计算结果发现, 化合物4的缓蚀效率实验值与计算值的残差的绝对值为10.26, 远高于标准偏差(3.946), 将其作为奇异点舍去. 这样得到含有14个咪唑啉衍生物的QSAR方程:

$$IE=14.049\Delta N-75.457\Sigma Q_{ring}+0.149\alpha-1.206 \quad (9)$$

$$W=14; R^2=0.924; SD=3.023; F=84.803; p=0.000$$

从以上方程(8)和(9)可以看出, 方程(9)主要是在舍去奇异点后根据方程(8)所选的自变量进行线性回归得到; 方程(9)具有更高的  $R^2$ , 相关系数平方高达0.924, 标准偏差 SD 较小, 并且回归分析中所得方程显著水平  $p=0.000$ , 说明该方程具有统计学意义. 用方程(9)计算的缓蚀效率值和残差见表1. 其计算值和实验值吻合性较好, 最大残差为3.95%, 表明该方程具有优良的拟合性能.

## 2.2 模型检验

根据统计学原理<sup>[23]</sup>, 如果模型采用的解释变量相互之间存在单相关或复相关关系, 则模型本身是不合理的. 表3中列出各参数间的自相关系数. 从表3中可以看出方程(9)中各自变量两两之间的自相关系数是不显著的, 此外, 模型中各因子的变异膨胀系数 VIF 值均小于5.0, 因此, 从统计学角度表明所建方程(9)是合理的, 可以用于缓蚀机理的解释.

对14种咪唑啉类缓蚀剂缓蚀效率的残差值进行检验, 结果表明残差值以0为中心(见图2), 呈正态分布, 其变化范围为-4.00至4.00之间. 此种分布再次证明方程(9)具有统计学意义.

Dietrich 等<sup>[24]</sup>曾经提出一种通过 jackknife  $R^2$  ( $R_j^2$ )值对回归模型稳定性进行评价的方法. 对于初始模型中的任一样本化合物  $C_j$ , 与它相应的  $R_j^2$ 值可

表3 各参数间的自相关系数矩阵及 VIF 值  
Table 3 Correlation coefficient matrix for significant independent variables and the variance inflation factors (VIF)

	$\Delta N$	$\Sigma Q_{ring}$	$\alpha$	VIF
$\Delta N$	1.000			1.855
$\Sigma Q_{ring}$	0.534	1.000		1.768
$\alpha$	-0.437	-0.456	1.000	1.451

VIF is used to measure how much the variances of the estimated regression coefficients are inflated as compared to the condition for which the predictor variables are not linearly related.

通过删除该化合物后, 使用  $n-1$  个其它化合物进行回归分析得到, 所得回归模型对应的相关系数的平方  $R^2$  即为  $R_j^2$ . 这种方法可以通过比较  $R_j^2$  值的大小进行模型稳定性判断, 即: 若所有的  $R_j^2$  值大小相近, 说明所得回归模型具有较好的稳定性, 不存在机会相关. 但是被删除化合物具有较高的  $R_j^2$  并不意味着有较高的预测能力. 因此, 我们选择留一法交叉验证对回归模型进行验证, 交叉验证系数不仅能体现出模型的稳定性, 而且能够判断模型的预测能力. 该方法的原理与 jackknife 方法相似, 使用  $q_{n-i}^2$  代替  $R_j^2$ , 交叉验证系数  $q_{n-i}^2$  通过公式(7)得出. 模型的交叉验证系数  $q^2$  可用雷达图(见图3)来表示. 图3以0.7为圆心, 0.05为间距, 可以看出, 在分14次逐一抽取一个独立缓蚀剂分子的检验中, 交叉验证系数围绕0.91上下波动, 且波动幅度较小. 可见, 构建的模型对所研究的缓蚀剂分子具有相当高的稳定性. 方程(9)总的交叉验证系数  $q^2=0.917$ , 表明该模型具有非常好的预测能力.

通过以上分析可知, 方程(9)中所选取的自变量与因变量不仅具有较高的相关性, 而且此模型具有较好的稳定性和较高的预测能力. 所以建立的方程是合理的, 以下的讨论基于方程(9).

## 2.3 分析与讨论

方程(9)表明, 经多元逐步回归所得出的与十一烷基咪唑啉衍生物缓蚀剂缓蚀性能相关的主要参数包括电子转移参数  $\Delta N$ 、咪唑环上非氢原子静电荷之和  $\Sigma Q_{ring}$  以及分子极化率  $\alpha$ , 其中  $\Delta N$  与  $\Sigma Q_{ring}$  对缓蚀效率的贡献达到88.1%. 三者的有机结合能够对十一烷基咪唑啉类缓蚀剂的缓蚀性能进行很好的预测.

首先, 回归方程中引入了与缓蚀效率相关系数

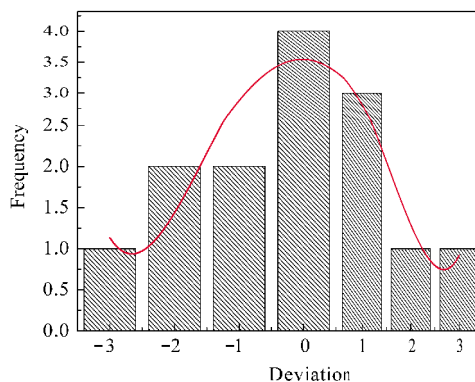
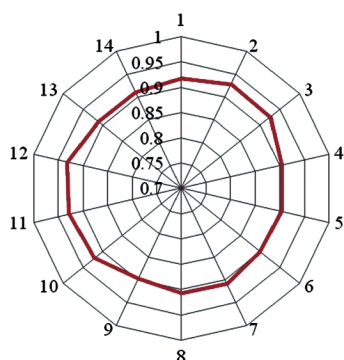


图2 方程(9)计算的缓蚀效率残差分布图

Fig.2 Distribution of the different errors of corrosion inhibition efficiency calculated by Eq.(9)



图3 14次留一法交叉验证系数  $q^2_{n-i}$  雷达图Fig.3 Radar graph of  $q^2_{n-i}$  from 14 times leave-one-out (LOO) cross-validation

最大的变量  $\Delta N$  ( $r=0.786$ ), 且  $\Delta N$  与缓蚀效率同向变化, 呈正相关性, 表明  $\Delta N$  越大, 缓蚀剂的缓蚀效率越大. 由表 1 中数据可以看出, 缓蚀效率最大的缓蚀剂分子为 5-7, 其  $\Delta N$  值也是最大(或比较大的). 由  $\Delta N$  的计算公式可知,  $\Delta N$  是根据前线轨道能量得出, 并且  $\Delta N$  与  $\Delta E$  有非常好的负相关性 ( $-0.925$ ), 而  $\Delta E$  是分子稳定性的重要指标,  $\Delta E$  越小则分子越不稳定<sup>[23]</sup>, 因此,  $\Delta N$  也与分子的稳定性有关.  $\Delta N$  越大, 咪唑啉缓蚀剂分子提供电子到金属 Fe 的空  $d$  轨道形成共价键的能力, 以及缓蚀剂分子的空轨道接受金属 Fe 的  $d$  轨道中已有的电子形成反馈键的能力越强, 分子在金属表面的吸附能力也就越大, 从而使得缓蚀剂的缓蚀性能提高. Lukovits 等<sup>[25]</sup> 的研究结果表明,  $\Delta N$  的数值可以显示由电子转移而产生的缓蚀作用, 当  $\Delta N < 3.6$  时, 缓蚀效率会随着缓蚀剂与金属表面转移电子能力的增加而提高, 这与本研究得到的结果相同.

然而, 对于咪唑啉类化合物的缓蚀效率来说,  $\Delta N$  虽然是主要的因子, 但还要受其他参数的影响, 方程(9)给出了除  $\Delta N$  之外, 还要受  $\Sigma Q_{\text{ring}}$ 、 $\alpha$  的影响.  $\Sigma Q_{\text{ring}}$  与缓蚀效率相关性也较大 ( $r=-0.703$ ), 且在回归方程中的系数为负值, 表明  $\Sigma Q_{\text{ring}}$  越小, 咪唑啉衍生物的缓蚀效率越大, 从表 1 中的数据看也体现了这一点. 缓蚀剂 5, 6, 7, 11 的  $\Sigma Q_{\text{ring}}$  值较小 ( $-0.757$  -  $-0.770$ ), 其缓释效率都比较大 (82.28% - 95.03%).

极化率  $\alpha$  与分子的固有体积成正比, 而分子体积又是在溶液中形成同等大小空腔要耗费的能量的量度. 如果  $\alpha$  较大, 分子体积就越大, 在溶液中形成空腔要耗费的能量就越大, 从热力学上讲, 会有更多的缓蚀剂分子离开溶液主体而到达溶液与金属器壁

的界面上, 进而吸附成膜起缓蚀作用. 因而  $\alpha$  越大, 缓蚀效率越高.

本文所研究的咪唑啉类缓蚀剂分子的烷基链长度相同(烷基链长度为 11). 研究发现<sup>[1,12]</sup>, 对于烷基链长度不同而亲水支链 R 相同的咪唑啉类缓蚀剂分子, 量化参数值变化很小, 而其缓蚀性能变化却很大, 这是由于随着烷基链的变化缓蚀剂分子的疏水性能发生很大的变化, 而此种变化在量子化学研究中无法得到体现. 因此, 对于烷基链长度不同而亲水支链 R 相同的咪唑啉类缓蚀剂分子其缓蚀性能的差别不能通过量子化学方法进行研究.

咪唑啉类缓蚀剂通过分子上极性基团的物理吸附和化学吸附作用, 使缓蚀剂吸附在金属表面. 这样, 一方面改变金属表面的电荷分布和界面性质, 使金属表面的能量状态趋于稳定化, 从而增加腐蚀反应的活化能(能量障碍, 即电子效应), 使腐蚀速度减慢; 另一方面被吸附的缓蚀剂上的非极性基团, 尚能在金属表面形成一层疏水性保护膜, 阻碍着与腐蚀反应有关的电荷或物质的转移(空间效应), 因而也使腐蚀速度减少.

## 2.4 分子设计

基于以上所建 QSAR 模型中包含的三个参数对缓蚀效率贡献的考虑, 我们发现,  $\Delta N$ 、 $\Sigma Q_{\text{ring}}$ 、 $\alpha$  这三个参数是非常重要的, 并且与缓蚀效率具有非常好的相关性. 分析样本化合物可以看出, 这些化合物的不同仅在于 R 取代基支链, 这说明 R 取代基对  $\Delta N$ 、 $\Sigma Q_{\text{ring}}$ 、 $\alpha$  三个参数有很大的影响. 我们结合软硬酸碱(SHAB)理论<sup>[26]</sup>和分子内协同效应<sup>[27]</sup>, 通过改变取代基 R 上的基团或原子来改变  $\Delta N$ 、 $\Sigma Q_{\text{ring}}$ 、 $\alpha$  参数值, 设计了 4 个新缓蚀剂分子, 其分子结构如图 4 所示, 使用同样的方法计算了 4 种新分子的  $\Delta N$ 、 $\Sigma Q_{\text{ring}}$ 、 $\alpha$  三个结构参量, 并结合 QSAR 方程(9)对其缓蚀效率进行了预测, 结果见表 4.

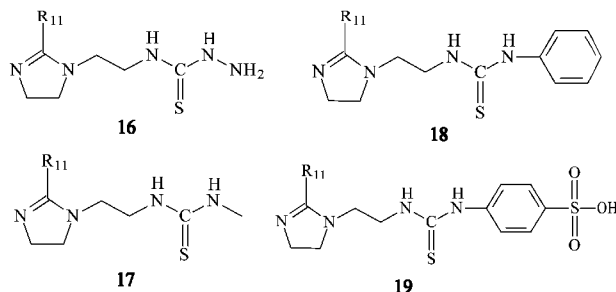


图4 新设计的 4 种咪唑啉类缓蚀剂的分子结构  
Fig.4 Structural schematic diagrams of four new designed imidazoline derivatives

表 4 设计分子的计算结果  
Table 4 Computational results for the designed compounds according to Eq.(9)

Inhibitor	$\Delta N$	$\Sigma Q_{\text{ring}}$	$\alpha$	IE <sub>cal</sub> (%)
16	1.05893	-0.759	41.07096	82.91
17	1.13262	-0.769	41.71417	84.88
18	1.17698	-0.757	49.66617	87.43
19	1.19038	-0.767	54.31416	90.96

由表 4 可以看出, 所设计的 4 个缓蚀剂分子具有较好的抗 H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub> 腐蚀的缓蚀性能, 其中缓蚀剂 19 的缓蚀效率在 90% 以上. 同时对所设计的缓蚀剂 19 进行了实验评价, 结果表明, 该缓蚀剂在腐蚀介质为 H<sub>2</sub>S(30 mg·m<sup>-3</sup>) 和 CO<sub>2</sub>(饱和) 共存的 3% NaCl 溶液中加注量为 50 mg·L<sup>-1</sup> 时缓释效率为 88.73%, 该实验值与计算值的残差的绝对值仅为 2.23%, 进一步验证了使用该方法进行新型缓蚀剂设计的合理性.

咪唑啉缓蚀剂的缓蚀机理与分子设计是非常复杂的, 影响缓蚀剂性能的因素有很多, 本文仅考虑了根据量子化学计算和回归分析选出的几个量化参数的影响, 希望所得的结果能够对缓蚀剂的实验研究提供一些有用的参考.

### 3 结论

采用量子化学密度泛函理论和多元回归分析方法对 15 种十一烷基咪唑啉衍生物缓蚀剂的微观结构与其缓蚀效率之间的关系进行了研究, 建立了缓蚀剂缓蚀性能预测的 QSAR 模型. 研究发现, 电子转移参数  $\Delta N$ 、咪唑环上非氢原子静电荷之和  $\Sigma Q_{\text{ring}}$  及分子极化率  $\alpha$  对咪唑啉类缓蚀剂的缓蚀性能有很大的贡献, 增加分子的  $\Delta N$  和  $\alpha$  值、降低  $\Sigma Q_{\text{ring}}$  能显著改善缓蚀剂的缓蚀效率. 留一法交叉验证结果显示, 所建模型具有非常好的稳健性和预测能力, 通过此模型可以对其它同类缓蚀剂分子在合成之前对其缓蚀性能进行预测. 研究结果表明, 基于量子化学计算的 QSAR 研究是可行的, 参数准确、客观, 获取方便. 应用 QSAR 研究结果进行了分子设计, 在理论上提出了一些具有较高抗 H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub> 腐蚀的新型咪唑啉衍生物, 为实验工作者合成新型缓蚀剂提供理论参考.

### References

- Zhang, J.; Li, Z. P.; Zhao, W. M.; Guo, W. Y.; Wang, Y. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, **2008**, *24*: 995

- [张 军, 李中谱, 赵卫民, 郭文跃, 王 勇. 石油学报(石油加工), **2008**, *24*: 995]
- Wang, Y. F.; You, Q.; Zhao, F. L. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, **2006**, *22*: 74 [王业飞, 由 庆, 赵福麟. 石油学报(石油加工), **2006**, *22*: 74]
- Cruz, J.; Martinez-Aguilera, L. M. R.; Salcedo, R. *Int. J. Quantum Chem.*, **2001**, *85*: 546
- Ramachandran, S.; Tsal, B. L.; Blanco, M. *Langmuir*, **1996**, *12*: 6419
- Duda, Y.; Govea-Rueda, R.; Galicia, M. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*: 22674
- El Ashry, E. S. H.; Nemr, A. E.; Esawy, S. A.; Ragab, S. *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*: 3957
- Khalil, N. *Electrochim. Acta*, **2003**, *48*: 2635
- Fatma, K.; Seda, S. *Corros. Sci.*, **2007**, *49*: 2518
- Rodriguez-Valdez, L. M.; Martinez-Villafane, A.; Glossman-Mitnik, D. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2005**, *713*: 66
- Zhang, S. G.; Lei, W.; Xia, M. Z.; Wang, F. Y. *J. Mol. Struct. - Theochem*, **2005**, *732*: 173
- Materials Studio 4.0. San Diego, CA: Accelrys, 2005
- Zhang, J.; Hu, S. Q.; Wang, Y.; Guo, W. Y.; Liu, J. X.; You, L. *Acta Chim. Sin.*, **2008**, *66*: 2470 [张 军, 胡松青, 王 勇, 郭文跃, 刘金祥, 尤 龙. 化学学报, **2008**, *66*: 2470]
- Yang, P.; Gao, X. H. Chemical bonding and structure-property relations. Beijing: Higher Education Press, 1987 [杨 频, 高孝恢. 性能-结构-化学键. 北京: 高等教育出版社, 1987]
- Delley, B. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*: 7756
- Sastri, V. S.; Perumareddi, J. R. *Corro. Sci.*, **1997**, *53*: 617
- Martínez, S. *Mater. Chem. Phys.*, **2002**, *77*: 97
- Dewar, M. J. S.; Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*: 4899
- Fam, N.; Wilson, L. Y. *Chemosphere*, **1997**, *35*: 2423
- Wang, P. Quantitative structure-activity relationship and research methods. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2004 [王 鹏. 定量构效关系及研究方法. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004]
- Schaper, K. J. *Quant. Struct. Act. Relat.*, **1999**, *18*: 354
- Clark, M.; Cramer, R. D. *Quant. Struct. Act. Relat.*, **1993**, *12*: 139
- Chen, J. C.; Qian, L.; Shen, Y.; Chen, L. M.; Zhang, K. C. *Sci. China Ser. B-Chem.*, **2008**, *51*: 114
- Rogg, R. V.; Craig, A. T. An introduction to mathematical statistics. Beijing: Higher Education Press, 2004
- Dietrich, S. W.; Dreyer, N. D.; Hansch, C.; Bentley, D. L. *J. Med. Chem.*, **1980**, *23*: 1201
- Lukovits, I.; Kálmán, E.; Zucchi, F. *Corrosion*, **2001**, *57*: 3
- Chen, L. Z.; Gao, Y. M.; Miao, W. H. *Total Corrosion Control*, **2005**, *19*: 26 [陈立庄, 高延敏, 缪文桦. 全面腐蚀控制, **2005**, *19*: 26]
- Zhang, D. Q.; Xu, Q. J.; Lu, Z. J. *Chin. Soc. Corros. Prot.*, **1999**, *19*: 280 [张大全, 徐群杰, 陆 柱. 中国腐蚀与防护学报, **1999**, *19*: 280]