

# 苯并咪唑衍生物缓蚀机理的理论研究

院金星<sup>1</sup>, 郑海英<sup>1</sup>, 刘艳霞<sup>2</sup>

(1.察右中旗第一中学, 内蒙古 乌兰察布 013500;  
2.集宁师范学院 化学与化工学院, 内蒙古 乌兰察布 012000)

**摘要:** 目的 对五种苯并咪唑衍生物缓蚀剂的缓蚀性能进行理论评价, 并对其缓蚀机理进行理论研究。方法 采用量子化学计算与分子动力学模拟相结合的方法。结果 苯并咪唑、2-丙基苯并咪唑、2-戊基苯并咪唑、2-己基苯并咪唑的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)均分布在苯并咪唑环上, 而2-对氯苄基苯并咪唑的最高占据轨道分布在苯并咪唑环上, 最低空轨道分布在取代基上。分子的苯并咪唑环平行吸附在金属表面, 取代基含有的烷基链会垂直于表面并指向溶液, 对分子吸附的影响较小, 而取代基含有的苯环则会发生平行吸附。在五种缓蚀剂分子中, 苯并咪唑的能隙差( $\Delta E$ )为5.572 eV, 在金属表面上的吸附能为364.19 kJ/mol, 缓蚀性能最弱; 2-对氯苄基苯并咪唑的能隙差为5.157 eV, 吸附能为700.19 kJ/mol, 缓蚀性能最强。结论 苯并咪唑衍生物分子的取代基官能团会对缓蚀性能造成一定影响, 缓蚀剂分子通过其前线轨道与Fe原子形成的配位键和反馈键稳定吸附在金属表面, 吸附形态和前线轨道分布有关。

**关键词:** 苯并咪唑; 前线轨道; 能隙差; 吸附能; 配位键; 反馈键; 平行吸附

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2018.08.008

中图分类号: TG174.42 文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)08-0044-06

## Theoretical Study on Inhibition Mechanism of Benzimidazole Inhibitors

YUAN Jin-xing<sup>1</sup>, ZHENG Hai-ying<sup>1</sup>, LIU Yan-xia<sup>2</sup>

(1. No.1 Middle School of Chahar Right Middle Banner, Ulanqab 013500, China; 2.College of Chemistry and Chemical Engineering, Jining Normal University, Ulanqab 012000, China)

**ABSTRACT: Objective** To evaluate inhibition performance of five benzimidazole inhibitors and study their inhibition mechanism in theory. **Methods** Quantum chemistry calculation and molecular dynamics simulation were combined. **Results** The highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of four benzimidazole inhibitors, including benzimidazole, 2-propyl benzimidazole, 2-amyl benzimidazole and 2-hexyl benzimidazole, were mainly distributed on the benzimidazole ring. The HOMO of 2-benzyl chloride benzimidazole was distributed on the benzimidazole ring and the LUMO was distributed on its substituent group. When benzimidazole derivatives were adsorbed on metal surface, their rings were parallel to the metal surface, their alkyl chains were perpendicular to the surface and pointed to the solution, which had little influence on adsorption of molecules, and their benzene rings contained in the substituent adsorbed parallel to metal surface. Among the five inhibitors, the energy gap ( $\Delta E$ ) of benzimidazole was 5.572 eV and the adsorption energy on metal surface was 364.19 kJ/mol, so its inhibition performance was the weakest. The energy gap of 2-benzyl chloride benzimidazole was 5.157 eV and its adsorption energy was 700.19 kJ/mol, so its inhibition performance was the best. **Conclusion** The functional

收稿日期: 2018-05-02; 修订日期: 2018-06-17

作者简介: 院金星(1982—), 男, 内蒙古人, 主要研究方向为腐蚀与防护。

通讯作者: 刘艳霞(1982—), 女, 内蒙古人, 硕士, 讲师, 主要研究方向为腐蚀与防护。

groups of substituents of benzimidazole inhibitors can affect inhibition properties to a certain extent and their molecules can be adsorbed on metal surface stably by coordinate bonds and back bonds formed between frontier molecular orbitals and Fe atoms, and their adsorption morphologies are related to the distribution of frontier orbitals.

**KEY WORDS:** benzimidazole; frontier molecular orbital; energy gap; adsorption energy; coordinate bond; back bond; parallel adsorption

苯并咪唑衍生物是一类含有 N 原子的苯并杂环化合物, 在该类化合物分子结构中的 1,3 位上各有一个高活性的 N 原子可以与金属表面的 Fe 发生相互作用进行吸附, 可作为缓蚀剂使用, 具有高效、低毒等优点, 其基本结构如图 1 所示。缓蚀剂的缓蚀性能受多种条件的影响<sup>[1]</sup>, 但与分子自身的吸附性能密不可分。张军等<sup>[2]</sup>采用量子化学计算与分子动力学模拟相结合的方法研究了四种苯并咪唑衍生物的吸附信息, 并进行了理论评价, 对四种缓蚀剂的缓蚀性能进行了排序。骆小方等<sup>[3]</sup>通过实验测试和量子化学计算研究了四种不同取代基的苯并咪唑类化合物的缓蚀性能和缓蚀机理, 发现分子的 N、O 等杂原子以及苯环可以与 Fe 原子共用电子形成吸附, 与 2C 位相连的官能团对分子的量子化学参数和缓蚀性能有较大影响。L Toukal 等<sup>[4]</sup>通过密度泛函理论 (DFT) 分析了一种苯并咪唑衍生物的缓蚀机理, 发现分子中的 N、O 等杂原子易与亲电试剂发生反应并和金属表面形成配位键, 是分子的吸附中心。

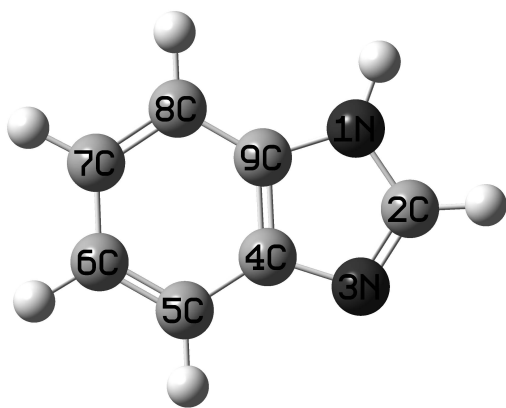


图 1 苯并咪唑衍生物分子的基本结构

文中选取了苯并咪唑 (A)、2-丙基苯并咪唑 (B)、2-戊基苯并咪唑 (C)、2-己基苯并咪唑 (D)、2-对氯苄基苯并咪唑 (E) 共五种不同取代基的苯并咪唑衍生物分子 (见表 1)<sup>[5]</sup>, 通过量子化学计算得到分子的前线轨道分布和分子结构等参数, 通过分子动力学模拟得到水溶液环境中分子与金属表面的相互作用信息, 对缓蚀剂的缓蚀性能和机理进行了理论研究。其中, B、C、D 分子的取代基为不同长度的烷基链, E 分子的取代基为对氯苄基, 可以比较不同取代基对缓蚀剂分子缓蚀性能的影响。

表 1 五种苯并咪唑衍生物的分子结构和缓蚀率

分子	结构式	缓蚀率/%
A		83
B		87
C		89.4
D		87.3
E		97.2

## 1 计算方法

首先构建了五种苯并咪唑衍生物分子, 之后基于密度泛函理论, 运用 B3LYP 泛函, 在 6-31G+(d,p) 水平上对构建的分子结构进行优化。优化后在同一基组水平上进行频率计算, 确保无虚频, 之后计算分子的前线轨道分布、偶极矩、键长等参数。

苯并咪唑衍生物分子与金属表面的相互作用采用分子动力学方法进行研究。首先构建了表面吸附模型, 该模型主要由三层组成: 最下层为吸附表面层, 选取 Fe(001) 为吸附表面, 尺寸为 2.29 nm×2.29 nm, 表面构建后进行能量最小化处理; 中间层为缓蚀剂分子和水分子的混合层, 该层含有 1 个苯并咪唑衍生物分子和 350 个水分子; 最上层为水分子层, 共 200 个水分子<sup>[6-7]</sup>。将三层组合并固定最下层和最上层所有原子的坐标, 调整缓蚀剂分子的初始位置, 使其苯并咪唑杂环垂直并接近表面放置。模型构建完成后进行动力学计算, 选择 COMPASS 力场, NVT 正则系综, Andersen 恒温器进行温度控制, 温度设置为 298 K, 范德华力采用 Atom Based 方法, 库仑力采用 Ewald 方法, 截断半径设置为 0.95 nm<sup>[8]</sup>。模拟时长 500 ps,

步长 1.0 fs, 每 2000 步输出一帧, 共输出 250 帧, 前 125 帧用于体系平衡, 后 125 帧用于分析并对吸附能统计、取平均值。缓蚀剂分子在金属表面上的吸附能可由式(1)计算得出。

$$E_{\text{adsorption}} = (E_{\text{surface}} + E_{\text{molecule}}) - E_{\text{total}} \quad (1)$$

式中:  $E_{\text{adsorption}}$  为分子的吸附能;  $E_{\text{surface}}$  为金属表面能量;  $E_{\text{molecule}}$  为分子能量;  $E_{\text{total}}$  为金属表面吸附

分子后体系总能量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子的量子化学参数

苯并咪唑衍生物分子优化后的分子结构和前线轨道分布如图 2 所示。

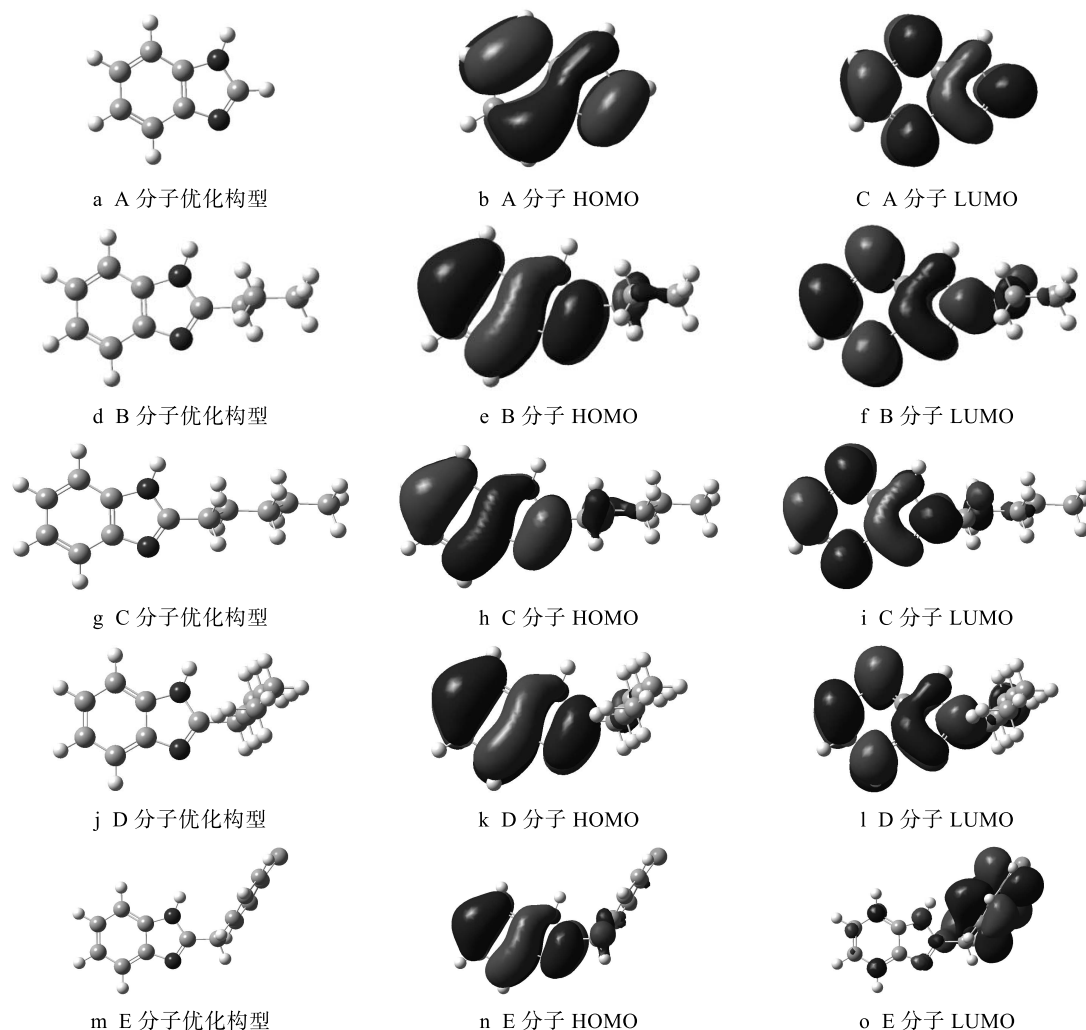


图 2 苯并咪唑衍生物分子的优化构型与前线轨道分布

由前线轨道理论可知, 在发生反应时, HOMO 上的电子能量最高、最活泼, 受到的束缚最小, LUMO 能量最低、最易接受电子, 分子的前线轨道决定了分子的得失电子能力, 是能否发生反应的关键<sup>[9]</sup>。由图 2 可知, 五种分子的最高占据轨道均分布在苯并咪唑杂环上, 而最低空轨道除 E 分子分布在取代基的苯环上外, 其余各分子的最低空轨道主要分布在苯并咪唑杂环上, 这些基团将会成为分子的吸附中心<sup>[4,10]</sup>。由于苯并咪唑环上存在共轭大  $\pi$  键, A—D 分子的 HOMO 和 LUMO 均离域于苯并咪唑环上。这种分布既有利于 Fe 的空轨道接受缓蚀剂分子 HOMO 的电子形成配位键, 又有利于缓蚀剂分子的 LUMO 接受金

属的电子, 形成反馈键<sup>[11-13]</sup>, 提高了母体环与金属 Fe 的相互作用, 进而形成有效的吸附膜发挥缓蚀作用。此外, E 分子的 LUMO 轨道主要分布在取代基的苯环上, 有利于取代基接受金属表面的电子形成反馈键。结合 HOMO 轨道可使 E 分子的苯并咪唑环和取代基共同平行吸附在金属表面, 吸附面积更大、作用也更强。五种苯并咪唑衍生物分子优化后的前线轨道能量和偶极矩见表 2。

$E_{\text{HOMO}}$  决定了分子的给电子能力,  $E_{\text{LUMO}}$  决定了分子的得电子能力,  $E_{\text{HOMO}}$  越大、 $E_{\text{LUMO}}$  与  $\Delta E$  ( $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ) 越小, 分子与金属表面的相互作用就越强, 缓蚀效果也更好<sup>[4,14]</sup>。由表 2 可知, 不

表 2 分子的前线轨道能量及偶极矩

分子	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$	$\mu/\text{D}$
A	-6.397	-0.825	5.572	3.575
B	-6.168	-0.650	5.518	3.626
C	-6.158	-0.638	5.520	3.651
D	-6.176	-0.673	5.503	3.473
E	-6.301	-1.144	5.157	2.222

表 3 苯并咪唑衍生物分子中咪唑环的结构参数

分子	键长/nm					键角/(°)	
	1N-2C	2C-3N	3N-4C	4C-9C	9C-1N	9C-1N-2C	2C-3N-4C
A	0.1378	0.1309	0.1391	0.1417	0.1386	106.83	104.82
B	0.1384	0.1314	0.1390	0.1416	0.1386	107.48	105.57
C	0.1384	0.1314	0.1390	0.1416	0.1386	107.48	105.57
D	0.1385	0.1314	0.1390	0.1416	0.1386	107.49	105.59
E	0.1381	0.1313	0.1391	0.1416	0.1386	107.28	105.34

从图 2 和表 3 可以看出,各分子母体结构的咪唑环和苯环共面,形成了一个大的共轭体系,2C 为  $sp^2$  杂化,1N-2C-3N 环状区域富有电子,在反应时易提供电子<sup>[7]</sup>。另外,各分子咪唑环的键长和键角数据接近,说明 2C 位的取代基对分子的母体结构影响较小。此外,当取代基为烷基链时,分子的前线轨道分布和能量以及分子的偶极矩等参数相接近,说明烷基链长度对分子的反应活性影响较小。当取代基为对氯甲苯时,分子的最低空轨道主要分布在取代基的苯环上, $E_{\text{LUMO}}$ 、 $\Delta E$  与偶极矩明显减小,说明取代基的苯环结构提高了分子的反应活性,与金属的相互作用更强。

## 2.2 分子在金属表面上的吸附行为

分子 A 在 Fe(001) 表面吸附时温度和能量随时间的波动曲线如图 3 所示。由图 3 可知,在 100 ps 时体系已达到平衡状态<sup>[15]</sup>。因此对 250~500 ps 内各帧的分子与金属表面的相互作用进行分析是合理的,

同的取代基对前线轨道能量有一定影响。根据  $\Delta E$  对各分子的缓蚀性能进行排序为  $A < B \approx C \approx D < E$ ,与缓蚀率测试结果一致<sup>[5]</sup>。此外,分子的极性是影响其物理吸附的重要因素,极性越大,物理吸附作用越强。根据实验和分子偶极矩计算结果来看,在五种衍生物分子中,D 和 E 的偶极矩较小、缓蚀作用较高,说明苯并咪唑类缓蚀剂在 Fe 表面上的吸附不是单纯的物理吸附,而是物理化学吸附或者化学吸附。各分子中咪唑环的结构参数统计见表 3。

其余四种分子的平衡过程也能得出相同的结论。各分子在 Fe(001) 表面吸附的初始和最终平衡构型如图 4 所示。

从图 4 中可以看出,在分子吸附的初始构型中,苯并咪唑环均垂直于金属表面放置,在体系达到平衡后,各分子发生不同程度的变形,且苯并咪唑环均平行吸附在金属表面。说明苯并咪唑环是主要活性部位,与金属的相互作用较强,其平行于表面吸附是最稳定的吸附方式。B、C、D 分子的取代基中烷基链垂直表面并指向溶液,E 分子的取代基中苯环平行吸附在金属表面,说明烷基链对吸附形态的影响较小,而苯环则成为了分子的吸附中心。结合分子的前线轨道分布可以发现,分子在金属表面的吸附中心主要为 HOMO 和 LUMO 轨道分布区域。说明了缓蚀剂分子的吸附作用主要和前线轨道分布有关,缓蚀剂分子的前线轨道与金属表面形成的配位键和反馈键是分子平行吸附的主要原因。当分子平行吸附在金属表面上

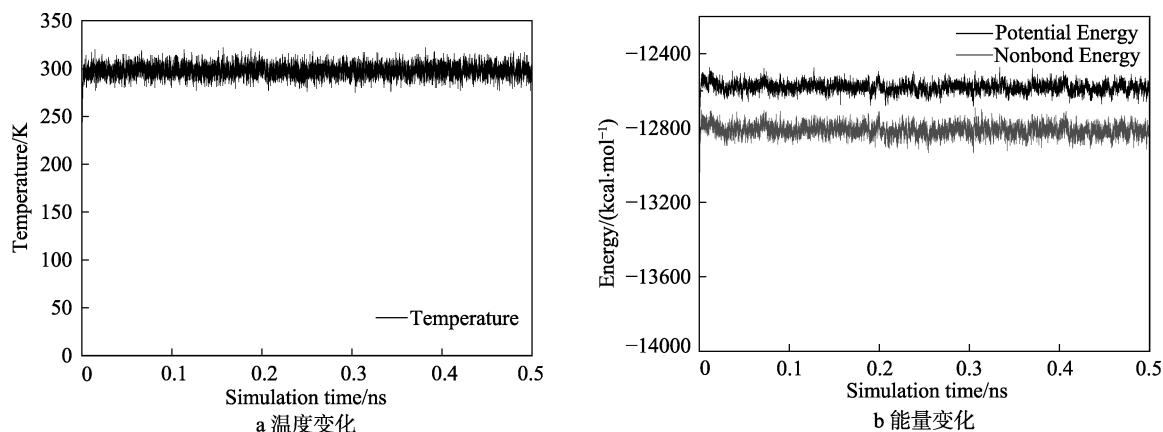
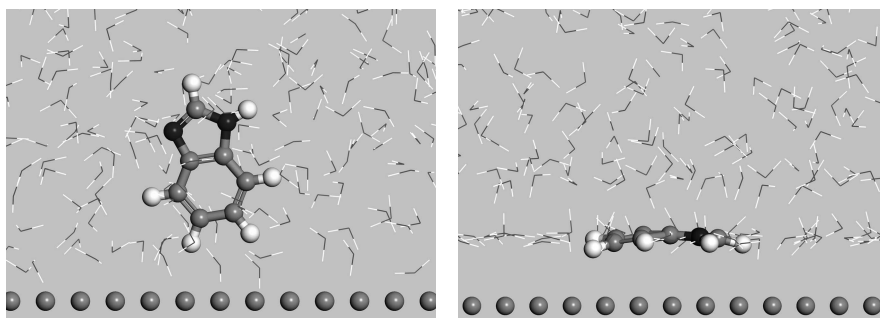
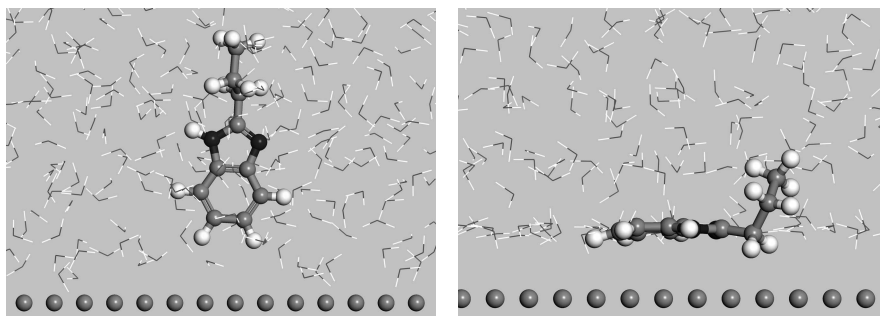


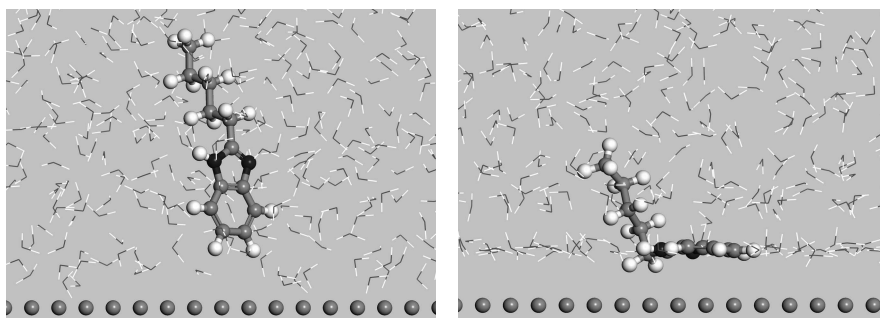
图 3 A 分子在 Fe(001) 表面吸附的温度和能量变化曲线



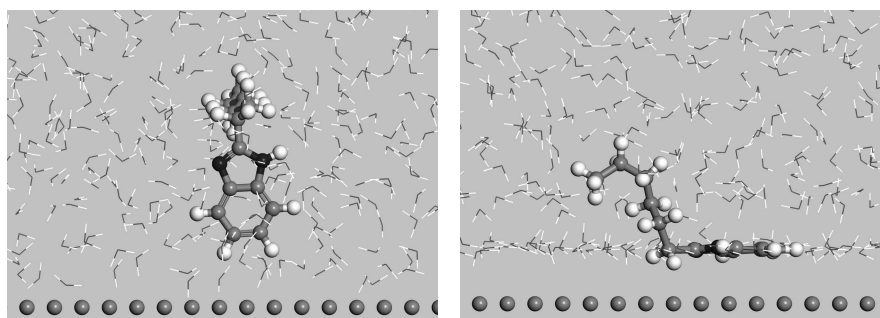
a A 分子



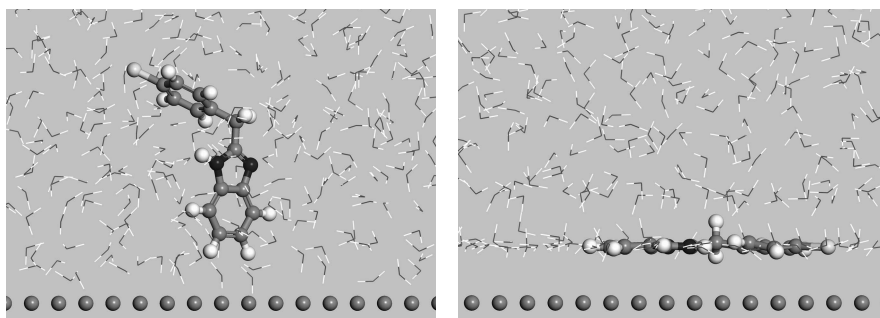
b B 分子



c C 分子



d D 分子



e E 分子

图4 各分子在 Fe (001) 表面吸附的初始和最终构型

后, 由于吸附位点多、覆盖面积大, 吸附的苯并咪唑衍生物分子会排挤掉周围的水分子并形成吸附膜, 阻碍了水分子与金属的接触, 从而抑制了溶液对金属的腐蚀作用。

分子在金属表面上的吸附能体现了分子与金属表面相互作用的强度, 吸附能越大, 相互作用越强, 吸附越牢固。对各体系在 250~500 ps 内的吸附能进行统计、取平均值, 结果见表 4。

表 4 各吸附体系的吸附能 kJ/mol

分子	A	B	C	D	E	H <sub>2</sub> O
$E_{\text{adsorption}}$	364.19	442.85	448.23	452.60	700.19	33.53

从表 4 中可以看出, 五种苯并咪唑衍生物分子在 Fe (001) 表面的吸附能均为正值, 说明分子在金属表面上的吸附是自发进行的。另外, 各衍生物分子的吸附能均大于水分子, 说明苯并咪唑衍生物分子取代水分子可以使表面体系达到更稳定的吸附状态。根据吸附能将五种分子的缓蚀性能排序为:  $A < B \approx C \approx D < E$ 。在五种分子中, 分子 A 的吸附能最小, 分子 E 的吸附能最大, 说明 E 分子在 Fe 表面上的吸附最牢固。通过分析 A、B、C、D 的吸附能和前线轨道可以发现, 虽然烷基链不能影响分子在金属表面上的吸附形态, 但会在一定程度上增强分子在表面上的吸附。通过比较 E 分子和其他分子可以发现, E 分子取代基的苯环有效增强了分子与金属的相互作用, 促进了分子的吸附。由分子动力学模拟得到的缓蚀性能与前线轨道能量分析具有一致的结论。

### 3 结论

1) 利用量子化学计算与分子动力学模拟相结合的方法研究了五种苯并咪唑衍生物的缓蚀作用, 其缓蚀性能排序为: 苯并咪唑 < 2-丙基苯并咪唑 ≈ 2-戊基苯并咪唑 ≈ 2-己基苯并咪唑 < 2-对氯苄基苯并咪唑。

2) 分子在金属表面上的吸附形态和分子的前线轨道分布有关, HOMO 和 LUMO 能分别和金属表面形成配位键和反馈键, 有利于分子平行吸附在金属表面。

3) 分子的取代基对分子在金属表面上的吸附有重要影响, 可通过引入含 N 杂环、苯环等活性较高的官能团加强缓蚀剂分子的吸附作用。

#### 参考文献:

[1] 徐亚洲, 刘建国, 李自力. 缓蚀剂在流动条件下的缓蚀

性能研究进展[J]. 装备环境工程, 2017, 14(12): 19-23.

- [2] 张军, 赵卫民, 郭文跃, 等. 苯并咪唑类缓蚀剂缓蚀性能的理论评价[J]. 物理化学学报, 2008, 24(7): 1239-1244.
- [3] 骆小方. 硫酸介质中苯并咪唑及其衍生物对碳钢的缓蚀性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [4] TOUKAL L, KERAGHEL S, BENGHANEM F, et al. Electrochemical, Thermodynamic and Quantum Chemical Studies of Synthesized Benzimidazole Derivative as an Eco-Friendly Corrosion Inhibitor for XC52 Steel in Hydrochloric Acid[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2018, 13(1): 951-974.
- [5] 沈建, 余鼎声, 庞正智. 苯并咪唑类化合物作为碳钢缓蚀剂的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2005, 32(4): 110-112.
- [6] 张军. 咪唑啉类缓蚀剂缓蚀机理的理论研究[D]. 东营: 中国石油大学, 2008.
- [7] 李中谱. 苯并咪唑类缓蚀剂缓蚀机理的理论研究[D]. 东营: 中国石油大学, 2008.
- [8] 许立宁, 王兴, 常炜, 等. 用分子动力学模拟苯并咪唑类化合物在铁表面的吸附[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(4): 284-288.
- [9] 万红敬, 黄红军, 胡建伟, 等. 三种铜缓蚀剂抗 H<sub>2</sub>S 腐蚀性能研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(5): 47-51.
- [10] JIANG L, QIANG Y, LEI Z, et al. Excellent Corrosion Inhibition Performance of Novel Quinoline Derivatives on Mild Steel in HCl Media: Experimental and Computational Investigations[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 255: 53-63.
- [11] LEWIS G. Quantum Chemical Parameters and Corrosion Inhibition Efficiency of Some Organic Compounds[J]. Corrosion, 1982, 38(1): 60-62.
- [12] EL-RAOUF M A, KHAMIS E A, KANA M T H A, et al. Electrochemical and Quantum Chemical Evaluation of New Bis(coumarins) Derivatives as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel Corrosion in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 255: 341-353.
- [13] 宋文文, 李彬, 张娟涛, 等. 3-(吗啉基甲基)-苯并咪唑-2-硫酮的合成与缓蚀性能[J]. 装备环境工程, 2017, 14(12): 30-34.
- [14] KUMAR P E, GOVINDARAJU M, SIVAKUMAR V. Experimental and Theoretical Studies on Corrosion Inhibition Performance of an Environmentally Friendly Drug on the Corrosion of Copper in Acid Media[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2017, 65(1): 19-33.
- [15] SINGH A, ANSARI K R, HAQUE J, et al. Effect of Electron Donating Functional Groups on Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid: Experimental and Quantum Chemical Study[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 82: 233-251.