高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

含哒嗪功能结构酰胺醚类化合物的合成及其缓蚀性能的实验评价与理论模拟

任峻晴[1]，马玉乐[1]，马宇欣[1]，高少琪[1]，仇宇豪[1]，陈国博[1]，夏树伟[1,2]，于良民[1,2]
（1. 中国海洋大学化学化工学院，2. 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室，青岛 266100）

摘要 为了解决碳钢在工业应用中的腐蚀状况，设计合成了3种含哒嗪功能结构的酰胺醚类化合物（PCAE）. 采用电化学分析和表面测试等实验方法探究了其在1 mol/L盐酸中对碳钢的缓蚀性能，结果表明，PCAE是以抑制阳极为主的混合型缓蚀剂，PCAE1和PCAE2浓度为500 mg/L时缓蚀率分别为96.8%和93.1%，而PCAE3在100 mg/L时缓蚀率即可达到96.5%. PCAE在碳钢表面以化学吸附为主，符合Langmuir等温式，在缓蚀剂作用下的碳钢表面腐蚀坑明显减少，粗糙度曲线趋于平缓. 量子化学计算结果表明，PCAE的结构中含有大量活性吸附位点，PCAE3分子最低未占据轨道(LUMO)接受金属电子形成反馈键的能力更占优势，其支链取代基中的C_{2p_z}和羰基O_{2p_z}对LUMO轨道的贡献较大.

关键词 缓蚀剂；电化学技术；吸附；量子化学计算
中图分类号 O646.6 **文献标志码** A doi：10.7503/cjcu20240235

Synthesis of Pyridazine-containing Amide Ethers and Experimental Evaluation and Theoretical Studies of Their Corrosion Inhibition

REN Junqing[1], MA Yule[1], MA Yuxin[1], GAO Shaoqi[1], QIU Yuhao[1], CHEN Guobo[1*], XIA Shuwei[1,2*], YU Liangmin[1,2]
(*1. College of Chemistry and Chemical Engineering*, *2. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology*, *Ministry of Education*, *Ocean University of China*, *Qingdao* 266100, *China*)

Abstract To address the corrosion issues of carbon steel in industrial applications, three pyridazine-containing amide ether compounds (PCAE) were designed and synthesized. The corrosion inhibition of PCAE was investigated for carbon steel in 1 mol/L HCl solution by using electrochemical analysis and surface characterization. The results indicated that all three compounds acted as mixed-type inhibitors but of predominantly anodic type. The inhibition efficiencies of PCAE1 and PCAE2 were 96.8% and 93.1% at 500 mg/L, respectively, while PCAE3 could achieve an inhibition efficiency of 96.5% at 100 mg/L. The chemisorption of PCAE on carbon steel fitted well with the Langmuir

收稿日期：2024-05-17. 网络首发日期：2024-08-29.
联系人简介：陈国博，男，博士，高级工程师，主要从事有机缓蚀剂的性能评价与理论模拟方面的研究.
E-mail：chenguobo@ouc.edu.cn
夏树伟，女，博士，教授，主要从事有机缓蚀剂的性能评价与理论模拟方面的研究. E-mail：shuweixia@ouc.edu.cn
基金项目：山东省高等教育本科教学改革研究项目（批准号：Z2023083）、中国高等教育学会2023年度高等教育科学研究规划课题（批准号：23NL0304）和国家级大学生创新创业训练计划项目（批准号：202310423044）资助.
Supported by the Undergraduate Teaching Reform Project of Higher Education in Shandong Province, China(No.Z2023083), the 2023 Higher Education Scientific Research Plan Project of the China Association of Higher Education(No.23NL0304) and the National College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program of China(No.202310423044).

isotherm. Surface morphology analysis showed a smoother surface for carbon steel in the presence of PCAE in acidic solution. Quantum chemical calculations demonstrated that abundant adsorption sites exhibited in the PCAE molecules. The superior inhibition efficiency of PCAE3 could be attributed to the electron accepting effects, and the C_{2p_z} and carbonyl O_{2p_z} in the branched substituents contribute more to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO).

Keywords Corrosion inhibitor; Electrochemical technology; Adsorption; Quantum chemistry calculation

在全球化工业发展的背景下，金属材料的腐蚀问题给设备维护、生产安全以及经济效益带来了严峻挑战[1~3]. 碳钢因其优良的力学性能和低成本而被广泛应用于各类工业设备和构件中，然而在许多环境，尤其是酸性环境中碳钢的腐蚀现象尤为突出，而腐蚀过程又常伴随着应力开裂和机械性能下降等问题，恶化了材料的性能[4,5]. 为了减缓碳钢在实际使用中的腐蚀，研发和应用新型高效缓蚀剂成为当今材料科学和化工领域的重要研究方向.

在众多缓蚀剂中，哒嗪类化合物因其优异的缓蚀性能和环境适应性，受到了广泛关注和研究[6~9]. Luo等[10]将环境友好型的哒嗪衍生物(CPD)用于金属铜在硫酸介质中的缓蚀研究，结果表明，CPD能有效抑制金属表面的电荷转移，最高缓蚀率可达94.8%；Olasunkanmi等[11]研究了3种含哒嗪功能结构化合物对碳钢在盐酸中的缓蚀性能(缓蚀率为83%)，并从密度泛函理论和蒙特卡洛模拟对实验进行了佐证. Beniken等[12]成功合成了两种新型哒嗪类化合物，并将其用于低碳钢在1 mol/L盐酸中缓蚀性能的测试，发现当浓度为10^{-3} mol/L时，缓蚀效率分别达94.4%和95.4%，符合Langmuir单层吸附模型. 虽然哒嗪类化合物已经在缓蚀领域得到了一定的应用，但在合成方法、缓蚀机理以及性能优化等方面仍有较大的研究空间，特别是传统哒嗪类缓蚀剂的合成过程通常涉及复杂的反应条件和步骤，限制了其大规模的生产和应用[13]. 此外，尽管已有研究[11,12]表明哒嗪类化合物的缓蚀机制是通过吸附作用在金属表面形成保护膜，但具体到分子层面的微观作用仍需深入探讨，如何通过分子设计和结构修饰来提高缓蚀效率，是目前哒嗪类缓蚀剂研究的重要课题.

从结构上看，如果分子具有孤电子对的杂原子和芳香环，其更易与金属相互作用，使其在金属表面牢固吸附形成保护膜[14~16]. 因此，本文选择低成本、多杂原子以及共轭作用的酰胺类化合物与具有生物活性的抑芽丹(1,2-二氢哒嗪-3,6-二酮)反应，制备含哒嗪功能结构酰胺醚类化合物，基于实验评价与理论计算相结合的方式，研究了该类化合物对碳钢在盐酸中的缓蚀行为，研究结果有望为缓蚀剂的结构设计和性能优化提供科学依据.

1 实验部分

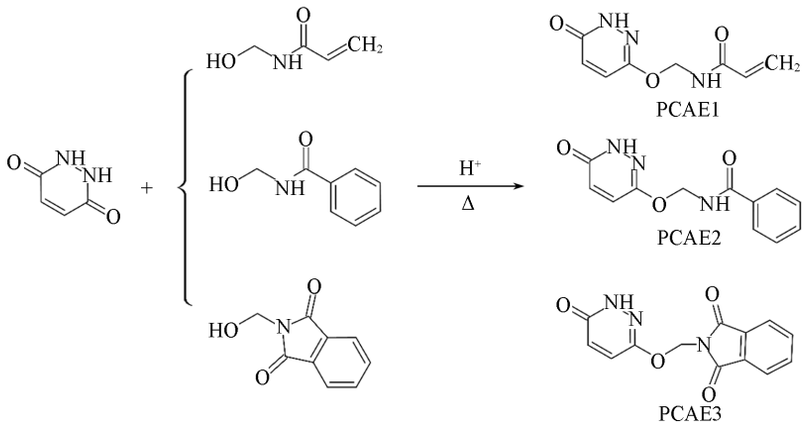
1.1 试剂与仪器

Q235碳钢片，山东晟鑫科技有限公司；*N*-羟甲基丙烯酰胺($C_4H_7NO_2$)、*N*-羟甲基苯甲酰胺($C_8H_9NO_2$)和*N*-羟甲基邻苯二甲酰亚胺($C_9H_7NO_3$)，分析纯，上海阿拉丁试剂有限公司；抑芽丹($C_4H_4N_2O_2$)，纯度98%，上海麦克林生化科技有限公司；浓盐酸，分析纯，西陇化工有限公司；无水乙醇，分析纯，国药集团化学试剂有限公司.

Bruker Tensor II型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)和AVANCE-III 600 MHz核磁共振波谱仪(NMR)，德国Bruker公司；Reference 3000型电化学工作站，美国Gamry公司；OLS 4000型激光共聚焦显微镜(LSCM)，日本Olympus公司；SU 1000型扫描电子显微镜(SEM)，日本Hitachi公司；K-Alpha型X射线光电子能谱仪(XPS)，美国Thermo Fisher Scientific公司.

1.2 实验与理论方法

1.2.1 *含哒嗪功能结构酰胺醚类化合物的合成* 通过一步醚化反应制备含哒嗪功能结构的酰胺醚类化合物(PCAE)，合成路线见Scheme 1. 在三口烧瓶中分别加入100 mL乙醇、0.1 mol抑芽丹和0.1 mol *N*-羟甲基丙烯酰胺(PCAE1)或0.1 mol *N*-羟甲基苯甲酰胺(PCAE2)或0.1 mol *N*-羟甲基邻苯二甲酰亚胺(PCAE3)，搅拌混匀，分批次加入10 mL浓硫酸，分别控温35，45和75 ℃，回流搅拌3 d完成反应.



Scheme 1　Synthetic route of PCAE

粗产物用乙醇洗涤至中性，再经重结晶分别得到PCAE1，PCAE2和PCAE3.

1.2.2　电化学性能测试　采用三电极体系对所合成的系列PCAE化合物进行缓蚀性能测试，其中，碳钢为工作电极，铂片为辅助电极，饱和甘汞电极为参比电极. 待开路电位稳定后，进行动电位极化曲线(PDP)和阻抗谱(EIS)的测试. 其中，PDP扫描速率为1 mV/s，扫描区间为−250~250 mV；EIS测试的频率范围为1000 kHz~0.1 Hz，交流信号振幅为10 mV. 根据下面公式计算缓蚀率(IE，%)：

$$IE_P(\%) = (i^0_{corr} - i_{corr})/i^0_{corr} \times 100\% \quad (1)$$

$$IE_{EIS}(\%) = (R_{ct} - R^0_{ct})/R_{ct} \times 100\% \quad (2)$$

式中：i^0_{corr}和i_{corr}(μA/cm²)分别为不含和含PCAE时的腐蚀电流密度；R^0_{ct}和R_{ct}(Ω·cm²)分别为不含和含PCAE时的电荷转移电阻.

1.2.3　表面形貌测试　将碳钢置于不含和含PCAE的1 mol/L盐酸中，浸泡4 h后吹干、密封，采用SEM对碳钢表面进行形貌观测. 此外，将碳钢在不含和含PCAE的盐酸中浸泡2 h后，分别使用LSCM和XPS对碳钢表面进行粗糙度分析及元素分析，其中，采用XPS测试分析了O_{1s}，N_{1s}及Fe_{2p}轨道的精细谱.

1.2.4　量子化学计算　基于密度泛函理论(DFT)，利用Gaussian 16软件[17]进行量子化学计算，采用SMD(Solvation model based on density)溶剂化模型，考虑了PCAE在水溶剂环境中的行为. 通过基组泛函的计算测试，选择B3LYP泛函，在6-311G(d, p)基组下对3种PCAE分子进行结构优化，计算前线分子轨道、全局量子化学参数. 利用Hirshfeld电荷，在6-311++G(d, p)基组下计算体系的Fukui指数$f(\vec{r})$[18]：

$$f_i(\vec{r})^+ = q_i(N+1) - q_i(N) \quad (3)$$

$$f_i(\vec{r})^- = q_i(N) - q_i(N-1) \quad (4)$$

式中：$q_i(N+1)$，$q_i(N)$，$q_i(N-1)$分别代表阴离子、中性分子与阳离子中原子i带的电量；$f_i(\vec{r})^+$和$f_i(\vec{r})^-$分别为亲核进攻指数与亲电进攻指数，其数值越大，分子中原子i接受电子与提供电子的活性越高.

2　结果与讨论

2.1　PCAE的结构表征

所合成的3种酰胺醚类化合物的红外光谱和核磁共振氢谱见图1. 由图1(A)可见，PCAE1在3304 cm⁻¹处的峰归属为N—H的伸缩振动，1661 cm⁻¹处的峰归属为C═O的伸缩振动，1256 cm⁻¹处的峰归属为C—N的伸缩振动，1147 cm⁻¹处的峰归属为C—O的伸缩振动；由图1(C)可见，PCAE2在3318 cm⁻¹处的峰归属为N—H的伸缩振动，1655 cm⁻¹处的峰归属为C═O的伸缩振动，1242 cm⁻¹处的峰归属为C—N的伸缩振动，1147 cm⁻¹处的峰归属为C—O的伸缩振动；由图1(E)可见，PCAE3在1716 cm⁻¹处的峰归属为C═O的伸缩振动，1246 cm⁻¹处的峰归属为C—N的伸缩振动，1142 cm⁻¹处的峰归属为C—O的伸缩振动.

由图1(B)可见，在PCAE1的^{1}H NMR谱中，δ 11.21处的峰归属于与哒嗪环上N—H的1个氢，δ 8.84的峰归属于酰胺—NH，δ 6.93和7.07处的峰归属于哒嗪环上的2个氢，δ 6.30处的峰归属于与酰胺基团相连—CH═，δ 5.64和6.16处的峰归属于双键末端碳上的2个氢，δ 5.25处的峰归属于亚甲基—CH_2—；由图1(D)可见，在PCAE2的^{1}H NMR谱中，δ 11.13处的峰归属于哒嗪环上N—H，δ 9.11处的峰归属于酰胺—NH，δ 7.46~7.87处的峰归属于苯环上的5个氢，δ 6.92和7.07处的峰归属于哒嗪环上的2个氢，δ 5.40处的峰归属于亚甲基—CH_2—；由图1(F)可见，在PCAE3的^{1}H NMR谱中，δ 11.09处的峰归属于与哒嗪环上的N—H，δ 7.91处的峰归属于苯环上的4个氢，δ 6.91和7.07处的峰归属于哒嗪环上的2个氢，δ 5.67处的峰归属于亚甲基—CH_2—. 可见，红外光谱图和核磁共振氢谱均证实了含哒嗪功能结构酰胺醚类化合物预期的化学结构.

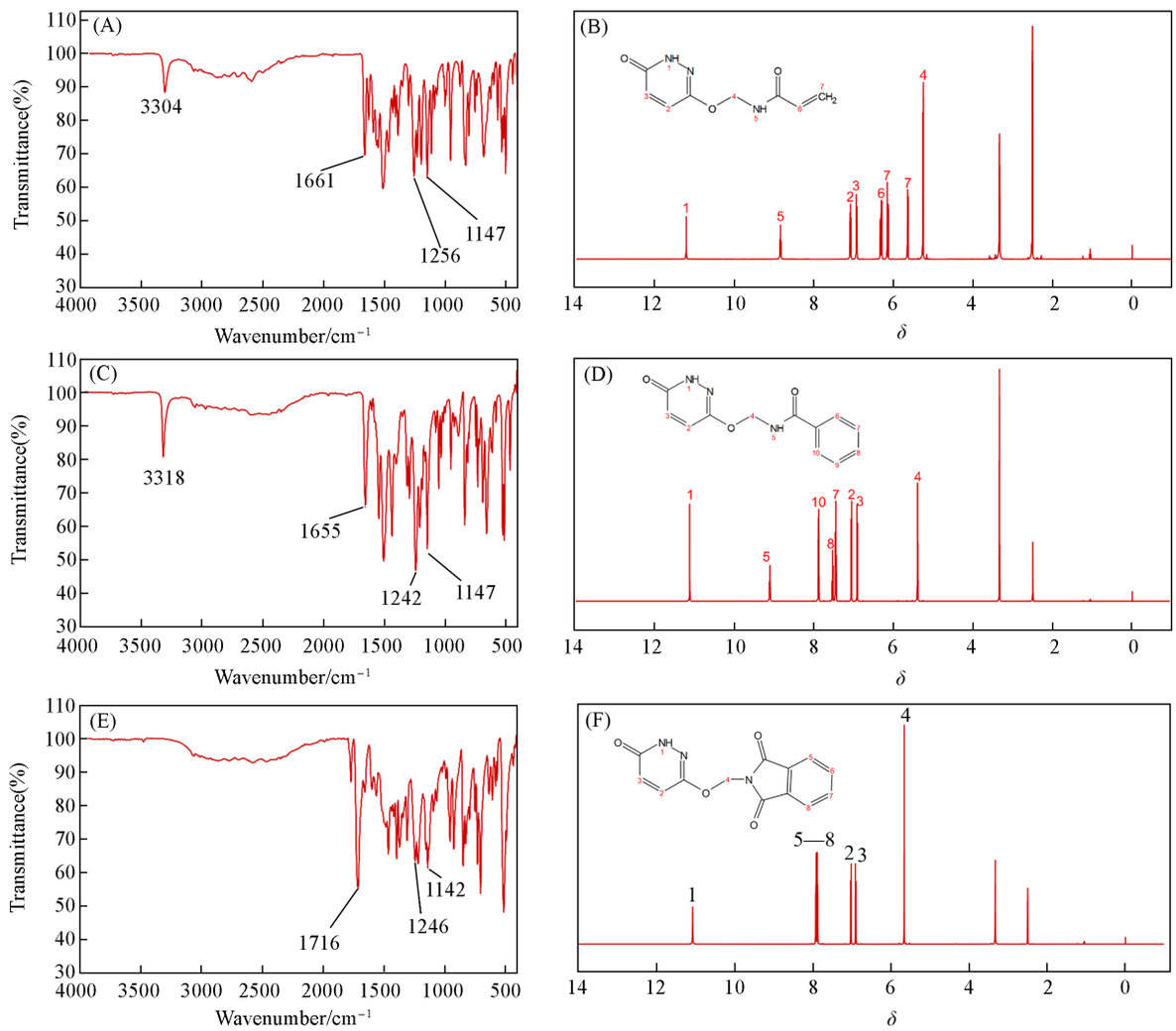


Fig. 1　FTIR spectra(A, C, E) and ^{1}H NMR spectra(B, D, F) of PCAE1(A, B), PCAE2(C, D), PCAE3(E, F)

Insets: molecular structures of PCAE1—PCAE3, respectively.

2.2　PCAE的缓蚀性能

2.2.1　*动电位极化曲线*　图2给出了碳钢在含不同浓度PCAE的1 mol/L盐酸中的PDP曲线，可见，相对于空白体系，添加PCAE后的阴、阳两极极化曲线均向低电流密度方向移动，腐蚀电流密度均随PCAE浓度的增加而降低. 相比于PCAE1[图2(A)]和PCAE2[图2(B)]，含有PCAE3[图2(C)]体系的腐蚀电流密度下降趋势更加明显，表现出更优良的缓蚀性能. PCAE阴极极化曲线呈现出接近平行的走势，表明PCAE不会改变阴极析氢的反应机理；而阳极极化曲线相比空白体系则发生了明显的变化，表明PCAE能有效抑制阳极溶解反应. 此外，当电极电位在−0.25 V左右时，添加PCAE的极化曲线与空白溶液的极化曲线基本重合，此时缓蚀剂分子出现大量脱附，对金属基本失去保护作用.

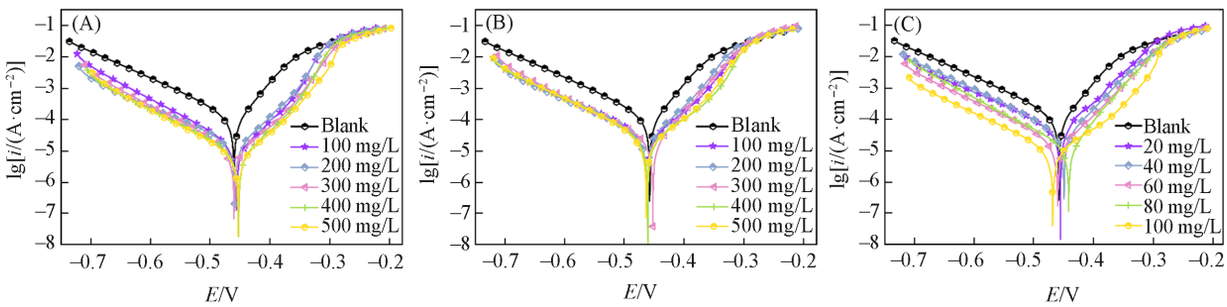


Fig. 2 PDP curves of carbon steel in 1 mol/L HCl with different concentrations of PCAE1(A), PCAE2(B) and PCAE3(C)

由外推法得到的腐蚀电位(E_{corr})、电流密度(i_{corr})、阳极和阴极的Tafel斜率(B_A和B_C)列于表1，碳钢电极在空白溶液中的腐蚀电位为−450.70 mV，添加3种缓蚀剂后，腐蚀电位有向阳极方向移动的趋势，且正移值明显小于85 mV[19]，说明此类缓蚀剂属于抑制阳极反应为主的混合型缓蚀剂. 此外，当PCAE1和PCAE2浓度达到500 mg/L时，其对应的缓蚀率分别为95.0%和91.4%，可见PCAE1的缓蚀性能优于PCAE2，而PCAE3因溶解性的影响，受试浓度最高为100 mg/L，缓蚀率此时可达到95.8%.

Table 1 PDP parameters for carbon steel in 1 mol/L HCl with different concentrations of PCAE

Molecule	c/(mg·L^{-1})	E_{corr}/mV	B_A/(mV·dec^{-1})	B_C/(mV·dec^{-1})	i_{corr}/(μA·cm^{-2})	IE$_P$(%)
	0(Blank)	−450.7	46.31	−117.37	117.90	—
PCAE1	100	−438.71	51.14	−106.29	13.98	88.1
	200	−448.79	52.92	−116.74	13.51	88.5
	300	−451.57	67.60	−100.78	9.67	91.8
	400	−441.75	55.56	−108.19	7.20	93.9
	500	−444.23	58.80	−101.15	5.86	95.0
PCAE2	100	−429.22	40.22	−120.47	18.29	84.5
	200	−442.90	40.43	−114.64	17.84	84.9
	300	−446.42	44.88	−102.89	16.54	86.0
	400	−406.25	32.82	−119.56	11.72	90.0
	500	−419.06	34.91	−109.76	10.16	91.4
PCAE3	20	−448.20	52.04	−118.78	37.51	68.2
	40	−442.56	52.50	−110.70	32.85	72.1
	60	−450.88	52.33	−107.54	14.72	87.5
	80	−447.76	48.81	−95.24	11.73	90.1
	100	−435.33	48.31	−111.39	4.99	95.8

2.2.2 电化学阻抗谱 图3为碳钢在含不同浓度PCAE的1 mol/L盐酸中的EIS谱图，其中，图3(A)，(C)和(E)分别为不同浓度PCAE1，PCAE2和PCAE3的Nyquist图，图3(B)，(D)和(F)则为其对应的Bode图. 可见，添加缓蚀剂后的容抗弧半径明显增大，且随着缓蚀剂浓度的增加，半径随之增大，电极表面的电荷传递变得困难，有效降低了金属的腐蚀速率. 在相同浓度下，PCAE1比PCAE2的容抗弧半径大，而PCAE3在浓度很低时即可达到相当的半径，由此判断PCAE3的缓蚀性能高于PCAE1和PCAE2，与极化曲线的结果一致. 由Bode图可发现，添加缓蚀剂后的阻抗模量增加了1~2个数量级，且相位角峰值比空白体系明显变宽，表明体系中可能存在多个相似的时间常数，而峰值出现的频率随缓蚀剂浓度的增加有向负方向移动的趋势，意味着该过程的时间常数较长，这与缓蚀剂扩散控制过程和界面低速电荷传输有关.

采用等效电路对EIS电化学阻抗数据进行拟合(图4)(其中，R_s为溶液电阻，R_{ct}为电荷转移电阻，CPE为常相位角元件)，拟合结果列于表2(其中，C_{dl}为双电层电容，n为弥散系数). 添加缓蚀剂后，R_s变化不大，而C_{dl}出现了不同程度的降低，这是由于缓蚀剂分子在碳钢表面扩散，导致金属表面介电常数较大的水分子被挤掉，大体积缓蚀剂分子的存在减少了电极的暴露面积，并增加了双电层电容的厚

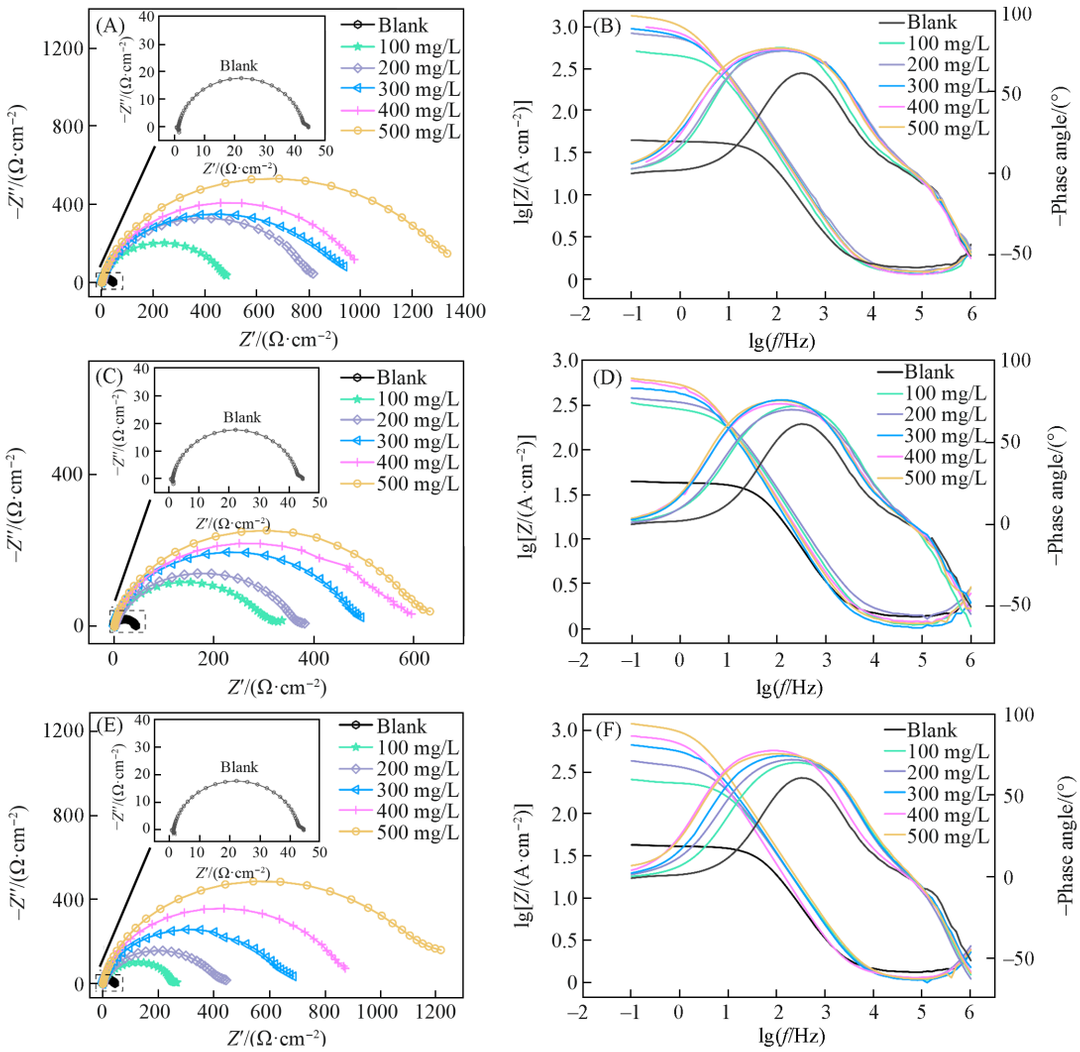


Fig. 3 Nyquist curves(A, C, E) and bode curves(B, D, F) of carbon steel in 1 mol/L HCl containing different concentrations of PCAE1(A, B), PCAE2(C, D) and PCAE3(E, F)

度，从而达到缓蚀效果．另外，随着缓蚀剂浓度的上升，R_{ct}的数值增大，界面电荷转移速率降低，对应较高的缓蚀率，当PCAE1和PCAE2浓度为500 mg/L时的缓蚀率分别为96.8%和93.1%，而PCAE3在较低浓度(100 mg/L)时的缓蚀率即达到96.5%.

2.2.3 吸附等温线 由电化学性能测试数据可见，3种PCAE化合物均为混合型缓蚀剂，其在碳钢表面的吸附行为可以通过吸附等温线进行研究[20]. Langmuir吸附等温式适用于物理吸附和化学吸附作用[21]，并被广泛应用于缓蚀剂在金属表面的吸附过程[22,23]. 采用Langmuir吸附等温式对PCAE的EIS数据进行了拟合(图5)：

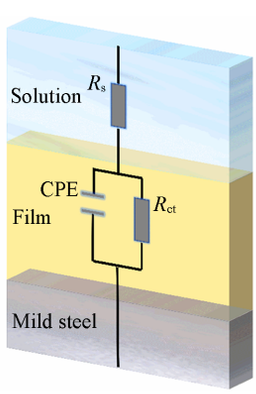


Fig. 4 Equivalent circuit diagram for fitting the EIS data

$$c/\theta = 1/K_{ads} + c \tag{5}$$

式中：θ为表面覆盖度，$\theta = IE_{EIS}/100$；K_{ads}(L/mg)为吸附平衡常数；c(mg/L)为缓蚀剂浓度．K_{ads}和吉布斯自由能($\Delta G^{\ominus}_{ads}$)的关系如下：

$$\Delta G^{\ominus}_{ads} = -RT\ln(c_{water}K_{ads}) \tag{6}$$

Table 2　EIS parameters of carbon steel in 1 mol/L HCl with different concentrations of PCAE

Molecule	c/(mg·L^{-1})	R_s/(Ω·cm^2)	C_{dl}/(μF·cm^{-2})	n	R_{ct}/(Ω·cm^2)	IE$_{EIS}$(%)
	0(Blank)	1.384	141.3	0.89	41.6	—
PCAE1	100	1.168	109.7	0.91	470.2	91.2
	200	1.219	84.1	0.88	799.0	94.8
	300	1.124	93.9	0.88	879.5	95.3
	400	1.127	96.2	0.88	990.3	95.8
	500	1.205	91.6	0.89	12980	96.8
PCAE2	100	1.102	101.1	0.88	286.2	85.5
	200	1.393	105.5	0.86	355.4	88.3
	300	1.065	123.4	0.90	467.9	91.1
	400	1.198	121.4	0.87	545.7	92.4
	500	1.148	113.4	0.89	600.2	93.1
PCAE3	20	1.096	108.1	0.86	249.2	83.3
	40	1.117	110.4	0.87	396.9	89.5
	60	1.095	98.0	0.88	628.4	93.4
	80	1.228	113.8	0.91	849.2	95.1
	100	1.137	83.8	0.88	1181.0	96.5

式中：T(K)为热力学温度，取值298 K；c_{water}为水的摩尔浓度，取值55.55 mol/L；R(8.314 J·mol^{-1}·K^{-1})为摩尔气体常数．拟合数据的线性相关系数接近于1，表明PCAE在碳钢表面的吸附符合Langmuir等温式，通过形成单分子层吸附来隔绝腐蚀介质．3种缓蚀剂的ΔG^{θ}_{ads}值分别为−35.04，−34.06和−37.20 kJ/mol，负值表明缓蚀剂分子在碳钢表面的吸附是自发的．当ΔG^{θ}_{ads}值在−20~−40 kJ/mol之间，可认为缓蚀剂在金属表面的吸附既包含物理吸附又包含化学吸附[24]．3组数据在此区间且接近−40 kJ/mol，表明PCAE在碳钢表面的吸附是以化学吸附为主的混合吸附过程，吸附作用的强弱顺序为PCAE3>PCAE1>PCAE2.

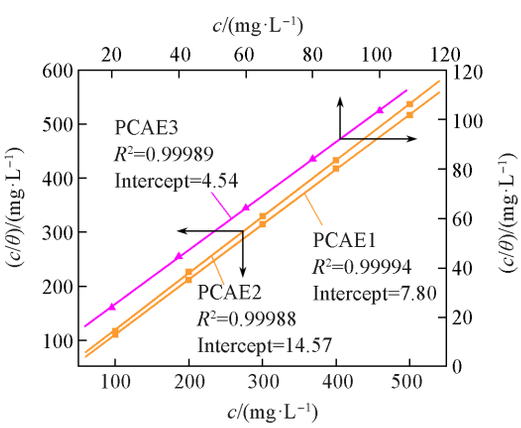


Fig. 5　Langmuir absorption isotherm fitting for PCAE on carbon steel surface

2.2.4　表面特征　为了深入认识含哒嗪功能结构酰胺醚类化合物对碳钢在酸性介质中的缓蚀效果，接下来基于表面特征分析方法，对金属在加入缓蚀剂前后的腐蚀形貌和腐蚀产物成分进行了研究．图6~图8分别为碳钢在不同缓蚀剂的1 mol/L盐酸中浸泡后的局部形貌SEM照片、三维(3D)轮廓图和粗糙度曲线，其中，3D轮廓图中的颜色代表碳钢表面的腐蚀程度，颜色越统一，碳钢表面越平整，腐蚀程度越小．由图6(A)和图7(A)可见，未添加缓蚀剂的碳钢表面受腐蚀比较严重，腐蚀孔径大、孔洞深，平均粗糙度(R_a)为5.328 μm．而添加缓蚀剂的碳钢表面则较为平整，腐蚀坑明显减少，特别是PCAE1和PCAE3的碳钢表面尤为光滑[图6(B)~(D)和图7(B)~(D)]，还存在砂纸打磨的划痕，粗糙度曲线趋于平缓，R_a值分别降低到1.787，1.930和1.773 μm，验证了PCAE具有良好的缓蚀性能．

基于电化学评价和表面形貌的结果，选择PCAE1和PCAE3的最佳缓蚀浓度，分析碳钢浸泡在盐酸中2 h后的XPS谱图(图9)，图9(A)为PCAE1和PCAE3的XPS全谱图．图9(B)为PCAE1和PCAE3的高分辨O_{1s} XPS谱图，可见，PCAE1与PCAE3分别在529.86和529.87 eV处显示出Fe_2O_3/Fe_3O_4的特征峰，分别在531.49和531.43 eV处显示出FeOOH的特征峰，分别在532.96和532.43 eV处显示出C═O的特征峰[25]．图9(C)为PCAE1和PCAE3的高分辨N_{1s} XPS谱图，可见，PCAE1与PCAE3分别在398.22和397.76 eV处显示出Fe—N的特征峰，分别在399.98和400.08 eV处显示出C—N的特征峰．图9(D)为PCAE1和PCAE3的高分辨$Fe_{2p_{3/2}}$ XPS谱图，可见，PCAE1与PCAE3分别在706.66和706.91 eV处显示

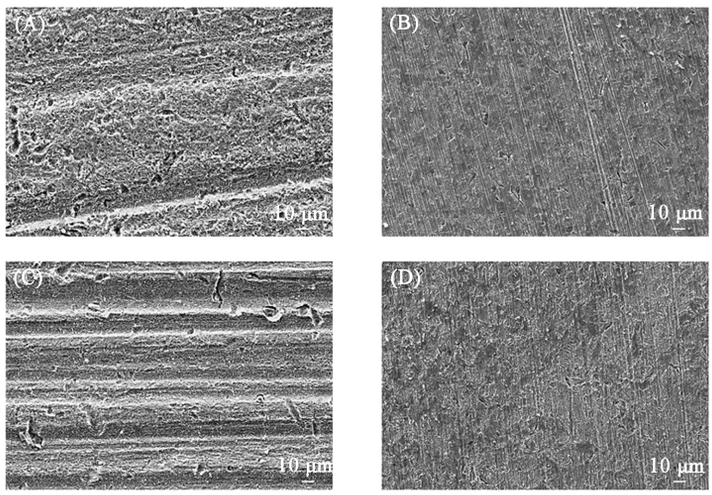


Fig. 6　SEM images of steel after immersion in 1 mol/L HCl without PCAE(A) and with PCAE1(B), PCAE2(C) and PCAE3(D)

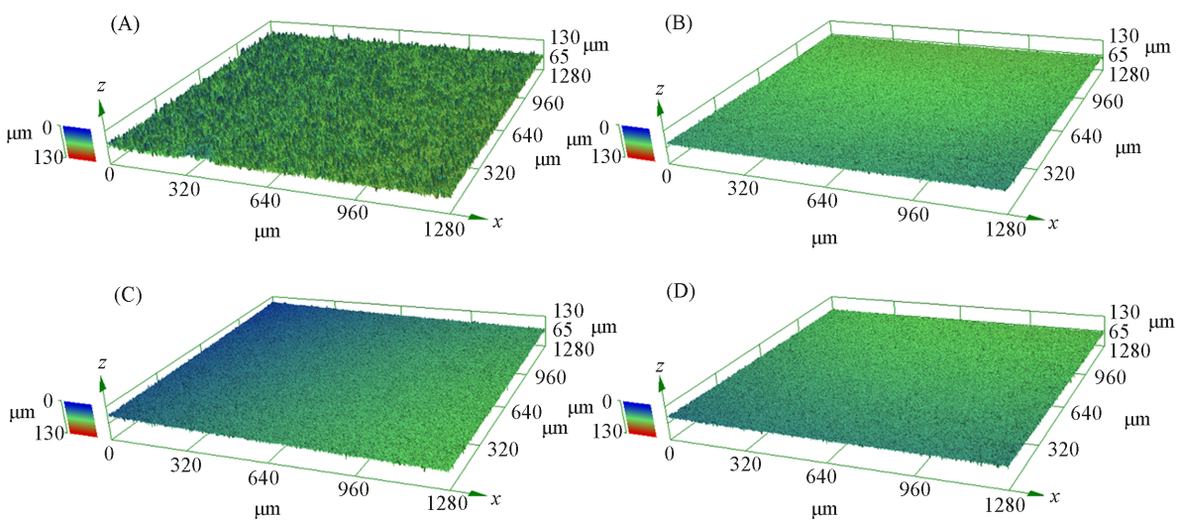


Fig. 7　3D profile of steel after immersion in 1 mol/L HCl without PCAE(A) and with PCAE1(B), PCAE2(C) and PCAE3(D)

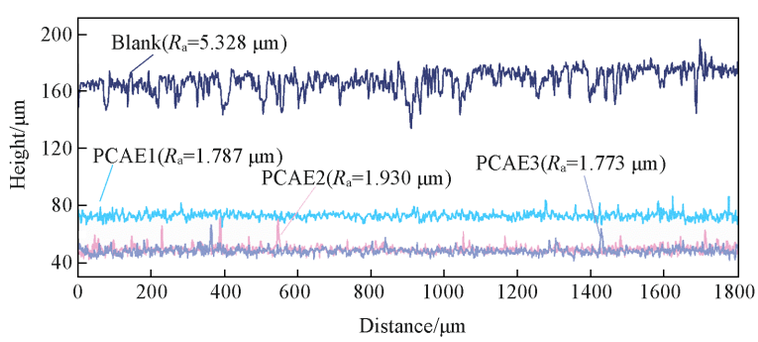


Fig. 8　Roughness curves of steel after immersion in 1 mol/L HCl with and without PCAE

出 Fe/N—Fe 的特征峰，分别在 710. 09 和 710. 22 eV 处显示出 Fe_2O_3/Fe_3O_4 的特征峰，分别在 711. 78 和 711. 64 eV 处显示出 FeOOH 的特征峰[26]. 综上所述，经盐酸浸泡后，受缓蚀剂保护的碳钢表面是由无机和有机组分相混合的复杂体系，说明 PCAE 分子可通过化学键稳定吸附在碳钢表面形成保护膜，使其免受盐酸腐蚀.

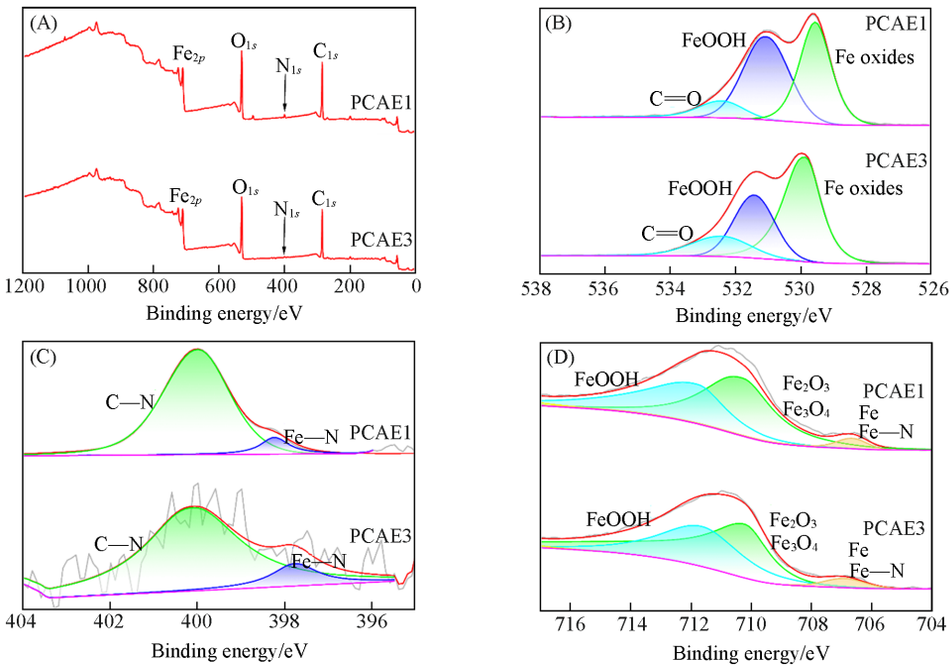


Fig. 9 Survey(A), O_{1s}(B), N_{1s}(C) and Fe_{2p}(D) XPS spectra of PCAE1 and PCAE3 adsorption film on carbon steel surface

2.3 缓蚀性能的理论研究

根据前线轨道(FMO)理论，最高占据轨道(HOMO)与最低未占据轨道(LUMO)决定着分子的反应活性[27]. PCAE1，PCAE2和PCAE3分子的优化构型及其HOMO和LUMO轨道如图10所示，通过自然原子轨道方法(NAO)计算得到的主要原子对前线轨道的贡献列于表3~表5，其中S(%)表示每个亚层在FMO中的组成，O(%)表示每个亚层上的轨道在FMO中的组成. 显然，3种分子的HOMO轨道为π型，且主要分布在哒嗪环上，缓蚀剂分子哒嗪环上N_{2p}和O_{2p}对HOMO轨道贡献较大；LUMO轨道的分布有所不同，PCAE1和PCAE2的LUMO轨道仍在哒嗪环上，环上N和C原子对LUMO轨道贡献较大，而PCAE3的LUMO轨道则分布在共轭效应更为明显的支链取代基上，取代基中的C_{2p_z}和羰基O_{2p_z}对LUMO轨道的贡献较大.

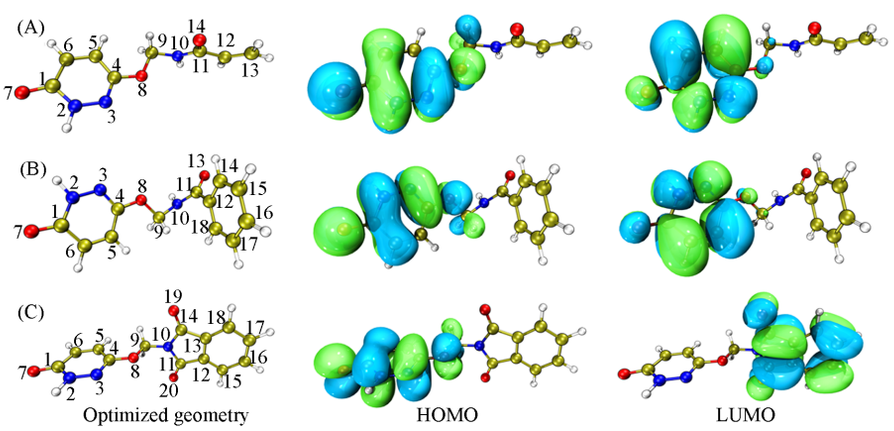


Fig. 10 Optimized geometries of PCAE1(A), PCAE2(B), PCAE3(C) and the HOMO/LUMO orbitals

Isovalue=0. 02. Yellow: C, blue: N, red: O, white: H.

表6列出了PCAE分子与Fe的前线轨道能量(E_{HOMO}和E_{LUMO})，$E_{LUMO(PCAE)}-E_{HOMO(Fe)}$，$E_{LUMO(Fe)}-E_{HOMO(PCAE)}$和硬度($\eta$)等参数，PCAE分子与Fe前线轨道的相互关系如图11所示. 由此可见，3种PCAE分子的$E_{LUMO(Fe)}-E_{HOMO(PCAE)}$值基本相等，说明三者从HOMO轨道提供电子给金属的能力相近；而PCAE3分子的$E_{LUMO(PCAE)}-E_{HOMO(Fe)}$值明显低于PCAE1与PCAE2的，意味着该分子从金属接受电子到LUMO轨道形成

Table 3 NAO analysis of the contribution of the major atoms to the frontier orbitals in PCAE1 molecules

Atom	HOMO				Atom	LUMO			
	Subshell	S(%)	Orbital	O(%)		Subshell	S(%)	Orbital	O(%)
C1	2p	2.084	2p_z	1.860	C1	2p	3.584	2p_z	3.201
N2	2p	19.085	2p_x	0.736	N2	2p	12.936	2p_z	11.553
			2p_z	17.040	N3	2p	20.365	2p_x	0.766
N3	2p	18.039	2p_x	0.692				2p_z	18.190
			2p_z	16.128	C4	2p	3.988	2p_z	3.557
C4	2p	10.814	2p_z	9.666	C5	2p	24.627	2p_x	0.941
C6	2p	7.462	2p_z	6.677				2p_z	22.024
O7	2p	24.647	2p_x	0.927	C6	2p	27.699	2p_x	1.047
			2p_z	22.024				2p_z	24.751
O8	2p	15.362	2p_z	13.564	O7	2p	2.704	2p_z	2.415
H19	1s	0.767	1s	0.767	O8		0.585	2p_z	0.521

Table 4 NAO analysis of the contribution of the major atoms to the frontier orbitals in PCAE2 molecules

Atom	HOMO				Atom	LUMO			
	Subshell	S(%)	Orbital	O(%)		Subshell	S(%)	Orbital	O(%)
C1	2p	2.055	2p_y	1.481	C1	2p	3.531	2p_x	0.666
N2	2p	19.058	2p_x	3.557				2p_y	2.544
			2p_y	13.734	N2	2p	12.911	2p_x	2.424
			2p_z	1.766				2p_y	9.296
N3	2p	17.871	2p_x	3.320				2p_z	1.190
			2p_y	12.838	N3	2p	20.376	2p_x	3.806
			2p_z	1.713				2p_y	14.684
C4	2p	10.832	2p_x	1.954				2p_z	1.885
			2p_y	7.874	C4	2p	4.011	2p_x	0.736
			2p_z	1.004				2p_y	2.904
C6	2p	7.511	2p_x	1.428	C5	2p	24.459	2p_x	4.533
			2p_y	5.382				2p_y	17.632
			2p_z	0.701				2p_z	2.295
O7	2p	24.643	2p_x	4.644	C6	2p	27.676	2p_x	5.171
			2p_y	17.716				2p_y	19.954
			2p_z	2.283				2p_z	2.550
O8	2p	15.118	2p_x	2.826	O7	2p	2.678	2p_x	0.507
			2p_y	11.089				2p_y	1.929
			2p_z	1.203					

Table 5 NAO analysis of the contribution of the major atoms to the frontier orbitals in PCAE3 molecules

Atom	HOMO				Atom	LUMO			
	Subshell	S(%)	Orbital	O(%)		Subshell	S(%)	Orbital	O(%)
C1	2p	1.995	2p_y	1.968	C11	2p	12.994	2p_x	1.374
N2	2p	19.384	2p_y	19.106				2p_z	14.033
N3	2p	17.562	2p_y	17.289	C12	2p	12.554	2p_x	0.901
C4	2p	11.160	2p_y	10.996				2p_z	9.778
C6	2p	7.892	2p_y	7.773	C13	2p	12.547	2p_x	0.904
O7	2p	25.245	2p_y	24.890				2p_z	9.766
O8	2p	14.371	2p_y	14.288	C14	2p	13.020	2p_x	1.376
H23	1s	0.728	1s	0.728				2p_z	13.988
H24	1s	0.687	1s	0.687	C15	2p	1.810	2p_z	2.265
					C16	2p	9.132	2p_x	0.679
								2p_z	7.161
					C17	2p	9.125	2p_x	0.679
								2p_z	7.161
					C18	2p	1.816	2p_z	2.265
					O19	2p	12.571	2p_x	1.124
								2p_z	11.512
					O20	2p	12.575	2p_x	1.121
								2p_z	11.560

Table 6 Global quantum chemical parameters of PCAE molecules

Molecule	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	$(E_{LUMO(PCAE)}-E_{HOMO(Fe)})$/eV	$(E_{LUMO(Fe)}-E_{HOMO(PCAE)})$/eV	η
PCAE1	−6.379	−1.910	5.900	6.129	2.235
PCAE2	−6.394	−1.921	5.889	6.144	2.237
PCAE3	−6.438	−2.551	5.259	6.188	1.944
Fe[28,29]	−7.810	−0.250	—	—	—

反馈键的能力更占优势. 值得一提的是, 软硬酸碱理论中铁被视为交界酸, 既可与硬碱反应, 也可与软碱发生配位作用[30], 3种PCAE分子属于软碱类缓蚀剂, 硬度大小顺序为PCAE2>PCAE1>PCAE3, 分子的硬度越小, 越容易与金属配位, 因此PCAE3更易在碳钢表面形成保护屏障.

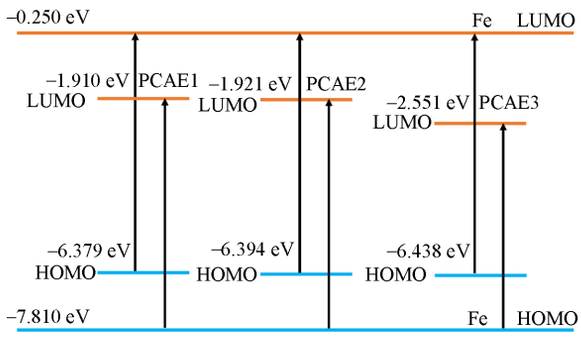


Fig. 11 Schematic diagram of the frontier molecular orbital interaction between PCAE and Fe

表7列出了PCAE分子中原子的Fukui函数, 结合图10的原子标识可以发现, 在所研究的3种分子中, 哒嗪N_P、哒嗪环羰基$O_{C\text{-}P}$及醚基O_E原子的$f_i(\vec{r})^-$指数较大, 这些位点在吸附过程中容易提供电子与金属形成配位键; 在PCAE1和PCAE2中, 哒嗪环上各原子的$f_i(\vec{r})^+$指数较大, 而在PCAE3中, 支链取代基上羰基$O_{C\text{-}B}$原子的$f_i(\vec{r})^+$指数较大, 这些位点在吸附过程中容易接受金属的电子形成反馈键, 表现出良好的反应活性. 此外, 3种分子的酰胺基团的N原子虽然具有孤电子对, 却表现出极低的亲电亲核活性, 这可能与其空间构型的位

Table 7 Fukui function of atoms in PCAE

Molecule	Atom	$f_i(\vec{r})^+$	$f_i(\vec{r})^-$	Atom	$f_i(\vec{r})^+$	$f_i(\vec{r})^-$
PCAE1	C1	0.0737	0.0717	O8	0.0313	0.1013
	N2	0.0731	0.0990	C9	0.0112	0.0203
	N3	0.1269	0.1203	N10	0.0028	0.0045
	C4	0.0752	0.0879	C11	0.0031	0.0054
	C5	0.1452	0.0407	C12	0.0008	0.0014
	C6	0.1634	0.0718	C13	0.0024	0.0043
	O7	0.0839	0.2134	O14	0.0042	0.0082
PCAE2	C1	0.0735	0.0714	N10	0.0034	0.0055
	N2	0.0730	0.0987	C11	0.0032	0.0051
	N3	0.1269	0.1194	C12	0.0003	0.0003
	C4	0.0750	0.0873	O13	0.0054	0.0099
	C5	0.1445	0.0405	C14	0.0010	0.0019
	C6	0.1632	0.0718	C15	0.0008	0.0020
	O7	0.0835	0.2124	C16	0.0011	0.0019
	O8	0.0307	0.0996	C17	0.0009	0.0019
	C9	0.0110	0.0198	C18	0.0008	0.0013
PCAE3	C1	0.0012	0.0721	C11	0.1019	0.0033
	N2	0.0011	0.1005	C12	0.0609	0.0011
	N3	0.0024	0.1186	C13	0.0609	0.0011
	C4	0.0020	0.0885	C14	0.1019	0.0033
	C5	0.0008	0.0414	C15	0.0489	0.0017
	C6	0.0015	0.0736	C16	0.0635	0.0019
	O7	0.0020	0.2170	C17	0.0635	0.0019
	O8	0.0049	0.0964	C18	0.0489	0.0017
	C9	0.0123	0.0195	C19	0.1315	0.0054
	N10	0.0217	0.0023	C20	0.1314	0.0053

阻效应有关.

3 结　　论

设计合成并表征了3种含哒嗪功能结构的酰胺醚类化合物PCAE，研究了其在1 mol/L盐酸中对碳钢的缓蚀性能，并从分子层面揭示了缓蚀的微观机制. 通过电化学性能测试、吸附等温线拟合和表面分析等方法，对PCAE进行了缓蚀性能的实验评价. 结果表明，添加PCAE后，腐蚀电位有向阳极方向移动的趋势，且正移值明显小于85 mV，属于抑制阳极为主的混合型缓蚀剂；随着缓蚀剂浓度的增加，界面电荷转移速率降低，表现出优异的缓蚀效果；PCAE在碳钢表面的吸附符合Langmuir吸附等温式，通过形成单分子吸附层来隔绝腐蚀介质，其作用强弱顺序为PCAE3>PCAE1>PCAE2；表面形貌分析发现，添加PCAE能够显著降低碳钢腐蚀程度，使其表面平整光滑，这主要是由于PCAE能在碳钢基底上以多活性位点的方式形成化学吸附，从而形成强屏蔽作用来减缓金属材料的腐蚀. 量子化学计算结果表明，PCAE的活性位点主要集中在哒嗪N原子和羰基/醚基O原子上，PCAE3活性最高，该分子从金属接受电子到LUMO轨道形成反馈键的能力最强，且符合软硬酸碱理论. 研究结果对新型高效缓蚀剂的结构设计与分子构筑具有重要的指导意义.

参　考　文　献

[1] Li Z., Ren Y. H., Li Z. T., Zhang J. R., Fan Y. Q., Jiang G. M., Xu D. K., Gu T. Y., Wang F. H., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(13), 2313120
[2] Kokalj A., Peljhan S., Finšgar M., Milošev I., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*(46), 16657—16668
[3] Dong Q. C., Zhang G. H., Zhang W. B., Liu J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, *40*(10), 2195—2204(董秋辰, 张光华, 张万斌, 刘晶. 高等学校化学学报, **2019**, *40*(10), 2195—2204)
[4] An W. Z., Yao X. C., Hu L. H., Wang Z., Wang J., Zhang L., *Corrosion Protection*, **2021**, *42*(7), 14—19(安维峥, 姚星城, 胡丽华, 王竹, 王晶, 张雷. 腐蚀与防护, **2021**, *42*(7), 14—19)
[5] Kim S., Ahn K., Kim G., Song S. W., *Corros. Sci.*, **2023**, *218*, 111176
[6] Mrani S. A., Ech-Chihbi E., Salim R., Daoui S., Benchat N., Saffaj T., Zarrouk A., Taleb M., *J. Mol. Liq.*, **2023**, *382*, 122043
[7] Luo W., Lin Q. Y., Ran X., Li W. P., Tan B. C., Fu A. Q., Zhang S. T., *J. Mol. Liq.*, **2021**, *341*, 117370
[8] Quadri T. W., Olasunkanmi L. O., Akpan E. D., Fayemi O. E., Lee H. S., Lgaz H., Verma C., Guo L., Kaya S., Ebenso E. E., *Mater. Today Commun.*, **2022**, *30*, 103163
[9] El Assiri E., Driouch M., Lazrak J., Bensouda Z., Elhaloui A., Sfaira M., Saffaj T., Taleb M., *Heliyon*, **2020**, *6*(10), e05067
[10] Luo W., Li W. P., Tan J., Liu J., Tan B. C., Zuo X. L., Wang Z. Y., Zhang X., *J. Mol. Liq.*, **2020**, *314*, 113630
[11] Olasunkanmi L. O., Mashuga M. E., Ebenso E. E., *Surfaces Interfaces*, **2018**, *12*, 8—19
[12] Beniken M., Daoui S., Mrani S. A., Benhiba F., Benchat N., Zarrouk A., Taleb M., *Colloid. Surface. A*, **2023**, *673*, 131699
[13] Fan D. B., *The Study on Synthesis of Pyridazine and 4-Methyl-pyridazine*, Zhejiang University, Hangzhou, **2007**(樊东波. 哒嗪类化合物的合成研究, 杭州: 浙江大学, **2007**)
[14] Yu X. K., Zhang S. Q., Fu S. K., Tan B. C., Zhou D., Zeng J., Wang Z. P., Li W. P., Hu C. G., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, *34*(30), 2316140
[15] Xia S. W., Zhang G. L., Yu L. M., *Periodical of Ocean University of China*(*Natural Sciences*), **2020**, *50*(3), 54—60(夏树伟, 张广龙, 于良民. 中国海洋大学学报(自然科学版), **2020**, *50*(3), 54—60)
[16] Guo R., Li Y. P., Tu R. X., Song B., Guo Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, *39*(5), 1018—1025(郭睿, 李云鹏, 土瑞香, 宋博, 郭煜. 高等学校化学学报, **2018**, *39*(5), 1018—1025)
[17] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A. V., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M. J., Heyd J. J., Brothers E. N., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T. A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A. P., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., Fox D. J., *Gaussian* 16, *Revision C*.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2016**
[18] Yang W., Mortier W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*(19), 5708—5711
[19] Khan G., Basirun W. J., Kazi S. N., Ahmed P., Magaji L., Ahmed S. M., Khan G. M., Rehman M. A., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2017**, *502*, 134—145

[20] Rao X. X., Wang X., Wang Y. J., Xia S. W., Yu L. M., *Surface Technology*, **2020**, *49*(11), 252—261(饶兴兴, 王璇, 王言建, 夏树伟, 于良民. 表面技术, **2020**, *49*(11), 252—261)
[21] Swenson H., Stadie N. P., *Langmuir*, **2019**, *35*(16), 5409—5426
[22] Qiang Y. J., Guo L., Li H., Lan X. J., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *406*, 126863
[23] Dong Q. C., Zhang G. H., Zhang W. B., Zhang X., Liu J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, *40*(12), 2556—2565(董秋辰, 张光华, 张万斌, 张雪, 刘晶. 高等学校化学学报, **2019**, *40*(12), 2556—2565)
[24] Ozcan M., Karadag F., Dehri I., *Acta Physico-Chimica Sinica*, **2008**, *24*(8), 1387—1392
[25] Shang D. N., Wu S. H., Meng Y. J., Liu C., Wang J. K., Ma L. W., *Develop. Appl. Mater.*, **2023**, *38*(4), 98—110(商丹妮, 吴尚浩, 孟怡君, 刘畅, 王金科, 马菱薇. 材料开发与应用, **2023**, *38*(4), 98—110)
[26] Liu Q., Liu J. Y., Wang J., Zhong Y., *Surface Technology*, **2022**, *51*(10), 250—259(刘倩, 刘金彦, 王佳, 种瑶. 表面技术, **2022**, *51*(10), 250—259)
[27] Wang J. Q., Ma Y. G., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(4), 20210856(王剑桥, 马於光. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(4), 20210856)
[28] Hotop H., Lineberger W. C., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, *14*(3), 731—750
[29] Hu S. Q., Hu J. C., Fan C. C., Mi S. Q., Zhang J., Guo W. Y., *Acta Physico-Chimica Sinica*, **2010**, *26*(8), 2163—2170(胡松青, 胡建春, 范成成, 米思奇, 张军, 郭文跃. 物理化学学报, **2010**, *26*(8), 2163—2170)
[30] Huang Y. K., Qiu X. H., *University Chemistry*, **2016**, *31*(11), 45—50(黄一珂, 邱晓航. 大学化学, **2016**, *31*(11), 45—50)

(Ed.: Y, K, S)