

盐酸介质中喹诺酮类衍生物缓蚀机理的分子模拟研究

丁玲^{1a,b}, 陈武^{1a,b}, 冯晓君², 赖璐^{1a,b}, 吴达³, 张政^{1a,b}

(1.长江大学 a.化学与环境工程学院;b.中石油 HSE 重点实验室,湖北 荆州 434023;

2.中国地质大学(北京) 水资源与环境学院,北京 100083;

3.中国石油大学(华东) 石油工程学院,山东 青岛 266580)

摘要:采用密度泛函理论(DFT)和分子动力学模拟(MD)研究了3种喹诺酮类衍生物的前线轨道分布、全局反应活性和局部反应活性,并模拟其在1 mol/L 盐酸溶液中与Fe(110)表面的吸附行为.结果表明,3种喹诺酮类衍生物分子的HOMO轨道在喹诺酮和哌嗪环上,而LUMO轨道在喹诺酮和羧基上,这种分布使喹诺酮类衍生物在吸附时形成多吸附中心;全局活性参数研究表明反应活性从高到低依次是:环丙沙星,诺氟沙星,左氧氟沙星.径向分布函数(RDF)表明,在平衡吸附时喹诺酮类衍生物与Fe(110)表面的距离由小到大依次为:诺氟沙星,环丙沙星,左氧氟沙星.DFT和MD模拟研究结果可以很好揭示3种喹诺酮衍生物在酸化介质中的缓蚀行为及作用机理,表明DFT和MD用于优选缓蚀剂及研究缓蚀部分机理具有一定可行性.

关键词:喹诺酮;缓蚀剂;密度泛函理论;分子动力学模拟

中图分类号:TG174.4

文献标志码:A

文章编号:1000-2367(2024)06-0119-09

通常缓蚀剂的性能主要通过实验方法进行评估,如失重法,动电位极化和电化学阻抗谱等^[1-3],但这些方法耗时较长,如失重法需要在介质中挂片4 h(酸化介质)~168 h(水介质),场发射扫描电子显微镜测量需在介质中浸泡24 h等^[4-5],容易产生污染和浪费且测试抑制效率时容易受到限制,还无法从微观层面揭示金属表面和缓蚀剂的相互作用机制^[6-8].VOSTA等^[9]将量子化学首次应用于缓蚀剂的选择和评价,并开发了量子化学方法和分子建模技术.与实验方法不同,量子化学计算不仅能优选缓蚀剂,还能从微观尺度研究缓蚀剂的作用机理,如评估缓蚀剂分子与金属表面作用能、判断缓蚀剂分子的全局和局部活性,提供表面吸附缓蚀剂分子的实际界面构型和吸附能等,且不会使用、排放对环境有害的物质(如强腐蚀性介质、盐酸、土酸等)^[10-12].缓蚀剂在金属表面吸附的第一性原理的密度泛函理论(density functional theory, DFT)可以作为有效的计算工具来解释实验结果,分子动力学模拟(molecular dynamics simulation, MD)可以提供表面吸附缓蚀剂分子的实际界面构型和吸附能^[13-14],因此计算模拟已经成为研究缓蚀剂缓蚀性能更高效、更环保的方法.前期本课题组采用实验方法研究了常见的喹诺酮类衍生物——环丙沙星(ciprofloxacin, cip)、诺氟沙星(norfloxacin, nor)、左氧氟沙星(levofloxacin, lev)在酸化介质中对不同钢材的缓蚀性能^[15],但对3种衍生物缓蚀作用的微观机制研究不深入,基于密度泛函计算及分子动力学模拟可以从微观尺度研究缓蚀剂的作用机理,优选缓蚀剂,只需要少量实验进行验证,省时且减少实验废盐酸介质对环境的污染.因此,本文采用DFT研究了3种喹诺酮类衍生物的前线轨道分布、全局反应活性和局部反应活性,利用MD模拟其在

收稿日期:2024-02-02; **修回日期:**2024-04-27.

基金项目:国家科技重大专项(2016ZX05040003); 中国石油天然气集团有限公司科学研究与技术开发项目(2021DJ6606).

作者简介:丁玲(2001-),女,湖北恩施人,长江大学硕士研究生,主要研究方向为油气田应用化学, E-mail: dl127420@163.com.

通信作者:陈武,长江大学教授,博导,主要从事油气田应用化学及环保的科研和教学工作, E-mail: ccww91@126.com; 冯晓君,博士,主要从事土壤/地下水污染修复技术及理论模拟研究, E-mail: 18827123486@163.com.

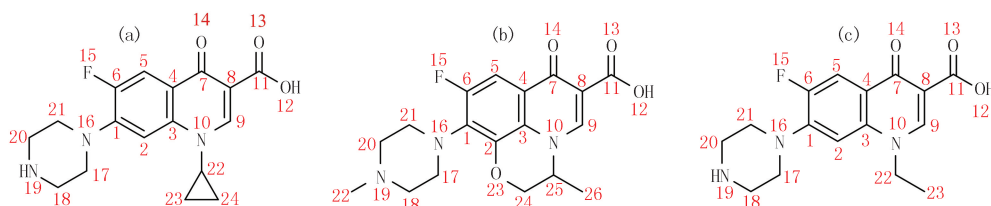
引用本文:丁玲,陈武,冯晓君,等.盐酸介质中喹诺酮类衍生物缓蚀机理的分子模拟研究[J].河南师范大学学报(自然科学版),2024,52(6):119-127.(Ding Ling, Chen Wu, Feng Xiaojun, et al. Molecular simulation of corrosion inhibition mechanism of quinolone derivatives in hydrochloric acid medium[J]. Journal of Henan Normal University (Natural Science Edition), 2024, 52(6): 119-127. DOI: 10.16366/j.cnki.1000-2367.2024.02.02.0002.)

1 mol/L 盐酸溶液中与 Fe(110) 表面的吸附行为, 以探讨计算模拟缓蚀剂缓蚀性能及机理的可行性。

1 研究的理论基础

1.1 密度泛函理论(DFT)

3 种喹诺酮类衍生物分子结构式如图 1 所示。为了在同一基组水平上计算前线轨道分布、全局参量(如化学势、硬度、亲电指数等)和局部参量(Fukui 指数), 分析缓蚀剂分子的全局反应活性和局部反应活性, 揭示 3 种喹诺酮类衍生物缓蚀性能差异的原因, 就必须对缓蚀剂分子进行几何构型优化, 以获得更接近实际状态的分子构型, 确保在计算过程中优化结构后的 3 种喹诺酮类衍生物的能量均为势能面上的极小点(无虚频), 也就是最稳定的构型。在 MD 模拟中, 使用这样的稳定构型作为起始点, 有助于减少模拟过程中的能量波动和不稳定行为, 使模拟结果更加可靠。因此, 参考文献[16-18], 采用 Gaussian 的 DFT/B3LYP 方法, 在 6-311G+(d,p) 基组水平对 3 种喹诺酮类衍生物缓蚀剂分子进行了几何构型优化, 结果见表 1 所示。



(a) 环丙沙星; (b) 诺氟沙星; (c) 左氧氟沙星。红色数字为非氢原子编号。

图1 喹诺酮类衍生物的结构式

Fig.1 Quinolone derivatives structural formula

表 1 喹诺酮类衍生物的优化结构、HOMO 和 LUMO 图

Tab. 1 Optimal structure, HOMO and LUMO diagram of quinolone derivatives

缓释剂	cip	nor	lev
优化结构			
HOMO			
LUMO			

1.2 分子动力学模拟(MD)

1.2.1 模拟实验过程

本文使用 Material Studio 软件来进行模型构建和模拟过程研究^[19]。由于模拟采用单个分子可以使过程变得相对简单且直观^[16,20], 因此以 3 种喹诺酮类衍生物的单个分子为代表, 来揭示其缓蚀作用的微观机制, 将理论与前期实验结果相结合, 以更好评估 3 种缓蚀剂的性能。本文采用 DFT 和 MD 计算分析喹诺酮

类衍生物的量子化学参数、Fukui 函数、吸附构型和相互作用能以及径向分布函数(radial distribution function, RDF).

1.2.2 模型的建立

以 cip 为代表,其分子构型如图 2(a)所示.在热力学上,Fe(110)面的能量低,是一个致密堆积的表面,晶面更稳定,有更多的接触点可与缓蚀剂相互作用^[14,19],故选择 Fe(110)面为吸附表面.Fe 晶体属于立方晶系,空间点群为 $m-3m$,其晶格参数 $a=b=c=0.2866\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.首先将 Fe 晶胞沿(110)表面切割,其厚度为 1.629 nm ,然后通过构建超晶胞来改变金属的表面积,建立一个每层有 100 个铁原子的体系,代表真空区域为 2.234 nm 的 (10×10) 晶胞^[21],如图 2(b)所示.再构建缓蚀剂分子在水溶液中随机分布的无定形结构,为了建立更可靠的模型,将盐酸加入到所研究体系的溶液层中,在 1 mol/L 的盐酸溶液中,水分子与氯化氢的个数比为 $500:9$,故中间层包含有 1 个缓蚀剂分子、9 个 H_3O^+ 、491 个水分子和 9 个 Cl^- ,溶液层的 X 和 Y 方向大小与金属表面相同^[16],如图 2(c)所示.最后建立吸附模型,底层为 Fe(110)表面,中间层为缓蚀剂分子溶液,最上为 2 nm 的真空层,如图 2(d)所示.

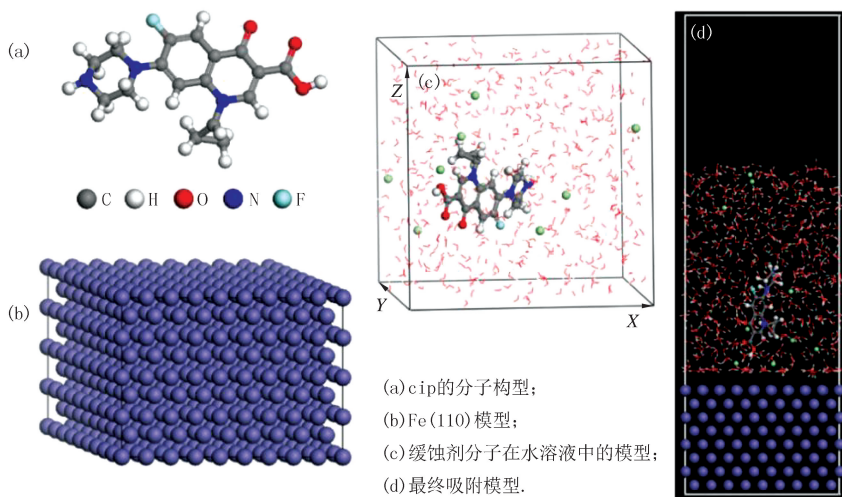


图2 分子动力学模拟模型构建

Fig.2 Molecular dynamics simulation model construction

1.2.3 模拟研究过程

模拟过程中,除金属表面的 3 层原子以外,其他金属原子均被固定,缓蚀剂分子与金属表面保持自由相互作用.首先对构建好的吸附模型进行能量最小化,在此基础上对吸附模型进行分子动力学模拟,采用 COMPASS 力场,NVT 系综,模拟温度为 298 K ,截断半径为 1.55 nm ,范德瓦尔斯和库仑相互作用分别采用 Atom Based 方法和 Ewald 方法计算.模拟时间为 $3\ 000\text{ ps}$,步长为 1.0 fs ,每 $5\ 000\text{ fs}$ 记录一帧,Maxwell-Boltzmann 分布随机产生体系中各个分子的原始运动速率,在周期性边界条件下运用 Velocity Verlet 算法求解牛顿运动方程.

缓蚀剂分子与金属表面的相互作用能($E_{\text{interaction}}$)计算公式如下^[22]:

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{inh}} + E_{\text{(surf+water)}}), \quad (1)$$

式中, E_{total} 是整个体系的总能量, E_{inh} 是体系中只包含缓蚀剂分子时的能量, $E_{\text{(surf+water)}}$ 是体系中只包含金属表面和溶液分子时的能量.

2 结果与讨论

2.1 前线轨道分布

前线轨道理论认为分子的前线轨道对化合物间能否相互作用有决定性作用^[23-24].通过分析缓蚀剂分子的最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)了解分子给予电子的能力.如表 1 所示,cip、nor 和 lev 的 HOMO 轨道均在其分子结构中的哌嗪环和喹啉酮上,它们的 LUMO 轨道则在其喹啉酮和部分羧基上.这说

明缓蚀剂分子的哌嗪环和喹啉酮倾向于提供电子,同时,喹啉酮和羧基也易于接收反馈电子.这主要是由于喹啉酮具有共轭结构,既可以提供电子也可以接收电子,而羧基是强吸电子基^[25].吸附时,分子中哌嗪环与喹啉酮会提供电子到金属的 3d 轨道形成配位键,同时,金属的 3d 轨道会反馈电子给分子中喹啉酮和羧基形成反馈键,从而形成多个吸附中心^[17].

2.2 全局活性分析

根据前线分子轨道理论, E_{HOMO} 反映了分子给电子的能力, E_{LUMO} 反映分子接受电子的能力,能隙 ΔE 和绝对硬度 η 可以反映缓蚀剂分子的稳定性,分子的反应活性随着 ΔE 的减小而增加.因此, ΔE 越小,越可极化,电子传输越好^[13,26].为了对喹诺酮类衍生物分子的全局反应活性进行全面了解,参考文献[18,27]计算了能隙 ΔE 、绝对硬度 η 、电负性 χ 、全局软度 S 和电子转移数 ΔN 等量子化学参数,计算公式分别如式(2)~(6)所示,其中式(6)中的 χ_{Fe} 是金属 Fe 的绝对电负性, η_{Fe} 是金属 Fe 的绝对硬度, χ_{inh} 是缓蚀剂的绝对电负性, η_{inh} 是缓蚀剂的绝对硬度.为了计算电子转移数,使用了块状铁电负性的理论值 $\chi_{\text{Fe}}=7$ eV,整体硬度 $\eta_{\text{Fe}}=0$ eV^[28-29].若 $\Delta N < 3.6$,则表示缓蚀剂分子倾向于向金属表面提供电子,在这种情况下,抑制效率随着这些抑制剂对金属表面的电子供体能力的增加而增加^[30-31].3 种喹诺酮类衍生物分子的量子化学参数计算如表 2 所示.

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}, \quad (2)$$

$$\eta = \frac{1}{2}(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}), \quad (3)$$

$$\chi = -\frac{1}{2}(E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}), \quad (4)$$

$$S = \frac{1}{\eta}, \quad (5)$$

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}}}{2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inh}})}. \quad (6)$$

表 2 喹诺酮类衍生物的量子化学参数

Tab. 2 Quantum chemical parameters of quinolone derivatives

缓蚀剂	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$	χ/eV	η/eV	ΔN
cip	-5.912	-1.836	4.076	3.874	2.038	0.767
nor	-5.918	-1.809	4.109	3.864	2.055	0.763
lev	-5.960	-1.804	4.156	3.882	2.078	0.750

由表 2 数据可知,缓蚀剂分子的 E_{HOMO} 由大到小依次为:cip,nor,lev; E_{LUMO} 、 ΔE 和 η 由小到大依次为:cip,nor,lev.这说明 cip 的给电子能力强,nor 其次,最弱是 lev.同时,cip 的弱稳定性也有利于其在金属表面的吸附行为,这一数据也解释了文献[15]中 3 种缓蚀剂的缓蚀率差异性.电负性表示分子接受电子的能力,而良好的缓蚀剂通常是反应活性高,能够提供电子到金属表面,因此,缓蚀剂的反应活性随电负性值的降低而增加^[27].然而,nor 的电负性却比 cip 小,这可能是量子化学参数 E_{LUMO} 、 ΔE 、 η 的影响占主导,超过了电负性 χ 对 3 种喹诺酮衍生物缓蚀剂缓蚀性能的影响,同时也表明,在开展模拟研究时不能仅参考单一参数进行缓蚀性能优劣判断,还需要借助实验来验证.此外,3 种缓蚀剂的 ΔN 小于 3.6,说明它们在吸附过程中均表现为供电子体.

2.3 局部活性分析

Fukui 函数是概念密度泛函理论(DFT)中的一个重要概念,是预测反应分子反应活性位点的重要方式^[32-33].根据密度泛函理论,Fukui 函数表达式为 $f(r)$ ^[34]:

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{V(r)} = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right)_N. \quad (7)$$

Fukui 函数是 DFT 结合 Mulliken 布局分析得出的,对于亲电进攻指数(f_k^-)和亲核进攻指数(f_k^+),第 k 个原子位置上的相应 Fukui 函数可以通过以下等式来计算^[32]:

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N), \quad (8)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1), \quad (9)$$

式中, $q_k(N)$ 是中性原子的净电荷, $q_k(N+1)$ 是阴离子的电荷量, $q_k(N-1)$ 是阳离子的电荷量. 其中 f_k^+ 数值越大, 表示分子中某原子的得电子能力越强; f_k^- 数值越大, 表示分子中某原子的给电子能力越强. 通过计算得到的3种喹诺酮类缓蚀剂分子的 Fukui 指数如表3所示.

表3 喹诺酮类衍生物中非氢原子的 Fukui 指数

Tab. 3 Fukui index of non-hydrogen atoms in quinolone derivatives

缓蚀剂	原子	f_k^+	f_k^-	原子	f_k^+	f_k^-	原子	f_k^+	f_k^-
cip	C(1)	-0.060	-0.083	C(9)	0.154	-0.025	C(17)	-0.035	-0.025
	C(2)	0.129	0.087	N(10)	0.059	0.044	C(18)	0.006	-0.038
	C(3)	-0.094	-0.055	C(11)	0.018	0.001	N(19)	0.000	0.025
	C(4)	0.127	0.208	O(12)	0.013	0.006	C(20)	0.013	0.015
	C(5)	0.117	0.043	O(13)	0.049	0.017	C(21)	-0.021	-0.077
	C(6)	-0.003	0.038	O(14)	0.123	0.060	C(22)	-0.073	-0.036
	C(7)	0.003	-0.025	F(15)	0.028	0.040	C(23)	-0.004	-0.008
	C(8)	0.114	0.074	N(16)	0.052	0.203	C(24)	0.010	0.007
nor	C(1)	-0.044	-0.052	C(9)	0.065	-0.048	C(17)	-0.048	-0.038
	C(2)	0.122	0.059	N(10)	0.050	0.040	C(18)	0.014	-0.030
	C(3)	-0.139	-0.097	C(11)	0.006	-0.003	N(19)	-0.001	0.025
	C(4)	0.168	0.231	O(12)	0.010	0.006	C(20)	0.019	0.008
	C(5)	0.141	0.047	O(13)	0.040	0.017	C(21)	-0.023	-0.072
	C(6)	0.021	0.061	O(14)	0.127	0.061	C(22)	-0.025	-0.013
	C(7)	-0.004	-0.035	F(15)	0.029	0.040	C(23)	-0.011	0.001
	C(8)	0.145	0.091	N(16)	0.062	0.202			
lev	C(1)	-0.016	-0.017	N(10)	0.053	0.038	N(19)	0.000	0.028
	C(2)	0.062	0.038	C(11)	0.020	-0.001	C(20)	0.014	0.035
	C(3)	-0.079	-0.035	O(12)	0.011	0.007	C(21)	-0.025	-0.104
	C(4)	0.131	0.165	O(13)	0.047	0.019	C(22)	-0.002	-0.007
	C(5)	0.119	0.070	O(14)	0.138	0.038	O(23)	0.032	0.056
	C(6)	-0.010	0.005	F(15)	0.026	0.026	C(24)	0.002	-0.012
	C(7)	0.029	-0.019	N(16)	0.047	0.174	C(25)	-0.048	-0.016
	C(8)	0.138	0.081	C(17)	-0.032	-0.012	C(26)	-0.019	0.000
	C(9)	0.081	-0.045	C(18)	0.004	-0.060			

注:表中“C(1)”表示喹诺酮衍生物缓蚀剂分子结构中编号为“1”的C原子,其他以此类推.

由表3数据可知,3种喹诺酮类衍生物中 f_k^+ 数值大的原子基本相同,其中, O(14)、C(8)、C(4)、C(5)、C(9)、C(2)、N(10)这7个原子均位于喹诺酮,且3种分子中 f_k^+ 数值大的前5个原子也是位于喹诺酮,说明3种分子中喹诺酮均是电子接受中心.另外, cip 和 nor 的 f_k^- 数值大的前5个原子中有4个原子位于喹诺酮, N(16)位于哌嗪环,这说明二者提供电子的部分来自于喹诺酮和哌嗪环.而 lev 的 f_k^- 数值大的前5个原子中有3个原子位于喹诺酮, N(16)位于哌嗪环, O(23)位于吗啉环,这说明其提供电子的部分来自于喹诺酮、哌嗪环和吗啉环.

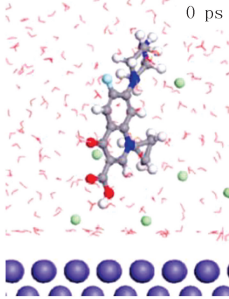
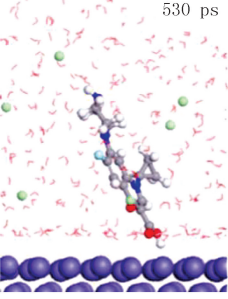
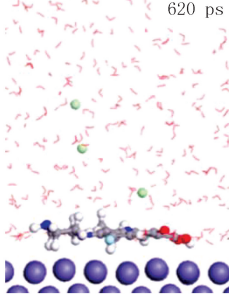
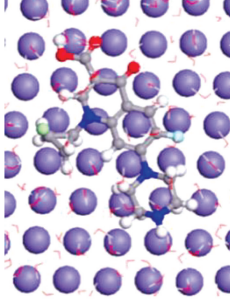
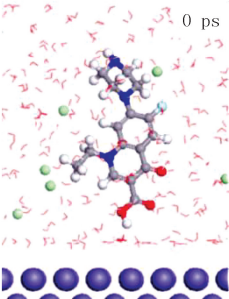
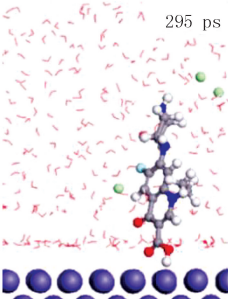
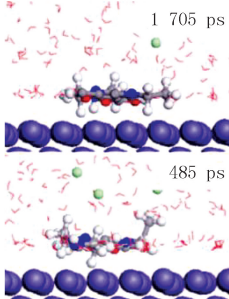
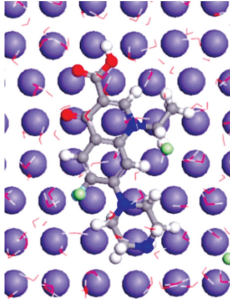
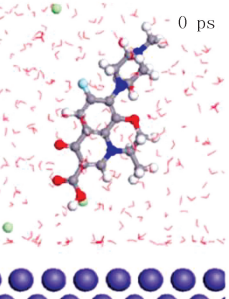
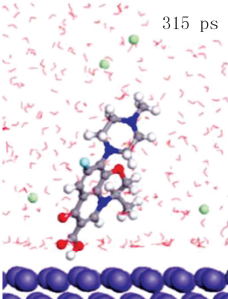
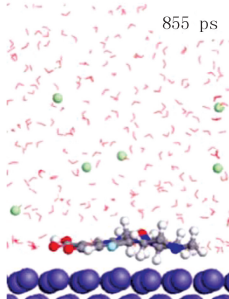
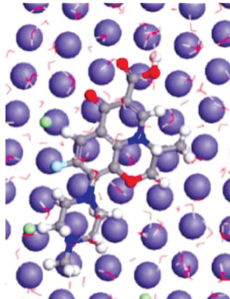
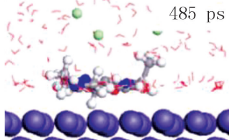
结合 f_k^+ 数值和 f_k^- 数值可以发现,3种分子的喹诺酮既是供电子中心也是吸电子中心.由于同时受到哌嗪环和羧基的影响,3种缓蚀剂分子与金属吸附时形成多吸附中心,这是3种喹诺酮类衍生物缓蚀剂在酸化介质中缓蚀效果优良的重要原因之一.

2.4 吸附构型和相互作用能

利用分子动力学模拟 3 种缓蚀剂在 1 mol/L 盐酸溶液中与 Fe(110) 表面的吸附情况, 结果如表 4 所示. 3 种喹诺酮类衍生物与 Fe(110) 表面的相互作用能如表 5 所示.

表 4 喹诺酮类衍生物在不同时间下的吸附构型

Tab. 4 Adsorption configurations of quinolone derivatives at different time

缓蚀剂	初始吸附构型(主)	吸附构型(主)	平衡吸附构型(主)	平衡吸附构型(俯)
cip	 0 ps	 530 ps	 620 ps	
	 0 ps	 295 ps	 1 705 ps	
	 0 ps	 315 ps	 855 ps	
			 485 ps	

由表 4 可知, 在 0 ps 时, 3 种缓蚀剂均垂直于 Fe(110) 表面, 分子中的羧基部分离 Fe(110) 表面比较近且存在一段距离. 经过一段时间后, 缓蚀剂分子的羧基开始靠近 Fe 表面, 由于缓蚀剂分子距离 Fe 表面的初始距离不一致, 故不讨论此处所用时间长短. 在 620 ps 时, cip 平行吸附在 Fe(110) 表面; nor 分子的其他部分在 485 ps 时平行于 Fe(110) 表面, 到 1 705 ps 时, 分子的 C(23) 与相应氢原子也平行于 Fe(110) 表面; lev 分子在 855 ps 时平行于 Fe(110) 表面. 忽略 nor 中 C(23) 的吸附问题, 可以发现, 从缓蚀剂分子接触到 Fe(110) 表面到最终平行吸附所用时间从短到长依次为: cip, nor, lev. 这可能是因为 lev 的分子体积较大, 同时给电子能力最弱, 反应活性最小所致, 这也是文献[15]中 3 种缓蚀效率差异的原因之一.

表 5 喹诺酮类衍生物与 Fe(110) 表面的相互作用能

Tab. 5 Interaction energy of quinolone derivatives with Fe(110) surface

缓蚀剂	cip	nor	lev
$E_{\text{interaction}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-929.00	-920.00	-980.00

表 5 中 3 种缓蚀剂分子与 Fe(110) 表面的相互作用能由大到小依次为: lev, cip, nor, 说明 lev 与 Fe(110) 表面的吸附强度是最大的. 从表 4 中 3 种缓蚀剂的平衡吸附构型可以看出, lev 的两端距离 Fe(110) 表面比中间要近, 这可能是因为与其他两种缓蚀剂相比, lev 的吗啉环与喹诺酮存在共用原子情况, 吗啉环上原子无法

完全共平面,造成 lev 的中间部分在吸附时相对凸起,可能会对 lev 在金属表面的吸附造成不利影响^[35],这也解释了相互作用能与其实际缓蚀效率不一致的原因。

2.5 径向分布函数(RDF)

RDF 是指在确定中心原子的位置后,另一个粒子在空间中分布的概率,常用 $g(r)$ 来表示。通过 RDF 分析可以确定金属表面与缓蚀剂之间的相互作用^[36-37]。动力学吸附平衡后,通过 RDF 来分析喹诺酮上的 N(10)原子与金属 Fe 原子之间的距离(图 3)。通常,RDF 图中第一个峰对应的横坐标数值是 N(10)原子与金属 Fe 原子之间最可能的距离^[22],通过这个距离可以判断缓蚀剂分子在金属表面的吸附情况。

从图 3 可知,喹诺酮类衍生物与 Fe(110)表面的距离由近及远依次为:nor,cip,lev。其中 nor 和 cip 与 Fe(110)表面的吸附距离极为接近,但二者都比 lev 近很多。RDF 数据进一步证明了 lev 分子中吗啉环的所有原子无法共平面,因此,吸附时 lev 的吸附距离会比其他两种大,这也是 lev 缓蚀效率低于 cip 和 nor 的原因之一。

3 结 论

本文利用 DFT 研究了喹诺酮类衍生物的前线轨道分布、全局反应活性和局部反应活性。同时,使用 MD 模拟它们在 1 mol/L 盐酸溶液中与 Fe(110)表面的吸附行为。结果表明,3 种喹诺酮类衍生物分子的 HOMO 轨道与 LUMO 轨道的分布会让喹诺酮类衍生物在吸附时形成多吸附中心;Fukui 函数进一步指明了亲电中心和亲核中心的具体原子,3 种喹诺酮类衍生物中的喹诺酮既是供电子中心也是吸电子中心,同时受到哌嗪环和羧基的影响,3 种缓蚀剂分子与金属吸附时形成多吸附中心,促使 3 种缓蚀剂在酸化介质中对钢材缓蚀效果优良。缓蚀剂分子从接触 Fe(110)表面到最终平行吸附,所用时间由短到长依次为:cip,nor,lev。3 种缓蚀剂分子与 Fe(110)表面的相互作用能由大到小为:lev,cip,nor。lev 的相互作用能大,但其喹诺酮与吗啉环存在共用原子,导致吗啉环的所用原子无法共平面,中间部分在吸附时凸起,对 lev 在金属表面的吸附造成了不利影响。RDF 数据表明在平衡吸附时喹诺酮类衍生物与 Fe(110)表面的距离由近到远依次为:nor,cip,lev,进一步证明了 lev 分子中吗啉环的所有原子无法共平面,故吸附时,lev 的吸附距离会比其他两种大,这是导致其缓蚀效率低的原因之一。

本文研究结果表明,基于密度泛函计算及分子动力学优选缓蚀剂及研究缓蚀微观作用机理具有一定可行性,可以先用此法优选评估缓蚀剂,然后少量实验验证即可,为缓蚀剂的优选及性能评估提供了一种新的途径。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Z, TIAN N C, ZHANG W N, et al. Inhibition of carbon steel corrosion in phase-change-materials solution by methionine and proline[J]. Corrosion Science, 2016, 111: 675-689.
- [2] MESSALI M, LGAZ H, DASSANAYAKE R, et al. Guar gum as efficient non-toxic inhibitor of carbon steel corrosion in phosphoric acid medium: Electrochemical, surface, DFT and MD simulations studies[J]. Journal of Molecular Structure, 2017, 1145: 43-54.
- [3] HO M Y, GEDDES J, HUGHES T L, et al. Effect of copper content of AISI 1018 mild carbon steel on inhibition efficiency of imidazoline-

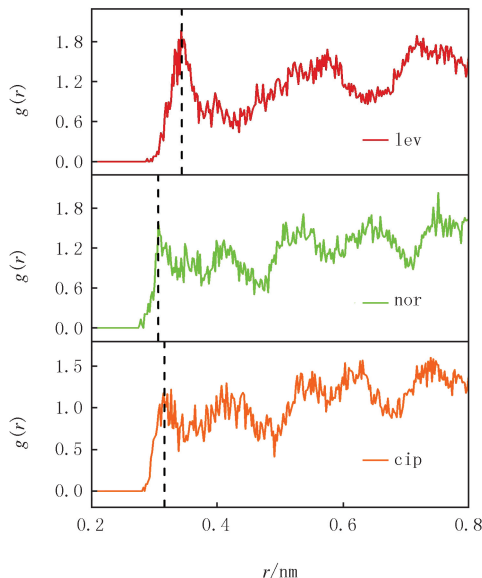


图3 分子动力学模拟后喹诺酮类衍生物中N(10)-Fe的径向分布函数图

Fig. 3 RDF diagram of N(10)-Fe in quinolone derivatives after molecular dynamics simulation

- based corrosion inhibitor in CO₂-saturated brine[J].Corrosion Science,2023,224:111478.
- [4] DEVI Y G,ADHIKARI S,PULIKKAL A K,et al.Impacts of pyridinium gemini surfactants on corrosion inhibition of carbon steel[J].Surfaces and Interfaces,2024,45:103796.
- [5] EDDAHHAOUI F Z,NAJEM A,ELHAWARY M,et al.Experimental and computational aspects of green corrosion inhibition for low carbon steel in HCl environment using extract of *Chamaerops humilis* fruit waste[J].Journal of Alloys and Compounds,2024,977:173307.
- [6] ZHANG J,QIAO G M,HU S Q,et al.Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of imidazoline compounds with different hydrophilic groups[J].Corrosion Science,2011,53(1):147-152.
- [7] KHALED K F,AMIN M A.Dry and wet lab studies for some benzotriazole derivatives as possible corrosion inhibitors for copper in 1.0 M HNO₃[J].Corrosion Science,2009,51(9):2098-2106.
- [8] GECE G,BILGIÇS.Quantum chemical study of some cyclic nitrogen compounds as corrosion inhibitors of steel in NaCl media[J].Corrosion Science,2009,51(8):1876-1878.
- [9] VOSTA J,ELIÁSEK J.Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry[J].Corrosion Science,1971,11(4):223-229.
- [10] VERMA C,LGAZ H,VERMA D K,et al.Molecular dynamics and Monte Carlo simulations as powerful tools for study of interfacial adsorption behavior of corrosion inhibitors in aqueous phase;a review[J].Journal of Molecular Liquids,2018,260:99-120.
- [11] OBOT I B,MACDONALD D D,GASEM Z M.Density functional theory(DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors.Part 1;an overview[J].Corrosion Science,2015,99:1-30.
- [12] EL FAYDY M,BENHIBA F,WARAD I,et al.Experimental and theoretical investigations of two quinolin-8-ol derivatives as inhibitors for carbon steel in 1 M HCl solution[J].Journal of Physics and Chemistry of Solids,2022,165:110699.
- [13] SAHA S K,GHOSH P,HENS A,et al.Density functional theory and molecular dynamics simulation study on corrosion inhibition performance of mild steel by mercapto-quinoline Schiff base corrosion inhibitor[J].Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures,2015,66:332-341.
- [14] MAZLAN N,JUMBRI K,AZLAN KASSIM M,et al.Density functional theory and molecular dynamics simulation studies of bio-based fatty hydrazide-corrosion inhibitors on Fe(110) in acidic media[J].Journal of Molecular Liquids,2022,347:118321.
- [15] 王景博,陈鹏,陈武.喹诺酮类药物在油田酸化介质中的缓蚀性能研究[J].西安石油大学学报(自然科学版),2017,32(3):110-115.
WANG J B,CHEN P,CHEN W.Research in corrosion inhibition performance of quinolones in oilfield acidizing media[J].Journal of Xian Shiyou University(Natural Science Edition),2017,32(3):110-115.
- [16] ZHAO H X,ZHANG X H,JI L,et al.Quantitative structure-activity relationship model for amino acids as corrosion inhibitors based on the support vector machine and molecular design[J].Corrosion Science,2014,83:261-271.
- [17] HAQUE J,SRIVASTAVA V,QURAIISHI M A,et al.Polar group substituted imidazolium zwitterions as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in acid solution[J].Corrosion Science,2020,172:108665.
- [18] FENG X J,YAN N,WANG Y Q,et al.Corrosion inhibition studies of 8-hydroxyquinoline derivatives for N80 steel in a 1.0 M HCl solution;experimental,computational chemistry,and quantitative structure-activity relationship studies[J].Langmuir,2023,39(1):519-532.
- [19] LI L,ZHANG X H,GONG S D,et al.The discussion of descriptors for the QSAR model and molecular dynamics simulation of benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors[J].Corrosion Science,2015,99:76-88.
- [20] 余菲菲,吕涯,范海波.吗啉系缓蚀剂分子结构、缓蚀效果及分子动力学模拟[J].石油炼制与化工,2022,53(1):29-35.
YU F F,LYU Y,FAN H B.Molecular structure,corrosion inhibition and molecular dynamics simulation of morpholine corrosion inhibitors[J].Petroleum Processing and Petrochemicals,2022,53(1):29-35.
- [21] GUO L,QI C W,ZHENG X W,et al.Toward understanding the adsorption mechanism of large size organic corrosion inhibitors on an Fe(110) surface using the DFTB method[J].RSC Advances,2017,7(46):29042-29050.
- [22] ZHANG D Q,TANG Y M,QI S J,et al.The inhibition performance of long-chain alkyl-substituted benzimidazole derivatives for corrosion of mild steel in HCl[J].Corrosion Science,2016,102:517-522.
- [23] BEREKET G,HÜR E,ÖGRETİR C.Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium[J].Journal of Molecular Structure;THEOCHEM,2002,578(1/2/3):79-88.
- [24] FUKUI K,FUJIMOTO H.An MO-theoretical interpretation of the nature of chemical reactions.II.the governing principles[J].Bulletin of the Chemical Society of Japan,1969,42(12):3399-3409.
- [25] VERMA C,OLASUNKANMI L O,EBENSO E E,et al.Substituents effect on corrosion inhibition performance of organic compounds in aggressive ionic solutions;a review[J].Journal of Molecular Liquids,2018,251:100-118.
- [26] GECE G.The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies[J].Corrosion Science,2008,50(11):2981-2992.
- [27] YILMAZ N,FITOZ A,ERGÜN Y,et al.A combined electrochemical and theoretical study into the effect of 2-(thiazole-2-ylimino)methylphenol as a corrosion inhibitor for mild steel in a highly acidic environment[J].Corrosion Science,2016,111:110-120.
- [28] DAOUD D,DOUADI T,HAMANI H,et al.Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl;Experi-

- mental and computational study[J].Corrosion Science,2015,94:21-37.
- [29] MOURYA P,SINGH P,TEWARI A K,et al.Relationship between structure and inhibition behaviour of quinolinium salts for mild steel corrosion;Experimental and theoretical approach[J].Corrosion Science,2015,95:71-87.
- [30] ABD EL-LATEEF H M.Synergistic effect of polyethylene glycols and rare earth Ce^{4+} on the corrosion inhibition of carbon steel in sulfuric acid solution;electrochemical,computational,and surface morphology studies[J].Research on Chemical Intermediates,2016,42(4):3219-3240.
- [31] GUTIÉRREZ E,RODRÍGUEZ J A,CRUZ-BORBOLLA J,et al.Development of a predictive model for corrosion inhibition of carbon steel by imidazole and benzimidazole derivatives[J].Corrosion Science,2016,108:23-35.
- [32] RAJKUMAR K,GOKULAKRISHNAN V,ANAND S,et al.Spectroscopic,quantum computational,topological,Fukui functions and molecular docking analysis on a potential anti-cancer molecule Nicotinamide by DFT method[J].Journal of Molecular Structure,2024,1300:137216.
- [33] EL FAYDY M,BENHIBA F,WARAD I,et al.Bisquinoline analogs as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic electrolyte;Experimental,DFT,and molecular dynamics simulation approaches[J].Journal of Molecular Structure,2022,1265:133389.
- [34] YANG W,MORTIER W J.The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines[J].Journal of the American Chemical Society,1986,108(19):5708-5711.
- [35] CAO Z Y,TANG Y M,CANG H,et al.Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media.Part II: Theoretical studies[J].Corrosion Science,2014,83:292-298.
- [36] CHEN X S,CHEN Y,CUI J J,et al.Molecular dynamics simulation and DFT calculation of "green" scale and corrosion inhibitor[J].Computational Materials Science,2021,188:110229.
- [37] KUZNICKI T,MASLIYAH J H,BHATTACHARJEE S.Aggregation and partitioning of model asphaltenes at Toluene-Water interfaces;molecular dynamics simulations[J].Energy & Fuels,2009,23(10):5027-5035.

Molecular simulation of corrosion inhibition mechanism of quinolone derivatives in hydrochloric acid medium

Ding Ling^{1a,b}, Chen Wu^{1a,b}, Feng Xiaojun², Lai Lu^{1a,b}, Wu Da³, Zhang Zheng^{1a,b}

(1. a. School of Chemical and Environmental Engineering; b. Key HSE Laboratory of PetroChina, Yangtze University, Jingzhou 434023, China; 2. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China; 3. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(Huadong), Qingdao 266580, China)

Abstract: Density functional theory(DFT) and molecular dynamics simulation(MD) were used to investigate the frontier orbital distribution, global reactivity and local reactivity of three quinolone derivatives as well as to simulate their adsorption behavior on Fe(110) surface in 1 mol/L hydrochloric acid solution. The results show that the HOMO orbitals of the three quinolone derivatives are on the quinolone and piperazine rings, while the LUMO orbitals are on the quinolone and carboxyl groups, and this distribution will allow the quinolone derivatives to form multiple adsorption centers during adsorption. The study of global activity parameters reveals that the reactivity decreases in the following order: ciprofloxacin, norfloxacin, levofloxacin. The radial distribution function(RDF) reveals that the distance between quinolone derivatives and the surface of Fe(110) during equilibrium adsorption increases in the order of norfloxacin, ciprofloxacin, levofloxacin. The simulation results of DFT and MD can well reveal the corrosion inhibition behavior and mechanism of three quinolone derivatives in acidizing media, indicating that it is feasible for DFT and MD to optimize corrosion inhibitors and study the partial mechanism of corrosion inhibition.

Keywords: quinolone; corrosion inhibitors; density functional theory; molecular dynamics simulation

[责任编辑 赵晓华 陈留院]