

# 量子化学方法在缓蚀剂性能评价和机理研究中的应用

张龄丹, 龚敏, 郑兴文, 刘川, 杨俊

(四川理工学院, 自贡 643000)

**摘要:** 近年来, 量子化学方法在缓蚀剂分子结构和缓蚀机理研究中得到了广泛应用。简要介绍了密度泛函理论、从头算法和半经验算法这三种基本量子化学计算方法, 概述了量子化学方法在有机缓蚀剂研究中的应用现状, 并对其在该领域的发展前景进行了展望。

**关键词:** 量子化学方法; 缓蚀剂; 量化参数; 缓蚀机理

中图分类号: TG174

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2017)11-0829-05

## Application of Quantum Chemistry Method in the Performance Evaluation and Mechanism Study of Corrosion Inhibitors

ZHANG Lingdan, GONG Min, ZHENG Xingwen, LIU Chuan, YANG Jun

(Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** In recent years, quantum chemistry is widely used in the studies of molecular structure and inhibition mechanism of inhibitors. Three basic quantum chemical calculation methods are introduced in this paper, including density functional theory, ab initio and semi-empirical methods. The application status of quantum chemistry methods in the study of organic corrosion inhibitor is summarized, and its development prospects in this field are discussed.

**Key words:** quantum chemical method; inhibitor; quantization parameter; inhibition mechanism

材料的腐蚀与防护是现代科学技术研究的重要领域之一。添加缓蚀剂是抑制材料腐蚀最简单、高效、经济的防护手段。因此, 缓蚀剂的研究是科研工作者极为关注的重要课题。目前, 缓蚀剂的研究方向主要有两方面<sup>[1]</sup>: 一是开发新型高效缓蚀剂; 二是研究缓蚀作用的本质以指导设计、合成新型缓蚀剂。缓蚀机理的传统研究方法主要包括失重法、电化学测试、表面分析技术等。引入量子化学方法研究缓蚀机理, 可以使人们对缓蚀机理的认识达到电子水平和微观层面。1971年, VOSTA等<sup>[2]</sup>首次用量子化学方法研究了缓蚀剂的缓蚀机理, 开创了量子腐蚀电化学。此后, 众多学者采用量子化学方法研究缓蚀剂及其作用机理, 并取得了丰硕的成果。本工作就量子化学方法及其在缓蚀剂性能评价和机理研究中的应用现状进行概述。

收稿日期: 2016-04-26

基金项目: 四川理工研究生创新基金(y2015006); 四川省科技厅应用基础研究项目(2014JY0007)

通信作者: 龚敏(1963—), 教授, 硕士, 主要从事材料腐蚀防护研究, 13309006698, gongmin@suse.edu.cn

## 1 量子化学计算方法和特点

量子化学是以量子力学为基础, 利用量子力学的基本原理和方法来研究化学问题的一门学科<sup>[3]</sup>。量子化学的基本理论形成于20世纪30年代, 随着计算机水平的飞速发展, 量子化学计算方法也高速发展。涌现出诸如密度泛函方法, 从头算方法, 半经验方法等理论算法, 数量众多、形式不一, 并出现大量量子化学计算软件, 如GAUSSIAN等<sup>[4-5]</sup>。它们被广泛运用于研究分子结构<sup>[6]</sup>、材料性能<sup>[7]</sup>、化学过程<sup>[8]</sup>等领域, 其方法和结果都显示出了与其他研究手段相比无可比拟的优越性。

### 1.1 密度泛函理论

密度泛函理论(DFT)<sup>[9]</sup>是20世纪60年代在Thomas-Fermi近似理论的基础上发展起来的一种量子力学表达方式。该理论指出, 电子密度决定分子的一切性质, 体系的能量是电子密度的泛函, 并指出只要知道体系基态的电子密度, 那么体系的一切性质就可以通过量子力学计算得到<sup>[10]</sup>。

相比于其他量化算法, 密度泛函理论最突出的优势是计算速率快、计算精度高, 可用于大分子体系

的量化计算,对于含过渡金属体系的计算则更具优势<sup>[11-13]</sup>。

密度泛函理论种类较多,各种理论的差异在于选择了不同的交换相关能量泛函近似形式<sup>[14]</sup>。常见的密度泛函理论算法有以 BDW,BLYP 为代表的纯密度泛函和以 B3LYP,BHANDHLYP 为代表的杂密度泛函,而其中最常用于缓蚀剂研究的是 B3LYP<sup>[15]</sup>。

随着密度泛函理论体系的日益完善和计算精度的逐步提高,密度泛函理论越来越受到人们的重视,以至在理论化学研究中掀起了一个高潮,被成功应用于分子的结构和性质、反应机理、过渡态结构和活化势垒等<sup>[16]</sup>许多问题的研究中,是目前最常用的理论方法之一。

## 1.2 从头算法

从头算法<sup>[17]</sup>是指基于 Born-Oppenheimer、独立电(Hartree)和非相对论三大近似,仅使用一些最基本的物理常数(如电子质量、普朗克常数等)作为已知参数,而不借助任何经验性质的化学参数来求解薛定谔方程的一种量子化学计算方法。由于从头算法<sup>[18-19]</sup>理论上的严密性及其计算结果的精确、可靠性,可以应用在大、小分子体系,动、静态系统,分子内或分子间的相互作用等各个方面。但是,由于计算精度和计算速率之间是矛盾的<sup>[20]</sup>,从头算法通常更适合于小分子体系的高精度计算,中等大分子体系的定量计算,以及大分子体系的定性计算三个方面。目前,在从头算法的若干软件中,最常用的计算软件是高斯 Gaussian 03 软件<sup>[21]</sup>。

## 1.3 半经验算法

从头算法虽然有严谨的理论支持,能得到较为精确的计算结果,但是当遇到诸如酶、聚合物、蛋白质等大分子体系时,需要占用大量的计算资源,计算时间长,计算代价过大,为此科学家们提出了半经验算法。

半经验算法<sup>[22-23]</sup>是一种以从头算法为基础,忽略一些计算量极大,但对结果影响很小的积分,并借用一些来自试验的参数代替分子积分,从而近似求解薛定谔方程的量子化学计算方法。

半经验算法的优势在于减小了计算工作量,并且使计算更复杂分子的电子结构成为了可能<sup>[24]</sup>。半经验算法是对严格计算方法的一种补充,可以进行定性或半定量计算,与严格的计算方法组合使用,可以大量节省计算时间,并且对精度的影响较小。

根据采取近似方法的不同及选取经验参数的不同,主要的计算方法有 AM1,PM3,MNDO,CNDO,ZDO 等<sup>[25-26]</sup>。目前,应用最广泛的两种半经验计算方法是 AM1 和 PM3。

## 2 国内外缓蚀剂的量子化学研究进展

### 2.1 量子化学参数和前线轨道理论

随着量子化学计算方法的不断发展和量子化学理论的逐步完善,量子化学方法越来越多地被应用到缓蚀剂研究领域。人们利用量子化学计算方法,得到表征缓蚀剂分子内部特征的量化参数,再结合相关的量子化学理论和其他传统方法测缓蚀剂的缓蚀性能,进而研究缓蚀剂分子的量子化学参数与其缓蚀性能的关系。

缓蚀剂研究常用的量子化学参数<sup>[27-28]</sup>有  $E_{\text{HOMO}}$ (最高被占轨道能量)、 $E_{\text{LUMO}}$ (最低空轨道能量)、电荷分布、偶极距、自由价和离域能等。这些参数对了解分子的化学反应特性有很大帮助,研究者可由量化参数与缓蚀性能的关系分析缓蚀剂的结构和官能团对其缓蚀作用的影响,进而探讨可能的作用机理。

而量化理论中的前线分子轨道理论对研究有机类缓蚀剂有重要的理论指导作用。前线分子轨道理论<sup>[27-29]</sup>认为,反应物间的相互作用仅发生在分子的最高占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)之间,两者的能量与分子的化学反应特性直接相关:  $E_{\text{HOMO}}$ 是分子给电子能力的量度,  $E_{\text{HOMO}}$ 越小,该轨道中的电子越稳定,分子给电子的能力越小;反之,  $E_{\text{HOMO}}$ 越大,分子给电子的能力越大。  $E_{\text{LUMO}}$ 与分子接受电子的能力相关,  $E_{\text{LUMO}}$ 越小,则电子进入轨道后体系能量降低得越多,分子接受电子的能力越强。

近几十年来,科研工作者们以量子化学理论和计算方法为基础,研究了大量有机缓蚀剂,包括有机胺及其衍生物、杂环类化合物、羧酸及其衍生物等。

### 2.2 杂环类缓蚀剂

研究发现,有机杂环类化合物可以对许多金属的腐蚀产生抑制作用。由于这类化合物含有 N、O、S 等杂原子,因而无论从电子密度,还是从键的性质,都反映出它们在金属界面上具有强烈的吸附作用,并且与金属界面作用后能生成一层致密的难溶保护膜,进而阻滞金属的腐蚀。

陈怀兵等<sup>[30]</sup>采用失重法、电化学方法及扫描电镜(SEM)等方法评价了 3 种咪唑啉缓蚀剂在饱和 CO<sub>2</sub> 的 6% NaCl 水溶液中对 N80 碳钢的缓蚀性

能,并探讨了其在 N80 碳钢表面的吸附行为。同时运用 Gaussian 03W 程序、密度泛函理论(DFT)的 B3LYP/6-31G \* 方法对这 3 类咪唑啉缓蚀剂进行结构优化,得到它们的稳定构型和量化参数。量子化学计算表明,3 种咪唑啉分子都具有较强的反应活性,活性区域集中在咪唑环和亲水支链上,第三种分子的反应活性最强,而量化理论计算与试验结果相一致。

刘琳等<sup>[31]</sup>研究了 5-巯基-1-甲基四唑(MMT)和 1-(2-二甲基氨基乙基)-1H-5 硫基四氮唑(MTZ)在酸性介质中对铜的缓蚀性能,并发现这两种缓蚀剂的缓蚀效率的理论评价结果与试验结果相一致,是铜在酸性介质中的高效缓蚀剂。试验首先运用量化方法进行计算,结果表明,两种缓蚀剂均以平行于铜表面的方式吸附在金属表面,并且 MTZ 比 MMT 具有更强的反应活性和更稳定的吸附性能。同时电化学试验结果验证了理论计算的正确性,即缓蚀剂的加入可以有效降低铜电极的腐蚀电流密度,提高铜的耐蚀性,且 2 种缓蚀剂的缓蚀效率为 MTZ>MMT。

宁世光等<sup>[32]</sup>报道了咪唑啉衍生物在酸性介质中对钢的缓蚀作用与电子密度和前线轨道能量具有良好的相关性。试验采用 CNDO/2 方法计算了该化合物分子中原子的电荷密度等量化参数,并将缓蚀剂的缓蚀率与其  $E_{\text{HOMO}}$  和  $E_{\text{LUMO}}$  进行了二元线性回归分析,结果表明,缓蚀剂的缓蚀性能随  $E_{\text{HOMO}}$  上升及  $E_{\text{LUMO}}$  下降而增强。这表明所研究的缓蚀剂分子能吸附在金属表面形成反馈键从而对金属起到保护作用。从理论计算角度分析了咪唑啉衍生物在酸性介质中对碳钢的缓蚀作用机理,深化了研究者们对其缓蚀机理的认识和理解。

BEKFILALI<sup>[33]</sup>等发现 4,6-二氨基-2-吡啶硫醇(4D2P)在 0.1 mol/L HCl 中对碳钢有良好的腐蚀抑制作用。采用了电化学测试方法测试分子的缓蚀性能、采用扫描电子显微镜分析形貌、采用量子化学的密度泛函理论(DFT)计算量化参数,从多个方面对该类缓蚀剂的缓蚀机理和缓蚀作用进行了分析。结果表明,量化计算理论分析结果和试验测试结果一致,4D2P 是碳钢在盐酸介质中的高效缓蚀剂。

ZARROUK 等<sup>[34]</sup>从理论计算和试验测试两方面研究了两种含有吡咯环的新型二酮衍生物在 1 mol/L HCl 溶液对碳钢的缓蚀作用。采用了失重法,极化曲线和电化学阻抗谱(EIS)方法测试了两

种缓蚀剂的缓蚀性能,并运用了 XPS 分析这两类缓蚀剂在碳钢表面的化学吸附过程,同时还使用了密度泛函理论(DFT)方法优化缓蚀剂分子结构、计算其量子化学参数,而试验测试所得的相关数据和理论计算的分析结果有较好的相关性。

## 2.3 有机胺及其衍生物

有机胺类化合物属于吸附型缓蚀剂<sup>[27]</sup>,该类化合物分子中 N 原子有孤对电子,可以向过渡金属如铁的 3d 轨道提供电子,因此 N 原子就构成了吸附活性中心。

曾宪光等<sup>[35]</sup>研究了三聚氰胺在 1 mol/L HCl 介质中对碳钢的缓蚀作用和缓蚀机理。试验采用极化曲线和电化学阻抗谱,获得电化学参数和缓蚀效率,再结合量子化学计算结果,分析其缓蚀机理。结果表明,针对碳钢在 1 mol/L HCl 溶液中的腐蚀,三聚氰胺是一种混合型缓蚀剂,随其含量的增加,缓蚀效率增大。该类物质通过分子中电荷较负的 N 原子吸附在碳钢表面形成保护膜,吸附过程是自发过程,且符合 Langmuir 吸附等温方程。

李林峰<sup>[36]</sup>合成了包括 4-氯苯胺-吡啶-4-甲醛席夫碱(CPA)在内的 4 种苯胺类席夫碱化合物,并通过腐蚀产物分析法、电化学阻抗谱法等方法,研究了 4 种化合物在盐酸介质中对碳钢的腐蚀抑制作用,探讨了缓蚀剂在碳钢表面的缓蚀机理。结果表明:在盐酸介质中,4 种席夫碱化合物均对碳钢表现出较好的缓蚀性能,缓蚀机理为缓蚀剂分子吸附在碳钢表面,形成一层致密的保护膜,从而抑制了碳钢的电化学反应过程。并运用量化计算探究了缓蚀剂分子在碳钢表面的吸附行为,结果表明,4 种缓蚀剂分子是以平面方式吸附在碳钢表面,而理论计算结果与腐蚀产物分析法、电化学阻抗以及极化曲线法所得结果相一致。

BELFILALI 等<sup>[37]</sup>对新合成的苯甲酰胺衍生物在 1 mol/L HCl 溶液中对碳钢的缓蚀作用进行了研究。通过测试极化曲线、电化学阻抗谱和失重法获得了该类化合物的缓蚀性能相关参数。结果可知,新合成的苯甲酰胺衍生物是一种混合型缓蚀剂,且其缓蚀作用随着其含量的增加而显著增强,当其浓度为 0.001 mol/L 时,缓蚀率最高,约 99%。试验还利用了密度泛函理论(DFT)的 B3LYP/6-31G \* 方法计算分子的量化参数,证实了分子中的氮原子是吸附活性中心,使人们更好地认识了该类缓蚀剂的缓蚀作用机理。

ZARROUK 等<sup>[38]</sup>报道了 N-1-萘乙二胺二盐酸盐(N-NEDHME)在 2 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液中对铜的腐蚀抑制作用。研究者利用失重法和电化学方法测试了 N-NEDHME 的缓蚀性能,结果表明,该有机化合物的缓蚀率随着其浓度的增加而提高,当其浓度为 0.001 mol/L 时,其缓蚀率达到了 95.26%,是一种阴极型缓蚀剂。通过密度泛函理论(DFT)的 B3LYP/6-31G\* 方法计算该化合物分子的某些电子特性,发现缓蚀剂的缓蚀效果和缓蚀剂分子结构之间有很好的相关性。

#### 2.4 其他类型缓蚀剂

赵维等<sup>[39]</sup>通过 PM3 半经验量子化学计算方法,从微观角度研究了 4 种有机磷缓蚀剂的缓蚀性能和分子结构的关系。结果表明,P 原子的净电荷、电荷密度与缓蚀性能有良好的相关性,该类化合物既能通过  $\pi$  电子供出电子与 Fe 吸附,又能通过 P 原子接受 Fe 原子 3d 轨道中的电子,其强弱主要由 P 原子的电荷密度高低决定;在双向作用下,缓蚀剂与 Fe 的吸附作用增强,缓蚀性能提高。

ZHENG 等<sup>[40]</sup>报道了 1-辛基-3-甲基咪唑 L-脯氨酸([O<sub>mim</sub>]Lpro)在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中对低碳钢的缓蚀作用和缓蚀机理。试验结果表明:[O<sub>mim</sub>]Lpro 是一种温和型缓蚀剂,在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中对碳钢主要作用是抑制阴极反应速率,其在 10 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的缓蚀率可达 80%,而分子中的 O<sub>mim</sub> 离子起主要作用缓蚀作用。此外,运用理论计算进一步了解缓蚀剂的缓蚀作用机理,发现 O<sub>mim</sub> 离子比 Lpro 阳离子具有更强的腐蚀抑制作用,这与失重法测得的试验结果一致。

TORRES 等<sup>[41]</sup>发现 1,3-二苄基硫脲(DBTU)和 1-苄基-3-二异丙基硫脲(DPTU),两种硫脲衍生物在 1 mol/L HCl 溶液中对低碳钢具有较好的腐蚀抑制作用。计算了这两类化合物分子的量化参数,从理论上分析化合物分子的电子结构和缓蚀性能之间的相关性。同时利用包括失重法在内的多种方法较为全面地测试了缓蚀剂实际的缓蚀功能。综合考量理论计算和试验结果,发现两者之间有良好的相关性,试验所研究的 2 类硫脲衍生物在 1 mol/L HCl 溶液中对低碳钢均有良好的腐蚀抑制作用,而分子中的 S 原子起主要的作用。

### 3 结束语

综上所述,在众多国内外学者的共同努力下,运用量子化学计算方法,结合现代物质结构理论和先

进的分析测试技术,在缓蚀剂的量化参数和缓蚀性能的相关规律性方面的研究已取得了较为丰富的研究成果<sup>[42-49]</sup>。然而,这只是量子化学方法研究缓蚀剂的基础阶段。展望未来,缓蚀剂的界面行为、缓蚀剂的协同作用和缓蚀剂的定量构效关系等方面可采用量子化学方法进行深入研究。

#### 参考文献:

- [1] 颜肖慈,赵红,罗明道. 金属缓蚀机理的量子化学研究现状与展望[J]. 自然杂志,1998(3):134-138.
- [2] VOSTA J,ELIASEK J. Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry[J]. Corrosion Science,1971,11(4):223-229.
- [3] 伍林,张正富,孙力军. 量子化学方法及其在化学计算中的应用[J]. 广西轻工业,2009(4):42-43,45.
- [4] 鲁萍,谭振江. 对量子化学计算软件性能的分析及对比[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版),2011,32(2):107-109.
- [5] FRISCH M J,TRUCKS G W,SCHLEGEL H B,et al. Gaussian 09 [M]. Wallingford CT: Revision C. 01. Gaussian Inc,2010.
- [6] 李平林,唐旭利,李国强. 量子化学辅助计算在解析天然产物化学结构中的应用[J]. 国际药学研究杂志,2015,42(6):744-750.
- [7] 马有志. 基于神经网络和热点理论的含能材料热感度 QSPR 研究[D]. 北京:北京理工大学,2015.
- [8] 高正阳,周黎明,于航,等. 应用量子化学计算研究溴与汞反应的动力学参数[J]. 化工学报,2013(9):3235-3240.
- [9] PARR R G, YANG W. Density functional theory of atoms and molecules[M]. Oxford: Oxford University Press,1991.
- [10] 陈志达. 量子化学的第二次革命——1998 年诺贝尔化学奖简介[J]. 大学化学,1999(3):5-8.
- [11] 于会华. 量子化学在缓蚀剂研究中的应用[J]. 材料保护 2010,43(11):36-38.
- [12] JÜRG R, WALTER M. The theorem of hohenberg and kohn for subdomains of a quantum system[J]. Theoretic Chemical Acta,1981,75:224-240.
- [13] 李震宇,贺伟,杨金龙. 密度泛函理论及其数值方法新进展[J]. 化学进展,2005(2):192-202.
- [14] LEE C, YANG W, PARR R G. Development of the colle-Sa-vetticorrelation-energy for mulaalnto a functional of the elec-trondensity[J]. Physical Review, 1988,37:785.
- [15] 戴瑛,黎乐民. 密度泛函理论处理激发态与多重态结构研究进展[J]. 化学进 P 展,2001(3):167-176.

[16] HEHRE W J, RATOM L, SCHREYER P V R, et al. Ab initio molecular orbital theory [M]. New York: John Wiley & Sons, 1986.

[17] 郑文锐. 计算化学在化学化工中的应用(上)[J]. 上海化工, 2009(12): 22-24.

[18] ENRICO C, GIORGINA C, 帅志刚, 等. 从原子到大分子体系的计算机模拟——计算化学 50 年[J]. 化学进展, 2011(9): 1795-1830.

[19] 朱砚. 量子化学计算方法与 GPU 应用综述[J]. 化学工程师, 2013(12): 41-44.

[20] 甘雄, 李道聪, 黄元乔. 五员杂环化合物的量子化学理论研究[J]. 计算机与应用化学, 2006, 23(11): 1099-1101.

[21] 王志中. 现代量子化学[M]. 吉林: 吉林大学出版社, 1998.

[22] 贾宝丽. 量子化学计算研究进展[J]. 科技创新导报, 2013(12): 14.

[23] RICHARD A B, LAN H H. Quantum chemical approaches: semi-empirical molecular orbital and hybrid quantum mechanical/molecular mechanical techniques [J]. Current Pharmaceutical Design, 2014, 20: 4881-4902.

[24] 李桢, 杨洁, 马阳, 等. 计算化学在确定天然产物绝对构型中的应用[J]. 国际药学研究杂志, 2015, 42(6): 751-761.

[25] 箕良国, 张倩茹. 量子化学计算方法及其在结构化学中的应用[J]. 淮南师范学院学报, 2007, 9(3): 101.

[26] 唐子龙, 宋诗哲. 有机缓蚀剂的量子化学研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1995(3): 229-236.

[27] 唐子龙, 宋诗哲. 量子化学方法研究缓蚀剂结构与耐蚀性的关系[J]. 化学清洗, 1994(2): 21-24.

[28] THOMAS B, KARL J. Theory and range of modern semiempirical molecular orbital methods[J]. Theoretical Chemistry Accounts, 2005, 99: 610-625.

[29] 胡耀红. 含氮杂环类缓蚀剂[J]. 化工腐蚀与防护, 1991, 19(4): 10-13.

[30] 陈怀兵, 李养池, 张新发, 等. 油酸基咪唑啉缓蚀剂缓蚀性能和量子化学计算[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(12): 1234-1239.

[31] 刘琳, 彭丹, 张艳萍, 等. 硫、氮杂环类衍生物对铜缓蚀性能的研究[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(2): 234-238.

[32] 宁世光, 石明理, 刘奉岭, 等. 咪唑啉衍生物对钢在酸中的缓蚀作用与电子密度和前线轨道能量的关系[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1990(4): 383-390.

[33] BEKFILALI I, CHETOUANI A, HAMMOUTI B, et al. Quantum chemical study of inhibition of the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by newly synthesized benzamide derivatives[J]. Res Chem Intermed, 2014, 40: 1069-1088.

[34] ZARROUK A, HAMMOUTI B, LAKHLIFI T, et al. New 1H-pyrrole-2,5-dione derivatives as efficient organic inhibitorsof carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: electrochemical, XPS and DFT studies[J]. Corrosion Science, 2015, 90: 572-584.

[35] 曾宪光, 郑兴文, 龚敏, 等. 三聚氰胺对碳钢在 HCl 介质中的缓蚀作用[J]. 表面技术, 2015(1): 127-132.

[36] 李林峰. 苯胺类席夫碱缓蚀剂的制备及缓蚀性能探讨[D]. 成都: 西南石油大学, 2015.

[37] BELFILALI I, CHETOUANI A, HAMMOUTI B, et al. Quantum chemical study of inhibition of the corrosionof mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by newly synthesized benzamide derivatives[J]. Res Chem Intermed, 2014, 40: 1069-1088.

[38] ZARROUK A, HAMMOUTI B, DAFALI A, et al. Inhibition of copper corrosion in acid solution by N-1-naphthylethylenediamine dihydrochloridemonomethanol: experimental and theoretical study: part-1[J]. Res Chem Intermed, 2012, 38: 1079-1089.

[39] 赵维, 夏明珠, 雷武, 等. 有机磷缓蚀剂分子结构与缓蚀性能的量子化学研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002(4): 26-29.

[40] ZHENG X W, ZHANG S T, GONG M, et al. Experimental and theoretical study on the corrosion inhibition of mild steel by 1-octyl-3-methylimidazolium L-proline in sulfuric acid solution[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53: 16349-16358.

[41] TORRES V V, RAYOL V A, MAGALHAES M, et al. Study of thioureas derivatives synthesized from a green route ascorrosion inhibitors for mild steel in HCl solution[J]. Corrosion Science, 2014, 79: 108-118.

[42] 汪的华, 甘复兴, 姚禄安. 缓蚀剂吸附行为研究进展与展望[J]. 材料保护, 2000(1): 29-32.

[43] 吴刚, 郝宁眉, 廉兵杰, 等. 吡啶类缓蚀剂及其在 Al (111) 表面吸附行为的密度泛函理论分析[J]. 化工学报, 2013, 64(7): 2565-2572.

[44] 廉兵杰, 石泽民, 徐慧, 等. 咪类缓蚀剂在铜表面的吸附机理[J]. 表面技术, 2015, 44(12): 19-26.

[45] 张漫路, 赵景茂. 缓蚀剂协同效应与协同机理的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016(1): 1-10.

[46] 李向红, 邓书端, 木冠南, 等. 缓蚀协同效应研究现状及展望[J]. 清洗世界, 2006(12): 18-23.

[47] 米思奇. 苯并咪唑类缓蚀剂的定量构效关系研究及分子设计[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2013.

(下转第 839 页)

(上接第 833 页)

[48] 吴方棣,郑辉东,刘俊劭,等. 分子动力学模拟在化工中的应用进展[J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2013,10:59-65.

[49] YUE X L, LI H, LIU S S, et al. N-Fluorinated phenyl-N'-pyrimidyl urea derivatives: synthesis, biological evaluation and 3D-QSAR study[J]. Chinese Chemical Letters, 2014, 25(7): 1069-1072.