



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DEL ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

**Inhibidores de Corrosión: Un estudio DFT y
Electroquímico de la Relación Cuantitativa
Estructura-Corrosión**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN QUÍMICA**

**Presenta:
M. en C. ROSA LUZ CAMACHO MENDOZA**

**Directores:
Dr. Julián Cruz Borbolla
Dr. Oscar Olvera Neria**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DIRECCIÓN

M. en C. Julio César Leines Medécigo
 Director de Administración Escolar
 Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
PRESENTE

Por este conducto le comunico que el jurado asignado a la pasante de Doctorado en Química, **Rosa Luz Camacho Mendoza**, quien presenta el trabajo "Inhibidores de Corrosión. Un Estudio DFT y Electroquímico de la Relación Cuantitativa Estructura-Corrosión", después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo, una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado:

PRESIDENTE: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez (AAQ)

SECRETARIO: Dr. Francisco Javier Zuno Cruz (AAQ)

VOCAL: Dr. Julián Cruz Borbolla (AAQ)

SUPLENTE: Dr. José Manuel Vásquez Pérez (AAQ)

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE

"Amor, Orden y Progreso"

Mineral de la Reforma, Hidalgo, 27 de noviembre de 2014

Dr. Orlando Avila Pozos
 Director del ICBI
 avilap@uaeh.edu.mx



Ciudad Universitaria Carretera Pachuca – Tulancingo
 Km. 4.5. s/n Col. Carboneras C.P. 42184
 Mineral de la Reforma, Hidalgo. México.
 Tel: (771)7172000 ext. 2230, 2231



AGRADECIMIENTOS

Es importante recordar que en la vida para cumplir tus objetivos y metas necesitas apoyo, por lo que quiero agradecer a quienes proporcionaron los medios en esta investigación que hoy concluye con la presentación de esta tesis.

Gracias a CONACYT por el apoyo económico en mis estudios de Doctorado en Química, los cuales se plasman en esta tesis. Al proyecto de Ciencia Básica SEP-CONACYT # 106474, titulado; "Inhibidores de Corrosión: Un Estudio DFT y Electroquímico de la Relación Cuantitativa Estructura-Corrosión".

Gracias a la UNAM por los recursos computacionales para la investigación de este trabajo y así mismo al Dr. Tangarasu Pandiyan por la gestión de los mismos y su apoyo en la realización de esta tesis.

Gracias a la UAM por los recursos computacionales para la investigación de este trabajo y así mismo al Dr. Oscar Olvera por la gestión de los mismos y su apoyo en la orientación y realización de esta tesis.

Karli y Maleny, mis princesas, las amo, su apoyo incondicional siempre es invaluable, son mi mayor motivación en la vida y en cada proyecto, les dedico con todo mi amor este trabajo, recuerden alcanzar sus metas no importan los obstáculos que se presenten en el camino.

El crecimiento y el éxito de una pareja es bilateral gracias Carlos por creer en mí, acompañarme en este proyecto, tus palabras, deseos y el apoyo brindado.

Mamá, Papá, Hermanos siempre con una palabra de aliento y los mejores deseos, gracias.

Aprendí trabajando con usted que un buen asesor además de apoyarte en tu trabajo siempre tiene un momento para escucharte y ayudarte en tu crecimiento personal, gracias Dr. Julián, por incluirme en su grupo de investigación, compartir su conocimiento, dedicar tiempo, propuestas, paciencia en la publicación de los artículos y conclusión de esta tesis.

Dr. José Guadalupe profesor, guía y revisor incansable gracias por los consejos y estar siempre disponible en compartir su conocimiento ayudando a enriquecer y concluir los artículos así como la tesis.

Dr. Francisco le agradezco aceptar trabajar en este proyecto, compartir su conocimiento, tiempo, propuestas, ideas, revisión y aportaciones las cuales se ven plasmadas en esta tesis.

Dr. José Manuel el tiempo es relativo cuando la aportación es grande en un trabajo, gracias por el esfuerzo y tu revisión que enriquecieron esta tesis.

Es fundamental trabajar con gente dedicada en la realización de los proyectos pero es una suerte si aunado a su preparación cuentan con una gran calidad como seres humanos gracias; Dr. Pepe Toño, Christiaan, Eliazar, Luis, Evelyn.

RESUMEN

Se realizó una optimización total en fase gas de un grupo de compuestos orgánicos, utilizando como estrategia la Escalera de Jacob, con el programa GAUSSIAN 09, estudio del cual se concluyó que el nivel de teoría adecuado a utilizar en este trabajo es con el funcional PBEPBE y la base 6-311++G(d,p).

Posteriormente se analizó la relación entre la estructura y la inhibición a la corrosión de treinta compuestos heterocíclicos utilizando descriptores cuánticos. Se obtuvo un modelo de relación estructura-propiedades cuantitativas con estos descriptores usando un método de algoritmos genéticos. Los resultados indicaron que la aromaticidad, el poder electroattractor y el volumen molecular están fuertemente relacionados con la eficiencia de los inhibidores de la corrosión.

El modelo propuesto fue calibrado y validado con moléculas seleccionadas de la literatura además de evaluarlo con compuestos analizados por espectroscopía de impedancia electroquímica, mostrando que el modelo puede predecir la tendencia de la inhibición de la corrosión de compuestos heterocíclicos.

Además se estudió el comportamiento de adsorción de moléculas heterocíclicas en la superficie Fe(110) para aclarar el mecanismo de inhibición debido a que los heterociclos aromáticos desempeñan un papel importante en el complejo de adsorbato – superficie

ABSTRACT

A total optimization in gas phase of a group of organic compounds was carried out, using as strategy the Jacob's Ladder, with the program GAUSSIAN 09, from which was concluded that the adequate level of theory to be used in this work is the functional PBE/PBE and the 6-311++G(d,p) basis set.

The relationship between structure and corrosion inhibition of thirty heterocyclic compounds using quantum descriptors was analyzed. A Quantitative Structure-Properties Relation model was obtained with these descriptors using a genetic algorithms method. The results indicated that the aromaticity, electron donor capability, and molecular volume are strongly associated with the efficiency of the corrosion inhibitors.

The proposed model was calibrated and validated by means of electrochemical impedance spectroscopy, showing that the model can predict the trend of corrosion inhibition of heterocyclic compounds.

Furthermore, the adsorption behavior of heterocyclic molecules on the Fe(110) surface was studied to elucidate the inhibition mechanism; the aromaticity of the heterocycles played an important role in the adsorbate-surface complex.

Keywords: corrosion inhibitor, DFT, heterocyclic compounds, quantum mechanics, QSPR.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| AGRADECIMIENTOS | I |
| RESUMEN | IV |
| ÍNDICE DE FIGURAS | IX |
| ÍNDICE DE TABLAS | IX |
| ABREVIATURAS | 1 |
| INTRODUCCIÓN | 3 |
| CAPÍTULO I | 5 |
| ANTECEDENTES | 5 |
| 1.1 Corrosión | 5 |
| 1.2 Tipos de Corrosión | 6 |
| 1.3 Inhibidores de Corrosión | 8 |
| 1.4 Mecanismos de corrosión | 9 |
| 1.5 Estudio computacional y su relación con el fenómeno de corrosión | 11 |
| CAPÍTULO II | 16 |
| TEORÍA | 16 |
| 2.1 Ecuación de Schrödinger | 16 |
| 2.2 Teoría de Hartree Fock | 18 |
| 2.3 Técnica del Campo Autoconsistente | 22 |

| | |
|--|----|
| 2.3.1 Hartree Fock Restringido | 23 |
| 2.4 Teoría de los Funcionales de la Densidad | 23 |
| 2.4.1. Funcionales de intercambio y correlación | 25 |
| 2.5 Cantidades fisicoquímicas derivadas | 26 |
| 2.6 Análisis de cargas atómicas | 30 |
| 2.6.1 Poblaciones de Mulliken | 30 |
| 2.6.2 Orbital natural de enlace (NBO) | 31 |
| 2.6.3 Cargas de Hirshfeld | 32 |
| | |
| CAPÍTULO III | 34 |
| VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA | 34 |
| 3.1 Propiedades estructurales de las moléculas aisladas con PBEPBE/6-311++G** | 34 |
| 3.2 Propiedades Electrónicas y Reactividad Química de las moléculas aisladas | 38 |
| | |
| CAPÍTULO IV | 54 |
| RELACIÓN CUANTITATIVA ESTRUCTURA -CORROSION | 54 |
| 4.1 Optimización geométrica de derivados de imidazol, bencimidazol y piridina. | 54 |
| 4.2 Cálculo de descriptores | 60 |
| 4.3 Regresión lineal simple | 63 |
| 4.4 Regresión Lineal Múltiple | 64 |

| | |
|---|-----|
| 4.5 Estudios electroquímicos y validación del modelo QSPR | 72 |
| CAPÍTULO V | 75 |
| MÉCANISMO DE CORROSIÓN | 75 |
| 5.1 Cúmulo de Fe ₄ | 76 |
| 5.2 Determinación de la energía de enlace | 85 |
| 5.3 Superficies de hierro (110) | 86 |
| BIBLIOGRAFÍA | 95 |
| ANEXOS | 102 |
| PUBLICACIONES | 102 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Geometrías optimizadas de las moléculas orgánicas para pirrol, furano, tiofeno y selenofeno | 37 |
| Figura 2. Orbitales moleculares LUMO, HOMO y HOMO-1 para pirrol (A), furano B), tiofeno (C) y selenofeno(D), ΔE está calculado en eV. | 42 |
| Figura 3. Mapeo del potencial electrostático para las moléculas pirrol, furano, tiofeno y selenofeno con un valor de isosuperficie de densidad de 0.0004 ua/A ³ . El contorno rojo indica los sitios con mayor densidad de carga, mientras que los sitios azules corresponden a sitios deficientes de electrones. | 43 |
| Figura 4. Espectros vibracionales para pirrol (A), furano (B), tiofeno (C) y selenofeno (D), en el eje de las abscisas se gráfica la frecuencia en cm ⁻¹ y en las ordenadas las intensidades correspondientes. | 46 |
| Figura 5. Acercamiento del IR de las señales del estiramiento C-X-C para las moléculas orgánicas. | 50 |
| Figura 6. Espectros UV de las moléculas orgánicas calculadas con TD-DFT, PBEPBE/6-311++G** | 52 |
| Figura 7. Conjunto de treinta moléculas orgánicas optimizadas con PBEPBE/6-311++G** | 56 |
| Figura 8. Regresión lineal simple | 64 |
| Figura 9. Representación gráfica del modelo QSPR | 69 |
| Figura 10. Representación gráfica de la validación del modelo con los heterociclos; pirrol, furano, tiofeno y selenofeno | 70 |
| Figura 11. Representación gráfica de la validación de un grupo de tres quinolinas. | 71 |
| Figura 12. Gráfica Nyquist para acero al carbono en HCl 1.0 M con una concentración de (1x10 ⁻² M) en presencia y ausencia de derivados de imidazol y bencimidazol. | 73 |
| Figura 13. Representación gráfica de la validación del modelo QSPR con moléculas obtenidas experimentalmente | 74 |
| Figura 14. Energía relativa en función de la multiplicidad para el cúmulo de Fe ₄ . | 76 |
| Figura 15. Modos de coordinación entre la molécula orgánica y el cúmulo de Fe ₄ . | 79 |

| | |
|---|----|
| Figura 16. Distancias y energías relativas de los complejos, con PBEPBE/6-311++G** en negrita y PBEPBE/LANL2DZ en parentésis. | 80 |
| Figura 17. Representación esquemática de los puntos críticos calculados con AIM | 82 |
| Figura 18. Mapeo de los orbitales en la interacción | 83 |
| Figura 19. Espectros UV para la interacción entre pirrol, furano, tiofeno y selenofeno con el cúmulo de Fe ₄ . | 84 |
| Figura 20. Energía por átomo para hierro vs parámetro de red. | 87 |
| Figura 21. Superficie de hierro [Fe (110)] | 88 |
| Figura 22. Adsorción de pirrol, furano, tiofeno y selenofeno sobre una superficie de hierro Fe(110) | 89 |
| Figura 23. Las geometrías de adsorción de las moléculas imidazol y bencimidazol sobre la superficie de Fe (110). | 91 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y error relativo para las moléculas orgánicas con diferentes niveles de teoría y la base orbital 6-311++G** | 35 |
| Tabla 2. Cargas determinadas por Mulliken, Hirshfeld y NBO en fase gas con PBEPBE/6-311++G** | 39 |
| Tabla 3. Función Fukui normalizada [$f^-(r)$] para pirrol, furano, tiofeno, selenofeno | 40 |
| Tabla 4. Energía de los orbitales moleculares E_{LUMO} , E_{HOMO} , $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, dureza ($\eta = \Delta E/2$) y blandura ($\sigma = 1/\eta$) para las moléculas orgánicas, los valores están reportados en eV | 41 |
| Tabla 5. Tabla de frecuencias (cm^{-1}) para la molécula de pirrol en fase gas | 45 |
| Tabla 6. Tabla de frecuencias (cm^{-1}) para la molécula de furano en fase gas | 47 |
| Tabla 7. Tabla de frecuencias (cm^{-1}) para la molécula de tiofeno en fase gas | 48 |
| Tabla 8. Tabla de frecuencias (cm^{-1}) para la molécula de selenofeno en fase gas | 49 |
| Tabla 9. Cálculo teórico de las bandas de adsorción de pirrol, furano, tiofeno y selenofeno, se reporta E en eV, λ en nm | 51 |
| Tabla 10. Transiciones electrónicas de las moléculas orgánicas, pirrol, furano, tiofeno y selenofeno | 53 |
| Tabla 11. Estructura de las moléculas aromáticas | 55 |
| Tabla 12. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para las 30 moléculas orgánicas | 58 |
| Tabla 13. Descriptores calculados en el nivel de teoría PBEPBE/6-311++G**, en fase gas. | 61 |
| Tabla 14. Descriptores calculados en el nivel de teoría PBEPBE/6-311++G**, en fase solvente. | 62 |
| Tabla 15. Matriz de correlación | 65 |
| Tabla 16. Modelos matemáticos estudiados, en negritas se indica los parámetros fuera del intervalo seleccionado. | 67 |
| Tabla 17. Potencial de ionización adiabático con el funcional PBEPBE, para el cúmulo de Fe_4 en kcal/mol. | 77 |

| | |
|--|----|
| Tabla 18. Frecuencias para el cúmulo de $\text{Fe}_4(2S+1=15) C_1$ | 78 |
| Tabla 19. Puntos críticos calculados con AIM. | 81 |
| Tabla 20. Energía de enlace para la interacción cúmulo Fe_4 con moléculas orgánicas | 85 |

ABREVIATURAS

| | |
|------------|---|
| Å: | Angstrom |
| AM1: | Modelo Austin 1 |
| bcc: | Sistema Cúbico Centrado en el Cuerpo |
| CNDO: | Método de eliminación completa del traslape orbital |
| DFT: | Teoría de los funcionales de la densidad |
| EHT: | Método de Hückel extendido |
| EIS: | Técnica electroquímica de espectroscopía de ión electrón |
| eV: | Electrón volts |
| GGA | Aproximación de Gradiente Generalizado |
| HF: | Método Hartree Fock. |
| HF-CI: | Método post-Hartree-Fock más interacción de configuraciones |
| HOMO -1: | Orbital Molecular más Alto Ocupado menos uno |
| HOMO: | Orbital Molecular más Alto Ocupado |
| HSAB: | Principio de dureza y blandura de ácidos y bases |
| kcal/mol: | Kilocaloría por unidad de mol |
| LCAO: | Combinación lineal de orbitales atómicos |
| LSDA | Aproximación de densidad espín local |
| LUMO: | Orbital Molecular más Bajo Desocupado |
| M: | Multiplicidad |
| MNDO: | Método semiempírico modificado de INDO (Método de eliminación intermedia de traslape orbital) |
| NBO: | Orbital Natural de Enlace |
| NICS: | Desplazamiento Químico Independiente del Núcleo |
| On hollow: | En el hueco |
| On top: | Encima |
| PCM: | Modelo continuo polarizado. |
| PM3: | Método reparametrizado del AM1 |
| QSAR: | Relación Cuantitativa Estructura-Actividad |
| QSPR: | Relación Cuantitativa Estructura-Propiedad |

| | |
|--------------|---|
| RHF: | Hartree Fock Restringido |
| SCF-MO: | Campo Autoconsistente – Orbitales Moleculares |
| TF | Thomas Fermi |
| u.a: | Unidad atómica |
| VWN: | Vosko, Wilk, Nusair |
| ZINDO: | Método de eliminación intermedia de traslape orbital extendido. |
| ΔN : | Transferencia de electrones. |
| Ψ | Función de onda o función de estado |
| π : | pi |
| σ : | sigma |

INTRODUCCIÓN

La tecnología actual hace un uso extenso de materiales metálicos, en una proporción nunca utilizada hasta ahora. Estos materiales y los dispositivos obtenidos a partir de ellos se deterioran principalmente por efectos de corrosión. En efecto, el fenómeno de la corrosión metálica constituye un aspecto fundamental en gran variedad de procesos industriales y biológicos, generando pérdidas económicas importantes.

Entre los diversos procedimientos que se emplean para evitar el deterioro metálico se encuentra el empleo de inhibidores de corrosión, los cuales son compuestos que añadidos en pequeñas cantidades al medio corrosivo interactúan física o químicamente con la superficie metálica provocando una disminución de la velocidad de corrosión.

Recientemente [1-4] se han hecho estudios teóricos (*ab initio* y DFT) y experimentales (impedancia electroquímica, resistencia a la polarización) que han proporcionado un mejor conocimiento de los mecanismos de corrosión y que han llevado a los investigadores en esta área a buscar mayor información que permita que los inhibidores puedan ser mejorados.

En el capítulo I se describe de manera general el problema de la corrosión y sus consecuencias y se aborda también el uso de inhibidores de corrosión como un método eficaz para prevenir y disminuir la corrosión en diversos sistemas.

En el capítulo II se presenta la metodología de las ecuaciones a utilizar, las cuales son derivadas de la teoría de los funcionales de la densidad.

En el capítulo III se muestran los resultados de las propiedades electrónicas y estructurales calculadas para un conjunto de heterociclos aromáticos del cual se obtiene un proceso para calibrar metodología y llevar a cabo los cálculos teóricos.

En el capítulo **IV** se describe cómo se generó una ecuación que predice el porcentaje de corrosión; para esto se empleó un conjunto de treinta moléculas orgánicas derivadas de imidazol, bencimidazol y piridina. Aplicando algoritmos genéticos se lograron determinar las características deseables de un inhibidor a la corrosión.

En el capítulo **V** se presentan los estudios de interacción Metal – Ligante, entre algunos de los heterociclos seleccionados sobre un cúmulo y sobre una superficie metálica, ambos de hierro, a fin de validar el modelo matemático propuesto y su relación con el mecanismo de corrosión.

Los resultados plasmados en esta tesis, se presentaron en diversos foros de Fisicoquímica teórica a nivel nacional e internacional, además se publicó una parte del trabajo en la revista ***Structural Chemistry*** en 2013, y se envió otro artículo a la revista ***Corrosion Science***.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 Corrosión

La corrosión puede presentarse en diversas formas; por ejemplo se presenta en procesos industriales, en filtraciones, en tuberías, en el deterioro en plantas químicas, en construcciones de concreto reforzado como puentes y rascacielos. Estos son algunos de los ejemplos más comunes de la corrosión. Por otra parte, la corrosión es un tema antiguo y sin importancia para las personas que no se dedican a estudiar este fenómeno, aunque representa una pérdida significativa en el valor de los objetos sólidos que han sufrido un deterioro químico directo, lo cual va a generar costos económicos adicionales así como un riesgo en la seguridad y vida humana, ya que algunos accidentes se atribuye que han ocurrido debido a este fenómeno, los cuales posiblemente no se han hecho notorios debido a que no se ha reportado como causa principal a la corrosión.


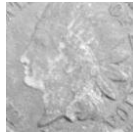

Para reducir el problema es fundamental entender el fenómeno de corrosión; no fue sino hasta mediados del siglo XIX que algunos de sus principios básicos fueron entendidos [5,6], mientras que otros conceptos tuvieron significado hasta después del descubrimiento de la celda galvánica y la teoría de Davy's, la cual puso de manifiesto la relación cercana entre la electricidad y los cambios químicos [7], posteriormente se propuso la teoría electroquímica de corrosión la cual permanece hasta nuestros días [8]. Estos avances dieron pauta a investigaciones subsecuentes las cuales permitieron descubrir la protección catódica así como demostrar la naturaleza electroquímica de la corrosión.

Estos hechos llevaron a intentar definir el término "corrosión", el cual puede ser general y de aplicación universal o específico dependiendo de la perspectiva

desde la cual sea definido, ya que en sistemas acuosos se entiende como “un proceso electroquímico”, mientras que en términos más generales es definido como “la degradación de un material causado por un ambiente”, definición que presenta desventajas, ya que el ambiente a considerar puede ser tan diverso como agua, aire, dióxido de carbono, líquidos orgánicos, gases, azufre, luz ultravioleta, fragmentos de fisión nuclear, rayos gama, entre otros. De igual manera los materiales son variados ya que se consideran algunos muy comunes como lana, caucho, metales, plástico, hasta otros más complejos como sólidos iónicos y covalentes, e incluso materiales compuestos.

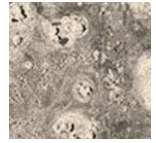
1.2 Tipos de Corrosión

La diversidad de ambientes y materiales relacionados al fenómeno de la corrosión se traduce en que existen diferentes manifestaciones de ésta, pudiendo ser, por ejemplo, galvánica, uniforme, agrietamiento, picadura, intergranular, lixiviación selectiva, erosión, fatiga, deformación y desgaste, las cuales se explican [9] brevemente.

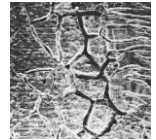
- a) La corrosión galvánica ocurre cuando existe una diferencia de potencial entre dos metales diferentes inmersos en una solución corrosiva. La diferencia de potencial produce un flujo de electrones entre los metales, el metal menos resistente a la corrosión será el ánodo y el más resistente a la corrosión será el cátodo. 
- b) La corrosión uniforme es caracterizada por una reacción electroquímica en una superficie expuesta completamente, provocando que el metal se haga más delgado, lo que conlleva a una perforación o falla del mismo. 
- c) La corrosión por agrietamiento se presenta cuando la superficie del metal es expuesta a un ambiente corrosivo, dando como consecuencia la oxidación del metal y 

reducción del oxígeno provocando que, después de un tiempo, sea reducido en la grieta (agotado).

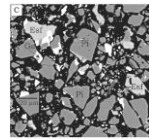
- d) La corrosión por picadura es debida a la perforación del metal y es acompañada por una pérdida de un pequeño porcentaje en la estructura.



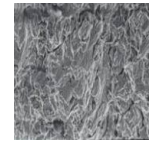
- e) La corrosión intergranular consiste en un ataque localizado y adyacente a los límites del grano, ya sea por la presencia de impurezas, calentamiento, enriquecimiento o pérdida de uno de los elementos de la aleación, resultando en un desgaste de la aleación.



- f) La corrosión por lixiviación es la remoción de un elemento de la aleación por efecto de corrosión, dando una apariencia de grafito en la superficie metálica.



- g) La corrosión por erosión se presenta por un movimiento relativo entre un medio corrosivo y la superficie de un metal, dando al metal apariencia de ranuras, ondas, agujeros y valles.



- h) La corrosión por deformación; ocurre cuando un metal o aleación está en contacto con otro material en estado sólido en presencia de un ambiente seco o húmedo.



- i) La corrosión por desgaste; es causada por la presencia al mismo tiempo de un desgaste extenso y un medio corrosivo específico, durante la corrosión el metal puede ser virtualmente no atacado pero con el tiempo el rompimiento progresa a través del metal ocurriendo generalmente perpendicular al desgaste producido.



Estas formas de corrosión se consideró estudiarlas de una manera formal desde hace más de cuatro décadas a fin de dar un tratamiento adecuado a cada una de ellas, por lo que mediante diversas fuentes de información se han difundido

algunas normatividades en diferentes lugares del mundo, con la finalidad de educar a las personas [10].

Por otra parte, países como China, Canadá y Estados Unidos, mostraron interés en reducir los costos de corrosión tomando acciones tales como: entrenar al personal a través de cursos técnicos, trabajar con especialistas en el área, colaborar con organismos especializados para implementar programas cuyo objetivo principal es reunir, evaluar y hacer disponibles los datos de corrosión existentes para usarlos de manera inmediata, además de proporcionar la ventaja de permitir la comprensión de información para personas que no sean expertas en el área de corrosión [11]. El esfuerzo de éstos y otros países en dar una solución al problema de la corrosión se puede observar actualmente en diversas formas de prevención tales como la selección apropiada del material, construcción de superficies grandes entre cátodo y ánodo, uso de recubrimientos y un buen mantenimiento de estos, nuevas aleaciones, inyección del sistema con soluciones inhibidoras o usando inhibidores con protección catódica.

1.3 Inhibidores de Corrosión

En relación a las diversas formas de prevención en el campo de la corrosión, la mayoría son de costo elevado y la tendencia es usar materiales más amigables con el medio ambiente así como económicos, además de no ser susceptibles a este fenómeno, por lo que la estrategia a seguir es el uso de inhibidores de corrosión, los cuales son compuestos químicos adicionados a un sistema para reducir el índice de corrosión así como el ambiente al cual el material es expuesto, dando como resultado una disminución en el costo de los procesos industriales.

En años recientes se ha tenido un progreso importante en el campo de inhibidores de corrosión en el cual se han distinguido básicamente dos tipos; los inorgánicos y los orgánicos, siendo estos últimos los que se abordaron en el presente trabajo. A

este respecto se han hecho estudios tanto teóricos como experimentales, a una variedad de compuestos heterocíclicos, tales como oxazolidona [12], tiazol [13], triazol [14], imidazol [3,4,15], bencimidazol [1,2,16-18] y piridinas [19,20], los tres últimos han sido seleccionados preferentemente por los investigadores esto es debido a que se consideran menos tóxicos [21,22].

De los estudios realizados a estas moléculas se tienen aportaciones interesantes, por ejemplo, la eficiencia del inhibidor está en función del medio ácido así como de la concentración del mismo ya que a menor concentración disminuye la inhibición. Se ha observado una eficiencia mayor en compuestos heterocíclicos en los cuales se presente la combinación de los carbonos en el ciclo de la estructura química, con átomos como azufre, fósforo, oxígeno y nitrógeno [23-25]. Por ejemplo, en los bencimidazoles, piridinas, y sus derivados se ha demostrado que funcionan como inhibidores en metales como hierro y cobre, respecto de su capacidad como inhibidor se ha propuesto que está en función del tipo del sustituyente en el anillo del ciclo, el peso molecular, el momento dipolo, sin embargo aún existen discrepancias en las condiciones experimentales puesto que están en función de la técnica utilizada, así como en la reproducibilidad de algunos parámetros electrónicos mediante cálculos teóricos [1,16,17,26-28], mientras que en el caso particular de los imidazoles se ha observado que al modificar su estructura con sustituyentes como grupos metilo, fenilo, entre otros y al ser comparados con el imidazol funcionó mejor el que tenía un sustituyente con propiedades similares a las del fenilo [29-31].

1.4 Mecanismos de corrosión

En lo concerniente al mecanismo de inhibición de corrosión de algunos compuestos orgánicos se han hecho intentos por elucidarlo a través de técnicas de polarización electroquímica acopladas con técnicas modernas de superficie como Espectroscopía de fotoelectrón de rayos X y Microscopía Electrónica de

barrido. Estas técnicas han mostrado que existen factores importantes que permiten incrementar la eficiencia de la corrosión como el sustituyente, momento dipolo, hidrofobicidad, efectos estéricos, área, y peso molecular [15,18,20].

Una de las metas en el campo de la corrosión ha sido mejorar el efecto inhibitor de sustancias orgánicas, a este respecto se ha reconocido que la adsorción de un inhibidor sobre la superficie es un paso importante para formar una película protectora, por lo que se ha considerado como un prerequisite entender la manera en que se lleva a cabo la interacción superficie-molécula a fin de lograr un diseño racional de nuevos inhibidores altamente eficientes [32].

Adicional a estos estudios, se ha observado que la eficiencia de un inhibidor orgánico depende de su capacidad de remplazar moléculas de agua en la interfase [33,34], aunado a la propuesta de que la adsorción de los compuestos se ha relacionado con algunas propiedades fisicoquímicas de la molécula tales como la presencia de grupos funcionales, factores estéricos, aromaticidad, densidad electrónica de los átomos donadores y los electrones donadores en el orbital de tipo π [35].

Es importante señalar que la adsorción del inhibidor en la superficie del metal se ha atribuido a dos tipos de interacciones: una es la adsorción física la cual involucra fuerzas electrostáticas entre las cargas de los iones o momentos dipolos de las especies adsorbidas y la carga eléctrica del metal en la solución mientras que el otro tipo de interacción es la adsorción química la cual se ha relacionado con la compartición de carga o transferencia de carga de las moléculas inhibitoras a la superficie del metal para formar enlaces coordinados [24,36].

Esta coordinación se ha atribuido a la presencia de átomos donadores tales como N, O y S con uno o más pares de electrones así como de anillos aromáticos con electrones de tipo π . Por ejemplo, los derivados de bencimidazol interaccionan con los electrones libres del orbital en los átomos de hierro, y consecuentemente la

adsorción del inhibidor se ve favorecida [37,38]. Otra mejora se obtiene por el incremento de sustituyentes en la estructura base, esto se atribuye a que el número de centros de adsorción en las moléculas puede afectar la adsorción de los inhibidores en el metal, aunque también se ha relacionado con un efecto estérico a lo largo de la estructura provocando un efecto de mayor cobertura en la superficie del metal [37].

Hoy en día existen discrepancias en elucidar el mecanismo de inhibición ya que algunos autores han propuesto que la adsorción es debida a un mecanismo de fisorción [1], otros [20] lo atribuyen a la combinación de interacciones tanto físicas como químicas.

1.5 Estudio computacional y su relación con el fenómeno de corrosión

Algunos estudios han pretendido elucidar mecanismos de inhibición a la corrosión [15,18,20,39,40] así como seleccionar inhibidores orgánicos óptimos con mayor facilidad y exactitud utilizando las técnicas electroquímicas modernas aunadas a la disponibilidad de herramientas computacionales que permiten realizar estudios químico-cuánticos para conocer a detalle las propiedades estructurales y electrónicas de moléculas orgánicas que funcionan como inhibidores de corrosión.

La estrategia inicialmente fue emplear métodos semiempíricos; LCAO, SCF-MO, MNDO, Hückel, CNDO, AM1, ZINDO y más recientemente [41-44] ha sido posible utilizar métodos *ab-initio* y funcionales de la densidad (DFT) para el estudio de compuestos orgánicos como posibles inhibidores de corrosión y su viable aplicación en el estudio de sistemas complejos esto es en la interacción Metal – Ligante. Esta herramienta permite realizar un análisis de parámetros geométricos y energéticos tales como la energía de los orbitales moleculares (HOMO y LUMO), la energía del GAP ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$), y la reactividad química local la cual puede ser

tratada por medio de la teoría de dureza y blandura de ácidos y bases. (HSAB) [44-48].

A este respecto, la química computacional ha demostrado ser un buen instrumento para entender a nivel fundamental el problema de la corrosión, sin embargo es importante señalar que los cálculos en este campo deben ser realizados con una planeación adecuada a fin de evitar discrepancias y valores erróneos.

Una alternativa para abordar el problema de la corrosión es usar ecuaciones obtenidas con modelos de Relación Cuantitativa Estructura-Actividad (QSAR) [49-62] área en la cual se han tenido contribuciones importantes. No obstante los modelos descritos, en este campo, a la fecha no cumplen las condiciones estadísticas de un modelo predictivo ya que presentan problemas de multicolinealidad, sobreajuste e, incluso variables intervinientes, por lo que algunos autores [63,64] han propuesto una serie de reglas auxiliares para evitar estos problemas y obtener modelos matemáticos confiables utilizando el número mínimo de variables con capacidad de predicción. Por ejemplo, una regla estadística fundamental es que el número de descriptores no debe exceder el tamaño de la muestra; esta regla se da por la relación $3p < n$ donde p es el número de descriptores y n es el número de muestras (moléculas), sin embargo esta recomendación ha sido omitida en algunos estudios [60,62,63], por lo que los modelos estadísticos no son predictivos, además estos estudios carecen de validaciones externas para determinar la eficiencia de la inhibición a la corrosión [62,63].

Con fundamento en lo anterior y siguiendo la estrategia propuesta por Todeschini [63,64], se realiza un estudio para desarrollar un modelo matemático de inhibición a la corrosión de moléculas heterocíclicas y aromáticas, así como la validación externa del modelo propuesto tanto teórica como experimentalmente y finalmente efectuar la adsorción de algunas moléculas orgánicas sobre la superficie de un metal.

Considerando la discusión anterior se puede ver que los avances por tratar de entender este fenómeno de corrosión a un nivel molecular no son del todo concluyentes. Esto puede ser por el nivel de teoría utilizado en los trabajos de este campo, ya que utilizan métodos semiempíricos los cuales sólo tratan de relacionar los orbitales frontera con un número reducido de moléculas orgánicas [65]. Además, la interacción entre una molécula orgánica y un metal de transición es un sistema complejo, donde ocurren interacciones difíciles de describir a nivel de teoría HF. Una alternativa para este problema es el uso de cálculos del tipo Hartree-Fock más interacción de configuraciones (HF-CI). Sin embargo, este método HF-CI requeriría de un tiempo computacional, en la mayoría de los casos, prohibitivo.

En esta investigación se ha empleado la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), para obtener información sobre la reactividad de las moléculas de tipo orgánico, mediante el cálculo de la densidad electrónica, sitios activos y energías de los orbitales moleculares, lo cual permitirá localizar el lugar óptimo donde puede interaccionar la molécula para inhibir la corrosión sobre una superficie metálica [1]. Al mismo tiempo proporciona la ventaja de analizar problemas en donde la estructura electrónica de los materiales tiene un papel importante. Por ejemplo, en la aplicación de la DFT en el estudio de la adsorción de una molécula sobre una superficie metálica, generalmente se emplean ondas planas para aprovechar la periodicidad en dos dimensiones de la superficie.

La finalidad de estos estudios es describir detalladamente la interacción metal-ligante, como por ejemplo: la transferencia de carga, los sitios específicos de adsorción, la energía de adsorción y los reacomodos estructurales de la superficie durante la interacción. Existen reportes [67-69] en los cuales se estudia la adsorción tanto de átomos aislados como de algunas moléculas orgánicas e inorgánicas sobre superficies de oro, cobre, platino, titanio, hierro, entre otras. La metodología y los programas de cálculo son variados, sin embargo, se utilizan

programas como VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), Quantum-Espresso, Dmol³ [70,71], por mencionar algunos. En los estudios se reproducen propiedades relevantes tales como: parámetros de red, momento magnético, densidad de estados y energía de adsorción. En estos estudios se concluye que la fuerza de adsorción depende de la transferencia de carga desde los adsorbatos, a pequeñas interacciones electrostáticas entre la superficie y la molécula orgánica [67-69].

Finalmente es importante señalar que los resultados de este trabajo darán el punto de partida al grupo de Investigación de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH) para realizar la síntesis y evaluación electroquímica de compuestos aromáticos como inhibidores de corrosión, sobre una superficie metálica de hierro. De esta manera, el objetivo que se planteó para este trabajo es:

OBJETIVO DEL PROYECTO

Estudiar las propiedades estructurales y electrónicas de un grupo de moléculas orgánicas y su relación con la eficiencia a la corrosión, así como estudiar el mecanismo de adsorción de compuestos orgánicos con cúmulos y superficies metálicas de hierro mediante métodos DFT. Lo anterior permitirá comparar los resultados teóricos con los datos experimentales de inhibición a la corrosión para discernir que características deberán tener los nuevos compuestos orgánicos que actuarán como inhibidores de corrosión.

Objetivos específicos:

- a) Analizar las propiedades estructurales y electrónicas de moléculas previamente usadas como inhibidores de corrosión, que permitan generar un modelo matemático predictivo, relacionando los descriptores mecánico cuánticos, como E_{HOMO} , E_{LUMO} , Electrofilicidad, Dureza, Potencial de

ionización, Afinidad electrónica, Volumen, Coeficiente de partición, carga de los heteroátomos, número de anillos, con la eficiencia a la corrosión.

- b) Validar el modelo matemático con otros compuestos orgánicos y definir las características estructurales y electrónicas de compuestos químicos que pueden ser promisorios para inhibir la corrosión.
- c) Comprender el mecanismo de adsorción de moléculas orgánicas seleccionadas sobre cúmulos y superficies metálicas de hierro aplicando los métodos DFT

CAPÍTULO II

TEORÍA

Los cálculos *ab-initio* dentro de la Teoría de Orbitales Moleculares constituyen una fuente reconocida de información cuantitativa, complementaria a las técnicas experimentales. Los avances en los métodos para realizar cálculos de primeros principios, así como el incremento en el poder de cómputo, permiten considerar el estudio de un mayor número de sistemas o modelos y obtener mayor confiabilidad en las predicciones. Al realizar un cálculo es necesario establecer un compromiso entre la precisión que se requiere y el costo computacional que se puede enfrentar. En efecto, los factores a considerar son el costo computacional que se incrementa con el tamaño del sistema y sobre todo las respuestas que se buscan para un problema planteado. El objetivo principal de la química cuántica es la aplicación de los postulados de la mecánica cuántica al estudio de diferentes tipos de sistemas moleculares con el fin de obtener un mayor entendimiento de los fenómenos o propiedades exhibidas. A continuación se presentan algunos de los conceptos principales para llevar a cabo el análisis de estructuras químicas mediante el uso de herramientas computacionales.

2.1 Ecuación de Schrödinger

El principio de Heisenberg puso de manifiesto que no se puede determinar simultáneamente la posición y la velocidad exactas de una partícula microscópica, de modo que no podemos disponer de la información que requiere la mecánica clásica para predecir el movimiento futuro del sistema. En mecánica cuántica se propone una aproximación consistente en postular los principios básicos y luego usar esos postulados para deducir consecuencias que puedan comprobarse experimentalmente, como los niveles de energía de los átomos. Para describir el

estado de un sistema, postulamos la existencia de una función de las coordenadas de las partículas llamada función de onda o función de estado (Ψ).

Puesto que el estado cambia en general con el tiempo Ψ es también función del tiempo; para un sistema unidimensional de una sola partícula $\Psi = \Psi_{(x,t)}$. Para encontrar el estado futuro de un sistema mecánico cuántico conociendo el estado presente se necesita una ecuación que describa cómo cambia la función de onda con el tiempo, esto es el concepto propuesto por Erwin Schrödinger en su expresión matemática denominada ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (ecuación 1):

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi_{(x,t)}}{\partial x} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi_{(x,t)}}{\partial x^2} + V_{(x,t)} \Psi_{(x,t)}$$

1

tal que $\hbar = h / 2\pi$, donde h es la constante de Planck, $i = \sqrt{-1}$, m es la masa del electrón, $V_{(x,t)}$ es la función de la energía potencial del sistema y t es la coordenada del tiempo [69].

Para un sistema estacionario, la energía y muchas otras propiedades del sistema pueden ser obtenidas resolviendo Ψ de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo [72].

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

2

donde E es la energía total del sistema. En la mayoría de los casos encontrar las soluciones a la ecuación de Schrödinger es muy complicado y en general sólo es posible resolver dicha ecuación en forma aproximada.

Esta aproximación se postuló con base en el Principio de Born-Oppenheimer [73] en la cual se simplifica el problema molecular, al separar el movimiento nuclear del movimiento electrónico y esto resulta razonable dado que la masa del núcleo, al ser 1836 veces mayor que la de los electrones, hace que su velocidad sea comparativamente pequeña. Por lo tanto, se puede considerar que los núcleos

están fijos mientras los electrones llevan a cabo su movimiento. De esta forma, si consideramos fijos los núcleos, el término de energía cinética nuclear se omite de la ecuación de Schrödinger y las distancias internucleares no son variables, sino que se fijan cada una de ellas, a algún valor constante. De esta forma, las funciones de onda y las energías dependen paramétricamente de la configuración nuclear.

2.2 Teoría de Hartree Fock

Para generar soluciones aproximadas, uno de los métodos empleados es el principio variacional. La energía de una Ψ aproximada puede ser calculada como el valor esperado de \hat{H} dividido por la norma de Ψ .

$$E_{el} = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Para una Ψ normalizada el denominador es 1. La Ψ electrónica total será antisimétrica con respecto al intercambio de las coordenadas de dos electrones. La antisimetría de Ψ se garantiza mediante un determinante de Slater:

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Al considerar un solo determinante se está despreciando la correlación electrónica, es decir, la interacción instantánea entre electrones que hace que su movimiento esté correlacionado debido a la repulsión electrón-electrón. Por lo

tanto, se podrá usar el principio variacional para derivar las ecuaciones de Hartree-Fock.

Por otra parte, la atracción núcleo-electrón es una suma de términos (ecuación 3) cada uno dependiendo solamente de la coordenada de un electrón y la repulsión electrón-electrón depende de las coordenadas de dos electrones, donde: T_e indica la energía cinética de los electrones, V_{ee} representa el potencial de repulsión entre los electrones del sistema, V_{ne} corresponde a la energía de atracción electrostática núcleo-electrón. V_{nn} es la energía de repulsión nuclear.

$$H_e = T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad 3$$

$$T_e = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad V_{ne} = -\sum_i^N \sum_a \frac{Z_a}{|R_a - r_i|}$$

$$V_{ee} = \sum_i^N \sum_{j>i} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad V_{nn} = \sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|}$$

Si se combinan los operadores de acuerdo al número de índice de electrones.

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} \quad 4$$

$$g_{ij} = \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad H_e = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N g_{ij} + V_{nn}$$

h_i = describe el movimiento del electrón i en el campo de todos los núcleos

g_{ij} = operador de dos electrones dando la repulsión electrón-electrón

El operador de repulsión nuclear no depende de las coordenadas del electrón y puede ser integrada para producir una constante.

$$\langle \Phi | V_{nn} | \Phi \rangle = V_{nn} \langle \Phi | \Phi \rangle = V_{nn} \quad 5$$

Esta ecuación es llamada integral de Coulomb y representa una repulsión clásica entre dos distribuciones de carga descrita por;

$$\langle \Pi | g_{12} | \Pi \rangle = \langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) | g_{12} | \varphi_1(1) \varphi_2(2) \rangle = J_{12} \quad 6$$

La energía será escrita como:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(J_{ij} - K_{ij} \right) + V_{nn} \quad 7$$

Con el propósito de derivar la variación de energía, es conveniente expresar la energía en términos de operadores de Coulomb e Intercambio.

$$E = \sum_i^N \langle \varphi_i | h_i | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N \left(\langle \varphi_j | J_{ij} | \varphi_j \rangle - \langle \varphi_j | K_{ij} | \varphi_j \rangle \right) + V_{nn} \quad 8$$

$$J_{ij} | \varphi_j(2) \rangle = \langle \varphi_i(1) | g_{12} | \varphi_i(1) \rangle | \varphi_j(2) \rangle$$

$$K_{ij} | \varphi_j(2) \rangle = \langle \varphi_i(1) | g_{12} | \varphi_j(1) \rangle | \varphi_i(2) \rangle$$

El objetivo es ahora determinar el conjunto de orbitales moleculares los cuales extremen la energía con respecto a un cambio en el orbital. La variación será llevada de tal manera que los orbitales moleculares permanecen ortogonales y normalizados La variación puede ser escrita en términos de un operador de Fock (F) quedando:

$$F_i = h_i + \sum_j^N (J_j - K_j) \quad 9$$

El operador de Fock es un operador de energía de un electrón, describiendo la energía cinética de un electrón, la atracción de todos los núcleos y la repulsión de todos los otros electrones (vía operadores J y K). Después de haber establecido

que el operador de Fock se asocia con la variación de la energía total, se llega al conjunto de ecuaciones de Hartree-Fock

$$F_i \varphi_i = \sum_j^N \lambda_{ij} \varphi_j \quad 10$$

Posteriormente estas ecuaciones se simplifican introduciendo un conjunto especial de orbitales moleculares (φ'), llamados orbitales moleculares canónicos y estos transforman (ecuación 10) en un conjunto de ecuaciones de valores propios.

$$F_i \varphi'_i = \varepsilon_i \varphi'_i \quad 11$$

A partir de la ecuación anterior se tiene:

$$\varepsilon_i = \langle \varphi'_i | F_i | \varphi'_i \rangle \quad 12$$

El operador de Fock depende de todos los orbitales moleculares ocupados. La energía orbital puede ser considerada como un elemento de matriz del operador de Fock. La energía total puede ser escrita como:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad 13$$

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | F_i | \varphi_i \rangle = h_i + \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij})$$

La energía total no es una simple suma de energías de orbitales moleculares. La repulsión electrón-electrón es considerada como un promedio, y el método HF es así también referido como una aproximación al campo medio.

2.2.1 Combinación Lineal de Orbitales Atómicos

Los cálculos HF usan una expansión de funciones base u orbitales atómicos para expresar los orbitales moleculares desconocidos en términos de un conjunto conocido de funciones. Un tipo de función base usada es la Gaussiana.

$$\varphi_i = \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad 14$$

Por lo tanto las ecuaciones de Hartree-Fock serán escritas como:

$$F_i \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \chi_{\alpha} = \varepsilon_i \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad 15$$

La ecuación 15 se multiplica por una función específica dando como resultado las ecuaciones de Roothaan-Hall (ecuación 16) [74] (para un sistema de capa cerrada).

$$FC = SC\varepsilon \quad 16$$

La matriz S contiene los elementos de traslape entre funciones base y la matriz F contiene los elementos de matriz de Fock, ε es una matriz diagonal que contiene las energías orbitales y C es la matriz de los coeficientes.

2.3 Técnica del Campo Autoconsistente

Las ecuaciones Roothaan-Hall son resueltas iterativamente hasta que la matriz de Fock dependa de su propia solución. El procedimiento SCF involucra los siguientes pasos

1. Calcular todas las integrales de uno y dos electrones.
2. Dar valores iniciales a los coeficientes de los orbitales moleculares

-
3. Construcción de la matriz de densidad inicial
 4. Formación de la matriz de Fock
 5. Diagonalizar la matriz de Fock. Los las funciones propias contienen los nuevos coeficientes de los orbitales moleculares.
 6. Forma de la nueva matriz de densidad. Se verifica la convergencia. Si falla, se comienza la siguiente iteración paso (4). Si es exitosa, se continua en el desarrollo de otras partes del cálculo (tales como un análisis de población).

2.3.1 Hartree Fock Restringido

Hasta el momento no se ha tenido ninguna restricción sobre los orbitales moleculares usados para construir la función de onda de prueba. El determinante de Slater ha sido escrito en términos de espín-orbitales, siendo productos de un orbital espacial con una función de espín (α o β). Cuando una función de onda Hartree-Fock en la que los electrones cuyos espines están apareados y ocupan el mismo orbital espacial (capa cerrada), reciben el nombre de Hartree-Fock restringido (RHF).

En la solución de la ecuación de Schrödinger es posible, por un lado, mantener inalterable el método HF, mejorando la calidad del conjunto de bases utilizadas, o bien, es posible mejorar la calidad del cálculo mediante el uso de métodos correlacionados. Sin embargo, las correcciones introducidas para calcular el término de correlación electrónica elevan los costos de cómputo. Estos métodos conocidos como métodos post-Hartree-Fock comprenden interacción de configuraciones (HF-CI). Así, el método HF escala a N^4 [74].

2.4 Teoría de los Funcionales de la Densidad

En 1964, Hohenberg y Kohn [75] probaron que, para un sistema con estado basal no degenerado, la energía, la función de onda y las demás propiedades

electrónicas son determinadas por la densidad electrónica de ese estado, por lo que se puede decir que la energía del estado basal E_0 es funcional de la densidad electrónica $E_0 = E_0[\rho_0]$.

Una Ψ para un sistema de N electrones contiene 3N coordenadas, tres para cada electrón (cuatro si es considerado el espín). La densidad electrónica es el cuadrado de la Ψ , integrada sobre N-1 coordenadas electrónicas, este depende solamente de tres coordenadas, independientemente del número de electrones. Mientras que la complejidad de la función de onda se incrementa con el número de electrones, la densidad electrónica tiene el mismo número de variables, independientemente del tamaño del sistema.

El objetivo del método DFT es designar funcionales que relacionan la densidad electrónica con la energía [76]. Todos los términos excepto la repulsión núcleo-núcleo son funciones de la densidad. La energía funcional puede ser dividida en tres partes: energía cinética, $T[\rho]$, atracción entre núcleos y electrones, $E_{ne}[\rho]$ y repulsión electrón-electrón, $E_{ee}[\rho]$.

El funcional de energía $E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho]$ es conocido como la teoría de Thomas-Fermi [2], e incluye la parte de intercambio $K_D[\rho]$. La suposición de gas electrónico no interactuante no justifica bien a los sistemas moleculares puesto que las energías totales están en un error del 15-50%, pero tampoco la teoría de TF o Thomas-Fermi-Dirac predicen el enlace. Los funcionales de energía e intercambio son mejorados por adición de términos los cuales dependen no solamente de su densidad sino también de sus derivadas.

El fundamento para el uso de métodos teoría de funcionales de la densidad en química computacional fue la introducción de orbitales de Kohn y Sham. La idea básica en el formalismo Kohn y Sham (KS) [78] es dividir el funcional de energía

cinética en dos partes, uno de los cuales puede ser calculado, y un pequeño término de corrección.

Con fundamento en lo ya descrito la DFT tiene un costo computacionalmente similar a la teoría de HF, el mayor problema en la DFT es derivar las fórmulas para los términos de intercambio–correlación. Asumiendo que tal funcional es desarrollable, el problema es similar que encontrar la función de onda en la teoría HF.

2.4.1. Funcionales de intercambio y correlación

La diferencia entre los métodos DFT es la elección de la forma del funcional de energía de intercambio y correlación. El mejor funcional es el que reproduce con mayor exactitud los valores experimentales. A este respecto Levy y Perdew tuvieron la idea de que la densidad electrónica fuera calculada por métodos de mecánica ondulatoria, y un conjunto de orbitales KS el cual produce que la determinación de la densidad sea por métodos que involucran una minimización de la energía cinética sin embargo la elaboración le corresponde a Parr y otros autores [79] al separar la energía en dos partes, una de intercambio y otra de correlación.

La determinación de la densidad total (suma de las contribuciones α y β) proporciona la energía de intercambio y ésta puede abordarse mediante metodologías como LDA en la cual se asume que la densidad local puede ser tratada como un gas electrónico uniforme. Cuando las densidades α y β no son iguales, el método LDA es remplazado por el método de aproximación de densidad de espín local (LSDA). Una propuesta más para abordar el tratamiento de la densidad es mediante métodos no locales como GGA en el cual los funcionales dependen solamente de la densidad en un punto dado. Una alternativa inicial fue hacer modificaciones a la expresión de intercambio LSDA y Becke [80] propuso un amplio uso de correcciones (B o B88) a la energía de intercambio

LSDA, el cual tiene la corrección del comportamiento asintótico para la densidad de energía (pero no para el potencial de intercambio). Por otra parte, Perdew y Wang han propuesto un funcional de intercambio similar a B88 para ser usado en conexión con el funcional de correlación PW91; otra variante es la de Lee, Yang y Parr (LYP) [81-83].

Sin embargo algunos de los funcionales presentan problemas al predecir la energía de correlación para sistemas de un electrón (por ejemplo P86 y PW91), por lo que Becke (B95) [84] propuso la parametrización de Perdew-Wang del funcional de correlación LSDA, por lo tanto, para obtener resultados más confiables, se sugiere implementar estrategias como incluir un funcional de intercambio con corrección de gradiente, por ejemplo el de Becke, además del funcional de correlación con gradiente corregido como el de Lee, Yang y Parr.

2.5 Cantidades fisicoquímicas derivadas

La dureza [78,85] es una medida de la resistencia de una especie química a cambiar su configuración electrónica. Dentro del formalismo de DFT, la dureza (η) se define como la derivada parcial de segundo orden de la energía electrónica total E con respecto al número total de los electrones N en un potencial externo fijo $v(\vec{r})$.

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v \quad 17$$

Esta definición se ha utilizado para racionalizar principios químicos importantes, por ejemplo, el principio de máxima dureza, que se obtiene cuando se aplica una diferencia finita a la ecuación 17 y se asume que la energía varía cuadráticamente con el número de electrones, obteniéndose la dureza η como:

$$\eta = \frac{(I - A)}{2} \quad 18$$

Donde I y A son el potencial de ionización y la afinidad electrónica vertical respectivamente. Estos valores de I y A se pueden aproximar con cálculos de orbitales moleculares usando el teorema del Koopmans [86]. Para sistemas de capa cerrada se tiene;

$$\eta \cong E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad 19$$

Donde E_{LUMO} y E_{HOMO} son las energías de los orbitales moleculares más bajo desocupado y más alto ocupado respectivamente. Para determinar la electronegatividad absoluta se establece la relación con el potencial de ionización y la afinidad electrónica.

$$\chi = \frac{(I + A)}{2} \quad 20$$

Si bien las ecuaciones 19 y 20 describen propiedades moleculares [3, 4], estas no describen las propiedades del orbital, las cuales resultan relevantes en la interacción entre la molécula orgánica que funcionaría como posible inhibidor y la superficie metálica, ya que los electrones fluyen de un orbital ocupado hacia un orbital vacío, sin embargo en algunas ocasiones los electrones podrían fluir en ambas direcciones como en un enlace de tipo $\sigma - \pi$, provocando un efecto de donación-retrodonación, por lo que el traslape entre los orbitales de intercambio podría ser crucial en determinar el intercambio de energía.

Se propone el cálculo de propiedades de manera vertical aplicando las ecuaciones 21 y 22 donde se calcula con E_c^{N-1} la energía al perder un electrón (catión), la E_o^N es energía en estado basal (neutro) y la E_A^{N+1} es determinar la energía al ganar un electrón (anión) [89]:

$$I = E_c^{N-1} - E_o^N \quad 21$$

$$A = E_o^N - E_A^{N+1} \quad 22$$

Otro parámetro mecánico cuántico de relevancia es la electrofilicidad [90] la cual establece, en el proceso de transferencia de carga, la relación entre la máxima transferencia del electrón y el cambio en la energía como:

$$\omega \equiv \frac{\mu^2}{2\eta} \quad 23$$

Y con el desarrollo matemático de la ecuación 21, 22 y 23 en 24 se puede determinar las diferencias finitas de las aproximaciones derivadas del potencial químico y dureza absoluta, lo que implica que la electrofilicidad se pueda expresar como:

$$\omega = \frac{(I + A)^2}{8(I - A)} \quad 24$$

Donde se observa claramente que el índice de reactividad global depende no solo de la afinidad electrónica, sino también del potencial de ionización. Para calcular cambios más pequeños respecto del estado de referencia inicial, es decir la capacidad de donar carga, se define el poder electrodonador dado por la ecuación:

$$\omega^- = \frac{(3I + A)^2}{16(I - A)} \quad 25$$

Y la capacidad de aceptar carga o poder electroaceptor es:

$$\omega^+ = \frac{(I + 3A)^2}{16(I - A)} \quad 26$$

La afinidad de protón es el resultado del cálculo de las entalpías de la especie neutra y protonada, como consecuencia de adicionar un protón a la estructura química, el cual se distingue con la ecuación 27 [91].

$$PA = -\Delta H_{298} = -(\Delta E_0 + \Delta E_{\text{therm}} + \Delta(PV)) \quad 27$$

Otro parámetro importante que permite definir la reactividad química de una especie son los índices de Fukui; esta medida fue definida en los años 80 por Yang y Parr [92] como la derivada parcial de la densidad electrónica con respecto al número total de electrones en el potencial externo constante.

$$f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_v \quad 28$$

La función de Fukui describe los cambios de la densidad electrónica del sistema con respecto al número global de electrones, esto se ve reflejado en el carácter de una molécula para aceptar o donar electrones de otro sistema. Para un sistema molecular, la derivada de la ecuación 28 es discontinua con respecto al número de electrones. Debido a eso Parr y Yang [92] asociaron diversos significados físicos a las derivadas izquierda, derecha, y central, correspondiendo a un índice de reactividad para ataques nucleofílicos ($f^+(\vec{r})$), electrofílicos ($f^-(\vec{r})$), y ataques de radical ($f^0(\vec{r})$) del sistema, respectivamente. Aplicando una diferencia finita a la ecuación 28, estas tres funciones aproximadas de Fukui se pueden escribir como

$$f^+(\vec{r}) = \rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_N(\vec{r}) \quad 29$$

$$f^-(\vec{r}) = \rho_N(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r}) \quad 30$$

$$f^0(\vec{r}) = \frac{1}{2} [\rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r})] \quad 31$$

donde, $\rho_N(\vec{r})$ y $\rho_{N-1}(\vec{r})$ son las densidades del electrón de los sistemas con, $N+1$, N y $N-1$ electrones respectivamente. La integración de la función de Fukui sobre todo el espacio es igual a un electrón. Los índices de Fukui se pueden determinar por la simplificación propuesta por Yang y colaboradores [92], en términos de la carga atómica, suponiendo que en la cercanía de un átomo “A”, la ρ puede ser aproximada a partir del análisis de población. Entonces, el índice de Fukui condensado sobre un átomo “A” es:

$$\begin{aligned}
 f_A^+ &= q_A(N+1) - q_A(N) && \text{en ataques nucleofílico} \\
 f_A^- &= q_A(N) - q_A(N-1) && \text{en un ataque electrofílico} \\
 f_A^0 &= \frac{1}{2}[q_A(N+1) - q_A(N-1)] && \text{en radicales libres}
 \end{aligned}$$

Otra forma de analizar la reactividad química de una especie es mediante el análisis de población electrónica; existen diferentes tipos de análisis entre ellos están las cargas de Hirshfeld [93] análisis de población de Mulliken [94] y NBO [95]. Estos son discutidos a continuación de forma breve, ya que son empleados en la discusión de resultados.

2.6 Análisis de cargas atómicas

2.6.1 Poblaciones de Mulliken

Dado que las densidades electrónicas y los órdenes de enlace calculados son útiles para relacionar la teoría con propiedades moleculares observables como distancias de enlace y acoplamientos de resonancia de espín electrónica, se han propuesto diferentes métodos para relacionar la distribución electrónica a propiedades observables.

Entre ellos, el método de Mulliken [94], quien consideró un orbital molecular real y uno normalizado; la función cuadrada del orbital molecular da información acerca de la distribución electrónica, por lo que sugirió que un electrón en el orbital molecular contribuiría con la población electrónica neta del orbital atómico y si el orbital molecular contuviera dos electrones, estas poblaciones se incrementarían al doble.

La suma de poblaciones de orbital atómico netas y poblaciones de traslape debe ser igual al número total de electrones en el sistema, y son indicadores útiles en la localización de carga electrónica en la molécula y de su naturaleza de enlace o de antienlace.

2.6.2 Orbital natural de enlace (NBO)

El análisis de población electrónica desarrollado por Reed y Weinhold [95] se basa en un método para transformar una función de onda dada en una forma localizada que corresponde a los elementos tradicionales de la descripción de las estructuras de Lewis empleadas en química, es decir, funciones de un centro como los pares solitarios, funciones de dos centros como los enlaces.

Estas funciones localizadas son los orbitales naturales atómicos, los cuales se obtienen a partir de la matriz de densidad reducida de primer orden como funciones propias de bloques locales dentro de ésta. Los correspondientes valores propios vienen a ser los números de ocupación cuyos valores se encuentran entre 0 y 2. Para que esta ocupación corresponda con el número de electrones, estos orbitales se ortogonalizan.

A partir de los orbitales naturales atómicos pueden obtenerse otros conjuntos como los orbitales naturales híbridos, los orbitales naturales de enlace así como los orbitales naturales moleculares localizados. Con ellos pueden realizarse

diferentes análisis para asignar cargas parciales, órdenes y tipos de enlace en términos de unidades de enlace localizados por pares electrónicos.

2.6.3 Cargas de Hirshfeld

Las cargas de Hirshfeld [93] proporcionan una partición clara de la densidad del electrón, ya que están descritas en función de la deformación de la densidad electrónica, esto es, la diferencia entre la densidad de carga de la molécula y la densidad de carga atómica sin relajar.

Para descripciones cuantitativas de las distribuciones de cargas en moléculas o sólidos es conveniente dividir un sistema en fragmentos atómicos bien definidos. En general una elección natural es compartir la densidad de carga en cada punto entre los átomos, en proporción a las densidades de sus átomos libres a las distancias correspondientes de los núcleos, esto es debido a que la distribución de los átomos está en relación con la proximidad de cada una de las densidades del átomo vecino. Esto permite el cálculo del potencial electrostático externo y la interacción energética entre las moléculas o entre partes de la misma molécula.

2.7 Aromaticidad

La aromaticidad puede medirse en diversas formas; dentro de las propuestas más recientes se tiene al Desplazamiento Químico Independiente del Núcleo (NICS) [5] que es el cálculo de una carga de prueba localizada a 1 \AA del punto crítico del anillo, mediante un átomo fantasma denotado bq del cual se obtiene el valor de la isotropía y la anisotropía del compuesto.

Otro descriptor relacionado a la aromaticidad es el Modelo de Aromaticidad del Oscilador Armónico (HOMA); se obtiene de la suma de las contribuciones de todos

los enlaces en el anillo y oscila entre cero uno, siendo cero para moléculas no aromáticas y uno para moléculas aromáticas [97], esto se ha determinado mediante la ecuación 32.

$$HOMA = 1 - \sum_i (\alpha_{i,j} / N) (R_{Ref} - R_{i,j})^2$$

32

donde:

N = Número total de átomos considerados

α y R = Constantes para cada tipo de átomo

CAPÍTULO III

VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA

Como primer paso se validó la metodología mediante una optimización total en fase gas de las moléculas de pirrol, furano, tiofeno y selenofeno, utilizando como estrategia la Escalera de Jacob [6]. Los funcionales seleccionados son VWN, PBE y TPSS, con las funciones de base; 6-31G, 6-31G*, 6-31G**, 6-311G*, 6-311G**, 6-311+G*, 6-311++G** y 6-311G (3df,3pd) utilizando el programa GAUSSIAN 09. Esta estrategia permite seleccionar el funcional y la base apropiada para la descripción de estos sistemas, ya que se realiza una comparación con datos experimentales tomados de la literatura [97-118].

3.1 Propiedades estructurales de las moléculas aisladas con PBE/PBE/6-311++G**

Los parámetros geométricos de las moléculas orgánicas aisladas (pirrol, furano, tiofeno y selenofeno) utilizando el funcional de intercambio y correlación PBE/PBE, correspondiente al segundo peldaño en la Escalera de Jacob y la base orbital 6-311++G** sugieren un grupo de simetría puntual C_{2v} , por lo que algunas distancias y ángulos de enlace se omiten por simetría, así mismo para estos compuestos cíclicos de 5 miembros se mantiene el mismo número de carbonos y se varía el átomo donador N, O, S y Se para pirrol, furano, tiofeno y selenofeno respectivamente, (Figura 1 y Tabla 1). En la Tabla 1 se muestran las distancias calculadas con los funcionales VWN, PBE/PBE y TPSS todas con la base orbital 6-311++G**.

Tabla 1. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y error relativo para las moléculas orgánicas con diferentes niveles de teoría y la base orbital 6-311++G**

| LSDA/6-311++G** | | | | | | | | | | | | |
|---|--------------|-----------|-------|--------------|-----------|-------|--------------|-----------|-------|--------------|-----------|-------|
| ATOMOS | PIRROL | | | FURANO | | | TIOFENO | | | SELENOFENO | | |
| | EXPERIMENTAL | CALCULADA | ERROR | EXPERIMENTAL | CALCULADA | ERROR | EXPERIMENTAL | CALCULADA | ERROR | EXPERIMENTAL | CALCULADA | ERROR |
| C ₁ -C ₂ | 1.38 | 1.37 | 0.01 | 1.36 | 1.36 | 0.00 | 1.37 | 1.38 | 0.01 | 1.37 | 1.36 | 0.01 |
| C ₂ -C ₃ | 1.43 | 1.41 | 0.02 | 1.43 | 1.42 | 0.01 | 1.43 | 1.43 | 0.00 | 1.42 | 1.42 | 0.00 |
| C ₁ -X | 1.37 | 1.36 | 0.01 | 1.36 | 1.35 | 0.01 | 1.71 | 1.73 | 0.02 | 1.86 | 1.85 | 0.01 |
| ∠C ₁ -C ₂ -C ₃ | 107.4 | 107.42 | 0.02 | 106.9 | 106.08 | 0.82 | 112.5 | 112.68 | 0.18 | 114.92 | 114.81 | 0.11 |
| ∠X-C ₁ -C ₂ | 107.4 | 107.52 | 0.12 | 110.7 | 110.29 | 0.41 | 111.5 | 111.47 | 0.03 | 111.2 | 111.38 | 0.18 |
| ∠C ₁ -X-C ₄ | 109.8 | 110.12 | 0.32 | 106.5 | 107.25 | 0.75 | 92.2 | 91.71 | 0.49 | 87.72 | 87.23 | 0.49 |

| PBEPBE/6-311++G** | | | | | | | | | | | | |
|---|--------------|-----------|-------|--------------|-----------|-------|--------------|-----------|-------|--------------|-----------|-------|
| ATOMOS | PIRROL | | | FURANO | | | TIOFENO | | | SELENOFENO | | |
| | EXPERIMENTAL | CALCULADA | ERROR | EXPERIMENTAL | CALCULADA | ERROR | EXPERIMENTAL | CALCULADA | ERROR | EXPERIMENTAL | CALCULADA | ERROR |
| C ₁ -C ₂ | 1.38 | 1.38 | 0.00 | 1.36 | 1.37 | 0.01 | 1.37 | 1.38 | 0.01 | 1.37 | 1.37 | 0.00 |
| C ₂ -C ₃ | 1.43 | 1.43 | 0.00 | 1.43 | 1.44 | 0.01 | 1.43 | 1.43 | 0.00 | 1.42 | 1.43 | 0.01 |
| C ₁ -X | 1.37 | 1.38 | 0.01 | 1.36 | 1.37 | 0.01 | 1.71 | 1.73 | 0.02 | 1.86 | 1.87 | 0.01 |
| ∠C ₁ -C ₂ -C ₃ | 107.4 | 107.47 | 0.07 | 106.9 | 106.18 | 0.72 | 112.5 | 112.67 | 0.01 | 114.92 | 114.93 | 0.01 |
| ∠X-C ₁ -C ₂ | 107.4 | 107.52 | 0.12 | 110.7 | 110.45 | 0.25 | 111.5 | 111.46 | 0.00 | 111.2 | 111.4 | 0.20 |
| ∠C ₁ -X-C ₄ | 109.8 | 109.99 | 0.19 | 106.5 | 106.71 | 0.21 | 92.2 | 91.71 | 0.02 | 87.72 | 87.24 | 0.48 |

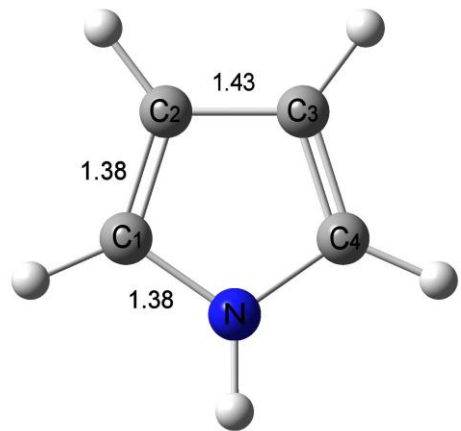
| TPSS/6-311++G** | | | | | | | | | | | | |
|---|--------------|-----------|-------|--------------|-----------|-------|--------------|-----------|-------|--------------|-----------|-------|
| ATOMOS | PIRROL | | | FURANO | | | TIOFENO | | | SELENOFENO | | |
| | EXPERIMENTAL | CALCULADA | ERROR | EXPERIMENTAL | CALCULADA | ERROR | EXPERIMENTAL | CALCULADA | ERROR | EXPERIMENTAL | CALCULADA | ERROR |
| C ₁ -C ₂ | 1.38 | 1.38 | 0.00 | 1.36 | 1.36 | 0.00 | 1.37 | 1.37 | 0.00 | 1.37 | 1.36 | 0.01 |
| C ₂ -C ₃ | 1.43 | 1.42 | 0.01 | 1.43 | 1.44 | 0.01 | 1.43 | 1.42 | 0.01 | 1.42 | 1.43 | 0.01 |
| C ₁ -X | 1.37 | 1.38 | 0.01 | 1.36 | 1.37 | 0.00 | 1.71 | 1.71 | 0.00 | 1.86 | 1.87 | 0.01 |
| ∠C ₁ -C ₂ -C ₃ | 107.4 | 107.47 | 0.07 | 106.9 | 106.14 | 0.14 | 112.5 | 112.64 | 0.07 | 114.92 | 114.85 | 0.07 |
| ∠X-C ₁ -C ₂ | 107.4 | 107.58 | 0.18 | 110.7 | 110.49 | 0.08 | 111.5 | 111.42 | 0.32 | 111.2 | 111.52 | 0.32 |
| ∠C ₁ -X-C ₄ | 109.8 | 109.90 | 0.10 | 106.5 | 106.76 | 1.13 | 92.2 | 91.57 | 0.45 | 87.72 | 87.27 | 0.45 |

En la tabla 1 se distingue que las distancias y ángulos calculados son similares a los datos reportados experimentalmente con los tres funcionales seleccionados, pero del análisis del error promedio para los cuatro heterociclos, se distinguen algunas diferencias, por ejemplo, el funcional VWN es el que presentó la mayor desviación respecto de los datos experimentales, con un valor de 0.01, PBEPBE 0.008 y TPSS de 0.008, respecto de los ángulos de enlace el error promedio es de 0.33 con VWN, 0.25 para PBEPBE y TPSS en 0.27.

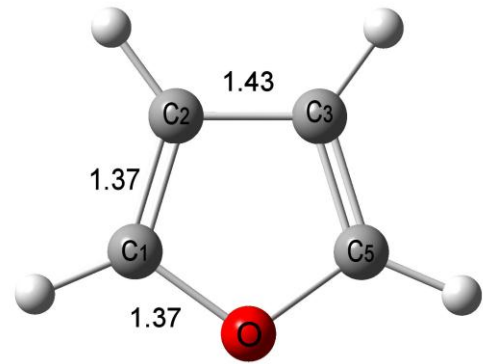
Los mejores resultados se obtienen con el funcional PBEPBE, por ejemplo; la diferencia de error fue de 0 a 0.01 Å, para los átomos C1-C2, C2-C3 y C1-X (X= N, O, Se) y la distancia de enlace C1-S presentó una desviación de 0.02 Å. De manera similar, los ángulos de enlace calculados tienen valores muy cercanos al experimento, esto es, una variación de 0.01 a 0.72 grados para el ángulo C1-C2-C3, para el ángulo C2-C1-X (X= N, O, S y Se) varía de 0.04 a 0.25 grados y el ángulo C1-X-C4 oscila de 0.21 a 0.49 grados.

Estos parámetros geométricos son similares a los valores reportados experimentalmente y, en comparación con trabajos previos en los que se ha utilizado otra metodología, nuestros resultados mejoran el margen de error de lo que se ha reportado en la literatura [95-114].

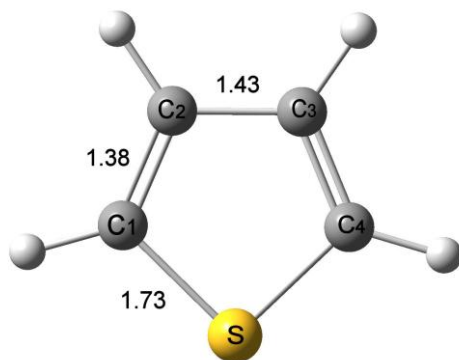
En la figura 1 se observan las geometrías optimizadas de los cuatro heterociclos, con el funcional seleccionado PBEPBE y la base 6-311++G**.



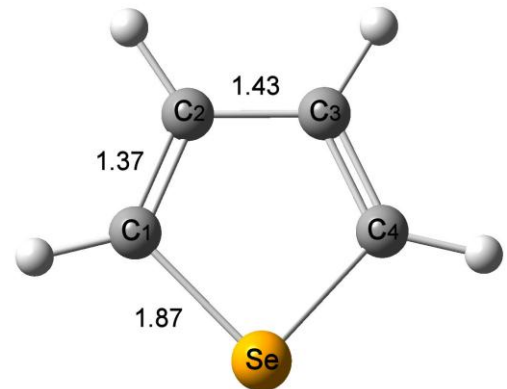
Pirrol



Furano



Tiofeno



Selenofeno

Figura 1. Geometrías optimizadas de las moléculas orgánicas para pirrol, furano, tiofeno y selenofeno

3.2 Propiedades Electrónicas y Reactividad Química de las moléculas aisladas

La población electrónica de las moléculas se calculó a través del análisis de Mulliken, Hirshfeld y NBO; los resultados se presentan en la tabla 2, en la cual se observa del análisis de cargas que los valores difieren en función de la metodología, siendo las cargas de Mulliken las que presentan mayor discrepancia.

En el caso particular del furano se observan diferencias en los átomos de carbono C1 (equivalente a C4 por simetría); poseen carga negativa con un valor de -0.0035 , mientras que con Hirshfeld y NBO las cargas son positivas en 0.004 y 0.094 respectivamente, el átomo de oxígeno difiere en 0.011 con Mulliken y -0.072 y -0.427 al determinar el valor con Hirshfeld y NBO. Para el tiofeno el comportamiento es similar ya que para C1 y su equivalente C4 el valor es de 0.032 y varía en -0.069 y -0.407 , mientras que el átomo de azufre difiere en un valor de -0.278 respecto de 0.032 y 0.423 .

Del análisis de población de Hirshfeld se observa que el carbono C2 (equivalente por simetría a C3) posee carga negativa con un valor promedio de -0.074 y los átomos de N (Pirrol) y O (Furano) mostraron densidades de carga de -0.040 y -0.072 , respectivamente, indicando que estos átomos podrían exhibir un carácter nucleofílico durante la interacción con la superficie metálica; del cálculo con NBO, se obtienen también valores negativos pero de magnitud diferente en -0.517 nitrógeno y -0.427 para oxígeno.

Tabla 2. Cargas determinadas por Mulliken, Hirshfeld y NBO en fase gas con PBEPBE/6-311++G**

| ATOMOS / MOLECULAS | MÜLLIKEN | | | | HIRSHFELD | | | | NBO | | | |
|-----------------------|----------|--------|--------|--------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | A | B | C | D | A | B | C | D | A | B | C | D |
| C ₁ | -0.320 | -0.305 | 0.032 | -0.305 | -0.045 | 0.004 | -0.069 | -0.082 | -0.074 | 0.094 | -0.407 | -0.445 |
| C ₂ | -0.135 | -0.066 | -0.337 | -0.128 | -0.098 | -0.084 | -0.061 | -0.053 | -0.302 | -0.315 | -0.267 | -0.273 |
| C ₃ | -0.135 | -0.066 | -0.337 | -0.128 | -0.098 | -0.084 | -0.061 | -0.053 | -0.302 | -0.315 | -0.267 | -0.273 |
| C ₄ | -0.320 | -0.305 | 0.032 | -0.305 | -0.045 | 0.004 | -0.069 | -0.082 | -0.074 | 0.094 | -0.407 | -0.445 |
| H ₁ | 0.160 | 0.188 | 0.275 | 0.222 | 0.047 | 0.060 | 0.061 | 0.065 | 0.210 | 0.204 | 0.235 | 0.231 |
| H ₂ | 0.174 | 0.177 | 0.169 | 0.182 | 0.044 | 0.055 | 0.053 | 0.053 | 0.222 | 0.231 | 0.228 | 0.227 |
| H ₃ | 0.174 | 0.177 | 0.169 | 0.182 | 0.044 | 0.055 | 0.053 | 0.053 | 0.222 | 0.231 | 0.228 | 0.227 |
| H ₄ | 0.160 | 0.188 | 0.275 | 0.222 | 0.047 | 0.060 | 0.061 | 0.065 | 0.210 | 0.204 | 0.235 | 0.231 |
| H ₅ | 0.295 | - | - | - | 0.145 | - | - | - | 0.404 | - | - | - |
| N | -0.051 | - | - | - | -0.040 | - | - | - | -0.517 | - | - | - |
| O | - | 0.011 | - | - | - | -0.072 | - | - | - | -0.427 | - | - |
| S | - | - | -0.278 | - | - | - | 0.032 | - | - | - | 0.423 | - |
| Se | - | - | - | 0.059 | - | - | - | 0.033 | - | - | - | 0.519 |

A=PIRROL B=FURANO C=TIOFENO D=SELENOFENO

Para localizar los sitios reactivos (nucleófilos/electrófilos) en las estructuras moleculares se realizó el cálculo de la función de Fukui normalizada, esto es el cálculo del catión y anión de manera adiabática; los resultados del análisis se muestran en la tabla 3 [109], [$f^+(r) \approx \rho_{\text{LUMO}}(r)$ y $f^-(r) \approx \rho_{\text{HOMO}}(r)$]; la función relevante para este estudio es f^- , ya que está relacionada con la capacidad de donar carga, en la tabla 3 se puede observar que los valores más altos de la función Fukui corresponde a los átomos de carbono los cuales se localizan en la región de los enlaces dobles por lo que serían más susceptibles a interaccionar con el metal.

Tabla 3. Función Fukui normalizada [$f^-(r)$] para pirrol, furano, tiofeno, selenofeno

| ATOMOS | $f^-(r)$ | | | |
|----------------|----------|--------|---------|------------|
| | Pirrol | Furano | Tiofeno | Selenofeno |
| C ₁ | 0.3846 | 0.3715 | 0.3852 | 0.3719 |
| C ₂ | 0.1139 | 0.1274 | 0.1106 | 0.1227 |
| H ₁ | 0.0006 | 0.0006 | 0.0005 | 0.0006 |
| H ₂ | 0.0002 | 0.0002 | 0.0002 | 0.0002 |
| N | 0.0014 | | | |
| O | | 0.0006 | | |
| S | | | 0.0076 | |
| Se | | | | 0.0092 |

En la tabla 4, se muestran propiedades electrónicas tales como la energía del gap ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), la dureza ($\eta = \Delta E/2$) y blandura ($\sigma = 1/\eta$). En esta tabla se observa que el furano es el de mayor dureza con un valor de 2.37 eV. Además, esta molécula tiene el valor más grande del gap, lo que significa que tiene una polarizabilidad menor con respecto a las otras moléculas sugiriendo una reactividad menor frente a la superficie metálica de acuerdo a la teoría de Pearson.

Tabla 4. Energía de los orbitales moleculares E_{LUMO} , E_{HOMO} , $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, dureza ($\eta = \Delta E / 2$) y blandura ($\sigma = 1 / \eta$) para las moléculas orgánicas, los valores están reportados en eV.

| MOLÉCULAS | E_{LUMO} | E_{HOMO} | $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ | $\eta = \Delta E / 2$ | $\sigma = 1 / \eta$ |
|------------|------------|------------|----------------------------------|-----------------------|---------------------|
| Pirrol | -0.60 | -5.12 | 4.52 | 2.26 | 0.44 |
| Furano | -0.91 | -5.67 | 4.75 | 2.37 | 0.42 |
| Tiofeno | -1.40 | -5.85 | 4.45 | 2.22 | 0.44 |
| Selenofeno | -1.55 | -5.83 | 4.27 | 2.13 | 0.46 |

Los orbitales moleculares LUMO, HOMO y HOMO-1 se muestran en la figura 2 para las moléculas en estudio; el orbital LUMO del pirrol, furano, tiofeno y selenofeno se localiza preferentemente sobre todo el sistema. La diferencia de energía calculada entre LUMO y HOMO en promedio para todos los sistemas está alrededor de 4.5 eV.

Los orbitales HOMO y HOMO-1 correspondientes a orbitales moleculares del tipo π se localizan sobre los átomos de carbono. Además, la diferencia de energía entre HOMO y HOMO-1 en todos los sistemas es pequeña; tiofeno en 0.44 eV, pirrol 0.75 eV, furano 1.22 eV y selenofeno en 1.24 eV, por lo que cabría esperar un efecto cooperativo de ambos orbitales en la interacción metal-ligante, al ser tan cercanas las energías.

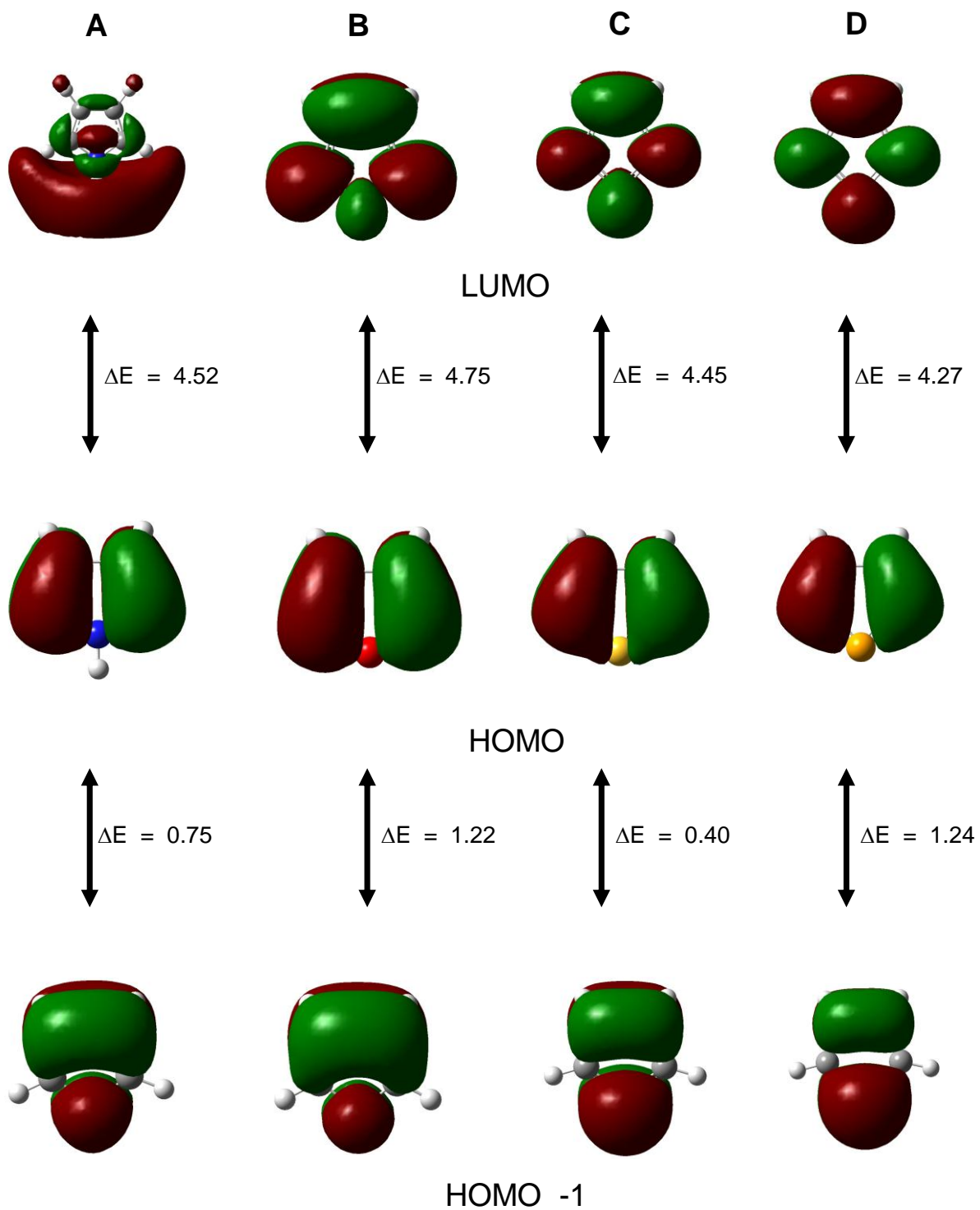


Figura 2. Orbitales moleculares LUMO, HOMO y HOMO-1 para pirrol (A), furano (B), tiofeno (C) y selenofeno(D), ΔE está calculado en eV.

Para tener un análisis más puntual de la reactividad química de estas moléculas se llevó a cabo el mapeo del potencial electrostático, (ver figura 3), en este mapeo se puede observar un centro rojo en cada una de las moléculas, que es indicativo de un sitio rico en electrones, exhibiendo una densidad electrónica localizada en los carbonos del anillo del heterociclo, siendo más pronunciada en el anillo de selenofeno, sugiriendo una reactividad mayor de este heterociclo con respecto a los sistemas restantes.

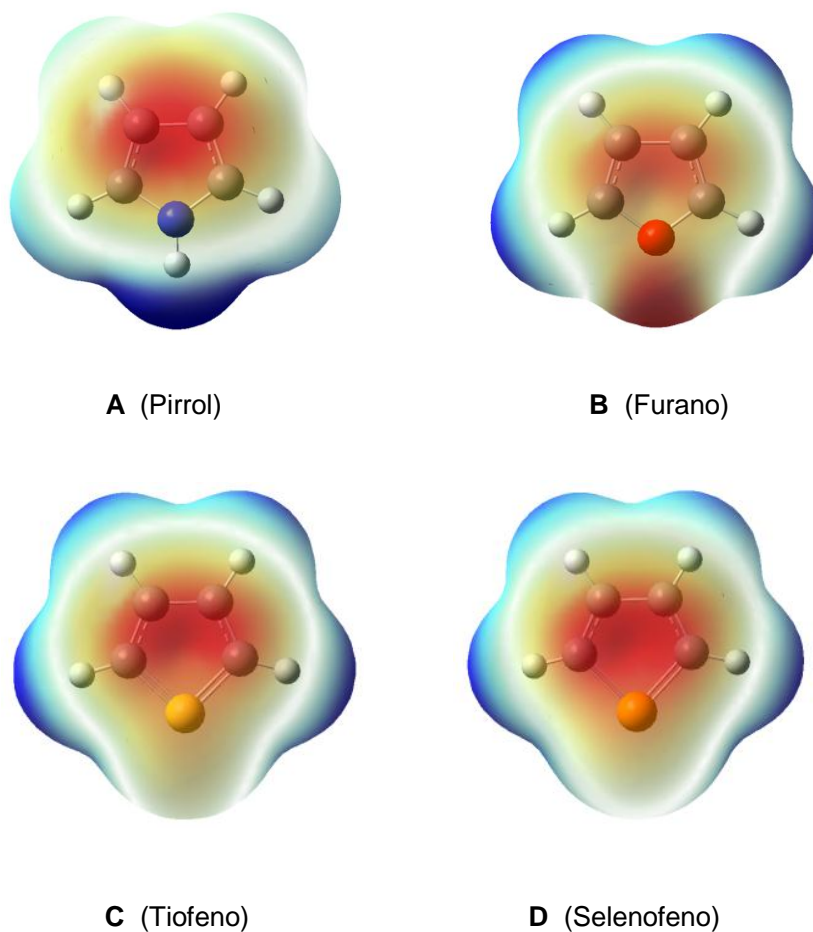


Figura 3. Mapeo del potencial electrostático para las moléculas pirrol, furano, tiofeno y selenofeno con un valor de isosuperficie de densidad de $0.0004 \text{ ua}/\text{A}^3$. El contorno rojo indica los sitios con mayor densidad de carga, mientras que los sitios azules corresponden a sitios deficientes de electrones.

Se realizó el cálculo de la segunda derivada y se obtuvieron los espectros de infrarrojo (IR) utilizando PBEPBE/6-311++G**.

El análisis de frecuencias se llevó a cabo sin factor de escalamiento, a fin de obtener el valor teórico más cercano al experimental sin ajustes [110-114] y se obtuvo el error porcentual referido al valor experimental para las cuatro moléculas.

En la tabla 5, se muestran, los valores experimentales, los teóricos, el error porcentual y los modos de vibración del pirrol, el cual en la mayoría de las señales tiene un valor cercano al reportado experimentalmente [108], las señales más intensas se observan en el espectro en la figura 4A.

Las señales características de este compuesto con intensidad alta son las frecuencias de 466, 692 y 1009 cm^{-1} , la primera corresponde a una señal de flexión fuera del plano para los enlaces C-N-C y N-H, la segunda a una deformación fuera del plano del anillo y la tercera corresponde a la flexión en el plano del anillo del heterociclo.

En 849 cm^{-1} con una intensidad muy débil se ubica la señal correspondiente al estiramiento del enlace C-N-C, al igual que en 1525 cm^{-1} existe otra señal débil, la cual corresponde a un estiramiento del anillo del heterociclo relacionada con los enlaces dobles de el enlace C=C. Finalmente la señal de 3593 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace N-H.

Tabla 5. Tabla de frecuencias (cm^{-1}) para la molécula de pirrol en fase gas

| No. | Experimental | Calculada | Error % | Asignación | C _{2v} |
|-----|--------------|-----------|---------|--|-----------------|
| 1 | 474 | 466.29 | 1.62 | $\gamma_{(\text{NH})} + \gamma_{(\text{CNC})}$ | B ₂ |
| 2 | 602 | 608.95 | 1.46 | γ_{R} | A ₂ |
| 3 | 626 | 620.99 | 0.80 | γ_{R} | B ₂ |
| 4 | 712 | 647.21 | 9.09 | $\gamma_{(\text{CH})} + \gamma_{\text{R}}$ | A ₂ |
| 5 | 720 | 692.86 | 3.76 | $\gamma_{(\text{CH})}$ | B ₂ |
| 6 | 826 | 786.00 | 4.84 | $\gamma_{(\text{CH})}$ | B ₂ |
| 7 | 863 | 840.00 | 2.66 | $\gamma_{(\text{CH})}$ | A ₂ |
| 8 | 868 | 849.16 | 2.17 | $\nu_{(\text{CNC})}$ | B ₁ |
| 9 | 880 | 871.49 | 0.96 | $\nu_{(\text{CNC})}$ | A ₁ |
| 10 | 1018 | 1009.54 | 0.83 | δ_{R} | A ₁ |
| 11 | 1049 | 1036.09 | 1.23 | $\delta_{(\text{CH})} + \delta_{\text{R}}$ | B ₁ |
| 12 | 1074 | 1068.50 | 0.51 | δ_{R} | A ₁ |
| 13 | 1134 | 1131.24 | 0.24 | $\delta_{(\text{NH})} + \delta_{(\text{CH})}$ | B ₁ |
| 14 | 1148 | 1149.19 | 0.10 | δ_{R} | A ₁ |
| 15 | 1287 | 1260.23 | 2.08 | $\delta_{(\text{CH})}$ | B ₁ |
| 16 | 1391 | 1386.28 | 0.34 | $\delta_{(\text{CH})}$ | A ₁ |
| 17 | 1424 | 1416.52 | 0.52 | δ_{R} | B ₁ |
| 18 | 1470 | 1454.93 | 1.02 | ν_{R} | A ₁ |
| 19 | 1521 | 1525.42 | 0.28 | ν_{R} | B ₁ |
| 20 | 3116 | 3170.00 | 1.70 | $\nu_{(\text{CH})}$ | B ₁ |
| 21 | 3125 | 3181.54 | 1.77 | $\nu_{(\text{CH})}$ | A ₁ |
| 22 | 3140 | 3196.73 | 1.77 | $\nu_{(\text{CH})}$ | B ₁ |
| 23 | 3148 | 3202.57 | 1.70 | $\nu_{(\text{CH})}$ | A ₁ |
| 24 | 3527 | 3593.57 | 1.85 | $\nu_{(\text{NH})}$ | A ₁ |

ν , estiramiento; δ , deformación en el plano; γ , deformación fuera del plano

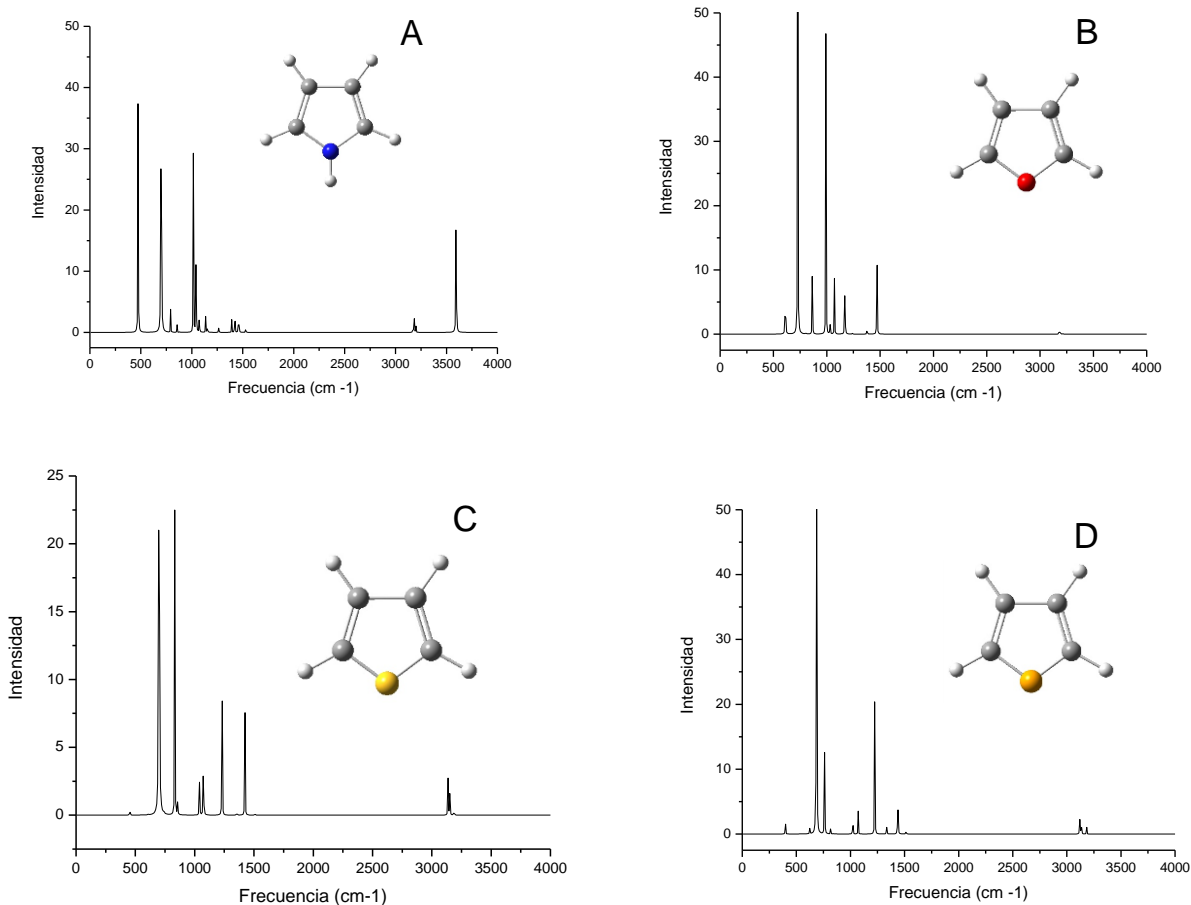


Figura 4. Espectros vibracionales para pirrol (A), furano (B), tiofeno (C) y selenofeno (D), en el eje de las abscisas se gráfica la frecuencia en cm^{-1} y en las ordenadas las intensidades correspondientes.

Para la molécula de furano (tabla 6, figura 4B) el porcentaje de error oscila entre 0 y 6% con respecto del valor experimental [109]; se distinguen dos señales en 721 y 986 cm^{-1} ambas con intensidad alta la primera corresponde a una flexión fuera del plano para el enlace C-H y la segunda al estiramiento del enlace C-O-C, por otra parte con intensidad muy débil existen señales en 1465 y 1541 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del anillo del heterociclo y otra en 3178 cm^{-1} del estiramiento del enlace C-H.

Tabla 6. Tabla de frecuencias (cm^{-1}) para la molécula de furano en fase gas

| No. | Experimental | Calculada | Error % | Asignación | C2v |
|-----|--------------|-----------|---------|------------------------|-----|
| 1 | 603 | 589.60 | 0.00 | γ_R | B2 |
| 2 | 613 | 605.10 | 1.29 | γ_R | A2 |
| 3 | 728 | 686.59 | 5.68 | $\gamma_{(\text{CH})}$ | A2 |
| 4 | 745 | 721.22 | 3.19 | $\gamma_{(\text{CH})}$ | B2 |
| 5 | 838 | 797.80 | 4.79 | $\gamma_{(\text{CH})}$ | B2 |
| 6 | 863 | 831.55 | 3.64 | $\gamma_{(\text{CH})}$ | A2 |
| 7 | 871 | 858.61 | 1.42 | δ_R | B1 |
| 8 | 873 | 862.51 | 1.20 | δ_R | A1 |
| 9 | 995 | 986.09 | 0.89 | $\nu_{(\text{COC})}$ | A1 |
| 10 | 1040 | 1024.24 | 1.51 | $\nu_{(\text{COC})}$ | B1 |
| 11 | 1066 | 1066.61 | 0.05 | $\delta_{(\text{CH})}$ | A1 |
| 12 | 1140 | 1131.42 | 0.75 | $\delta_{(\text{CH})}$ | A1 |
| 13 | 1180 | 1164.48 | 1.31 | $\delta_{(\text{CH})}$ | B1 |
| 14 | 1267 | 1234.63 | 2.55 | $\delta_{(\text{CH})}$ | B1 |
| 15 | 1384 | 1373.41 | 0.76 | $\delta_{(\text{CH})}$ | A1 |
| 16 | 1491 | 1465.65 | 1.70 | ν_R | A1 |
| 17 | 1556 | 1541.74 | 0.91 | ν_R | B1 |
| 18 | 3129 | 3178.60 | 1.58 | $\nu_{(\text{CH})}$ | B1 |
| 19 | 3140 | 3189.64 | 1.56 | $\nu_{(\text{CH})}$ | A1 |
| 20 | 3161 | 3211.92 | 1.58 | $\nu_{(\text{CH})}$ | B1 |
| 21 | 3167 | 3218.32 | 1.59 | $\nu_{(\text{CH})}$ | A1 |

ν , estiramiento; δ , deformación en el plano; γ , deformación fuera del plano

Para el tiofeno (tabla 7, figura 4C) el porcentaje de error calculado oscila entre 0 y 4% respecto del valor experimental [95,96,104]; presenta 2 señales intensas en 692 y 835 cm^{-1} , la primera es característica de la flexión fuera del plano C-H y la segunda es propia del estiramiento C-S-C. Las señales de intensidad media a baja corresponden a flexiones en el plano del anillo aromático C-H aparecen en 1035, 1069 y 1225 cm^{-1} .

Existen señales con intensidad débil en 1418 y 1503 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del anillo del heterociclo, así como en 3135 y 3148 cm^{-1} propias de estiramientos simétricos y asimétricos del enlace C-H.

Tabla 7. Tabla de frecuencias (cm^{-1}) para la molécula de tiofeno en fase gas

| No. | Experimental | Calculada | Error % | Asignación | C _{2v} |
|-----|--------------|-----------|---------|------------------------|-----------------|
| 1 | 452 | 445.93 | 1.34 | γ_R | B ₂ |
| 2 | 564 | 552.54 | 2.03 | γ_R | A ₂ |
| 3 | 609 | 599.36 | 1.58 | δ_R | A ₁ |
| 4 | 684 | 651.75 | 4.71 | γ_R | A ₂ |
| 5 | 712 | 692.98 | 2.67 | $\gamma_{(\text{CH})}$ | B ₂ |
| 6 | 754 | 733.78 | 2.68 | δ_R | B ₁ |
| 7 | 840 | 825.89 | 1.68 | $\gamma_{(\text{CH})}$ | A ₁ |
| 8 | 866 | 835.18 | 3.56 | $\nu_{(\text{CSC})}$ | B ₂ |
| 9 | 873 | 851.12 | 2.50 | $\nu_{(\text{CSC})}$ | B ₁ |
| 10 | 900 | 870.80 | 3.24 | $\gamma_{(\text{CH})}$ | A ₂ |
| 11 | 1036 | 1035.36 | 0.06 | $\delta_{(\text{CH})}$ | A ₁ |
| 12 | 1082 | 1067.67 | 1.32 | $\delta_{(\text{CH})}$ | A ₁ |
| 13 | 1085 | 1069.38 | 1.44 | $\delta_{(\text{CH})}$ | B ₁ |
| 14 | 1256 | 1225.57 | 2.43 | $\delta_{(\text{CH})}$ | B ₁ |
| 15 | 1360 | 1350.49 | 0.69 | ν_R | A ₁ |
| 16 | 1410 | 1418.42 | 0.59 | ν_R | A ₁ |
| 17 | 1510 | 1503.37 | 0.46 | ν_R | B ₁ |
| 18 | 3087 | 3135.04 | 1.55 | $\nu_{(\text{CH})}$ | B ₁ |
| 19 | 3097 | 3148.78 | 1.64 | $\nu_{(\text{CH})}$ | A ₁ |
| 20 | 3125 | 3183.21 | 1.82 | $\nu_{(\text{CH})}$ | B ₁ |
| 21 | 3126 | 3185.89 | 1.87 | $\nu_{(\text{CH})}$ | A ₁ |

ν , estiramiento; δ , deformación en el plano; γ , deformación fuera del plano

Para el selenofeno (tabla 8, figura 4D) el error porcentual respecto del experimental [95,96,104], oscila entre 0 y 4 %. Las señales características de este compuesto con intensidad fuerte son del enlace C-H correspondiente a una flexión fuera del plano en 679 cm^{-1} . Las que exhiben intensidad media se ubican en 754 y

1218 cm^{-1} , la primera corresponde al estiramiento C-Se-C y la segunda es una deformación en el plano del enlace C-H.

Existen señales débiles en 1432 y 1509 cm^{-1} las cuales son propias del estiramiento del anillo y en 3117, 3131, 3179 y 3182 cm^{-1} corresponden a estiramientos simétricos y asimétricos del enlace C-H.

Tabla 8. Tabla de frecuencias (cm^{-1}) para la molécula de selenofeno en fase gas

| No. | Experimental | Calculada | Error % | Asignación | C2v |
|-----|--------------|-----------|---------|------------------------|-----|
| 1 | 395 | 391.43 | 0.90 | γ_R | B2 |
| 2 | 457 | 450.82 | 1.35 | δ_R | A1 |
| 3 | 535 | 538.43 | 0.63 | γ_R | A2 |
| 4 | 625 | 616.02 | 1.43 | δ_R | B1 |
| 5 | 686 | 651.97 | 4.06 | $\gamma_{(\text{CH})}$ | A2 |
| 6 | 695 | 679.41 | 2.24 | $\gamma_{(\text{CH})}$ | B2 |
| 7 | 764 | 754.61 | 1.30 | $\nu_{(\text{CSeC})}$ | A1 |
| 8 | 825 | 810.55 | 1.75 | $\nu_{(\text{CSeC})}$ | B1 |
| 9 | 871 | 835.98 | 4.02 | $\gamma_{(\text{CH})}$ | B2 |
| 10 | 915 | 880.25 | 3.79 | $\gamma_{(\text{CH})}$ | A2 |
| 11 | 1015 | 1015.72 | 0.07 | $\delta_{(\text{CH})}$ | A1 |
| 12 | 1079 | 1065.41 | 1.25 | $\delta_{(\text{CH})}$ | B1 |
| 13 | 1080 | 1066.31 | 1.26 | $\delta_{(\text{CH})}$ | A1 |
| 14 | 1248 | 1218.78 | 2.34 | $\delta_{(\text{CH})}$ | B1 |
| 15 | 1348 | 1328.64 | 1.43 | ν_R | A1 |
| 16 | 1423 | 1432.35 | 1.43 | ν_R | A1 |
| 17 | 1514 | 1509.69 | 0.28 | ν_R | B1 |
| 18 | 3052 | 3117.20 | 2.09 | $\nu_{(\text{CH})}$ | B1 |
| 19 | 3084 | 3131.18 | 1.50 | $\nu_{(\text{CH})}$ | A1 |
| 20 | 3100 | 3179.76 | 2.5 | $\nu_{(\text{CH})}$ | B1 |
| 21 | 3120 | 3182.02 | 1.94 | $\nu_{(\text{CH})}$ | A1 |

ν , estiramiento; δ , deformación en el plano; γ , deformación fuera del plano

La frecuencia vibracional se relaciona con la masa de los átomos en las moléculas, en la figura 5 se muestran a detalle las señales del estiramiento C-X-C,

las cuales son furano 986 cm^{-1} , pirrol 849 cm^{-1} , tiofeno 835 cm^{-1} y selenofeno 754 cm^{-1} , por lo que a mayor frecuencia menor masa relativa, de esta conjetura se tiene la premisa que en la inhibición a la corrosión la posible forma en la que se podría coordinar el inhibidor con la superficie metálica podría estar relacionada la estabilidad en la interacción metal-ligante con la masa del ligante.

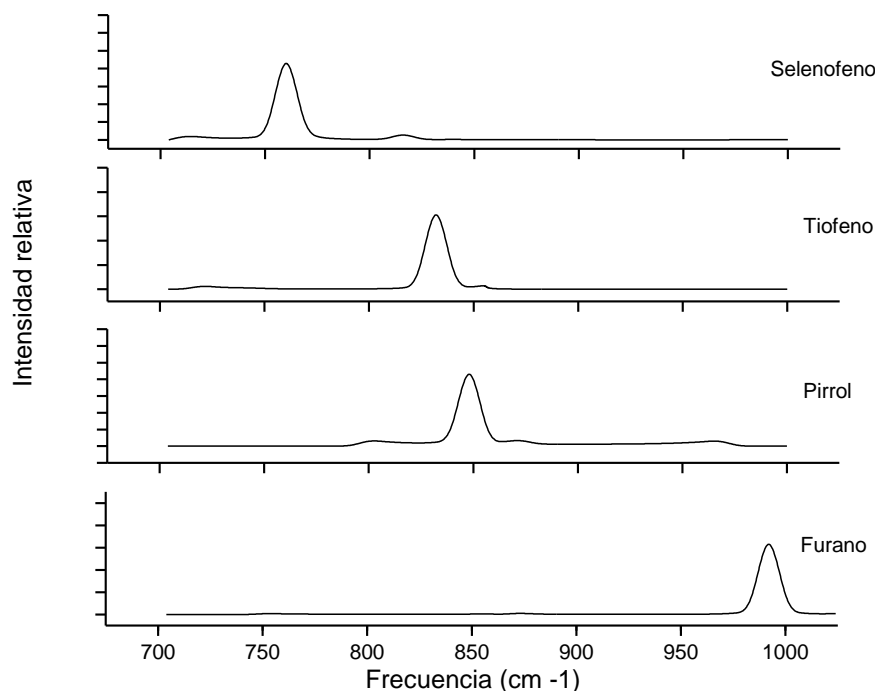


Figura 5. Acercamiento del IR de las señales del estiramiento C-X-C para las moléculas orgánicas.

Se realizó un cálculo “Time Dependent” (TD-DFT) con PBE/PBE/6-311++G** para obtener el espectro de ultravioleta el que permitirá observar las transiciones electrónicas del anillo aromático; en la tabla 9 se observan las bandas de absorción para cada uno de los heterociclos, en la cual se identifica para pirrol, furano, tiofeno y selenofeno, la simetría (S), la energía en eV (E), la longitud de onda en nm (λ) y la intensidad del oscilador (f), en la segunda fila de la tabla se indica en **negrita y cursiva** la absorción máxima, para cada uno de los heterociclos, estas longitudes se muestra a detalle en la tabla 10 y los espectros en la figura 6.

Tabla 9 Cálculo teórico de las bandas de adsorción de pirrol, furano, tiofeno y selenofeno, se reporta E en eV, λ en nm

| PIRROL | | | | FURANO | | | | TIOFENO | | | | SELENOFENO | | | |
|----------------------|-------------|------------|--------------|----------------------|-------------|------------|--------------|----------------------|------------|------------|--------------|----------------------|-------------|------------|--------------|
| S | E | λ | f | S | E | λ | f | S | E | λ | f | S | E | λ | f |
| B ₁ | 5.33 | 233 | 0.024 | B ₁ | 5.85 | 212 | 0.024 | B ₁ | 5.54 | 224 | 0.008 | B ₁ | 5 | 248 | 0.004 |
| B₂ | 5.95 | 208 | 0.173 | B₂ | 5.92 | 209 | 0.166 | A₁ | 5.6 | 221 | 0.105 | A₁ | 5.16 | 240 | 0.098 |
| B ₁ | 6.08 | 204 | 0.025 | B ₁ | 6.64 | 187 | 0.016 | B ₂ | 5.6 | 221 | 0.099 | B ₂ | 5.33 | 233 | 0.067 |
| A ₁ | 7.26 | 171 | 0.025 | B ₂ | 7.11 | 174 | 0.007 | B ₁ | 6.16 | 201 | 0.014 | B ₁ | 5.6 | 221 | 0.002 |
| A ₁ | 7.39 | 168 | 0.24 | B ₁ | 7.24 | 171 | 0.006 | B ₁ | 6.63 | 187 | 0.023 | B ₁ | 6.09 | 204 | 0.015 |
| B ₁ | 7.43 | 167 | 0.017 | A ₁ | 7.81 | 159 | 0.339 | B ₂ | 7.02 | 177 | 0.063 | B ₁ | 6.2 | 200 | 0.041 |
| A ₁ | 7.64 | 162 | 0.126 | A ₁ | 7.99 | 155 | 0.002 | B ₁ | 7.02 | 177 | 0.008 | B ₁ | 6.42 | 193 | 0.004 |
| B ₂ | 7.72 | 161 | 0.095 | B ₂ | 8.24 | 150 | 0.122 | A ₁ | 7.08 | 175 | 0.265 | B ₂ | 6.76 | 183 | 0.055 |
| B ₂ | 7.77 | 160 | 0.113 | B ₁ | 8.27 | 150 | 0.003 | B ₂ | 7.27 | 171 | 0.069 | A ₁ | 6.76 | 183 | 0.144 |
| B ₁ | 8.28 | 150 | 0.005 | A ₁ | 8.29 | 150 | 0.027 | B ₁ | 7.51 | 165 | 0.003 | B ₂ | 6.84 | 181 | 0.042 |
| A ₁ | 8.43 | 147 | 0.019 | B ₂ | 8.39 | 148 | 0.002 | A ₁ | 8.15 | 152 | 0.079 | B ₁ | 6.93 | 179 | 0.012 |
| A ₁ | 8.55 | 145 | 0.035 | B ₁ | 8.64 | 144 | 0.055 | B ₁ | 8.37 | 148 | 0.003 | A ₁ | 7.05 | 176 | 0.004 |
| B ₁ | 8.60 | 144 | 0.013 | A ₁ | 8.75 | 142 | 0.018 | B ₂ | 8.42 | 147 | 0.017 | B ₂ | 7.78 | 159 | 0.162 |
| B ₁ | 8.62 | 144 | 0.025 | B ₁ | 8.8 | 141 | 0.003 | A ₁ | 8.43 | 147 | 0.003 | A ₁ | 7.82 | 159 | 0.075 |
| B ₂ | 8.73 | 142 | 0.051 | B ₁ | 9.08 | 137 | 0.003 | B ₂ | 8.47 | 146 | 0.063 | A ₁ | 7.89 | 157 | 0.021 |
| B ₁ | 8.88 | 140 | 0.021 | B ₂ | 9.21 | 135 | 0.002 | B ₁ | 8.65 | 143 | 0.002 | B ₂ | 7.89 | 157 | 0.02 |
| B ₁ | 8.99 | 138 | 0.013 | A ₁ | 9.35 | 133 | 0.008 | A ₁ | 8.76 | 142 | 0.074 | B ₁ | 8.25 | 150 | 0.004 |
| B ₁ | 9.16 | 135 | 0.058 | B ₁ | 9.36 | 132 | 0.097 | A ₁ | 8.9 | 139 | 0.002 | A ₁ | 8.38 | 148 | 0.142 |
| A ₁ | 9.22 | 134 | 0.018 | A ₁ | 9.48 | 131 | 0.028 | B ₂ | 8.93 | 139 | 0.083 | A ₁ | 8.43 | 147 | 0.033 |
| B ₁ | 9.24 | 134 | 0.004 | A ₁ | 9.49 | 131 | 0.058 | B ₁ | 9.01 | 138 | 0.011 | B ₂ | 8.47 | 146 | 0.016 |
| B ₂ | 9.25 | 134 | 0.002 | B ₁ | 9.51 | 130 | 0.008 | B ₁ | 9.05 | 137 | 0.016 | A ₁ | 8.55 | 145 | 0.006 |
| B ₁ | 9.27 | 134 | 0.041 | B ₂ | 9.75 | 127 | 0.074 | B ₁ | 9.13 | 136 | 0.002 | B ₁ | 8.6 | 144 | 0.033 |
| A ₁ | 9.39 | 132 | 0.017 | B ₁ | 9.77 | 127 | 0.103 | B ₁ | 9.17 | 135 | 0.03 | B ₁ | 8.7 | 143 | 0.004 |
| B ₁ | 9.48 | 131 | 0.058 | B ₂ | 9.81 | 126 | 0.004 | A ₁ | 9.23 | 134 | 0.066 | B ₁ | 8.83 | 140 | 0.006 |
| B ₂ | 9.52 | 130 | 0.021 | A ₁ | 9.85 | 126 | 0.041 | B ₂ | 9.31 | 133 | 0.013 | B ₁ | 8.85 | 140 | 0.009 |
| A ₁ | 9.58 | 129 | 0.009 | B ₂ | 9.92 | 125 | 0.003 | | | | | A ₁ | 8.85 | 140 | 0.291 |
| | | | | B ₁ | 10 | 124 | 0.016 | | | | | B ₂ | 8.91 | 139 | 0.017 |
| | | | | A ₁ | 10.08 | 123 | 0.01 | | | | | | | | |

S = Simetría E = Energía λ = Longitud de onda f = Fuerza del oscilador

En la figura 6 y tabla 10 se puede ver para todos los heterociclos la promoción de los electrones de un estado basal a un estado excitado, las cuales presentan una transición de tipo $\pi-\pi^*$, lo que es indicativo que nuestros sistemas aportaran electrones en la interacción metal-ligante.

La absorción máxima se encontró en 208.34 nm para furano, 209.41 nm para pirrol, 220.21 nm para tiofeno y 239.44 nm para selenofeno. Estos valores sugieren que el sistema con mayor aromaticidad es el que se encuentra a longitudes de onda mayores, este resultado confirma la aromaticidad y reactividad del selenofeno.

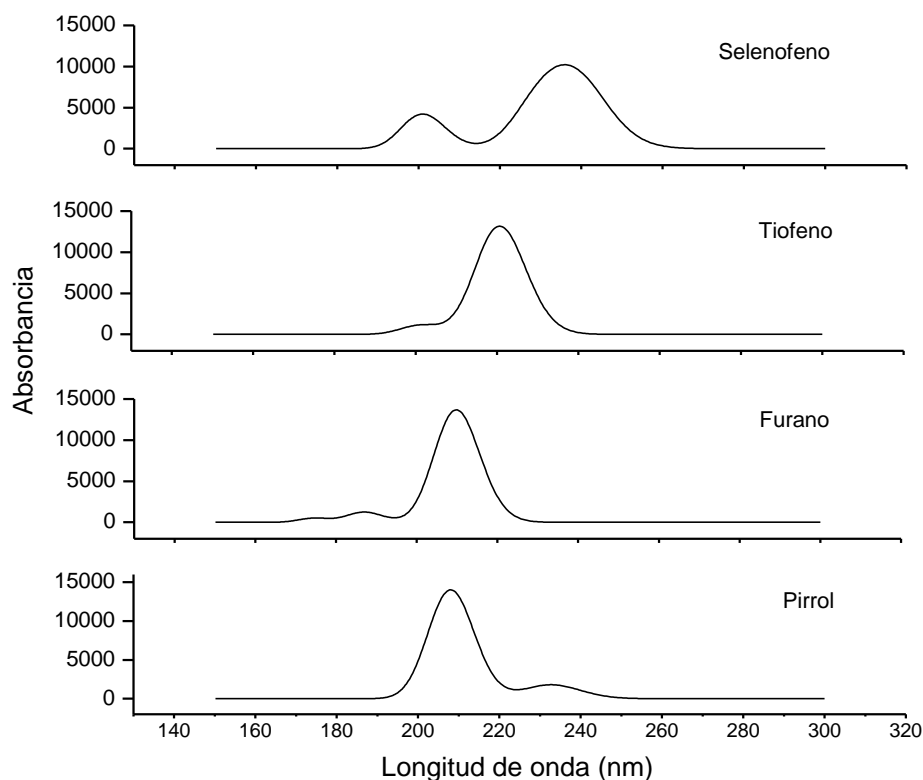


Figura 6. Espectros UV de las moléculas orgánicas calculadas con TD-DFT, PBE/PBE/6-311++G**

Tabla 10. Transiciones electrónicas de las moléculas orgánicas, pirrol, furano, tiofeno y selenofeno

| Moléculas | Longitud de onda nm | Intensidad oscilador | Composición | % | Transición |
|------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------|----------|-------------------------|
| Pirrol | 208.34 | 0.1732 | HOMO -> LUMO+1 | 73% | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| Furano | 209.41 | 0.1667 | HOMO -> LUMO | 91% | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| Tiofeno | 220.21 | 0.1052 | HOMO -> LUMO | 96% | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| Selenofeno | 239.44 | 0.0987 | HOMO-1 -> LUMO | 88% | $\pi \rightarrow \pi^*$ |

CAPÍTULO IV

RELACIÓN CUANTITATIVA ESTRUCTURA -CORROSION

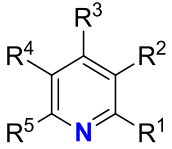
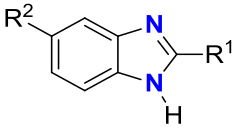
Validada la metodología de nuestro trabajo se procede a calcular las propiedades estructurales y electrónicas de treinta compuestos orgánicos derivados de imidazol, bencimidazol y piridina, donde se busca una relación con los parámetros cuánticos (descriptores), estas propiedades por citar algunas son la energía del orbital molecular (E_{HOMO} y E_{LUMO}), el gap, las cargas atómicas, el momento dipolo entre otros [41-44,49,119-120].

4.1 Optimización geométrica de derivados de imidazol, bencimidazol y piridina.

Se realizó la optimización total de 30 moléculas orgánicas, en fase gas y también en fase disolvente (agua), aplicando el funcional de intercambio y correlación PBEPBE [121,122], con la base orbital 6-311++G** [123], para todos los átomos, utilizando el programa GAUSSIAN 09 (Rev A 02) [124].

En la Tabla 11 se observa la estructura de cada una de las moléculas en estudio y mediante el análisis de los conformeros, las geometrías optimizadas se muestran en la figura 7.

Tabla 11. Estructura de las moléculas aromáticas

| Compuesto | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | |
|---|--------------------|--|------------------|----------------|----------------|---|
| 1 | H | H | H | H | H | |
| 2 | H | Me | H | H | H | |
| 3 | Me | H | H | H | H | |
| 4 | H | OH | H | H | H | |
| 5 | H | H | Me | H | H | |
| 6 | Me | H | H | H | Me | |
| 7 | H | H | OMe | H | H | |
| 8 | Cl | H | H | H | H | |
| 9 | OH | H | H | H | H | |
| 10 | Br | H | H | H | H | |
| 11 | Me | H | Me | H | Me | |
| 12 | H | H | C(O)Me | H | H | |
| 13 | H | H | NMe ₂ | H | H | |
| 14 | CH ₂ Ph | H | H | H | H | |
| 15 | OMe | H | H | H | H | |
| 16 | H | H | NH ₂ | H | H | |
| 17 | CH ₂ Ph | H | H | H | H | |
| 18 | H | Br | H | Br | H | |
|  | 19 | H | H | - | - | - |
| | 20 | Me | H | - | - | - |
| | 21 | CH ₂ OH | H | - | - | - |
|  | 22 | H | H | - | - | - |
| | 23 | Me | H | - | - | - |
| | 24 | H | NO ₂ | - | - | - |
| | 25 | H | C(O)OH | - | - | - |
| | 26 | NH ₂ | H | - | - | - |
| | 27 | C(CH ₂) ₂ N | H | - | - | - |
| | 28 | CH ₂ Ph | H | - | - | - |
| | 29 | C ₆ H ₄ -2-NH ₂ | H | - | - | - |
| | 30 | Ph | H | - | - | - |

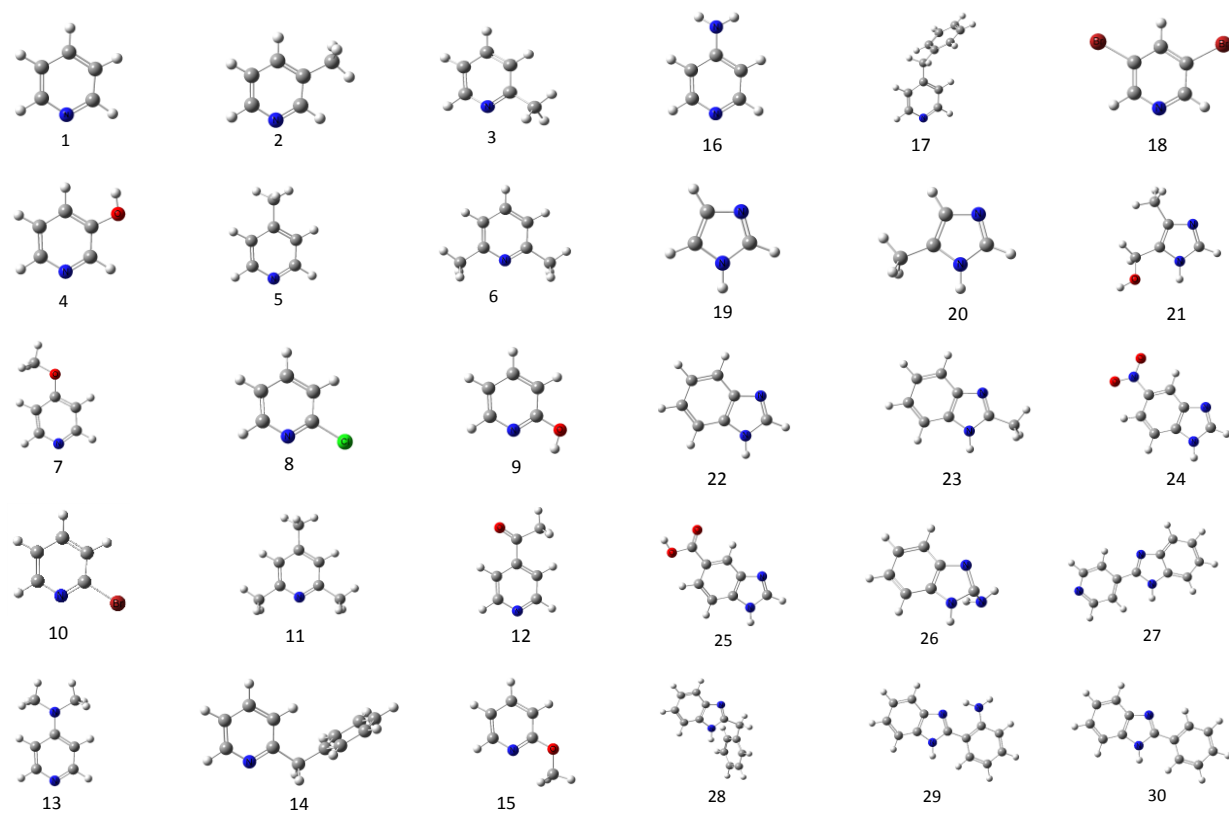


Figura 7. Conjunto de treinta moléculas orgánicas optimizadas con PBE/PBE/6-311++G**

En la tabla 12 se observan las distancias y ángulos de enlace teóricos para las treinta moléculas, los cuales están en concordancia con los valores experimentales.

La tabla está dividida en tres grupos; el primero corresponde al conjunto de dieciocho piridinas, siendo en promedio el orden de enlace para los átomos de carbono (C-C) en el ciclo de las moléculas 1.40 Å, el enlace C-N es de 1.34 Å, y la longitud de enlace entre el átomo de carbono y los diferentes sustituyentes esta en un rango de 1.22 a 1.93 Å. Los valores de los ángulos de enlace oscilan entre 117 a 125 grados.

El segundo grupo corresponde a tres imidazoles, para los cuales en promedio la distancia de enlace entre los átomos C-C es 1.38 Å, C-N 1.35 Å, y carbono-sustituyente en 1.49 Å. Los valores de los ángulos de enlace oscilan entre 104 a 112 grados. Finalmente el tercer grupo es un conjunto de nueve bencimidazoles para los cuales la longitud de enlace en promedio es para los átomos C-C 1.40 Å, C-N 1.39 Å y carbono-sustituyente 1.45 Å. Los valores de los ángulos de enlace oscilan entre 104 a 133 grados. Estos valores corroboran los enlaces covalentes característicos en este tipo de estructuras, la orientación y los valores de los ángulos de enlace también son típicos de éste tipo de compuestos.

Al efectuar y analizar los resultados teóricos para el conjunto de piridinas, imidazoles y bencimidazoles optimizadas considerando el efecto del disolvente (agua), los parámetros estructurales no exhibieron diferencias de los calculados en fase gas.

Tabla 12. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para las 30 moléculas orgánicas

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Distancias | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C1-C2 | 1.40 | 1.41 | 1.41 | 1.41 | 1.40 | 1.41 | 1.40 | 1.40 | 1.41 | 1.40 | 1.40 | 1.41 | 1.39 | 1.40 | 1.40 | 1.39 | 1.40 | 1.40 |
| C2-C3 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.39 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.42 | 1.40 | 1.40 | 1.41 | 1.40 | 1.40 |
| C3-C4 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.42 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 |
| C4-C5 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.41 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.39 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 |
| C5-N | 1.34 | 1.34 | 1.34 | 1.35 | 1.34 | 1.35 | 1.34 | 1.35 | 1.35 | 1.35 | 1.35 | 1.35 | 1.35 | 1.34 | 1.35 | 1.34 | 1.34 | 1.34 |
| N-C1 | 1.34 | 1.34 | 1.35 | 1.34 | 1.34 | 1.35 | 1.35 | 1.32 | 1.34 | 1.32 | 1.35 | 1.34 | 1.35 | 1.34 | 1.34 | 1.35 | 1.35 | 1.34 |
| C2-R2 | | 1.51 | | 1.37 | | | | | | | | | | 1.52 | | | | 1.91 |
| C1-R1 | | | 1.51 | | | 1.51 | | 1.76 | 1.36 | 1.93 | 1.51 | | | | 1.22 | | 1.52 | |
| C3-R3 | | | | | 1.51 | | 1.35 | | | | 1.51 | 1.22 | 1.38 | | | 1.36 | | |
| C5-R5 | | | | | | 1.51 | | | | | 1.51 | | | | | | | |
| C2-R4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1.91 |
| Ángulos | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| N-C1-C2 | 124 | 125 | 122 | 123 | 124 | 122 | 124 | 125 | 124 | 125 | 122 | 124 | 125 | 124 | 124 | 125 | 122 | 122 |
| C1-C2-C3 | 118 | 117 | 119 | 119 | 120 | 119 | 119 | 117 | 117 | 117 | 120 | 119 | 119 | 119 | 118 | 119 | 119 | 120 |
| C2-C3-C4 | 119 | 120 | 119 | 118 | 117 | 119 | 118 | 119 | 120 | 119 | 117 | 118 | 116 | 117 | 119 | 117 | 119 | 117 |
| C3-C4-C5 | 118 | 119 | 118 | 119 | 120 | 119 | 118 | 118 | 118 | 118 | 120 | 119 | 119 | 119 | 118 | 119 | 118 | 120 |
| C4-C5-N | 124 | 123 | 124 | 123 | 124 | 122 | 125 | 123 | 123 | 123 | 122 | 124 | 125 | 124 | 124 | 125 | 124 | 122 |
| C5-N-C1 | 117 | 117 | 118 | 118 | 116 | 119 | 116 | 117 | 117 | 117 | 118 | 117 | 115 | 116 | 117 | 116 | 118 | 119 |
| C4-C5-C6 | 124 | 123 | 124 | 123 | 124 | 122 | 125 | 123 | 123 | 123 | 122 | 124 | 125 | 124 | 124 | 125 | 124 | 122 |

Continuación de la Tabla 12

| | 19 | 20 | 21 |
|-------------------|------|------|------|
| Distancias | | | |
| N1-C2 | 1.37 | 1.39 | 1.37 |
| C2-N3 | 1.32 | 1.32 | 1.32 |
| N3-C4 | 1.38 | 1.38 | 1.39 |
| C4-C5 | 1.38 | 1.38 | 1.39 |
| C5-N1 | 1.38 | 1.38 | 1.39 |
| C4-R2 | | | 1.50 |
| C5-R1 | | 1.49 | 1.49 |
| Ángulos | | | |
| N1-C2-N3 | 112 | 111 | 112 |
| C2-N3-C4 | 105 | 105 | 106 |
| N3-C4-C5 | 111 | 111 | 110 |
| C4-C5-N1 | 105 | 104 | 105 |
| C5-N1-C2 | 107 | 108 | 107 |

| | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Distancias | | | | | | | | | |
| N1-C2 | 1.38 | 1.39 | 1.39 | 1.39 | 1.39 | 1.39 | 1.38 | 1.39 | 1.39 |
| C2-N3 | 1.32 | 1.32 | 1.31 | 1.31 | 1.32 | 1.33 | 1.32 | 1.33 | 1.33 |
| N3-C4 | 1.39 | 1.39 | 1.39 | 1.39 | 1.39 | 1.38 | 1.39 | 1.38 | 1.38 |
| C4-C5 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.41 | 1.40 | 1.41 | 1.41 |
| C5-C6 | 1.40 | 1.40 | 1.39 | 1.40 | 1.40 | 1.39 | 1.40 | 1.40 | 1.40 |
| C6-C7 | 1.41 | 1.41 | 1.41 | 1.42 | 1.41 | 1.41 | 1.41 | 1.41 | 1.41 |
| C7-C8 | 1.40 | 1.40 | 1.39 | 1.39 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 |
| C8-C9 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.39 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 |
| C9-C4 | 1.42 | 1.42 | 1.43 | 1.42 | 1.42 | 1.43 | 1.42 | 1.43 | 1.43 |
| C9-N1 | 1.39 | 1.39 | 1.38 | 1.38 | 1.40 | 1.38 | 1.39 | 1.38 | 1.38 |
| C2-R1 | | 1.49 | | | 1.39 | 1.46 | 1.50 | 1.47 | 1.47 |
| C6-R2 | | | 1.48 | 1.49 | | | | | |
| NH-R3 | | | | | | | | | |
| Ángulos | | | | | | | | | |
| N1-C2-N3 | 114 | 112 | 114 | 114 | 114 | 112 | 113 | 112 | 112 |
| C2-N3-C4 | 105 | 105 | 105 | 105 | 105 | 105 | 105 | 105 | 106 |
| N3-C4-C9 | 111 | 110 | 111 | 111 | 111 | 110 | 110 | 111 | 110 |
| C4-C9-N1 | 104 | 104 | 104 | 104 | 104 | 104 | 104 | 104 | 104 |
| C9-N1-C2 | 107 | 108 | 107 | 107 | 107 | 107 | 107 | 107 | 108 |
| N3-C4-C5 | 130 | 130 | 129 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 |
| C4-C5-C6 | 118 | 118 | 117 | 118 | 118 | 118 | 118 | 118 | 118 |
| C5-C6-C7 | 122 | 121 | 124 | 121 | 122 | 122 | 121 | 122 | 122 |
| C6-C7-C8 | 122 | 122 | 120 | 121 | 121 | 122 | 122 | 122 | 122 |
| C7-C8-C9 | 117 | 117 | 117 | 117 | 117 | 117 | 117 | 117 | 117 |
| C8-C9-C4 | 123 | 123 | 123 | 123 | 123 | 123 | 123 | 123 | 123 |
| C8-C9-N1 | 133 | 133 | 133 | 133 | 133 | 133 | 133 | 133 | 133 |

4.2 Cálculo de descriptores

La determinación de los descriptores mecánico cuántico se hizo acorde con la teoría de los funcionales de la densidad; algunos de los descriptores se obtuvieron directamente del cálculo [125], otros mediante ecuaciones previamente mostradas en la metodología [126-133].

Las diferentes propiedades estudiadas en este trabajo son: la energía de los orbitales E_{HOMO} y E_{LUMO} , la carga de los heteroátomos (q), el momento dipolar (μ), el número de heteroátomo (n_X), el coeficiente de partición ($\text{Log } P$), el volumen (V), la dureza (η), el potencial de ionización (I), la afinidad electrónica (A), la afinidad de protonación (PA), la electrofilicidad (ω), el poder electrodonador (ω^-) y el poder electroatractor (ω^+), el Modelo de Aromaticidad del Oscilador Armónico (HOMA), la carga de prueba (bq_{ISO} y bq_{ANS}) obtenida del cálculo de desplazamiento químico independiente de los núcleos (NICS).

Los parámetros obtenidos en fase gas y con fase disolvente (agua) se muestran en las Tablas 13 y 14. El coeficiente de partición ($\text{Log } P$) no se modificó por efecto del solvente, mientras que la afinidad electrónica se vio afectada por efecto de éste, los descriptores restantes varían su valor numérico, pero la tendencia es la misma.

Tabla 13. Descriptores calculados en el nivel de teoría PBEPBE/6-311++G**, en fase gas.

| MOLÉCULA | | %IC | E_{HOMO} eV | E_{LUMO} eV | ω eV | ω^- eV | ω^+ eV | I eV | A eV | η eV | PA eV | V Å ³ | μ Debye | Log P Adim | nX Adim | q Adim | bq _{ISO} Adim | bq _{ANS} Adim | HOMA Adim |
|----------|------------------------------------|-----|------------------|------------------|----------------|------------------|------------------|---------|---------|--------------|----------|---------------------|----------------|---------------|------------|-----------|---------------------------|---------------------------|--------------|
| (1) | Piridina | 13 | -5.96 | -1.91 | 0.9 | 4.57 | 0.29 | 9.38 | -0.82 | 5.10 | 9.56 | 113 | 2.33 | 0.68 | 1 | -0.18 | -9.83 | -26.82 | 0.97 |
| (2) | 3-Metilpiridina | 14 | -5.85 | -1.84 | 0.94 | 4.64 | 0.34 | 9.22 | -0.63 | 4.92 | 9.72 | 136 | 2.62 | 1.17 | 1 | -0.18 | -9.73 | -25.65 | 0.96 |
| (3) | 2-Metilpiridina | 19 | -5.85 | -1.80 | 1.01 | 4.81 | 0.41 | 9.19 | -0.40 | 4.80 | 9.78 | 137 | 1.91 | 0.96 | 1 | -0.18 | -9.50 | -25.13 | 0.97 |
| (4) | 3-Hidroxipiridina | 21 | -5.95 | -1.90 | 0.85 | 4.32 | 0.27 | 8.88 | -0.79 | 4.83 | 9.63 | 124 | 3.59 | 0.41 | 2 | -0.36 | -9.58 | -24.25 | 0.97 |
| (5) | 4-Metilpiridina | 24 | -5.87 | -1.74 | 1.01 | 4.81 | 0.42 | 9.19 | -0.39 | 4.79 | 9.77 | 137 | 2.88 | 1.17 | 1 | -0.19 | -9.77 | -25.80 | 0.97 |
| (6) | 2,6-Dimetilpiridina | 26 | -5.75 | -1.71 | 0.86 | 4.33 | 0.29 | 8.80 | -0.73 | 4.77 | 9.96 | 161 | 1.46 | 1.25 | 1 | -0.19 | -9.34 | -23.21 | 0.96 |
| (7) | 4-Metoxipiridina | 28 | -5.89 | -1.49 | 0.82 | 4.25 | 0.24 | 8.94 | -0.92 | 4.93 | 10.11 | 148 | 3.44 | 0.66 | 2 | -0.31 | -9.49 | -23.37 | 0.96 |
| (8) | 2-Cloropiridina | 28 | -6.57 | -2.23 | 1.01 | 4.86 | 0.41 | 9.35 | -0.45 | 4.90 | 9.27 | 135 | 3.43 | 1.55 | 2 | -0.24 | -9.41 | -23.78 | 0.97 |
| (9) | 2-Hidroxipiridina | 29 | -5.97 | -1.88 | 0.84 | 4.31 | 0.27 | 8.88 | -0.81 | 4.85 | 9.21 | 124 | 1.35 | 0.95 | 2 | -0.39 | -8.76 | -22.28 | 0.97 |
| (10) | 2-Bromopiridina | 33 | -6.42 | -2.26 | 1.01 | 4.8 | 0.42 | 9.14 | -0.38 | 4.76 | 9.31 | 143 | 3.44 | 1.66 | 2 | -0.27 | -9.32 | -23.36 | 0.97 |
| (11) | 2,4,6-Trimetilpiridina | 38 | -5.68 | -1.57 | 0.86 | 4.29 | 0.3 | 8.64 | -0.65 | 4.64 | 10.11 | 184 | 1.99 | 1.73 | 1 | -0.19 | -8.84 | -22.12 | 0.96 |
| (12) | 4-Acetilpiridina | 49 | -6.32 | -3.52 | 1.39 | 5.68 | 0.92 | 8.84 | 0.69 | 4.07 | 9.45 | 139 | 2.47 | 0.42 | 2 | -0.41 | -9.56 | -23.85 | 0.97 |
| (13) | 4-Dimetilaminopiridina | 61 | -5.13 | -1.14 | 0.79 | 3.89 | 0.29 | 7.72 | -0.52 | 4.12 | 10.37 | 176 | 4.95 | 0.84 | 2 | -0.28 | -8.69 | -21.75 | 0.91 |
| (14) | 4-Bencilpiridina | 72 | -5.87 | -1.82 | 0.97 | 4.49 | 0.44 | 8.27 | -0.18 | 4.22 | 9.90 | 237 | 2.77 | 2.65 | 1 | -0.19 | -9.67 | -25.28 | 0.97 |
| (15) | 2-Metoxipiridina | 73 | -5.73 | -1.72 | 0.78 | 4.05 | 0.23 | 8.49 | -0.86 | 4.67 | 9.65 | 148 | 0.61 | 1.20 | 2 | -0.31 | -8.92 | -22.23 | 0.96 |
| (16) | 4-Aminopiridina | 86 | -5.62 | -1.31 | 0.86 | 4.25 | 0.31 | 8.46 | -0.58 | 4.52 | 10.13 | 131 | 4.18 | -0.07 | 2 | -0.38 | -8.39 | -21.08 | 0.95 |
| (17) | 2-Bencilpiridina | 88 | -5.84 | -1.87 | 0.98 | 4.55 | 0.44 | 8.42 | -0.21 | 4.31 | 9.86 | 235 | 1.87 | 2.66 | 1 | -0.18 | -9.57 | -24.94 | 0.97 |
| (18) | 3,5-Dibromopiridina | 98 | -6.55 | -2.57 | 1.14 | 5.09 | 0.58 | 8.98 | 0.04 | 4.47 | 9.17 | 171 | 0.86 | 1.90 | 3 | -0.33 | -9.06 | -20.69 | 0.98 |
| (19) | Imidazol | 18 | -5.71 | -0.78 | 0.62 | 3.74 | 0.09 | 8.99 | -1.70 | 5.35 | 9.67 | 92 | 3.78 | -0.28 | 2 | -0.29 | -9.87 | -27.20 | 0.88 |
| (20) | 5-Metilimidazol | 20 | -5.39 | -0.08 | 0.71 | 3.86 | 0.17 | 8.47 | -1.10 | 4.78 | 9.88 | 117 | 4.06 | -0.14 | 2 | -0.26 | -9.85 | -28.07 | 0.87 |
| (21) | 4-Metil-5-hidroximetilimidazol | 23 | -5.29 | -1.10 | 0.93 | 4.35 | 0.41 | 8.11 | -0.23 | 4.17 | 10.06 | 151 | 3.88 | -0.27 | 3 | -0.42 | -9.53 | -26.31 | 0.88 |
| (22) | Bencilimidazol | 29 | -5.71 | -1.59 | 0.79 | 4.04 | 0.25 | 8.33 | -0.75 | 4.54 | 9.78 | 153 | 3.53 | 1.35 | 2 | -0.28 | -10.39 | -27.47 | 0.77 |
| (23) | 2-Metilbencilimidazol | 35 | -5.53 | -1.42 | 0.78 | 3.95 | 0.26 | 8.07 | -0.69 | 4.38 | 10.00 | 176 | 3.62 | 1.61 | 2 | -0.21 | -9.88 | -23.74 | 0.77 |
| (24) | 5-Nitrobencilimidazol | 43 | -6.48 | -3.36 | 1.44 | 5.83 | 0.96 | 8.98 | 0.76 | 4.11 | 9.11 | 183 | 7.97 | 1.24 | 5 | -0.43 | -10.10 | -26.14 | 0.77 |
| (25) | 5-Carboxybencilimidazol | 66 | -6.08 | -2.28 | 1.06 | 4.8 | 0.53 | 8.57 | -0.02 | 4.29 | 9.60 | 189 | 5.71 | 0.95 | 4 | -0.67 | -9.63 | -26.29 | 0.76 |
| (26) | 2-Aminobencilimidazol | 89 | -5.07 | -1.14 | 0.9 | 4.14 | 0.42 | 7.58 | -0.14 | 3.86 | 9.74 | 170 | 3.95 | 1.14 | 3 | -0.68 | -8.16 | -18.67 | 0.74 |
| (27) | 2-Piridilbencilimidazol | 93 | -5.78 | -2.75 | 1.29 | 5.2 | 0.87 | 7.97 | 0.69 | 3.64 | 9.78 | 247 | 3.65 | 2.12 | 3 | 0.03 | -9.29 | -21.61 | 0.78 |
| (28) | 2-Bencil-bencilimidazol | 93 | -5.50 | -1.66 | 0.94 | 4.28 | 0.44 | 7.76 | -0.09 | 3.93 | 10.13 | 276 | 3.67 | 3.31 | 2 | 0.00 | -9.99 | -24.75 | 0.77 |
| (29) | 2-Ortho-amino-fenil-bencilimidazol | 94 | -5.20 | -2.10 | 0.97 | 4.24 | 0.54 | 7.23 | 0.18 | 3.52 | 10.23 | 268 | 4.09 | 2.52 | 3 | -0.27 | -11.29 | -23.57 | 0.78 |
| (30) | 2-Fenilbencilimidazol | 95 | -5.41 | -2.29 | 1.06 | 4.52 | 0.61 | 7.52 | 0.29 | 3.61 | 10.06 | 252 | 3.08 | 3.27 | 2 | 0.01 | -9.03 | -21.01 | 0.78 |

Tabla 14. Descriptores calculados en el nivel de teoría PBEPBE/6-311++G**, en fase solvente.

| MOLECULA | %IC | E_{HOMO} | E_{LUMO} | ω | ω^- | ω^+ | PI | AE | η | PA | V | μ | Log P | nX | q | bq _{ISO} | bq _{ANS} | HOMA |
|---------------------------------------|-----|-------------------|-------------------|----------|------------|------------|------|------|--------|-------|-----|-------|-------|----|-------|-------------------|-------------------|------|
| | | eV | eV | eV | eV | eV | | | | | | | | | | | | |
| (1) Piridina | 13 | -6.21 | -1.98 | 1.62 | 5.77 | 1.43 | 7.27 | 1.43 | 2.92 | 11.71 | 113 | 3.18 | 0.68 | 1 | -0.22 | -9.83 | -26.82 | 0.97 |
| (2) 3-Metilpiridina | 14 | -6.13 | -1.94 | 1.74 | 6.40 | 1.43 | 8.53 | 1.41 | 3.56 | 11.76 | 137 | 3.60 | 1.17 | 1 | -0.22 | -9.72 | -25.61 | 0.96 |
| (3) 2-Metilpiridina | 19 | -6.12 | -1.92 | 1.57 | 5.60 | 1.38 | 7.05 | 1.38 | 2.83 | 11.82 | 137 | 2.74 | 0.96 | 1 | -0.21 | -9.50 | -25.18 | 0.96 |
| (4) 3-Hidroxipiridina | 21 | -5.98 | -1.97 | 1.56 | 5.48 | 1.41 | 6.71 | 1.41 | 2.65 | 11.69 | 124 | 4.90 | 0.41 | 2 | -0.40 | -9.56 | -24.26 | 0.96 |
| (5) 4-Metilpiridina | 24 | -6.17 | -1.84 | 1.55 | 5.60 | 1.33 | 7.21 | 1.32 | 2.94 | 11.79 | 137 | 3.95 | 1.17 | 1 | -0.22 | -9.52 | -25.35 | 0.96 |
| (6) 2,6-Dimetilpiridina | 26 | -6.03 | -1.85 | 1.53 | 5.45 | 1.35 | 6.85 | 1.35 | 2.75 | 11.86 | 161 | 2.23 | 1.25 | 1 | -0.21 | -9.36 | -23.30 | 0.96 |
| (7) 4-Metoxipiridina | 28 | -6.20 | -1.62 | 1.39 | 5.15 | 1.13 | 6.92 | 1.11 | 2.90 | 11.85 | 148 | 4.65 | 0.66 | 2 | -0.35 | -9.52 | -25.35 | 0.96 |
| (8) 2-Cloropiridina | 28 | -6.62 | -2.21 | 1.77 | 6.11 | 1.66 | 7.27 | 1.65 | 2.81 | 11.34 | 135 | 4.71 | 1.55 | 2 | -0.30 | -9.55 | -24.12 | 0.98 |
| (9) 2-Hidroxipiridina | 29 | -6.05 | -1.94 | 1.55 | 5.47 | 1.39 | 6.76 | 1.39 | 2.68 | 11.42 | 124 | 1.86 | 0.95 | 2 | -0.41 | -8.88 | -22.58 | 0.97 |
| (10) 2-Bromopiridina | 33 | -6.52 | -2.23 | 1.78 | 6.09 | 1.69 | 7.13 | 1.67 | 2.73 | 11.35 | 142 | 4.75 | 1.66 | 2 | -0.32 | -9.45 | -23.75 | 0.97 |
| (11) 2,4,6-Trimetilpiridina | 38 | -6.00 | -1.72 | 1.45 | 5.26 | 1.25 | 6.78 | 1.25 | 2.76 | 11.94 | 184 | 2.97 | 1.73 | 1 | -0.22 | -8.82 | -22.12 | 0.95 |
| (12) 4-Acetilpiridina | 49 | -6.18 | -3.25 | 2.72 | 8.12 | 3.30 | 6.95 | 2.68 | 2.13 | 11.57 | 162 | 3.48 | 0.42 | 2 | -0.47 | -9.92 | -24.55 | 0.96 |
| (13) 4-Dimetilaminopiridina | 61 | -5.14 | -1.32 | 1.12 | 4.19 | 0.88 | 5.75 | 0.86 | 2.45 | 12.12 | 176 | 7.05 | 0.84 | 2 | -0.32 | -8.41 | -21.13 | 0.88 |
| (14) 4-Bencilpiridina | 72 | -6.14 | -2.00 | 1.69 | 5.75 | 1.64 | 6.60 | 1.62 | 2.49 | 11.81 | 237 | 3.72 | 2.41 | 1 | -0.22 | -13.17 | -27.48 | 0.96 |
| (15) 2-Metoxipiridina | 73 | -5.86 | -1.84 | 1.47 | 5.22 | 1.30 | 6.53 | 1.30 | 2.61 | 11.67 | 148 | 1.00 | 1.20 | 2 | -0.34 | -9.00 | -22.44 | 0.95 |
| (16) 4-Aminopiridina | 86 | -5.60 | -1.41 | 1.22 | 4.59 | 0.97 | 6.29 | 0.94 | 2.68 | 12.04 | 130 | 5.96 | -0.07 | 2 | -0.41 | -8.17 | -20.49 | 0.93 |
| (17) 2-Bencilpiridina | 88 | -6.07 | -1.99 | 1.68 | 5.71 | 1.62 | 6.57 | 1.60 | 2.48 | 11.75 | 236 | 2.64 | 2.66 | 1 | -0.21 | -9.54 | -24.95 | 0.97 |
| (18) 3,5-Dibromopiridina | 98 | -6.48 | -2.49 | 1.98 | 6.50 | 2.04 | 6.98 | 1.94 | 2.52 | 11.32 | 171 | 1.25 | 2.18 | 3 | -0.35 | -9.13 | -20.84 | 0.98 |
| (19) Imidazol | 18 | -5.82 | -0.62 | 1.27 | 4.80 | 1.00 | 6.65 | 0.96 | 2.85 | 11.81 | 93 | 5.08 | -0.28 | 2 | -0.27 | -10.68 | -31.73 | 0.89 |
| (20) 5-Metilimidazol | 20 | -5.51 | -0.54 | 1.23 | 4.60 | 0.98 | 6.29 | 0.95 | 2.67 | 11.88 | 117 | 5.53 | -0.14 | 2 | -0.28 | -9.90 | -28.27 | 0.88 |
| (21) 4-Metil-5-hidroximetilimidazol | 23 | -5.58 | -0.95 | 1.30 | 4.55 | 1.20 | 5.52 | 1.19 | 2.16 | 11.88 | 152 | 5.53 | -0.31 | 3 | -0.53 | -9.92 | -27.22 | 0.88 |
| (22) Bencimidazol | 29 | -5.84 | -1.71 | 1.45 | 5.15 | 1.30 | 6.41 | 1.30 | 2.55 | 11.72 | 156 | 5.01 | 1.35 | 2 | -0.27 | -10.64 | -28.06 | 0.79 |
| (23) 2-Metilbencimidazol | 35 | -5.71 | -1.58 | 1.35 | 4.89 | 1.17 | 6.28 | 1.16 | 2.56 | 11.81 | 177 | 5.28 | 1.61 | 2 | -0.27 | -10.11 | -24.36 | 0.78 |
| (24) 5-Nitrobencimidazol | 43 | -6.35 | -3.64 | 3.05 | 8.82 | 3.89 | 6.92 | 2.94 | 1.99 | 11.28 | 183 | 11.03 | -0.76 | 5 | -0.46 | -10.06 | -25.79 | 0.78 |
| (25) 5-Carboxybencimidazol | 66 | -6.11 | -2.45 | 2.00 | 6.45 | 2.12 | 6.67 | 1.98 | 2.34 | 11.58 | 189 | 8.05 | 0.95 | 4 | -0.71 | -10.48 | -26.61 | 0.78 |
| (26) 2-Aminobencimidazol | 89 | -5.16 | -1.29 | 1.24 | 4.46 | 1.07 | 5.71 | 1.07 | 2.32 | 11.51 | 171 | 6.18 | 1.14 | 3 | -0.47 | -8.31 | -19.43 | 0.76 |
| (27) 2-Piridilbencimidazol | 93 | -5.83 | -2.81 | 2.46 | 7.33 | 2.98 | 6.29 | 2.43 | 1.93 | 11.59 | 246 | 5.45 | 2.12 | 3 | -0.41 | -9.54 | -22.23 | 0.80 |
| (28) 2-Bencil-bencimidazol | 93 | -5.75 | -1.73 | 1.53 | 5.28 | 1.45 | 6.23 | 1.44 | 2.39 | 11.79 | 277 | 5.03 | 3.31 | 2 | -0.27 | -8.13 | -24.33 | 0.78 |
| (29) 2-Ortho-amino-fenil-bencimidazol | 94 | -5.27 | -2.22 | 1.89 | 5.92 | 2.13 | 5.67 | 1.89 | 1.89 | 11.79 | 267 | 6.24 | 2.52 | 3 | -0.41 | -11.50 | -24.16 | 0.79 |
| (30) 2-Fenilbencimidazol | 95 | -5.57 | -2.40 | 2.06 | 6.37 | 2.35 | 5.99 | 2.06 | 1.97 | 11.72 | 252 | 4.84 | 3.27 | 2 | -0.24 | -9.29 | -21.55 | 0.79 |

4.3 Regresión lineal simple

En primer lugar se relacionaron las propiedades calculadas (descriptores) con el porcentaje de inhibición a la corrosión (%IC), mediante un modelo de regresión lineal simple.

Se analiza el efecto de parámetros estructurales (distancias y ángulos de enlace, volumen, número de heteroátomos, coeficiente de partición), propiedades electrónicas (E_{HOMO} , E_{LUMO} , dureza, electrofilicidad, potencial de ionización, momento dipolo, cargas atómicas, afinidad de protón), y la aromaticidad (modelo de aromaticidad del oscilador armónico y la carga química independiente del núcleo calculada como (bq_{ISO} y bq_{ANS}).

En la Figura 8 se observan seis gráficos del %IC vs. descriptor; los resultados de este análisis mostraron que los coeficientes de regresión son menores a 0.6 por lo que se puede concluir que no existe una correlación estadística aceptable.

De los diagramas de dispersión se pudo observar que el %IC exhibe una ligera correlación con algunas propiedades como el volumen, potencial de ionización, bq_{ISO} , y dureza, siendo aun todavía menor con la afinidad de protón y momento dipolo, lo que dio pauta a explorar una aproximación como lo es un modelo de regresión lineal múltiple.

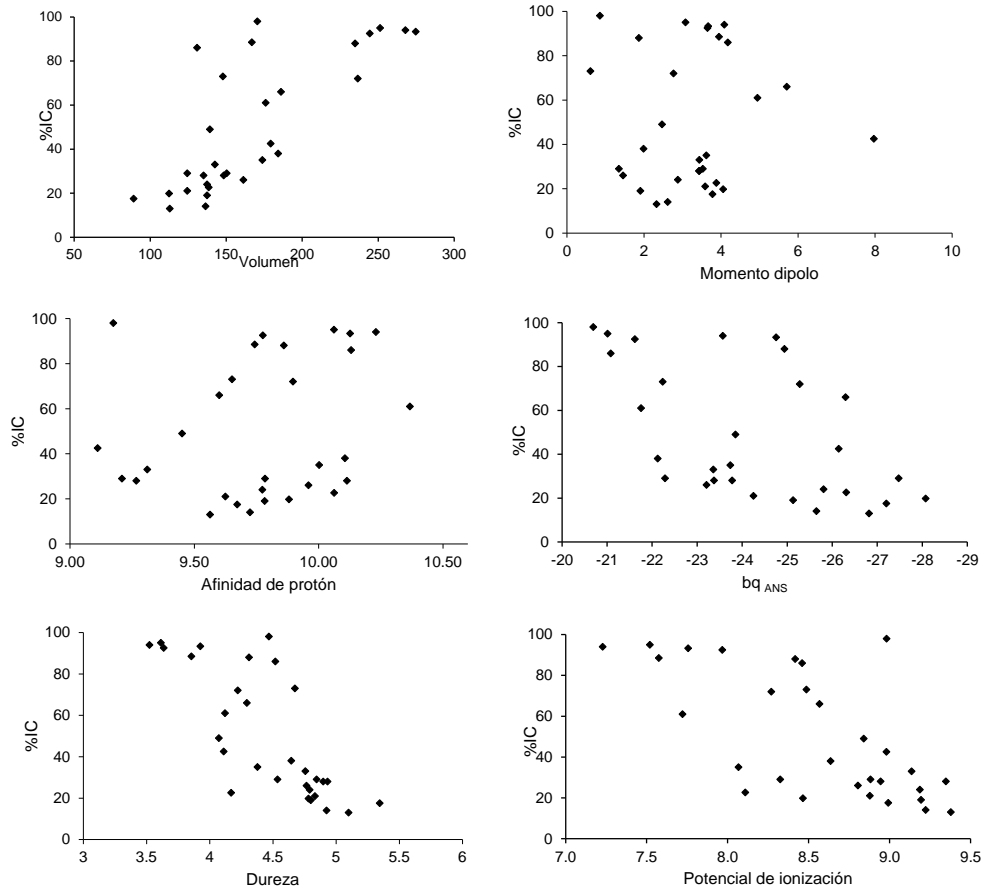


Figura 8. Regresión lineal simple

4.4 Regresión Lineal Múltiple

Con fundamento en los párrafos previos se realiza una regresión lineal múltiple que permita identificar los parámetros involucrados con el fenómeno de corrosión que permitan generar un modelo matemático confiable y predecible utilizando la estrategia de Todeschini [63,64]. Inicialmente con el objetivo de obtener una relación confiable entre la inhibición a la corrosión y eficiencia experimental de los compuestos seleccionados en un modelo matemático, se desarrolló la matriz de correlación que permitiera evitar la multicolinealidad [63,64].

Los resultados (Tabla 15) muestran todos los posibles coeficientes de correlación por pares para un conjunto de variables, permitiendo identificar la redundancia en el conjunto de datos.

Por ejemplo el descriptor dureza tiene un factor de correlación mayor a 0.5 respecto de los parámetros; Log P, V, HOMA, ω , ω^- , I y A, sugiriendo que en un modelo matemático este descriptor no debería estar presente en alguna ecuación a fin de evitar redundancia de valores con contribuciones positivas lo cual podría generar un modelo erróneo con datos estadísticos sobreestimados.

Tabla 15. Matriz de correlación

| | %IC | E _{HOMO} | E _{LUMO} | nX | LogP | V | μ | q | bqISO | bqANS | HOMA | ω | ω^+ | ω^- | I | A | η | PA |
|-------------------|-----|-------------------|-------------------|------|------|------|-------|------|-------|-------|------|----------|------------|------------|------|------|--------|------|
| %IC | 1.0 | 0.2 | -0.2 | 0.3 | 0.6 | 0.8 | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.6 | -0.4 | 0.3 | 0.1 | 0.4 | -0.7 | 0.6 | -0.8 | 0.2 |
| E _{HOMO} | | 1.0 | 0.7 | 0.0 | -0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | -0.4 | -0.6 | -0.7 | -0.4 | -0.7 | -0.2 | -0.3 | 0.8 |
| E _{LUMO} | | | 1.0 | -0.3 | -0.3 | -0.2 | -0.1 | 0.0 | 0.2 | -0.1 | 0.0 | -0.9 | -0.9 | -0.8 | -0.3 | -0.7 | 0.3 | 0.6 |
| nX | | | | 1.0 | -0.1 | 0.2 | 0.8 | -0.5 | -0.1 | 0.0 | -0.7 | 0.4 | 0.3 | 0.5 | -0.3 | 0.5 | -0.5 | -0.2 |
| Log P | | | | | 1.0 | 0.9 | -0.2 | 0.5 | -0.2 | 0.3 | -0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.3 | -0.4 | 0.5 | -0.5 | 0.3 |
| V | | | | | | 1.0 | 0.1 | 0.4 | -0.2 | 0.3 | -0.5 | 0.3 | 0.1 | 0.4 | -0.7 | 0.6 | -0.8 | 0.1 |
| μ | | | | | | | 1.0 | -0.3 | -0.3 | -0.2 | -0.6 | 0.2 | 0.1 | 0.3 | -0.2 | 0.3 | -0.3 | 0.4 |
| q | | | | | | | | 1.0 | -0.2 | -0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | -0.1 | 0.0 | -0.1 | 0.1 |
| bqISO | | | | | | | | | 1.0 | 0.7 | 0.3 | -0.1 | -0.1 | -0.1 | 0.0 | -0.1 | 0.1 | 0.3 |
| bqANS | | | | | | | | | | 1.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.2 | -0.4 | 0.3 | -0.4 | 0.0 |
| HOMA | | | | | | | | | | | 1.0 | -0.1 | 0.1 | -0.3 | 0.7 | -0.4 | 0.6 | 0.1 |
| ω | | | | | | | | | | | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 0.1 | 0.9 | -0.5 | -0.2 |
| ω^+ | | | | | | | | | | | | | 1.0 | 0.9 | 0.4 | 0.8 | -0.2 | -0.4 |
| ω^- | | | | | | | | | | | | | | 1.0 | -0.1 | 1.0 | -0.7 | -0.6 |
| I | | | | | | | | | | | | | | | 1.0 | -0.3 | 0.8 | -0.3 |
| A | | | | | | | | | | | | | | | | 1.0 | -0.8 | -0.6 |
| η | | | | | | | | | | | | | | | | | 1.0 | -0.2 |
| PA | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1.0 |

Posteriormente se empleó el análisis de regresión lineal múltiple en la búsqueda de los modelos óptimos, esto es identificando los parámetros esenciales involucrados en la inhibición a la corrosión los cuales fueron validados internamente y externamente, aplicando diferentes parámetros estadísticos tales como R^2 coeficiente de determinación, R^2_{ajd} coeficiente de determinación ajustada, δK para la regla rápida, la cual está fundamentada en el índice de correlación de la multivarianza K, δQ para la asintótica, Q_{boot} para la regla de validación externa, R^P y R^N las dos basadas en la regla de las contribuciones de variables ruidosas [63,64].

El primer criterio fue seleccionar diez modelos con un valor de $R^2 > 66.4$ (Tabla 16), posteriormente se aplicó la regla QUIK en el intervalo de 0.1, este es un criterio que permite rechazar modelos que presentan multicolinealidad, por lo que de los datos se puede observar que los modelos m_1 , m_2 , m_3 , m_4 , m_5 y m_9 están fuera del rango permitido ($\delta K = 0.1$).

Ahora, para hacer la selección del mejor modelo, se tomó en cuenta un segundo criterio, la regla Q^2 , la cual determina la capacidad de predicción, aplicando el criterio $Q^2_{LOO} - Q^2_{ASYM} < \delta Q$, y seleccionado el valor del intervalo en 0.0 por lo que aplicando la regla, los modelos m_7 y m_{10} son rechazados, por lo que solamente quedó el modelo m_8 , cumpliendo los criterios ya mencionados y al que finalmente se le verifica que cumpla con las reglas adicionales R^P y R^N , las cuales son usadas para detectar modelos con un exceso de buenos y malos predictores.

El mejor modelo m_8 (Tabla 16) correlaciona el porcentaje de eficiencia de inhibición a la corrosión con los parámetros estructurales, propiedades electrónicas y aromaticidad de las 30 moléculas heterocíclicas, el cual se obtuvo realizando una validación tanto interna como externa.

Tabla 16. Modelos matemáticos estudiados, en negritas se indica los parámetros fuera del intervalo seleccionado.

| Modelo | Variables | R^2 ^a | R^2_{ADJ} ^b | $\delta K = 0.1$ ^c | $\delta Q = 0$ ^d | $R^P = 0.05$ ^e | $R^N - t^N = (0.02)$ ^f | Q_{boot} ^g | Aceptado? |
|-----------------|--|--------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-----------|
| m ₁ | $E_{HOMO}, E_{LUMO}, V, q, bqANS, \mu, \omega, \omega^-$ | 82.8 | 76.3 | 0.042 | 0.047 | 0.03 | -0.164(-0.103) | 48.5 | no |
| m ₂ | $E_{HOMO}, E_{LUMO}, V, q, bqANS, I$ | 80.3 | 75.2 | 0.067 | 0.031 | 0.021 | -0.100 (-0.144) | 61.9 | no |
| m ₃ | $E_{HOMO}, V, q, bqANS, I$ | 79.2 | 74.8 | 0.08 | 0.024 | 0.023 | -0.146 (-0.178) | 65.1 | no |
| m ₄ | $V, q, NICS, bqANS, \eta$ | 78.4 | 74.9 | 0.07 | 0.024 | 0.012 | -0.133 (-0.177) | 59.4 | no |
| m ₅ | $\text{Log } P, V, q, bqANS$ | 77.7 | 74.2 | 0.085 | 0.012 | 0.033 | -0.183 (-0.227) | 65.9 | no |
| m ₆ | $E_{LUMO}, V, q, bqANS$ | 77.4 | 73.8 | 0.141 | 0.021 | 0.079 | -0.252 (-0.227) | 65.5 | no |
| m ₇ | $V, q, bqISO$ | 75.5 | 72.7 | 0.11 | -0.002 | 0.184 | -0.370 (-0.310) | 65.3 | no |
| m ₈ | $V, bqANS, \omega^-$ | 74.1 | 71.1 | 0.154 | 0.015 | 0.061 | 0.000 (-0.310) | 65 | si |
| m ₉ | $E_{HOMO}, bqISO, I$ | 72.3 | 69.1 | 0.022 | -0.028 | 0.312 | -0.237 (-0.310) | 58.8 | no |
| m ₁₀ | μ, V, nX | 66.4 | 62.5 | 0.11 | -0.004 | 0.097 | -0.322 (-0.309) | 51.5 | no |

a) R^2

b) R^2_{ajd}

c) $K_{XY} - K_X > \delta K = 0.1$

d) $Q^2_{LOO} - Q^2_{ASYM} > \delta Q = 0$

e) $t^P > R^P = 0.05$

f) $R^N > t^N(0.02)$

g) $Q_{boot} > 50\%$

Por lo tanto la ecuación que representa al modelo QSPR es la siguiente:

$$\% \text{ IC} = 77.4599 + 0.1471 V + 33.7117 \omega^+ + 2.8308 \text{ bq}_{\text{ANS}}$$

donde:

| | | | |
|--------------------------|---|--|-------------------|
| % IC | = | <i>Eficiencia de inhibición a la corrosión</i> | |
| V | = | <i>Volumen</i> | (Å ³) |
| ω^+ | = | <i>Poder electroattractor</i> | (eV) |
| bq_{ANS} | = | <i>Anisotropía</i> | (adimensional) |

Los datos estadísticos derivados de la ecuación son $R^2 = 74.09$, $R^2_{\text{ajustada}} = 71.10$, $Q_{\text{boot}} = 64.52$, $\delta K = 0.154$, $\delta Q = 0.015$, $R^P = 0.061$, and $R^N = 0.000(-0.310)$. Con esta ecuación podemos sugerir que la inhibición a la corrosión incluye el descriptor volumen que está relacionado con el tamaño de la molécula el cual podría estar involucrado con la protección de la superficie metálica en el proceso de adsorción, la electrofilicidad, la cual permite medir la energía de estabilización del sistema, el valor de Anisotropía la cual involucra la aromaticidad de las moléculas, y se relaciona con la interacción de los electrones del anillo aromático con la superficie.

Para validar el modelo QSPR se aplicaron diferentes estrategias; la primera (Figura 9) fue analizar los treinta valores calculados teóricamente (%IC calculado) respecto de los reportados en la literatura (%IC experimental). El modelo presenta un coeficiente de regresión (R^2) de 74.09, por lo que consecuentemente en la mayoría de los datos se identifica la reproducibilidad de los valores teóricos en relación a los experimentales, y en algunos datos se tienen una diferencia numérica. Por ejemplo el valor experimental de la literatura para imidazol es de 17.5% y con la ecuación propuesta es 16.6%, bencimidazol de la literatura se reporta 29.0 % y con el modelo 30.2%.

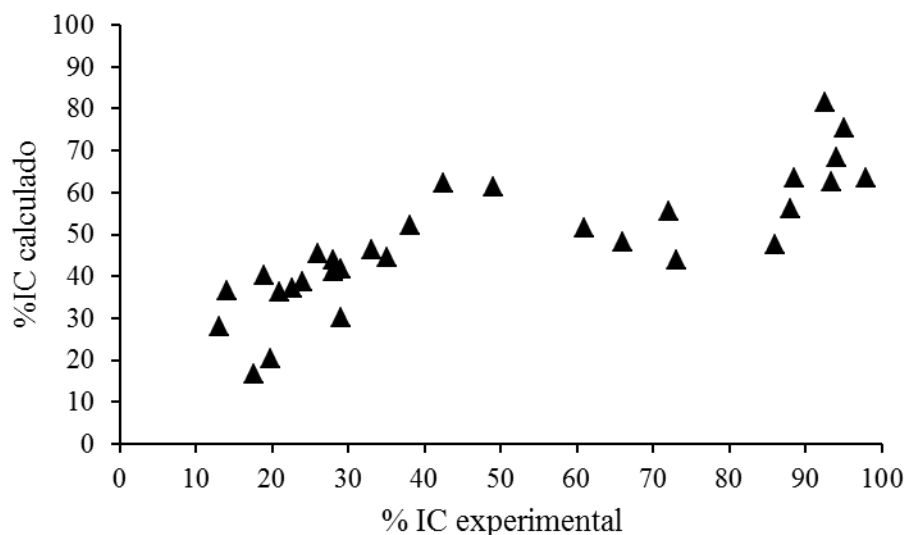


Figura 9. Representación gráfica del modelo QSPR

La segunda validación del modelo es calcular los descriptores de los heterociclos estudiados en la validación de metodología (capítulo 3), para sustituirlos en la ecuación propuesta del modelo QSPR (Figura 10). Los valores calculados para furano son volumen 94 \AA^3 , $bq_{ANS} -26.7957$ y ω^+ de 0.3306 , el $\%IC_{calculado}$ es 26.5% . En el caso del pirrol los datos obtenidos son; volumen 100 \AA^3 , $bq_{ANS} -27.1292$ y ω^+ de 0.3416 , el $\%IC_{calculado}$ es 26.8% . Para tiofeno volumen 109 \AA^3 , $bq_{ANS} -27.5601$ y ω^+ de 0.3415 , el $\%IC_{calculado}$ es 27.0% . Los descriptores de selenofeno son; volumen 236 \AA^3 , $bq_{ANS} -26.1305$ y ω^+ de 0.2256 , $\%IC_{calculado}$ de 45.8% , conforme al modelo QSPR el selenofeno es el compuesto orgánico que tendría un mejor comportamiento como inhibidor a la corrosión en una superficie metálica.

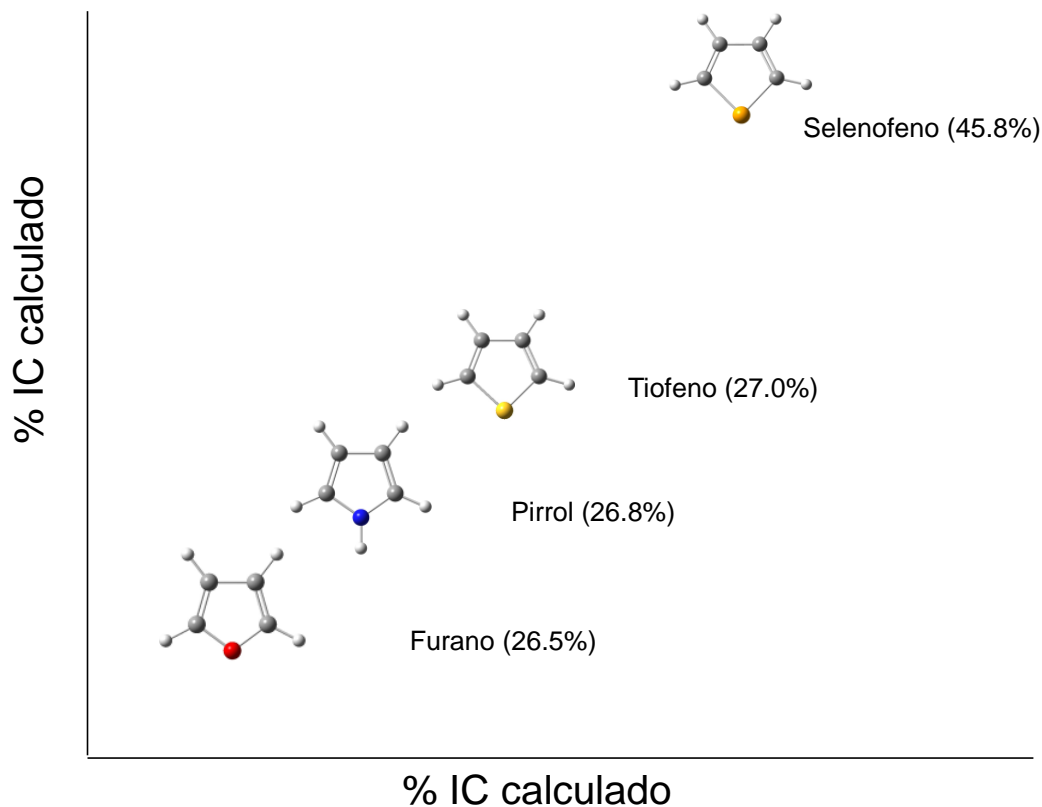


Figura 10. Representación gráfica de la validación del modelo con los heterociclos; pirrol, furano, tiofeno y selenofeno

Al aplicar la siguiente estrategia, de la literatura se seleccionó un grupo de quinolinas [31] a fin de comparar los datos reportados experimentalmente; los datos son los siguientes: quinolina (59%), 2-metil-quinolina (86%) y 3-bromo-quinolina (98%). Por otra parte, los descriptores para quinolina son volumen 175 \AA^3 , $bq_{ANS} -26.26$, $\omega^+ 0.6108$ y la eficiencia calculada es de 49.5%, 2-metil-quinolina volumen 196 \AA^3 , $bq_{ANS} -23.79$, $\omega^+ 0.6108$ obteniendo una eficiencia de 57.3%, 3-bromo-quinolina, volumen 201 \AA^3 , $bq_{ANS} -23.14$, ω^+ de 0.6108, la eficiencia es 68%. Se puede observar (figura 11) que los valores difieren de los experimentales, pero la tendencia en la inhibición es la misma, corroborando la capacidad predictiva.

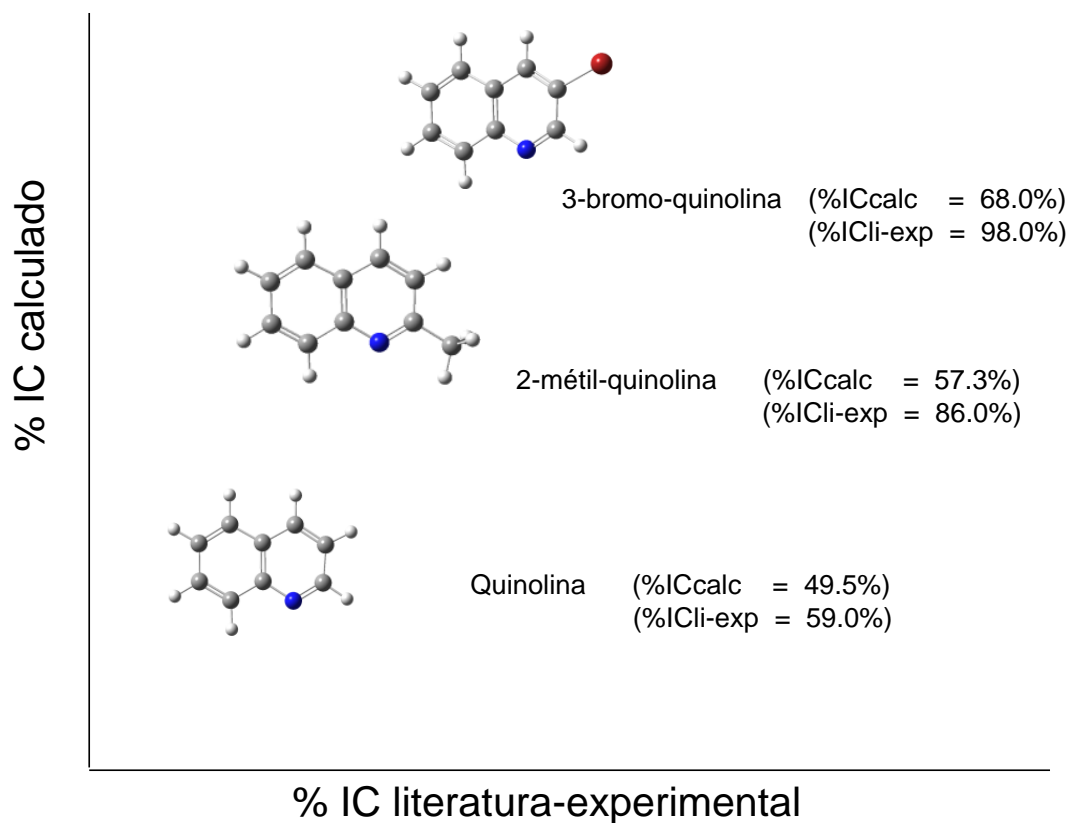


Figura 11. Representación gráfica de la validación de un grupo de tres quinolinas.

La última validación del modelo QSPR se fundamentó en el análisis de dos moléculas de tipo orgánico, para las cuales se determinó el valor experimental en colaboración con el grupo de investigación del Dr. José Antonio Rodríguez de la UAEH; el análisis se presenta en la sección 4.5.

4.5 Estudios electroquímicos y validación del modelo QSPR

Para validar el modelo de manera externa se tomaron los datos de las moléculas estudiadas experimentalmente mediante el estudio a la corrosión de acero al carbono en medio ácido 1.0 M de HCl, a diferentes concentraciones del inhibidor seleccionando $1 \cdot 10^{-2}$ M, y aplicando la técnica EIS se determinaron los valores a la inhibición a la corrosión de imidazol, bencimidazol, 2-metil-imidazol, 2-cloro-1-metil-bencimidazol, los dos primeros compuestos fueron usados para reproducir los resultados experimentales previamente reportados [31], por lo que los dos últimos no están incluidos en el modelo QSPR y fueron usados para validar el modelo.

Con base en el diagrama Nyquist (Figura 12), los resultados indican que la corrosión en el acero al carbono es controlada preferentemente por un proceso de transferencia de carga [34,135], y el diámetro de cada curva se incrementó en la presencia del compuesto que actuaba mejor en la inhibición. Esto es debido a que el valor de la resistencia a la transferencia de carga se incrementa al formar una película protectora en la interface de la superficie del metal [136].

Del diagrama Nyquist solamente se discutirán en la validación del modelo QSPR el 2-metil-imidazol y 2-cloro-1-metil-bencimidazol, debido a que estos no fueron incluidos en la obtención del modelo matemático con los 30 compuestos orgánicos.

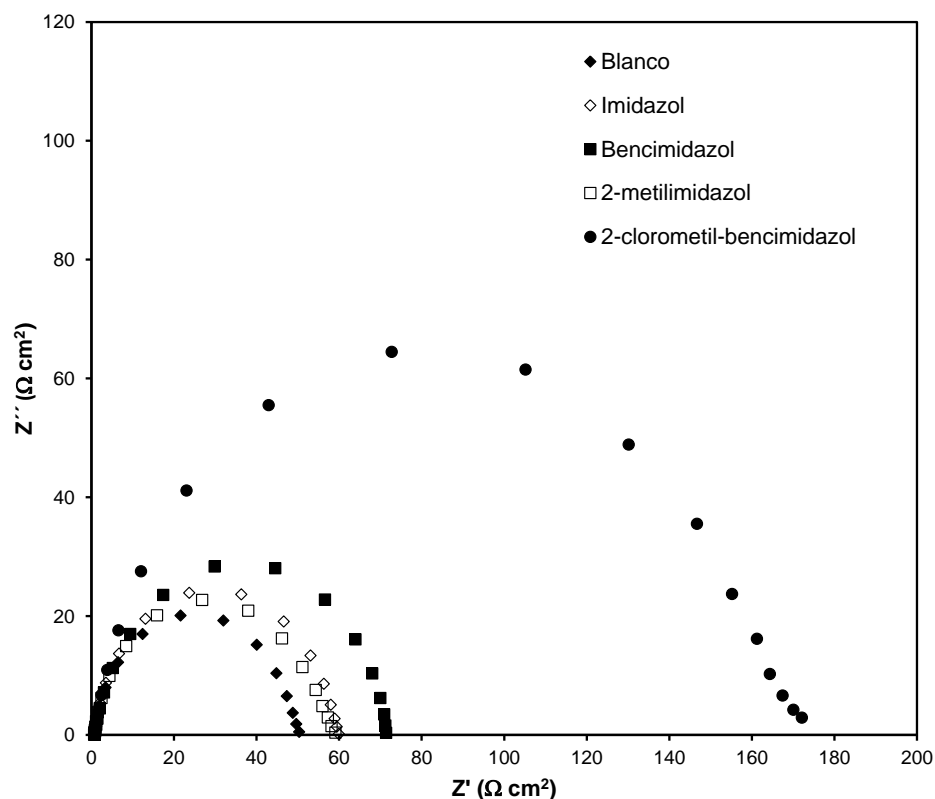


Figura 12. Gráfica Nyquist para acero al carbono en HCl 1.0 M con una concentración de $(1 \times 10^{-2} \text{ M})$ en presencia y ausencia de derivados de imidazol y bencimidazol.

Se optimizaron los heterociclos 2-metil-imidazol (2-Melm) y 2cloro-1-metil-bencimidazol (2-CIMeBenzIm) 2-Melm y 2-CIMeBenzIm con la base y funcional ya seleccionados PBEPBE/6-311++G** y los descriptores V , ω^+ , y bq_{ANS} fueron calculados 116 \AA^3 , 0.16 eV , y -28.16 para 2-Melm y 198 \AA^3 , 0.30 eV , y -21.97 para 2-CIMeBenzIm.

Con estos datos el valor teórico de %IC con la ecuación del modelo QSPR fue de 20.3% y 54.5 % para 2-Melm y 2-CIMeBenzIm, respectivamente. En la figura 13 se presenta el gráfico de los valores predichos para la inhibición a la corrosión, estos datos exhiben una tendencia en la cual se distingue que 2-CIMeBenzIm es un mejor inhibidor que 2-Melm. Estos resultados dan

evidencia de que el modelo matemático es adecuado para predecir la eficiencia de inhibidores derivados de piridina, imidazol y bencimidazol.

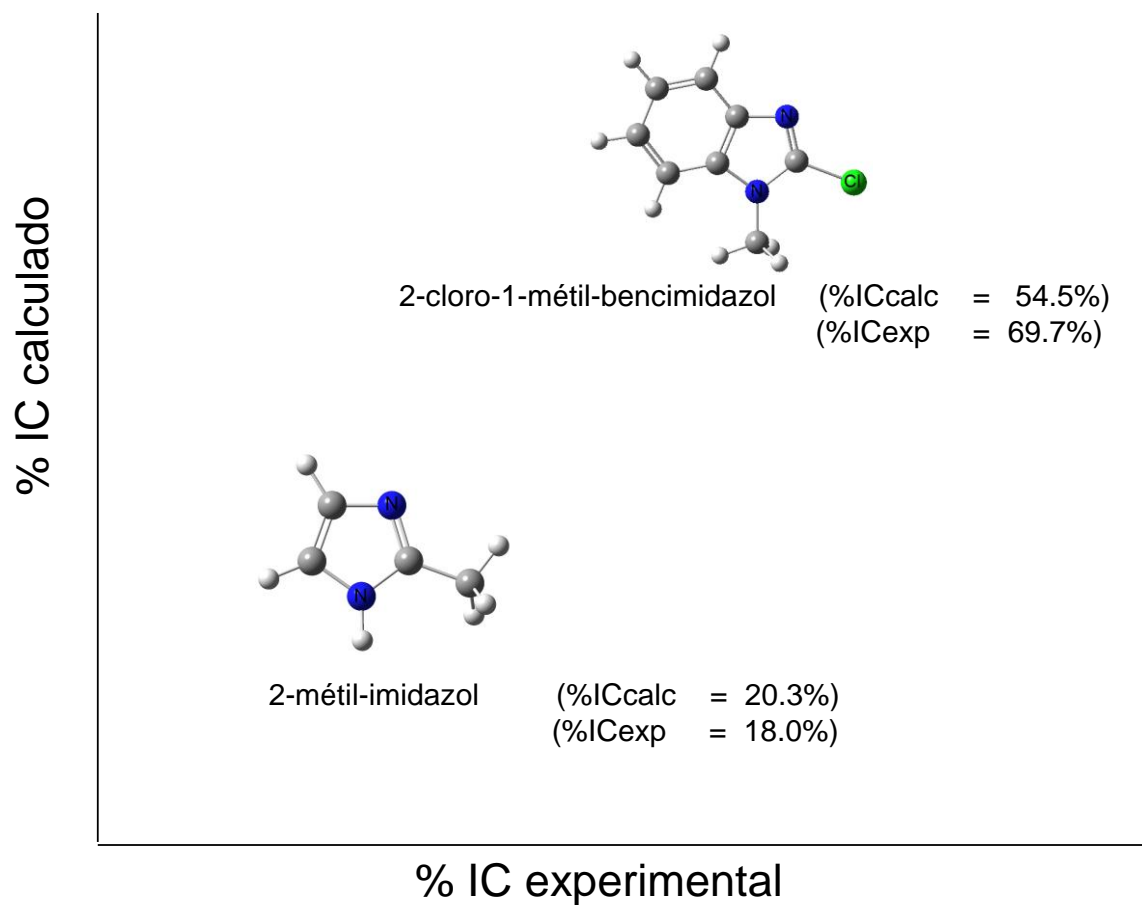


Figura 13. Representación gráfica de la validación del modelo QSPR con moléculas obtenidas experimentalmente

CAPÍTULO V

MÉCANISMO DE CORROSIÓN

Las propiedades de los cúmulos de hierro se han investigado experimentalmente por varios medios [136-139]. Estos estudios han revelado una fuerte dependencia de las propiedades del cúmulo; con respecto al tamaño y la estructura geométrica de estos análisis también se ha determinado que existen discrepancias en la reactividad [140,141]. En lo relacionado a la parte teórica se han hecho diversos estudios en los cuales se han explorado diversos tamaños de cúmulos de hierro, para los que se han reportado algunas propiedades estructurales y electrónicas [142-146]. Si bien se han determinado tamaños de cúmulos hasta de 17 átomos, algunas de las estructuras propuestas difieren respecto de los valores reportados por estudios experimentales, conforme el tamaño de cúmulo aumenta.

Lo relevante de este tipo de estudios se debe a que los cúmulos metálicos exhiben una estructura inusual, así como propiedades electrónicas y magnéticas notables debidas a las configuraciones electrónicas, tal es el caso del hierro el cual es objeto de interés ya que se tienen buenas propiedades de adsorción entre ligantes orgánicos sobre la superficie, estableciéndose de esta forma una relación estrecha con el ámbito de la corrosión [147]. Con fundamento en lo anterior, en este capítulo se realizó un análisis de las propiedades estructurales y electrónicas del cúmulo de Fe_4 , utilizando el funcional de intercambio y correlación PBEPBE correspondiente al segundo peldaño en la escalera de Jacob, con las funciones de base orbital 6-311++G**, LANL1DZ, LANL2DZ, QZVP y TZVP, con la finalidad de seleccionar el nivel de teoría que reproduzca los valores experimentales de la literatura. En una segunda etapa, se calculó la interacción de las moléculas orgánicas (pirrol, furano, tiofeno y selenofeno) con el cúmulo de

Fe₄ aplicando el nivel de teoría seleccionado, con la finalidad de obtener las energías de adsorción, las cuales se corrigieron calculando la ZPE (Zero Point Energy) y la BSSE (Error de superposición de base counterpoise [148,149]).

5.1 Cúmulo de Fe₄

Inicialmente se hizo un proceso de calibración de metodología con el cúmulo de Fe₄, utilizando el funcional PBE/PBE [150,151] y el conjunto de bases 6-311++G**, LANL1DZ, LANL2DZ, TZVP, y QZVP [152-154]; de este análisis se obtuvo como estructura para el cúmulo a un tetraedro distorsionado con simetría C₁ y multiplicidad 15 (M=2S+1), la cual se determinó graficando la energía relativa en función de la multiplicidad (Figura 13). Así mismo, el cúmulo de Fe₄ con multiplicidad 13 presenta un estado casi degenerado en 3 kcal/mol respecto del estado fundamental.

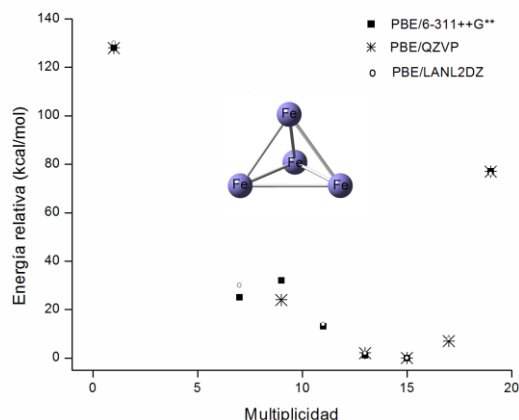


Figura 14. Energía relativa en función de la multiplicidad para el cúmulo de Fe₄.

El resultado del potencial de ionización adiabático (Tabla 17) es muy cercano al valor experimental (184.49 kcal/mol), con la multiplicidad de 15 y las bases 6-311++G** (166.60 kcal/mol) y LANL2DZ (165.53 kcal/mol); por otra

parte, con la multiplicidad de 13 para estas bases se observa una diferencia de 30 y 33 kcal/mol respecto del valor experimental. Estos resultados indican que las combinaciones PBEPBE/6-311++G** y PBEPBE/LANL2DZ con multiplicidad 15 son más cercanas al valor experimental y estudios teóricos [55-158], por lo que estas combinaciones son las que se estudiaron en el presente trabajo.

Tabla 17. Potencial de ionización adiabático con el funcional PBEPBE, para el cúmulo de Fe₄ en kcal/mol.

| BASE | PI (M=13) | PI(M=15) |
|------------|-----------|----------|
| 6-311++G** | 153.64 | 166.60 |
| TZVP | 146.74 | 161.17 |
| QZVP | 153.18 | 214.72 |
| LANL1DZ | 214.90 | 140.26 |
| LANL2DZ | 151.72 | 165.53 |

Las distancias promedio calculadas para el cúmulo de Fe₄ fueron 2.41 y 2.44 Å con PBEPBE/6-311++G** y PBEPBE/LANL2DZ, respectivamente, estos valores son cercanos al parámetro de red entre dos átomos de hierro, de 2.48 Å, con un momento magnético por átomo de 3.5 magnetones de Bohr. (μ_B).

Así mismo, se corroboró la estabilidad del cúmulo como un tetraedro distorsionado mediante un análisis de frecuencias. En la tabla 18 se observa la ausencia de frecuencias imaginarias, además de que son similares a las reportadas experimentalmente [159].

Tabla 18. Frecuencias para el cúmulo de Fe₄ (2S+1=15) C1

| | PBEPBE/6-311++G** | PBEPBE/TZVP | PBEPBE/QZVP | PBEPBE/LANL1DZ | PBEPBE/LANL2DZ |
|---------------------------------|-------------------|-------------|-------------|----------------|----------------|
| ω ₁ cm ⁻¹ | 107 | 111 | 105 | 104 | 104 |
| ω ₂ | 128 | 139 | 127 | 125 | 125 |
| ω ₃ | 205 | 203 | 210 | 201 | 201 |
| ω ₄ | 205 | 203 | 223 | 201 | 201 |
| ω ₅ | 230 | 234 | 229 | 229 | 229 |
| ω ₆ | 347 | 365 | 348 | 348 | 347 |

Una vez modelado el cúmulo de Fe₄ se llevó a cabo el estudio de la interacción de los heterociclos (pirrol, furano, tiofeno y selenofeno), con los niveles de teoría PBEPBE/6-311++G** y PBEPBE/LANL2DZ; se distinguen cuatro posibles modos de interacción en los cuales se coordina el compuesto orgánico y el cúmulo de hierro (Figura 15).

En el primer modo (i) tiene lugar una interacción en paralelo del anillo de 5 miembros con una cara triangular del cúmulo de Fe₄, en el modo (ii) se observa una interacción del anillo aromático con el ápice de uno de los hierros del tetraedro; en (iii) existe una coordinación directa del átomo de N, O, S y Se con un átomo de hierro del cúmulo mientras que en (iv) hay una coordinación del heteroátomo en medio de los tres átomos de una de las caras triangulares del cúmulo.

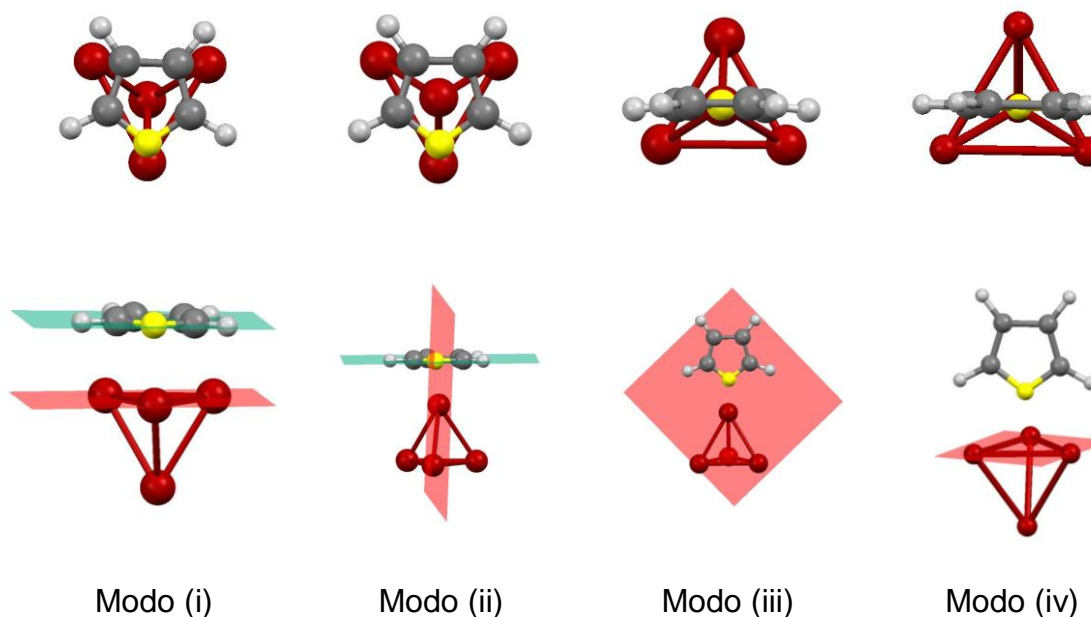


Figura 15. Modos de coordinación entre la molécula orgánica y el cúmulo de Fe_4 .

Posteriormente, al hacer el análisis de la energía de estabilización de los complejos adsorbato-superficie y las distancias de enlace entre el cúmulo y las moléculas orgánicas, pirrol, tiofeno y selenofeno, se observó que los modos de interacción (i) y (ii) estabilizaban los complejos de manera más efectiva que los modos (iii) y (iv) (Figura 16).

Las distancias resultantes entre el carbono y los átomos de hierro está en el rango de 2.04 a 2.34 Å, es similar a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{C}) = 2.02 \text{ Å}$] lo que indica que al disminuir la longitud del enlace los compuestos son adsorbidos sobre los cúmulos.

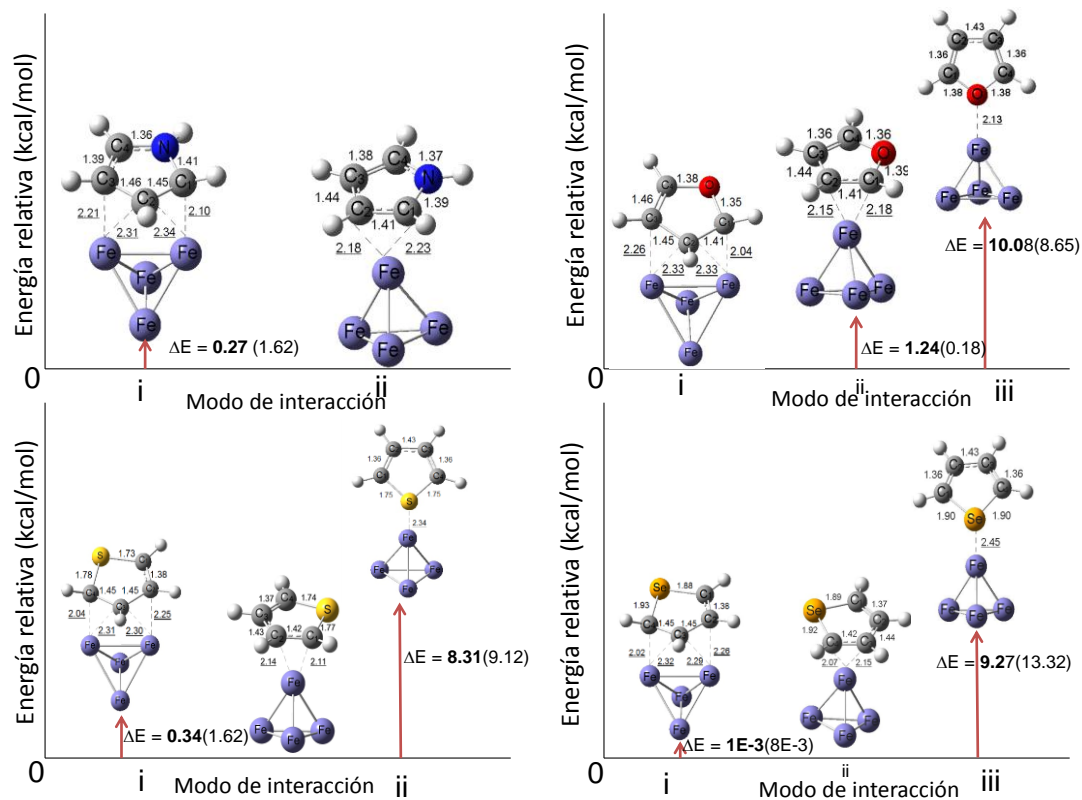


Figura 16. Distancias y energías relativas de los complejos, con PBE/PBE/6-311++G** en negrita y PBE/PBE/LANL2DZ en parentésis.

Por otra parte, la naturaleza del enlace se determinó para todos los modos de coordinación por medio del análisis de densidad del electrón mediante estudio de los puntos críticos aplicando el método AIM (Tabla 19 y Figura 17). Para la interacción Fe-C, se determinó, en promedio, un valor de densidad (ρ) cercana a 0.07 u.a^3 y del laplaciano ($\nabla^2\rho$) de -0.05 u.a^5 ; estos resultados confirman la existencia de un enlace y, de acuerdo a la teoría de AIM, se clasifica como no covalente [160].

En los casos en los que las moléculas se coordinaron de manera vertical al cúmulo, uno de los átomos de hierro se coordina con el heteroátomo; en estos casos la distancia de enlace Fe-X (X = O, S, Se) encontrada es de 2.13, 2.34 y 2.45 Å respectivamente, las cuales son cercanas a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{O}) = 1.98 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{S}) = 2.27 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{Se}) = 2.41 \text{ \AA}$.

Los gráficos moleculares así como los puntos críticos indican que la interacción Fe–X tiene un valor de densidad (ρ) $\cong 0.05 \text{ u.a}^3$ y del laplaciano ($\nabla^2 r$) \cong de -0.06 u.a^5 , por lo que puede clasificarse como una interacción no covalente. Las energías relativas para este modo de coordinación (iii) son, en promedio, entre 8 a 10 kcal/mol mayores a las del estado basal (Figura 17), correspondientes a los modos (i) y (ii) con PBEPBE/6-311++G**; los resultados son similares con la metodología PBEPBE/LANL2DZ.

Tabla 19. Puntos críticos calculados con AIM.

| Enlace | Interacción Fe ₄ -Pirrol | | Interacción Fe ₄ -Furano | | Interacción Fe ₄ -Tiofeno | | Interacción Fe ₄ -Selenofeno | |
|--------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---|---------------------------------------|
| | $\rho \text{ (e/u.a}^3\text{)}$ | $\nabla^2\rho \text{ (u.a}^5\text{)}$ | $\rho \text{ (e/u.a}^3\text{)}$ | $\nabla^2\rho \text{ (u.a}^5\text{)}$ | $\rho \text{ (e/u.a}^3\text{)}$ | $\nabla^2\rho \text{ (u.a}^5\text{)}$ | $\rho \text{ (e/u.a}^3\text{)}$ | $\nabla^2\rho \text{ (u.a}^5\text{)}$ |
| Fe - C | 0.07 | -0.05 | 0.07 | -0.05 | 0.08 | -0.05 | 0.09 | -0.05 |
| C - X | 0.29 | 0.17 | 0.26 | 0.07 | 0.19 | 0.07 | 0.15 | 0.02 |
| C - C | 0.29 | 0.17 | 0.29 | 0.18 | 0.28 | 0.17 | 0.28 | 0.17 |
| Fe - X | - | - | 0.05 | -0.08 | 0.05 | -0.04 | 0.06 | -0.03 |

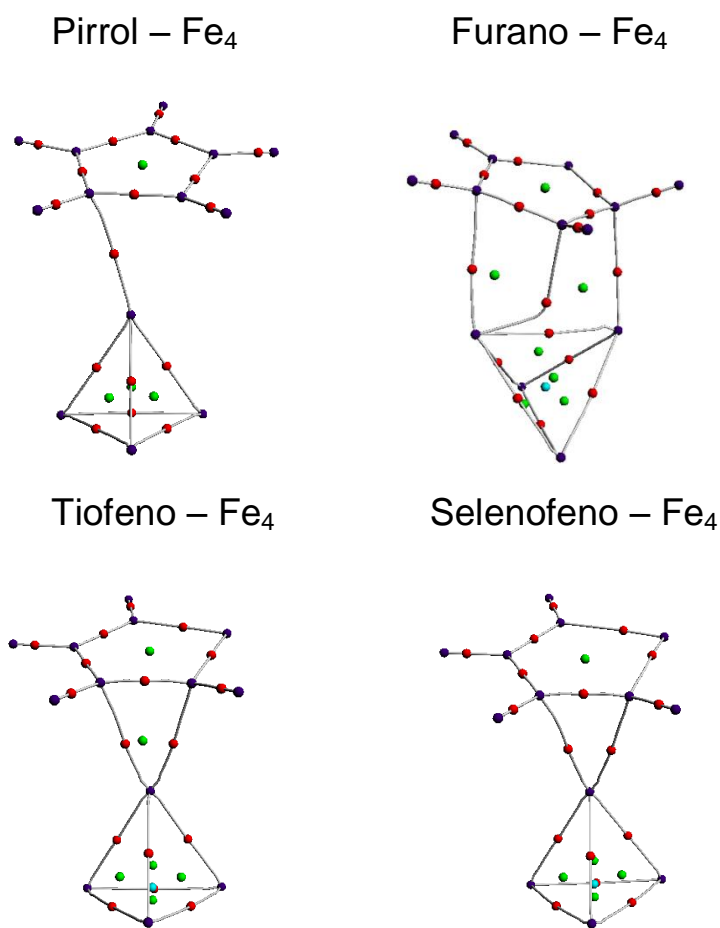


Figura 17. Representación esquemática de los puntos críticos calculados con AIM

Aunado a esto, se realizó el análisis de transferencia de carga, el cual es aproximadamente de -0.03 eV, resultado que confirma que se lleva a cabo este tipo de interacción. Estos resultados también se confirmaron por el análisis de los orbitales moleculares en los cuales se observa en todas las interacciones que el orbital HOMO dona electrones (pirrol, furano, tiofeno y selenofeno) al LUMO del Fe₄ para formar un enlace a través del traslape entre el orbital π con los d_z^2 del metal. (Figura 18)

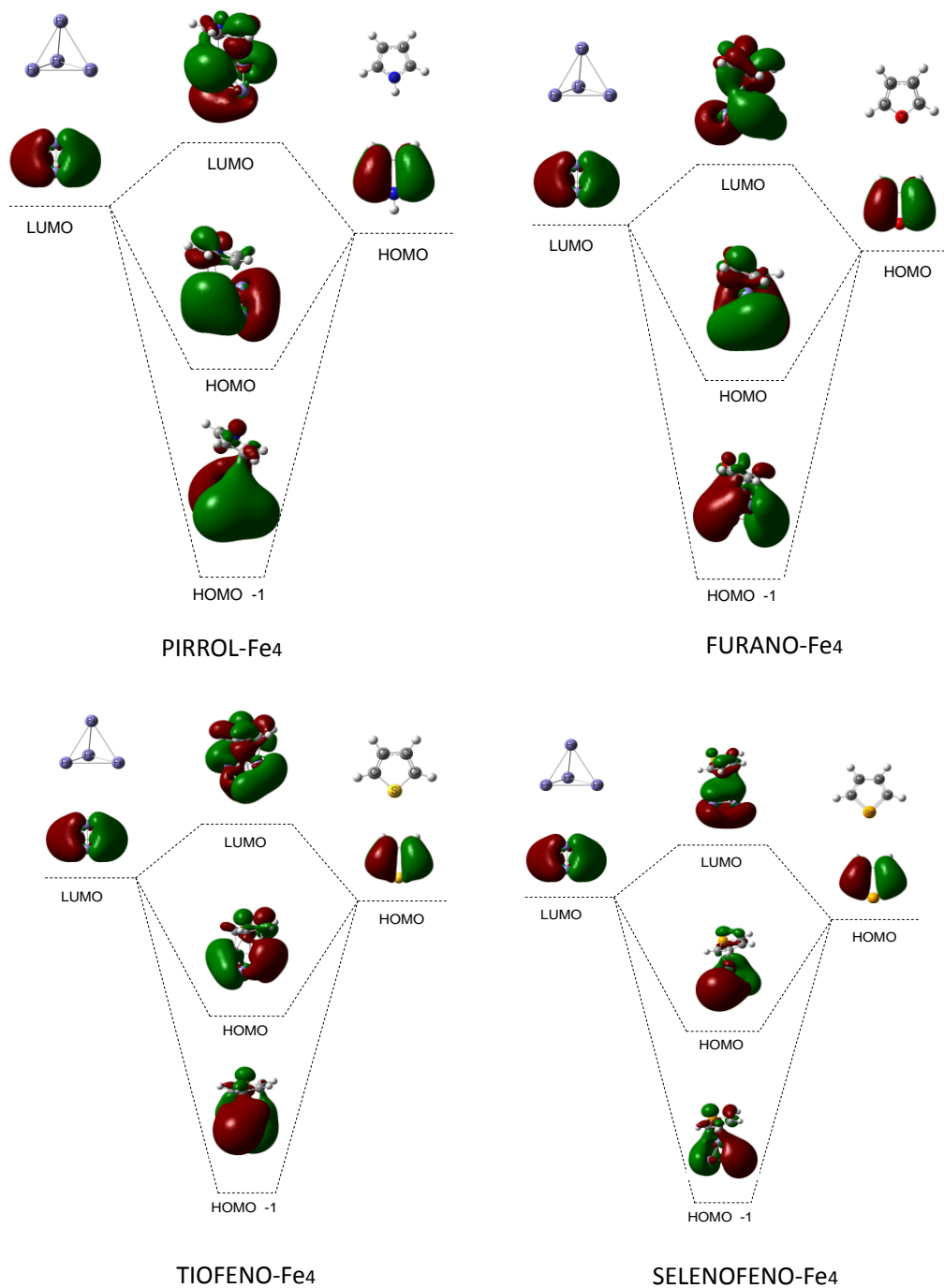


Figura 18. Mapeo de los orbitales en la interacción

Del análisis del espectro de UV (Figura 19) se observa que, al darse la interacción metal-ligante, la banda máxima de absorción del pirrol, furano,

tiofeno y selenofeno del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ desaparece al obtenerse el complejo; por ejemplo, las longitudes de onda de furano en 209, 159 y 127 nm ya no se observan en el espectro del complejo, dando origen a una banda característica $\pi \rightarrow dz^2$ en 1018 y 667 nm, de manera similar ocurre con pirrol, tiofeno y selenofeno, lo que confirma la coordinación de estas moléculas con el cúmulo metálico.

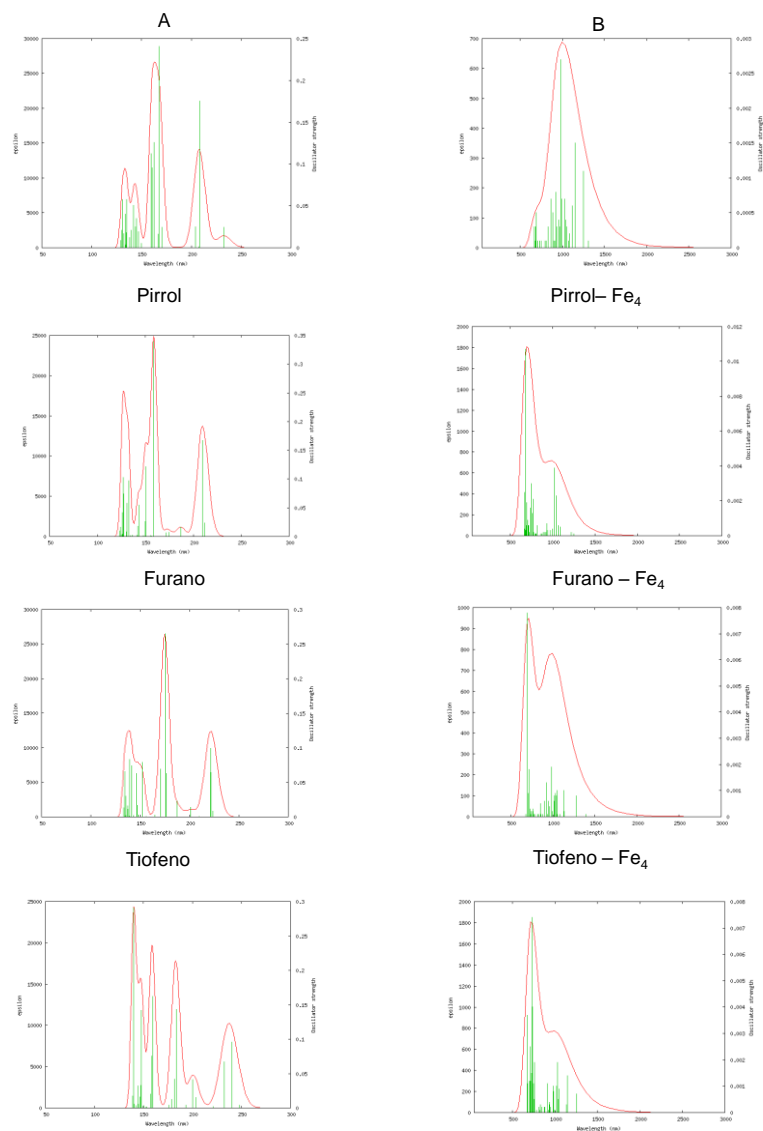


Figura 19. Espectros UV para la interacción entre pirrol, furano, tiofeno y selenofeno con el cúmulo de Fe_4 .

5.2 Determinación de la energía de enlace

La energía de enlace permite analizar la fuerza con la que se lleva a cabo el enlace en la interacción de los adsorbatos con el hierro; la ecuación que se utiliza es: [161]

$$BE = E_{\text{adsorbato}} - E_{\text{Fe cúmulo}} - (E_{\text{adsorbato}} + E_{\text{Fe cúmulo}}) \quad 33$$

(BE = energía de enlace; adsorbato = molécula de pirrol, furano, tiofeno y selenofeno).

La energía de enlace (BE, por sus siglas en inglés) para determinar el complejo más estable fue determinada haciendo el cálculo del error de superposición de base (BSSE por sus siglas en inglés), usando la corrección de contrapeso (Counterpoise). El cálculo de los valores de la energía de enlace (BE) para pirrol, furano, tiofeno y selenofeno fue de -36.40 kcal/mol, -35.93 kcal/mol, -37.21 y -39.79 kcal/mol respectivamente, con PBE/6-311++G** y -18.49 kcal/mol, -17.00 kcal/mol, -18.85 y -18.85 kcal/mol (Tabla 20).

Tabla 20. Energía de enlace para la interacción cúmulo Fe_4 con moléculas orgánicas

| BEC con PBEPBE/6-311++G** | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|------------|------------------|-----------|------------|---------------------|-----------|------------|
| | Fe_4 - PIRROL | | Fe_4 - FURANO | | | Fe_4 - TIOFENO | | | Fe_4 - SELENOFENO | | |
| Mode | <i>i</i> | <i>ii</i> | <i>i</i> | <i>ii</i> | <i>iii</i> | <i>i</i> | <i>ii</i> | <i>iii</i> | <i>i</i> | <i>ii</i> | <i>iii</i> |
| BE + ZPE | -37.97 | -37.87 | -37.68 | -35.97 | -26.86 | -39.36 | -39.29 | -35.89 | -41.24 | -41.38 | -32.38 |
| BSSE | 1.60 | 1.47 | 1.74 | 1.47 | 1.26 | 2.30 | 2.08 | 1.93 | 1.89 | 1.59 | 1.19 |
| BEC | -36.37 | -36.40 | -35.93 | -34.50 | -25.60 | -37.07 | -37.21 | -33.95 | -39.35 | -39.79 | -31.19 |
| BEC con PBEPBE/LANL2DZ | | | | | | | | | | | |
| | Fe_4 - PIRROL | | Fe_4 - FURANO | | | Fe_4 - TIOFENO | | | Fe_4 - SELENOFENO | | |
| Mode | <i>i</i> | <i>ii</i> | <i>i</i> | <i>ii</i> | <i>iii</i> | <i>i</i> | <i>ii</i> | <i>iii</i> | <i>i</i> | <i>ii</i> | <i>iii</i> |
| BE + ZPE | -25.73 | -26.96 | -24.90 | -24.28 | -15.36 | -26.82 | -27.75 | -17.10 | -29.89 | -29.89 | -16.81 |
| BSSE | 8.40 | 8.40 | 8.34 | 7.28 | 5.86 | 9.61 | 8.90 | 5.26 | 8.01 | 8.01 | 4.41 |
| BEC | -17.32 | -18.49 | -16.56 | -17.00 | -9.50 | -17.20 | -18.85 | -11.84 | -21.88 | -21.88 | -12.40 |

BE + ZPE=Energía en el punto cero (kcal/mol)

BSSE=Error de superposición de base (kcal/mol)

BEC=Energía de enlace corregida(Kcal/mol)

Estos datos indican que el selenofeno se enlaza de manera más intensa con el Fe_4 en comparación a los otros heterociclos. La estabilidad de este complejo se corrobora al realizar los cálculos termoquímicos de energía libre de Gibbs y entalpía, siendo para pirrol $\Delta G = -11.86$ y $\Delta H = -21.80$ kcal/mol; para furano, $\Delta G = -8.69$ y $\Delta H = -21.97$ kcal/mol; para tiofeno $\Delta G = -12.79$ y $\Delta H = -23.21$ kcal/mol), y para selenofeno $\Delta G = -14.93$ y $\Delta H = -25.25$ kcal/mol, confirmando que el selenofeno es el complejo más estable.

La energía de enlace (BE) calculada con el error de superposición de base fue pirrol (-36.40 kcal/mol), furano (-35.93 kcal/mol), tiofeno (-37.21 kcal/mol), selenofeno (-39.79 kcal/mol), estos resultados sugieren que la adsorción es exotérmica y la distancia de enlace entre el hierro y los heterociclos corresponde a una quimisorción.

5.3 Superficies de hierro (110)

En este capítulo se propone el análisis de la interacción entre moléculas orgánicas de tamaño pequeño y una superficie de hierro para proponer un mecanismo de adsorción [162-165].

Los cálculos para la adsorción de las moléculas orgánicas sobre la superficie de Fe (110) se realizaron con el programa VASP 4.6 [167,168], el cual se fundamenta en la teoría de los funcionales de la densidad y el cálculo de ondas planas. Para describir los átomos de Fe se emplearon pseudopotenciales generados con la metodología PAW (Projector-augmented-wave, por sus siglas en inglés) [166,167], en donde únicamente los electrones de valencia $3p^6 3d^6 4s^2$ se consideran explícitamente en los cálculos. Para incluir la energía de intercambio-correlación, se utilizó el

funcional PBE dentro de la aproximación del gradiente generalizado (GGA) [154,155].

Se utilizaron ondas planas como funciones de base, en donde el tamaño de la base se controla con la energía de corte. Sólo se consideraron aquellas funciones de base que tienen una energía de corte menor a 400 eV. Debido a que las superficies de Fe tienen un momento magnético, se requiere que los cálculos incluyan la polarización de espín. Se utilizó una malla de puntos generados con la metodología de Monkhorst-Pack con 11×11×11 puntos para el Fe en volumen y de 3×3×1 puntos para la superficie.

Para estudiar el Fe en volumen se construyó una celda unitaria con estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), con un parámetro de red de 2.843 Å (Figura 20) y un momento magnético de 2.26 μ_B . Los resultados obtenidos concuerdan con trabajos teóricos PAW-GGA y experimentales previos [158, 159].

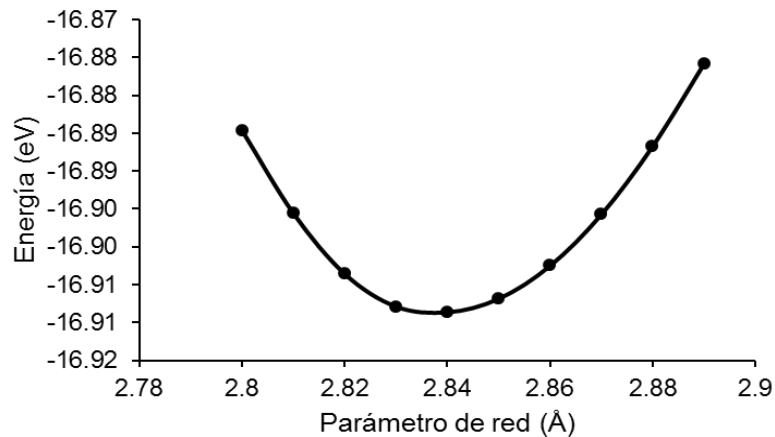


Figura 20. Energía por átomo para hierro vs parámetro de red.

Para estudiar la adsorción del inhibidor de la corrosión sobre la superficie de Fe, se seleccionó la orientación (110) por ser la más estable termodinámicamente [163,164]. La superficie Fe (110) fue modelada usando una supercelda (figura 21) de 6×3 , con 3 capas de metal y un vacío de 20 Å. Las capas fueron calculadas en la dirección z y los compuestos orgánicos fueron acomodados en la misma dirección. El análisis de la transferencia de carga de los adsorbatos sobre la superficie Fe (110) se realizó con la teoría de Bader [168].

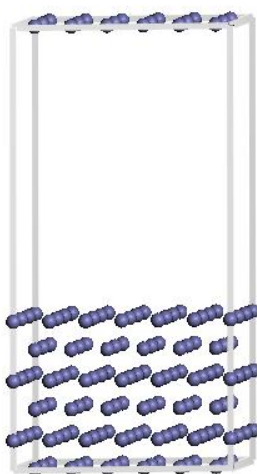


Figura 21. Superficie de hierro [Fe (110)]

5.4 Interacción molécula-superficie

El estudio de la interacción se llevó a cabo con los heterociclos previamente analizados en los capítulos 3 y 4, pirrol, furano, tiofeno y selenofeno. Se propusieron diferentes modos de coordinación, siendo las geometrías más favorables de adsorción en el hueco para pirrol, tiofeno y selenofeno, situándose el heterociclo de manera plana a la superficie y los átomos de nitrógeno, azufre y selenio en la parte superior de un átomo de hierro, en el caso del furano, el átomo de oxígeno se sitúa en puente (Figura 23).

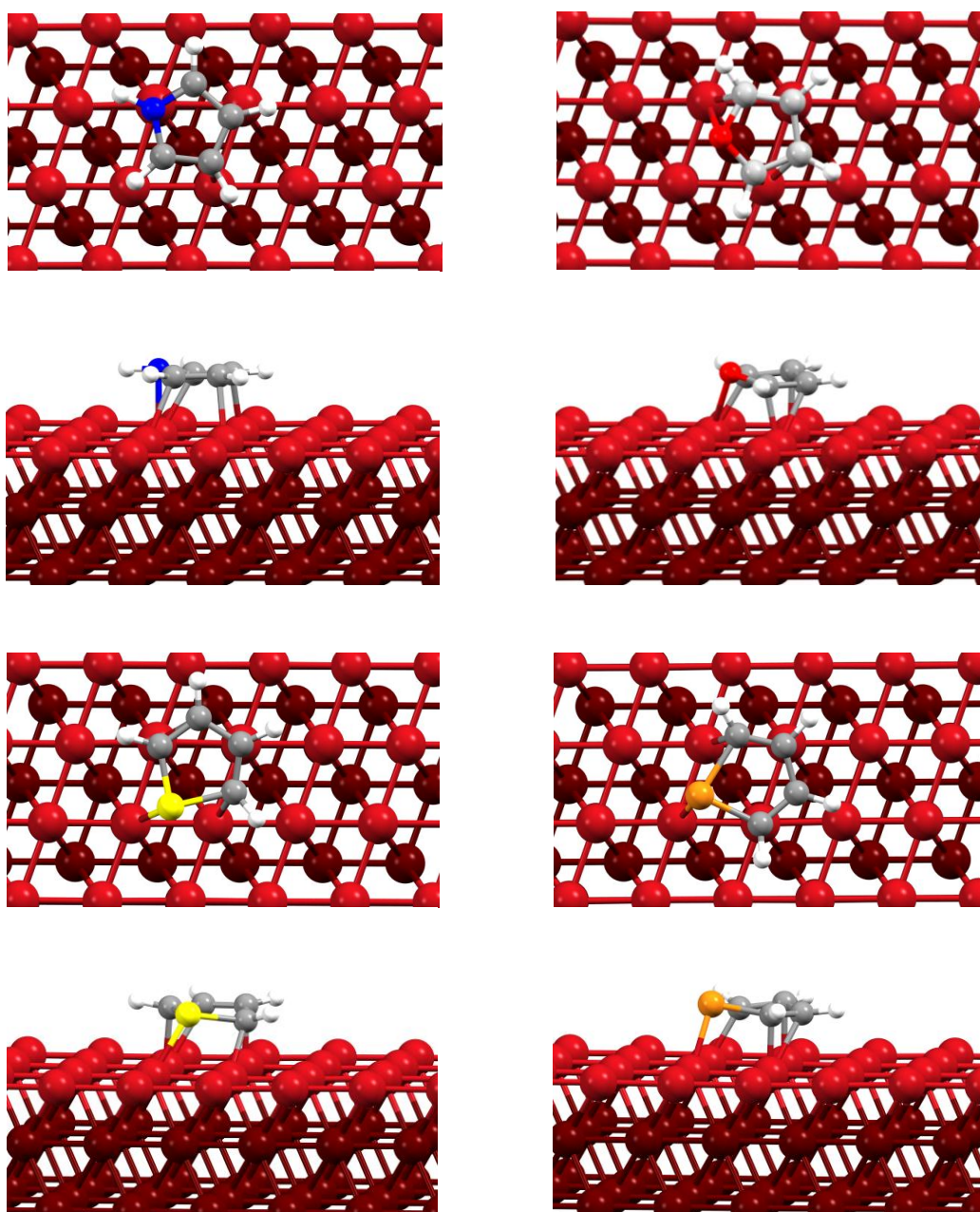


Figura 22. Adsorción de pirrol, furano, tiofeno y selenofeno sobre una superficie de hierro Fe(110)

Al analizar el Fe y los heterociclos en conjunto se presenta una interacción entre el par libre de los heteroátomos y de los enlace π de C=C. Las distancias de enlace son: X-Fe (X= N, O, S, Se) 2.19, 2.43, 2.33 y 2.38 Å para pirrol, furano, tiofeno y selenofeno; estas distancias son cercanas a la suma de los radios covalentes, [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{N}) = 2.00 \text{ \AA}$; [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{O}) = 1.98 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{S}) = 2.27 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{Se}) = 2.41 \text{ \AA}$], el promedio de las distancias Fe-C es 2.20 Å [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{C}) = 2.02 \text{ \AA}$]. Estos resultados indican que los compuestos heterocíclicos son quimisorbidos en la superficie de hierro, presentándose una deformación en el anillo aromático respecto de la molécula sin interactuar.

La transferencia de carga ocurre entre los orbitales $\pi \rightarrow d$ (molécula \rightarrow superficie) en donde los valores son -0.32, -0.63, -0.77 y -0.71 para pirrol, furano, tiofeno y selenofeno respectivamente. Las energías de adsorción ΔE_{ads} [$E_{\text{superficie-heterociclo}} - (E_{\text{superficie}} + E_{\text{heterociclo}})$] fueron [pirrol (-32.91 kcal/mol), furano (-27.65 kcal/mol), tiofeno (-51.69 kcal/mol) y selenofeno (-61.31 kcal/mol)], corroborando una quimisorción así como al selenofeno como el compuesto más estable en la interacción. Estos estudios confirman los valores discutidos en párrafos previos en la interacción con el cúmulo de Fe₄ y con el modelo matemático propuesto.

Para corroborar los modos de coordinación de otra moléculas orgánicas, se realizó un estudio de adsorción de imidazol (IMI) y bencimidazol (BI) sobre la superficie Fe (110). Así, se estudiaron dos modos de interacción del imidazol y bencimidazol al aproximar la molécula a la superficie. El primer modo de coordinación se realizó con el heterociclo de los compuestos sobre un átomo de hierro, mientras que en el segundo modo, los carbonos de las moléculas interactúan sobre los huecos de la superficie de hierro. Los

compuestos orgánicos se adsorben preferentemente sobre los huecos de la superficie de Fe (110).

En la figura 23 se muestran algunas de las geometrías de adsorción más favorables para imidazol y bencimidazol. Las distancias promedio para N-Fe fueron 2.00 Å para imidazol y para bencimidazol fue 2.12 Å. Estas distancias son muy cercanas a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{N}) = 2.00 \text{ Å}$]. El promedio de la distancia del enlace Fe-C para las dos moléculas fue de 2.12 Å, la cual también es consistente con la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{C}) = 2.02 \text{ Å}$]. Estos resultados sugieren que existe una interacción por una contribución del par de electrones libres del heteroátomo y el enlace π del C=C. La transferencia de carga ocurre desde las moléculas orgánicas hacia la superficie Fe: electrones $\pi \rightarrow d$ (molécula \rightarrow superficie). La carga final del imidazol fue de 0.74 y 0.99 para bencimidazol.

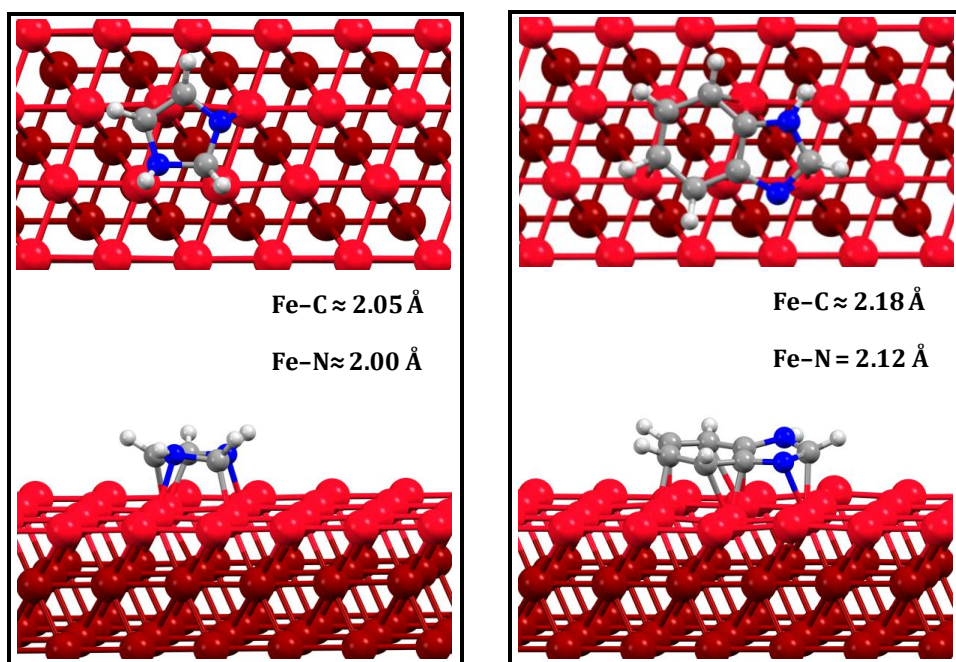


Figura 23. Las geometrías de adsorción de las moléculas imidazol y bencimidazol sobre la superficie de Fe (110).

Los valores de las energías de adsorción entre los inhibidores de corrosión y la superficie $\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{superficie-heterociclo}} - (E_{\text{superficie}} + E_{\text{heterociclo}})$ fueron de -16.75 y -21.57 kcal/mol para imidazol y bencimidazol, respectivamente. Estos valores concuerdan con el modelo propuesto donde el bencimidazol tiene una eficiencia a la inhibición de la corrosión mayor que la del imidazol, es decir, el bencimidazol se adsorbe a la superficie mediante enlaces covalentes polares más fuertes.

La interacción Fe-C es importante en el mecanismo de inhibición a la corrosión; los electrones para formar el enlace covalente Fe-C provienen de los orbitales π del C=C. Por lo tanto, la aromaticidad es muy importante en el complejo adsorbato-superficie. Este resultado es consistente con el modelo propuesto, el cual predice que los mejores inhibidores a la corrosión son aquellas moléculas que presentan aromaticidad.

CONCLUSIONES

La realización de un estudio DFT en moléculas orgánicas heterocíclicas permitió el desarrollo de un modelo predictivo de inhibición a la corrosión mediante una metodología de Relación Cuantitativa Estructura-Propiedad (QSPR).

El funcional de intercambio y correlación PBE/PBE y la base orbital 6-311++G**, es el óptimo al reproducir los datos experimentales de distancias, ángulos de enlace, cargas atómicas, momento dipolo y bandas de absorción del espectro de infrarrojo para pirrol, furano, tiofeno y selenofeno.

Los compuestos estudiados exhiben una densidad electrónica localizada en los carbonos del anillo del heterociclo, siendo más pronunciada en el anillo de selenofeno, sugiriendo una reactividad mayor de este heterociclo con respecto a los sistemas restantes, mientras que el furano es el menos reactivo resultado que se corroboró al ser el de mayor dureza con un valor de.

La diferencia de energías en el análisis de los orbitales moleculares en todos los sistemas es muy cercana y cabría esperar un efecto cooperativo de los orbitales HOMO y HOMO-1 en la interacción metal-ligante; los parámetros electrónicos determinados sugieren una reactividad química en el siguiente orden Se>S>N>O.

Al validar el modelo QSPR con los heterociclos pirrol, furano, tiofeno y selenofeno, el orden en la tendencia a funcionar como inhibidores de corrosión es: selenofeno>tiofeno>pirrol>furano, el cual es congruente con el orden de reactividad analizado para este conjunto de compuestos orgánicos.

Esto hace que el modelo QSPR sea una herramienta eficiente para determinar las propiedades relacionadas con la inhibición de la corrosión.

El modelo está basado en los descriptores: volumen, poder electroattractor y anisotropía y fue validado por comparación con datos reportados en la literatura así como con los resultados obtenidos experimentalmente para 2-métíl-imidazol y 2-cloro-1-metil-bencimidazol.

Respecto a los estudios de interacción entre cúmulos y superficies, el nivel de teoría adecuado para reproducir las propiedades experimentales del cúmulo de Fe_4 es PBE/6-311++G**.

Del análisis de reactividad entre los heterociclos (pirrol, furano, tiofeno y selenofeno) con el cúmulo de Fe_4 y la superficie metálica, se confirma el comportamiento de los heterociclos como posibles inhibidores de corrosión esto es: selenofeno>tiofeno>pirrol>furano.

Al efectuarse la interacción entre los heterociclos (pirrol, furano, tiofeno y selenofeno) y el cúmulo de Fe_4 y la superficie metálica, se observó que estos se coordinan preferentemente por el anillo aromático, dando estabilidad al sistema Metal-Ligante.

La interacción de las moléculas orgánicas en una superficie metálica de hierro tiene lugar los carbonos del fragmento aromático del heterociclo, lo cual es consistente con el modelo propuesto que predice que los mejores inhibidores a la corrosión son aquellas moléculas que presentan aromaticidad.

BIBLIOGRAFÍA

1. I. Ahamad, M.A. Qurasishi, (2009) *Corros. Sci.* 51, 2006.
2. I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, (2010) *Corros. Sci.* 52, 657.
3. J. Zhang, X.L. Gong, H.H. Yu, M. Du, (2011) *Corros. Sci.* 53, 3324.
4. T. Gu, P. Su, X. Liu, J. Zou, X. Zhang, (2013) *J. Petrol. Sci.* 102, (2013) 41.
5. U. R. Evans. *Chem. Ind.* (1952) 986.
6. W.J. Lynes. *Electrochem. Soc.* (1951) 98.
7. H. Davy. *Nicholson's Journal.* (1800), 3337.
8. H. Davy. *Trans. Roy. Soc.* (1824) 114, 151, 242, 328.
9. V.S. Sastri. *Corrosion Inhibitors. Principles and Applications.* John Wiley & Sons. 1998.
10. R. N. Parkins (1986) *Proceedings of the corrosion*, 86,1.
11. J.H. Payer, J. M. Ugianisky (1986) *Proceedings of the corrosion*, 86, 46.
12. S.A. Ali, A.M. El-Shareef, R.F. Al-Ghamdi, (2005) *Corros. Sci.* 47, 2659.
13. K.F. Khaled, M.A. Amin, (2009) *Corros. Sci.* 51, 1964–1975.
14. A.Y. Musa, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, (2010) *Corros. Sci.* 52, 3331.
15. K. Zhang, B. Xu, W. Yang, X. Yin, Y. Liu a, Y. Chen.(2014) *Corros. Sci.* in press.
16. A. Popova, M. Christov, S. Raicheva, E. Sokolova, (2004) *Corros. Sci.* 46, 1333.
17. F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, (2012) *Corros. Sci.* 61, 1.
18. Y. Tang, F. Zhang, S. Huc, Z. Cao, Z. Wua, (2013) *Corros. Sci.* 74, 271.
19. N. Hassan, R. Holze, (2009) *J. Chem. Sci.* 121, 693.
20. A. Kosari, M.H. Moayed, A. Davoodi, R. Parvizi, M. Momeni, H. Eshghi, H. Moradi. (2014) *Corros. Sci.* 78, 138.
21. S.H. Yoo, Y.W.Kim, K.Chung, S.Y. Baik, J.S.Kim, (2012) *Corros. Sci.* 59, 42-54.
22. B.E.A. Rani, B.J. Basu, (2011). *Int. J. Corros.* 2012.
23. J. Aljourani, M. A. Golozar, (2010) *Mat. Chem. and Phys.* 121, 320-325.
24. G. Avci, (2008) *Colloids Surf. A.* 317, 730.
25. O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembra, Y. Harek. (2007) *Appl. Surf. Sci.* 253, 6130.
26. I. Ahamad, M.A. Quraishi, (2010) *Corros. Sci.* 52, 651.
27. A. Popova, M. Christov, A. Vasilev, (2007) *Corros. Sci.* 49, 3290.
28. M. Christov, A. Popova, (2004) *Corros. Sci.* 46, 1613.

-
29. R. Gasparac, C. R. Martin, E. Stupnisek, Z. Amndic, (2000) *J. Electrochem. Soc.* 147, 991.
 30. R. Gasparac, C.R. Martin, E. Stupnisek-Lisac. (2000) *J. Electrochem. Soc.* 147, 548.
 31. I. Lukovits, E. Khalman, F. Zucchi, (2001) *Corros. Sci.*
 32. N. Kovacevic. A. Kokalj (2011) *Corros. Sci.* 53, 909.
 33. S. A. Abd El-Maksoud, A. S. Fouda, (2005) *Mater Cehm. Phys.* 93, 84.
 34. M. A. Deyab, (2007) *Corros. Sci.* 49, 2315.
 35. A. Popova, M. Christov, S. Raicheva, E. Sokolova, (2004) *Corros. Sci.* 46, 1333.
 36. E. A. Noor, A. H. Al-Moubaraki (2008) *Mater. Chem. Phys.* 110, 145.
 37. K. F. Khaled, M. A. Amin (2009) *Corros. Sci.* 51, 1964.
 38. N. A. Negma, N.G. Kandile, E. A. Badir, (2012) *Corros. Sci.* 65, 94.
 39. M. Bouayed, H. Rabaa, A. Srhiri, J.Y. Saillard, A. Bachir, A. Le Beuzed. (1999) *Corros. Sci.* 4, 501.
 40. F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee. (2001) *J. Appl. Electrochem.* 31, 41.
 41. J. Cruz, L.M.R. Martínez, R. Salcedo, M. Castro, (2001) *Int. J. Quantum Chem.* 85, 546.
 42. J. Cruz, E. García, M. Castro, (2003) *J. Electrochemical Soc. B.* 150, 26.
 43. J. Cruz, R. Martínez, J. Genesca, E. García, (2004) *J. Electroanalytical Chem.* 556, 111.
 44. J. Cruz, T. Pandiyan, E. García, (2005) *J. Electroanalytical Chem.* 583, 8.
 45. S. Martínez. (2002) *Mat. Chem. and Phys.* 77, 97.
 46. G. Bereket, C. Gretir, C. Zpahin, (2003) *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 39, 663.
 47. J. Cruz, E. García, M. Castro. (2003) *J. Electrochem. Soc. B.* 26, 150.
 48. R. L. Camacho, E. Montiel, N. Jayanthi, T. Pandiyan , J. Cruz, (2010). *Chem. Phys. Lett.* 485, 142.
 49. D. L. Selwood, D.J. Livingstone, J. C. W. Comley, A.B. O'Dowd, A. T. Hudson, P. Jackson, K. S. Jandu, V. S. Rose, J. N. Stables. (1990) *J. Med. Chem.* 33,136.
 50. B. K. Sharma, P. Singh, Y. S. Prabhakar. (2013) *Brit. J. of Pharm. Res.* 3(4) 697.
 51. A. Nandy, S. Kar, K. Roy, (2013) *SAR and QSAR in Enviromental Research.*
 52. F. G. Riham, S. M. I. Nasser, J. Stawinsky, A. S. Girgis, (2013) *European J. Med. Chem.* 68, 339.

-
53. B. Bhatarai, P. Gramatica, (2011) *Water Research*. 45, 1463.
 54. O. Taboureau, (2010) *Methods in Molecular Biology*. 618, 77.
 55. M. Zhu, F. Ge, R. Zhu, X. Wang, X. Zheng, (2010) *Chemosphere*. 80, 46.
 56. F. Ruggiu, P. Gizzi, J. L. Galzi, M. Hibert, J. Haiech, I. Baskin, D. Horvath, G. Marcou, A. Varnek, (2014) *Anal. Chem*. 86, 2510.
 57. R. Cox, D. V. S. Green, C. N. Luscombe, N. Malcolm, S. D. Pickett. (2013) *J. Comput Aided Mol Des*. 27, 321.
 58. P. R. Duchowicz, M. V. Mirífico, M. F. Rozas, J.A. Caram, F.M. Fernández, E. A. Castro, (2011) *Chemometrics and Intelligent Lab. Systems*. 105, 27.
 59. S. G. Zhang, W. Lei, M. Z. Xia, F. Y. Wang, (2005) *J. of Molec. Struct. Theochem*. 732, 173.
 60. D. Glossman. (2006) *Sci. Direct*. 25, 455.
 61. El Sayed, H. El Ashry, Samir A. Senior (2011) *Corros. Sci*. 53, 1025.
 62. K. F. Khaled, (2011) *Corros.Sci*. 53, 3457.
 63. R. Todeschini, V. Consonni, A. Mauri, M. Pavan. (2004) *Anal. Chim. Acta*. 515, 199.
 64. R. Todeschini, D. Ballabio, V. Consonni, A. Mauri, M. Pavan, *MobyDigs, User Manual (2004-2005)* by Talete srl, Milano, Italy.
 65. G. Gece, (2008) *Corros. Sci*. 50, 2981.
 66. E. Stupnjsjek, A. Gazivoda, M. Madzarac. (2002) *Electrochem Acta*, 47,418.
 67. D.S. Sholl, J. A. Steckel, *Density Functional Theory*. Ed. Wiley 2009.
 68. S. Yanagisawa, T. Tsuneda, K. Hirao, Y. Matsuzaki (2006) *J. Molec, Struct. (Theochem)* 716, 45.
 69. S. Yanagisawa, T. Tsuneda, K. Hirao, Y. Matsuzaki (2006) *J. Molec, Struct. (Theochem)* 716, 45.
 70. G. Kreese, J. Furthmüller, (1996) *Phys. Rev. B*. 54, 11169.
 71. G. Kresse, J. Furthmüller. *Comput. (1996) Mat. Sci*. 6, 15.
 72. F. Jensen; *Introduction to computational chemistry*, John Wiley & Sons, New York. 1999.
 73. I. Levine; *Quantum Chemistry*. Brooklyn, New York. Prentice-Hall. 5a. ed. 2000.
 74. C. Roothaan (1951) *Rev. Mod. Phys*, 23, 69.
 75. P. Hohenberg, W. Kohn. (1964) *Phys. Rev. B*. 136, 864.

-
76. D.E. Ellis; Density-Functional Theory of Molecules, Clusters and Solids. Dordrecht: Kluwer. 1994.
77. L.H. Thomas. (1927) Proc. Cambridge Philos Soc. 23, 542.
78. W. Kohn, L. Sham, (1965) J. Phys. Rev. A 140, 1133.
79. R.G. Parr. (1983) Annu. Rev. Phys. Chem. 34, 631.
80. A. D. Becke (1988) Phys. Rev. B. 38, 3098
81. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, (1988) Phys. Rev. B. 37, 78.
82. J. Perdew, (1986) Phys. Rev. B. 33, 8822 .
83. J. Perdew, J. A. Chevary, S.H. Vosko S.H. (1992) Phys. Rev. B. 46, 6671.
84. A.D. Becke, (1996) J. Chem. Phys. 104, 1040.
85. A.D. Becke, (1997) J. Chem. Phys. 107, 8554.
86. T.A. Koopmans. (1933) Physica, 1, 104.
87. R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke. (1978) J. Chem. Phys. 68, 3801.
88. R. G. Pearson, (1988) Inorg. Chem. 27, 734.
89. A. Szabo, N.S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry. Dover Publications 1996.
90. J. L. Gázquez, A. Cedillo, A. Vela, (2007) J. Phys. Chem A. 111, 1966.
91. D. Valencia. T. Klimova. I. García, (2012) Fuel. 100, 177.
92. R.G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford. 1989.
93. F. De Proft, C. Van Alsenoy, A. Peeters, W. Langenaeker, P. Geerlings, (2002) J. Comp. Chem. 23, 1198.
94. R.S. Mulliken, (1955) J. Chem. Phys. 23, 1833.
95. A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, (1988) Chem. Rev. 88, 899.
96. A. Stanger, (2006) J. Org. Chem. 71, 883.
97. Tian Lu, (MULTIWFN), A Multifunctional Wavefunction Analyzer Version 3.1. Software Manual. 2013-May-18. University of Science and Technology Beijing, P.R. China.
98. J.P. Perdew, K. Schmidt, Density Functional Theory and its Application to Materials (American Institute of Physics Melville NY 2001).
99. J.S. Kwiatkowsky, J. Leszczynski, I. Teca, (1997) J. Mol. Struct. 451, 436.
100. B. Bak, D. Christensen, L. Hansen, J. Rastrup, (1961) J. Mol. Spectrosc. 7, 58.
101. E.D. Simandiras, N.C. Handy, R.D. Amos, (1998) J. Phys. Chem. 92, 1739.

-
102. M.Krofanek, T.Kovar, H.Lischka, A.Karpfen, (1992) *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 259, 181.
 103. F. J. Ramirez, V. Hernández, J. T. López Navarrete, (1994) *J. Comp. Chem.* 15, 405.
 104. T.D. Klots, R.D. Chiriico, W.V. Steele, (1994) *Spectroch. Acta.* 50 A, 765.
 105. B. Bak, D. Christensen, L. Hanses, J. Rastrup, (1961) *J. Mol. Spectrosc.* 7, 58.
 106. P.B. Liescheski, D.W.H. Rankin, (1998). *J. Mol. Strust.* 178, 227.
 107. T. Egawa, S. Yamamoto, M. Nakata, K. Kuchitsu, (1987) *J. Mol. Structure.* 156, 213.
 108. L.S. Bartell, I. Hargittai, M. Hargittai; *Stereochemical Applications of Gas Phase Electron Diffraction*, VCH, New York, (1998) p. 55 (Part A).
 109. T. Kupka, R. Wrzalik, G. Pasterna, K. Pasterny, (2002) *J. Mol. Struc.* 616, 17.
 110. I. V. Kochikov, Y.I. Tarasov, V.P. Spiridonov, (2001). *J. Mol. Struc.* 567, 27.
 111. K. Pasterny, R.Wrzalik, T. Kupka, G.Pasterna, (2002). *J. Mol. Struc.* 614, 297.
 112. M. Rico, J.M. Orza, J. Morcillo (1965). *J. Spectrochim. Acta.* 21, 689.
 113. R. Navarro, J.M. Orza, *An. Quim., Ser. A.* (1983) 79, 557. (1983) 79, 571. (1984), 80, 59. (1985), 81, 5.
 114. D.L. Snavelly, F.R. Blackburn, V.A. Walters, (1992). *J. Phys. Chem.* 96, 3599.
 115. D.W. Scott. (1971). *J. Mol. Spectrosc.* 37, 77.
 116. M. D. Harmony, V.W. Lawrie, R.L. Kuczkowski, (1979). *J. Phys. Chem.* 8, 619.
 117. M. Rico, M. Barranchina, J.M. Orza. (1967). *J. Mol. Spectrosc.* 24, 133.
 118. E. D. Simandiras, N. C. Handy, R.D. Amos, (1988). *J. Phys. Chem.* 92, 1739.
 119. D. Turcio. T. Pandiyan, J. Cruz, E. Garcia. (2007) *J. Phys. Chem. C.* 111, 9853.
 120. J. Morales, T. Pandiyan, J. Cruz, E. García. (2008) *Corros. Sci.* 50, 614.
 121. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, (1996) *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865.
 122. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, (1997) *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396.
 123. L. Curtiss, P. C. Redfern, V. Rassolov, Gary Kedziora, J. A. Pople. *J. Chem. Phys.* (2001),114, 9287.
 124. M. J. Frisch. G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, et. Al. Gaussian Inc., Wallingford (2009).
 125. F. De Proft, C. Van Alsenoy, A. Peeters, W. Langenaeker, P. Geerlings, (2002) *J. Comp. Chem.* 23, 1198.

-
126. R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke. (1978) *J. Chem. Phys.* 68, 3801.
127. R. G. Pearson. (1988) *Inorg. Chem.* 27 734.
128. A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications 1996.
129. R. G. Pearson. (1986) *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 83, 8440.
130. J. L. Gázquez, A. Cedillo, A. Vela. (2007) *J. Phys. Chem A.* 111, 1966.
131. D. Valencia, T. Klimova, I. García. (2012) *Fuel.* 100, 177.
132. A. Stanger. (2006) *J. Org. Chem.* 71, 883.
133. H. Fallah, Ch. S. Wannere. (2006) *Org. Lett.* 8, 863.
134. C.M. Goulart, A. Esteves, C.A. Martinez, C.J. Ferreira, M.A. Medeiros, A. Echevarria, (2013) *Corros. Sci.* 67, 281.
135. R.G. Kelly, J.R. Scully, D. Shoesmith, R.G. Buchheit, *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*, CRC Press, 2002.
136. L.S. Wang, H.S. Fan, (1995). *J. Chem. Phys.* 102, 9480.
137. S.R. Liu, H.J. Zhai, L.S. Wang, (2001) *Phys. Rev. B.* 64, 153402.
138. G. Ganteför, W. Eberhardt, (1996) *Phys. Rev. Lett.* 76, 4975.
139. D.M. Cox, J. Trevor, E.A. Whetten (1985) *Phys. Rev. B.* 32, 7290.
140. E. K. Parks, B. H. Weller, P.S. Bechthold, G.C. Niema, (1988) *J. Chem. Phys.* 88, 1622.
141. E. K. Parks, G.C. Nieman, I.G. Pobo, S.K. Riley, (1988) *J. Chem. Phys.* 88, 6260.
142. M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama, (1995) *J. Chem. Phys.* 111, 235.
143. J. L. Chen, C.S. Wang, K.A. Jackson, R. Pederson. (1991) *Phys. Rev. B.* 44, 6558.
144. M. Castro, D.R. Sahalub, (1991) *Phys. Rev. B.* 49, 842.
145. O. Dieguez, M.M. Alemany, C. Rey, (2001) *Phys. Rev. B.* 63, 205407.
146. C. Köhler, G. Seifert, T. Frauenheim, (2005) *Chem. Phys.* 309, 23.
147. E. Montiel, J. Cruz, J.C. Gonzales, N. Jayanthi. T. Pandiyan, (2011) *J. Clust. Sci.* 460.
148. S. Simon, M. Duran, J.J. Dannenberg, (1996) *J. Chem. Phys.* 105, 11024.
149. S. F. Boys, F. Bernardi, (1970) *Mol. Phys.* 19, 553.
150. A. D. Becke, (1988) *Phys. Rev. A.* 38, 3098.

-
151. J.P. Perdew, *Electronic Structure of Solids*. 91. ed. P. Ziesche and H. Eschrig. Berlin; Akademie Verlag. 1991.
 152. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, (1996) *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865.
 153. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, (1997) *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396.
 154. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, (2009) *Gaussian*, Wallingford CT.
 155. M. Castro, (2007) *Chem. Phys. Lett.* 446, 333.
 156. M. Castro, (2007) *Chem. Phys. Lett.* 435, 322.
 157. E. K. Parks, T.D. Klots, S.J. Riley, (1990) *J. Chem. Phys.* 92, 3813.
 158. E. A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor, (1983) *Chem. Phys. Lett.* 99, 161.
 159. F. Ahmed, E. Nixon, (1979) *J. Chem. Phys.* 71, 3547.
 160. R.F.W. Bader. *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*. Clarendon Press: Oxford, 1990.
 161. A. Billic, J.R. Reimers, S.N. Hush (2002) *J. Phys. Chem. B.* 106, 8609.
 162. P. Blonski, A. Kiejna, J. Hafner. (2005) *Surf. Sci.* 590, 88-100.
 163. M.J.S. Spencer, A. Hung, I.K. Snook, I. Yarovsky, (2002) *Suf. Sci.* 513, 389.
 164. A. Stibor, G. Kreese, A. Eichler, J. Hafner, (2002) *Surf. Sci.* 99, 507.
 165. D. E. Jiang, E. A. Carter, (2003) *Surf. Sci* 547, 85.
 166. P. E. Blöchl, (1994) *Phys. Rev. B.* 50 17953.
 167. G. Kresse, D. Joubert, (1999) *Phys. Rev. B.* 59, 1758.
 168. R. F. W. Bader, P. M. Beddall, (1972) *J. Chem. Phys.* 56 3320.

ANEXOS

Publicaciones:

ARTÍCULO 1:

DFT analysis: Fe₄ cluster and Fe(110) surface interaction studies with pyrrole, furan, thiophene, and selenophene molecules.

ARTÍCULO 2:

DFT and Electrochemical Studies: Structure–Efficiency Relationship on Corrosion Inhibition

DFT analysis: Fe₄ cluster and Fe(110) surface interaction studies with pyrrole, furan, thiophene, and selenophene molecules

Rosa L. Camacho-Mendoza, Eliazar Aquino-Torres, Julian Cruz-Borbolla, Jose G. Alvarado-Rodríguez, Oscar Olvera-Neria, et al.

Structural Chemistry

Computational and Experimental Studies of Chemical and Biological Systems

ISSN 1040-0400

Struct Chem

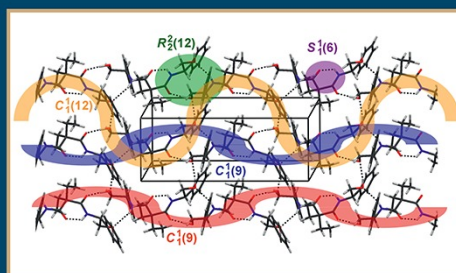
DOI 10.1007/s11224-013-0254-9

VOLUME 24, NUMBER 2

ONLINE
FIRST

**STRUCTURAL
CHEMISTRY**

Computational and Experimental Studies of Chemical and Biological Systems



 Springer

Available
online
www.springerlink.com

 Springer

Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media New York. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your work, please use the accepted author's version for posting to your own website or your institution's repository. You may further deposit the accepted author's version on a funder's repository at a funder's request, provided it is not made publicly available until 12 months after publication.

DFT analysis: Fe₄ cluster and Fe(110) surface interaction studies with pyrrole, furan, thiophene, and selenophene molecules

Rosa L. Camacho-Mendoza · Eliazar Aquino-Torres · Julian Cruz-Borbolla · Jose G. Alvarado-Rodríguez · Oscar Olvera-Neria · Jayanthi Narayanan · Thangarasu Pandiyan

Received: 9 January 2013 / Accepted: 7 March 2013
© Springer Science+Business Media New York 2013

Abstract DFT studies of both the Fe₄ cluster and the Fe(110) surface interaction with pyrrole, furan, thiophene, and selenophene showed that selenophene forms a stabler adsorbate iron complex than the other heterocyclic molecules; this is consistent with the binding energy data that were calculated between the Fe cluster and the Fe(110) surface with the heterocycles. Furthermore, when the adsorption of the compounds with the iron cluster was analyzed by molecular orbital studies, the orbitals of selenophene overlapped more strongly with the Fe atom than that of the other molecules. In TD-DFT, the $\pi \rightarrow \pi^*$ peak observed for the molecules disappeared when they formed complexes, and there appeared a charge transfer band (ligand to metal), thus confirming the coordination of these molecules with the cluster. The data suggest that the chemisorption is an exothermic process.

Keywords DFT · Heterocyclic · Iron clusters · Fe(110) surface corrosion inhibition

Introduction

The study of small clusters is of interest because they display unusual structural, magnetic, and catalytic properties; for example, pure iron nanoscaled clusters, which exhibit high magnetic moments [1], are used as efficient catalysts in the production of single-walled carbon nanotubes [2, 3], where the activation of the C–H bond is a crucial stage in the dehydrogenation reaction [4]. In addition, the small-sized metal clusters possess a high surface-to-volume ratio that maximizes the reaction rate per unit amount of catalyst [5]. These results suggest that the unusual properties are strongly dependent on the size and the electronic configuration of the metal clusters. Small clusters are generally intermediates in the path from small molecules to solids, and their atomic composition spans from a few to several hundred thousand atoms [6, 7].

Moreover, the iron clusters have attracted much interest because of their good adsorption properties for organic ligands on the surface as well as their close relation to environmental corrosion [8–10]. Furthermore, the study of the bonding nature in the clusters and in their organic sorbates is considered a challenge from the theoretical and experimental points of view.

Since the corrosion inhibition generally depends on several parameters such as the nature and oxidation state of the metallic surface, corrosion media, and the nature of the organic sorbate [11–13], thus, the quest for a suitable compound that effectively inhibits the corrosion of the metallic surface has gained much attention. In previous papers, how the structural data of corrosion inhibitors are

R. L. Camacho-Mendoza · E. Aquino-Torres · J. Cruz-Borbolla (✉) · J. G. Alvarado-Rodríguez
Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Unidad Universitaria, km 4.5 Carretera Pachuca–Tulancingo, Pachuca, Hidalgo C.P. 42184, Mexico
e-mail: jrcruz@uaeh.edu.mx

O. Olvera-Neria
Área de Física Atómica Molecular Aplicada (FAMA), CBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa, Mexico, DF C.P. 02200, Mexico

J. Narayanan
División de Ingeniería en Nanotecnología, Universidad Politécnica del Valle de México, Av. Mexiquense, Tultitlán, Estado de México C.P. 54910, Mexico

T. Pandiyan (✉)
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México, DF C.P. 04510, Mexico
e-mail: pandiyan@unam.mx; pandiyan@servidor.unam.mx

directly related to their metal sorption efficiency has been described; in these studies, the importance of some key parameters such as molecular orbital energies, the orbital energy gap $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$, atomic charges, and dipole moments has also been highlighted [14–17]. For the study of the adsorption properties of iron clusters, especially with heterocyclic compounds, it is crucial to analyze their structures and electronic parameters; these display magnetic properties and act as catalysts in the synthesis of nanotubes [18, 19]. Generally speaking, these findings have opened new research areas in the Science of Materials.

On the other hand, five-membered aromatic heterocyclic molecules such as pyrrole, furan, thiophene, and selenophene as well as some derivatives have been widely studied in the pharmaceutical and chemical industries [20, 21]. In the present study, therefore, the interaction of pyrrole, furan, thiophene, and selenophene with the Fe_4 cluster and with the Fe(110) surface at the molecular level is described; in order to study these interactions, the structural and electronic data of the molecules and the metal cluster were analyzed separately. Density functional theory (DFT) [22], which has been proven to be very efficient in the evaluation of the interaction of organic compounds with metal, was used to analyze the bonding nature and the adsorption energies of heterocyclic compounds upon the metal cluster Fe_4 and the Fe(110) surface.

Computational procedure

The DFT calculations for the pyrrole, furan, thiophene, and selenophene molecules were accomplished by means of the Gaussian-09 program (Revision A 02) [23] to analyze the structural and electronic parameters; the structures were fully optimized, and vibrational analyses were carried out to verify that the optimized geometries corresponded to minimum global energy. The Perdew, Burke, and Ernzerhof exchange correlation functional (PBE) Gaussian key-word) [24, 25] and basis set 6-311++G** were used for all atoms; the calculated data such as bond lengths, bond angles, atomic charges, dipole moments, and infrared vibrational frequencies for the molecules coincide reasonably well with the reported values obtained by other methods [26–28]. The charge distribution over the structures was analyzed by the Hirshfeld determinations [29]; the reactive regions (nucleophilic and electrophilic sites) were identified by the Fukui indices [22]. Moreover, the energies of the frontier molecular orbitals, viz., the highest occupied molecular orbitals (HOMO and HOMO – 1) as well as the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO and LUMO + 1) were determined.

To study the interaction of Fe_4 with a heterocyclic ring, the Fe_4 cluster was optimized with the functional PBE and

different basis sets such as 6-311++G**, TZVP, QZVP, LANL1DZ, and LANL2DZ [29]. The basis sets, LANL1DZ and LANL2DZ exhibit pseudopotentials for core electrons and a double- ξ basis set for valence electrons [30]. The LANL2DZ basis differs from the LANL1DZ basis by the inclusion of the $(n - 1)s$ and $(n - 1)p$ electrons in the valence space of the transition-metal atom.

The binding energy (BE) between the Fe_4 cluster and the heterocycle under study was calculated according to the equation $\text{BE} = E_{\text{adsorbate-Fe cluster}} - (E_{\text{adsorbate}} + E_{\text{Fe cluster}})$, where E is the electronic energy. In the calculation of binding energy, all the data were corrected to zero-point energy (ZPE) and were then subjected to the basis set superposition error (BSSE) computed by the counterpoise (CP) correction to derive reliable energy data [31]. The analysis of the electron density was carried out by the AIM 2000 program [32] to determine the chemical bonding in these complexes.

The electronic absorption spectra of the compounds were calculated by using the time-dependent DFT (TD-DFT) method. This technique describes the excited states in terms of all possible singlet and triplet excitations from occupied to virtual orbitals. The electronic states (50 singlet–50 triplet) of each compound were computed. The calculated results involving the vertical excitation energies, wavelength and oscillator strength were used to draw the spectra by employing the Gauss-Sum 2.2 program for the optimized structures at the PBE/6-311++G** level of theory with a self-consistent field convergence threshold (10^{-10} a.u) because this method provides adequate excitation energies [33]. The same Gauss-Sum 2.2 Program [34] was also used to calculate the molecular orbitals (HOMO and LUMO) contribution.

The VASP 4.6 [35, 36] package was used to perform the all plane-wave density functional theory (DFT-PW) calculations of the adsorption energies for pyrrole, furan, thiophene, and selenophene molecules with the Fe(110) surface. Projector-augmented-wave (PAW) pseudopotentials [37, 38] were used for core–valence electron interactions and the PBE form of GGA was adopted for the exchange–correlation functionals [24, 25]. The PAW pseudopotential for Fe was considered by using 14 valence electrons type p and d , with a cutoff energy of 400 eV. The spin polarization calculations were included for Fe bulk and the Fe surface to correctly account for the iron magnetic properties. The calculations were accomplished with $(11 \times 11 \times 11)$ and $(3 \times 3 \times 1)$ Monkhorst–Pack k -points mesh for the bulk and surface, respectively. The convergence criteria were set to the 1×10^{-4} eV/atom for the self-consistent field (SCF) and the 1×10^{-5} eV/atom for energy tolerance. The optimized bulk lattice constant for the body centered cubic (bcc) unit cell was 2.853 Å

with a magnetic moment of $2.26 \mu_B$; these values agree with previous experimental results and PAW-GGA theoretical calculations [39, 40]. The Fe(110) surface was modeled using a supercell (6×3) with three metal layers and a 20 \AA vacuum region to separate the slabs in the z -direction to accommodate the heterocyclic compounds. In addition, Bader's method [41, 42] was used to analyze the charge transfer upon the adsorption of the different adsorbates on Fe(110). The Fe(110) surface was chosen because it is the stablest, followed by the less dense Fe(100) surface, the Fe(111), which is the least stable [43].

Results and discussion

Structural and electronic properties of the organic compounds

For the five-membered heterocyclic pyrrole, furan, thiophene, and selenophene molecules containing different heteroatoms (N, O, S, and Se, respectively), the geometrical parameters were obtained by using an exchange-correlation functional PBE corresponding to the second rung of the Jacob's ladder of approximate DFT methods [44] (Fig. 1a). The optimized structure of the molecules belongs to the C_{2v} point group. After analyzing the structural data, it was observed that the calculated bond distances and bond angles agreed reasonably well with the experimental data; the error deviations are in the ranges 0.00 – 0.01 \AA for bond lengths and 0.0° – 0.7° for bond angles. The Hirshfeld population analyses revealed that the C2 (equivalent by mirror symmetry to C3) possesses negative charges with an average value of -0.074 . The N (pyrrole) and O (furan) atoms showed charge densities of -0.040 and -0.072 , respectively, indicating that these atoms exhibit a nucleophilic character during the metallic surface interaction. For the molecules, the dipole moments (μ) are close to the reported data of the heterocycles [45]: [μ_{exp} (μ_{calc})] for pyrrole: 1.84 (1.90) D; for furan: 0.70 (0.66) D; for thiophene: 0.55 (0.46) D; for selenophene: 0.40 (0.28) D].

The normalized Fukui index (FI) [$f^+(\mathbf{r}) \approx \rho_{\text{LUMO}}(\mathbf{r})$ and $f^-(\mathbf{r}) \approx \rho_{\text{HOMO}}(\mathbf{r})$] was used to localize the active regions in the molecular structures, i.e., nucleophilic/electrophilic sites; the relevant f^- calculated values for pyrrole are 0.0014 (N), 0.3846 (C1, C4), and 0.1139 (C2, C3); for furan they are 0.0006 (O), 0.3715 (C1, C4), and 0.1274 (C2, C3); for thiophene they are 0.0076 (S), 0.3852 (C1, C4), and 0.1106 (C2, C3); for selenophene they are 0.0092 (Se), 0.3719 (C1, C4), and 0.1227 (C2, C3). These data reveal that the electron donor regions in the structures that can effectively interact with the metal surface are mainly localized in the vicinity of the heteroatom X (N, O, S, Se). Furthermore, based on some

electronic properties such as energy gap ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), hardness ($\eta = \Delta E/2$), and softness ($\sigma = 1/\eta$) [44], the selenophene molecule is considered the best candidate to be adsorbed over the metal surface because it acts as a better donor (HOMO) \rightarrow metal acceptor (LUMO) than the other molecules. For example, thiophene and selenophene have the lowest energy of the HOMO [E_{HOMO} (kcal/mol) = -159.19 (thiophene), -158.64 (selenophene), -154.29 (furan), -139.32 (pyrrole)] and could be more strongly adsorbed onto the iron surface than the other two molecules; thus, the order of adsorption is as follows: selenophene \cong thiophene $>$ furan $>$ pyrrole. This order is consistent with their electrostatic potential maps, where the thiophene and selenophene ring showed higher electron densities than the other compounds; besides, the HOMO is localized especially over the C1–C2–C3–C4 moiety (see Fig. 1b). The second derivative calculation was carried out to obtain the IR spectra for the compounds; no scaling was applied in the calculated vibrational frequencies because the calculated data closely matched those of the experimental [45–48].

Adsorption studies of the molecules with the Fe₄ cluster

The ground state structure of Fe₄ cluster with PBE and the different basis sets (6-311++G**, TZVP, QZVP, LANL1DZ, and LANL2DZ) is described by a distorted tetrahedron with C_1 symmetry and with multiplicities of 15 ($M = 2S + 1$, S is the total spin). The multiplicities were determined through a plot of relative energy against multiplicity (see Fig. 1c). In the ground state, the Fe₄ cluster with a multiplicity of 13 is a quasi-degenerate state located at 3.0 kcal/mol . The resultant adiabatic ionization potential (IP) for the cluster with $M = 15$ agreed with the experimental data [184.49 kcal/mol]; for example, the IP values (kcal/mol) were 166.60 (6-311++G**), 161.17 (TZVP), 214.72 (QZVP), 140.26 (LANL1DZ), and 165.52 (LANL2DZ). These results indicate the basis 6-311++G** and LANL2DZ which yield the data close to experimental results. However, the IP values (kcal/mol) with $M = 13$ were 153.64 (6-311++G**), 146.74 (TZVP), 153.18 (QZVP), 214.90 (LANL1DZ) and 151.72 (LANL2DZ); these values differ from 31 to 38 kcal/mol of the experimental data. The results with the PBE/6-311++G** or PBE/LANL2DZ with $M = 15$ are fairly close to the published results [47–58]. The average bond distance (Fe–Fe) was 2.41 and 2.44 \AA for the PBE/6-311++G** and PBE/LANL2DZ basis, respectively; these are consistent with that of the bulk bcc iron (2.48 \AA) [47–58]. Furthermore, Cervantes et al. [49] reported the calculated data for the ground state of a distorted tetrahedral structure of the tetramer, i.e., bond distance: 2.24 – 2.57 \AA ; magnetic moment (μ_B): 3.5 ; IP: 147.75 kcal/mol ,

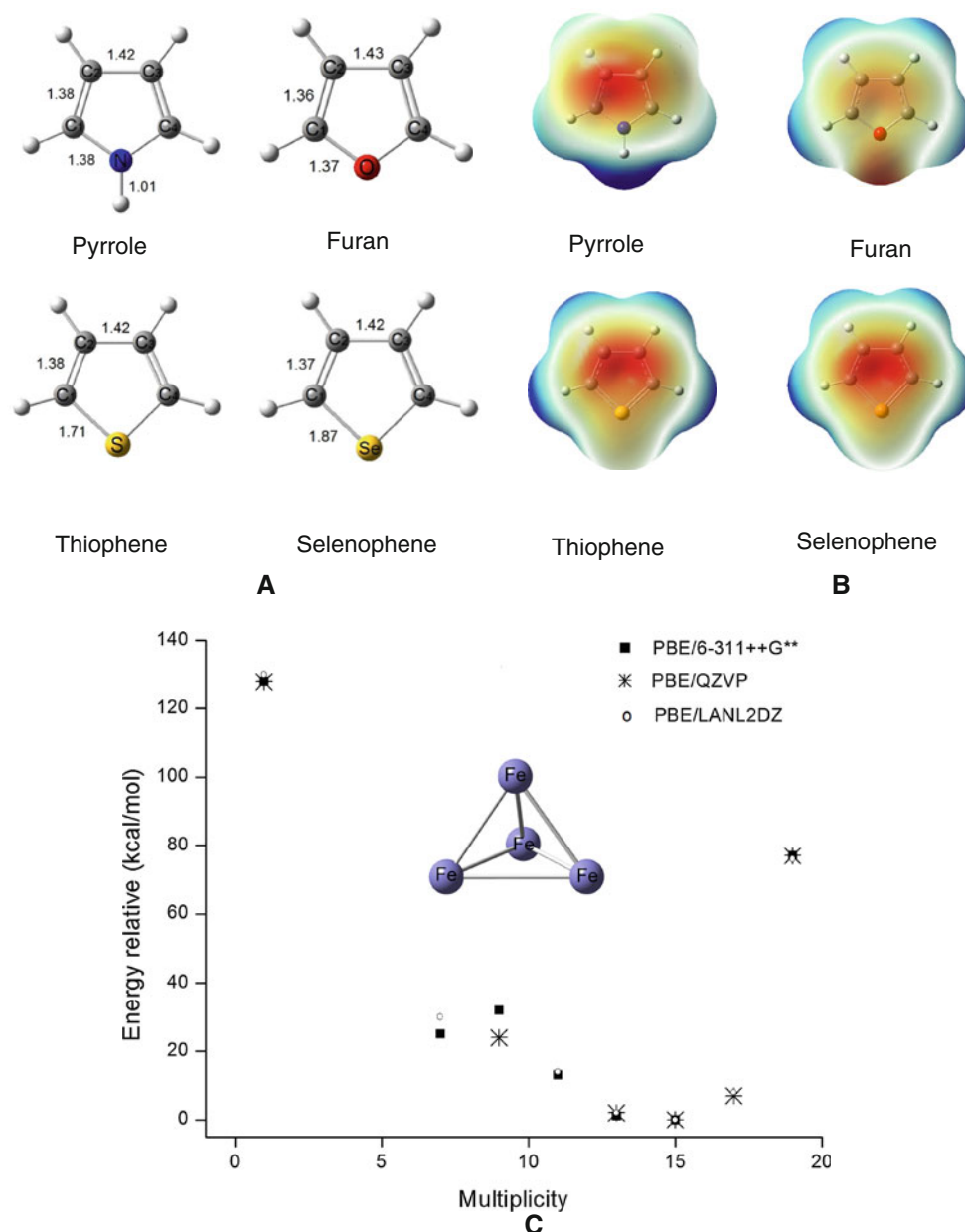


Fig. 1 **a** Optimized geometries of pyrrole, furan, thiophene, and selenophene in the gaseous state (bond lengths are in Å); **b** electrostatic potential maps; **c** the energy relative (kcal/mol) versus multiplicity

agreeing with the present results. Similarly, the previously published parameters also coincide with our geometrical and electronic parameters of the T_d structure (Fe_4 with D_{2d} symmetry)[50–58], also with the calculated frequencies [57, 58]. Thus, these methods for the interaction studies of the molecules with the clusters were chosen and used.

In the interaction of the molecules with the Fe_4 cluster, it was observed that there were four possible modes of interaction (Fig. 2): (i) a parallel interaction of the five-membered ring with a triangular face of the Fe_4 -cluster, (ii) an interaction of the aromatic ring at the top of one of tetrahedral iron atoms, (iii) a direct coordination of the

heteroatom with an iron atom of the cluster, and (iv) a coordination of heteroatom capping a triangular face of the cluster. However, after analyzing the stabilization energy of the adsorbate–surface complexes and their bond distances between the cluster and the organic molecules, it was observed that the interaction modes (i) and (ii) stabilized the complexes more effectively (see Fig. 3) than the other modes. The resultant bond distances between the carbon and the iron atoms (2.02–2.34 Å) were comparable to sum of the covalent radii [$\Sigma r_{cov}(Fe, C) = 2.02$ Å], demonstrating that the compounds are adsorbed over those clusters. The chemical bonding situation was investigated

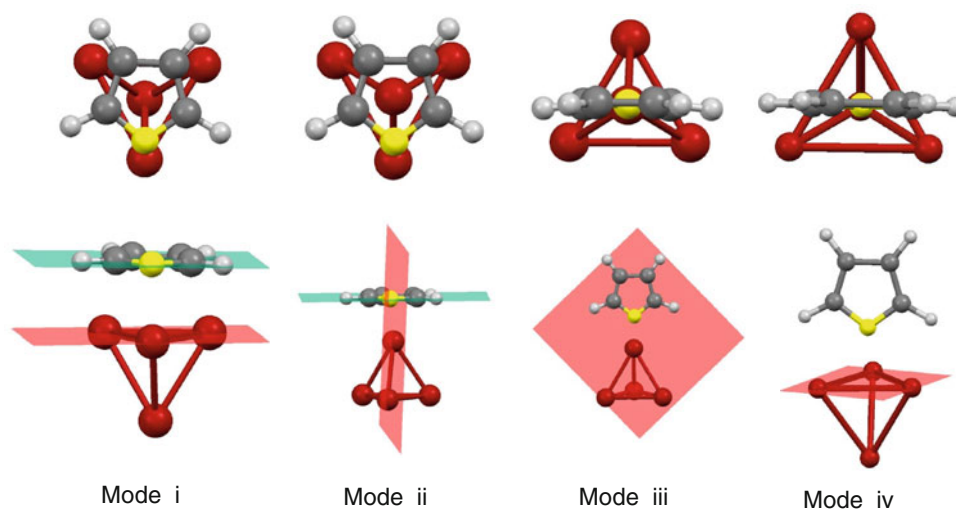


Fig. 2 The interaction mode studies of the molecules with Fe_4

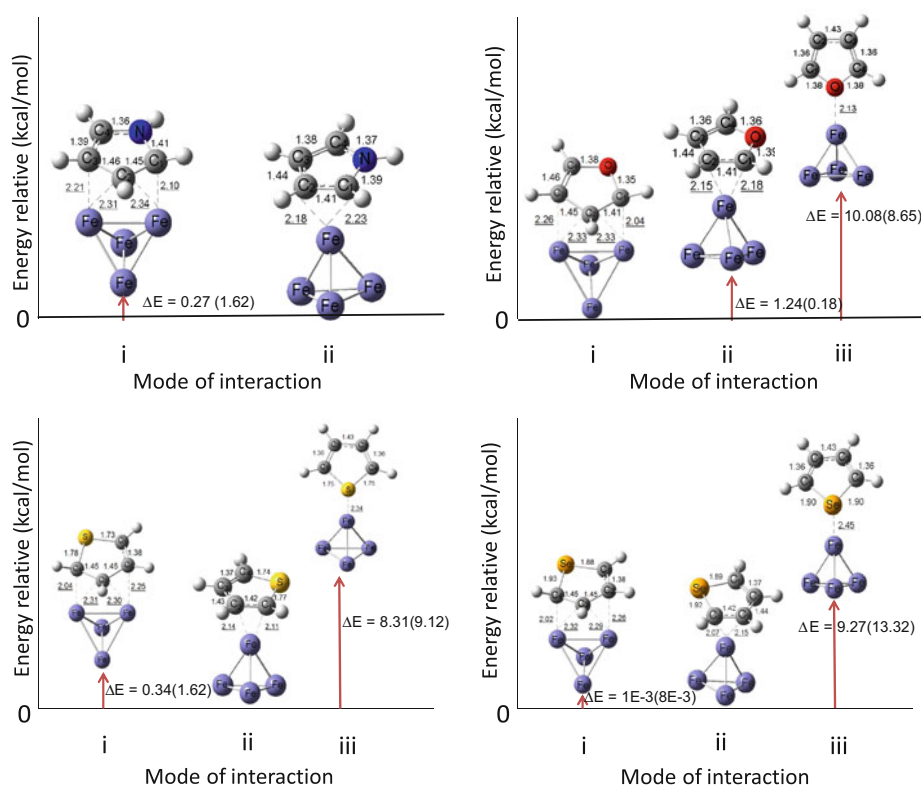


Fig. 3 The complex formation of the molecules (pyrrole, furan, thiophene, and selenophene) with Fe_4 . In **bold** PBE/6-311++G** and in parentheses PBE/LANL2DZ

by means of the analysis of bond critical points of electron density (BCP's) and the gradient paths for all complexes by the AIM method, which was developed by Bader and co-workers [39, 40]. The molecular graphs of the complex show the existence of the $\text{Fe}\cdots\text{C}$ distance and the bond critical points of electron density (BCP's) (3, -1) in the chemical interaction (Fig. 4). The average density ρ was 0.07 e/a.u.^3 and the average laplacian $\nabla^2\rho$ was -0.04 e/a.u.^5 ;

these results confirmed the formation of the bond $\text{Fe}-\text{C}$. The $\text{Fe}-\text{C}$ interaction may therefore be classified as a closed-shell or a non-covalent interaction according to AIM theory. Moreover, the charge transfer of the molecule \rightarrow cluster was -0.03 (average).

On the other hand, when molecules with a vertical geometry approached the cluster, the $\text{X}-\text{Fe}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) distances were 2.13, 2.34, and 2.45 Å for furan, thiophene, and

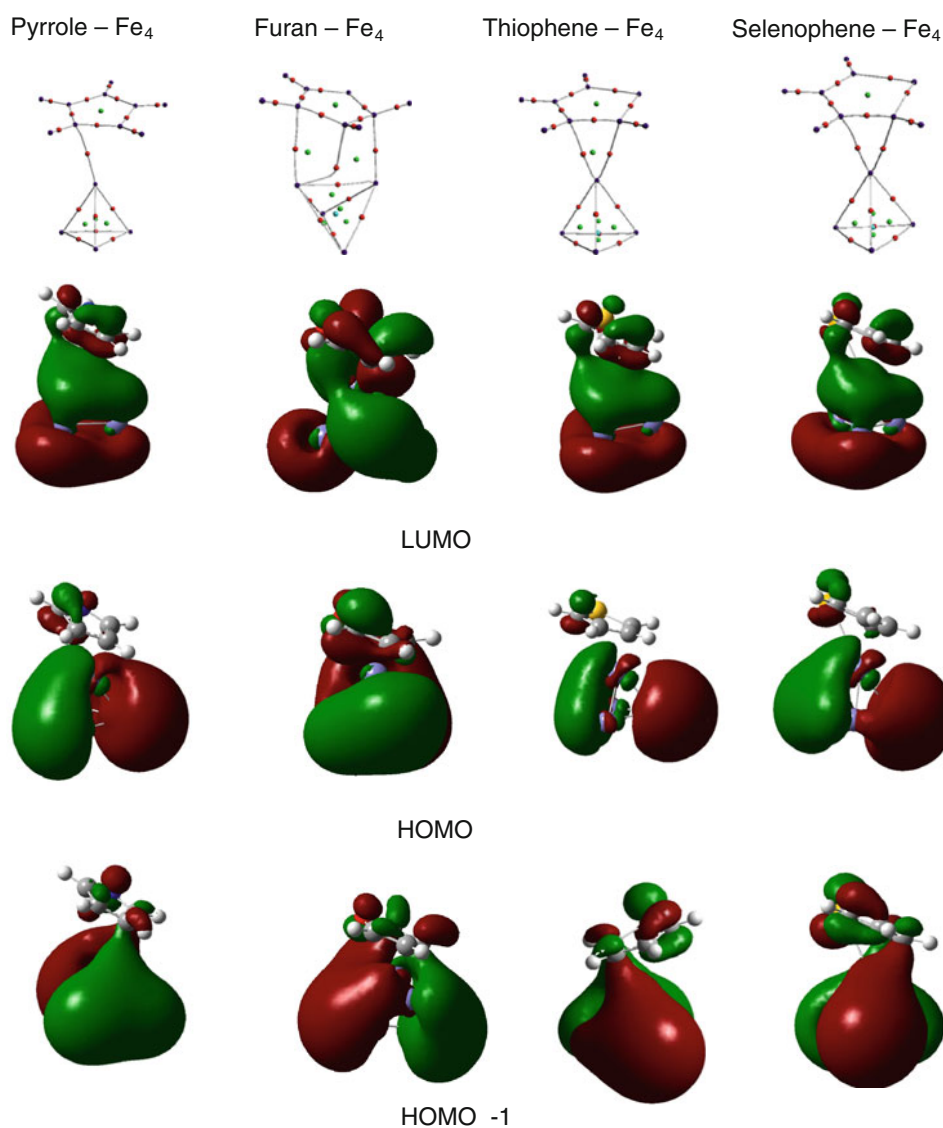


Fig. 4 Bond critical points and molecular orbitals (LUMO, HOMO, HOMO – 1) formation during the interaction of pyrrole, furan, thiophene, and selenophene with Fe_4 cluster

Table 1 Binding energy with PBE/6-311++G** and PBE/LANL2DZ

| Mode | Pyrrole | | Furan | | | Thiophene | | | Selenophene | | |
|-------------------------|----------|-----------|----------|-----------|------------|-----------|-----------|------------|-------------|-----------|------------|
| | <i>i</i> | <i>ii</i> | <i>i</i> | <i>ii</i> | <i>iii</i> | <i>i</i> | <i>ii</i> | <i>iii</i> | <i>i</i> | <i>ii</i> | <i>iii</i> |
| BEC with PBE/6-311++G** | | | | | | | | | | | |
| BE + ZPE | -37.97 | -37.87 | -37.68 | -35.97 | -26.86 | -39.36 | -39.29 | -35.89 | -41.24 | -41.38 | -32.38 |
| BSSE | 1.60 | 1.47 | 1.74 | 1.47 | 1.26 | 2.30 | 2.08 | 1.93 | 1.89 | 1.59 | 1.19 |
| BEC | -36.37 | -36.40 | -35.93 | -34.50 | -25.60 | -37.07 | -37.21 | -33.95 | -39.35 | -39.79 | -31.19 |
| BEC with PBE/LANL2DZ | | | | | | | | | | | |
| BE + ZPE | -25.73 | -26.96 | -24.90 | -24.28 | -15.36 | -26.82 | -27.75 | -17.10 | -29.89 | -29.89 | -16.81 |
| BSSE | 8.40 | 8.40 | 8.34 | 7.28 | 5.86 | 9.61 | 8.90 | 5.26 | 8.01 | 8.01 | 4.41 |
| BEC | -17.32 | -18.49 | -16.56 | -17.00 | -9.50 | -17.20 | -18.85 | -11.84 | -21.88 | -21.88 | -12.40 |

BE + ZPE = Binding energy + zero-Point Energy (kcal/mol)

BSSE = Basis set superposition error (kcal/mol)

BEC = Binding energy corrected (kcal/mol)

Table 2 Theoretical singlet vertical excitation energy (E , eV), wavelength (λ , nm), and oscillator strength (f , a.u) of organic compounds

| Pyrrole | | | | Furan | | | | Thiophene | | | | Selenophene | | | |
|---------|------|-----------|-------|-------|-------|-----------|-------|-----------|------|-----------|-------|-------------|------|-----------|-------|
| S | E | λ | f | S | E | λ | f | S | E | λ | f | S | E | λ | f |
| B1 | 5.33 | 233 | 0.024 | B1 | 5.85 | 212 | 0.024 | B1 | 5.54 | 224 | 0.008 | B1 | 5.00 | 248 | 0.004 |
| B2 | 5.95 | 208 | 0.175 | B2 | 5.92 | 209 | 0.168 | A1 | 5.60 | 221 | 0.064 | A1 | 5.16 | 240 | 0.096 |
| B1 | 6.08 | 204 | 0.025 | B1 | 6.64 | 187 | 0.016 | B2 | 5.60 | 221 | 0.099 | B2 | 5.33 | 233 | 0.067 |
| A1 | 7.26 | 171 | 0.025 | B2 | 7.11 | 174 | 0.007 | B1 | 6.16 | 201 | 0.014 | B1 | 5.60 | 221 | 0.002 |
| A1 | 7.39 | 168 | 0.240 | B1 | 7.24 | 171 | 0.006 | B1 | 6.63 | 187 | 0.023 | B1 | 6.09 | 204 | 0.015 |
| B1 | 7.43 | 167 | 0.017 | A1 | 7.81 | 159 | 0.339 | B2 | 7.02 | 177 | 0.063 | B1 | 6.20 | 200 | 0.041 |
| A1 | 7.64 | 162 | 0.126 | A1 | 7.99 | 155 | 0.002 | B1 | 7.02 | 177 | 0.008 | B1 | 6.42 | 193 | 0.004 |
| B2 | 7.72 | 161 | 0.095 | B2 | 8.24 | 150 | 0.122 | A1 | 7.08 | 175 | 0.265 | B2 | 6.76 | 183 | 0.055 |
| B2 | 7.77 | 160 | 0.113 | B1 | 8.27 | 150 | 0.003 | B2 | 7.27 | 171 | 0.069 | A1 | 6.76 | 183 | 0.144 |
| B1 | 8.28 | 150 | 0.005 | A1 | 8.29 | 150 | 0.027 | B1 | 7.51 | 165 | 0.003 | B2 | 6.84 | 181 | 0.042 |
| A1 | 8.43 | 147 | 0.019 | B2 | 8.39 | 148 | 0.002 | A1 | 8.15 | 152 | 0.079 | B1 | 6.93 | 179 | 0.012 |
| A1 | 8.55 | 145 | 0.035 | B1 | 8.64 | 144 | 0.055 | B1 | 8.37 | 148 | 0.003 | A1 | 7.05 | 176 | 0.004 |
| B1 | 8.6 | 144 | 0.013 | A1 | 8.75 | 142 | 0.018 | B2 | 8.42 | 147 | 0.017 | B2 | 7.78 | 159 | 0.162 |
| B1 | 8.62 | 144 | 0.025 | B1 | 8.80 | 141 | 0.003 | A1 | 8.43 | 147 | 0.003 | A1 | 7.82 | 159 | 0.075 |
| B2 | 8.73 | 142 | 0.051 | B1 | 9.08 | 137 | 0.003 | B2 | 8.47 | 146 | 0.063 | A1 | 7.89 | 157 | 0.021 |
| B1 | 8.88 | 140 | 0.021 | B2 | 9.21 | 135 | 0.002 | B1 | 8.65 | 143 | 0.002 | B2 | 7.89 | 157 | 0.020 |
| B1 | 8.99 | 138 | 0.013 | A1 | 9.35 | 133 | 0.008 | A1 | 8.76 | 142 | 0.074 | B1 | 8.25 | 150 | 0.004 |
| B1 | 9.16 | 135 | 0.058 | B1 | 9.36 | 132 | 0.097 | A1 | 8.90 | 139 | 0.002 | A1 | 8.38 | 148 | 0.142 |
| A1 | 9.22 | 134 | 0.018 | A1 | 9.48 | 131 | 0.028 | B2 | 8.93 | 139 | 0.083 | A1 | 8.43 | 147 | 0.033 |
| B1 | 9.24 | 134 | 0.004 | A1 | 9.49 | 131 | 0.058 | B1 | 9.01 | 138 | 0.011 | B2 | 8.47 | 146 | 0.016 |
| B2 | 9.25 | 134 | 0.002 | B1 | 9.51 | 130 | 0.008 | B1 | 9.05 | 137 | 0.016 | A1 | 8.55 | 145 | 0.006 |
| B1 | 9.27 | 134 | 0.041 | B2 | 9.75 | 127 | 0.074 | B1 | 9.13 | 136 | 0.002 | B1 | 8.60 | 144 | 0.033 |
| A1 | 9.39 | 132 | 0.017 | B1 | 9.77 | 127 | 0.103 | B1 | 9.17 | 135 | 0.030 | B1 | 8.70 | 143 | 0.004 |
| B1 | 9.48 | 131 | 0.058 | B2 | 9.81 | 126 | 0.004 | A1 | 9.23 | 134 | 0.066 | B1 | 8.83 | 140 | 0.006 |
| B2 | 9.52 | 130 | 0.021 | A1 | 9.85 | 126 | 0.041 | B2 | 9.31 | 133 | 0.013 | B1 | 8.85 | 140 | 0.009 |
| A1 | 9.58 | 129 | 0.009 | B2 | 9.92 | 125 | 0.003 | | | | | A1 | 8.85 | 140 | 0.291 |
| | | | | B1 | 10.00 | 124 | 0.016 | | | | | B2 | 8.91 | 139 | 0.017 |
| | | | | A1 | 10.08 | 123 | 0.010 | | | | | | | | |

selenophene, respectively; these distances were slightly larger than the sum of the covalent radii [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{O}) = 1.98 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{S}) = 2.27 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{Se}) = 2.41 \text{ \AA}$] demonstrating that the heterocycles interact over the Fe_4 cluster. The density (ρ) and laplacians ($\nabla^2\rho$) were similar to those calculated for the Fe–C bond; these results confirmed the formation of an Fe–X bond and can be classified as a non-covalent interaction. However, the relative energies are, on the average, larger than the energies of the ground state by approximately 8–10 kcal/mol with the PBE/6-311++G** basis. The results are similar with that of PBE/LANL2DZ (see Fig. 3); these results suggest that modes (i) and (ii) are stabler than the mode (iii).

The analyses of the molecular orbitals in the stable complex showed that the HOMO orbital of the pyrrole, furan, thiophene, and selenophene donates electron density to the LUMO of the Fe_4 cluster; the bonding is via orbital

overlap between the π molecular orbital and the d_z^2 of the metal (Fig. 4).

The binding energy for the stable complex was also calculated with basis set superposition error (BSSE) correction using the counterpoise method. The calculated BE values for the ground state energy with PBE/6-311++G** for pyrrole, furan, thiophene, and selenophene were -36.4 , -35.9 , -37.2 , and -39.8 kcal/mol, respectively (Table 1); with PBE/LANL2DZ, they were -18.5 , -17.0 , -18.9 , and -21.9 kcal/mol. These data indicate that the selenophene binds more strongly with Fe_4 than with the other molecules, resulting in lower energy. Moreover, this result may be explained by the analysis of the thermochemical values calculated with PBE/6-311++G** for the adsorbate– Fe_4 complexes. Hence, for pyrrole $\Delta G = -11.8$ and $\Delta H = -21.8$ kcal/mol, for furan $\Delta G = -8.7$ and $\Delta H = -22.0$ kcal/mol, for thiophene $\Delta G = -12.8$ and $\Delta H = -23.2$

Table 3 Theoretical singlet vertical excitation energy (E, eV), wavelength (λ , nm), oscillator strength (f , a.u.), and their molecular orbital contributions of complex

| | E | λ | f | Contributions |
|-----------------------------|------|-----------|-------|--|
| Pyrrole-Fe ₄ | 1.08 | 1153 | 0.002 | $\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L}$ (43 %), $\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L} + 2$ (19 %), $\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L} + 4$ (21 %) |
| | 1.26 | 984 | 0.003 | $\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L}$ (45 %), $\beta\text{H-2} \rightarrow \beta\text{L} + 1$ (11 %), $\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L} + 4$ (10 %) |
| Furan-Fe ₄ | 1.19 | 1041 | 0.002 | $\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L}$ (26 %), $\beta\text{H-2} \rightarrow \beta\text{L} + 1$ (28 %), $\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L} + 4$ (16 %) |
| | 1.22 | 1018 | 0.004 | $\alpha\text{H} \rightarrow \alpha\text{L}$ (39 %) |
| | 1.60 | 774 | 0.002 | $\beta\text{H-4} \rightarrow \beta\text{L} + 2$ (12 %), $\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L} + 4$ (20 %) |
| | 1.66 | 747 | 0.003 | $\text{H-1}(\beta) \rightarrow \text{L} + 7(\beta)$ (11 %), $\text{H}(\beta) \rightarrow \text{L} + 10(\beta)$ (17 %) |
| | 1.68 | 739 | 0.002 | $\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L}$ (10 %), $\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L} + 4$ (35 %), $\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L} + 10$ (16 %) |
| | 1.78 | 697 | 0.002 | $\beta\text{H-5} \rightarrow \beta\text{L} + 1$ (24 %) |
| | 1.83 | 677 | 0.011 | $\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L} + 1$ (61 %), $\beta\text{H-4} \rightarrow \beta\text{L} + 5$ (10 %) |
| | 1.86 | 668 | 0.003 | $\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L} + 1$ (10 %), $\beta\text{H-2} \rightarrow \beta\text{L} + 7$ (28 %) |
| | 1.86 | 668 | 0.003 | $\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L} + 1$ (10 %), $\beta\text{H-2} \rightarrow \beta\text{L} + 7$ (28 %) |
| Thiophene-Fe ₄ | 1.20 | 1033 | 0.002 | $\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L}$ (27 %), $\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L} + 4$ (11 %) |
| | 1.63 | 759 | 0.002 | $\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L} + 1$ (12 %), $\beta\text{H-4} \rightarrow \beta\text{L} + 1$ (11 %), $\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L} + 2$ (10 %), $\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L} + 3$ (27 %) |
| | 1.68 | 736 | 0.004 | $\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L} + 1$ (12 %), $\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L} + 6$ (30 %), $\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L} + 9$ (21 %) |
| | 1.70 | 731 | 0.007 | $\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L} + 1$ (22 %), $\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L} + 5$ (10 %) |
| | 1.71 | 724 | 0.002 | $\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L} + 2$ (10 %), $\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L} + 9$ (48 %) |
| | 1.75 | 708 | 0.003 | $\beta\text{H-5} \rightarrow \beta\text{L} + 1$ (13 %) |
| | 1.84 | 675 | 0.004 | $\beta\text{H-4} \rightarrow \beta\text{L} + 2$ (14 %), $\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L} + 10$ (10 %), $\beta\text{H} \rightarrow \beta\text{L} + 11$ (20 %) |
| Selenophene-Fe ₄ | 1.26 | 984 | 0.002 | $\beta\text{H-1} \rightarrow \beta\text{L} + 3$ (20 %) |
| | 1.73 | 718 | 0.002 | $\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L} + 1$ (10 %), $\beta\text{H-3} \rightarrow \beta\text{L} + 5$ (13 %), $\beta\text{H-2} \rightarrow \beta\text{L} + 7$ (12 %) |
| | 1.79 | 694 | 0.008 | $\alpha\text{H-1} \rightarrow \alpha\text{L} + 1$ (27 %), $\beta\text{H-4} \rightarrow \beta\text{L} + 3$ (34 %), $\beta\text{H-2} \rightarrow \beta\text{L} + 9$ (13 %) |

kcal/mol, and for selenophene $\Delta G = -15.0$ and $\Delta H = -25.3$ kcal/mol confirming that the selenophene complex is stabler.

The changes in the vibrational frequencies can be interpreted as a direct consequence of structural perturbation. The calculated IR spectra of the molecules compared with that of the adsorbate–iron complexes showed shifts of approximately 40–60 cm^{-1} by the coordination of the aromatic ring with the metal atom. Besides, the calculated parameters such as the vertical excitation energies, wavelength (λ) and oscillator strength (f) are presented in Tables 2 and 3. The results are in good agreement with the reported data of the organic compounds [33, 59–64]. The absorption electronic spectra of the organic molecules and their complexes (Fig. 5) exhibit that the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition found in the organic molecule disappeared in the spectra of the complex, establishing that the aromaticity of the molecular structure vanished when the ring was coordinated to the Fe atom. For example, peaks I, II, and III at 209, 159, and 127 nm corresponding to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of the furan molecule were not observed in the spectra of its complex; however, the characteristic charge transfer peak ($L-M$, $\pi \rightarrow d_z^2$) at 1018 and 677 nm appeared in the spectra. The same observation was noticed for pyrrole, thiophene, and selenophene and their complexes,

confirming the coordination of these molecules with the metal cluster (Fig. 5).

Adsorption studies of the molecules with Fe(110) surface

The pyrrole, furan, thiophene, and selenophene molecules were adsorbed on hollow and top sites of the Fe(110) surface, with the heterocycle in either a planar or a vertical arrangement. The results showed that the most favorable adsorption geometries for pyrrole, thiophene, and selenophene were on hollow sites, with the heterocyclic molecules in planar geometry and the heteroatom on top of an iron atom; for furan, the oxygen atom is placed on a bridge as shown in Fig. 6. In this case, the Fe/heterocycles interactions correspond to molecules placed above the iron atoms. This is indicative of an interaction of the electron pair contributed by heteroatom and the π bond of $\text{C} = \text{C}$. The X-Fe ($\text{X} = \text{N}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) distances were 2.19, 2.43, 2.33, and 2.38 Å for pyrrole, furan, thiophene, and selenophene, respectively; these distances are close to the sum of the covalent radii [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{N}) = 2.00$ Å; [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{O}) = 1.98$ Å; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{S}) = 2.27$ Å; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{Se}) = 2.41$ Å]. The occurrence of a long distance Fe-O suggests a weaker interaction with respect to the other heteroatoms. The averaged Fe-C bond distances were 2.20 Å

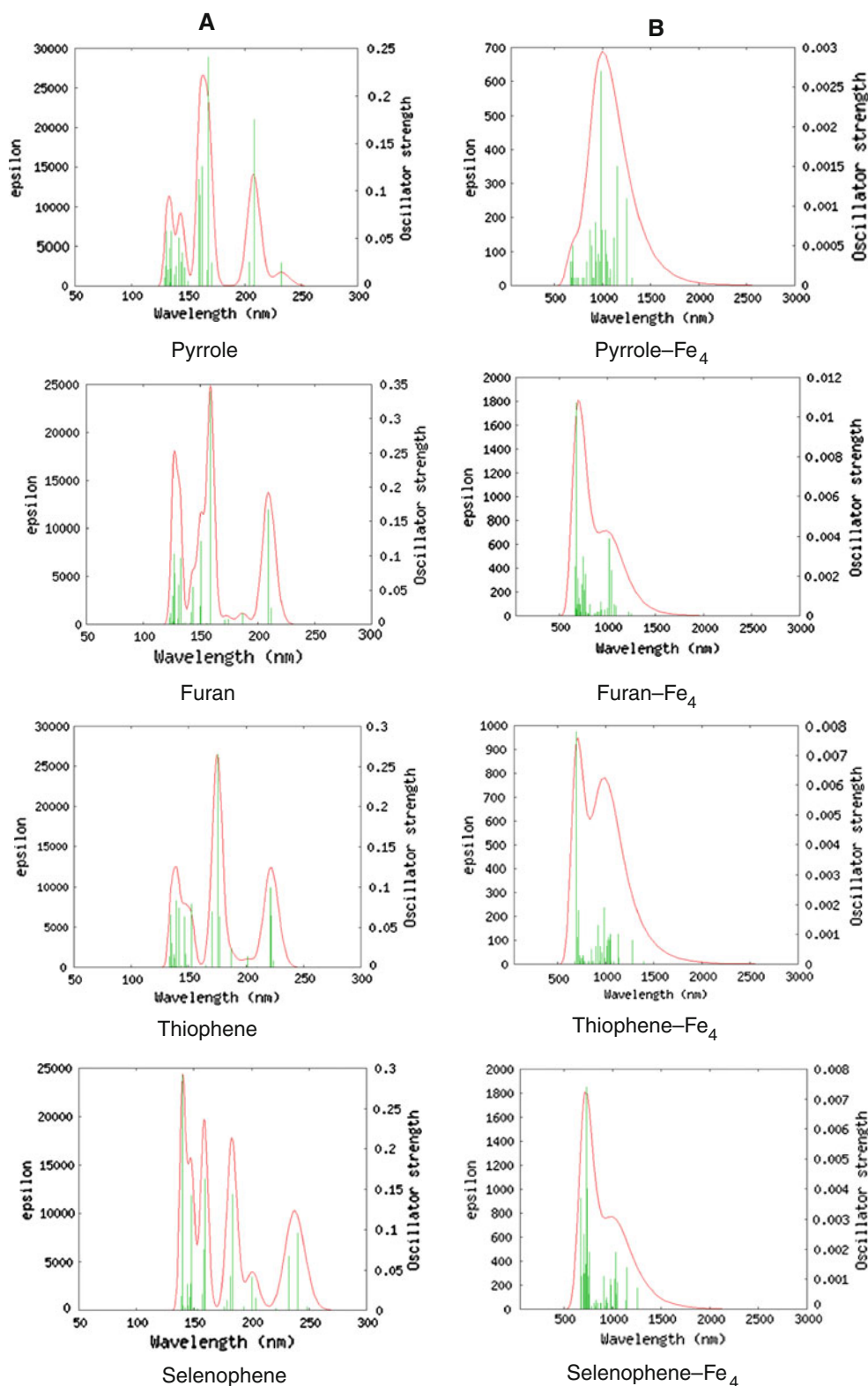


Fig. 5 Comparison: Calculated UV spectra: **a** pyrrole, furan, thiophene, and selenophene; **b** the spectra of their complexes with Fe_4

which were close to the sum of the covalent radii [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{C}) = 2.02 \text{ \AA}$], indicating that the heterocyclic compounds are chemisorbed on the Fe surface. Moreover, the molecule-

surface interaction induces a deformation of the aromatic ring with respect to the free molecule (Table 4). Furthermore, the calculated charge density transfer of the $\pi \rightarrow d$ transition

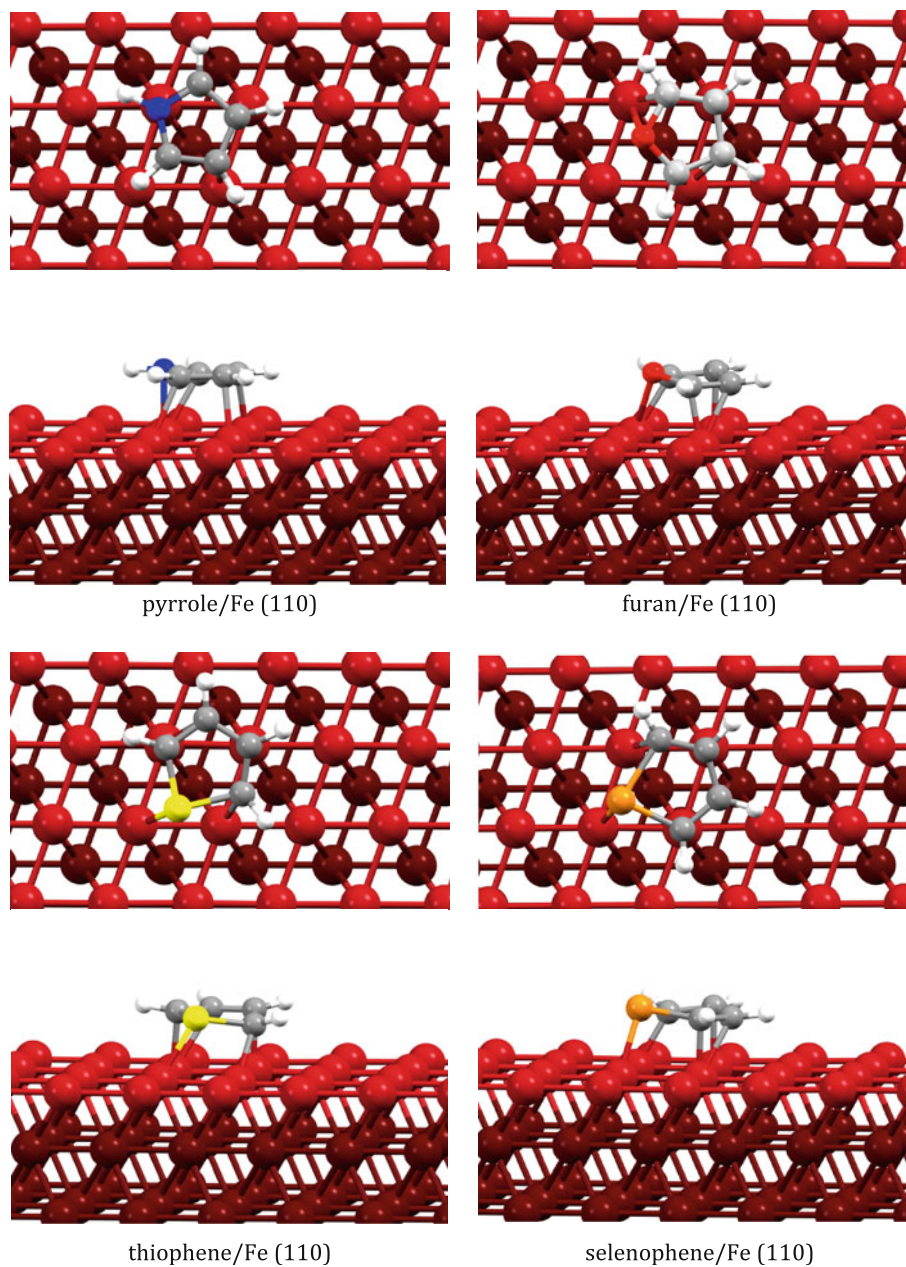


Fig. 6 The adsorptions geometry of the molecules (pyrrole, furan, thiophene, and selenophene) on Fe(110) surface

(molecule \rightarrow surface) was -0.32 , -0.63 , -0.77 , and -0.71 for the pyrrole, furan, thiophene, and selenophene, respectively. The adsorption energies $\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{surface-heterocyclic}} - (E_{\text{surface}} + E_{\text{heterocyclic}})$ were -32.9 , -27.7 , -51.7 , and -61.3 in kcal/mol for pyrrole, furan, thiophene, and selenophene, respectively; these data corresponded to chemisorptions and confirmed that the selenophene complex was more stable.

On the other hand, when molecules with vertical geometry approached the surface, the X-Fe distances (X = O, S, Se) were 2.10, 2.21, and 2.37 Å for furan, thiophene, and selenophene, respectively; these distances

were comparable to the planar interaction. However, the adsorption energies were higher than the planar approximation; the values were -25.5 , -41.1 , and -38.9 kcal/mol for furan, thiophene, and selenophene, respectively. These results correspond to chemisorptions, suggesting that the selenophene complex is more stable than other complexes.

Furthermore, the interaction of the Fe_4 cluster and the Fe(110) surface with the molecules (pyrrole, furan, thiophene, and selenophene) is fairly similar, evidencing a chemisorption of the adsorbed molecule, where the interaction is driven by the π orbital of heterocyclic aromatic molecule.

Table 4 Bond lengths (Å) angles and dihedral angles (degree) for the molecules and their variations by the adsorptions on the Fe(110) surface

| Atoms | Pyrrole | | Furan | | Thiophene | | Selenophene | |
|--|---------|----------|-------|----------|-----------|----------|-------------|----------|
| | Free | Adsorbed | Free | Adsorbed | Free | Adsorbed | Free | Adsorbed |
| C ₁ –C ₂ | 1.38 | 1.47 | 1.36 | 1.45 | 1.38 | 1.44 | 1.37 | 1.46 |
| C ₂ –C ₃ | 1.42 | 1.46 | 1.43 | 1.54 | 1.42 | 1.49 | 1.42 | 1.48 |
| C ₃ –C ₄ | – | 1.43 | – | 1.45 | – | 1.46 | – | 1.45 |
| C ₁ –X | 1.38 | 1.43 | 1.37 | 1.45 | 1.71 | 1.83 | 1.87 | 2.17 |
| C ₄ –X | – | 1.42 | – | 1.46 | – | 1.97 | – | 2.04 |
| X–H | 1.01 | 1.05 | – | – | – | – | – | – |
| C ₁ –H | 1.09 | 1.13 | 1.08 | 1.11 | 1.09 | 1.09 | 1.09 | 1.10 |
| C ₂ –H | – | 1.12 | – | 1.11 | – | 1.13 | – | 1.13 |
| C ₃ –H | – | 1.10 | – | 1.12 | – | 1.12 | – | 1.13 |
| C ₄ –H | – | 1.11 | – | 1.12 | – | 1.10 | – | 1.08 |
| ∠C ₁ –C ₂ –C ₃ | 107.5 | 107.5 | 106.3 | 104.7 | 112.5 | 112.7 | 114.8 | 116.0 |
| ∠C ₂ –C ₃ –C ₄ | – | 107.6 | – | 104.7 | – | 112.2 | – | 115.2 |
| ∠X–C ₁ –C ₂ | 107.5 | 105.6 | 110.3 | 109.3 | 111.2 | 115.3 | 111.7 | 107.9 |
| ∠X–C ₃ –C ₄ | – | 107.7 | – | 110.5 | – | 109.1 | – | 114.1 |
| ∠C ₁ –X–C ₄ | 110.0 | 109.5 | 106.7 | 103.7 | 92.4 | 87.2 | 87.0 | 82.2 |
| C ₁ –C ₂ –C ₃ –C ₄ | 0 | –0.6 | 0 | –10.9 | 0 | 15.7 | 0 | –18.0 |
| X–C ₁ –C ₂ –C ₃ | 0 | 9.2 | 0 | 24.1 | 0 | –2.9 | 0 | 23.5 |
| X–C ₄ –C ₃ –C ₂ | 0 | –8.4 | 0 | –5.7 | 0 | –20.3 | 0 | 2.0 |

Conclusion

Selenophene forms a more stable complex with iron (Fe₄ cluster or the Fe(110) surface) than do pyrrole, furan, thiophene. Binding energy data show that this adsorption is an exothermic process. Besides, in the TD-DFT spectra, the peak ($\pi \rightarrow \pi^*$) observed for the molecules disappeared and there appeared a charge transfer band when they formed complexes, confirming the coordination of pyrrole, furan, thiophene, and selenophene with the metal cluster.

Acknowledgments J.C and E. A deeply acknowledge financial support from CONACYT under Project 106474, and R.L.C for financial support from CONACYT under Project 162784. T.P thanks Dirección General de Asuntos del Personal Académico (Project PAPIIT No. IN217813). The authors also thank DGSCA-UNAM for providing the computational facilities.

References

- Khanna SN, Linderoth S (1991) *Phys Rev Lett* 67:742–745
- Harutyunyan AR, Tokune T, Mora E (2005) *Appl Phys Lett* 86:153113–153115
- Harutyunyan AR, Tokune T, Mora E (2005) *Appl Phys Lett* 87:051919–051921
- Schnabel P, Irion MP, Weil KG (1991) *J Phys Chem* 95: 9688–9694
- Jongh Jos de (1999) *Physical properties of metal cluster compounds. Model systems for nanosized metal particles*. Wiley-VCH, New York
- Haberland H (1994) *Clusters of atoms and molecules*. Springer, Berlin
- Castleman AW, Jena P (2006) *Proc Nat Acad Sci USA* 103: 10552–10553
- Cruz J, Martínez-Aguilera LMR, Salcedo R, Castro M (2001) *Int J Quantum Chem* 85:546–556
- Cruz J, García-Ochoa E, Castro M (2003) *J Electrochem Soc* 150:25–35
- Cruz J, Pandiyan T, García-Ochoa E (2005) *J Electroanal Chem* 1:8–16
- Jovancicevic V, Ramachandran S, Prince P (1999) *Corrosion* 55:449–455
- Lukovits L, Kalman E, Zucchi F (2001) *Corrosion* 57:3–8
- Bentiss F, Lagrenee M, Traisnel M, Hornez JC (1999) *Corros Sci* 41:789–803
- Sastri VS (1998) *Corrosion inhibitors-principles and applications*. Wiley, Chichester
- Martínez S, Stagljar I (2003) *J Mol Struct (Theochem)* 640: 167–174
- Turcio-Ortega D, Pandiyan T, Cruz J, García-Ochoa E (2007) *J Phys Chem C* 111:9853–9866
- Camacho RL, Montiel E, Jayanthi N, Pandiyan T, Cruz J (2010) *Chem Phys Lett* 485:142–151
- Nikolaev P, Bronikowski MJ, Bradley RK, Rohmund F, Colbert DT, Smith KA, Smalley RE (1999) *Chem Phys Lett* 313:91–97
- Satishkumar BC, Goyindaraj A, Sen R, Rao CNR (1998) *Chem Phys Lett* 293:47–52
- Li S, Zhang J, Gao H, Zhou W, Zhou Z (2010) *J Mol Struct (Theochem)* 948:108–110
- Rahimi A, Namyslo JC, Drafcz MHH, Halm J, Cubner EH, Nieger M, Rautzenberg N, Schmidt A (2011) *J Org Chem* 76:7316–7325
- Parr RG, Yang W (1989) *Density functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, Oxford
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson

- GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA Jr, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ (2009) Gaussian Inc., Wallingford
24. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Phys Rev Lett 77:3865–3868
25. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1997) Phys Rev Lett 78:1396
26. Kupka T, Wrzalik R, Pasterna G, Pasterny K (2002) J Mol Struct 616:17–32
27. Pasterny K, Wrzalik R, Kupka T, Pasterna G (2002) J Mol Struct 614:297–304
28. Snavelly DL, Blackburn FR, Ranasinghe Y, Walters VA, Del riego MG (1992) J Phys Chem 96:3599–3605
29. Jensen F (2008) Introduction computational chemistry, 2nd edn. Wiley, New York
30. Hay JP, Wadt WR (1985) J Chem Phys 82:270–283
31. Boys SF, Bernardi F (1970) Mol Phys 19:553–566
32. Bader RFW (1990) Atoms in molecules, a quantum theory. Clarendon Press, Oxford
33. Adamo C, Scuseria GE, Barone V (1999) J Chem Phys 111: 2889–2899
34. O'Boyle NM, Tenderholt AL, Langner KM (2008) J Comput Chem 29:839–845
35. Kreese G, Furthmüller J (1996) Phys Rev B 54:11169–11186
36. Kreese G, Furthmüller J (1996) Comput Mat Sci 6:15–50
37. Blöchl PE (1994) Phys Rev B 50:17953–17979
38. Kresse G, Joubert D (1999) Phys Rev B 59:1758–1775
39. Jiang DE, Carter EA (2005) Surf Sci 583:60–68
40. Ahmed F, Nixon E (1979) J Chem Phys 71:3547–3549
41. Bader RFW, Beddall PM (1972) J Chem Phys 56:3320–3330
42. Bader RFW (1991) Chem Rev 91:893–928
43. Wu S-Y, Su C-H, Chang J-G, Chen H-T, Hou C-H, Chen H-L (2011) Comput Mater Sci 50:3311–3314
44. Perdew JP, Schmidt K (2001) Density functional theory and its application to materials. American Institute of Physics, Melville
45. Kwiatkowski JS, Leszczynski J, Teca I (1997) J Mol Struct 437:451–480
46. Pearson RG (1988) Inorg Chem 27:734–740
47. Navarro R, Orza JM (1983) Anales De Química Serie a-Química Física y Química Técnica 79:571–575
48. Navarro R, Orza JM (1983) Anales de Química Serie a-Química Física y Química-Técnica 79:557–570
49. Cervantes SK, Seminario JM (2012) J Mol Model 18:4043–4052
50. Ballone P, Jones RO (1995) Chem Phys Lett 233:632–638
51. Dieguez O, Alemany MMG, Rey C, Ordejón P, Gallego LJ (2001) Phys Rev B 63:205407
52. Chrétien s, Salahub DR (2002) Phys Rev B 66:155425–155437
53. Gutsev GL (2002) Phys Rev B 65:132417
54. Oda T, Pasquarello A, Car R (1998) Phys Rev Lett 80:3622–3625
55. Gutsev GL, Weatherford CA, Jena P, Johnson E, Ramachandran BR (2012) J Phys Chem A 116:10218–10228
56. Castro M (2007) Chem Phys Lett 435:322–326
57. Gutsev GL, Bauschlicher CW (2003) J Phys Chem A 107(36): 7013–7023
58. Valencia I, Tavizón G, Barba B, Castro M (2011) Chem Phys 390:51–59
59. Wan J, Meller J, Hada M, Ehara M, Nakatsuji H (2000) J Phys Chem 113:7853–7866
60. Jacquemin D, Perpète E, Ciofini I, Adamo C (2010) J Chem Theory Comput 6:1532–1537
61. King R (2008) J Phys Chem A 112:5727–5733
62. Wan J, Hada M, Ehara M, Nakatsuji H (2000) J Chem Phys 114:842–850
63. Hieringer W, Stan JA, Van Gisbergen, Baerends J (2002) J Phys Chem A 106:10380–10390
64. Varsányi G, Nyulászi L, Veszprémi T, Narisawa T (1982) J Chem Soc Perkin Trans 2:761–765

DFT and Electrochemical Studies: Structure–Efficiency

Relationship on Corrosion Inhibition

R.-L. Camacho-Mendoza¹, E. Gutiérrez-Moreno¹, E. Guzmán-Percástegui¹, E. Aquino-Torres¹, J. Cruz-Borbolla*¹, J. A. Rodríguez-Ávila¹, J.G. Alvarado-Rodríguez¹, O. Olvera-Neria², T. Pandiyan³ and J. L. Medina –Franco⁴.

1 Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Unidad Universitaria, km 4.5 Carretera Pachuca-Tulancingo, C.P. 42184 Pachuca-Hidalgo, México.

2 Área de Física Atómica Molecular Aplicada (FAMA), CBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa, México, DF. C.P. 02200, México.

3 Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México D.F., C.P 04510, México.

4 Department of Research Mayo Clinic, 13400 East Shea Boulevard, Scottsdale, Arizona 85259, USA.

* Corresponding author; jcruz@uaeh.edu.mx

ABSTRACT

A total optimization in gas phase of a group of organic compounds was done, using as strategy the Jacob's Ladder, with the program GAUSSIAN 09, from which was concluded that the adequate level of theory to be used in this work is with the functional PBE/PBE and the base 6-311++G(d,p).

Afterwards, the relationship between structure and corrosion inhibition of thirty heterocyclic compounds using quantum descriptors was analyzed. A Quantitative Structure-Properties Relation model was obtained with these descriptors using a genetic algorithms method. The results indicated that the aromaticity, electron donor capability, and molecular volume are strongly associated with the efficiency of the corrosion inhibitors.

The model proposed was calibrated and validated with electrochemical impedance spectroscopy, showing that the model can predict the trend of corrosion inhibition of heterocyclic compounds.

Furthermore, the adsorption behavior of heterocyclic molecules on the Fe(110) surface was studied to elucidate the inhibition mechanism; the aromatic heterocycles played an important role in the adsorbate-surface complex.

Keywords: corrosion inhibitor, DFT, heterocyclic compounds, quantum mechanics, QSPR.

INTRODUCTION

The search for a suitable compound that inhibit corrosion efficiently on the metal surface has gained much attention in the past few years. The corrosion inhibition is influenced by several factors such as the nature and state of the metal surface, type of corrosive medium, and structure of the chemical compound used as inhibitor [1,2,3]. In previous paper, some studies have reported that the structure of corrosion inhibitors is directly associated with their adsorption efficiency onto the metal surface [1]. In these studies some key properties, hereinafter called quantum chemical descriptors, have been identified in the inhibition such as molecular orbital energies, frontier orbital energy gap $E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$ (where HOMO = highest occupied molecular orbital and LUMO = lowest unoccupied orbital), atomic charges, and dipole moments [4,5,6,7,8,9,10].

On the other hand, it is well known that the structure-activity relationship (SAR) has a remarkable role when either chemical or biochemical systems are studied; the activity can be of several types such as biological, toxicological, or pharmacological. In this vein, two approaches are mainly used: Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) and Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR); these are efficient and versatile tools to generate a predictive model of SAR [11,12,13,14,15,16,17,18]. Recently, application of QSPR has been extended to the field of corrosion [19,20,21,22,23,24]. In the generation of these statistical models,

Todeschini and coworkers have detected some problems such as multicollinearity, overfitting, and even inclusion of spurious variables; to overcome these inconveniences, they have proposed auxiliary rules to obtain suitable mathematical models with predictive ability by using a minimum number of variables. [25, 26] For example, a fundamental statistical rule is to take into account that the number of descriptors must not exceed the sample size; this rule is given by the $3p < n$ relation, where p is the number of descriptors and n is the number of samples (molecules). In spite of this recommendation, however, some studies have disregarded it [21, 23, 24], and the statistical model could be non-predictive when an external validation of the corrosion inhibition efficiency is carried out [25, 26].

Concern to a chemical species in particular, aromatic heterocyclic molecules such as imidazole, benzimidazole and pyridine as well as their derivatives have been widely used in the pharmaceutical and chemical industries [27,28]; moreover, because of their environmental friendliness, they have been recently employed as corrosion inhibitors for mild steel under acidic HCl medium [29,30,31]. In particular, in spite of the corrosion studies that have been performed, a quantitative structure-property model statistically adequate with predictive ability is desirable. Thus, we consider convenient to perform a QSPR study in order to develop a mathematical model for the corrosion inhibition of heterocyclic aromatic molecules adsorbed on a metal surface, where the strategy proposed by Todeschini was applied along with the above mentioned rules in order to predict the efficiency of corrosion inhibition of

test compounds. In order to perform a validation of the best mathematical model obtained we carried out experimental studies by electrochemical impedance spectroscopy on electrodes coated with two aromatic molecules containing imidazole rings; hence we were able to compare experimental with theoretical results. In addition, the adsorption behavior of either imidazole or benzimidazole on the Fe (110) surface was studied by DFT to elucidate the inhibition mechanism.

COMPUTATIONAL PROCEDURE

The optimization calculations were performed for thirty heterocyclic aromatic molecules including derivatives of pyridine, imidazole, and benzimidazole by applying the density functional theory (DFT) with the PBE exchange correlation functional [32,33] and the 6-311++G** orbital basis set for all atoms [34] using the Gaussian 09 program (Rev. A 02) [35]. It is worth to mention that this DFT functional–basis set combination has yielded reliable and consistent results [36]. Second derivation was applied to each calculation in order to corroborate a minimum on the potential energy surface. A number of chemical descriptors such as E_{HOMO} , E_{LUMO} , Hardness (η), Electrophilicity (ω) Potential Ionization (I), Dipole Momentum (μ_{D}) Atomic charges (q), Partition coefficient (Log P), and Anisotropy (ANS), were considered as chemical reactivity criteria. The Nucleus–Independent Chemical Shifts (NICS) [37,38] data were obtained by means of a single-point calculation in a system formed by a test charge positioned 1 Å from the ring critical

point of the aromatic molecule; the RCP was calculated with AIM [39]. The harmonic oscillator model of aromaticity indexes (HOMA) and the Molecular Volume (V) were obtained with the Multiwfn software [40]. The HOMA is obtained from the sum of the contributions of all bonds in the ring; a HOMA value close to 1 is associated to aromatic molecules whereas a 0 value indicates non aromatic character [40].

Several mathematical polynomial multiple regression models were obtained for descriptors by using Moby Digs software based on the strategy developed by Todeschini *et al* [25, 26].

The VASP 4.6 package [41,42] was used with all plane-wave density functional theory (DFT-PW) calculations for the adsorption of either imidazole or benzimidazole molecules on the Fe (110) surface. Projector-augmented-wave (PAW) pseudopotentials [43,44] were used for core–valence electron interactions and the PBE form of GGA was adopted for the exchange–correlation functionals [32,33]. The PAW pseudopotential for Fe was considered by using 14 valence electrons of *p* and *d* type, with a cutoff energy of 400 eV. The spin polarization calculations were incorporated for Fe bulk and the Fe surface to correct the iron magnetic properties. The calculations were accomplished with $(11 \times 11 \times 11)$ and $(3 \times 3 \times 1)$ Monkhorst–Pack, k-points mesh for the bulk and surface, respectively. The convergence criteria were set to the 1×10^{-4} eV/atom for the self-consistent field (SCF) and the 1×10^{-5} eV/atom for energy tolerance. The optimized bulk lattice

constant for the body centered cubic (bcc) unit cell was 2.853 Å with a magnetic moment of 2.26 μ_B ; these values agree with previous experimental results and PAW–GGA theoretical calculations [36,45,46]. The Fe (110) surface was modeled using a supercell (6×3) with three metal layers and a 20 Å vacuum regions to separate the slabs in the z-direction to accommodate the heterocyclic compounds. In addition, Bader's method [47,48] was used to analyze the charge transfer upon the adsorption of the different adsorbates on Fe (110). The more stable Fe (110) surface was chosen instead of either the less dense Fe (100) or least stable Fe(111) surfaces [36,49].

Electrochemical Procedure

The corrosion inhibition efficiency of imidazole, 2-methylimidazole, benzimidazole, and 2-chloromethyl-benzimidazol was studied by using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). These compounds were obtained from Sigma–Aldrich (ACS grade, USA). A standard electrochemical cell (50 mL) was assembled with a carbon steel working electrode (WE), a platinum counter electrode (CE), and a saturated Ag/AgCl reference electrode. The carbon steel working electrode was a flat specimen with an exposure area of 0.2 cm², which was abraded by using different grades of sandpaper (120-1200). The electrodes were degreased with acetone and then washed with bi-distilled water to avoid any carbon pollution. The composition of the carbon steel was 0.18 C, 0.35 Mn, 0.17 Si, 0.025 S, 0.03 P w% and the remaining composition content was Fe. The cell was connected to an Autolab

PGSTAT 30 potentiostat coupled to a Frequency Response Analyzer (FRA), which was controlled by FRA software (V 2.0). Nitrogen gas was bubbled into an HCl solution (1.0 M) containing the inhibitor (1×10^{-2} M) for 45 min to eliminate any dissolved oxygen in the medium. The inhibitor concentration selected guarantees the formation of a protective film on the electrode interface [50].

The electrochemical studies were carried out at room temperature under static conditions. All the experiments were performed after dipping the working electrode into HCl (1.0 M) containing the inhibitor at the open-circuit potential, E_{corr} , with respect to the Ag/AgCl reference electrode. Two independent experiments were carried out for each concentration. EIS was recorded between 10 kHz and 10 mHz, with a 15 mV peak-to-peak perturbation. The inhibition efficiencies ($E\%$) for each tested compound were calculated using the following equation [51]:

$$E(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \quad (\text{eq. 1})$$

where R_{ct} and R_{ct}^0 are the charge transfer resistance in presence and absence of the inhibitor, respectively.

Theory and equations

The reactivity of the heterocyclic compounds was analyzed by the following quantum chemical parameters based on DFT calculations; energy of the highest

occupied molecular orbital (E_{HOMO}), energy of the lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}), Hirshfeld charges (q) [52], and dipolar moment (μ_{D}).

The orbital features such as electrons flow from HOMO to LUMO or the flow in both directions ($\sigma - \pi$ type bond) are crucial to determine the exchange energy.

Thus, firstly we calculated the ionization potential (I) and the electronic affinity (A) in a vertical manner applying equations 1 and 2 [53]

$$I = E_c^{N-1} - E_o^N \quad (\text{eq. 2}) \quad A = E_o^N - E_A^{N+1} \quad (\text{eq. 3})$$

Ionization potential (I)

Electron affinity (A)

where: E_c^{N-1} = Energy after losing one electron (cation)

E_o^N = Basal state energy (neutral)

E_A^{N+1} = Energy after gaining one-electron (anion)

Electronegativity and hardness were obtained from the equations 3 and 4 [54,55].

$$\chi = \frac{(I + A)}{2} \quad (\text{eq. 4})$$

$$\eta = \frac{(I - A)}{2} \quad (\text{eq. 5})$$

Absolute electronegativity

Absolute hardness

where I corresponds to the ionization potential and A is the electron affinity.

Similarly, we performed calculations on electrophilicity [56,57] to establish the charge transfer process, i.e., the relationship between the maximum electron transfer and the energy variation; equation 5 is derived to determine the finite differences of

the approximations derived from the chemical potential μ (where $\mu = -\chi$) and the absolute hardness.

$$\omega \equiv \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (\text{eq. 6})$$

From the equations it is possible to see that the chemical reactivity ultimately depends on the electron affinity as well as on the ionization potential.

Now, in the study of corrosion phenomena, there are two descriptors that have been related to the capability of a chemical species to donate or accept charge. The equation 6 and 7 were employed to calculate these capabilities [58].

$$\omega^- = \frac{(3I + A)^2}{16(I - A)} \quad (\text{eq. 7})$$

Electron donor capability

$$\omega^+ = \frac{(I + 3A)^2}{16(I - A)} \quad (\text{eq. 8})$$

Electron acceptor capability

RESULTS AND DISCUSSION

In order to obtain a reliable model of Structure–Efficiency Relationship on Corrosion Inhibition (SERCI), we used the experimental efficiencies of inhibition to corrosion data of thirty molecules previously reported (Figure 1) [3,59]. First, all molecules were optimized with PBE/PBE/6-311++G**;

properties that were considered to interpret the efficiency of corrosion inhibition are listed in Table 1.

| Compound | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ |
|----------|--|-----------------|------------------|----------------|----------------|
| 1 | H | H | H | H | H |
| 2 | H | Me | H | H | H |
| 3 | Me | H | H | H | H |
| 4 | H | OH | H | H | H |
| 5 | H | H | Me | H | H |
| 6 | Me | H | H | H | Me |
| 7 | H | H | OMe | H | H |
| 8 | Cl | H | H | H | H |
| 9 | OH | H | H | H | H |
| 10 | Br | H | H | H | H |
| 11 | Me | H | Me | H | Me |
| 12 | H | H | C(O)Me | H | H |
| 13 | H | H | NMe ₂ | H | H |
| 14 | CH ₂ Ph | H | H | H | H |
| 15 | OMe | H | H | H | H |
| 16 | H | H | NH ₂ | H | H |
| 17 | CH ₂ Ph | H | H | H | H |
| 18 | H | Br | H | Br | H |
| 19 | H | H | - | - | - |
| 20 | Me | H | - | - | - |
| 21 | CH ₂ OH | H | - | - | - |
| 22 | H | H | - | - | - |
| 23 | Me | H | - | - | - |
| 24 | H | NO ₂ | - | - | - |
| 25 | H | C(O)OH | - | - | - |
| 26 | NH ₂ | H | - | - | - |
| 27 | C(CH ₃) ₂ N | H | - | - | - |
| 28 | CH ₂ Ph | H | - | - | - |
| 29 | C ₆ H ₄ -2-NH ₂ | H | - | - | - |
| 30 | Ph | H | - | - | - |

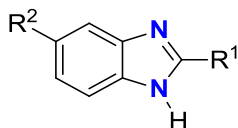
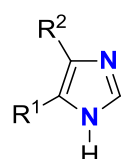
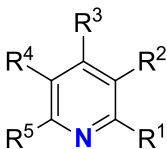


FIGURE 1. Aromatic molecules optimized with PBEPBE/6-311++G**

TABLE 1. Descriptors calculated with PBE/PBE/6-311++G** for the thirty heterocyclic compounds

| MOLECULE | %IC | E_{HOMO} eV | E_{LUMO} eV | ω eV | ω^+ eV | ω^- eV | I eV | A eV | η eV | V \AA^3 | μ_D Debye | nX | Log P | q | NICS | ANS | HOMA |
|---|------|-------------------------|-------------------------|----------------|------------------|------------------|---------|---------|--------------|-----------------------|------------------|----|-------|-------|--------|--------|------|
| (1) Pyridine | 13 | -5.96 | -1.91 | 0.9 | 4.57 | 0.29 | 9.38 | -0.82 | 5.10 | 113 | 2.33 | 1 | 0.68 | -0.18 | -9.83 | -26.82 | 0.97 |
| (2) 3-Methylpyridine | 14 | -5.85 | -1.84 | 0.94 | 4.64 | 0.34 | 9.22 | -0.63 | 4.92 | 136 | 2.62 | 1 | 1.17 | -0.18 | -9.73 | -25.65 | 0.96 |
| (3) 2-Methylpyridine | 19 | -5.85 | -1.80 | 1.01 | 4.81 | 0.41 | 9.19 | -0.40 | 4.80 | 137 | 1.91 | 1 | 0.96 | -0.18 | -9.50 | -25.13 | 0.97 |
| (4) 3-Hydroxypyridine | 21 | -5.95 | -1.90 | 0.85 | 4.32 | 0.27 | 8.88 | -0.79 | 4.83 | 124 | 3.59 | 2 | 0.41 | -0.36 | -9.58 | -24.25 | 0.97 |
| (5) 4-Methylpyridine | 24 | -5.87 | -1.74 | 1.01 | 4.81 | 0.42 | 9.19 | -0.39 | 4.79 | 137 | 2.88 | 1 | 1.17 | -0.19 | -9.77 | -25.80 | 0.97 |
| (6) 2,6-Dimethylpyridine | 26 | -5.75 | -1.71 | 0.86 | 4.33 | 0.29 | 8.80 | -0.73 | 4.77 | 161 | 1.46 | 1 | 1.25 | -0.19 | -9.34 | -23.21 | 0.96 |
| (7) 4-Methoxypyridine | 28 | -5.89 | -1.49 | 0.82 | 4.25 | 0.24 | 8.94 | -0.92 | 4.93 | 148 | 3.44 | 2 | 0.66 | -0.31 | -9.49 | -23.37 | 0.96 |
| (8) 2-Chloropyridine | 28 | -6.57 | -2.23 | 1.01 | 4.86 | 0.41 | 9.35 | -0.45 | 4.90 | 135 | 3.43 | 2 | 1.55 | -0.24 | -9.41 | -23.78 | 0.97 |
| (9) 2-Hydroxypiridine | 29 | -5.97 | -1.88 | 0.84 | 4.31 | 0.27 | 8.88 | -0.81 | 4.85 | 124 | 1.35 | 2 | 0.95 | -0.39 | -8.76 | -22.28 | 0.97 |
| (10) 2-Bromopyridine | 33 | -6.42 | -2.26 | 1.01 | 4.8 | 0.42 | 9.14 | -0.38 | 4.76 | 143 | 3.44 | 2 | 1.66 | -0.27 | -9.32 | -23.36 | 0.97 |
| (11) 2,4,6-Trimethylpyridine | 38 | -5.68 | -1.57 | 0.86 | 4.29 | 0.3 | 8.64 | -0.65 | 4.64 | 184 | 1.99 | 1 | 1.73 | -0.19 | -8.84 | -22.12 | 0.96 |
| (12) 4-Acetylpyridine | 49 | -6.32 | -3.52 | 1.39 | 5.68 | 0.92 | 8.84 | 0.69 | 4.07 | 139 | 2.47 | 2 | 0.42 | -0.41 | -9.56 | -23.85 | 0.97 |
| (13) 4-Dimethylaminopyridine | 61 | -5.13 | -1.14 | 0.79 | 3.89 | 0.29 | 7.72 | -0.52 | 4.12 | 176 | 4.95 | 2 | 0.84 | -0.28 | -8.69 | -21.75 | 0.91 |
| (14) 4-Benzylpyridine | 72 | -5.87 | -1.82 | 0.97 | 4.49 | 0.44 | 8.27 | -0.18 | 4.22 | 237 | 2.77 | 1 | 2.65 | -0.19 | -9.67 | -25.28 | 0.97 |
| (15) 2-Methoxypyridine | 73 | -5.73 | -1.72 | 0.78 | 4.05 | 0.23 | 8.49 | -0.86 | 4.67 | 148 | 0.61 | 2 | 1.20 | -0.31 | -8.92 | -22.23 | 0.96 |
| (16) 4-Aminopyridine | 86 | -5.62 | -1.31 | 0.86 | 4.25 | 0.31 | 8.46 | -0.58 | 4.52 | 131 | 4.18 | 2 | -0.07 | -0.38 | -8.39 | -21.08 | 0.95 |
| (17) 2-Benzilpyridine | 88 | -5.84 | -1.87 | 0.98 | 4.55 | 0.44 | 8.42 | -0.21 | 4.31 | 235 | 1.87 | 1 | 2.66 | -0.18 | -9.57 | -24.94 | 0.97 |
| (18) 3,5-Dibromopyridine | 98 | -6.55 | -2.57 | 1.14 | 5.09 | 0.58 | 8.98 | 0.04 | 4.47 | 171 | 0.86 | 3 | 1.90 | -0.33 | -9.06 | -20.69 | 0.98 |
| (19) Imidazole | 17.5 | -5.71 | -0.78 | 0.62 | 3.74 | 0.09 | 8.99 | -1.70 | 5.35 | 92 | 3.78 | 2 | -0.28 | -0.29 | -9.87 | -27.20 | 0.88 |
| (20) 5-Methylimidazole | 19.8 | -5.39 | -0.08 | 0.71 | 3.86 | 0.17 | 8.47 | -1.10 | 4.78 | 117 | 4.06 | 2 | -0.14 | -0.26 | -9.85 | -28.07 | 0.87 |
| (21) 4-Methyl-5-hydroxymethylimidazole | 22.6 | -5.29 | -1.10 | 0.93 | 4.35 | 0.41 | 8.11 | -0.23 | 4.17 | 151 | 3.88 | 3 | -0.27 | -0.42 | -9.53 | -26.31 | 0.88 |
| (22) Benzimidazole | 29 | -5.71 | -1.59 | 0.79 | 4.04 | 0.25 | 8.33 | -0.75 | 4.54 | 153 | 3.53 | 2 | 1.35 | -0.28 | -10.39 | -27.47 | 0.77 |
| (23) 2-Methylbenzimidazole | 35 | -5.53 | -1.42 | 0.78 | 3.95 | 0.26 | 8.07 | -0.69 | 4.38 | 176 | 3.62 | 2 | 1.61 | -0.21 | -9.88 | -23.74 | 0.77 |
| (24) 5-Nitrobenzimidazole | 42.5 | -6.48 | -3.36 | 1.44 | 5.83 | 0.96 | 8.98 | 0.76 | 4.11 | 183 | 7.97 | 5 | 1.24 | -0.43 | -10.10 | -26.14 | 0.77 |
| (25) 5-Carboxybenzimidazole | 66 | -6.08 | -2.28 | 1.06 | 4.8 | 0.53 | 8.57 | -0.02 | 4.29 | 189 | 5.71 | 4 | 0.95 | -0.67 | -9.63 | -26.29 | 0.76 |
| (26) 2-Aminobenzimidazole | 88.5 | -5.07 | -1.14 | 0.9 | 4.14 | 0.42 | 7.58 | -0.14 | 3.86 | 170 | 3.95 | 3 | 1.14 | -0.68 | -8.16 | -18.67 | 0.74 |
| (27) 2-Pyridylbenzimidazole | 92.5 | -5.78 | -2.75 | 1.29 | 5.2 | 0.87 | 7.97 | 0.69 | 3.64 | 247 | 3.65 | 3 | 2.12 | 0.03 | -9.29 | -21.61 | 0.78 |
| (28) 2-Bencilbenzimidazole | 93.3 | -5.50 | -1.66 | 0.94 | 4.28 | 0.44 | 7.76 | -0.09 | 3.93 | 276 | 3.67 | 2 | 3.31 | 0.00 | -9.99 | -24.75 | 0.77 |
| (29) 2-Ortho-amino-phenyl-benzimidazole | 94 | -5.20 | -2.10 | 0.97 | 4.24 | 0.54 | 7.23 | 0.18 | 3.52 | 268 | 4.09 | 3 | 2.52 | -0.27 | -11.29 | -23.57 | 0.78 |
| (30) 2-Phenylbenzimidazole | 95 | -5.41 | -2.29 | 1.06 | 4.52 | 0.61 | 7.52 | 0.29 | 3.61 | 252 | 3.08 | 2 | 3.27 | 0.01 | -9.03 | -21.01 | 0.78 |

The results showed that the calculated bond distances, bond angles, and dihedral angles in our systems are similar to those reported in the literature for this type of heterocyclic compounds (imidazole, benzimidazole and pyridinic derivatives) [60, 61,62].

Now, and based on some studies where has been reported an influence of certain properties such as $E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$ gap [63, 64] or the aromaticity indexes [36] in the inhibition corrosion processes, our first approach was to analyze the effect of the structural parameters (bond distances and bond angles, molecular volume, number of heteroatoms, partition coefficient), electronic properties (E_{HOMO} , E_{LUMO} , hardness, electrophilicity, potential ionization, dipole momentum, atomic charges), and aromaticity (nucleus-independent chemical shifts, harmonic oscillator model of aromaticity index, anisotropy) of thirty heterocyclic molecules on the inhibition corrosion efficiency (% IC) by means of a simple linear regression model (Figure 2); the results showed that the correlation coefficients are fewer than 0.6, i.e., there are not single linear correlations statistically acceptable. Nevertheless, from the scatter plots it can be seen that the %IC displayed a rough correlation with some properties such as molecular volume, ionization potential, and anisotropy (Figure 2). These results prompted us to explore another approach based on multiple linear correlations, in particular a SERCI model.

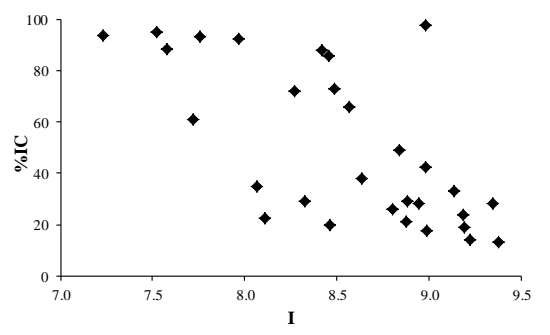
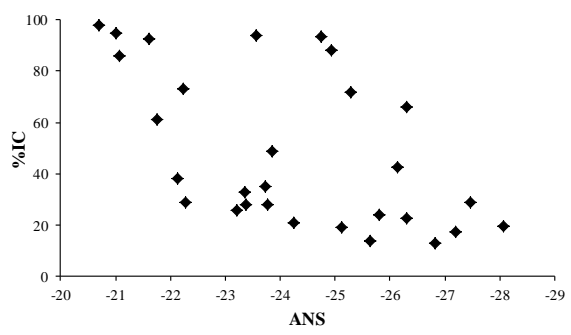
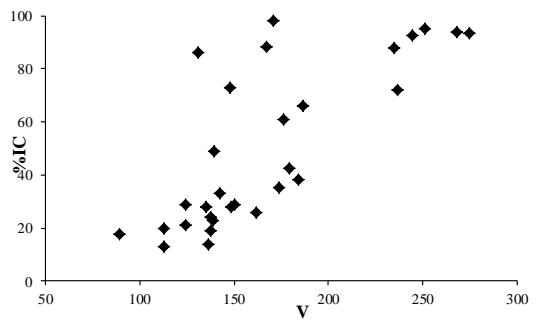


Figure 2. Simple linear regression

QSPR models

Multiple linear regression analysis was employed in the searching of optimal QSPR models to identify the essential parameters involved in the corrosion inhibition and they were both internally and externally validated by employing several statistical parameters such as leave one-out cross-validation, squared correlation coefficient value (R^2), squared correlation coefficient adjusted value (R^2_{adj}), the QUIK rule (δK) based on the K multivariate correlation index, the asymptotic Q^2 rule (δQ), R^P , and R^N . The last two parameters are used in order to detect models with an excess of *good* predictors (R^P) as well as models with an excess of *bad* predictors (R^N) [25, 26].

In first place, we selected the first ten models that displayed the R^2 with the highest values from the calculations ($R^2 > 66.4$, Table 3). Secondly, we applied the QUIK rule with a threshold equal to 0.1; this rule is a simple criterion that allows the rejection of models with high predictor collinearity and has been very effective in avoiding models with multicollinearity without prediction power. From the data it can be seen that the m_1 , m_2 , m_3 , m_4 , m_5 , and m_9 models do not fulfill the QUIK rule with the threshold given ($\delta K = 0.1$).

Table 3. Multiple Linear Regression Models

| Model | Variables | R^2 ^a | R^2_{ADJ} ^b | $\delta K = 0.1$ ^c | $\delta Q = 0$ ^d | $R^P = 0.05$ ^e | $R^N - t^N = (0.02)$ ^f | Q_{boot} ^g | Accepted? |
|-----------------|---|--------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-----------|
| m ₁ | E _{HOMO} , E _{LUMO} , V, q, ANS, μ, ω, ω^- | 82.8 | 76.3 | 0.042 | 0.047 | 0.030 | -0.164(-0.103) | 48.5 | no |
| m ₂ | E _{HOMO} , E _{LUMO} , V, q, ANS, I | 80.3 | 75.2 | 0.067 | 0.031 | 0.021 | -0.100 (-0.144) | 61.9 | no |
| m ₃ | E _{HOMO} , V, q, ANS, I | 79.2 | 74.8 | 0.080 | 0.024 | 0.023 | -0.146 (-0.178) | 65.1 | no |
| m ₄ | V, q, NICS, ANS, η | 78.4 | 74.9 | 0.070 | 0.024 | 0.012 | -0.133 (-0.177) | 59.4 | no |
| m ₅ | Log P, V, q, ANS | 77.7 | 74.2 | 0.085 | 0.012 | 0.033 | -0.183 (-0.227) | 65.9 | no |
| m ₆ | E _{LUMO} , V, q, ANS | 77.4 | 73.8 | 0.141 | 0.021 | 0.079 | -0.252 (-0.227) | 65.5 | no |
| m ₇ | V, q, NICS | 75.5 | 72.7 | 0.110 | -0.002 | 0.184 | -0.370 (-0.310) | 65.3 | no |
| m ₈ | V, ANS, ω^- | 74.1 | 71.1 | 0.154 | 0.015 | 0.061 | 0.000 (-0.310) | 65.0 | yes |
| m ₉ | E _{HOMO} , NICS, I | 72.3 | 69.1 | 0.022 | -0.028 | 0.312 | -0.237 (-0.310) | 58.8 | no |
| m ₁₀ | μ, V, nX | 66.4 | 62.5 | 0.110 | -0.004 | 0.097 | -0.322 (-0.309) | 51.5 | no |

a) b) g) $R^2, R^2_{adj}, Q_{boot} > 50\%$

c) $K_{XY} - K_X > \delta K = 0.1$

d) $Q^2_{LOO} - Q^2_{ASYM} > \delta Q = 0$

e) $t^P > R^P = 0.05$

f) $R^N > t^N(0.02)$

Then, to select the best regression model, other criterion has to be taken into account such as the rule based on the asymptotic behavior of Q^2 which determines the prediction capability of the model. Thus, we used the $Q^2_{\text{LOO}} - Q^2_{\text{ASYM}} < \delta Q$ rule; the value of the last one was chosen to be 0.0. Hence, by applying this rule the m_7 and m_{10} models were rejected, leaving the model m_8 as the only that fulfills these criteria, besides to the additional rules R^P and R^N that are used to detect models with an excess of good predictors as well as models with an excess of bad predictors.

The best QSPR model m_8 (Table 3) that correlates the percent of corrosion inhibition efficiency with the structural parameters, electronic properties, and aromaticity of the thirty heterocyclic molecules which was obtained by using both internal and external validation is:

$$\% \text{ IC} = 77.4599 + 0.1471 V + 33.7117 \omega^- + 2.8308 \text{ ANS} \quad (\text{eq. 9})$$

where:

$\% \text{ IC} = \text{Corrosion inhibition efficiency}$

$V = \text{Volume} \quad (\text{\AA}^3)$

$\omega^- = \text{Electron donor capability} \quad (\text{eV})$

$\text{ANS} = \text{Anisotropy} \quad (\text{dimensionless})$

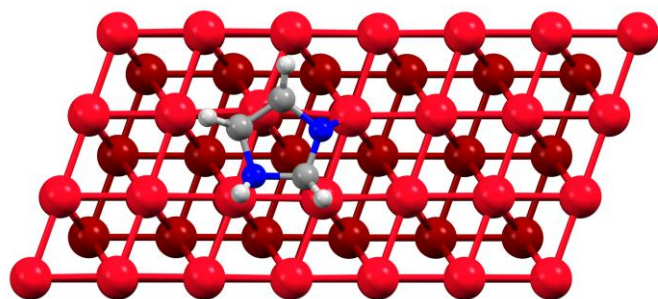
The statistical data derived from the equation are $R^2 = 74.09$, $R^2_{\text{adjusted}} = 71.10$, $F = 24.8$, $Q_{\text{boot}} = 64.52$, $\delta K = 0.154$, $\delta Q = 0.015$, $R^P = 0.061$, and $R^N = 0.000(-0.310)$.

According to the equation 9, the corrosion inhibition is influenced by the molecular volume V , by the electron donor capability ω^- which is a measure of the fractionate charge transfer of a molecule and by the anisotropy ANS that is considered as an aromaticity index. It is noteworthy that descriptors such as molecular volume and $E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$ gap have been mentioned in the field of corrosion inhibition [64]. Now, in order to gain a greater insight on the role of these descriptors on the corrosion inhibition we studied the interaction of an iron surface with two heterocyclic molecules that have the basic backbone (*vide infra*).

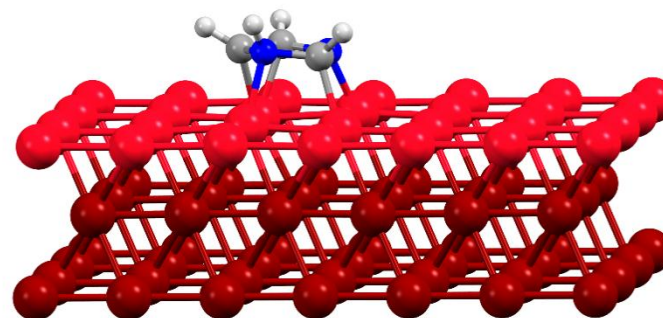
Adsorption interactions

The adsorption behavior of either imidazole or benzimidazole on the Fe(110) surface was carried out to elucidate the inhibition mechanism. The imidazole and benzimidazole were adsorbed on hollow and top sites of the Fe(110) surface. Firstly, we considered the approaching of the heterocycles in either a planar or a vertical arrangement to the iron surface; the most stable arrangement was the planar one. Then, several interaction modes of a Fe atom with the molecules were considered; one of these modes was to place the iminic nitrogen directly above of a Fe atom and allowing a fully geometry optimization. The most favorable adsorption geometries for imidazole and benzimidazole are shown in the Figure 3. The N-Fe average distances were 2.00 Å for imidazole while for benzimidazole the N-Fe distance were 2.12 Å. These distances are close to the sum of covalent radii [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{N}) = 1.95 \text{ Å}$][65]; the averaged Fe-C bond distances for the two molecules were 2.12 Å

are also close to the covalent radii sum [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Fe}, \text{C}) = 1.97 \text{ \AA}$]. These data indicate that there is an interaction of the five-membered heterocyclic ring. Moreover, the $\pi \rightarrow d$ charge transfer (molecule \rightarrow surface) calculated were 0.74 and 0.99 for imidazole and benzimidazole, respectively; these data also support the existence of the heterocycle/Fe(110) interaction.

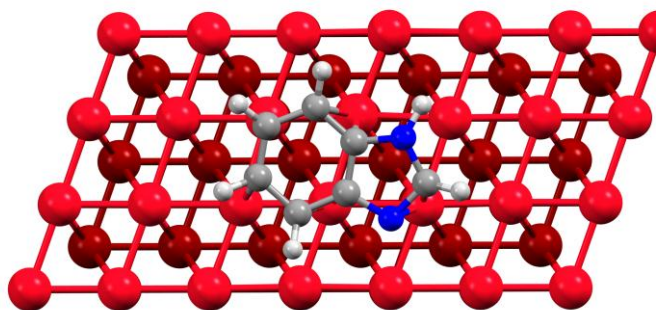


Top view

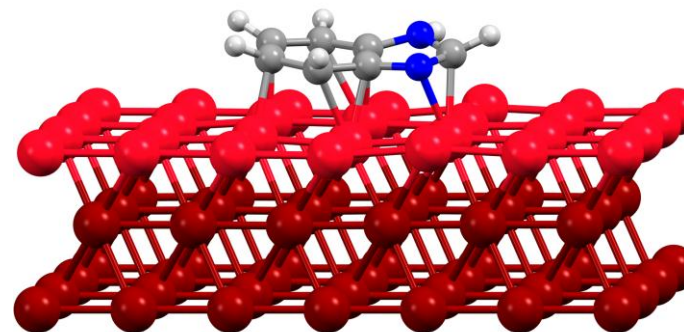


Side view

Imidazole



Top view



Side view

Benzimidazole

Figure 3. Adsorption geometries of imidazole and benzimidazole on Fe(110) surface.

On the other hand, the adsorption energies were calculated according to the equation $\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{surface-heterocyclic}} - (E_{\text{surface}} + E_{\text{heterocyclic}})$; the energies were -16.75 and -21.57 kcal/mol for imidazole and benzimidazole respectively, indicating that the corrosion inhibition of benzimidazole is the larger.

Calibration of the Model: Electrochemical studies

In order to calibrate and validate the model, we examined experimentally the corrosion behavior of carbon steel in acidic media 1.0 M HCl in presence of the heterocyclic compounds imidazole, benzimidazole, 2-methylimidazole, and 2-chloromethyl-benzimidazole by EIS. The first two compounds were used to reproduce experimental results previously reported [59] meanwhile the two last that are not included in the QSPR model, were left out to validate this model. The Nyquist plots for the different inhibitors are shown in Figure 4.

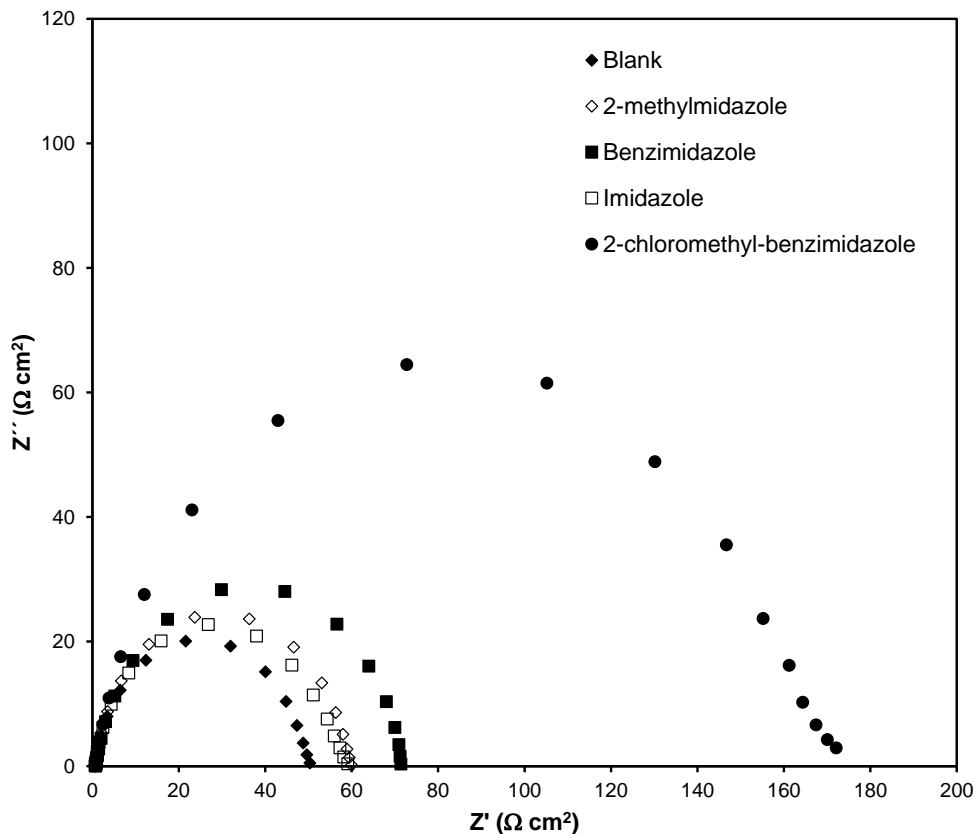


Figure 4. Nyquist plots of carbon steel in 1.0 M HCl of heterocyclic compounds (1×10^{-2} M).

The Nyquist plots displayed a single semicircle shifted along the real impedance axis (Z_{real}), indicating that corrosion of carbon steel in 1.0 M HCl is controlled by a charge-transfer process [66,67]; the diameter of the capacitive loop increases in presence of the inhibitors. This increase in the R_{ct} value can be attributed to the formation of a protective film on the metal solution interface [50,67].

Experimental corrosion inhibition efficiency values were calculated following the equation 1; the values were 12.55, 13.87, 26.64 and 69.57 % for imidazole, 2-methylimidazole (2-MeIm), benzimidazole, and 2-chloromethylbenzimidazole (2-

ClMeBenzIm), respectively; these values roughly agreed with those reported in the literature (17.5 for imidazole and 29 % for benzimidazole [59]).

Now, to validate our model, we optimized the 2-MeIm and 2-ClMeBenzIm heterocycles with the same functional and basis PBE/PBE/6-311++G**; the descriptors V , ω^- , and ANS calculated were 116 \AA^3 , 0.16 eV , and -28.16 for 2-MeIm and 198 \AA^3 , 0.30 eV , and -21.97 for 2-ClMeBenzIm. With these data, the %IC values predicted with the equation 9 (model m_8) were 20.2 and 54.5 % for 2-MeIm and 2-ClMeBenzIm, respectively. In the figure 5 are plotted the observed and predicted values for corrosion inhibition; these data displayed a linear roughly tendency where can be noted that 2-ClMeBenzIm is a better corrosion inhibitor than the 2-MeIm. These results evidence that our mathematical approach (eq. 9) is efficient to predict the corrosion inhibition when heterocyclic either pyridine- or imidazole-based compounds are thought to be used as inhibitors.

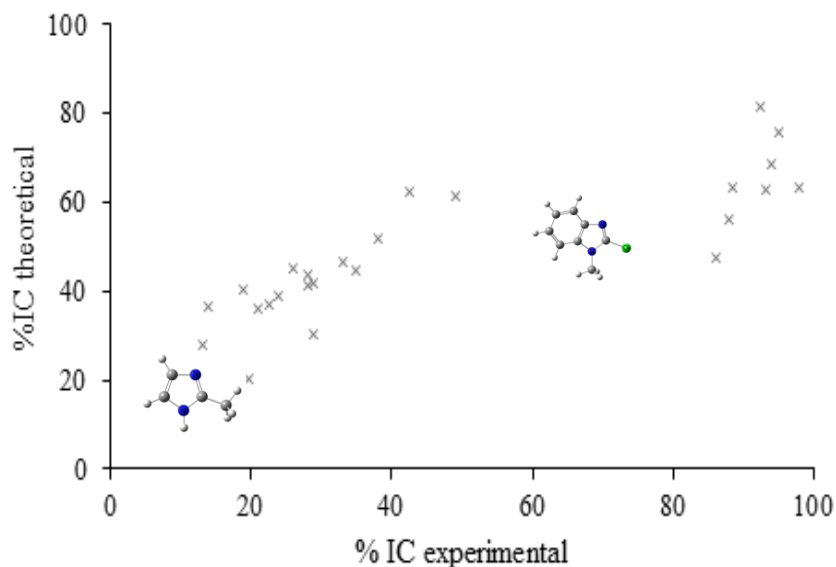


FIGURE 5. Calculated versus experimental corrosion inhibition

CONCLUSIONS

A reliable mathematical model was developed to use in the field of corrosion inhibition when heterocyclic nitrogenate molecules are used. The model is based on the volume, electron donor capability and anisotropic descriptors, and was validated comparing experimental corrosion data measured in this work of 2-methylimidazole and 2-chloromethylbenzimidazole with the theoretical results based on thirty molecules previously reported. The model predicts that the %IC efficiency of 2-chloromethyl-benzimidazole is higher than the benzimidazole one; this prediction was corroborated with the experimental results, suggesting that this model is an efficient tool to predict the properties of corrosion inhibitors. In addition, the corrosion inhibition process was modeled by adsorption studies of either imidazole or benzimidazole on an iron surface; the analyses of the adsorption energies of the corrosion inhibitor predicted that the efficiency of benzimidazole is higher than the imidazole, agreeing the experimental results. These data suggest the importance of the Fe–C interaction in the mechanism of corrosion inhibitors, showing that the aromaticity is very important in the adsorbate–surface complex; this observation is consistent with the model where the anisotropy (ANS), an aromaticity index, is present (eq 9).

ACKNOWLEDGEMENTS

R-L Camacho acknowledges CONACyT for her fellowship. J.C appreciate acknowledge financial support from CONACyT (Project 106474). We gratefully acknowledge the computer time from Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGCTIC) at Universidad Nacional Autónoma de México and the Laboratorio de Visualización y Cómputo Paralelo at UAM—Iztapalapa for the access to its computer facilities.

REFERENCES

-
- 1 V. Jovancevic, S. Ramachandran, P. Prince, Inhibition of Carbon Dioxide of Mild Steel by Imidazolines and their precursors, *Corrosion* 55. (1999) 449-455.
 - 2 I. Lukovits, E. Kalman, F. Zucchi, Corrosion Inhibitors Correlation Between Electronic Structure an Efficiency, *Corrosion*. 57 (2001) 3-8.
 - 3 F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Traisnel, J.C. Hornez, The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative, *Corrosion Science*, 41 (1999) 789-803.
 - 4 J. Cruz, L. M. R. Martínez, R. Salcedo, M. Castro, Reactivity Properties of Derivatives of 2-Imidazoline: An ab initio DFT Study, *Int. J. Quantum Chem.* 85 (2001) 546–556.
 - 5 J. Cruz, E. Garcia, M. Castro, Experimental and Theoretical Study of the 3-Amino-1,2,4-triazole and 2-Aminothiazole Corrosion Inhibitors in Carbon Steel, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) 26-35.
 - 6 J. Cruz, R. Martínez, J. Genesca, E. García-Ochoa, Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2 methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media, *J. Electroanal. Chem.* 566 (2004) 111–121.
 - 7 J. Cruz, T. Pandiyan, E. García, A new inhibitor for mild carbon steel: Electrochemical and DFT studies, *J. Electroanal. Chem.* 583 (2005) 8–16.
 - 8 D. Turcio. T. Pandiyan, J. Cruz, E. Garcia. Interaction of Imidazoline Compounds with Fen (n) 1-4 Atoms as a Model for Corrosion Inhibition: DFT and Electrochemical Studies, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 9853-9866.

-
- 9 J. Morales, T. Pandiyan, J. Cruz, E. García, DFT and electrochemical studies of tris(benzimidazole-2-ylmethyl)amine as an efficient corrosion inhibitor for carbon steel surface, *Corrosion Science*. 50 (2008) 614–624.
- 10 R. L. Camacho, E. Montiel, N. Jayanthi, T. Pandiyan, J. Cruz, DFT studies of a-diimines adsorption over Fe surface (n = 1, 4, 9 and 14) as a model for metal surface coating, *Chem. Phys. Lett.* 485 (2010) 142–151.
- 11 D. L. Selwood, D.J. Livingstone, J. C. W. Comley, A.B. O’Dowd, A. T. Hudson, P. Jackson, K. S. Jandu, V. S. Rose, J. N. Stables, Structure- Activity Relationships of Antifilarial Antimycin Analogues: A Multivariate Pattern Recognition Study, *J. Med. Chem.* 33 (1990) 136-142.
- 12 B. K. Sharma, P. Singh, Y. S. Prabhakar, QSAR Rationale of Matrix Metalloproteinase Inhibition Activity in a Class of Carboxylic Acid Based Compounds, *British Journal of Pharmaceutical Research*. 3(4) (2013) 697-721.
- 13 A. Nandy, S. Kar, K. Roy, Development and validation of regression-based QSAR models for quantification of contributions of molecular fragments to skin sensitization potency of diverse organic chemicals, *SAR and QSAR in Environmental Research*. (2013)
- 14 F. G. Riham, S. M. I. Nasser, J. Stawinsky, A. S. Girgis, Design, Synthesis and QSAR studies of dispiroindole derivatives as new antiproliferative agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*. 68 (2013) 339-351.
- 15 B. Bhatarai, P. Gramatica, Modelling physico-chemical properties of (benzo)triazoles, and screening for environmental partitioning, *Water Research*. 45 (2011) 1463 -1471.
- 16 O. Taboureau, Methods for Building Quantitative Structure–Activity Relationship (QSAR) Descriptors and Predictive Models for Computer-Aided Design of Antimicrobial Peptides, *Methods in Molecular Biology*. 618 (2010) 77-86.
- 17 M. Zhu, F. Ge, R. Zhu, X. Wang, X. Zheng, A DFT-based QSAR study of the toxicity of quaternary ammonium compounds on *Chlorella vulgaris*, *Chemosphere*. 80 (2010) 46–52.
- 18 F. Ruggiu, P. Gizzi, J. L. Galzi, M. Hibert, J. Haiech, I. Baskin, D. Horvath, G. Marcou, A. Varnek, Quantitative Structure-Property Relationship Modeling. A valuable support in High – Throughput Screening Quality Control, *Anal. Chem.* 86 (2014) 2510-2520.
- 19 R. Cox, D. V. S. Green, C. N. Luscombe, N. Malcolm, S. D. Pickett, QSAR workbench: automating QSAR modeling to drive compound design, *J Comput Aided Mol Des.* 27 (2013) 321–336.

-
- 20 P. R. Duchowicz, M. V. Mirífico, M. F. Rozas, J.A. Caram, F.M. Fernández, E. A. Castro, Quantitative structure–spectral property relationships for functional groups of novel 1,2,5-thiadiazole compounds, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 105 (2011) 27–37.
- 21 S. G. Zhang, W. Lei, M. Z. Xia, F. Y. Wang, QSAR study on N-containing corrosion inhibitors: Quantum chemical approach assisted by topological index, *J. of Molec. Struct. Theochem*. 732 (2005) 173-182.
- 22 D. Glossman, CBS-QB3 calculation of quantum chemical molecular descriptors of isomeric thiadiazoles, *Science Direct*. 25 (2006) 455-458.
- 23 El Sayed, H. El Ashry, Samir A. Senior, QSAR of lauric hydrazide and its salts as corrosion inhibitors by using the quantum chemical and topological descriptors, *Corrosion Science*. 53 (2011) 1025-1034.
- 24 K. F. Khaled, Modeling corrosion inhibition of iron in acid medium by genetic function approximation method: A QSAR model, *Corrosion Science*. 53 (2011) 3457-3465.
- 25 R. Todeschini, V. Consonni, A. Mauri, M. Pavan, Detecting "bad" regression models: multicriteria fitness functions in regression analysis, *Anal. Chim. Acta*. 515 (2004) 199-208.
- 26 R. Todeschini, D. Ballabio, V. Consonni, A. Mauri, M. Pavan, *MobyDigs*, User Manual (2004-2005) by Talete srl, Milano, Italy.
- 27 C. Fodor, G. Kali, B. Iván, Poly(N-vinylimidazole)-I-Poly(tetrahydrofuran) amphiphilic conetworks and gels: Synthesis, characterization, thermal and swelling behavior, *Macromolecules*. 44 (2011) 4496-4502.
- 28 S. Samanta, S. Das, P. Biswas, Photocatalysis by 3,6-Disubstituted-s-Tetrazine: Visible-Light Driven Metal-Free Green Synthesis of 2-Substitued Benzimidazole and Benzothiazole, *J. Org. Chem*. 78 (2013) 11184-11193.
- 29 S. Hyun Yoo, Y. Wun Kim, K. Chung, S. Y. Baik, J.S. Kim, Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil, *Corrosion Science*. 59 (2012) 42-54.
- 30 B. E. A. Rani. B. B. J. Basu. Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys : an overview, *Int. Journal of Corrosion*. 2012 (2011) 1-15.
- 31 M. Kliskic. J. Radosevi. S. Gudic. Pyridine and its derivatives as inhibitors of aluminium corrosion in chloride solution, *Journal of Applied Electrochemistry*. 27 (1997) 947-952.
- 32 J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys Rev Lett*. 77 (1996) 3865–3868.
- 33J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys Rev Lett*. 78 (1997) 1396.

-
- 34 L. Curtiss, P. C. Redfern, V. Rassolov, Gary Kedziora, J. A. Pople. Extension of Gaussian-3 theory to molecules containing third-row atoms K, Ca, Ga–Kr, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 9287-9296.
- 35 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian Inc., Wallingford (2009).
- 36 R. L. Camacho, E. Aquino, J. Cruz, J. G. Alvarado et al, DFT analysis: Fe₄ cluster and Fe(110) surface interaction studies with pyrrole, furan, thiophene, and selenophene molecules, *Structural Chemistry* (2013).
- 37 Amnon Stanger, Nucleus Independent Chemical Shifts (NICS): Distance Dependence and Revised Criteria for Aromaticity and Antiaromaticity, *J.Org. Chem.* 71 (2006) 883-893.
- 38 H. Fallah, Ch. S. Wannere, Which NICS Aromaticity Index for Planar p Rings Is Best?, *Organic Letters.* 8 (2006) 863-866.
- 39 F. Biegler-König, D. Bayles, J. Schönbohm, AIM 2000 Version 1.0 1998-2000 University of Applied Sciences, Bielefeld, Germany., Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of .pi.-electron systems, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 33 (1993) 70–78.
- 40 Tian Lu, (MULTIWFN), A Multifunctional Wavefunction Analyzer Version 3.1. Software Manual. 2013-May-18. University of Science and Technology Beijing, P.R. China.
- 41 G. Kreese, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 11169-11186.
- 42 G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mat. Sci.* 6 (1996) 15-50.
- 43 P. E. Blöchl, Projector Augmented-Wave Method, *Phys. Rev. B.* 50 (1994) 17953-17979.

-
- 44 G. Kresse, D. Joubert, From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method, *Phys. Rev. B.* 59 (1999) 1758-1775.
- 45 D. E. Jiang, E. A. Carter, First principles study of H₂S adsorption and dissociation on Fe(1 1 0), *Surf Sci* 583 (2005) 60–68.
- 46 F. Ahmed, E. Nixon, The A→X system of Ni₂ in argon matrices, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 3547–3549.
- 47 R. F. W. Bader, P. M. Beddall, Virial Field Relationship for Molecular Charge Distributions and the Spatial Partitioning of Molecular Properties, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 3320–3330.
- 48 R. F. W. Bader, A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications, *Chem. Rev.* 91 (1991) 893–928.
- 49 S. Y. Wu, C. H. Su, J. G. Chang, H. T. Chen, C. H. Hou, H. L. Chen, *Comput. Mater. Sci.* 50 (2011) 3311–3314.
- 50 E. Bardal, *Corrosion and protection*, Springer-Verlag London 2004.
- 51 L.R. Chauhan, G. Gunasekaran, Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1143-1161.
- 52 F. De Proft, C. Van Alsenoy, A. Peeters, W. Langenaeker, P. Geerlings, Atomic charges, dipole moments, and Fukui functions using the Hirshfeld partitioning of the electron density, *J. Comp. Chem.* 23 (2002) 1198-1209.
- 53 A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications 1996.
- 54 R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, Electronegativity- the density functional viewpoint, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 3801-3807.
- 55 R. G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734-740.
- 56 R. G. Pearson. Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 83 (1986) 8440-8441.
- 57 J. L. Gázquez, A. Cedillo, A. Vela, Electrodonating and Electroaccepting Powers, *J. Phys. Chem A.* 111 (2007) 1966-1970.
- 58 M. Avelar, Ana Martinez, Do Caseiopeinas prevent cancer disease by acting as antiradicals?. A chemical reactivity study applying Density Functional Theory, *J. Mexican. Chem. Soc.* 56 (2012) 250-256.
- 59 S. N. Raicheva, B. V. Aleksiev, E. I. Sokolova, The effect of the chemical structure of some nitrogen and sulphur containing organic compounds on their corrosion inhibiting action, *Corrosion Science.* 34 (1993) 343-350.

-
- 60 B. Hachula, M. Nowak, J. Kusz, Crystal and Molecular Structure Analysis of 2-Methylimidazole, *J. Chem. Crystallogr.* 40 (2010) 201-206.
- 61 C. J. Fahrni, M. M. Henary, D.G. VanDerveer, Excited-State Intramolecular Proton Transfer in 2-(2-Tosylaminophenyl)benzimidazole, *J. Phys. Chem. A.* 106 (2002) 7655-7663.
- 62 A. Borba, A.G. Zavaglia, R. Fausto, Molecular Structure, Vibrational Spectra, Quantum Chemical Calculations and Photochemistry of Picolinamide and Isonicotinamide Isolated in Cryogenic Inert Matrixes and in the Neat Low-Temperature Solid Phases, *J. Phys. Chem. A.* 112 (2008) 45-57.
- 63 M. A. Amin, M. A. Ahmed, F. Kandemirli, M. Saracoglu, T. Arslan, M. A. Basaran, Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic surfactants of the TRITON-X series – Part III. Immersion time effects and theoretical studies, *Corrosion Science.* 53 (2011) 1895-1909.
- 64 V.S. Sastri, J.R. Perumareddi. Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion Inhibitors, *Corrosion Science* 53 (1997) 617-622.
- 65 W. W. Porterfield, *Inorganic Chemistry. A. Unified Approach* 2nd ed, Academic Press, San Diego, CA. 1993
- 66 C.M. Goulart, Andressa Esteves-Souza, C.A. Martinez-Huitle, C.J. Ferreira Rodrigues, M.A. Medeiros Maciel, A. Echevarria, Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors, *Corrosion. Science.* 67 (2013) 281-291.
- 67 R.G. Kelly, J.R. Scully, D. Shoesmith, R.G. Buchheit, *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*, CRC Press, 2002.