



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

LÍQUIDOS IÓNICOS, BASADOS EN IMIDAZOLIO,  
COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN. UN ESTUDIO  
TEÓRICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

ACOSTA GARCÍA BRYAN ASHLEY

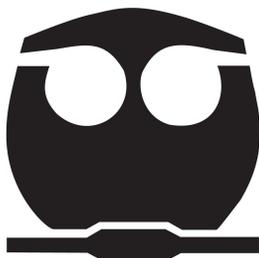
TUTOR:

DR. FRANCISCO MIGUEL DE JESÚS CASTRO  
MARTÍNEZ

SUPERVISOR TÉCNICO:

DR. ALAN JOEL MIRALRIO PINEDA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2021





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez

**VOCAL:** Profesor: Luis Emilio Orgaz Baqué

**SECRETARIO:** Profesor: Juan Raúl Álvarez Idaboy

**1er SUPLENTE:** Profesor: José Eduardo Barrios Vargas

**2ndo SUPLENTE:** Profesor: Itzel Pérez Trejo

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

Departamento de Física y Química Teórica.

Edificio B, Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

**ASESOR:**

Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

Dr. Alan Joel Miralrio Pineda

**SUSTENTANTE:**

Bryan Ashley Acosta García

*A mi familia y amigos por ser el sostén de mi vida, sin ellos no sería nada de lo que soy ahora e intento ser. A mis padres: Verónica y Moisés. A mis hermanos: Cristian y Oscar. A mis abuelos: Oliva, Enrique, Margarita y David. A mis primos: Matías, Daniela y Angélica. A mis tíos: Hugo, Laura y Daniel.*

*A mi compañera de Licenciatura, Lysset, gracias por todo lo que aprendí a tu lado, por tu gran compañía en los momentos de luz y oscuridad y por enseñarme lo que significa el amor.*

*A mis más grandes amigos de toda la vida Fernando, Villeda, Estefes, Luis, Jerry, Axel, Adrián, Nito, Laura, Joselyn, Carolina, Meri y todos los demás por el apoyo que me han dado a lo largo de la vida. A mis amigos de la prepa 9: Alfredo, Emiliano, Alan, Alexis, Carlos, Brian, Miguel y Jorge porque sé que están y estarán siempre. A mis amigos de la universidad: Sebastián, Alberto, Jorge, Erick, Daniel, Mauricio, Alexis, Silvana, Adri, Diego, Elias, Héctor y todos los demás porque no sé cómo hubiera sido esta gran etapa sin ustedes.*

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y en especial a la Facultad de Química, por la excelente formación académica, el aprendizaje en todos los ámbitos, y las oportunidades que recibí a lo largo de mis estudios de licenciatura.

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de la Información (DGTIC-UNAM) por el acceso a la supercomputadora Miztli mediante el Proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-063.

A la DGAPA UNAM por el apoyo financiero mediante el Proyecto PAPIIT IN114619 “Cúmulos de metales de transición y su interacción con moléculas de importancia biológica”.

Al Dr. Miguel Castro, el director de la presente tesis, por brindarme la oportunidad de trabajar con él, la confianza, el apoyo en todos los sentidos y el tiempo dedicado en este proyecto.

Al Dr. Alan Miralrio por todo el apoyo en la planificación y realización de este proyecto, por toda la ayuda en incrementar mi ímpetu para ser científico. Por brindarme todo su apoyo en cualquier momento que lo solicité y no, su amistad y por no permitir que me diera por vencido.

Al Dr. Emilio Orgaz y al Dr. Raúl Idaboy que pese a las circunstancias se tomaron el tiempo para leer esta tesis, llevar a cabo comentarios sobre ella y realizar las correcciones necesarias.

# Notación

- **BOA** Aproximación de Born-Oppenheimer (*Born-Oppenheimer Aproximation*)
- **DFT** Teoría de los Funcionales de la Densidad (*Density Functional Theory*)
- **ESP** Potencial electrostático (*Electrostatic Potential*)
- **FMO** Orbitales Moleculares Frontera (*Frontier Molecular Orbitals*)
- **GGA** Aproximación de Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation*)
- **GS** Estado fundamental (*Ground State*)
- **HF** Hartree-Fock
- **IBEI** Imidazolato de 1-butil-3-etilimidazolio
- **IBHI** Imidazolato de 1-butil-3-hexilimidazolio
- **IBPI** Imidazolato de 1-butil-3-propilimidazolio
- **ILs** Líquidos iónicos (*Ionic Liquids*)
- **NBO** Orbitales naturales de enlace (*Natural Bonding Orbitals*)
- **LDA** Aproximación Local de la Densidad (*Local Density Approximation*)
- **PCM** Modelo Polarizable Continuo (*Polarizable Continuum Model*)
- **PES** Superficie de energía potencial (*Potential Energy Surface*)

- **PPLB** Perdew-Parr-Levy-Baldu
- **QTAIM** Teoría cuántica de átomos en moléculas (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*)
- **ZPE** Energía de punto cero (*Zero Point Energy*)

# Resumen

En este trabajo se estudió el mecanismo de inhibición de la corrosión de tres líquidos iónicos basados en imidazolio: imidazolato de 1-butil-3-etilimidazolio (IBEI), imidazolato de 1-butil-3-propilimidazolio (IBPI) e imidazolato de 1-butil-3-hexilimidazolio (IBHI) mediante métodos cuántico-computacionales. Para modelar la superficie metálica de acero se optó por trabajar dentro del modelo de cúmulos utilizando un cúmulo metálico de seis átomos de hierro,  $Fe_6$ , ya que ha mostrado excelentes resultados para encontrar el mecanismo de adsorción, los sitios activos y llevar a cabo la comparación de la energía libre de adsorción experimental con la obtenida teóricamente [1-4].

Se ha mostrado previamente que los líquidos iónicos han tenido un crecimiento sobresaliente en el campo de investigación de la inhibición de la corrosión debido a sus ventajas a comparación de los inhibidores de corrosión orgánicos tradicionales [5].

Para elucidar los detalles estructurales, electrónicos y energéticos del mecanismo de adsorción se utilizó la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) utilizando el funcional BPW91, la base 6-311++(2d,2p), el modelo del continuo polarizable (PCM) y un factor de corrección de dispersión empírica tipo D2 propuesto por Grimme. Los análisis se hicieron en términos de las distancias de enlace, parámetros de reactividad química, orbitales moleculares de frontera y sus energías respectivas, distribuciones de carga, mapas de potencial electrostático y energías de adsorción libre.

Se observa que la adsorción es mediante el nitrógeno perteneciente al fragmento aniónico de los líquidos iónicos, asimismo la interacción preferencial es mediante la cadena de butilo de estos compuestos. Se demostró que el IBPI es el mejor inhibidor

de corrosión debido a los resultados de los descriptores de reactividad.

La energía libre de adsorción tiene los valores de  $-27.941 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $-31.117 \text{ kJmol}^{-1}$  y  $-50.924 \text{ kJmol}^{-1}$  para el  $\text{IBEI} - \text{Fe}_6$ ,  $\text{IBPI} - \text{Fe}_6$  e  $\text{IBHI} - \text{Fe}_6$ , respectivamente. Se observa que los sistemas  $\text{IBEI} - \text{Fe}_6$  y  $\text{IBPI} - \text{Fe}_6$  muestran un proceso mixto de adsorción, adsorción física y química, mientras que el  $\text{IBHI} - \text{Fe}_6$  muestra un proceso de adsorción preferencialmente química.

Dichos sistemas muestran ser efectivos en formar una capa protectora y pasivar al metal vía sus índices de Fukui condensados por lo que son excelentes inhibidores de corrosión.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>III</b>
<b>Notación</b>	<b>IV</b>
<b>Resumen</b>	<b>VI</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2 Antecedentes</b>	<b>4</b>
§2.1 Fundamentos de la corrosión . . . . .	4
§2.2 Costos por la corrosión . . . . .	5
§2.3 Métodos de prevención de la corrosión . . . . .	6
§2.4 Inhibidores de la corrosión . . . . .	7
§2.5 Líquidos iónicos como inhibidores de corrosión . . . . .	10
§2.6 El acero y los ILs como inhibidores de corrosión . . . . .	12
§2.7 Modelo de cúmulos . . . . .	13
§2.8 Cálculos cuánticos . . . . .	15
<b>3 Fundamento teórico</b>	<b>16</b>
§3.1 Fundamentos de los cálculos de estructura electrónica . . . . .	16
§3.2 El método de Hartree-Fock . . . . .	19
§3.3 Teoría de los funcionales de la densidad . . . . .	22
§3.3.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn . . . . .	23
§3.3.2 Aproximación de Kohn y Sham . . . . .	25
§3.4 Funcional BPW91 . . . . .	28

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	IX
§3.5 Reactividad química . . . . .	30
<b>4 Metodología</b>	<b>38</b>
<b>5 Resultados y discusión</b>	<b>41</b>
§5.1 Parámetros estructurales . . . . .	42
§5.1.1 Líquidos iónicos . . . . .	42
§5.1.2 Cúmulo metálico de hierro . . . . .	48
§5.2 Parámetros energéticos . . . . .	50
§5.3 Descriptores de reactividad globales . . . . .	51
§5.3.1 Orbitales frontera y brecha energética . . . . .	51
§5.3.2 Parámetros de reactividad . . . . .	58
§5.3.3 Momento dipolar . . . . .	60
§5.3.4 Mapa de potencial electrostático y cargas naturales . . . . .	60
§5.4 Interacción inhibidor-metal . . . . .	64
§5.4.1 Parámetros estructurales . . . . .	65
§5.4.2 Parámetros energéticos . . . . .	72
§5.4.3 Orbitales Moleculares Frontera . . . . .	79
§5.4.4 Parámetros de reactividad . . . . .	83
§5.4.5 Mapa de potencial electrostático y cargas naturales . . . . .	84
§5.4.6 Funciones de Fukui . . . . .	88
<b>6 Conclusiones</b>	<b>94</b>
<b>A Información Suplementaria</b>	<b>96</b>
<b>B Fundamentos teóricos complementarios</b>	<b>110</b>
§B.1 Corrección de dispersión empírica tipo D2 . . . . .	110
§B.2 Modelo del medio continuo polarizable . . . . .	112

# Índice de figuras

1.1 Estructuras de los líquidos iónicos estudiados: IBEI (a), IBPI (b) y IBHI (c) . . . . .	2
5.1 Estructura optimizada del anión de los líquidos iónicos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	42
5.2 Estructura optimizada del catión para el IBEI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	43
5.3 Estructura optimizada del catión para el IBPI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	43
5.4 Estructura optimizada del catión para el IBHI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	44
5.5 Estructura optimizada del IBEI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	45
5.6 Estructura optimizada del IBPI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	46
5.7 Estructura optimizada del IBHI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	47
5.8 Estructura optimizada del cúmulo metálico $Fe_6$ a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	49
5.9 Orbitales moleculares frontera para el cúmulo de hierro $Fe_6$ a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	54
5.10 Orbitales moleculares frontera para el IBEI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	55

5.11 Orbitales moleculares frontera para el IBPI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	56
5.12 Orbitales moleculares frontera para el IBHI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	57
5.13 ESP y cargas NBO para el cúmulo de hierro $\text{Fe}_6$ a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	61
5.14 ESP y cargas NBO para el IBEI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	62
5.15 ESP y cargas NBO para el IBPI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	63
5.16 ESP y cargas NBO para el IBHI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	64
5.17 Estructura optimizada para el GS del sistema IBEI – $\text{Fe}_6$ a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	66
5.18 Estructura optimizada del sistema IBPI – $\text{Fe}_6$ a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	68
5.19 Estructura optimizada del sistema IBHI – $\text{Fe}_6$ a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	70
5.20 Orbitales moleculares frontera para el estado fundamental del sistema IBEI – $\text{Fe}_6$ a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	80
5.21 Orbitales moleculares frontera para el estado fundamental del sistema IBPI – $\text{Fe}_6$ a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	81
5.22 Orbitales moleculares frontera para el estado fundamental del sistema IBHI – $\text{Fe}_6$ a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	82
5.23 ESP y cargas NBO para el sistema IBEI – $\text{Fe}_6$ a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	85
5.24 ESP y cargas NBO para el sistema IBPI – $\text{Fe}_6$ a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	86
5.25 ESP y cargas NBO para el sistema IBHI – $\text{Fe}_6$ a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p) . . . . .	88

5.26	Funciones de Fukui condensadas $f^+$ y $f^-$ para el sistema IBEI – Fe <sub>6</sub>	90
5.27	Funciones de Fukui condensadas $f^+$ y $f^-$ para el sistema IBPI – Fe <sub>6</sub>	91
5.28	Funciones de Fukui condensadas $f^+$ y $f^-$ para el sistema IBHI – Fe <sub>6</sub>	92
6.1	Esquema general del mecanismo de adsorción para líquidos iónicos: IBEI (a)), IBPI (b) y IBHI(c))	95
A.1	Diferencia de energía electrónica relativa con la corrección de punto cero para el cúmulo metálico de Fe <sub>6</sub> en diferentes estados de espín a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p)	96
A.2	Diferencia de energía electrónica con la corrección de punto cero relativa para las diferentes conformaciones del fragmento catiónico del IBEI con respecto al estado fundamental a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p), (C=1, M=1)	97
A.3	Diferencia de energía electrónica con la corrección de punto cero relativa para las diferentes conformaciones del fragmento catiónico del IBPI con respecto al estado fundamental a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p), (C=1, M=1)	98
A.4	Diferencia de energía electrónica con la corrección de punto cero relativa para las diferentes conformaciones del fragmento catiónico del IBHI con respecto al estado fundamental a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p), (C=1, M=1)	99
A.5	Diferencia de energía electrónica con la corrección de punto cero relativa para las diferentes conformaciones del fragmento aniónico de imidazolio con respecto al estado fundamental a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p), (C=-1, M=1)	100
A.6	Estructura optimizada y distancias de enlace del IBEI en su estado fundamental obtenidos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p), (C=0, M=1)	101

A.7	Estructura optimizada y distancias de enlace del IBPI en su estado fundamental obtenidos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p), (C=0, M=1) . . . . .	102
A.8	Estructura optimizada y distancias de enlace del IBHI en su estado fundamental obtenidos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p), (C=0, M=1) . . . . .	103
A.9	Estructuras de mínima energía para el sistema IBEI – Fe <sub>6</sub> , obtenidos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p). Estructuras dispuestas en función de sus energías relativas crecientes corregidas por ZPE, para diferentes multiplicidades. . . . .	104
A.10	Estructuras cercanas en energía de adsorción de Gibbs para el sistema IBEI – Fe <sub>6</sub> , obtenidos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p).105	
A.11	Estructuras de mínima energía para el sistema IBPI – Fe <sub>6</sub> , obtenidos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p). Estructuras dispuestas en función de sus energías relativas crecientes corregidas por ZPE, para diferentes multiplicidades. . . . .	106
A.12	Estructuras cercanas en energía de adsorción de Gibbs para el sistema IBPI – Fe <sub>6</sub> , obtenidos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p).107	
A.13	Estructuras de mínima energía para el sistema IBHI – Fe <sub>6</sub> , obtenidos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p). Estructuras dispuestas en función de sus energías relativas crecientes corregidas por ZPE, para diferentes multiplicidades. . . . .	108
A.14	Estructuras cercanas en energía de adsorción de Gibbs para el sistema IBHI – Fe <sub>6</sub> , obtenidos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p).109	

# Índice de tablas

5.1	Propiedades electrónicas y energéticas del IBEI y de sus fragmentos iónicos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p) . . . . .	50
5.2	Propiedades electrónicas y energéticas del IBPI y de sus fragmentos iónicos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p) . . . . .	50
5.3	Propiedades electrónicas y energéticas del IBHI y de sus fragmentos iónicos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p) . . . . .	50
5.4	Parámetros de reactividad asociados con los fragmentos que conforman el IBEI y el IBEI . . . . .	58
5.5	Parámetros de reactividad asociados con los fragmentos que conforman el IBPI y el IBPI . . . . .	58
5.6	Parámetros de reactividad asociados con los fragmentos que conforman el IBHI y el IBHI . . . . .	58
5.7	Parámetros de reactividad asociados con los LIs y el cúmulo de hierro . . . . .	58
5.8	Momento dipolar para el IBEI, IBPI e IBHI . . . . .	60
5.9	Energía relativa con la corrección ZPE, $\Delta E_{ZPE}$ , para las estructuras optimizadas del sistema IBEI – Fe <sub>6</sub> . . . . .	73
5.10	Energía libre de adsorción, $G_{bind}$ , para las estructuras optimizadas del sistema IBEI – Fe <sub>6</sub> . . . . .	74
5.11	Energía relativa con la corrección ZPE, $\Delta E_{ZPE}$ , para las estructuras optimizadas del sistema IBPI – Fe <sub>6</sub> . . . . .	75
5.12	Energía libre de adsorción, $G_{bind}$ , para las estructuras optimizadas del sistema IBPI – Fe <sub>6</sub> . . . . .	76
5.13	Energía relativa con la corrección ZPE, $\Delta E_{ZPE}$ , para las estructuras optimizadas del sistema IBHI – Fe <sub>6</sub> . . . . .	77

5.14	Energía libre de adsorción, $G_{\text{bind}}$ , para las estructuras optimizadas del sistema IBHI – $\text{Fe}_6$ . . . . .	78
5.15	Propiedades energéticas de los sistemas inhibidor – metal a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p) . . . . .	79
5.16	Propiedades energéticas de los sistemas para los orbitales frontera de los sistemas inhibidor – metal a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p) . . . . .	83
5.17	Parámetros de reactividad asociados con los sistemas inhibidor - metal y para el cúmulo metálico calculados al nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311G(d,2p) . . . . .	83

# Capítulo 1

## Introducción

La corrosión es un proceso natural producido por las interacciones de tipo químico y/o electroquímico de los materiales con el ambiente que conduce a su deterioro y debilitamiento [6].

Se ha demostrado que este fenómeno involucra pérdidas enormes en materiales metálicos y con ello pérdidas económicas grandes en todo el mundo por lo que este problema ha tenido una considerable atención académica e industrial [7].

El acero y sus aleaciones son de los mejores materiales para construcción para muchas industrias debido a su alta resistencia mecánica y su bajo costo [8]. Sin embargo, estos materiales son altamente reactivos y sufren degradación corrosiva durante varios procesos industriales por lo que se requieren de medidas de prevención para aumentar la vida útil del metal/aleación utilizado como los inhibidores de corrosión, el recubrimiento, la protección catódica o anódica, la selección de los metales y la mejora del diseño [9].

Los inhibidores de la corrosión resaltan en los métodos anteriores debido a su aplicación en varios campos debido a su bajo costo, alta eficiencia y fácil operación [10-12]. En la industria, el uso de inhibidores de corrosión se considera un método económico y efectivo para mitigar la corrosión. Dentro de este contexto, los inhibidores de corrosión

tradicionales de naturaleza orgánico debido a los riesgos ambientales y a la salud se contraponen al alto costo económico asociado a los daños provocados por este fenómeno. La búsqueda de nuevas sustancias que no afecten al ambiente es un tópico de especial interés.

Se ha demostrado que los líquidos iónicos (ILs) son sustancias que cumplen con los principios de la química verde/sostenible y que presentan diversas características que los hacen excelentes inhibidores de la corrosión presentando eficiencias de inhibición óptimas [5].

Los objetivos generales de esta tesis son estudiar los detalles estructurales, electrónicos y energéticos de los compuestos: imidazolato de 1-butil-3-etilimidazolio (IBEI), imidazolato de 1-butil-3-propilimidazolio (IBPI) e imidazolato de 1-butil-3-hexilimidazolio (IBHI) como inhibidores de la corrosión y elucidar el mecanismo de adsorción de los líquidos iónicos en la superficie de acero mediante cálculos de estructura electrónica dentro del marco teórico de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT).

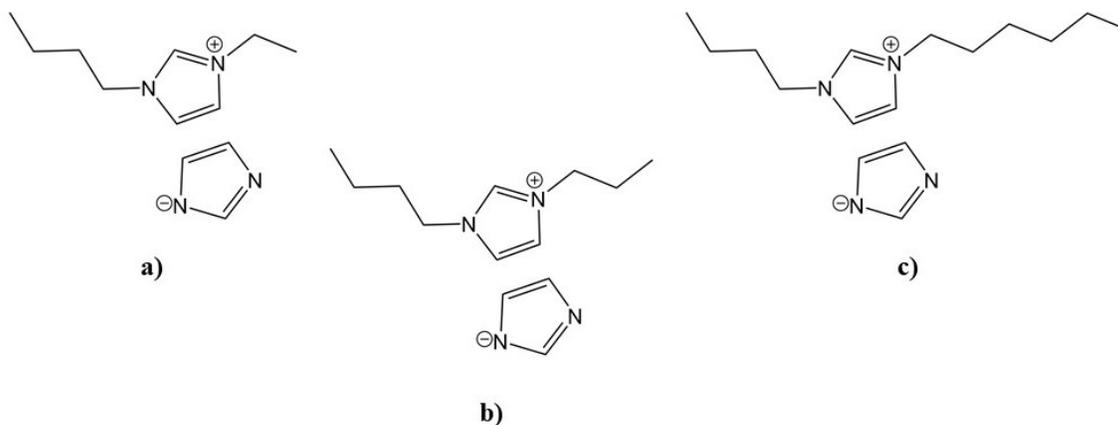


Figura 1.1: Estructuras de los líquidos iónicos estudiados: IBEI (a), IBPI (b) y IBHI (c)

Mientras que como objetivos particulares se tiene caracterizar los líquidos iónicos y al cúmulo de hierro, individualmente, mediante parámetros de reactividad global como la energía de ionización adiabática (IP), afinidad electrónica adiabática (EA), electronegatividad ( $\chi$ ), la dureza global ( $\eta$ ), la blandura global ( $\sigma$ ), la brecha energética

( $\Delta E$ ), el índice de electrofilicidad ( $\omega$ ); y parámetros de reactividad local como las funciones de Fukui condensadas ( $f^+$ ,  $f^-$ ) y determinar el tipo de adsorción de los líquidos iónicos en la superficie del cúmulo de hierro.

En el capítulo 2 se presentan los antecedentes necesarios para comprender el fenómeno de la corrosión, la ventaja que presentan los inhibidores de corrosión respecto a otros métodos que inhiben este proceso, la superioridad de los líquidos iónicos sobre los inhibidores de corrosión orgánicos, el modelo de cúmulos para modelar la superficie metálica y algunos estudios recientes acerca de los líquidos iónicos basados en imidazolio.

En el capítulo 3 se describe el fundamento teórico correspondiente al proyecto realizado. En este capítulo se plantean las ideas centrales de la química cuántica, los cálculos de estructura electrónica, el método de Hartree-Fock (HF), la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), el funcional utilizado y las bases de la teoría de reactividad química.

En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos en esta investigación, inicialmente se hace un análisis de los parámetros estructurales, energéticos y electrónicos obtenidos para los líquidos iónicos y para el cúmulo de hierro para elucidar el mecanismo de adsorción. En la segunda parte del capítulo se discute los parámetros estructurales, energéticos y electrónicos de los sistemas de interacción inhibidor - metal y el mecanismo de adsorción propuesto.

En el capítulo 5 se presentan las conclusiones y algunas perspectivas a futuro de este trabajo de investigación en orden de complementar la descripción teórico de investigaciones similares.

Finalmente se presenta la información suplementaria en dos anexos. En el anexo [A](#) se muestran las gráficas de energía para los perfiles de energía de los sistemas estudiados mientras que en el anexo [B](#) se muestran los fundamentos teóricos complementarios.

# Capítulo 2

## Antecedentes

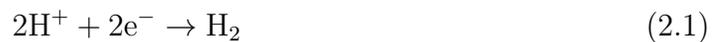
### 2.1. Fundamentos de la corrosión

La corrosión es el deterioro irreversible y espontáneo de los metales o aleaciones debido a reacciones químicas o electroquímicas con el entorno. Es importante recalcar que el término corrosión se limita al ataque destructivo químico y/o electroquímico de los metales [5]. La principal causa de la corrosión desde un aspecto termodinámico, es la disminución de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) del sistema ya que el metal involucrado tiene una fuerte tendencia a volver a su estado de equilibrio, formando una capa de óxido.

Generalmente se puede clasificar a la corrosión en dos tipos: corrosión química y corrosión electroquímica. La corrosión química es un proceso espontáneo resultado de la interacción fisicoquímica del metal con su medio ambiente. Es importante recalcar que las reacciones de oxidación del metal y de la reducción del agente oxidante ocurren simultáneamente. Es común que este tipo de corrosión ocurra en metales expuestos a altas temperaturas en una atmósfera de reacción seca, en medios líquidos no electrolíticos como el petróleo, la gasolina, entre otros. La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo debido a la interacción fisicoquímica del metal con el ambiente que incluye un electrolito, como resultado de lo anterior en una reacción bajo el régimen de

un proceso electroquímico se observa que, en la semireacción de oxidación del metal, se generan iones y electrones que son empleados en la segunda semireacción en la cual se efectúa la reducción del agente oxidante, la cual forma parte del ambiente corrosivo [13].

En dicho proceso están implicadas dos reacciones importantes, una reacción anódica y una reacción catódica. De manera general, en entornos de reacción ácidos, el desprendimiento de hidrógeno es la típica reacción catódica y la oxidación del metal o aleación corresponde a la reacción anódica.



En ambientes de reacción básicos o neutros, la reducción de oxígeno es a menudo la reacción catódica ya que la mayoría de las disoluciones acuosas están en contacto con el aire. La oxidación de los metales da como resultado la formación de capas de productos de corrosión (óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfuros) y/o liberación de iones metálicos a ambientes acuosos los cuales debilitan a los metales/aleaciones. Los iones  $\text{H}^+$  necesarios para las reacciones catódicas son suministrados por especies corrosivas como lo son  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2$ , entre otros, los cuales se usan para los procesos industriales.

## 2.2. Costos por la corrosión

Estudios han demostrado que los costos directos e indirectos debido a procesos de corrosión constituyen cerca del 3% al 4% del producto interno bruto anualmente de los países industriales [14].

Las pérdidas económicas que se generan por la corrosión son elevadas, debido a que

el impacto que representa es complejo y costoso ya que implica pérdidas en recursos materiales y ecológicos por lo que no se tiene un valor confiable de esta problemática para los países industrializados.

El acero al carbón constituye el 99% del material utilizado en la industria del petróleo, debido a su alta resistencia mecánica y su bajo costo. Sin embargo, contrario a las ventajas antes mencionadas en el contexto, este material es altamente reactivo y sufre degradación por corrosión en los diferentes ambientes industriales en los que se emplea generando grandes pérdidas económicas.

Por lo anterior, el control y prevención de la corrosión podría incrementar de una manera significativa la vida útil no sólo de manera especial del acero al carbono, sino de todos los materiales metálicos. Las ventajas de esto radicarían en la reducción del mantenimiento y los daños ecológicos.

### 2.3. Métodos de prevención de la corrosión

Existen diversos métodos para controlar, disminuir y prevenir la corrosión. El método empleado depende de varios factores como del tipo del material, el medio corrosivo y de las condiciones de uso de este. Los métodos más empleados para inhibir la corrosión se pueden generalizar como los siguientes: los inhibidores de corrosión, el uso de recubrimientos, la protección catódica o anódica, la selección de los metales y la mejora del diseño.

Los recubrimientos para la protección contra la corrosión se pueden clasificar de manera general en recubrimientos inorgánicos y recubrimientos orgánicos [15]. Los recubrimientos inorgánicos incluyen el fosfatizado, anodizado, esmaltado y recubrimientos metálicos de la superficie, además, dentro de este conjunto se incluyen algunos otros recubrimientos inorgánicos no metálicos como las porcelanas, silicatos, cerámicas, entre otros. En cuanto a los recubrimientos orgánicos, los más usados son los epóxicos, poliuretanos, aceites, acrílicos, vinílicos, alquídicos, poliésteres, siliconas, fenólicas, aminas

y cauchos.

La protección catódica se basa en el cambio de potencial de un metal en la dirección negativa se realiza en ambientes electrolíticos, en la mayoría de los casos neutros, principalmente de estructuras de acero. Este método puede llegar a reducir la tasa de corrosión a casi cero. En la práctica se realiza con el uso de una corriente impresa.

La protección anódica generalmente se refiere a los métodos de protección para metales y aleaciones en entornos químicos agresivos mediante polarización anódica con una fuente de alimentación externa. Si se mantiene la superficie metálica en estado pasivo prácticamente se detienen los procesos de corrosión. Cabe mencionar que el fenómeno de pasividad anódica puede ocurrir en el caso de contacto con otros metales de potenciales más nobles [16].

Los inhibidores de la corrosión resaltan en los métodos anteriores debido a su aplicación en varios campos debido a su bajo costo, alta eficiencia y fácil operación [10-12]. De manera general, los inhibidores de corrosión son compuestos químicos que al adicionarse al metal/aleación en un ambiente corrosivo, permiten la reducción de la velocidad del proceso de corrosión [17].

Debido a que el uso de inhibidores de corrosión ha sido el método más utilizado para controlar el problema de la corrosión para diversos materiales a continuación se llevará una descripción más completa de las características de los inhibidores de corrosión ya que este trabajo se enfocó en el estudio a más detalle de este método, en especial la atención se concentra en el caso particular de los líquidos iónicos.

## 2.4. Inhibidores de la corrosión

Por definición un inhibidor de la corrosión es una sustancia química que confiere una protección a un metal/aleación expuesto a un ambiente corrosivo. Últimamente han resaltado de las demás alternativas para mitigar este fenómeno debido a ser una de las alternativas más económicas y eficientes [11].

Por lo general, los inhibidores de la corrosión son empleados en pequeñas concentraciones y tienen la condición de que no sólo deben reducir o prevenir el fenómeno de la corrosión, sino también deben de ser inertes y compatibles con el medio, para no alterar los procesos afines a los metales. Estos compuestos entonces forman una película protectora sobre la superficie metálica y/o modificar la cinética de la reacción anódica o catódica del proceso de corrosión. Las propiedades más importantes de los inhibidores de la corrosión son las siguientes:

- Ser eficientes en pequeñas cantidades
- Estabilidad térmica y química
- No modificar las propiedades físicas del medio ni el proceso en el que están implicados los metales a proteger
- Fácil manejo y almacenamiento
- Económicos
- No tóxico
- Amigables con el medio ambiente

El uso de compuestos orgánicos que contienen anillos heterocíclicos, pares de electrones libres y/o grupos funcionales polares como  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CN} = \text{N}-$ ,  $-\text{N} = \text{O}$ ,  $-\text{N} = \text{N}-$ ,  $= \text{NH}$  y  $-\text{CHO}-$ , entre otros, como aditivos es una de las mejores alternativas para proteger metales y aleaciones de reacciones no solicitadas. Estos compuestos, como se mencionó anteriormente, se vuelven efectivos al adsorberse sobre la superficie metálica en la que los heteroátomos (O,N,P,S) de los grupos funcionales polares y los electrones  $\pi$  de los enlaces dobles y triples los cuales funcionan como centros de adsorción debido a su capacidad para donar pares de electrones libres disponibles o aceptar electrones en sus orbitales de baja energía [18].

Los mecanismos de inhibición de dichos inhibidores, de manera general, son los siguientes:

- Adsorbiéndose de manera física y/o química en la superficie metálica formando una película protectora inhibiendo alguna de las reacciones implicadas en el proceso de corrosión (reacción catódica, reacción anódica) o ambas.
- Actuando como oxidantes, formando una película protectora de óxido sobre la superficie metálica.
- Actuando como ligantes los cuales se unen con cationes metálicos para formar compuestos de coordinación insolubles en la superficie del metal.

La acción de inhibición de los compuestos orgánicos en primera instancia es mediante fuerzas electrostáticas lo cual es a través de un proceso de adsorción física; en una segunda etapa, las moléculas interactúan mediante la transferencia de densidad electrónica vía compartición de pares de electrones libres, interacciones de los electrones  $\pi$  de los anillos aromáticos y/o mediante la transferencia de carga de los heteroátomos, formando enlaces de coordinación, a través de un proceso de adsorción química. Ambos tipos de interacciones dan como resultado la disminución de las velocidades de reacción anódica y/o catódica [19, 20].

Aunque es importante notar que los compuestos orgánicos volátiles tradicionales han sido utilizados ampliamente como inhibidores de corrosión en diversas industrias, en su mayoría son tóxicos para los seres vivos y para el medio ambiente.

Debido a que el uso de inhibidores de corrosión ha sido el método más utilizado para controlar el problema de la corrosión para diversos materiales en el presente trabajo se enfocó en el estudio a más detalle de este método, en especial la atención se concentra en el caso particular de los líquidos iónicos.

## 2.5. Líquidos iónicos como inhibidores de corrosión

El uso de estos inhibidores de corrosión tóxicos tradicionales altamente volátiles es limitado debido al impacto ecológico y a las estrictas regulaciones ambientales. En este sentido, la utilización de líquidos iónicos como inhibidores de la corrosión se ha convertido en un importante método alternativo de protección contra la corrosión.

La química verde que también es llamada química sostenible es un área de la química y de la ingeniería relativamente nueva y de rápido crecimiento cuyo propósito es el diseño de productos y procesos que reduzcan el uso y producción de sustancias tóxicas [21, 22].

Hacia un concepto de química verde, la utilización de líquidos iónicos (ILs) se ha sumergido como una nueva estrategia para aplicaciones específicas está incrementando significativamente, particularmente en el campo de la química e ingeniería química fundamental como la catálisis, el estudio de disolventes para transformaciones químicas, la inhibición de la corrosión, la síntesis de nanomateriales, los procesos de extracción y separación y la conversión de energía [23, 24].

Los líquidos iónicos son materiales que están compuestos principalmente de iones, regularmente están compuestos por un catión de naturaleza orgánica que contiene heteroátomos y un anión de tipo orgánico o inorgánico, con puntos de fusión menores a 100 °C y cuentan con propiedades fascinantes tales como [5, 25]:

- Baja volatilidad
- Baja presión de vapor
- Estabilidad en un rango amplio de pH
- Estabilidad en un rango amplio de temperatura
- Capacidad de disolver una amplia gama de compuestos orgánicos e inorgánicos
- Capacidad de solubilizar gases como H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>

- Acelerar la velocidad de reacción para reacciones químicas bajo calentamiento de microondas
- Estabilidad a largo plazo sin descomposición
- Miscibilidad en agua modulable en función del tipo de anión y catión
- Alta selectividad
- No son tóxicos
- No flamabilidad
- Alta conductividad
- Alta polaridad
- Materiales de diseño
- Viscosidad más alta que los disolventes convencionales

La característica más importante a resaltar es su presión de vapor extremadamente por lo que estos compuestos no se evaporarán y por ende no contaminarán el medio ambiente circundante, en contraste con los compuestos orgánicos tradicionales. Además, algunos compuestos orgánicos poliméricos de alto peso molecular tienen una solubilidad muy baja en medios corrosivos polares. Sin embargo, los líquidos iónicos son altamente solubles en ambientes polares debido a su naturaleza iónica. Otro aspecto importante es la capacidad de modificar la estructura del anión y catión de cualquier líquido iónico creando una serie ilimitada de combinaciones con propiedades fisicoquímicas específicas en comparación de los compuestos orgánicos tradicionales ya que no es posible.

Dentro de este contexto los líquidos iónicos han tenido un crecimiento sobresaliente en el campo de investigación de la inhibición de la corrosión. Existen abundantes ejemplos de inhibidores de corrosión de esta naturaleza que se han utilizado de manera efectiva en diferentes medios corrosivos. Los líquidos iónicos tipo derivado de imidazolio tienen las características de los inhibidores de corrosión orgánicos y se ha reportado que tienen una eficiencia de inhibición alta en varios medios agresivos [26-29].

## 2.6. El acero y los ILs como inhibidores de corrosión

El acero y sus aleaciones son de los mejores materiales para construcción para muchas industrias debido a su alta resistencia mecánica y su bajo costo [8]. Estos materiales son altamente reactivos y sufren degradación corrosiva durante varios procesos industriales como la acidificación, la limpieza, la descalcificación, el grabado y el decapado, entre otros, en los que se utilizan disoluciones ácidas las cuales son medios agresivos. Sin embargo, se requieren de medidas de prevención para aumentar la vida útil del metal/aleación utilizando algunos métodos como los inhibidores de corrosión, el recubrimiento, la protección catódica o anódica, la selección de los metales y la mejora del diseño los cuales ya se mencionaron anteriormente.

Los inhibidores de la corrosión resaltan en los métodos anteriores debido a su aplicación en varios campos debido a su bajo costo, alta eficiencia y fácil operación [10-12]. En especial los líquidos iónicos han demostrado tener porcentajes de inhibición por encima del 90 % [30]. A continuación se muestran algunos ejemplos de estos estudios.

Corrales Luna et. al. [31] estudiaron mediante métodos de gravimetría, electroquímica, espectroscopia y simulación el tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio como inhibidor de corrosión para el acero API 5L X52 en una disolución de 0.5 M de  $H_2SO_4$  dando una eficiencia de inhibición de 90.1 %.

Bhaskaran et. al. [32] estudio el bromuro de 3-(4-fluorobencil)-1-metil-1H-imidazol-3-io como inhibidor de corrosión en acero dulce mediante métodos electroquímicos y computacionales. La eficiencia de inhibición es de 99.48 %.

Ouakki et. al. [33] estudiaron el comportamiento de los siguientes derivado de imidazol, 2-(1,4,5-trifenil-1H-imidazol-2-il)fenol y 3-metoxi-4-(1,4,5.trifenil-1H-imidazol-2-il)fenol como inhibidores de corrosión para acero dulce mediante estudios electroquímicos, termodinámicos y teóricos los cuales presentaron una eficiencia de inhibición de 94.9 % y 96.4 %.

Kamali Ardakani et. al. [34] estudiaron el bromuro de poli-[3-butyl-1-vinylimidazolio]

como inhibidor de corrosión en acero dulce con estudios experimentales y teóricos mostrando una eficiencia de inhibición de 96.4%.

Cao et. al. [29] estudió la inhibición de corrosión experimentalmente y teóricamente del bisulfato de 1-(2-carboxi)etil-3-metilimidazolio, bisulfato de 1-(3-carboxi)propil-3-metilimidazolio y bisulfato de 1-(4-sulfo)propil-3-metilimidazolio en acero al carbono, encontrando una eficiencia de inhibición del 75.8 %, 89.8 % y 90.3 %, respectivamente.

## 2.7. Modelo de cúmulos

Un cúmulo es un sistema de número finita de átomos o moléculas enlazadas. Los cúmulos metálicos tienen propiedades interesantes, las cuales han sido caracterizadas y utilizadas en diversas aplicaciones [35, 36].

Recientemente el modelo de cúmulos basado en cálculos de la teoría de los funcionales de la densidad ha sido usados para modelar el mecanismo de la interacción inhibidor – superficie y describir el efecto de la naturaleza del inhibidor y de la superficie metálica. Además, el modelo de cúmulos incluye todos los componentes del proceso electroquímico como la molécula inhibidora, el metal y el disolvente, los cuales están implicados en los fenómenos de corrosión [2-4, 35-37].

La interacción del inhibidor de corrosión con la superficie metálica tiene un carácter altamente local ya que se presentan interacciones comparables con la formación de enlaces químicos entre la superficie y el inhibidor formando una película protectora efectiva contra la corrosión del material [1-4, 36, 37]. Es importante recalcar que aunque en el proceso de fisorción o quimisorción los enlaces inhibidor-metal son relativamente débiles son los responsables de la inhibición efectiva de los inhibidores de corrosión. Como se mencionó anteriormente, al ser enlaces de carácter local el método de cúmulos siendo un método molecular resulta una excelente aproximación para el estudio cuantitativo de la interacción inhibidor-metal.

En los sistemas reales el hierro se encuentra como un óxido en las superficies me-

tálicas de este elemento y en las aleaciones debido a la interacción con el entorno. Los óxidos metálicos de hierro  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  son muy abundantes en la naturaleza [5]. La superficie de hierro o de acero cuando se oxida da lugar a la aparición de óxidos [38]. En este trabajo se eligió usar la aproximación de cúmulos utilizando un cúmulo puro de hierro,  $\text{Fe}_6$ , considerando un modelo mínimo de la superficie metálica por la razón de comparar nuestros resultados teóricos obtenidos por cálculos cuánticos a nivel DFT con los obtenidos experimentalmente para superficies de acero puro. Los experimentos de la inhibición de la corrosión de los líquidos iónicos son los efectuaron por el Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química, empleando acero API 5L X52. Se ha observado que en nuestro grupo de investigación que los cúmulos de hierro modelan bastante bien la interacción de los inhibidores de corrosión con las superficies metálicas al llevar a cabo la comparación de las energías de adsorción teóricas con estos parámetros obtenidos experimentalmente [1-4].

Espinoza-Vázquez et. al. [1] investigaron las propiedades del ácido micofenólico como inhibidor de corrosión modelando la superficie de acero al carbono como un cúmulo de seis átomos de hierro utilizando el método BPW91-D2/6-311++G(2d,2p). Los resultados muestran que la energía libre de interacción cae en un régimen de adsorción química y es comparable con los resultados experimentales.

Rodríguez-Gómez et. al.[3] investigaron las propiedades inhibidoras del fluconazol y sus fragmentos utilizando el método BPW91-D2/6-311++G(2d,2p) y un modelo de cúmulos utilizando un cúmulo de seis átomos de hierro explicando el mecanismo de adsorción y las interacciones inhibidor – metal.

Espinoza-Vázquez et. al. [2] estudiaron las propiedades inhibidoras de un derivado de la preussomerina G utilizando un cúmulo de seis átomos de hierro a nivel de teoría BPW91-D2/6-311++G(2d,2p) en el cual obtuvieron los sitios de adsorción, así como el régimen de energía libre de adsorción para la interacción inhibidor - metal.

## 2.8. Cálculos cuánticos

La química teórica computacional ha sido útil y poderosa para elegir el inhibidor más apropiado y efectivo al comprender el mecanismo de inhibición antes de cualquier experimento.

Últimamente los métodos cuántico-computacionales han emergido como herramientas potenciales en el estudio del fenómeno de inhibición de la corrosión, específicamente en la interacción de los inhibidores y la superficie metálica. Los métodos basados en la teoría de los funcionales de la densidad, DFT, ya que proporcionan información relevante en la interacción metal-inhibidor y se puede predecir inhibidores inclusive antes de su síntesis [5, 30]. Algunos parámetros importantes que provee DFT son los orbitales moleculares frontera (HOMO, LUMO), sus energías ( $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ), la electronegatividad global ( $\chi$ ), la dureza global ( $\eta$ ), la blandura global ( $\sigma$ ), la electrofilicidad ( $\omega$ ), los índices de Fukui ( $f^0$ ,  $f^+$ ,  $f^-$ ), la fracción de electrones transferidos ( $\Delta N$ ), el momento dipolar ( $\mu$ ), entre otros.

Dentro de este contexto, la propuesta de este trabajo es estudiar los detalles del mecanismo de adsorción de tres líquidos iónicos basados en imidazolio: imidazolato de 1-butil-3-etilimidazolio (IBEI), imidazolato de 1-butil-3-propilimidazolio (IBPI) e imidazolato de 1-butil-3-hexilimidazolio (IBHI) mediante DFT.

# Capítulo 3

## Fundamento teórico

### 3.1. Fundamentos de los cálculos de estructura electrónica

La pieza clave de la mecánica cuántica es la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo [39]:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Phi(\vec{r}, t) = \hat{H}\Phi(\vec{r}, t) \quad (3.1)$$

La ecuación anterior condensa las coordenadas de todas las partículas que forman parte del sistema,  $t$  es el tiempo y  $\hat{H}$  es un operador de interés.

Cuando tratamos con átomos y moléculas libres de perturbaciones externas, ambos poseen propiedades bien definidas que no varían con el tiempo por lo que se puede llevar a cabo una separación de variables  $\Phi(x, t) = f(t)\Psi(x)$  e identificando la parte temporal,  $f(t) = e^{-iEt}$  y  $\Psi(\vec{r})$  satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (3.2)$$

donde  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano asociado a la energía del sistema  $E_n$ .

Debido a que los sistemas de interés químico son los sistemas compuestos de muchos electrones, la función de onda para sistemas polielectrónicos, se puede obtener resolviendo la ecuación de Schrödinger mediante el planteamiento adecuado de los operadores para las partículas que conforman el sistema. Para un sistema molecular electrónico, el hamiltoniano para un sistema polielectrónico en unidades atómicas se expresa como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{A<B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (3.3)$$

donde el primer término de la expresión anterior corresponde a la energía cinética de los  $N$  electrones, el segundo término corresponde a la interacción de tipo coulombica entre los  $N$  electrones y los  $M$  núcleos, el tercer término representa el potencial de repulsión entre los electrones, el cuarto y quinto término corresponden a la energías cinética y potencial entre los núcleos, respectivamente.

Debido a la basta complejidad de encontrar una solución a la ecuación 3.3 ya que involucra tantos términos nucleares como electrónicos se puede recurrir a aproximaciones a manera de simplificar su tratamiento. La aproximación de Born-Oppenheimer (BOA) [40, 41] es un método cuya idea central reside en que al considerar a los núcleos más pesados que los electrones, su velocidad es considerablemente más pequeña que los electrones por lo que los electrones se mueven en un campo de núcleos fijos.

Dado lo anterior, el hamiltoniano representado en la ecuación 3.3 se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + E_{nuc} = \hat{H}_{elec} + E_{nuc}, \quad (3.4)$$

en donde se observa que las coordenadas nucleares quedan separadas de las coordenadas electrónicas. El término de energía cinética de los núcleos se despreció por la consideración inicial y la interacción de repulsión entre estos se considera como una constante.

La parte electrónica del hamiltoniano representado en la ecuación 3.4 se denomina como hamiltoniano electrónico,  $\hat{H}$  y es el que a menudo se utiliza prácticamente para realizar cálculos de estructura electrónica. Definiendo ahora la ecuación de Schrödinger electrónica, se tiene que

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (3.5)$$

$$\Psi_{elec} = \Psi_{elec}(r_i; R) \quad (3.6)$$

en la ecuación 3.6 se observa que la función de onda electrónica está parametrizada a las coordenadas nucleares.

Un concepto inherente a la BOA es el de la superficie de energía potencial (PES) donde se representa la relación entre la energía de una molécula y su geometría molecular. Partiendo de lo anterior, el concepto de geometría molecular adquiere significado haciendo válido a su vez el significado de la PES y con esto se simplifica la ecuación de Schrödinger con un enfoque particular hacia la energía electrónica.

Las PES son soluciones de la ecuación de Schrödinger electrónica y la representación se hace en función de la energía total de arreglos soluciones de la ecuación de Schrödinger electrónica mediante una curva.

## 3.2. El método de Hartree-Fock

Debido a la imposibilidad de resolver la ecuación 3.2 con el Hamiltoniano de la ecuación 3.4 de manera analítica para sistemas de interés, los cuales tienen un mayor tamaño condujo a metodologías de resolución aproximada, de los cuales el esquema que más destaca es el método de Hartree-Fock debido a su fundamentación teórica y a ser el método de mayor valor para métodos posteriores [42, 43].

Hay que resaltar algunas de las principales características de este esquema de trabajo ya que serán convenientes a la hora de tratar lo involucrado a la teoría de los funcionales de la densidad (DFT). Este método trabaja dentro de la BOA la cual se discutió anteriormente, por lo hay que resaltar que la energía mecánica total del sistema depende de las posiciones de los  $N$  electrones. La expresión de la energía total  $E_{tot}$  es la siguiente:

$$E_{tot} = \varepsilon_{elec} + \varepsilon_{nuc} \quad (3.7)$$

donde  $\varepsilon_{nuc}$  es el valor esperado de  $\widehat{V}_{NN}$ . Es un método variacional, por lo que para el estado basal, la energía  $E$ , calculada con una función de onda aproximada,  $\Psi$ , es un límite superior para la energía del sistema ( $E_0$ ) obtenida con la función de onda exacta,  $\Psi_0$ . Con esto, se observa que el método de cálculo mejorará sucesivamente la función de onda del sistema, de manera autoconsistente:

$$\langle \Psi_0 | \widehat{H} | \Psi_0 \rangle \equiv E_0 \leq E \equiv \langle \Psi | \widehat{H} | \Psi \rangle \quad (3.8)$$

donde la igualdad se da cuando  $\Psi = \Psi_0$ .

La función de onda de un sistema polielectrónico se aproxima mediante determinantes simples de Slater,

$$\psi(r, s) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.9)$$

o en la notación de kets,

$$\psi(r, s) = |\chi_i(1), \chi_j(2), \dots, \chi_k(N)\rangle \quad (3.10)$$

Los cuales son combinaciones lineales apropiadamente antisimetrizadas de productos de funciones de onda monoeléctricas espaciales que incluyen la propiedad de espín de los electrones, los espín-orbitales,  $\chi_k(x_i)$ , definidos como el producto de un orbital espacial,  $\phi_j(r_i)$ , y una función de espín,  $\alpha(s_i)$  para el espín positivo y  $\beta(s_i)$  para el espín negativo,

$$\chi_k(x_i) = \begin{cases} (\phi_j(r_i)\alpha(s_i)) & \text{o bien,} \\ \phi_j(r_i)\beta(s_i) \end{cases} \quad (3.11)$$

De modo que el intercambio de dos electrones cualesquiera cambia el signo de la función de onda. Cabe recalcar que las partículas llamadas fermiones son descritas por funciones de onda antisimétricas.

Otra propiedad importante de los determinantes de Slater es que cumplen con el principio de exclusión de Pauli debido a que dos electrones con el mismo espín no pueden ocupar el mismo espacio (orbital espacial) ya que como se observa en la ecuación 3.9 el determinante se anula debido a tener dos columnas idénticas y con ello la probabilidad de este evento es nula.

El operador de Fock  $\hat{f}$ , está dado por

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \hat{v}_{eff}(1) \quad (3.12)$$

donde  $\hat{h}(1)$  es el Hamiltoniano monoeléctrico definido en (X) y el potencial efectivo  $\hat{v}_{eff}(1)$  se define como el potencial debido a todos los electrones distintos del electrón 1.

$$\hat{v}_{eff}(1) = \sum_b^N \hat{J}_b(1) + \hat{K}_b(1) \quad (3.13)$$

Los operadores  $\hat{J}_b(1)$  y  $\hat{K}_b(1)$  son los operadores coulómicos y de intercambio, respectivamente, los cuales se definirán posteriormente, y son escritos de modo que operen sobre un espín-orbital centrado en las coordenadas del electrón 1,

$$\hat{J}_b(1)\chi_a(1) = \left( \int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \chi_b(2) \right) \chi_a(1) \quad (3.14)$$

$$\hat{K}_b\chi_a(1) = \left( \int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \chi_a(2) \right) \chi_b(1) \quad (3.15)$$

de modo que al tomar el producto interno de 3.14 y 3.15 con  $\chi_a(1)$  por la izquierda,

$$\langle \chi_a(1) | \hat{J}_b(1) \chi_a(1) \rangle \equiv \langle ab | ab \rangle = J_{ab} \quad (3.16)$$

$$\langle \chi_a(1) | \hat{K}_b \chi_a(1) \rangle \equiv \langle ab | ba \rangle = K_{ab} \quad (3.17)$$

se encuentra la relación entre los operadores monoeléctricos coulómico y de intercambio, y las respectivas integrales bielectrónicas definidas al calcular el valor esperado del operador de interacción electrostática interelectrónica.

La dependencia de los operadores coulómico y de intercambio sobre los espín-

orbitales que son, a la vez, la solución buscada para la ecuación 3.13, lo que hace que la resolución de ésta sea posible mediante un esquema iterativo.

Cada espín-orbital  $\chi_k(x)$ , es una solución de una ecuación de valores propios, de la forma

$$\hat{f}\chi_k(x) = \varepsilon_k\chi_k(x) \quad (3.18)$$

cuya resolución se lleva a cabo mediante el método llamado resolución de campo autoconsistente (SCF). Un conjunto de espín-orbitales se utiliza para expandir la primera aproximación de la función de onda del sistema y con ello el potencial efectivo de Hartree-Fock. De este modo es importante recalcar que la precisión del cálculo depende del tamaño de la base.

### 3.3. Teoría de los funcionales de la densidad

La teoría de los funcionales de la densidad (DFT) se dio a conocer formalmente a partir del trabajo preliminar de Hohenberg y Kohn [44] en el año de 1964 sentando las bases teóricas para llevar a cabo una formulación alternativa de la mecánica cuántica reemplazando la función de onda de  $N$ -electrones y la ecuación de Schrödinger por la densidad electrónica. Sin embargo un año posterior, en el año de 1965, Kohn y Sham [45] propusieron un método accesible para el cálculo de propiedades electrónicas.

La ventaja al proponer el uso de la densidad electrónica como nueva variable es que se logró reducir la complejidad de los cálculos obteniendo resultados con buena correlación y un escalamiento aproximadamente lineal de la demanda de recursos computacionales y el tamaño del sistema.

### 3.3.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn

P. Hohenberg y W. Kohn demostraron que la energía total de un sistema de  $N$  electrones es un funcional de la densidad electrónica. La densidad electrónica se puede expresar en términos de la función de onda,

$$\rho(\vec{r}) = N \int \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (3.19)$$

Estrictamente hablando  $\rho(\vec{r})$  es la densidad de probabilidad, aunque comúnmente se conoce como densidad electrónica. Debido a que  $\rho(\vec{r})$  es la densidad de probabilidad, determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los  $N$  electrones dentro de un elemento de volumen, con espín arbitrario, mientras los  $N-1$  electrones tienen cualquier otra posición.

Esta función cumple ciertas restricciones, es mayor igual a cero  $\rho(\vec{r}) \geq 0$ , tiende a cero cuando la distancia respecto a los núcleos es muy grande  $\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$  y al integrarla sobre todo el espacio debe ser igual al número de electrones que hay en el sistema,  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ .

A continuación se enuncian los teoremas de Hohenberg y Kohn:

**Teorema 1.** *Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental, esto es, cualquier observable puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental.*

Dicho teorema se puede demostrar de la siguiente forma. Dada una densidad  $\rho(r)$ , el potencial externo  $\nu(r)$  queda determinado exceptuando una constante aditiva. Mediante una demostración por reducción al absurdo se concluye que no puede haber dos potenciales externos  $\nu_{ext}(r)$  que conduzcan a la misma densidad electrónica del estado fundamental, por lo que se puede establecer, mediante otras palabras, que la densidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0$  está unívocamente relacionada con el potencial

externo  $\nu_{ext}(r)$ .

Dado que  $\rho(r)$  determina el número total de electrones del sistema y fija el potencial externo, se establece entonces que  $\rho(r)$  determina el hamiltoniano (excepto en una constante aditiva) y la función de onda del estado fundamental, y con esto, todas las propiedades observables del estado fundamental. Debido a esto, se dice que hay una relación directa entre la la densidad y función de onda a través del potencial externo.

Para los casos en que ese teorema se cumple se tiene que:

$$E_\nu[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee} = \int \rho(r)\nu(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (3.20)$$

donde  $F_{HK}$  es un funcional universal, el cual se conoce como funcional universal de Hohenberg y Kohn, válido para cualquier número de partículas y potencial externo, el cual se expresa como:

$$F_{HK} = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (3.21)$$

siendo  $T[\rho]$  y  $V_{Ne}[\rho]$  funcionales universales, dado que no dependen del potencial externo.

**Teorema 2.** *La densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental*

El segundo teorema provee del principio variacional para establecer que el funcional de la densidad  $E[\rho]$  da el valor de la energía más baja. Para una densidad de prueba  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  que sea v-representable y N-representable se cumple que:

$$E_0 \leq E_\nu[\tilde{\rho}(\vec{r})] \quad (3.22)$$

El principio variacional asegura que cualquier densidad de prueba dará una energía

igual o superior a la energía exacta del estado fundamental. Para obtener la densidad exacta del estado fundamental se tiene que encontrar la densidad que minimiza la energía:

$$\frac{\delta E_\nu[\rho]}{\delta \rho} = 0 \quad (3.23)$$

Se observa que la energía del sistema tendrá una cota superior a la energía con la densidad electrónica en el estado basal de manera que:

$$E_{\nu(r)}[\tilde{\rho}(r)] = F_{HK}[\tilde{\rho}(r)] + \int \tilde{\rho}(r)\nu(r)dr = E_{\nu(r)}[\tilde{\rho}(r)] \geq E_{\nu(r)}[\rho(r)] \quad (3.24)$$

Se observa con los teoremas 1 y 2 que la DFT en principio es exacta, sin embargo no hay forma explícita del funcional universal de Hohenberg y Kohn que permita encontrar la  $E_0$  verdadera de un sistema y para aplicar el principio variacional debe conocerse la forma exacta de  $T[\rho]$  y  $V_{ee}[\rho]$ , un aspecto a resaltar en este último punto es que hay energías obtenidas por ciertos funcionales propuestos con valores menores para  $E_0$  siendo no variacionales.

### 3.3.2. Aproximación de Kohn y Sham

Un año posterior a la formulación de P. Hohenberg y W. Kohn, W. Kohn y L. J. Sham sugirieron un camino para abordar los dos teoremas antes estipulados y una manera para determinar el funcional de Hohenberg-Kohn desconocido hasta ese momento. Tomando como referencia trabajos como el modelo de Fermi-Dirac y el trabajo de Hartree-Fock-Slater, introdujeron de una manera sorprendente el concepto de un sistema de referencia de partículas no interactuantes, construido a partir de un conjunto de espín-orbitales, de tal manera que la energía cinética del sistema pudiera ser calculada con una buena precisión. El resto también no conocido recae en las contri-

buciones no clásicas de repulsión electrón-electrón, siendo generalmente una cantidad pequeña. Este método puede calcular entonces de manera exacta la mayor cantidad de información posible, exceptuando la pequeña parte de la energía total que se determina con el uso de funcionales aproximados.

Se observa que la conexión del sistema ficticio propuesto por esta aproximación y el sistema real que se desea estudiar se establece al escoger un potencial  $\nu_s$ , de manera que la densidad resultante de la suma del módulo elevado al cuadrado de los espín-orbitales  $\phi_i$  sea exactamente igual a la densidad del estado basal del sistema de electrones interactuantes

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (3.25)$$

Para minimizar la energía orbital se emplea el operador de Kohn-Sham

$$\widehat{f}^{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (3.26)$$

siendo  $\widehat{f}^{KS}$  el operador monoelectrónico (tipo Hartree-Fok) de Kohn-Sham dado por

$$\widehat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \quad (3.27)$$

donde el primer término es la energía cinética y el segundo término es la energía potencial del sistema de partículas no interactuantes y con un Hamiltoniano de un sistema sin interacciones

$$\widehat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(\vec{r}) \quad (3.28)$$

El valor de la energía cinética está dado por la suma de las contribuciones energéticas

de los espín orbitales  $\phi_i$ , según la siguiente expresión

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (3.29)$$

introduciendo una nueva expresión para la determinación del funcional universal

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (3.30)$$

donde el término  $E_{XC}$  se conoce como el funcional de la densidad que corresponde a la energía de intercambio y correlación y está dado por la siguiente expresión

$$E_{XC}[\rho] \approx (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (3.31)$$

donde la diferencia entre  $T[\rho]$  y  $T_s[\rho]$  es la parte residual de la energía cinética real, no contabilizada por  $T_s$  a la que se le añaden las contribuciones energéticas no-clásicas de Coulomb. Es evidente que las expresiones de las energías exactas no se conocen, por lo que los funcionales de intercambio-correlación son aproximaciones a los dichos valores exactos. La expresión entonces para calcular la energía total de un sistema de  $N$  electrones y  $M$  núcleos es la siguiente:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{ne}[\rho] \quad (3.32)$$

En la práctica  $E_{XC}$  se aproxima, por mencionar algunos casos, mediante una integral que depende sólo de las densidades de espín, e, inclusive también de sus gradientes

$$E_{XC}[\rho] = \int dr f(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r)) \quad (3.33)$$

Generalmente la energía de intercambio y correlación se escribe como la suma de las contribuciones separadas de un funcional de correlación y de un funcional de inter-

cambio,

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho]. \quad (3.34)$$

### 3.4. Funcional BPW91

El funcional BPW91 es un funcional de la aproximación de gradiente generalizado (GGA) el cual está compuesto por el funcional de intercambio electrónico de Becke [46] de 1988 y el de correlación de Perdew [47] y Wang de 1991.

La energía de intercambio y correlación  $E_{XC}[\rho]$  para el funcional BPW91 se obtiene mediante la siguiente expresión,

$$E_{XC}^{BPW91} = E_X^{B88} + E_C^{PW91} \quad (3.35)$$

En donde la energía de intercambio del funcional de Becke tiene la siguiente forma:

$$E_X^{B88} = -\frac{3}{2} \left[ \frac{3}{4\pi} \right]^{1/3} \sum_{\sigma} \int_{\rho_{\sigma}^{4/3} d^3r} -\beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{(1 + 6\beta x_{\sigma} \operatorname{senh}^{-1} x_{\sigma})} d^3r \quad (3.36)$$

donde el primer término corresponde a la energía de intercambio bajo la aproximación local de la densidad (LDA) basada en la idea del gas de electrones uniforme. El término  $x_{\sigma}$  se denomina como la relación entre el gradiente de la densidad y la densidad a la potencia 4/3. El factor  $\beta$  es una constante de ajuste calibrada para energías de gases nobles y la primera serie de metales de transición.

La energía de correlación se obtiene mediante la siguiente relación,

$$E_C^{PW91} [n \uparrow, n \downarrow] = \int d^3r n [\varepsilon_c(r_s, \zeta) + H(t, r_s, \zeta)] \quad (3.37)$$

En donde el valor de  $t$  es en gradiente escalado,

$$t = \frac{|\nabla n|}{2gk_s n} \quad (3.38)$$

con la siguiente expresión para

$$g = \frac{1}{2} \left[ (1 + \zeta)^{\frac{2}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (3.39)$$

y

$$k_s = (4k_f/\pi)^{1/2} \quad (3.40)$$

siendo  $k_s$  el vector de onda de filtrado local.

La función  $H$  de la expresión para calcular el funcional de correlación se define por la suma de  $H_1$  y  $H_0$ . Para estos términos se tienen las siguientes expresiones

$$H_0 = \frac{g^3 \beta^3}{2\alpha} \ln \left[ 1 + \frac{2\alpha}{\beta} + \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \quad (3.41)$$

donde

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{e^{-2\alpha\varepsilon(r_s, \zeta)/g^3 \beta^2} - 1} \quad (3.42)$$

$$H_1 = \nu \left[ C_c(r_s) - C_c(0) - \frac{3C_x}{7} \right] g^3 t^2 e^{\left[ -100g^4 \left( \frac{k_s^2}{k_F^2} \right) t^2 \right]} \quad (3.43)$$

donde se tienen las siguientes constantes

$$\alpha = 0.09, \beta = \nu C_c(0), \nu = \left( \frac{16}{\pi} \right) (3\pi^2)^{\frac{1}{3}}, C_c(0) = 0.004235, C_x = -0.001667$$

### 3.5. Reactividad química

La descripción de la reactividad química de una molécula corresponde al estudio de la forma en que ésta responde al ataque de diferentes tipos de reactivos. Como punto de partida se adopta la estructura electrónica de la molécula aislada y se consideran los efectos de un reactivo atacante en este estado.

La teoría de los funcionales de la densidad se ha utilizado ampliamente para describir de manera óptima la reactividad química [48, 49]. Los conceptos que se utilizan para explicar dicha reactividad química inherente de las moléculas son funciones de respuesta expresadas en términos de las derivadas de densidad electrónica y de la energía total del sistema con respecto al número de electrones y al potencial externo.

En este apartado se retomarán algunas ecuaciones revisadas anteriormente. La energía del estado fundamental de un átomo o molécula en DFT se escribe en términos de la densidad electrónica  $\rho(r)$  y del potencial externo  $\nu(r)$

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int dr \rho(r) \nu(r),$$

donde  $F_{HK}[\rho]$  es el funcional universal de Hohenberg-Kohn, el cual se expresa como

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

donde  $T[\rho]$  es la representación del funcional de energía cinética electrónica y  $V_{ee}[\rho]$  es el funcional de energía para la interacción electrón-electrón.

La minimización de la energía total, sujeta a la condición de que el número total de electrones  $N$  sea fijo,

$$N = \int dr \rho(r),$$

conduce a una ecuación de Euler-Lagrange de la forma

$$\mu = \left( \frac{\delta E}{\delta \rho(r)} \right)_{\nu} = \nu(r) + \frac{\delta F}{\delta \rho(r)}, \quad (3.44)$$

donde en la ecuación anterior,  $\mu$  es el multiplicador de Lagrange y corresponde el potencial químico electrónico. La solución de la ecuación 3.44 conduce a la densidad electrónica del estado fundamental y con ello se puede determinar la energía asociada a este estado.

El potencial externo es responsable de mantener los electrones confinados en una región del espacio. Para una molécula aislada, el potencial externo es el potencial generado por sus núcleos, pero para una molécula involucrada en una reacción química, el potencial externo es el generado por los núcleos de ambas especies, este actuando en todos los electrones. Cuando las moléculas involucradas en la reacción se encuentran lo suficientemente alejadas, el potencial externo de cada especie se asume que el potencial externo de cada especie es generado por sus propios núcleos y por los núcleos y electrones de las especies involucradas, esto debido a que se considera que los electrones de ambas especies se localizan en regiones separadas.

Ahora bien, el punto de partida de la teoría de la reactividad química proveniente del marco teórico de la DFT es la identificación de la electronegatividad relacionando este parámetro con el potencial químico electrónico. Lo dicho anterior se muestra a continuación

$$\mu = \left( \frac{\delta E}{\delta N} \right)_{\nu} = -\chi \quad (3.45)$$

El siguiente aspecto fundamental llega mediante la identificación del concepto de dureza química con la segunda derivada de la energía con respecto al número de electrones,

$$\eta = \left( \frac{\delta^2 E}{\delta N^2} \right)_{\nu} = \left( \frac{\delta \mu}{\delta N} \right)_{\mu} \quad (3.46)$$

Las definiciones del potencial químico y de la dureza química dadas por la ecuación 3.45 y 3.46 requieren que la energía esté definida para un número no entero de electrones y que sea diferenciable con respecto a  $N$ , para lo cual se hace uso de una extensión de la DFT para sistemas abiertos propuesta por Perdew, Parr, Levy y Baldu (PPLB) usando el colectivo gran canónico en el límite de la temperatura cero, a una expresión de energía no suave de la energía en función del número de electrones, dado por una serie de líneas rectas que conectan las energías del estado fundamental de los sistemas con un número entero de electrones [47]. También se ha demostrado que la estructura de línea recta es requerida por cualquier método consistente en tamaño, sin invocar el conjunto gran canónico [50, 51]. Una consecuencia relevante de lo anterior es que las derivadas por izquierda y por derecha no son iguales, es decir, para un sistema de electrones  $N_0$ , siendo  $N_0$  un número entero, la estructura de la línea recta conduce a

$$\mu^+ = \left( \frac{\delta E}{\delta N} \right)_{\nu}^+ = E_{N_0+1} - E_{N_0} = -A, \quad (3.47)$$

y

$$\mu^- = \left( \frac{\delta E}{\delta N} \right)_{\nu}^- = E_{N_0} - E_{N_0-1} = -I, \quad (3.48)$$

donde  $A$  e  $I$  son la afinidad electrónica vertical y el primer potencial de ionización vertical, respectivamente. Es importante mencionar que el promedio de las derivadas laterales conduce a la expresión de electronegatividad de Mulliken,

$$\mu^0 = \left( \frac{\delta E}{\delta N} \right)_{\nu}^0 = \frac{1}{2} (\mu^- + \mu^+) = -\frac{1}{2} (I + A) \quad (3.49)$$

Para la dureza, la cual está dada por la segunda derivada acorde con la estructura de la línea recta, el valor de la derivada lateral izquierda o derecha toma el valor de cero y no está definida para un número entero de electrones.

Desde un punto de vista químico, tiene sentido tener diferentes respuestas para procesos en los que se añade o remueve un electrón, la estructura de línea recta conjunta destruye los efectos de segundo orden. Para incluir estos efectos se hace uso de la interpolación cuadrática suave alrededor del punto de referencia

$$\Delta E = \mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2 \quad (3.50)$$

Utilizando las aproximaciones de diferencias finitas a la primera y segunda derivadas, para un sistema de  $N_0$  electrones, que resulta de esta interpolación cuadrática suave son

$$\mu = -\chi \approx -\frac{I + A}{2}, \quad (3.51)$$

y

$$\eta \approx I - A \quad (3.52)$$

Las relaciones dadas por las ecuaciones tienen gran impacto debido al fuerte soporte, cuando uno usa valores experimentales para el potencial de ionización y la afinidad electrónica. Se observan fuertes tendencias en la electronegatividad con la establecida por Pauling y para la dureza química con el concepto de Pearson.

Muchas interacciones pueden explicarse mediante procesos de transferencia de carga que pueden involucrar cantidades fraccionarias de carga. Parr, Szentpály y Liu [52] han definido un índice de electrofiliidad el cual mide el cambio de energía que sufre un electrófilo al saturarse de electrones externos. Dicha aproximación se basa en considerar a una especie química sumergida en un baño ideal de electrones con un valor cero de potencial químico. La especie aceptará electrones hasta el punto de alcanzar el equilibrio químico cuando el potencial químico sea cero. Tomando la ecuación, esta condición implica que como mínimo, y el cambio de energía es igual a partir de lo cual

la electrofiliidad se define como

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (3.53)$$

Se ha propuesto una interpolación cuadrática para la energía en función del número de electrones en la que se diferencian las funciones de respuesta para los procesos de adición y sustracción de carga. En este caso se asume que para el intervalo entre  $N_0 - 1$  y  $N_0$  la ecuación 3.50 toma la siguiente forma

$$\Delta E^- = \mu^- \Delta N + \frac{1}{2} \eta^- (\Delta N)^2 \quad (3.54)$$

y, para el intervalo entre  $N_0$  y  $N_0 + 1$  toma la forma

$$\Delta E^+ = \mu^+ \Delta N + \frac{1}{2} \eta^+ (\Delta N)^2 \quad (3.55)$$

Ahora se considerarán los conceptos que surgen cuando se consideran las derivadas de la energía con respecto al potencial externo. De la teoría de perturbaciones de primer orden se puede mostrar que

$$\left( \frac{\delta E}{\delta \nu(r)} \right)_N = \rho(r), \quad (3.56)$$

y utilizando las ecuaciones 3.45 y 3.46 se tiene que,

$$\left( \frac{\delta^2 E}{\delta \nu(r) \delta \nu(r')} \right)_N = \left( \frac{\delta \rho(r)}{\delta \nu(r')} \right) = P(r, r'), \quad (3.57)$$

$$\left( \frac{\delta \mu}{\delta \nu(r)} \right)_N = \left( \frac{\delta \rho(r)}{\delta N^2} \right)_\nu = f(r), \quad (3.58)$$

y

$$\left( \frac{\delta\eta}{\delta\nu(r)} \right)_N = \left( \frac{\delta^2\rho(r)}{\delta N^2} \right)_\nu = \Delta f(r), \quad (3.59)$$

donde  $P(r, r')$  es la función de respuesta lineal convencional,  $f(r)$  se conoce como la función de Fukui, y  $\Delta f(r)$  se conoce como el descriptor dual.

Para el caso de la función de Fukui, se necesita establecer la dependencia de la densidad electrónica con el número de electrones, para ello se hará uso de la extensión a la DFT para sistemas abiertos con número fraccionario de electrones, usando el conjunto gran canónico y el límite de temperatura cero. Las derivada izquierda y derecha son diferentes, lo que es

$$f^-(r) = \left( \frac{\delta\rho(r)}{\delta N} \right)_\nu^- = \rho_{N_0}(r) - \rho_{N_0-1} \quad (3.60)$$

y

$$f^+(r) = \left( \frac{\delta\rho(r)}{\delta N} \right)_\nu^+ = \rho_{N_0+1} - \rho_{N_0}(r) \quad (3.61)$$

En las ecuaciones 3.60 y 3.61 los términos  $\rho_{N_0-1}$ ,  $\rho_{N_0}$  y  $\rho_{N_0+1}$  son las densidades electrónicas de los sistemas  $N_0 - 1$ ,  $N_0$  y  $N_0 + 1$  respectivamente, calculados para el potencial externo del estado fundamental del sistema de  $N_0$  electrones.

La mejor manera de remover una parte de un electrón de un sistema, es removerlo del lugar donde se encuentra definida la función  $f^-$  mientras que la mejor forma para añadir un electrones es el lugar definido por la función  $f^+$ . Por lo tanto, la molécula donará carga de las regiones donde  $f^-$  tiene un valor grande cuando es atacado por un electrófilo, y acepta carga en las regiones donde  $f^+$  es grande cuando es atacada por nucleófilos; lo dicho anteriormente nos provee información se los sitios de reactividad para una molécula.

Las expresiones aproximadas para las funciones de Fukui en términos de los orbitales

de Kohn-Sham se pueden establecer aproximando las densidades electrónicas de los sistemas de electrones  $N_0 - 1$  y  $N_0 + 1$  con el conjunto de orbitales correspondiente al sistema de electrones  $N_0$ , encontrando que

$$f^-(r) \approx \rho_H(r), \quad (3.62)$$

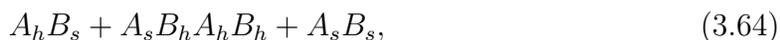
$$f^+(r) \approx \rho_L(r) \quad (3.63)$$

donde  $\rho_H(r)$  y  $\rho_L(r)$  son las densidades del orbital molecular HOMO y LUMO, respectivamente.

Lo que hace notar que las funciones de Fukui y los orbitales frontera están íntimamente relacionadas. Para el caso de los orbitales de Kohn-Sham, la función de Fukui incluye los efectos de relajación orbital asociados con la adición o remoción de electrones.

La teoría de ácidos duros y blandos propuesta por Pearson ha sido importante para entender la química de las reacciones ácido-base [53-55]. El principio fundamental establece que los ácidos duros prefieren interactuar con bases duras, mientras que los ácidos blandos prefieren reaccionar con bases blandas.

Ayers et. al. [56] considerando la siguiente reacción de intercambio



donde  $A_h$  es un ácido duro,  $A_s$  es un ácido blando,  $B_h$  es una base dura y  $B_s$  es una base blanda. Acorde con el principio HSAB el equilibrio se desplazará a la derecha estableciendo la interacción entre las especies de dureza similar y siendo más favorecidas energéticamente. Utilizando un modelo simple de transferencia de carga se puede demostrar que la energía de reacción para este caso es siempre menor que cero,

por lo tanto, exotérmica.

El principio de máxima dureza establecido por Pearson sienta como base que las moléculas se ordenan a sí mismas de manera que sean lo más duras posibles. Posterior a ello, Parr y Chattaraj [57] proporcionaron una prueba utilizando mecánica estadística en la que un sistema químico en condiciones de potencial químico y temperatura constantes evoluciona hacia el estado de máxima dureza.

A potencial químico constante, a medida que aumenta la energía total, disminuye la dureza y a medida en que disminuye la energía total, aumenta la dureza. Un máximo en la energía corresponde a un mínimo en la dureza, y un mínimo en la energía corresponde a un máximo en la dureza. Dicho lo anterior, el principio HSAB se puede interpretar mediante dos tendencias, una relacionada al proceso de transferencia de carga y la otra relacionada con la reorganización del principio de máxima dureza.

# Capítulo 4

## Metodología

Para llevar a cabo los estudios de este proyecto se utilizó la teoría de los funcionales de la densidad, DFT.

La elucidación de los detalles estructurales, electrónicos y energéticos del mecanismo de adsorción de los líquidos iónicos en la superficie de acero se llevó a cabo mediante la aproximación de cúmulos [35], en la cual el bulto de acero se modeló como un cúmulo de seis átomos de hierro, Fe<sub>6</sub>. Este cúmulo metálico se ha utilizado previamente en el grupo de investigación, utilizando ácido micofenólico [1], fluconazol y algunos fragmentos de flucozanol [2] como inhibidores de corrosión en acero al carbono, los cuales han demostrado ser eficientes en la comparación de la energía libre de adsorción experimental y la determinación del mecanismo de adsorción.

El funcional utilizado en este estudio fue el perteneciente a la aproximación de gradiente generalizado (GGA), BPW91, el cual consiste en la combinación del funcional de Becke'88 [46] para el intercambio y del funcional de Perdew y Wang'91 [58] para la correlación. La elección de este funcional se debe a que ha sido ampliamente utilizado para analizar cúmulos de hierro [59, 60] y su interacción con moléculas orgánicas [61, 62]. En muchos de estos estudios, los conjuntos de bases orbitales grandes se usan junto con este funcional, en particular la base triple- $\zeta$  6-311++G(2d,2p), conjunto de bases gaussianas de valencia polarizada con funciones difusas desarrolladas por Pople

[63].

Se añadió al cálculo una corrección de dispersión a la energía electrónica total lo que permite tomar en cuenta fuerzas débiles de Van der Waals y describir interacciones entre los fragmentos iónicos que componen a los líquidos iónicos y la interacción de estos con el cúmulo. Esta corrección de manera general es un modelo semiempírico, el cual fue introducido por Grimme [64, 65], y se denomina D2.

El efecto de las moléculas inhibidoras de la corrosión inmersas en un medio acuoso se tomo en cuenta mediante el uso de un modelo implícito de solvatación. El método utilizado fue el modelo del continuo polarizable (PCM) el cual utiliza en los cálculos la constante dieléctrica del agua,  $\epsilon=78.3553$  [66].

Debido a los factores antes mencionados, el método utilizado en este trabajo se referirá como BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2,p). En los cálculos realizados se incluyeron todos los electrones para los sistemas estudiados, y se utilizó el software Gaussian 09 rev. D. 01 [67] para llevar a cabo los cálculos de estructura electrónica. El paquete GaussView 6.0.16 [68] se utilizó como visualizador.

Las correcciones debidas a la energía de punto cero (ZPE) se tomaron en cuenta para calcular la diferencia de energía,  $\Delta E_{ZPE}$ , relativa a los estados fundamentales (GS) para los fragmentos iónicos de los líquidos iónicos, los líquidos iónicos, el cúmulo de hierro y los sistemas inhibidor-metal. Asimismo, la energía libre de enlace,  $G_{bind}$ , entre los líquidos iónicos y el cúmulo de  $Fe_6$ , calculadas a 300 K, se obtuvieron de la suma de las energías electrónicas y las energías libres térmicas.

Para estudiar las propiedades de inhibición se estudiaron algunos parámetros electrónicos y parámetros energéticos de naturaleza local y global. La teoría de ácidos y bases duros y blandos de Pearson [53-55] fue usada para así explicar los parámetros globales. La brecha energética entre los orbitales frontera, HOMO y LUMO, se calculó ya que se asocia a la reactividad y estabilidad de las moléculas orgánicas. Se calcularon las energías de ionización y afinidades electrónicas adiabáticas, y con estos parámetros se calcularon los valores para la electronegatividad, el potencial electrónico, la dureza

global, el índice de electrofilicidad. Otro parámetro importante calculado fue la fracción de electrones transferidos de los inhibidores de corrosión hacia el bulto de acero mediante la siguiente expresión  $\Delta N = (\Phi_{Fe} - \chi_{Inh})/2\eta_{inh}$ , siendo  $\Phi_{Fe}$  la función de trabajo para el bulto de acero, la cual toma el valor de 7 eV,  $\chi_{inh}$  y  $\eta_{inh}$  son los valores de electronegatividad y dureza global, respectivamente, para los inhibidores de corrosión.

Como parámetros locales se calcularon los índices de Fukui condensados usando una distribución de carga de orbitales de enlace naturales (NBO). Dichos parámetros permiten identificar los sitios más favorecidos para llevar a cabo ataques nucleofílicos y electrofílicos, respectivamente.

Los orbitales moléculas frontera HOMO y LUMO, se graficaron en isosuperficies con un valor de 0.02 u.a de densidad electrónica. Los mapas de potencial electrostático se mapearon en isosuperficies con cortes de 0.0004 u.a para la densidad electrónica. En el caso de las índices de Fukui condensados se obtuvieron también en isosuperficies de 0.02 u.a de densidad electrónica.

# Capítulo 5

## Resultados y discusión

A continuación se analizarán los resultados más importantes para los líquidos iónicos, el cúmulo  $\text{Fe}_6$  y los sistemas inhibidor – metal.

En la primera sección se analizan los parámetros estructurales para los líquidos iónicos y para el cúmulo  $\text{Fe}_6$  en donde se resaltan las distancias de enlace y los ángulos de enlace más importantes en el proceso de adsorción, los parámetros energéticos para la formación de los líquidos iónicos en donde se hace notar la interacción electrostática de estos, los orbitales moleculares frontera, los descriptores de reactividad, los momentos dipolares, los mapas de potencial electrostático y las cargas provenientes de un análisis NBO para comprender la naturaleza de los líquidos iónicos y del cúmulo metálico de hierro además de comprender la interacción, así como la comparación de estos compuestos y otros de la misma naturaleza.

En la siguiente sección se analiza la interacción inhibidor – metal en función de los parámetros estructurales, los parámetros energéticos, los descriptores de reactividad, los mapas de potencial electrostático y las cargas NBO y las funciones de Fukui condensadas para comprender el tipo de interacción de las interacciones propuestas y elucidar el mecanismo de adsorción.

## 5.1. Parámetros estructurales

### 5.1.1. Líquidos iónicos

Como se mencionó en la sección de la metodología, para estudiar los líquidos iónicos se estudiaron como punto de partida los fragmentos iónicos. Se buscó el mínimo global de energía para cada fragmento y con ello se construyeron los líquidos iónicos.

Las estructuras optimizadas de los posibles mínimos globales de los fragmentos iónicos, las distancias de enlace y los ángulos de enlace se muestran a continuación. Las estructuras cercanas en energía se muestran en el Apéndice A.

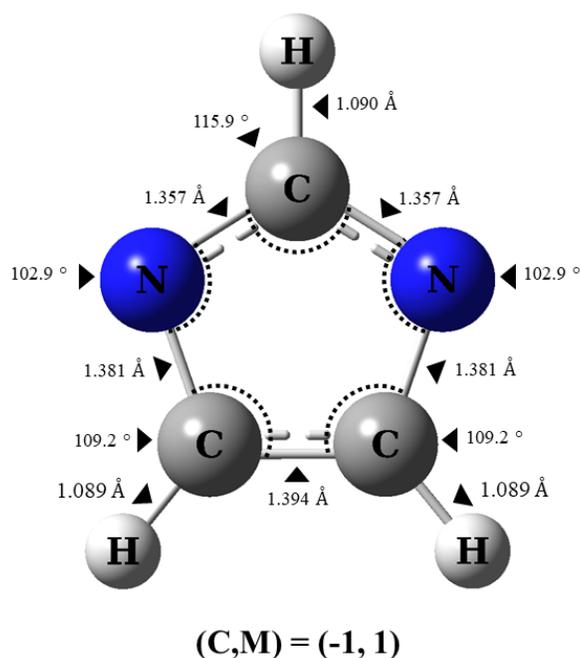


Figura 5.1: Estructura optimizada del anión de los líquidos iónicos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

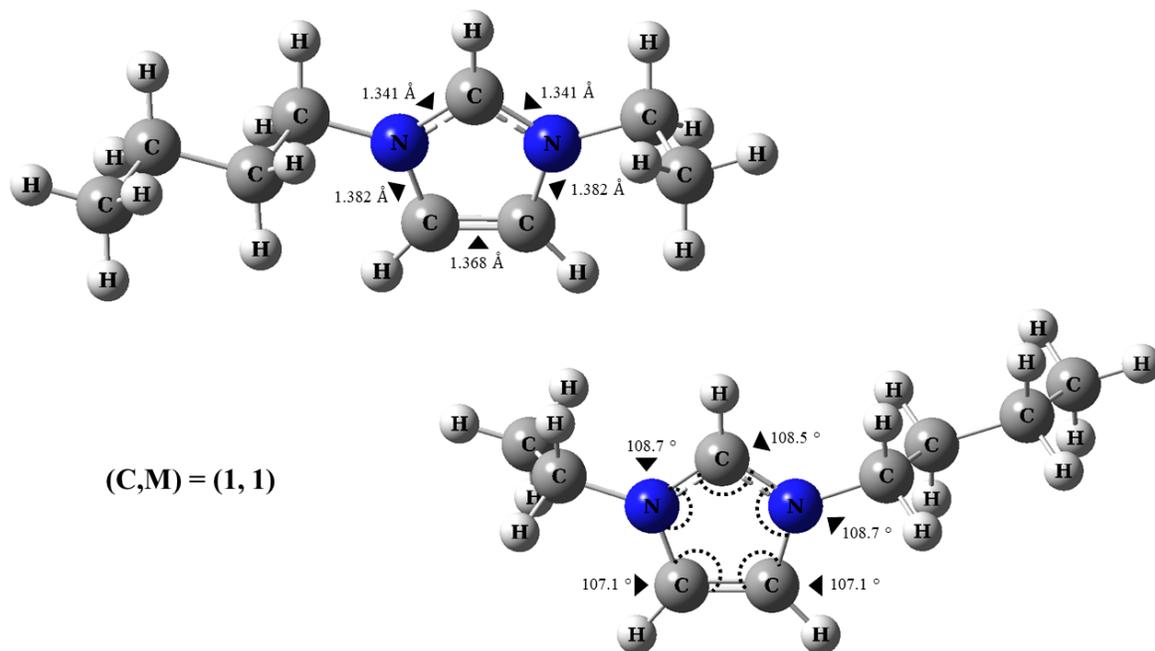


Figura 5.2: Estructura optimizada del catión para el IBEI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

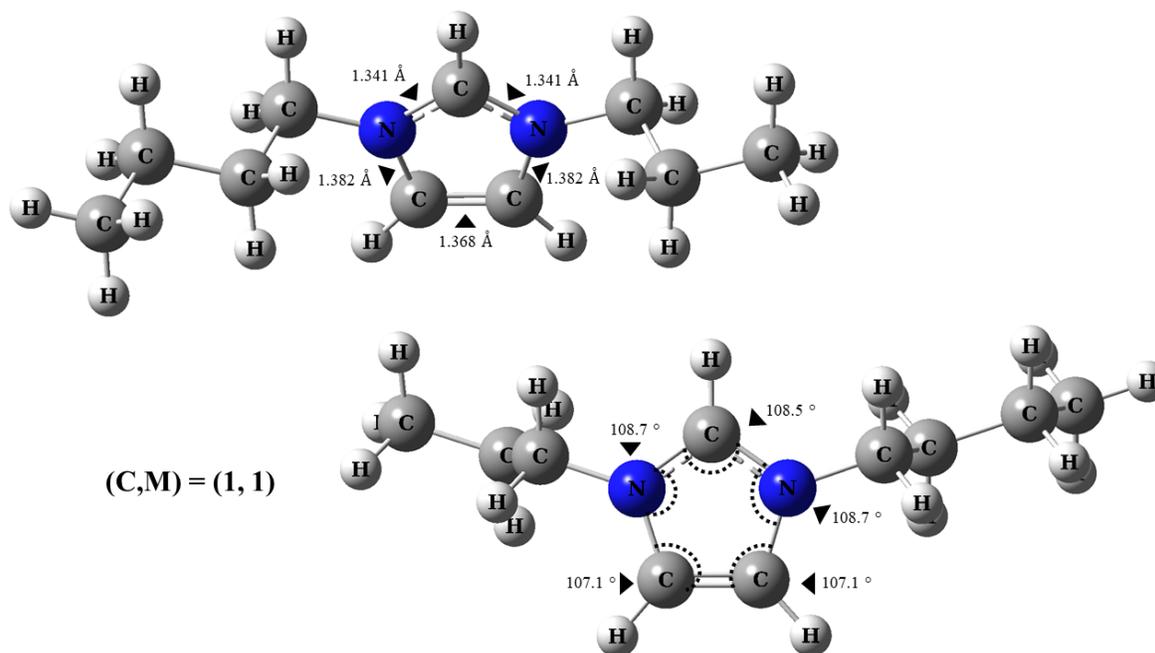


Figura 5.3: Estructura optimizada del catión para el IBPI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

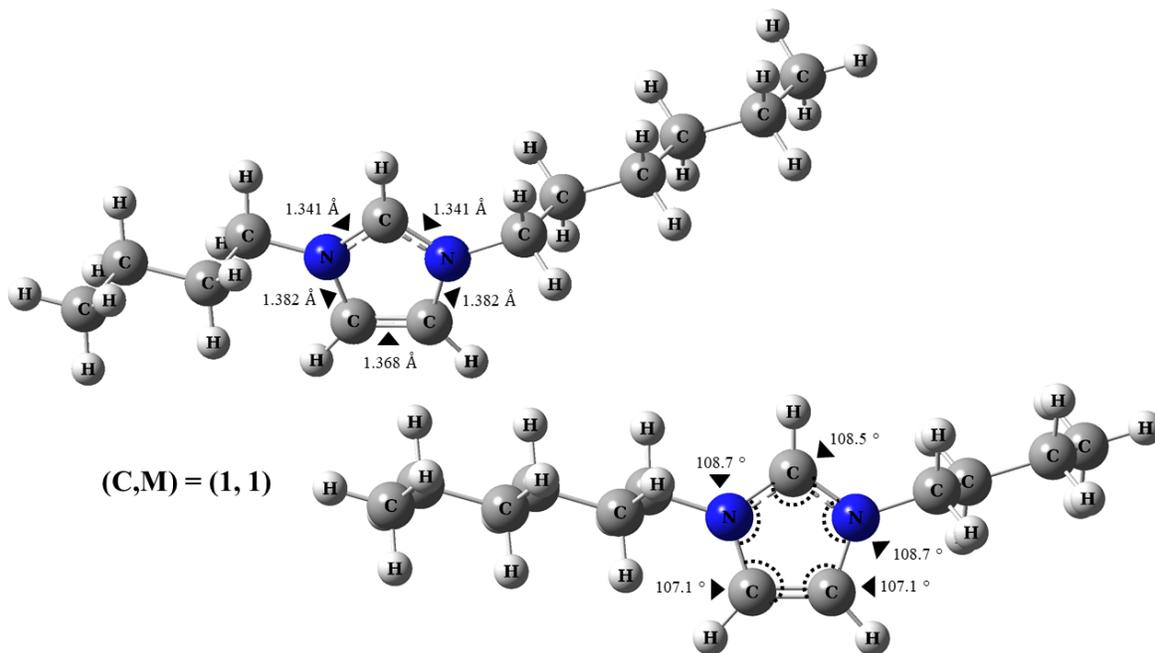


Figura 5.4: Estructura optimizada del catión para el IBHI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

La construcción de los líquidos iónicos constó en usar el mismo anión y utilizar los tres diferentes cationes para la formación de estos. Se buscaron diferentes conformaciones para la obtención de los mínimos globales de energía propuestos para este trabajo. Los conformeros más cercanos en energía al estado fundamental se muestran en el Apéndice A.

Debido a que se planteó que el imidazolato es el fragmento aniónico se esperaba que este aumentará sus distancias de enlace al donar densidad de carga al fragmento catiónico conformando los líquidos iónicos. Dicho planteamiento se confirmará posteriormente mediante el análisis de cargas naturales de los líquidos iónicos neutros. Para el caso del IBEI se observa en la Figura 5.5 un elongamiento mínimo de 1.357 Å a 1.359 Å en los enlaces dobles C-N, asimismo el enlace doble C-C de 1.394 Å a 1.396 Å. En el caso del IBPI se observa en la Figura 5.6 que sólo hay un enlace doble C-N el cual se alarga de 1.357 Å a 1.358 Å. El IBHI muestra en la Figura 5.7 un alargamiento en uno de los enlaces dobles C-N de 1.357 Å a 1.359 Å, además de que el enlace doble C-C cambia de 1.394 Å.

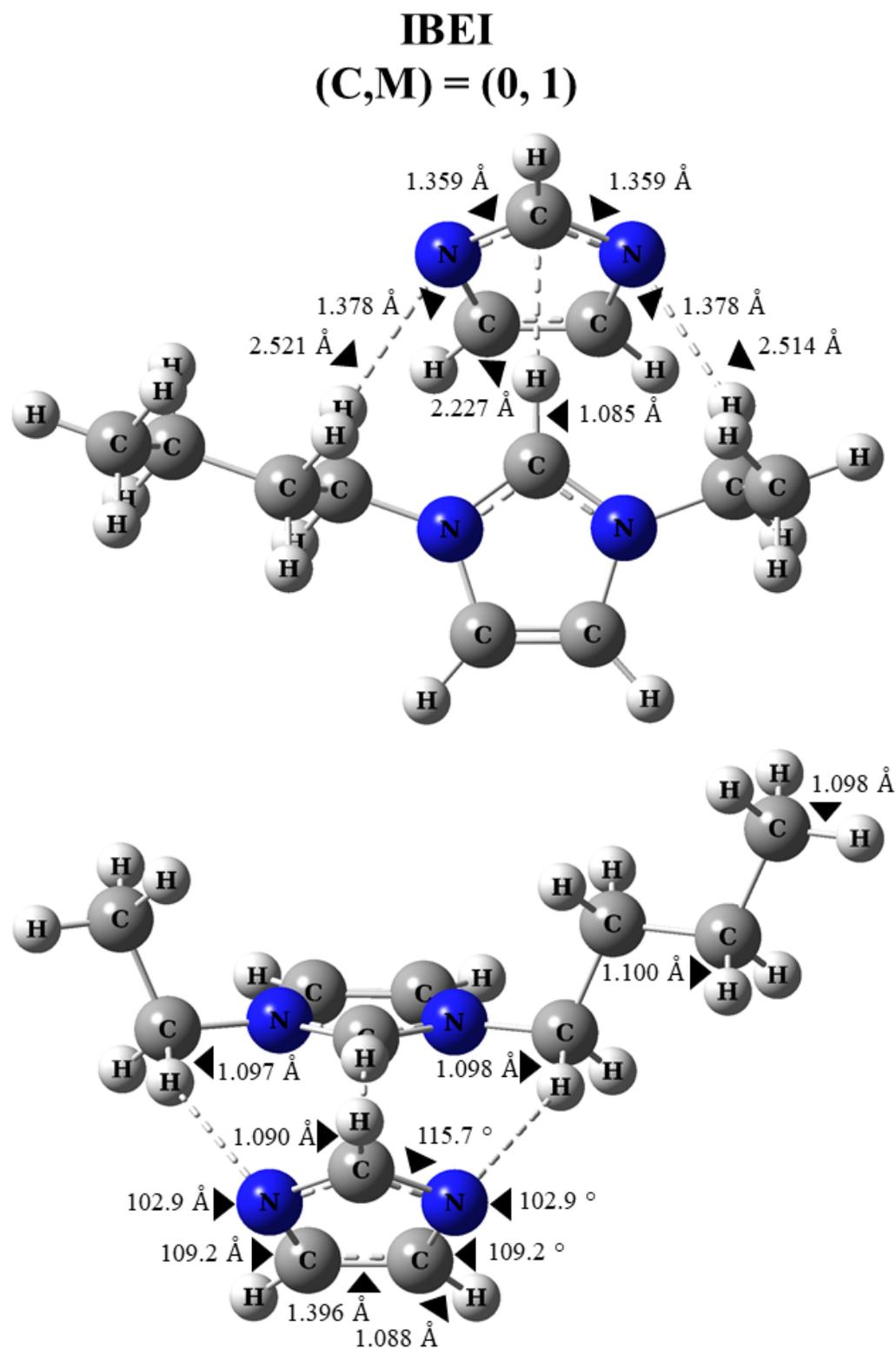


Figura 5.5: Estructura optimizada del IBEI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)



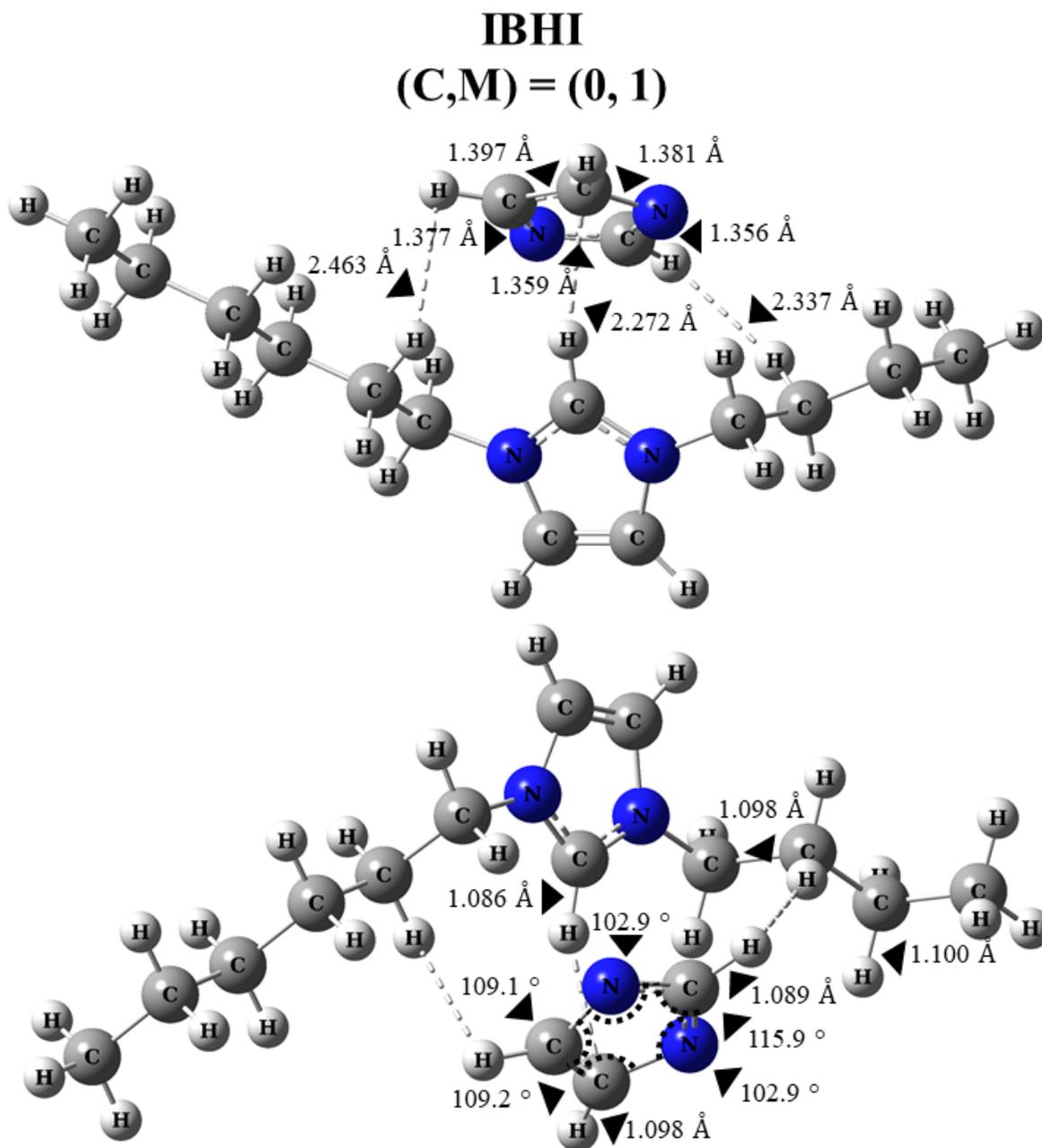


Figura 5.7: Estructura optimizada del IBHI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

Observando las Figuras 5.5, 5.6 y 5.7 se nota el alargamiento de distancias de enlace, lo cual, como se dijo anteriormente, el fragmento aniónico está llevando a cabo una pequeña transferencia de carga al fragmento catiónico.

Una de las cosas más importantes a resaltar hasta ahora de estas estructuras op-

timizadas son las distancias mínimas entre los dos fragmentos para después hacer la comparación de éstas con las distancias de enlace de los fragmentos en la interacción. Para llevar esto a cabo se tomaron las menores distancias entre cada fragmento. Para el IBEI se obtuvieron las distancias 2.521 Å, 2.227 Å y 2.514 Å para N-H, C-H y N-H, siendo los primeros átomos de la asignación anterior para el fragmento aniónico y los segundos para el fragmento catiónico como se observa en la Figura 5.5. Para el IBPI se obtuvieron las distancias 2.548 Å, 2.569 Å y 1.967 Å para N-H, C-H y N-H, los primeros átomos siendo del fragmento aniónico y los segundos para el fragmento catiónico como se observa en la Figura 5.6. Por último, para el IBHI se obtuvieron las distancias 2.463 Å, 2.272 Å y 2.337 Å para H-H, C-H y H-H, los primeros átomos para el fragmento aniónico y los segundos para el fragmento catiónico tal como se observa en la Figura 5.7. Estas distancias entre iones son similares a los reportados para otros líquidos iónicos basados en imidazolio de manera experimental [69, 70] y teórica [71].

### 5.1.2. Cúmulo metálico de hierro

Para modelar la superficie de acero se utilizó la aproximación de cúmulos en la cual se usó un cúmulo de seis átomos de hierro  $\text{Fe}_6$ , el cual previamente se ha utilizado en el grupo de investigación para elucidar los sitios de adsorción y los mecanismos de inhibición de la corrosión utilizando como inhibidores de la corrosión ácido micofenólico y fluconazol [1] y fragmentos de fluconazol [2].

Se obtuvo que el GS para el cúmulo  $\text{Fe}_6$  a un nivel de teoría BPW91-PCM-D2/6-311++G(2d,2p) tiene una geometría octaédrica distorsionada con el grupo puntal  $D_{2h}$  y presenta una alta multiplicidad,  $M=21$ , con 20 electrones desapareados, lo cual coincide con otros estudios teóricos [59, 60] y estudios experimentales [72] reportados previamente. El hecho de tener 20 electrones libres produce un momento magnético de 20 magnetones de Bohr, lo que está de acuerdo con cálculos teóricos anteriores y mediciones de Stern-Gerlach.

Cabe recalcar que aún sabiendo que el cúmulo metálico en estado de multiplicidad

21 era el mínimo global, de acuerdo a los estudios previos por el grupo de investigación, se analizaron otros estados en los cuales se modificó el número de electrones desapareados y con ello cambiando el valor para la multiplicidad. Haciendo cálculos con la misma metodología para el cúmulo metálico se encontró que con multiplicidades  $M=19$  y  $M=23$ , como se observa en el Apéndice A, se obtienen los estados más cercanos en energía con una diferencia de  $+35.709$  kJ/mol y  $+138.156$  kJ/mol respecto al estado fundamental.

A continuación en la Figura 5.8, se muestra el mínimo global encontrado para el cúmulo metálico de hierro de seis átomos de hierro,  $\text{Fe}_6$ , donde se resaltan las distancias de enlace más relevantes con la finalidad de analizarlas posteriormente en la discusión del mecanismo de adsorción de los líquidos iónicos en este.

Es de mencionar que a diferencia de las distancias de enlace obtenidas por estudios anteriores difieren debido a que los estudios se habían realizado en fase gaseosa, sin embargo, debido a que los líquidos iónicos están inmersos en fase líquida, se decidió realizar este mediante un modelo añadiendo el solvente.

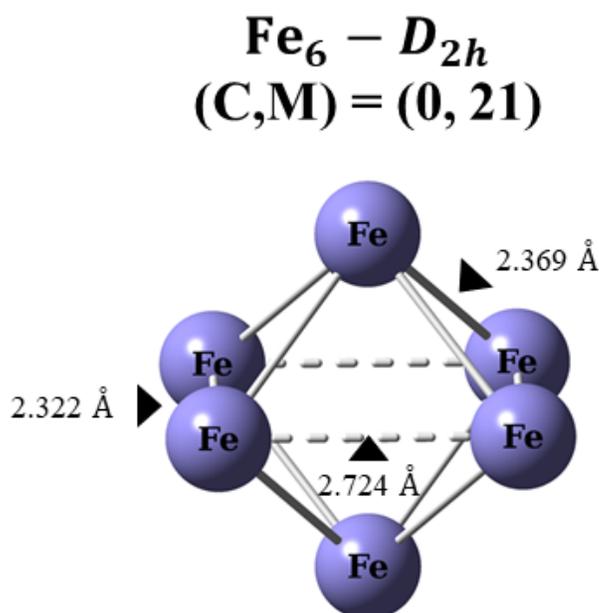


Figura 5.8: Estructura optimizada del cúmulo metálico  $\text{Fe}_6$  a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

## 5.2. Parámetros energéticos

A continuación se muestran los parámetros energéticos de los líquidos iónicos en las Tablas 5.1, 5.2 y 5.3 los cuales sirven para elucidar la interacción de estos compuestos. Las energías de los orbitales frontera y la brecha energética se discutirán en la siguiente sección analizando también la forma y distribución de estos.

Sistema	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$BE_{\text{ZPE}}$ (eV)	$G_{\text{bind}}$ (eV)
IBEI	-4.788	-1.429	3.359	-0.417	0.002
Catión	-6.982	-1.914	5.068	-	-
Anión	-4.449	0.099	4.548	-	-

Tabla 5.1: Propiedades electrónicas y energéticas del IBEI y de sus fragmentos iónicos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p)

Sistema	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$BE_{\text{ZPE}}$ (eV)	$G_{\text{bind}}$ (eV)
IBPI	-4.687	-1.558	3.129	-0.383	0.085
Catión	-6.971	-1.915	5.056	-	-
Anión	-4.449	0.099	4.548	-	-

Tabla 5.2: Propiedades electrónicas y energéticas del IBPI y de sus fragmentos iónicos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p)

Sistema	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$BE_{\text{ZPE}}$ (eV)	$G_{\text{bind}}$ (eV)
IBHI	-4.800	-1.449	3.351	-0.431	0.089
Catión	-6.964	-1.908	5.056	-	-
Anión	-4.449	0.099	4.548	-	-

Tabla 5.3: Propiedades electrónicas y energéticas del IBHI y de sus fragmentos iónicos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p)

La interacción más relevante entre los fragmentos iónicos que conforman los líquidos iónicos es la electrostática, dicha interacción es lo suficiente fuerte como para mantener unidos a los iones conformando así estos materiales. Observando las tablas anteriores se hace notar que las energías de unión entre los fragmentos son demasiado pequeñas, lo cual sirve para suponer que los restos se pueden separar e interactuar independientemente con la superficie de acero. Por lo que el anión y el catión se estudiaron por

separado para determinar el comportamiento y la contribución de estos en los líquidos iónicos.

## 5.3. Descriptores de reactividad globales

### 5.3.1. Orbitales frontera y brecha energética

En esta sección del trabajo se muestran los orbitales moleculares frontera (FMO) para los fragmentos iónicos que conforman a los líquidos iónicos, para los líquidos iónicos y para el cúmulo metálico.

Los FMO (HOMO y LUMO), sus energías ( $E_{\text{HOMO}}$  y  $E_{\text{LUMO}}$ ) y sus distribuciones electrónicas son importantes para correlacionar la reactividad de cualquier molécula (inhibidor) con un reactivo indicado (metal) [73]. En la unión de los inhibidores de corrosión con metales, las energías  $E_{\text{HOMO}}$  y  $E_{\text{LUMO}}$  se asocian con la tendencia de la molécula inhibidora a donar y aceptar electrones [74].

Para el  $\text{Fe}_6$ , las energías de los orbitales HOMO y LUMO, en su estado alfa y beta de espín y sus isosuperficies coinciden bien con los resultados previamente usando el método BPW91-D2/6-311++G(2d,2p) [1, 2, 4]. La brecha energética entre los orbitales HOMO y LUMO calculada a nivel BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p) fue solo de 0.021 eV lo que está en completo acuerdo con la brecha energética nula en el bulto. La brecha energética fue calculada entre los orbitales más cercanos (orbitales  $\beta$ ), el orbital  $\text{HOMO}\beta$  muestra orbitales  $\sigma$  de enlace entre dos átomos de Fe, así como orbitales  $\pi$  de enlace entre los mismos átomos. Los átomos localizados en el eje de simetría no tienen contribuciones a a estos. Para el orbital  $\text{LUMO}\beta$ , todos los átomos de Fe muestran orbitales  $\sigma$  de enlace entre estos, lo que principalmente viene de contribuciones de orbitales  $d_z^2$  de los átomos de hierro localizados en el plano. El orbital  $\text{HOMO}\alpha$  muestra largas contribuciones en todos los átomos de hierro, con orbitales  $\sigma$  de enlace los cuales son contribuciones de orbitales  $d_z^2$  de los átomos de Fe del eje de simetría. El orbital

LUMO $\alpha$  muestra orbitales de no enlace en todos los átomos de Fe.

De acuerdo con la Figura 5.10, 5.11 y 5.12 es claro que el orbital HOMO del fragmento aniónico de los líquidos iónicos corresponde en forma, distribución y energía al orbital HOMO de las moléculas de los líquidos iónicos (IBEI, IBPI e IBHI), el cual está localizado principalmente en el imidazolato de estos. Este orbital HOMO del imidazolato muestra mayormente orbitales p no-enlazantes en el átomo de nitrógeno y una pequeña contribución de la misma naturaleza los carbonos adyacentes. Esto indica que este fragmento y en especial, estos átomos son los que participan en gran medida en la donación de electrones, así como en la aceptación de electrones. En los tres líquidos iónicos se observa que la gran contribución del orbital HOMO indica que estos tienen una gran capacidad para transferir sus electrones a orbitales d vacíos correspondientes a la superficie metálica.

De manera similar, los orbitales LUMO de los fragmentos catiónicos de cada uno de los líquidos iónicos se asemejan en forma, distribución y energía a los orbitales LUMO de las moléculas de los líquidos iónicos. Se observa que el orbital LUMO de las moléculas de IBEI, IBPI, IBHI muestran grandes contribuciones p-no enlazantes en el nitrógeno y carbono cercanos al grupo butilo. Haciendo el contraste con los orbitales HOMO, la gran contribución de los orbitales LUMO para las moléculas de los líquidos iónicos indica que también tienen una fuerte capacidad para aceptar electrones de orbitales d metálicos a sus orbitales moleculares de antienlace vacíos. Por lo tanto, se puede establecer que los líquidos iónicos pueden ser inhibidores eficientes debido a que pueden donar y aceptar electrones durante las interacciones con el cúmulo metálico, y con ello, con la superficie metálica.

Las inspección de los valores de las energías para los FMO muestra que en el caso de las  $E_{\text{HOMO}}$  siguen la siguiente tendencia  $\text{IBPI} > \text{IBEI} > \text{IBHI}$  por lo que esto nos indica que el IBPI que es el mejor donador de electrones hacia los orbitales moleculares desocupado de baja energía del metal y por lo tanto el mejor inhibidor de este grupo. El valor de  $E_{\text{LUMO}}$  se asocia con la afinidad electrónica, por lo que un valor bajo de este parámetro muestra una gran aceptación electrónica de la molécula. La tendencia

de menor a mayor es la siguiente  $IBPI < IBHI < IBEI$  por lo que el IBPI actúa como un mejor aceptor de electrones durante la unión inhibido - metal, siendo mejor inhibidor de corrosión.

La brecha energética ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) muestra la reactividad de los inhibidores de corrosión contra la superficie metálica [75, 76], específicamente en este trabajo, contra el cúmulo metálico y un valor pequeño indica su alta reactividad química [11, 77].

Como primer punto a recalcar se observa que el valor de  $\Delta E$  es menor en los líquidos iónicos que para sus fragmentos iónicos que componen a estos, por lo cual los líquidos iónicos son más reactivos.

Comparando los valores de la brecha energética para los líquidos iónicos se observa asimismo que el IBPI es considerablemente más reactivo a comparación de los otros sin embargo no muestra una gran diferencia con estos. Sastri y Perumareddi [78] han propuesto que la eficiencia de inhibición de la corrosión se incrementa a manera que el  $\Delta E$  disminuye. Esta brecha energética es menor que las determinadas para el ácido micofenólico (3.401 eV) [1] y para el fluconazol (4.424 eV) [2] obtenidos por el grupo de investigación, para el bromuro de poli [3-butil-1-vinilimidazolio] (3.80 eV) determinado por Ardakani [34], es menor que para los algunos líquidos iónicos basados en imidazolio con grupos alilo (5.562-6.379 eV) estudiados por Qiang [79] y entra en el intervalo calculado por Belghiti para un conjunto de hidrazinas derivadas (2.9-3.9 eV) [80], en el intervalo para un conjunto de derivados de xantano por Ogi-Egbedi (3.21-5.27 eV) [81], para algunos líquidos iónicos basados en imidazolio estudiados por Yesudass (3.38-6.40 eV) [82] y para algunos líquidos iónicos derivados de piridinio (1.930-3.735 eV) determinados por El-Hajjaji [83].

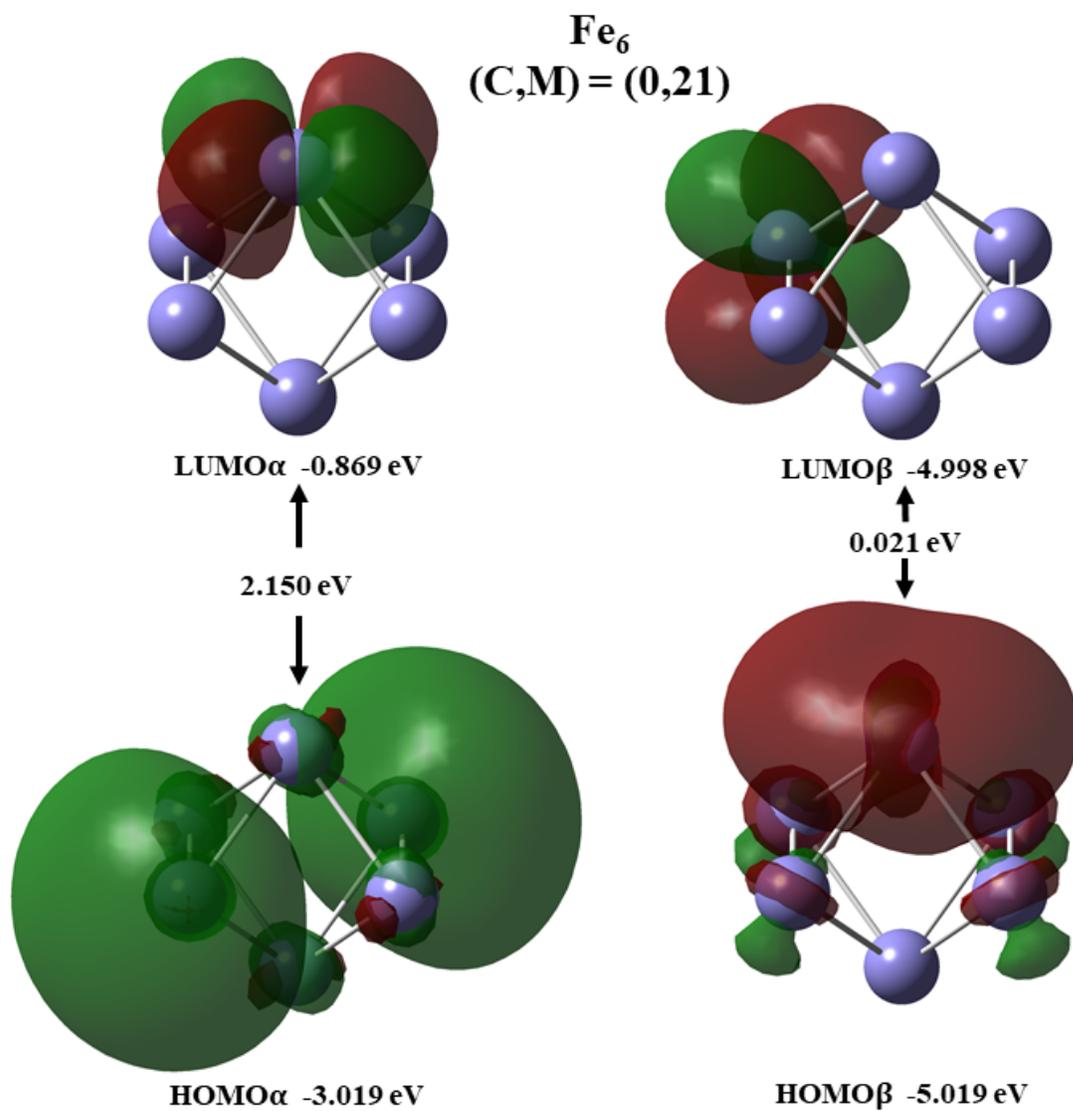


Figura 5.9: Orbitales moleculares frontera para el cúmulo de hierro  $Fe_6$  a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

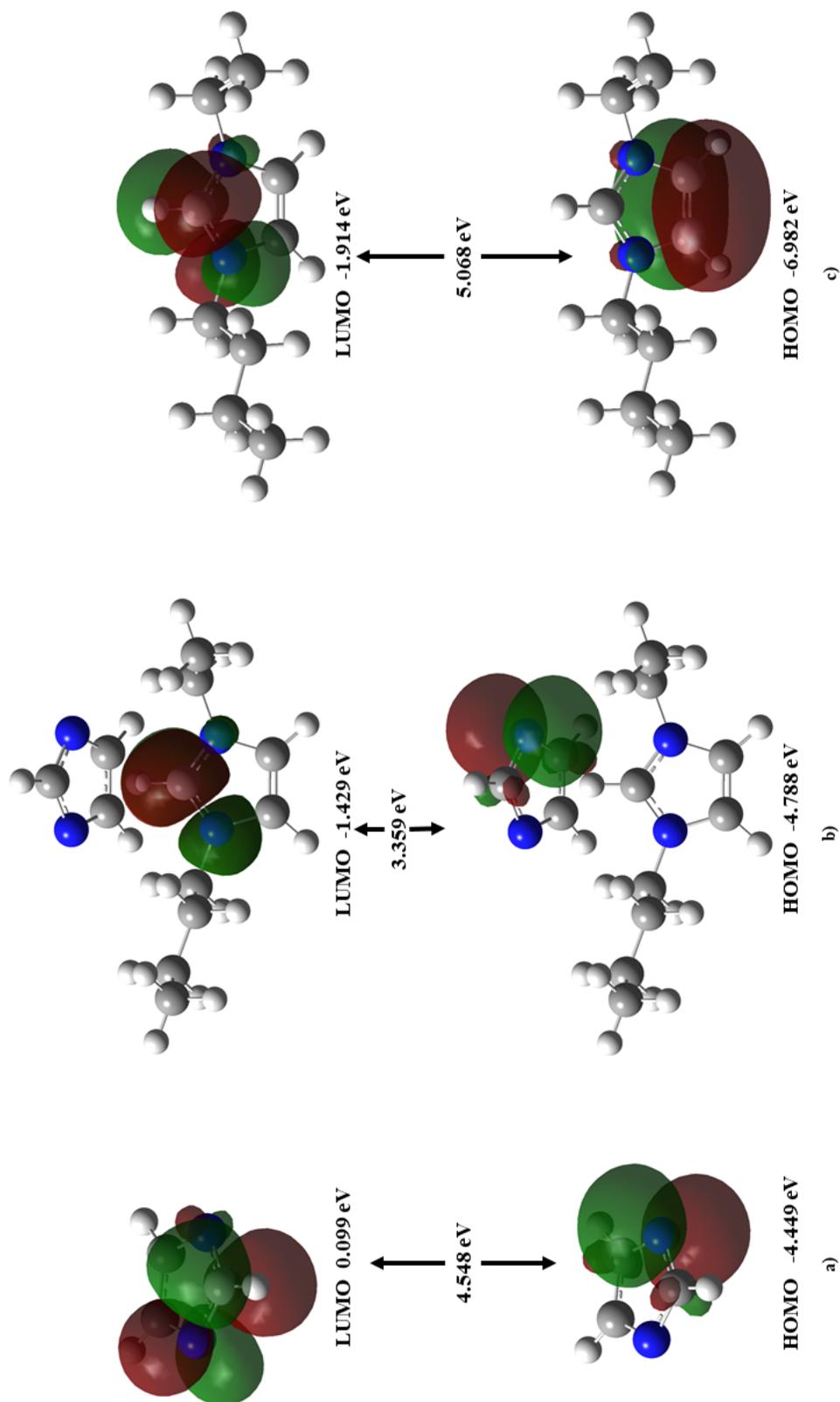


Figura 5.10: Orbitales moleculares frontera para el IBEI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

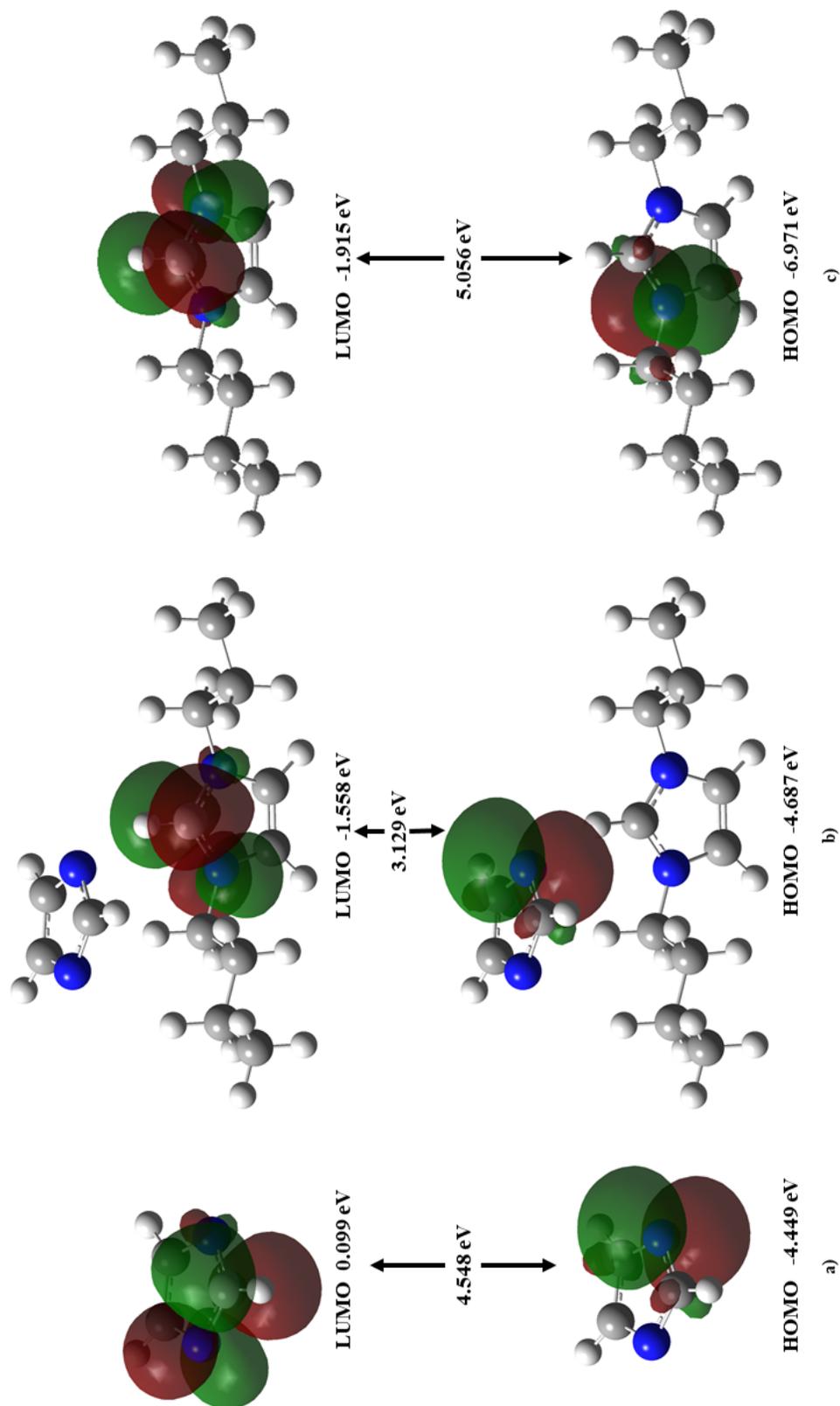


Figura 5.11: Orbitales moleculares frontera para el IBPI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

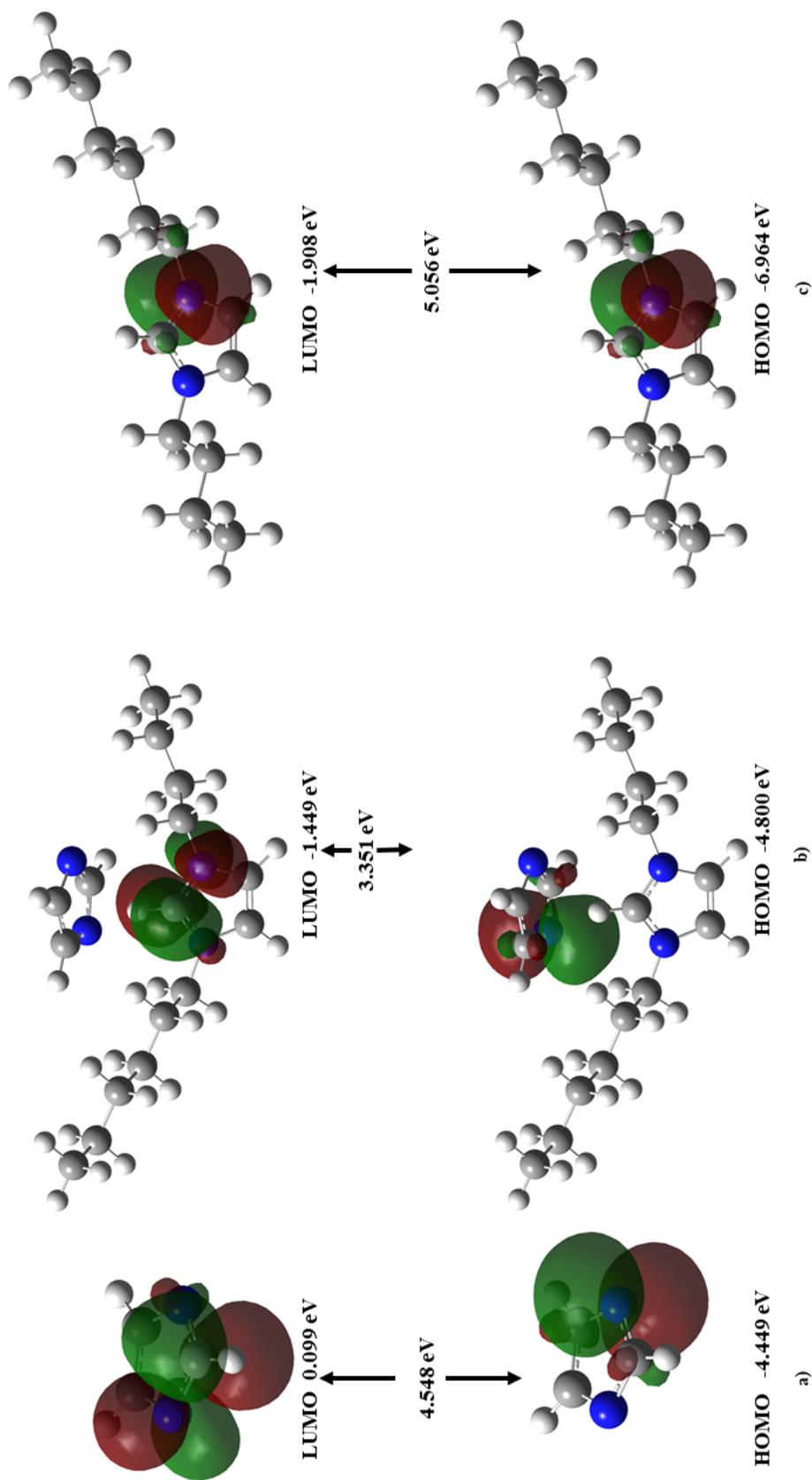


Figura 5.12: Orbitales moleculares frontera para el IBHI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

### 5.3.2. Parámetros de reactividad

A continuación se muestran los parámetros de reactividad de naturaleza global obtenidos para los líquidos iónicos y para el cúmulo de  $\text{Fe}_6$ .

Es importante mencionar, como se mencionó en la metodología, que se calcularon las energías de ionización y afinidades electrónicas adiabáticas debido a que la reorganización estructural es un factor importante.

Sistema	$I(\text{eV})$	$A(\text{eV})$	$\eta(\text{eV})$	$\chi(\text{eV})$	$\omega(\text{eV})$	$\Delta N$
IBEI	5.180	1.699	1.740	3.440	0.860	1.023
Catión	7.469	2.013	2.728	4.741	1.185	0.414
Anión	4.890	0.453	2.218	2.671	0.668	0.976

Tabla 5.4: Parámetros de reactividad asociados con los fragmentos que conforman el IBEI y el IBEI

Sistema	$I(\text{eV})$	$A(\text{eV})$	$\eta(\text{eV})$	$\chi(\text{eV})$	$\omega(\text{eV})$	$\Delta N$
IBPI	5.080	1.769	1.655	3.425	0.856	1.080
Catión	7.458	2.046	2.706	4.752	1.188	0.415
Anión	4.890	0.453	2.218	2.671	0.668	0.976

Tabla 5.5: Parámetros de reactividad asociados con los fragmentos que conforman el IBPI y el IBPI

Sistema	$I(\text{eV})$	$A(\text{eV})$	$\eta(\text{eV})$	$\chi(\text{eV})$	$\omega(\text{eV})$	$\Delta N$
IBHI	5.154	1.687	1.734	3.420	0.855	1.032
Catión	7.316	2.031	2.643	4.673	1.168	0.440
Anión	4.890	0.453	2.218	2.671	0.668	0.976

Tabla 5.6: Parámetros de reactividad asociados con los fragmentos que conforman el IBHI y el IBHI

Sistema	$I(\text{eV})$	$A(\text{eV})$	$\eta(\text{eV})$	$\chi(\text{eV})$	$\omega(\text{eV})$	$\Delta N$
IBEI	5.180	1.699	1.740	3.440	0.860	1.023
IBPI	5.080	1.769	1.655	3.425	0.856	1.080
IBHI	5.154	1.687	1.734	3.420	0.855	1.032
$\text{Fe}_6$	2.716	2.263	0.226	2.490	0.622	-

Tabla 5.7: Parámetros de reactividad asociados con los LIs y el cúmulo de hierro

Los valores de electronegatividad  $\chi$  del cúmulo de  $\text{Fe}_6$  y de los líquidos iónicos son similares, como se observa en la Tabla 5.7. Esto significa que ambos sistemas tienen tendencias similares para atraer electrones, en principio esto establece que los electrones pueden fluir en ambas direcciones. En el caso de los índices de electrofilicidad se observa que los valores son muy cercanos, por lo que, tomando la definición de este parámetro, ambos sistemas son comparables en la capacidad de aceptar electrones. Los valores de la fracción de electrones transferidos ( $\Delta N$ ) calculados para los líquidos iónicos con respecto al bulto de hierro son positivos siendo 1.023, 1.080 y 1.032 para el IBEI, IBPI e IBHI respectivamente, lo cual es importante ya que la inhibición eficaz de la corrosión se ha asociado con valores de  $\Delta N$  que caen en el intervalo 0 - 3.6 [84, 85]. De estos valores también resalta el IBPI por tener el valor más grande, dicho valor máximo entre los tres líquidos iónicos se puede asociar con ser mejor inhibidor de la corrosión.

Los valores obtenidos para la dureza global son 1.740 eV, 1.655 eV y 1.734 eV para el IBEI, IBPI e IBHI, respectivamente. Basándose en la teoría HSAB se observa que los líquidos iónicos son inhibidores blandos, además se observa que comparando estos valores con valores obtenidos para diversos inhibidores de corrosión de naturaleza orgánica tales como el ácido micofenólico (3.773 eV) [1], el fluconazol (4.197 eV) y su forma catiónica (3.713 eV) [3], para algunos aminoácidos (1.89-2.21 eV) [86], para derivados de xantano (1.61-2.63 eV) [87] y para diversos líquidos iónicos como el poli-[3-butil-1-vinylimidazolio] (1.90 eV) [34], el etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio, el acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, el tiocianato de 1-butil-3-metilimidazolio, el acetato de 1-butil-3-metilimidazolio y la dicianamida de 1-butil-3-metilimidazolio (1.69-3.20 eV) [82], para algunas líquidos iónicos derivados éster de aminoácidos y sacarina (1.92-4.32 eV) [88], para el bromuro de 3-(4-fluorobencil)-1-metil-1-H-imidazol-3-io (2.13 eV) [89], entre otros. Debido a la comparación anterior los líquidos iónicos estudiados son más blandos que los anteriores y se espera que interactúen fácilmente con ácidos blandos justo como las superficie de acero ( $\eta_{\text{Fe-bulto}} = 0$  eV) o en el caso particular de esta investigación con el cúmulo de hierro  $\text{Fe}_6$  ( $\eta = 0.226$  eV). Otro aspecto importante a resaltar es que aunque los valores de dureza global para los líquidos iónicos son

similares, el IBPI resalta por ser el inhibidor más blando respecto a los otros dos por lo que este interactuará más efectivamente con el cúmulo de hierro debido a los argumentos mencionados anteriormente. Además, este hecho se puede relacionar con la menor energía libre de adsorción obtenido para los líquidos iónicos, en comparación con un inhibidor de la corrosión más duro, como lo es el fluconazol.

### 5.3.3. Momento dipolar

El momento dipolar ( $\mu$ ) es un índice que puede usarse para predecir la dirección de un proceso de inhibición. El momento dipolar es la medida de la polaridad en un enlace y se relaciona con la distribución de electrones en una molécula. El valor de este parámetro puede usarse para evaluar la habilidad de adsorción del inhibidor. Algunos resultados muestran que un gran valor de momento dipolar es responsable de una eficiencia de inhibición alta [87, 90, 91]

Sistema	$\mu$ (Debye)
IBEI	15.183
IBPI	18.041
IBHI	13.718

Tabla 5.8: Momento dipolar para el IBEI, IBPI e IBHI

Los momentos dipolares se observan en la Tabla 5.8 para los líquidos iónicos estudiados. Se observa que la tendencia del momento dipolar es la siguiente  $IBPI > IBEI > IBHI$  por lo que esto indicaría que el IBPI tenga el mayor valor en la eficiencia de inhibición.

### 5.3.4. Mapa de potencial electrostático y cargas naturales

El potencial electrostático (ESP) es un parámetro importante y su representación tridimensional tienen el propósito de visualizar las distribuciones de carga y las propiedades relacionadas con la carga de las moléculas [92].

El ESP en un punto en el espacio alrededor de una molécula provee información

acerca del efecto electrostático neto producido en un punto por la distribución de carga total de la molécula y lo correlaciona con el momento dipolar, la electronegatividad, las cargas parciales y la reactividad química de las moléculas. Además, la obtención de este parámetro provee un método visual para comprender la polaridad relativa de la molécula [93]. El ESP del compuesto se emplea para descubrir los sitios reactivos para los ataques electrofílicos y nucleofílicos, y también es útil en estudios de reconocimiento biológico e interacciones de enlaces de hidrógeno [94, 95].

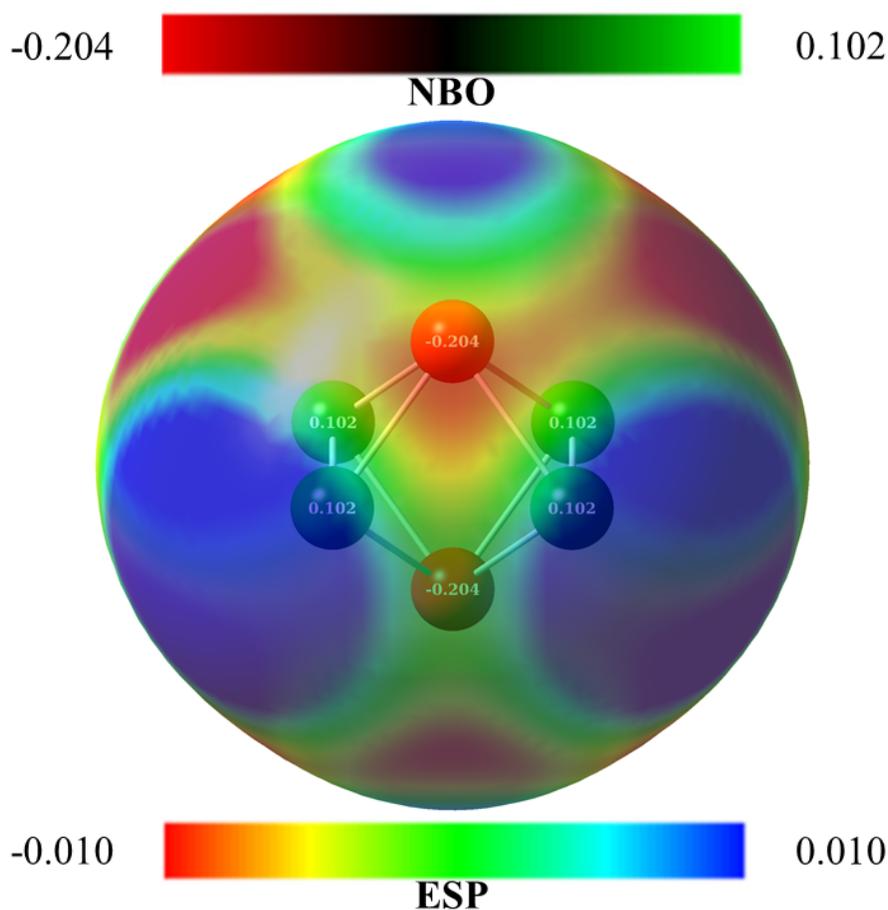


Figura 5.13: ESP y cargas NBO para el cúmulo de hierro Fe<sub>6</sub> a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

En las Figuras 5.13, 5.14, 5.15 y 5.16 se ilustran los ESP y las distribuciones de carga obtenida mediante un análisis NBO para el cúmulo de hierro Fe<sub>6</sub> y para los líquidos iónicos. Como se observa en las Figuras , los diferentes valores del potencial electrostático en la superficie están representados por diferentes colores: el color rojo

representa las regiones del potencial electrostático más negativo, el color azul representa las regiones donde el potencial electrostático es el más positivo y el color verde representa las regiones del potencial cero.

El potencial incrementa en la siguiente escala de colores: rojo < naranja < amarillo < verde < azul. El color azul indica la fuerte atracción y el color rojo indica la fuerte repulsión. Las regiones del potencial negativo usualmente se asocian con pares libres de átomos electronegativos. En el caso de los tres líquidos iónicos muestra que la región negativa se encuentra localizada en el fragmento aniónico, debido a que el anillo de imidazolio contiene dos átomos de nitrógeno con pares de electrones libres por lo que esta región del ESP se encuentra sobre los átomos más electronegativos.

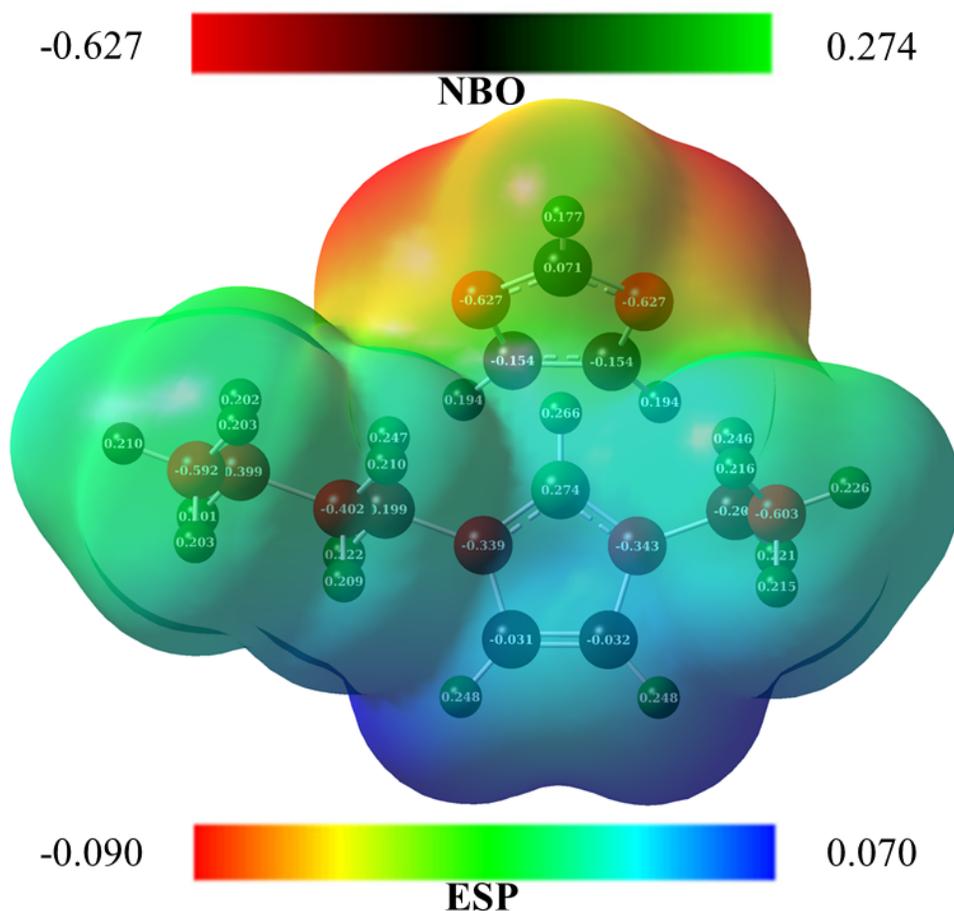


Figura 5.14: ESP y cargas NBO para el IBEI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

La región del potencial positivo se encuentra localizada en su mayoría en el fragmento catiónico, esto debido a la deficiencia electrónica. También se muestra que el potencial electrostático se neutraliza en la región de contacto entre los fragmentos en las moléculas de los líquidos iónicos, mientras que para cada fragmento se muestra la alta polarización. En consecuencia, a ello, es posible suponer que la interacción prominente entre el líquido iónico y el cúmulo metálico es la interacción electrostática en sí misma.

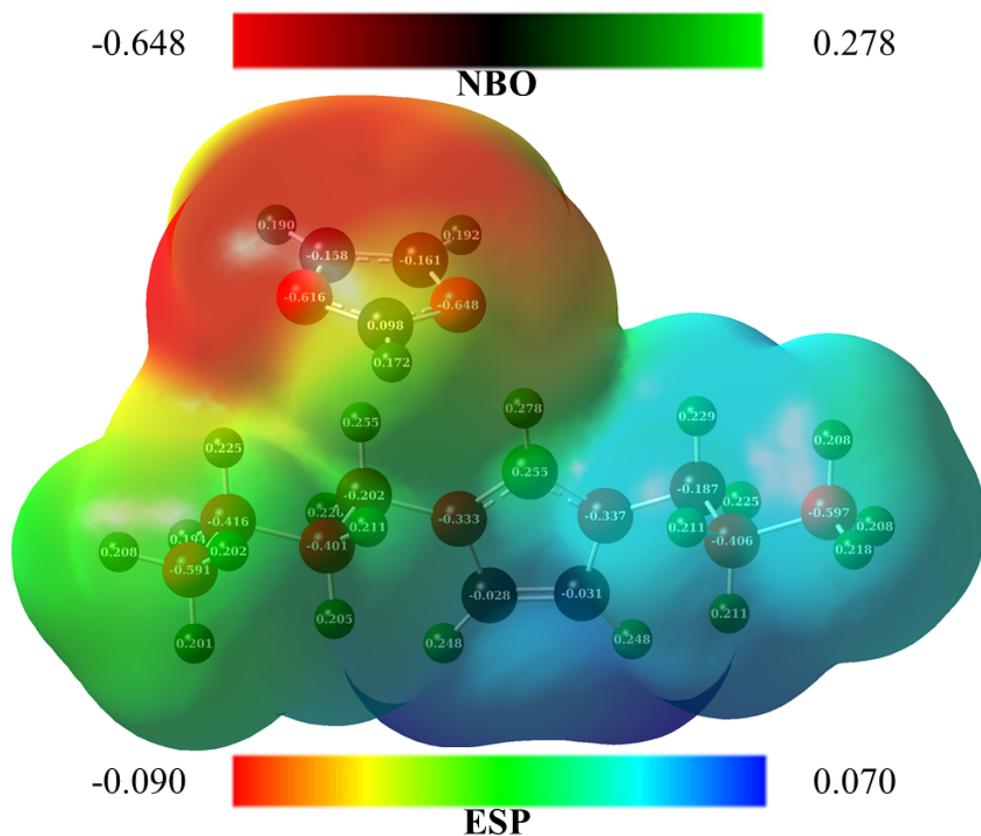


Figura 5.15: ESP y cargas NBO para el IBPI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

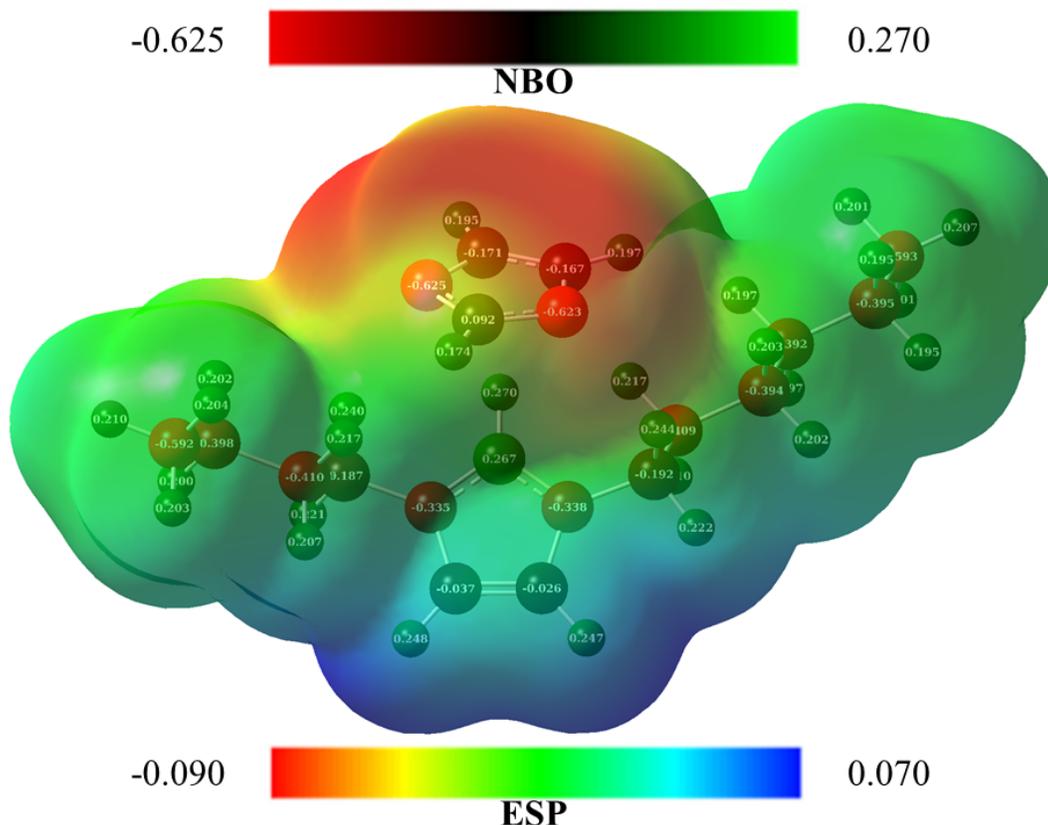


Figura 5.16: ESP y cargas NBO para el IBHI a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

## 5.4. Interacción inhibidor-metal

En orden de encontrar el estado fundamental para los sistemas compuestos de los líquidos iónicos con el cúmulo metálico: IBEI – Fe<sub>6</sub>, IBPI – Fe<sub>6</sub> y IBHI – Fe<sub>6</sub>, se exploró la superficie de energía potencial planteando varios conformeros estructurales en función de los sitios de adsorción para encontrar las configuraciones de mínima energía. En la inspección se consideraron multiplicidades de 15, 17, 19 y 21 para estos sistemas debido a que se encontró que el estado fundamental del Fe<sub>6</sub> tiene una multiplicidad de 21, como se discutió anteriormente, además de que la hipótesis central es que los líquidos iónicos donen electrones al cúmulo metálico. Varias conformaciones estables fueron energéticamente cercanas, sin embargo, sólo se estudiaron los estados fundamen-

tales encontrados. Los estados fundamentales localizados propuestos para los sistemas inhibidor-metal en el caso del IBEI -  $\text{Fe}_6$  y del IBPI -  $\text{Fe}_6$  tuvieron multiplicidad de 17, mientras que el IBHI - IBEI -  $\text{Fe}_6$  tuvo una multiplicidad de 21.

Es importante mencionar que las estructuras propuestas como GS se eligieron en función de los sitios de adsorción de los líquidos iónicos y del cúmulo metálico, además de que en el caso del sistema IBPI -  $\text{Fe}_6$  se tenía el valor de la energía libre de adsorción experimental de un artículo en preparación. En el caso de los sistemas IBEI -  $\text{Fe}_6$  y IBHI -  $\text{Fe}_6$  los mínimos globales se plantearon en función de la ramificación de propilo y las tendencias de la energía libre de adsorción cuando se incrementa la cadena alquílica. Los sistemas más cercanos energéticamente se muestran en las Figuras [A.9](#), [A.11](#) y [A.13](#) del Anexo [A](#). Así mismo se muestra la comparación de las energías de adsorción para los sistemas de interacción más cercanos en las Figuras [A.10](#), [A.12](#) y [A.14](#) también pertenecientes al Anexo [A](#).

#### 5.4.1. Parámetros estructurales

Acorde con las estructuras optimizadas de los sistemas de interacción se observa que la interacción preferencial es mediante el nitrógeno perteneciente al fragmento aniónico, además, se observa que el butilo perteneciente al fragmento catiónico de los líquidos iónicos, en especial los átomos de hidrógeno, juegan un papel importante ya que también interactúan con el cúmulo de  $\text{Fe}_6$ . Las distancias de enlace Fe-N es de 1.946 Å, 1.947 Å y 2.050 Å las cuales coinciden con las observadas para otros compuestos de coordinación de hierro con imidazoles como ligantes y similares [\[96\]](#).

Es evidente que las distancias del cúmulo de hierro no se ven afectadas de manera significativa después de la adsorción de los líquidos iónicos. De manera contraria, los líquidos iónicos aumentan las distancias de enlace de los enlaces implicados en el átomo de nitrógeno que está funcionando como sitio de adsorción, sin embargo aunque el alargamiento tampoco es muy importante hace notar de que existe una transferencia importante de densidad electrónica confirmando la hipótesis central.

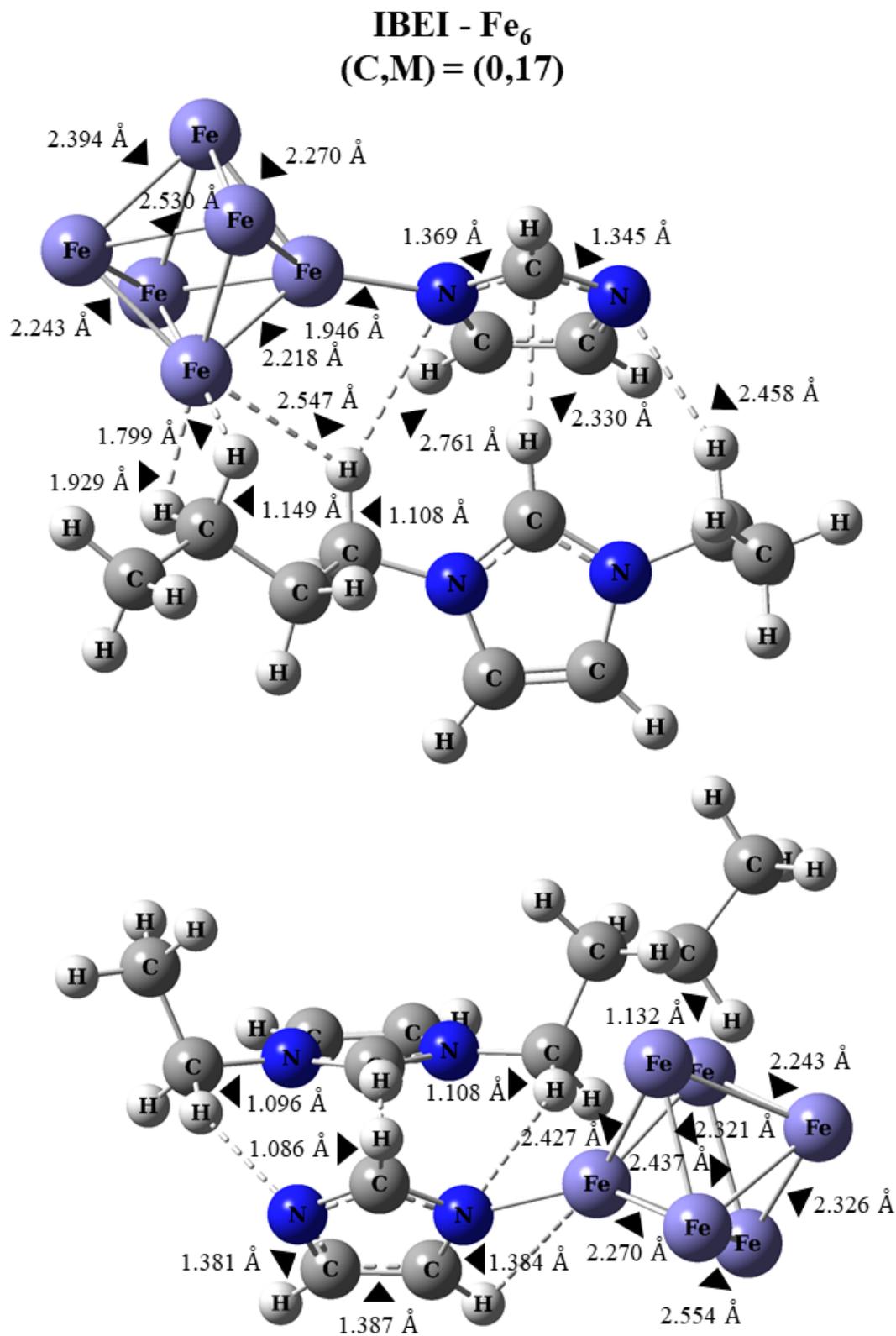


Figura 5.17: Estructura optimizada para el GS del sistema IBEI - Fe<sub>6</sub> a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

Las distancias más cortas entre los fragmentos iónicos para el IBEI son 2.227 Å, 2.514 Å y 2.521 Å, mientras que para el sistema IBEI – Fe<sub>6</sub> cambian a 2.330 Å, 2.458 Å y 2.761 Å, debido a la interacción con el cúmulo y a la transferencia de electrones implicada notando que las interacciones electrostáticas entre el catión y el anión de los líquidos iónicos. Para el sistema se observa que las distancias de enlace C–N circundantes del átomo de nitrógeno donde se adsorbe el cúmulo de hierro se alargan, las distancias de enlace cambian de 1.359 Å a 1.369 Å y de 1.378 Å a 1.384 Å, así mismo hay un alargamiento para una distancia de enlace de C–N contraria al sitio de adsorción, mientras que las otras distancias disminuyen un poco su tamaño. El hecho de que las distancias se alarguen es consecuencia de que hay transferencia de carga de estos átomos al cúmulo metálico.

En cuanto a las distancias de enlace C–H pertenecientes al butilo del IBEI que interaccionan con el cúmulo metálico de hierro se observa que estas incrementan debido a que hay una transferencia de carga a los átomos de hierro. Se observa que los cambios más importante son en las distancias que van de 1.098 Å a 1.108 Å, 1.100 a 1.32 Å y 1.100 Å a 1.149 Å. Además, las distancias Fe – H más cortas observadas en el sistema IBEI – Fe<sub>6</sub> son de 1.799 Å, 1.929 Å, 2.547 Å y 3.208 Å.

Para las distancias de enlace del cúmulo adsorbido en el IBEI se observa que la adsorción se dio de acuerdo con lo que sugerían las cargas NBO y el MEP del cúmulo metálico, ya que la interacción del anillo de imidazolato es mediante los átomos de hierro del plano.

Se observa que las distancias Fe-Fe se ven poco modificadas, las distancias del plano cambian de 2.724 Å a 2.530 Å y 2.349 Å. Las distancias de enlace del plano que antes de la adsorción eran de 2.322 Å ahora son de 2.427 Å para la cara que está interaccionando con el nitrógeno del imidazolato, mientras que para la cara contraria la distancia es de 2.326 Å. En el caso de las distancias de enlace Fe-Fe de los átomos del plano con los átomos sobre el eje, las distancias cambian de 2.369 Å a 2.218 Å, 2.357 Å, 2.270 Å, 2.321, 2.437 Å, 2.243 Å, 2.554 Å y 2.394 Å, observándose que las distancias no cambian de manera significativa.

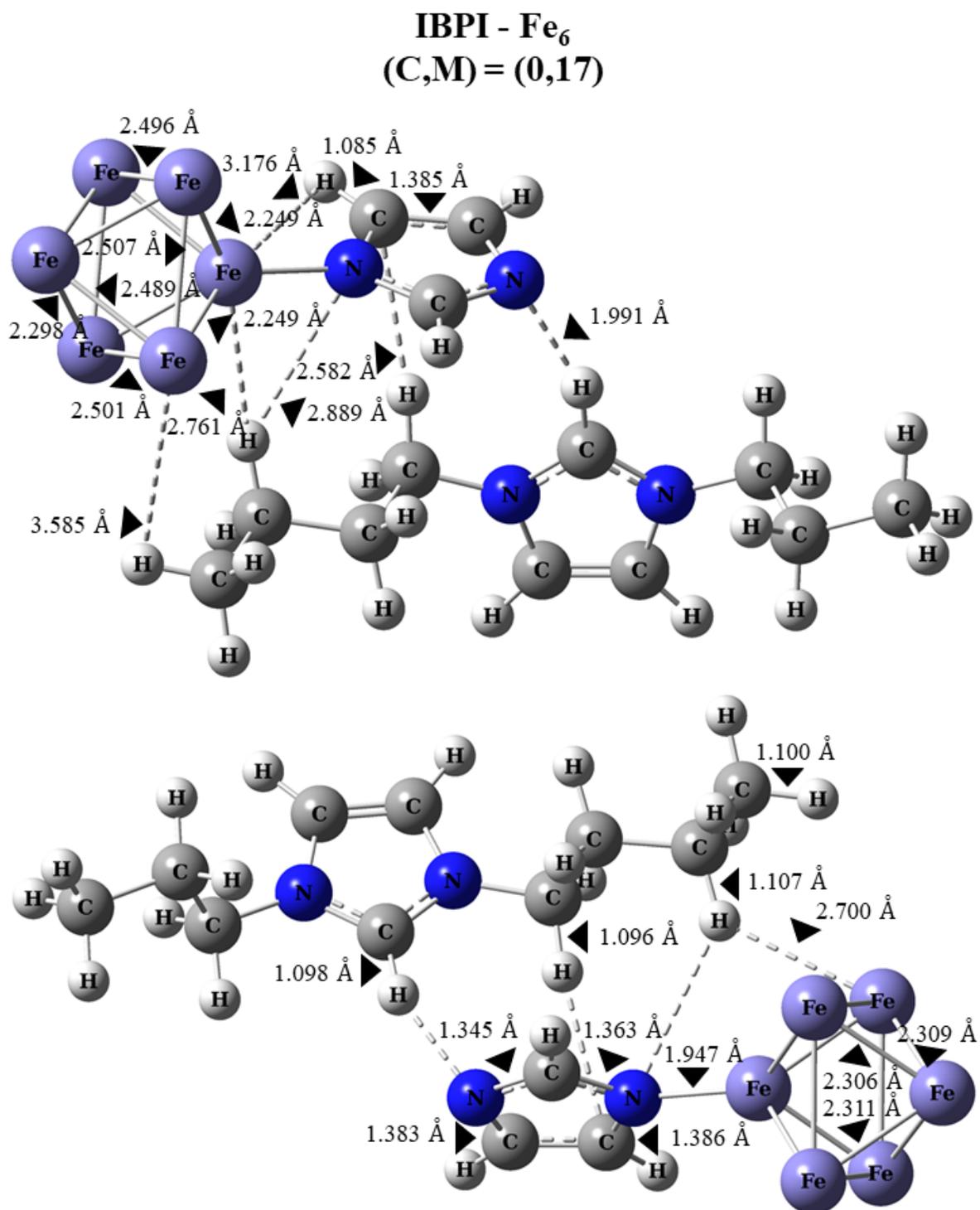


Figura 5.18: Estructura optimizada del sistema IBPI – Fe<sub>6</sub> a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

Las distancias mínimas entre los fragmentos iónicos para el IBPI son 1.967 Å, 2.548 Å y 2.569 Å una vez que se adsorbe el cúmulo metálico de seis átomos de hierro se observa que están cambian a 1.991 Å, 2.582 Å y 2.889 Å, se observa que las distancias aumentan debido a que debido a que se está donando densidad de carga al cúmulo se debilita la interacción con el catión perteneciente al IBPI, por lo que se alargan estas distancias. Se observan que las distancias de enlace para el imidazolato, en especial las que comparten el átomo de nitrógeno que funciona como sitio de adsorción, se observa que hay un alargamiento en las distancias de enlace C-N de 1.345 Å a 1.363 Å y de 1.380 Å a 1.386 Å, al igual, por la transferencia electrónica, por lo que los enlaces que tienen un carácter de enlace doble se debilitan. Al igual, el enlace C – N no involucrado en la transferencia directa aumenta de 1.381 Å a 1.383 Å por las mismas razones. Así mismo, el enlace C–C disminuye de 1.393 Å a 1.385 Å aumentando su carácter de enlace doble.

Para las distancias C-H pertenecientes al butilo, en donde se da la interacción, se observa que estas cambian de 1.100 Å y 1.099 Å a 1.107 Å y 1.100 Å alargándose debido a la donación de densidad electrónica también al cúmulo metálico. Las distancias Fe-H para el sistema IBPI-Fe<sub>6</sub> son 2.761 Å, 2.700 Å, 3.176 Å y 3.585 Å.

De acuerdo con las cargas NBO y al ESP del cúmulo metálico se sugería que la interacción fuese con los átomos de hierro del plano, sin embargo, la estructura elegida, para la cual se obtuvo un valor teórico para la energía libre de adsorción en completo acuerdo con el valor experimental (artículo por publicarse). Para las distancias de enlace del cúmulo de seis átomos de hierro se observa que las distancias Fe-Fe se ven mínimamente modificadas, las distancias del plano cambian de 2.724 Å a 2.507 Å y 2.489 Å. Para las distancias de enlace de las caras en las que están en contacto con los átomos de hierro del eje, la cual antes de la adsorción es de 2.369 Å cambian 2.249 Å, 2.255 Å, 2.249 Å, 2.249 Å, 2.311 Å, 2.306 Å, 2.298 Å, 2.309 Å.

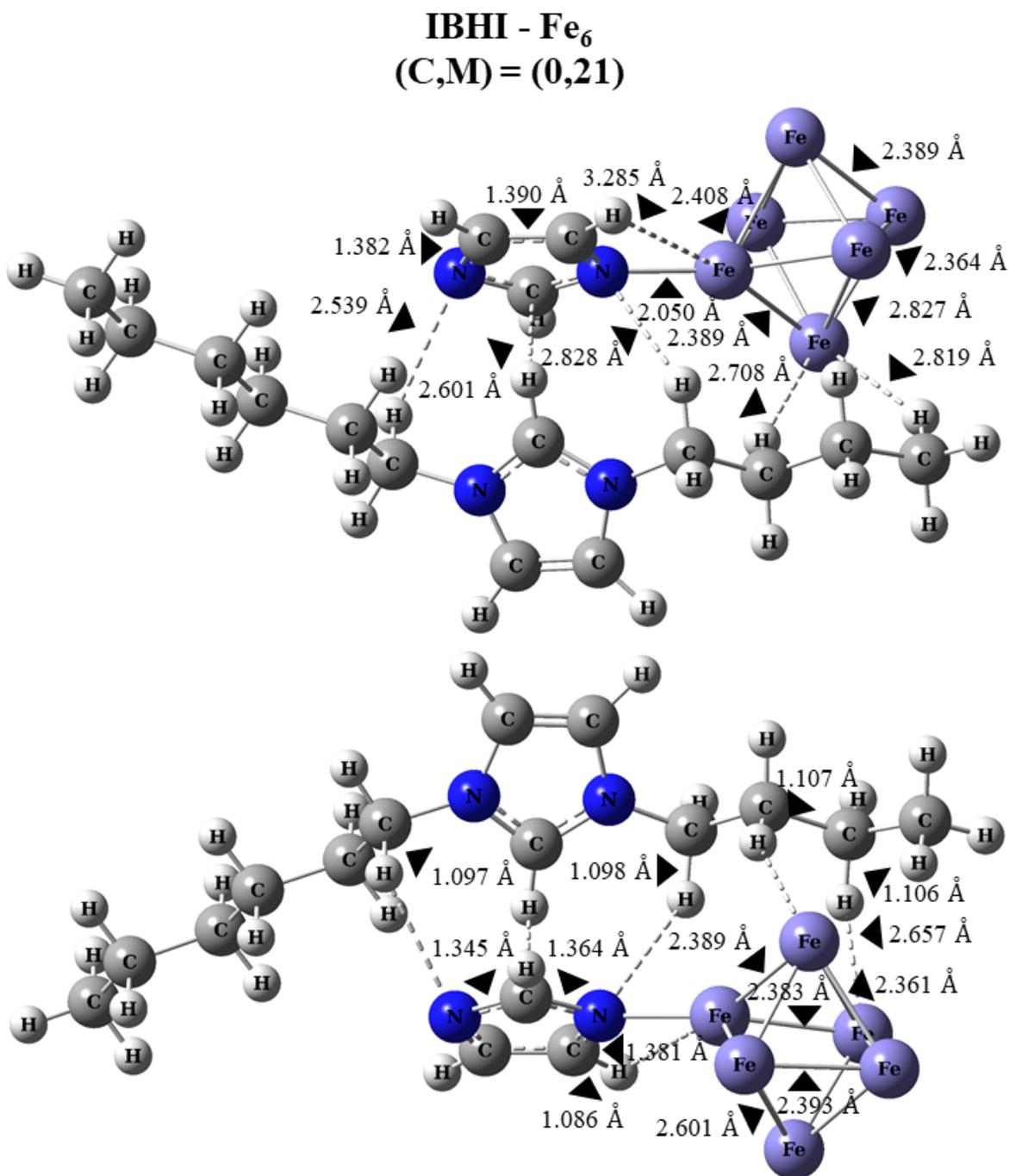


Figura 5.19: Estructura optimizada del sistema IBHI – Fe<sub>6</sub> a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

Las distancias más cercanas entre los fragmentos iónicos en el IBHI son 2.272 Å, 2.337 Å y 2.463 Å. Después de la interacción con el cúmulo metálico de seis átomos de hierro se observa una reorientación en el anillo de imidazolato, debilitando ahora las

distancias entre los fragmentos del líquido iónico debido a la transferencia de carga al cúmulo, por lo que se observa ahora que las distancias más cortas ahora son 2.539 Å, 2.601 Å y 2.828 Å. Se observa que las distancias del anillo de imidazolato se alargan debido a que son las que están implicadas directamente en la transferencia electrónica al cúmulo metálico. Las distancias circundantes al átomo de nitrógeno que está involucrado en el enlace de coordinación dativo, mientras la distancia C-N permanece en 1.381 Å, el otro enlace C-N se alarga de 1.356 Å a 1.364 Å debido a la transferencia de carga.

En cuanto a las distancias C-H del grupo butilo en donde está interactuando con el cúmulo de hierro se observa que las distancias cambian de 1.098 Å y 1.100 Å a 1.107 Å y 1.106 Å, respectivamente, debido a la transferencia de carga a los átomos de hierro más cercanos. Uno de los átomos de hidrógeno que también interacciona justo con el átomo de hierro en el cual se observa el enlace covalente dativo es el perteneciente al anillo de imidazolato, sin embargo, este no se alarga, cambia de 1.089 Å a 1.086 Å. Se observa que las distancias Fe-H para el sistema inhibidor-metal más pequeñas son 2.657 Å, 2.708 Å, 2.819 Å, 3.285 Å.

Aunque se sugería de acuerdo con las cargas NBO y el ESP del cúmulo metálico que la interacción fuera con los átomos de hierro del plano la estructura elegida muestra que la interacción es con un átomo del eje, mientras que los átomos del plano interaccionan con los hidrógenos del butilo. Para las distancias de enlace del cúmulo de seis átomos de hierro se observa que las distancias Fe-Fe se ven poco modificadas, las distancias del plano cambian de 2.724 Å a 2.827 Å debido a que es la cara que está interaccionando con los átomos de hidrógeno del butilo y a 2.601 Å perteneciente a la cara que no está interaccionando. En el caso del enlace Fe-Fe ubicado también en el plano, la distancia cambia de 2.322 Å a 2.301 Å. Para el enlace Fe-Fe que tiene la distancia de enlace de 2.369 Å cambian a 2.389 Å aproximadamente.

### 5.4.2. Parámetros energéticos

A continuación se muestran los parámetros energéticos para la interacción inhibidor - metal para los sistemas IBEI – Fe<sub>6</sub>, IBPI – Fe<sub>6</sub> y IBHI – Fe<sub>6</sub> en las Tablas 5.10, 5.12, 5.14 y 5.16.

El fenómeno de adsorción se refiere a la transferencia selectiva de ciertos componentes de una fase fluida llamados solutos a la superficie de un sólido insoluble. Los solutos adsorbidos se denominan adsorbatos y el material sólido al cual se adsorben se denomina adsorbente. Los adsorbatos pueden interactuar con el adsorbente mediante interacciones químicas tipo enlace químico o interacciones físicas por fuerzas intermoleculares débiles tipo van der Waals. Cuando la adsorción es debida a fuerzas de van der Waals se refiere a adsorción física o fisisorción, mientras que cuando la adsorción es mediante fuerzas químicas se denomina adsorción química o quimisorción [97].

La cantidad de energía liberada durante un proceso de adsorción física equivale a una entalpía de condensación de 20 kJ/mol. En el caso de la quimisorción donde las moléculas se mantienen en la superficie mediante la formación de un enlace covalente el valor de energía para la quimisorción varía hasta 300 kJ/mol [98].

Al igual el parámetro de la energía libre de adsorción determina la naturaleza del proceso de adsorción, ya sea un proceso de adsorción física o un proceso de adsorción química. Los valores alrededor de -20 kJ/mol y menos se asocian con un mecanismo de adsorción física y los valores alrededor de -40 kJ/mol y más se asocian con un mecanismo de adsorción química.

La energía de adsorción sugiere que existe una fuerte correlación entre la longitud de la cadena de carbonos con la fuerza de interacción. Las energías de adsorción calculadas entre los líquidos iónicos son para el IBEI, IBPI e IBHI respectivamente.

Se ha reportado que el valor para la energía de adsorción incrementa, así como incrementa la longitud de la cadena alquílica para un conjunto de triazoles [77], un conjunto de imidazolinas [99], un conjunto de líquidos iónicos basados en imidazolio

[100], entre otros. Sin embargo, esto no significa que cuanto más larga sea la cadena de alquilo, mejor será la eficiencia de inhibición. Algunos autores han reportado que para algunos líquidos iónicos basados en imidazolio con una cadena de alquilo demasiado larga mostraron una eficiencia de inhibición muy baja.

Estructura	M	$\Delta E_{\text{ZPE}}(\text{kJmol}^{-1})$
1	21	33.541
1	19	67.454
<b>1</b>	<b>17</b>	<b>0.000</b>
1	15	6.997
2	21	35.402
2	19	15.585
2	17	4.301
2	15	60.877
3	21	35.436
3	19	15.842
3	17	36.736
3	15	60.964
4	21	35.182
4	19	89.096
4	17	1.969
4	15	61.190
5	21	34.368
5	19	3.849
5	17	11.248
5	15	11.752
6	21	34.294
6	19	94.631
6	17	34.502
6	15	32.824
7	21	99.590
7	19	74.394
7	17	34.384
7	15	6.356

Tabla 5.9: Energía relativa con la corrección ZPE,  $\Delta E_{\text{ZPE}}$ , para las estructuras optimizadas del sistema IBEI – Fe<sub>6</sub>

Estructura	M	$G_{\text{bind}}(\text{kJmol}^{-1})$
1	21	-60.342
1	19	-90.015
<b>1</b>	<b>17</b>	<b>-27.941</b>
1	15	-15.049
2	21	8.131
2	19	-39.569
2	17	-28.765
2	15	34.302
3	21	5.942
3	19	41.869
3	17	9.922
3	15	36.198
4	21	5.117
4	19	-105.947
4	17	-14.312
4	15	35.791
5	21	-60.305
5	19	-25.186
5	17	-35.505
5	15	-7.283
6	21	-60.835
6	19	-111.542
6	17	3.720
6	15	0.992
7	21	50.824
7	19	-97.438
7	17	-56.020
7	15	-21.794

Tabla 5.10: Energía libre de adsorción,  $G_{\text{bind}}$ , para las estructuras optimizadas del sistema IBEI –  $\text{Fe}_6$

Estructura	M	$\Delta E_{\text{ZPE}}(\text{kJmol}^{-1})$
1	21	84.985
1	19	133.906
1	17	-
1	15	108.646
2	21	47.629
2	19	124.693
2	17	247.099
2	15	19.830
3	21	4.458
3	19	183.706
<b>3</b>	<b>17</b>	<b>0.000</b>
3	15	148.146
4	21	100.754
4	19	132.551
4	17	-
4	15	98.719
5	21	4.009
5	19	-
5	17	-
5	15	-6.228
6	21	100.759
6	19	-7.722
6	17	147.768
6	15	-8.147
7	21	72.275
7	19	104.967
7	17	-17.131
7	15	-61.991

Tabla 5.11: Energía relativa con la corrección ZPE,  $\Delta E_{\text{ZPE}}$ , para las estructuras optimizadas del sistema IBPI – Fe<sub>6</sub>

Estructura	M	$G_{\text{bind}}(\text{kJmol}^{-1})$
1	21	-100.294
1	19	-154.253
1	17	-
1	15	-129.789
2	21	-70.161
2	19	-145.227
2	17	-268.050
2	15	-39.217
3	21	-37.300
3	19	-192.932
<b>3</b>	<b>17</b>	<b>-31.117</b>
3	15	-158.599
4	21	-119.857
4	19	-152.250
4	17	-
4	15	-116.895
5	21	-34.735
5	19	-
5	17	-
5	15	-20.324
6	21	-116.559
6	19	-22-569
6	17	-162.705
6	15	-15.330
7	21	-96.204
7	19	-123.157
7	17	-5.944
7	15	34.838

Tabla 5.12: Energía libre de adsorción,  $G_{\text{bind}}$ , para las estructuras optimizadas del sistema IBPI –  $\text{Fe}_6$

En el caso de la energía electrónica con corrección ZPE, el resumen de las energías libre de adsorción para el GS de los sistemas inhibidor - metal se muestran en la Tabla 5.16, asimismo la energía de los orbitales frontera y la brecha energética.

Estructura	M	$\Delta E_{\text{ZPE}}(\text{kJmol}^{-1})$
1	21	42.743
1	19	-
1	17	23.398
1	15	9.349
2	21	6.327
2	19	14.755
2	17	32.750
2	15	95.088
3	21	84.565
3	19	3.127
3	17	29.681
3	15	95.085
<b>4</b>	<b>21</b>	<b>0.000</b>
4	19	-
4	17	-
4	15	95.090
5	21	-
5	19	48.979
5	17	-
5	15	0.441
6	21	95.193
6	19	25.507
6	17	-
6	15	82.320
7	21	44.754
7	19	61.933
7	17	78.634
7	15	81.593

Tabla 5.13: Energía relativa con la corrección ZPE,  $\Delta E_{\text{ZPE}}$ , para las estructuras optimizadas del sistema IBHI – Fe<sub>6</sub>

Estructura	M	$G_{\text{bind}}(\text{kJmol}^{-1})$
1	21	-86.473
1	19	-
1	17	-66.913
1	15	-28.628
2	21	-40.918
2	19	-71.563
2	17	-66.633
2	15	-142.885
3	21	-129.642
3	19	-42.885
3	17	-13.385
3	15	48.15167
<b>4</b>	<b>21</b>	<b>-50.924</b>
4	19	-
4	17	-
4	15	48.170
5	21	-
5	19	-92.572
5	17	-
5	15	-37.132
6	21	-64.477
6	19	-124.819
6	17	-
6	15	-133.756
7	21	-88.330
7	19	-94.820
7	17	-111.384
7	15	-114.469

Tabla 5.14: Energía libre de adsorción,  $G_{\text{bind}}$ , para las estructuras optimizadas del sistema IBHI –  $\text{Fe}_6$

Los valores obtenidos para la adsorción de los líquidos iónicos son  $-27.941 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $-31.117 \text{ kJmol}^{-1}$  y  $-50.924 \text{ kJmol}^{-1}$  para el IBEI –  $\text{Fe}_6$ , IBPI –  $\text{Fe}_6$  e IBHI –  $\text{Fe}_6$ , respectivamente. Se observa que en el caso del IBEI y del IBPI se espera que las interacciones sean preferencialmente electrostáticas lo cual confirmaría un mecanismo de adsorción física, sin embargo también se espera una contribución por transferencia electrónica implicando una compartición de electrones mediante adsorción química y que haya compartición de electrones. En el caso del IBHI las interacción predominante

es mediante adsorción química lo cual implica principalmente una transferencia electrónica. La transferencia de electrones que se asumió anteriormente se confirma también mediante el índice de transferencia de electrones.

Otro aspecto importante a recalcar es que los procesos de adsorción son espontáneos por lo cual la interacción inhibidor - metal está favorecido para los tres sistemas.

Sistema	$BE_{ZPE}(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$	$G_{\text{bind}}(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$
IBEI – Fe <sub>6</sub>	-88.545	-27.941
IBPI – Fe <sub>6</sub>	-90.929	-31.117
IBHI – Fe <sub>6</sub>	-113.658	-50.924

Tabla 5.15: Propiedades energéticas de los sistemas inhibidor – metal a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p)

### 5.4.3. Orbitales Moleculares Frontera

La adsorción de los líquidos iónicos provoca ligeros cambios en las propiedades electrónicas del cúmulo metálico de Fe<sub>6</sub>. Las energías HOMO y LUMO son particularmente similares a las encontradas en el cúmulo metálico de Fe<sub>6</sub> aislado. Las brechas energéticas tienen los valores de 0.272 eV, 0.267 eV y 0.290 eV para los sistemas IBEI – Fe<sub>6</sub>, IBPI – Fe<sub>6</sub> y IBHI – Fe<sub>6</sub>, respectivamente, los cuales son comparables al valor de 0.021 eV asociado al Fe<sub>6</sub>.

En las Figuras 5.20, 5.27 y 5.22 se muestran los FMO para los sistemas inhibidor - metal. Se observa que la superficie del orbital HOMO $\alpha$  muestra orbitales  $\pi$  sobre el cúmulo de Fe contribuciones  $\pi$  de no enlace del anillo de imidazolio, anión de los líquidos iónicos. El orbital HOMO $\beta$  muestra mayores contribuciones en el cúmulo de hierro, sólo que en este caso son contribuciones de orbitales  $\pi^*$  de antienlace.

Los orbitales LUMO $\alpha$  y LUMO $\beta$  los cuales tienen mayores contribuciones de orbitales d de los átomos de hierro,  $\pi$  de enlace para el orbital LUMO $\alpha$  y  $\pi^*$  de antienlace para el LUMO $\beta$ .

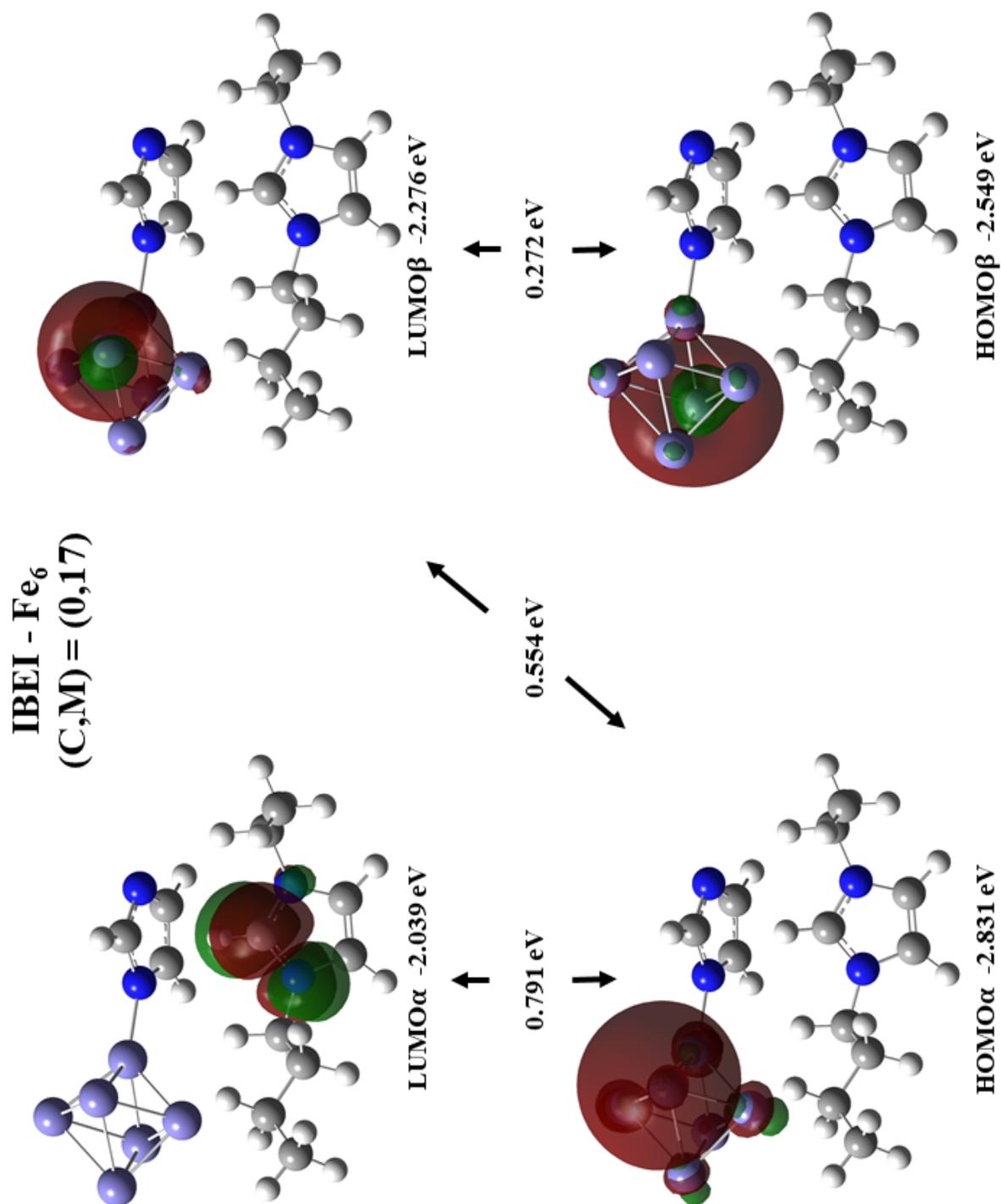


Figura 5.20: Orbitales moleculares frontera para el estado fundamental del sistema IBEI – Fe<sub>6</sub> a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

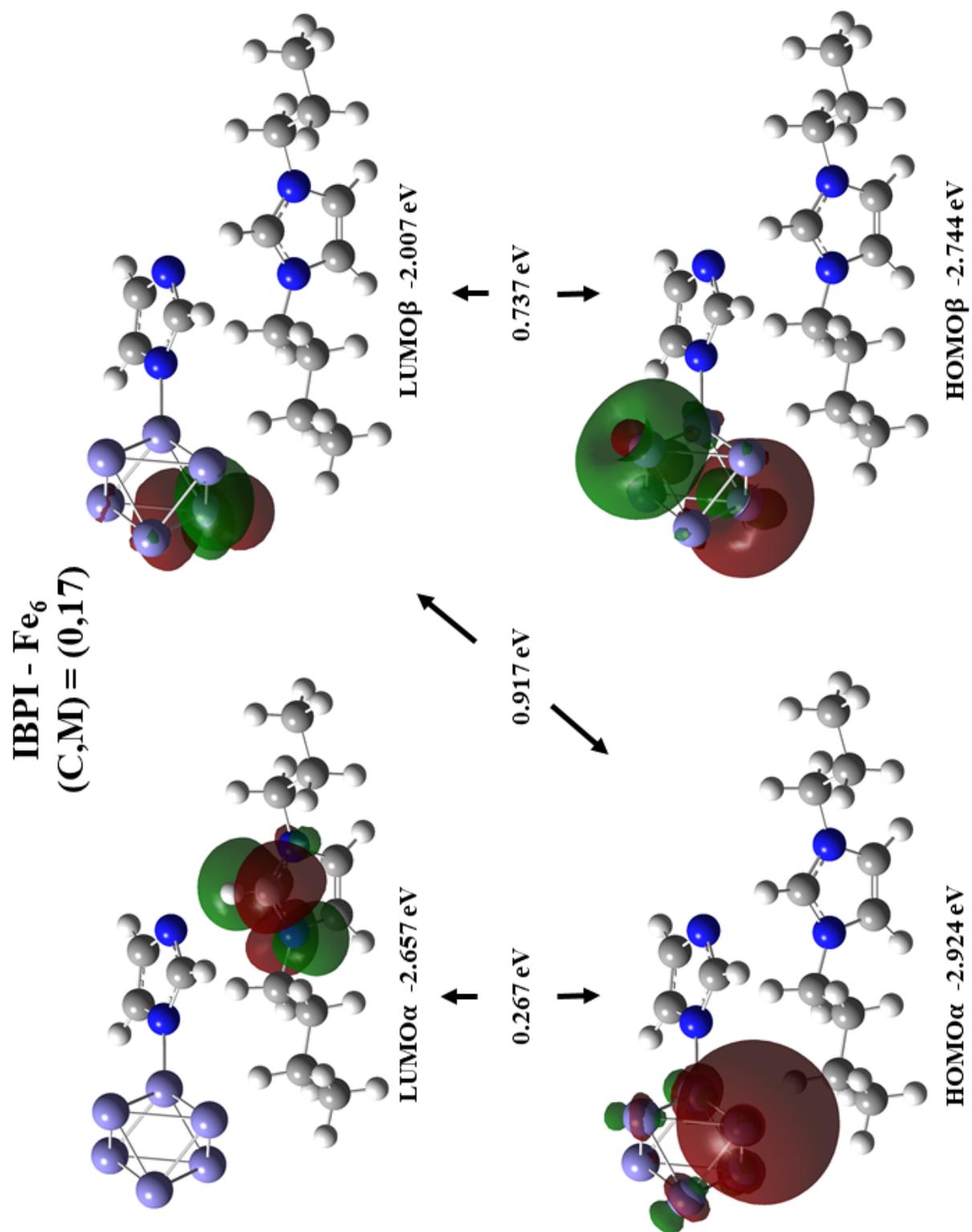


Figura 5.21: Orbitales moleculares frontera para el estado fundamental del sistema IBPI - Fe<sub>6</sub> a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

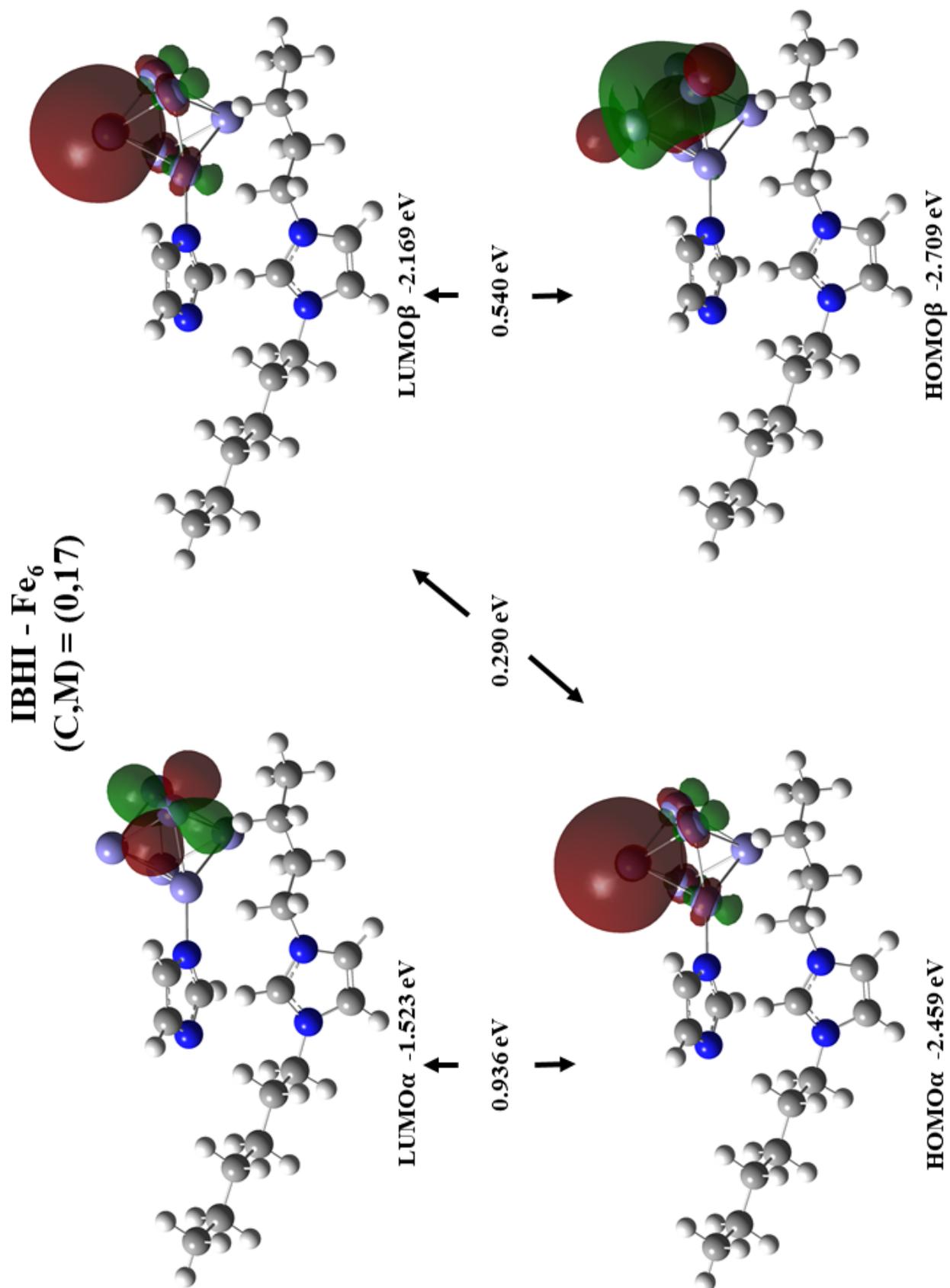


Figura 5.22: Orbitales moleculares frontera para el estado fundamental del sistema IBPI - Fe<sub>6</sub> a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

Sistema	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)
IBEI – Fe <sub>6</sub>	-2.549	-2.276	0.272
IBPI – Fe <sub>6</sub>	-2.924	-2.657	0.267
IBHI – Fe <sub>6</sub>	-2.459	-2.169	0.290

Tabla 5.16: Propiedades energéticas de los sistemas para los orbitales frontera de los sistemas inhibidor – metal a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p)

#### 5.4.4. Parámetros de reactividad

Sistema	$I$ (eV)	$A$ (eV)	$\eta$ (eV)	$\chi$ (eV)	$\omega$ (eV)
IBEI – Fe <sub>6</sub>	2.884	2.931	-0.023	2.907	0.727
IBPI – Fe <sub>6</sub>	2.866	2.539	0.163	2.703	0.676
IBHI – Fe <sub>6</sub>	2.623	2.822	-0.099	2.723	0.681
Fe <sub>6</sub>	2.716	2.263	0.226	2.489	0.622

Tabla 5.17: Parámetros de reactividad asociados con los sistemas inhibidor - metal y para el cúmulo metálico calculados al nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311G(d,2p)

La adsorción de los líquidos iónicos tampoco conduce a cambios importantes en los valores de los parámetros de reactividad para los sistemas ILs – Fe<sub>6</sub> debido a ser muy similares a los encontrados para el cúmulo metálico aislado.

Se observa que los valores para la energía de ionización, afinidad electrónica, dureza global, electronegatividad e índice de electrofilicidad para los sistemas inhibidor - metal son muy similares a los valores del cúmulo metálico de hierro aislado lo que indica que la adsorción de los líquidos iónicos en el cúmulo Fe<sub>6</sub>. En el caso de los valores de dureza global para los sistemas IBEI – Fe<sub>6</sub> e IBHI – Fe<sub>6</sub> son despreciables ya que la dureza global no se define los valores negativos para estos parámetros, sin embargo se consideran sistemas muy blandos.

Comparando los valores obtenidos para los líquidos iónicos con los trabajos previos del grupo de investigación en los cuales se utiliza un modelo de cúmulos para modelar la superficie metálica. En cuanto a los valores de los parámetros de reactividad globales de la Tabla 5.17 para los valores de electronegatividad para los ILs se tiene que son muy cercanos a los de valores de 3.379 eV para el sistema ácido micofenólico - Fe<sub>6</sub> [1], 3.560

eV para el sistema fluconazol -  $\text{Fe}_6$  [2], 4.050 eV para el sistema preussomerin G -  $\text{Fe}_6$  [3]. En el caso de los valores de dureza global se observa también que son cercanos al de 1.994 eV para el sistema ácido micofenólico -  $\text{Fe}_6$ , 2.134 eV para el sistema fluconazol -  $\text{Fe}_6$  y 1.830 eV para el sistema preussomerin G -  $\text{Fe}_6$ .

En cuanto a la comparación entre los tres sistemas: IBEI -  $\text{Fe}_6$ , IBPI -  $\text{Fe}_6$  e IBHI -  $\text{Fe}_6$  se observa que el sistema menos electronegativo es el IBPI -  $\text{Fe}_6$ , además de tener el valor más similar de dureza global que en el cúmulo aislado. En el caso del índice de electrofilicidad sucede lo mismo. Por lo que estos parámetros establecen que el IBPI es el inhibidor que mejor está pasivando la superficie lo cual evitaría que se produzca el fenómeno de la corrosión.

#### 5.4.5. Mapa de potencial electrostático y cargas naturales

La interacción de los hidrógenos provenientes del grupo butilo perteneciente al fragmento catiónico de los líquidos iónicos y de los átomos de hierro implicados en la interacción conducen a un ESP y una distribución de carga más homogéneos. Sin embargo, esto no es así para la interacción intermolecular de el líquido iónico y el cúmulo de  $\text{Fe}_6$ .

La región de color rojo y amarillo representan las regiones del potencial electrostático más negativo donde es claro que se encuentra el anión de los ILs y el cúmulo metálico, el color azul representa las regiones donde el potencial electrostático es el más positivo representando al catión de los ILs, justamente donde se encuentra la cadena alquílica que cambia entre cada líquido iónico y el color verde representa las regiones del potencial cero donde se encuentra la región de contacto de los fragmentos iónicos del líquido iónico.

La tendencia de los líquidos iónicos a donar carga, predicha previamente para el bulto de hierro, también se observa para en el caso del cúmulo metálico de hierro  $\text{Fe}_6$  debido a la carga NBO negativa. Como se esperaba, el par electrónico en el nitrógeno de antienlace es donado al átomo de Fe más cercano quedando este cargado negativamente

con una carga NBO de  $-0.585$  e,  $-0.892$  e y  $-0.488$  e para los sistemas  $\text{IBEI} - \text{Fe}_6$ ,  $\text{IBPI} - \text{Fe}_6$  y  $\text{IBHI} - \text{Fe}_6$ , respectivamente.

Es importante recalcar que las cargas NBO totales del cúmulo de  $\text{Fe}_6$  en el  $\text{IBEI} - \text{Fe}_6$  es de  $-0.465$  e por lo que se observa que el líquido iónico está cediendo mediante transferencia electrónica. En el caso del  $\text{IBPI} - \text{Fe}_6$  la carga del  $\text{Fe}_6$  es de  $-0.354$  e, por lo cual también se confirma la transferencia electrónica del  $\text{IBPI}$  al cúmulo metálico. Para el  $\text{IBHI} - \text{Fe}_6$  la carga del cúmulo es de  $-0.254$  e por lo que es importante recalcar la transferencia de carga por parte del  $\text{IBHI}$ . Se observa que en los tres casos la transferencia es de una fracción de electrón en los tres sistemas.

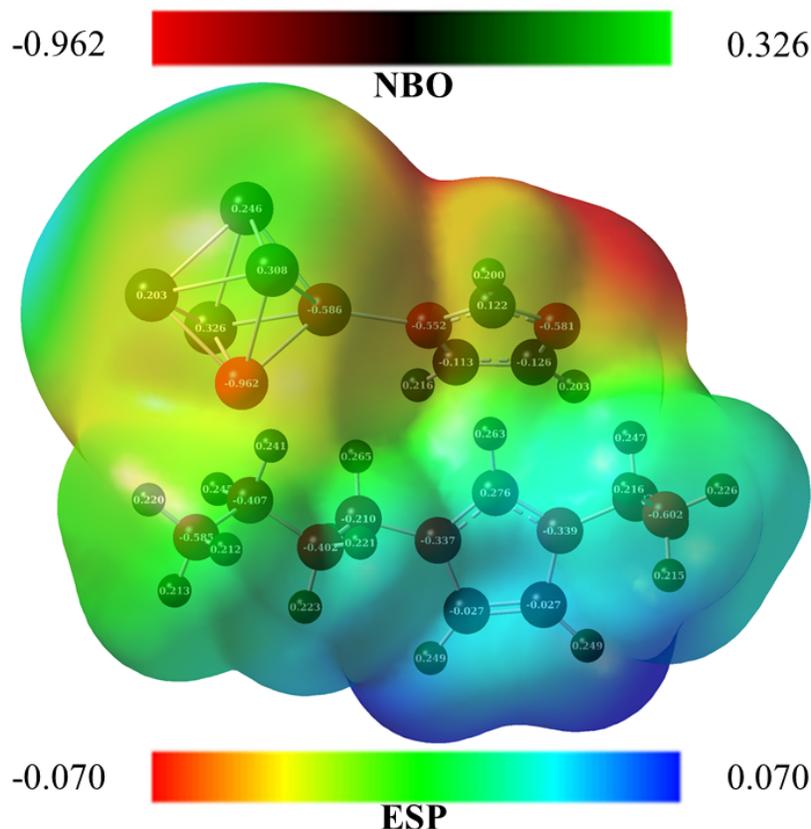


Figura 5.23: ESP y cargas NBO para el sistema  $\text{IBEI} - \text{Fe}_6$  a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

Se observa también que en el sistema  $\text{IBEI} - \text{Fe}_6$  hay un átomo de Fe que no está enlazado directamente con el átomo de nitrógeno del imidazolato, sin embargo hay una donación del butilo del catión del  $\text{IBEI}$  por efecto inductivo donde el átomo de hierro

más cercano adquiere una carga NBO de  $-0.962$  e.

Como se observa un enlace covalente dativo se forma entre los átomos envueltos, el átomo de N proveniente del anión de los líquidos iónicos y el átomo de Fe del cúmulo metálico. Este enlace es el más recurrente en la adsorción de sistemas de este tipo en el ámbito de corrosión esperando que este juegue un papel importante en la determinación del proceso de adsorción de los líquidos iónicos. Se observa entonces que las interacciones de tipo adsorción química serían entre los átomos de nitrógeno que se enlazan directamente con el átomo más próximo de hierro del  $\text{Fe}_6$  mientras que la cadena de butilo, así como los hidrógenos que pertenecientes a ésta establecen interacciones de tipo adsorción física con los átomos cercanos de hierro. Dichos enlaces se establecen debido a la atracción de las regiones polarizadas iniciales de los líquidos iónicos y del átomo de hierro.

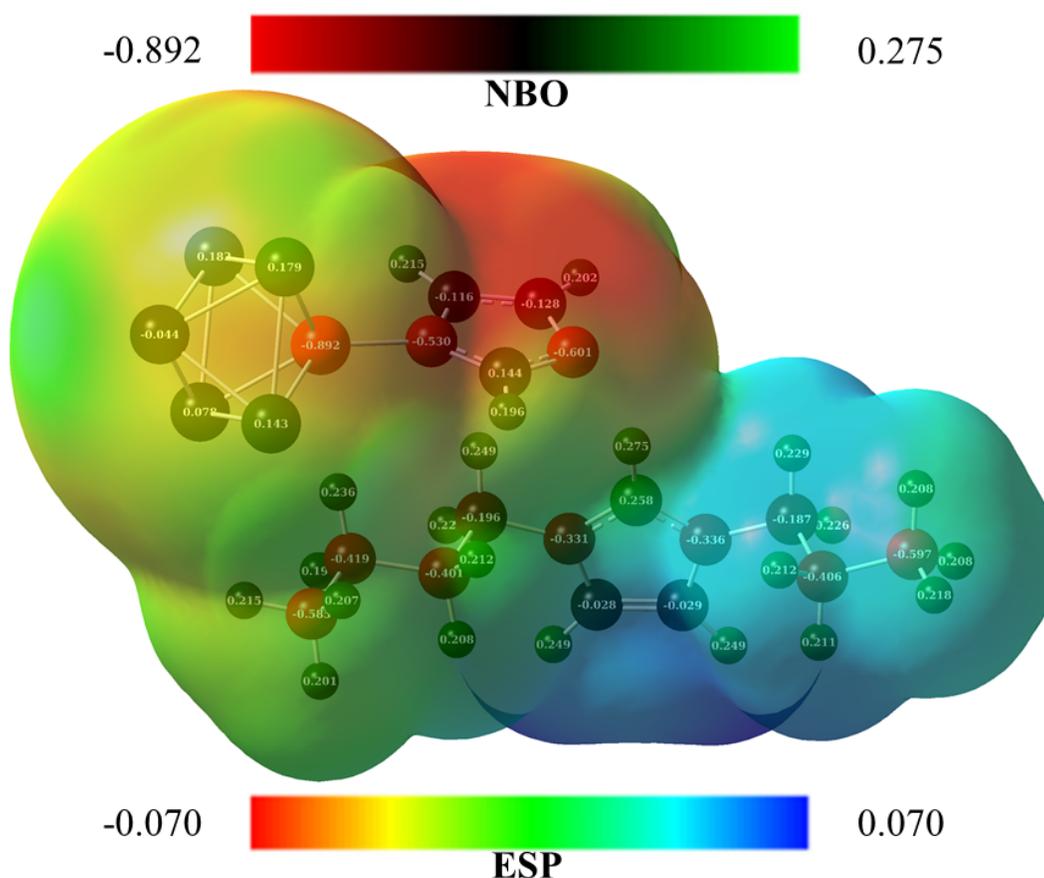


Figura 5.24: ESP y cargas NBO para el sistema IBPI –  $\text{Fe}_6$  a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

La polarización de la molécula es notable ya que observando los ESP de las Figuras 5.23, 5.24 y 5.25 se nota que se están formando dos pares iónicos los cuales ahora involucran al  $\text{Fe}_6$ . Los pares iónicos ahora involucrados son un nuevo anión correspondiente al fragmento iónico de los ILs aislados con el cúmulo metálico y como catión el mismo catión de los líquidos iónicos aislados. Esto se conforma debido a las cargas del par aniónico fragmento aniónico -  $\text{Fe}_6$  las cuales son -1.096 e, -0.972 e y -0.987 e para los sistemas IBEI -  $\text{Fe}_6$ , IBPI -  $\text{Fe}_6$  y IBHI -  $\text{Fe}_6$ , respectivamente. Esto sugiere que la manera en que se adsorben los líquidos iónicos como se mencionó anteriormente es mediante un enlace covalente coordinado del nitrógeno del anión de los líquidos iónicos con el átomo de hierro más cercano en donde donan densidad electrónica a los orbitales d vacíos del hierro, al igual se observa que la fracción de electrones transferida del anión de los ILs al cúmulo justamente está en el par fragmento aniónico -  $\text{Fe}_6$  ya que también hay una donación de los orbitales d de los átomos de hierro al anión de los ILs. El catión de los ILs, como se observa en los ESP, está interaccionando mediante interacciones electrostáticas con el anión y también con el cúmulo metálico.

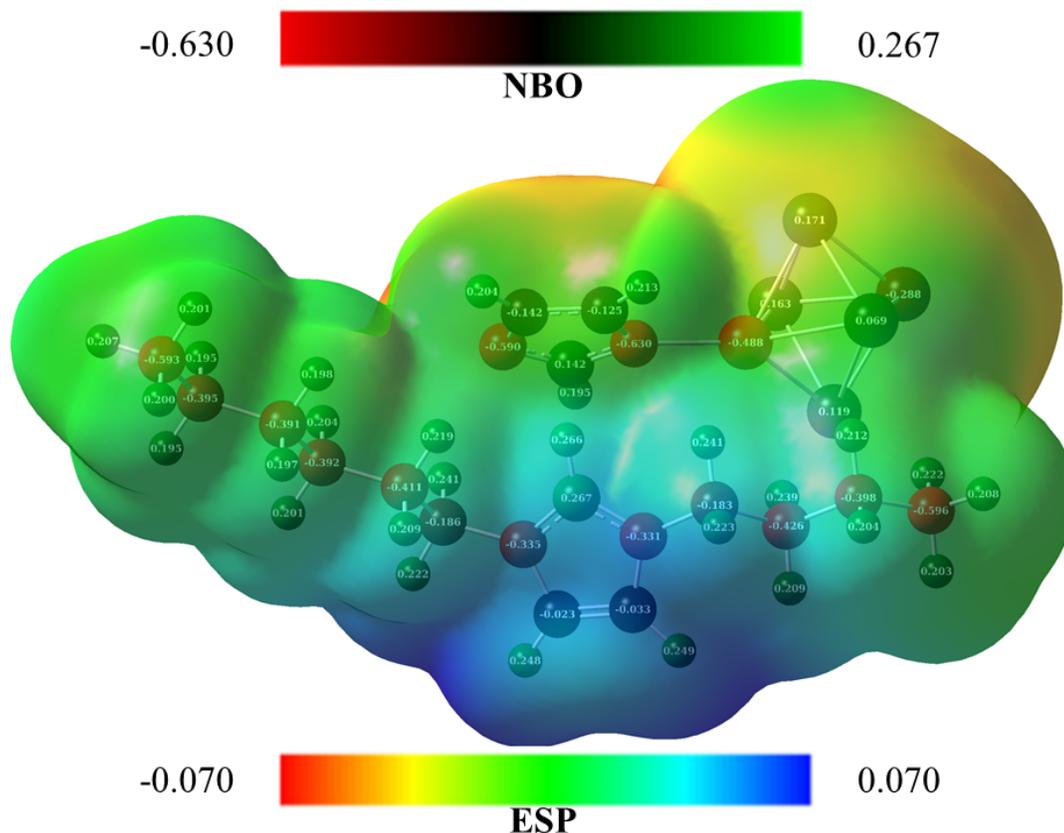


Figura 5.25: ESP y cargas NBO para el sistema IBHI – Fe<sub>6</sub> a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++(2d,2p)

#### 5.4.6. Funciones de Fukui

Debido a que la adsorción de los líquidos iónicos no afecta significativamente las propiedades estructurales, electrónicas y energéticas del cúmulo metálico de hierro, es pertinente estudiar si estos inhibidores proporcionan una cubierta químicamente inerte a la superficie metálica.

A primer orden, las funciones de Fukui para ataques nucleofílicos y electrofílicos,  $f^+$  y  $f^-$ , se pueden abordar mediante los orbitales frontera LUMO y HOMO, respectivamente.

Dicho lo anterior, se espera que las regiones más reactivas para ambos tipos de ataques sean las que rodean al cúmulo de hierro, Fe<sub>6</sub>. De manera más precisa, lo anterior

puede cuantificarse mediante la obtención de los índices de Fukui condensados, en el presente trabajo se obtuvieron mediante el análisis de cargas NBO, los resultados de estos se muestran en las Figuras 5.26, 5.27 y 5.28.

En consecuencia, cuanto más altos son los índices de Fukui  $f^+$ , más adecuados son los sitios para el ataque nucleofílico. De manera similar, los valores altos de  $f^-$  están relacionados con la tendencia a los ataques electrofílicos. Para el sistema IBEI – Fe<sub>6</sub> se tiene que los valores más altos calculados para  $f^+$  van desde 0.040 a 0.431 los cuales corresponden al cúmulo Fe<sub>6</sub>, en el caso de los índices más altos  $f^-$  obtenidos de 0.068 a 0.241, corresponden a ataques electrofílicos que como se observa, también se encuentran en el cúmulo Fe<sub>6</sub>. Para el sistema IBPI – Fe<sub>6</sub> se observa que los valores más altos para  $f^+$  van desde 0.130 a 0.247, correspondiendo al cúmulo Fe<sub>6</sub>, en el caso de los índices mayores para  $f^-$  obtenidos de 1.419 a 1.665 corresponden al cúmulo Fe<sub>6</sub>. Para el IBHI – Fe<sub>6</sub> se observa que los valores mayores para  $f^+$  van desde 0.005 a 0.507 los cuales están en su mayoría en el cúmulo metálico sin embargo se observa que la interacción del átomo de nitrógeno con el átomo de hierro más próximo que no está completamente pasivado, para los índices mayores para  $f^-$  obtenidos de 0.476 a 0.604 se observa que están en el cúmulo de Fe<sub>6</sub>, en especial en los átomos de hierro que están en el eje.

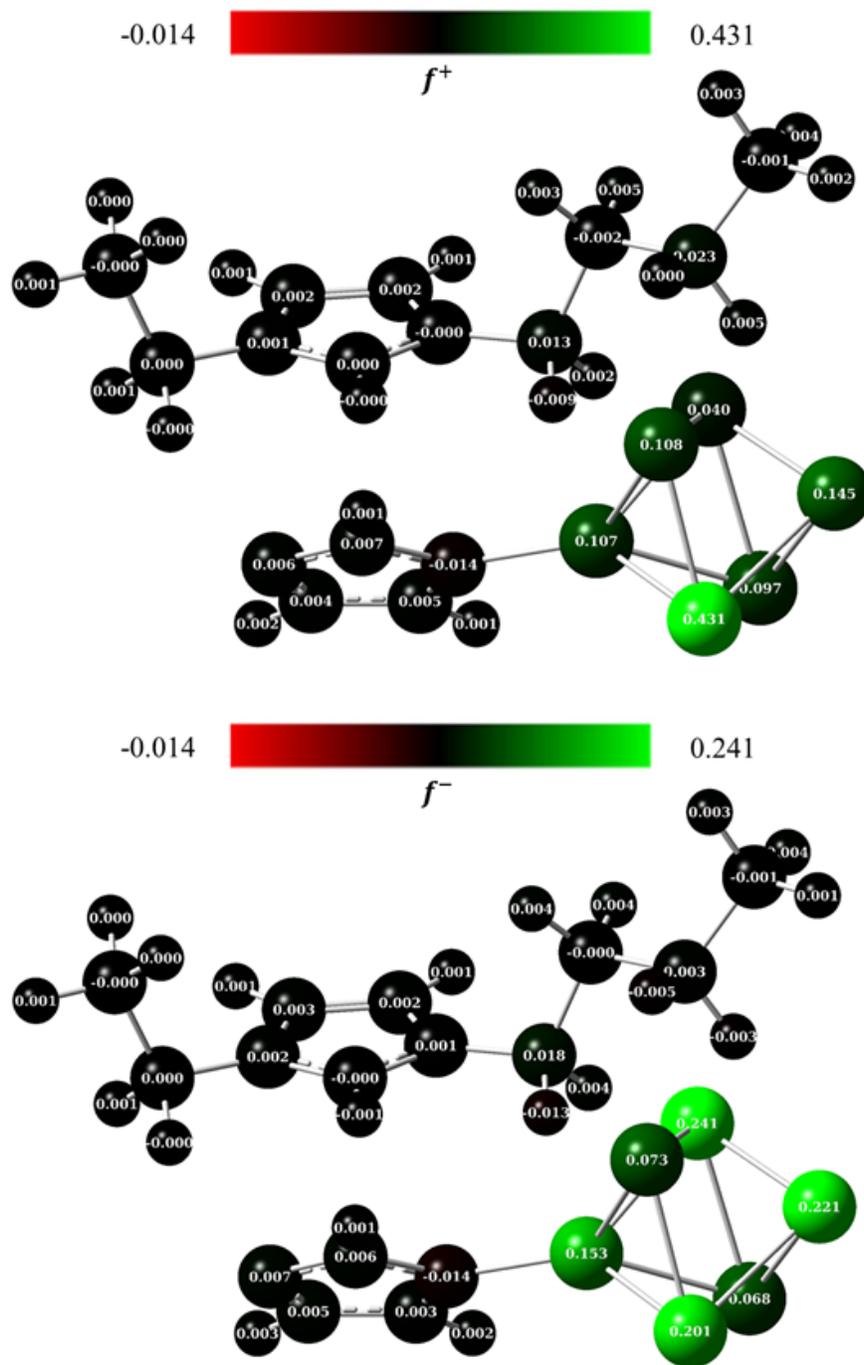


Figura 5.26: Funciones de Fukui condensadas  $f^+$  y  $f^-$  para el sistema IBEI – Fe<sub>6</sub>

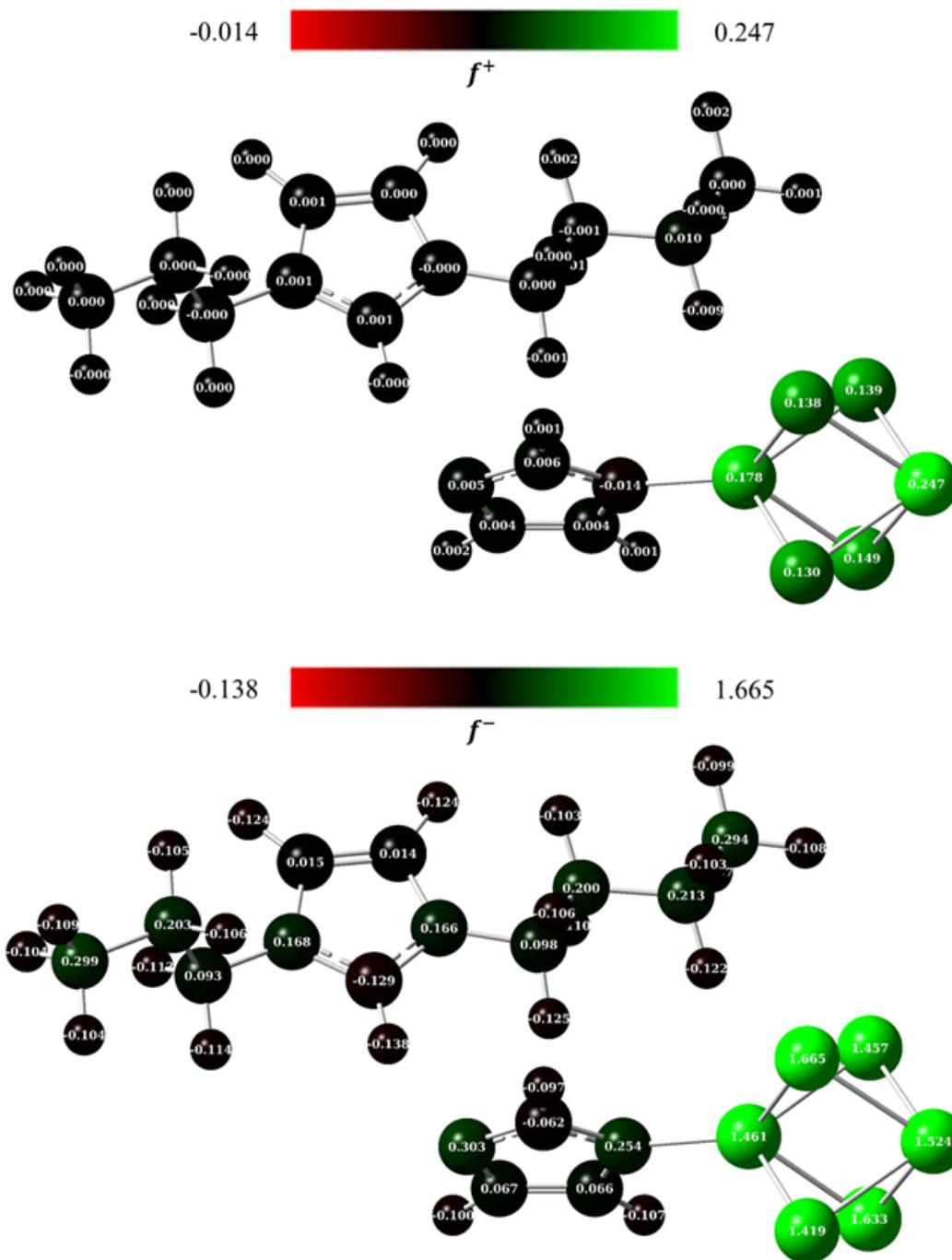


Figura 5.27: Funciones de Fukui condensadas  $f^+$  y  $f^-$  para el sistema IBPI – Fe<sub>6</sub>

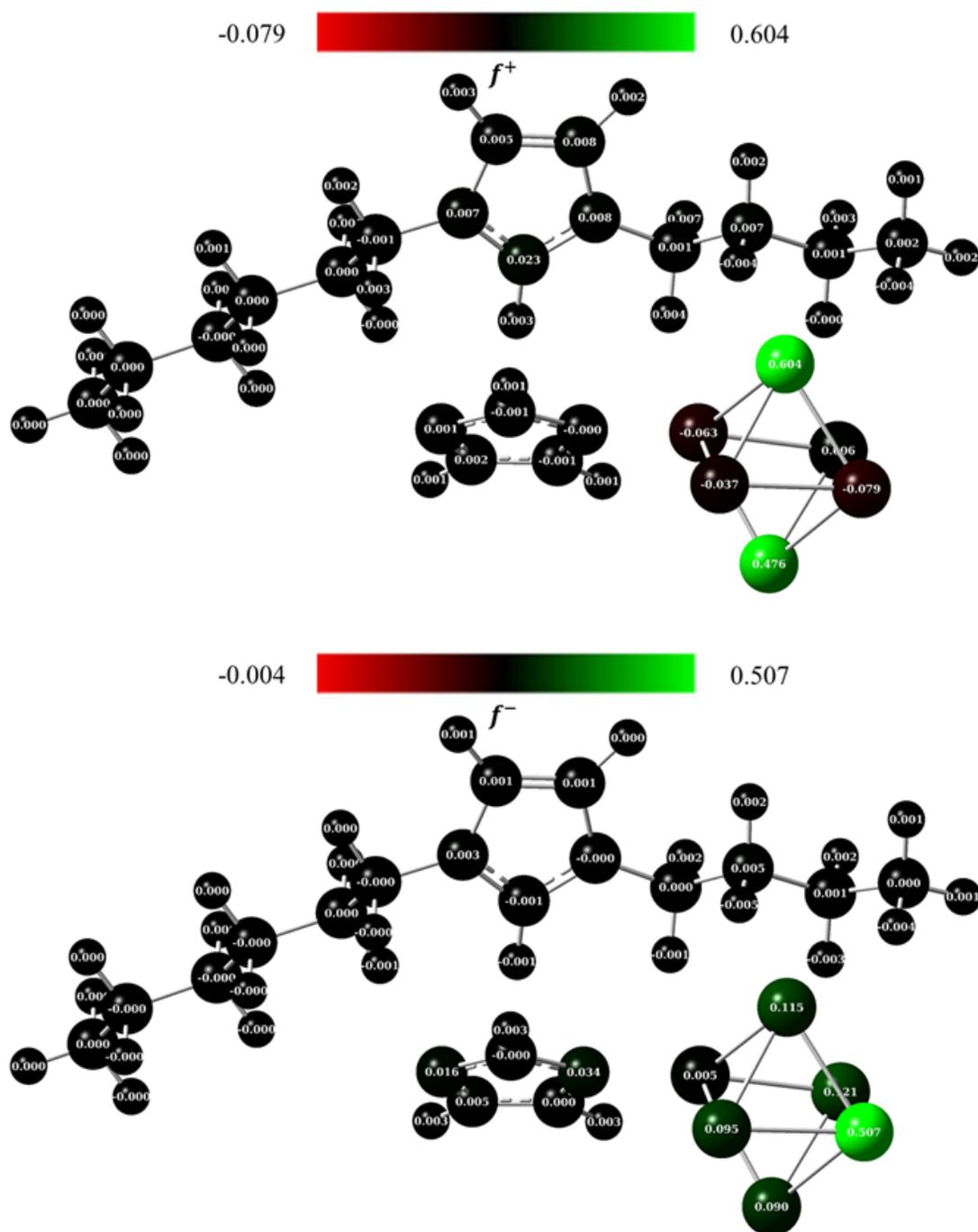


Figura 5.28: Funciones de Fukui condensadas  $f^+$  y  $f^-$  para el sistema IBHI – Fe<sub>6</sub>

Se observa que los índices más bajos o casi nulos se obtienen en las moléculas inhibitoras de la corrosión, esto indicaría que son regiones desfavorables hacia ataques nucleofílicos y electrofílicos, por lo que los líquidos iónicos adsorbidos en el cúmulo de

hierro resultaron ser considerablemente menos reactivos que la superficie del metal, lo cual indica que estos compuestos proporcionan una cobertura capaz de proteger al metal pasivándolo de los ataques químicos de naturaleza electrofílica y nucleofílica, y en especial de la corrosión.

# Capítulo 6

## Conclusiones

El método BPW91-D2/PCM/6-311++G(2p,2d) logró ser excelente para lograr la caracterización de los líquidos iónicos, el cúmulo metálico y los sistemas de interacción funciona bien par determinar las energías de adsorción y elucidar el mecanismo de adsorción.

El IBPI es el líquido iónico que presenta mejores propiedades como inhibidor de corrosión debido a sus parámetros de reactividad tales como: energías de FMOs, índice de transferencia de electrones, dureza global, índice de electrofilicidad y momento dipolar.

Las energías de adsorción de los sistemas inhibidor – metal muestran que son procesos mixtos de adsorción para el IBEI – Fe<sub>6</sub> e IBPI – Fe<sub>6</sub> mientras que para el IBHI – Fe<sub>6</sub> predomina un proceso de adsorción química. Con los estudios se confirma el punto de partida para analizar los sistemas en los que la interacción es más fuerte conforme aumenta la cadena debido al efecto inductivo del incremento de carbonos.

El sitio de adsorción encontrado es el nitrógeno del fragmento aniónico e los líquidos iónicos, además de que esta interacción se estabiliza con los hidrógenos de la cadena alquílica de butilo.

Analizando las cargas NBO y los índices de Fukui condensados es claro que la

superficie metálica modelada mediante un cúmulo de  $\text{Fe}_6$  está totalmente pasivada, por lo que sugiere también ser excelentes inhibidores del fenómeno de la corrosión.

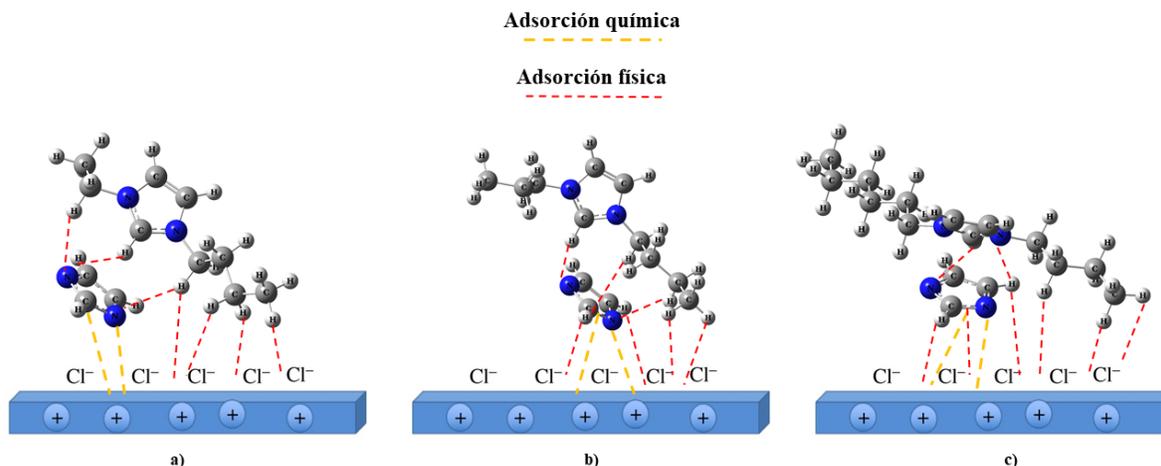


Figura 6.1: Esquema general del mecanismo de adsorción para líquidos iónicos: IBEI (a), IBPI (b)) y IBHI(c))

Es evidente que no es posible determinar la eficiencia de inhibición mediante el estudio teórico realizado, sin embargo una descripción cuántica del problema es de gran ayuda para elucidar los sitios activos de adsorción, el tipo de interacción y el mecanismo de adsorción. Como complemento al experimento es una gran herramienta en el análisis de la energía de adsorción y las conformaciones que adoptan los inhibidores al adsorberse.

Un modelo más completo, a comparación del modelo de cúmulos, sería utilizar diversas conformaciones de los líquidos iónicos y modelar su interacción en el acero mediante un sistema periódico. Además, el uso de técnicas de dinámica molecular proporcionarían más herramientas para el análisis de la interacción ya que se aumentaría el caso de estudio a un nivel más comparable con el experimento introduciendo el medio explícito. También, el empleo de la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM) podría elucidar el tipo de interacción metal – inhibidor y confirmar las interacciones planteadas de una manera más completa.

# Apéndice A

## Información Suplementaria

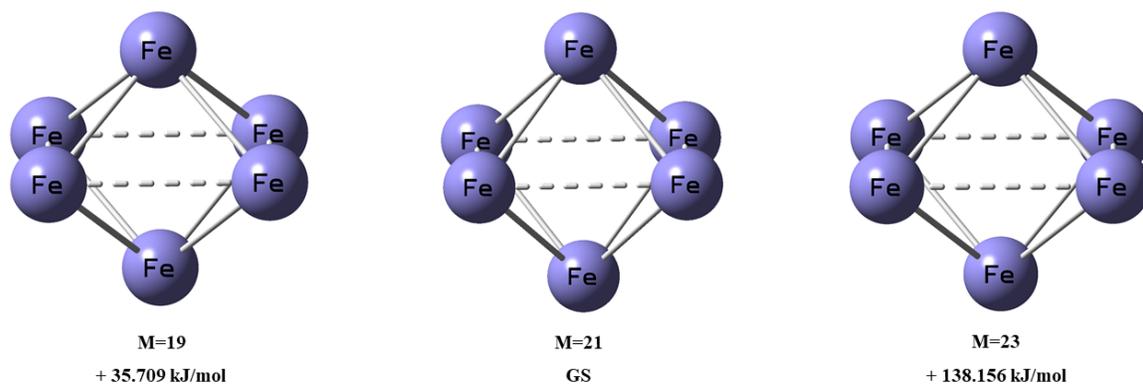


Figura A.1: Diferencia de energía electrónica relativa con la corrección de punto cero para el cúmulo metálico de  $\text{Fe}_6$  en diferentes estados de espín a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p)

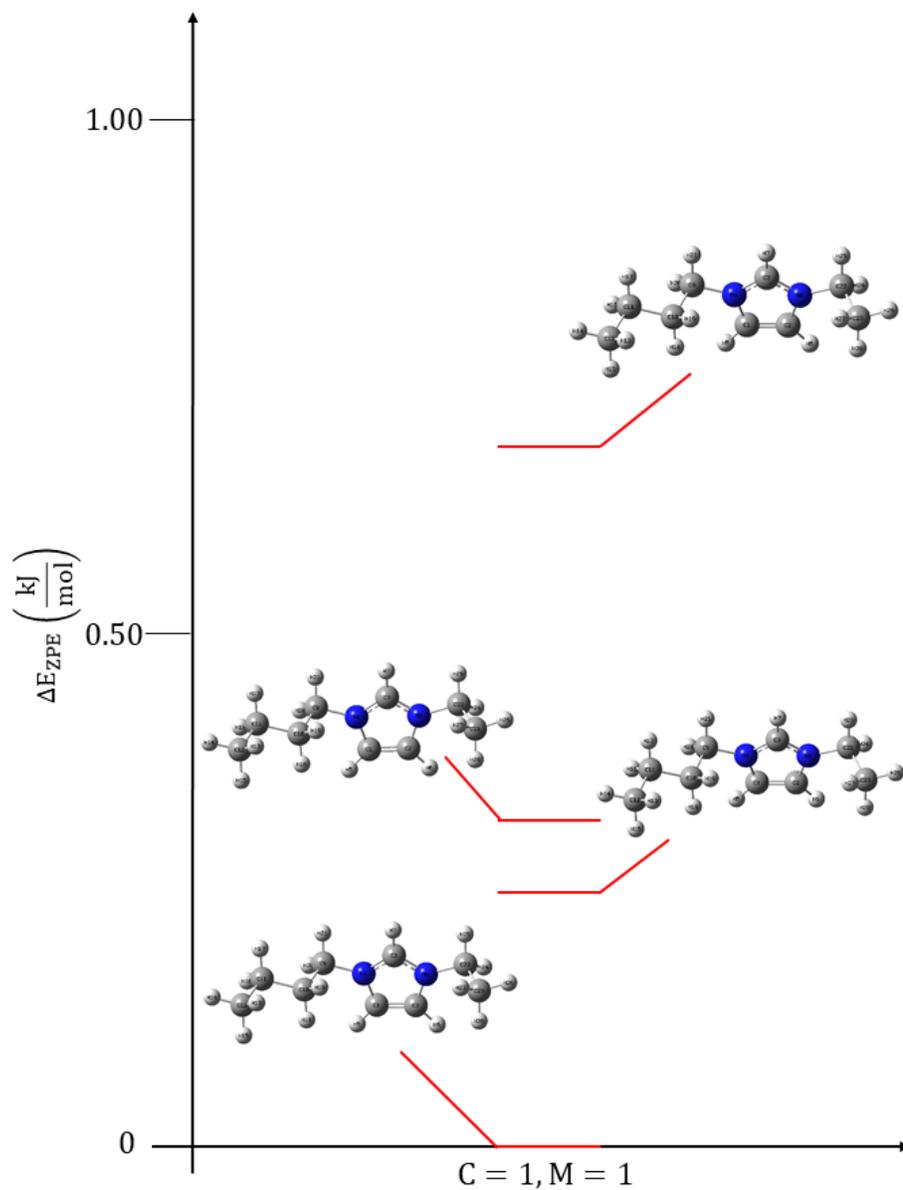


Figura A.2: Diferencia de energía electrónica con la corrección de punto cero relativa para las diferentes conformaciones del fragmento catiónico del IBEI con respecto al estado fundamental a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p), (C=1, M=1)

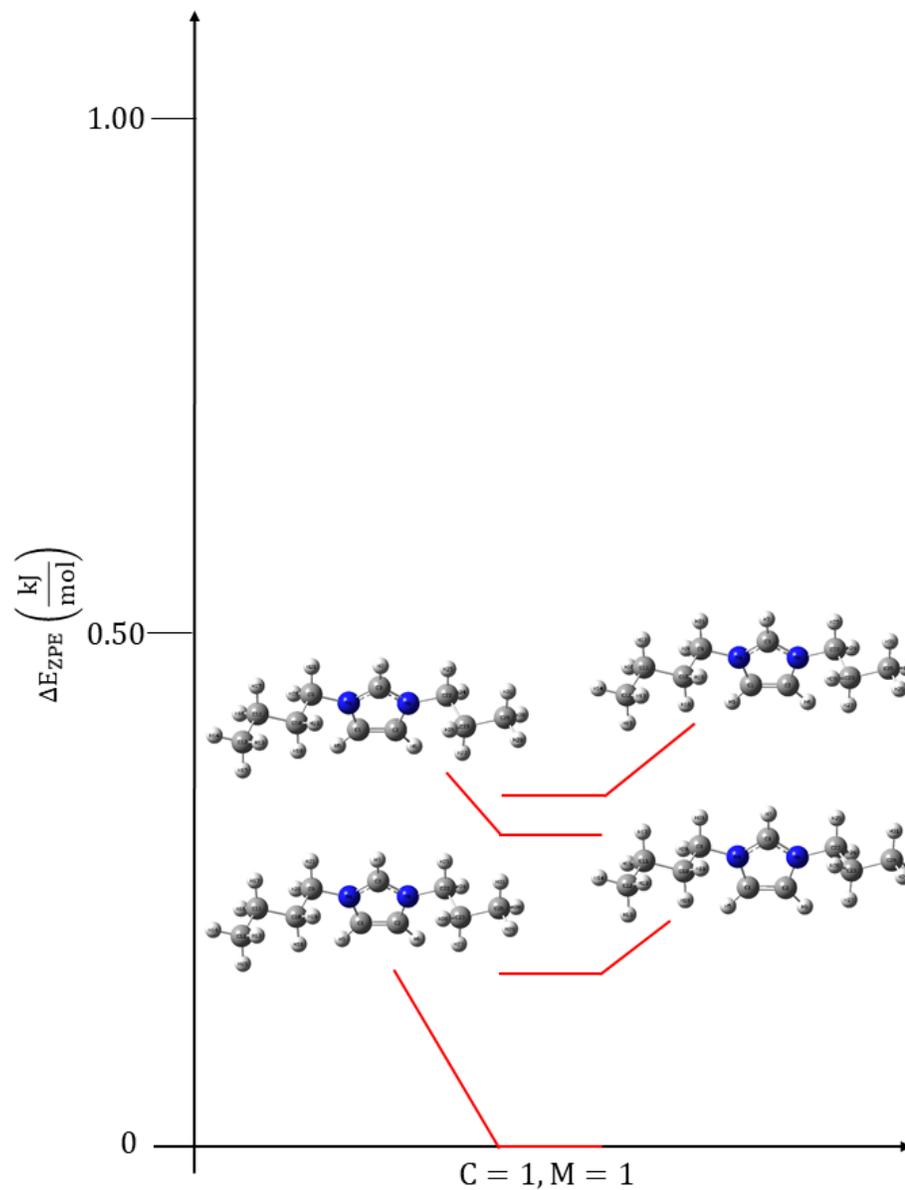


Figura A.3: Diferencia de energía electrónica con la corrección de punto cero relativa para las diferentes conformaciones del fragmento catiónico del IBPI con respecto al estado fundamental a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p), (C=1, M=1)

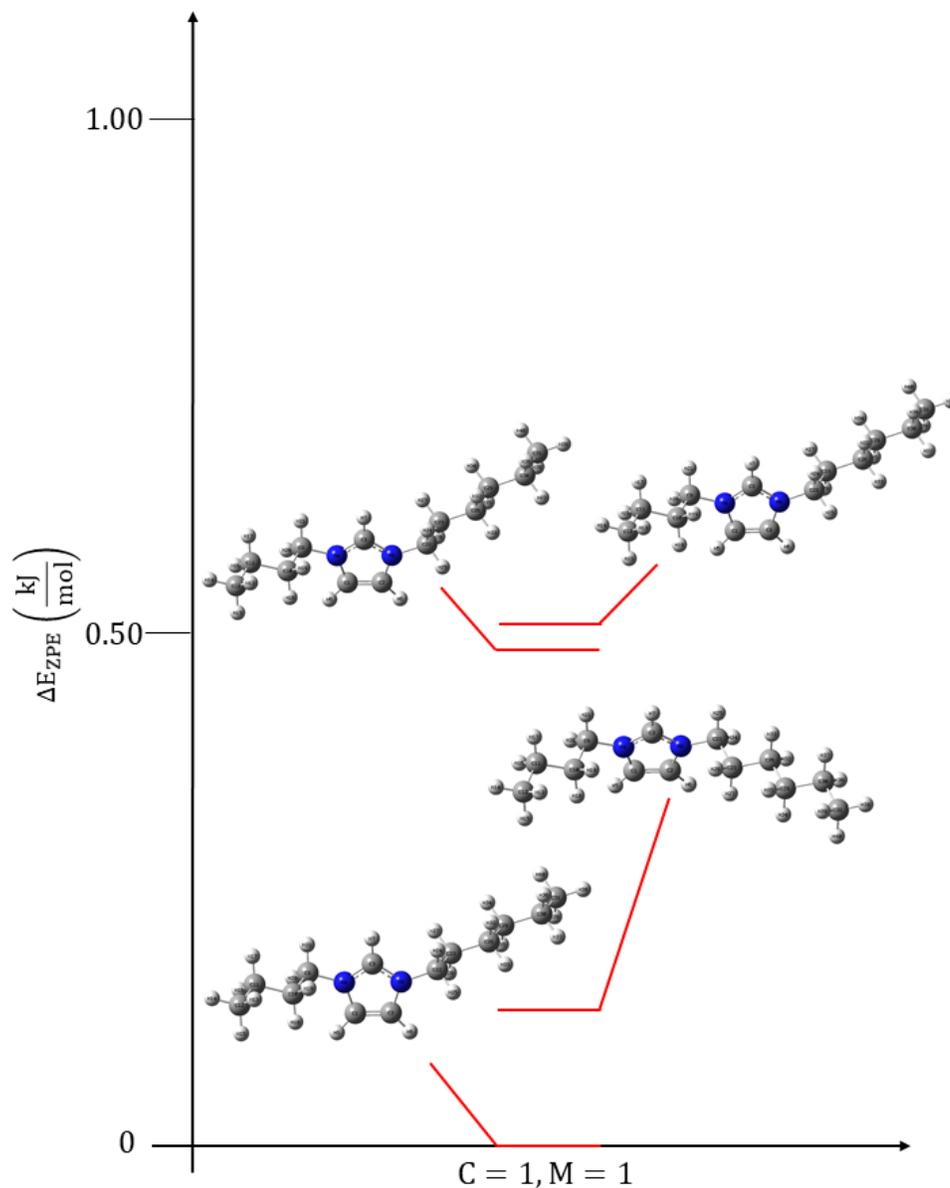


Figura A.4: Diferencia de energía electrónica con la corrección de punto cero relativa para las diferentes conformaciones del fragmento catiónico del IBHI con respecto al estado fundamental a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p), ( $C=1, M=1$ )

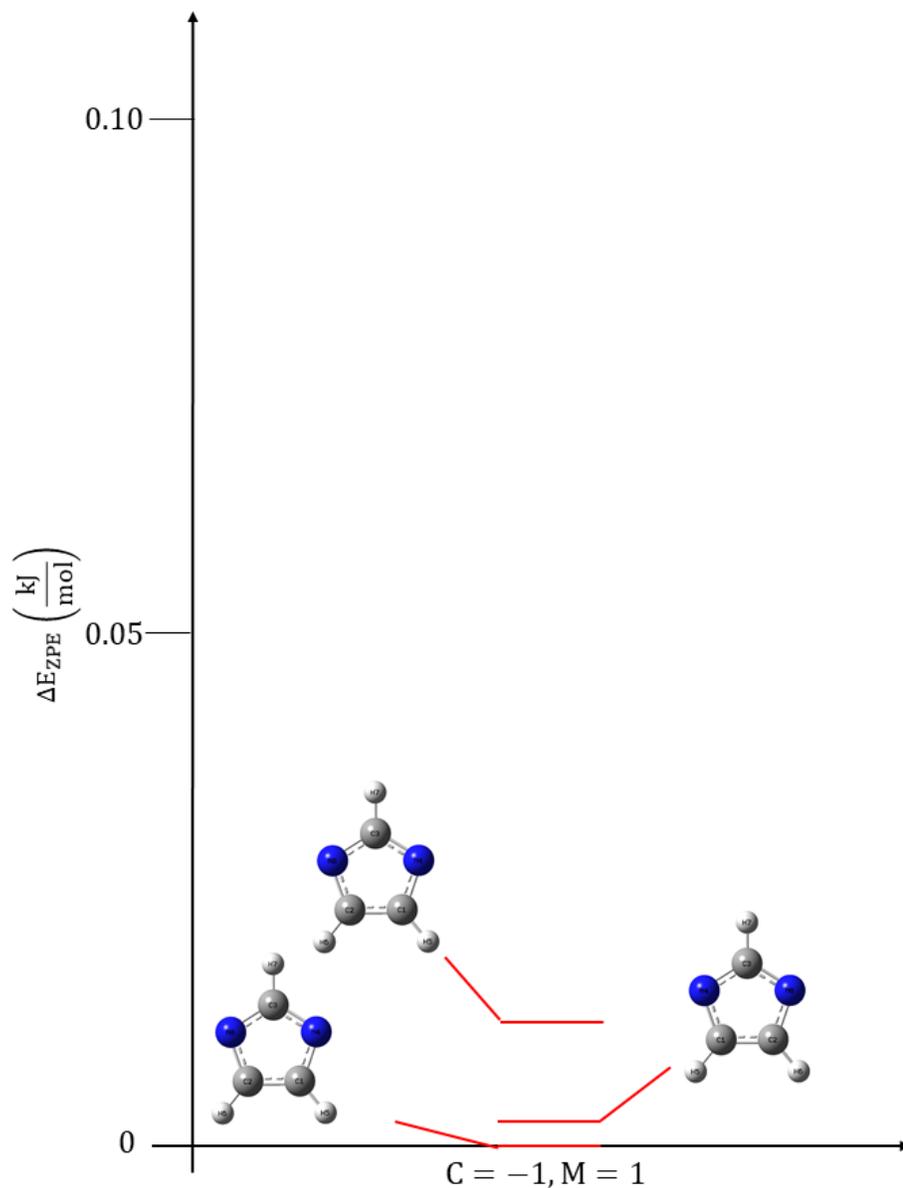


Figura A.5: Diferencia de energía electrónica con la corrección de punto cero relativa para las diferentes conformaciones del fragmento aniónico de imidazolio con respecto al estado fundamental a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p), ( $C=-1$ ,  $M=1$ )

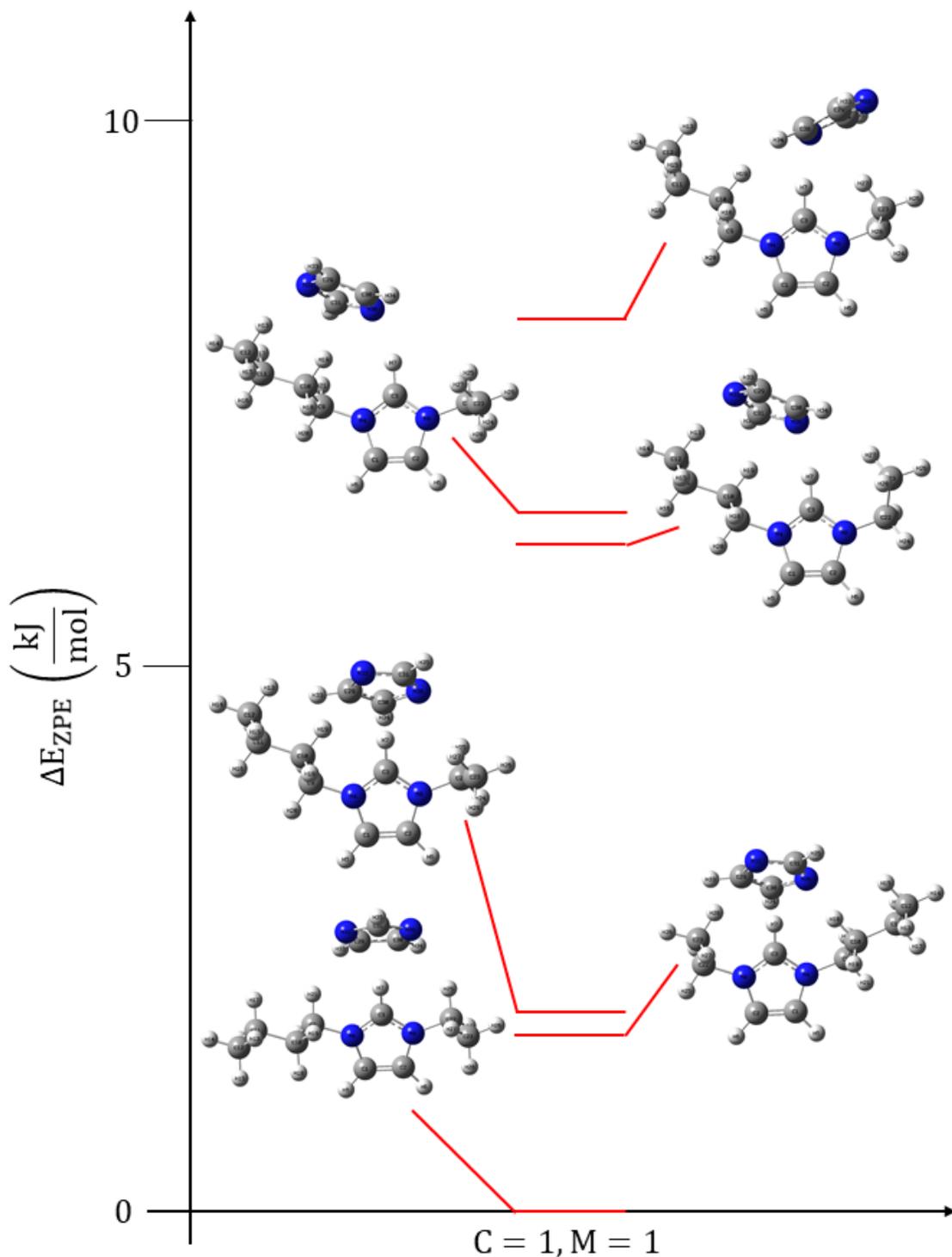


Figura A.6: Estructura optimizada y distancias de enlace del IBEI en su estado fundamental obtenidos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p), (C=0, M=1)

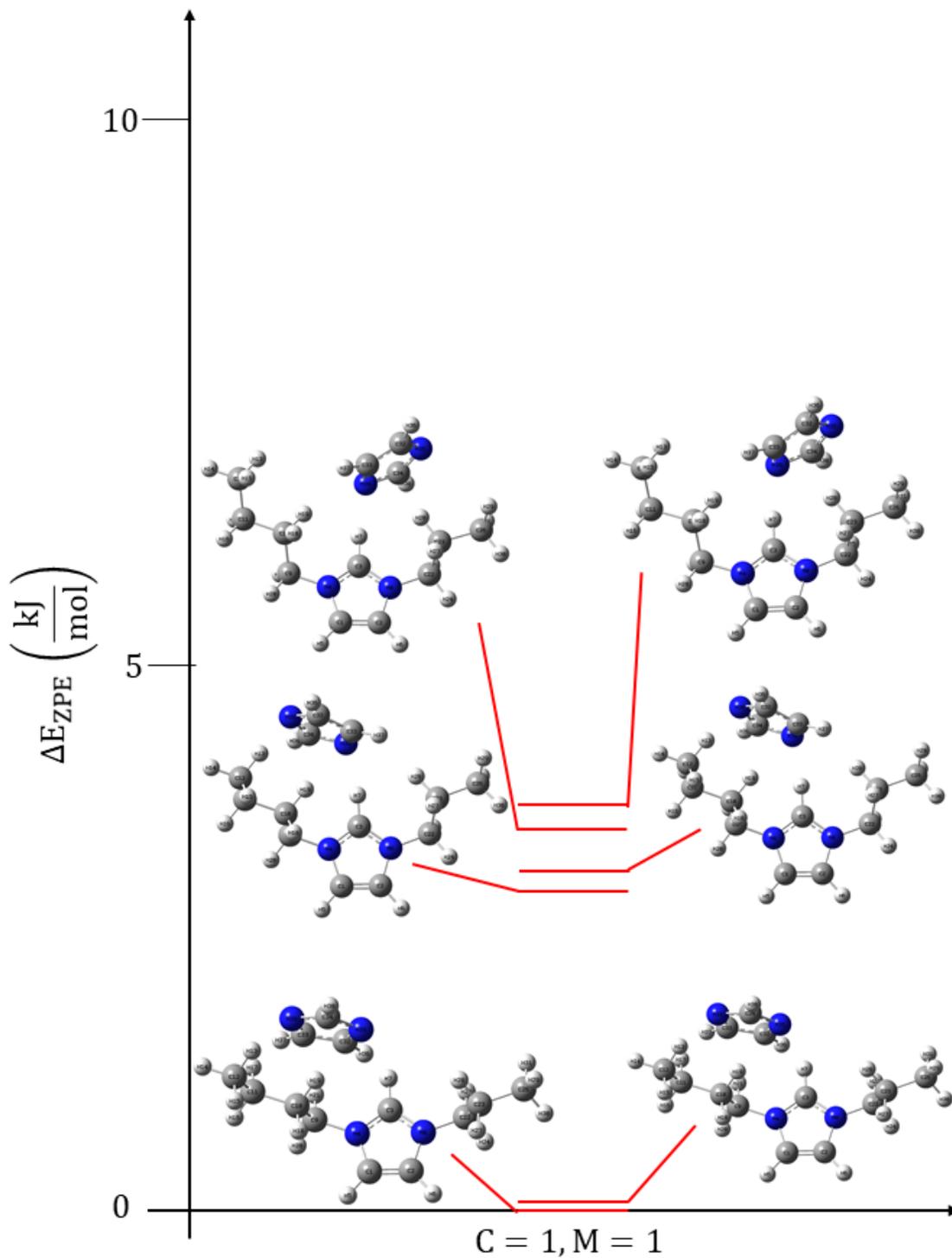


Figura A.7: Estructura optimizada y distancias de enlace del IBPI en su estado fundamental obtenidos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p), (C=0, M=1)

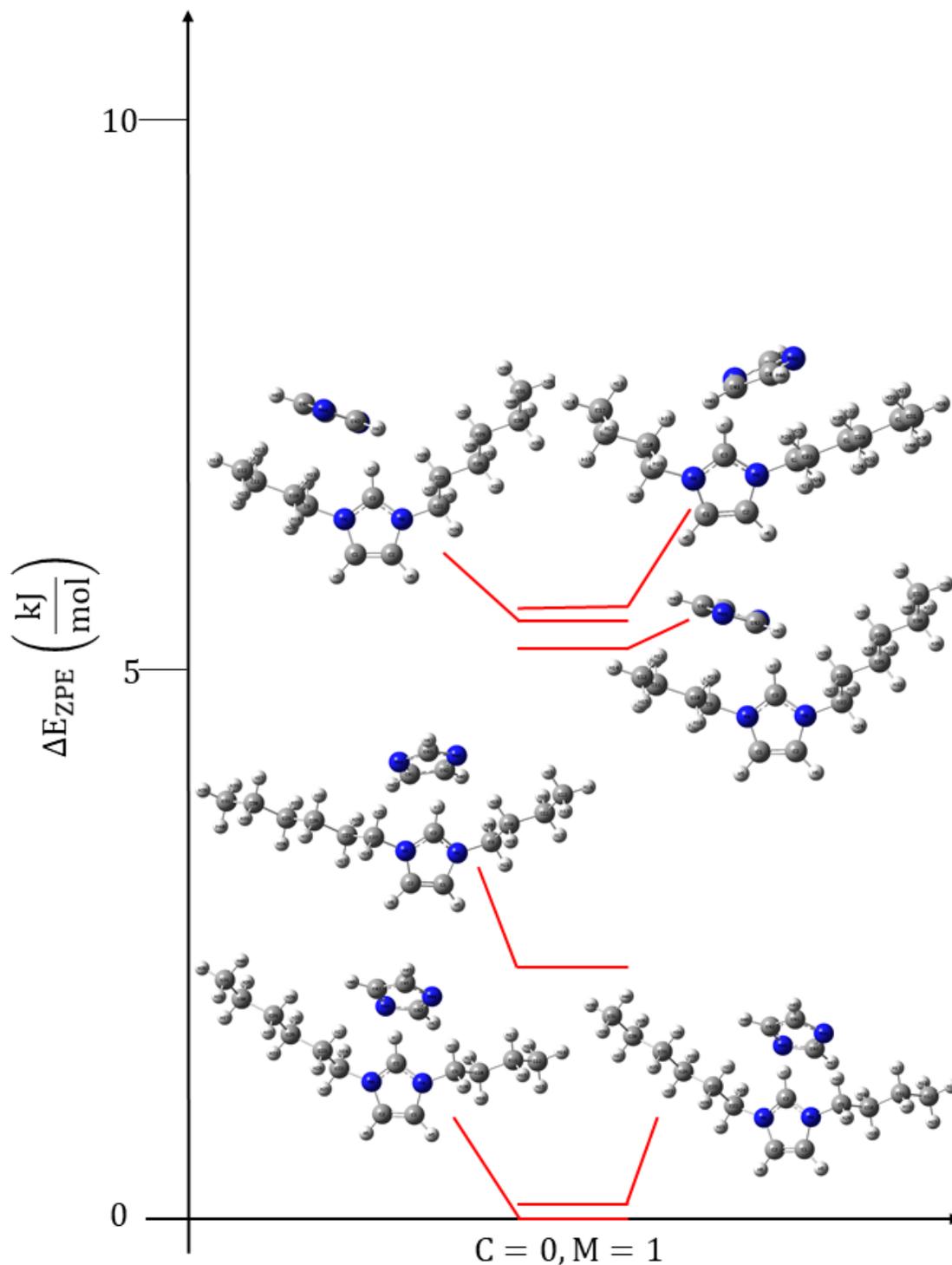


Figura A.8: Estructura optimizada y distancias de enlace del IBHI en su estado fundamental obtenidos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p), (C=0, M=1)

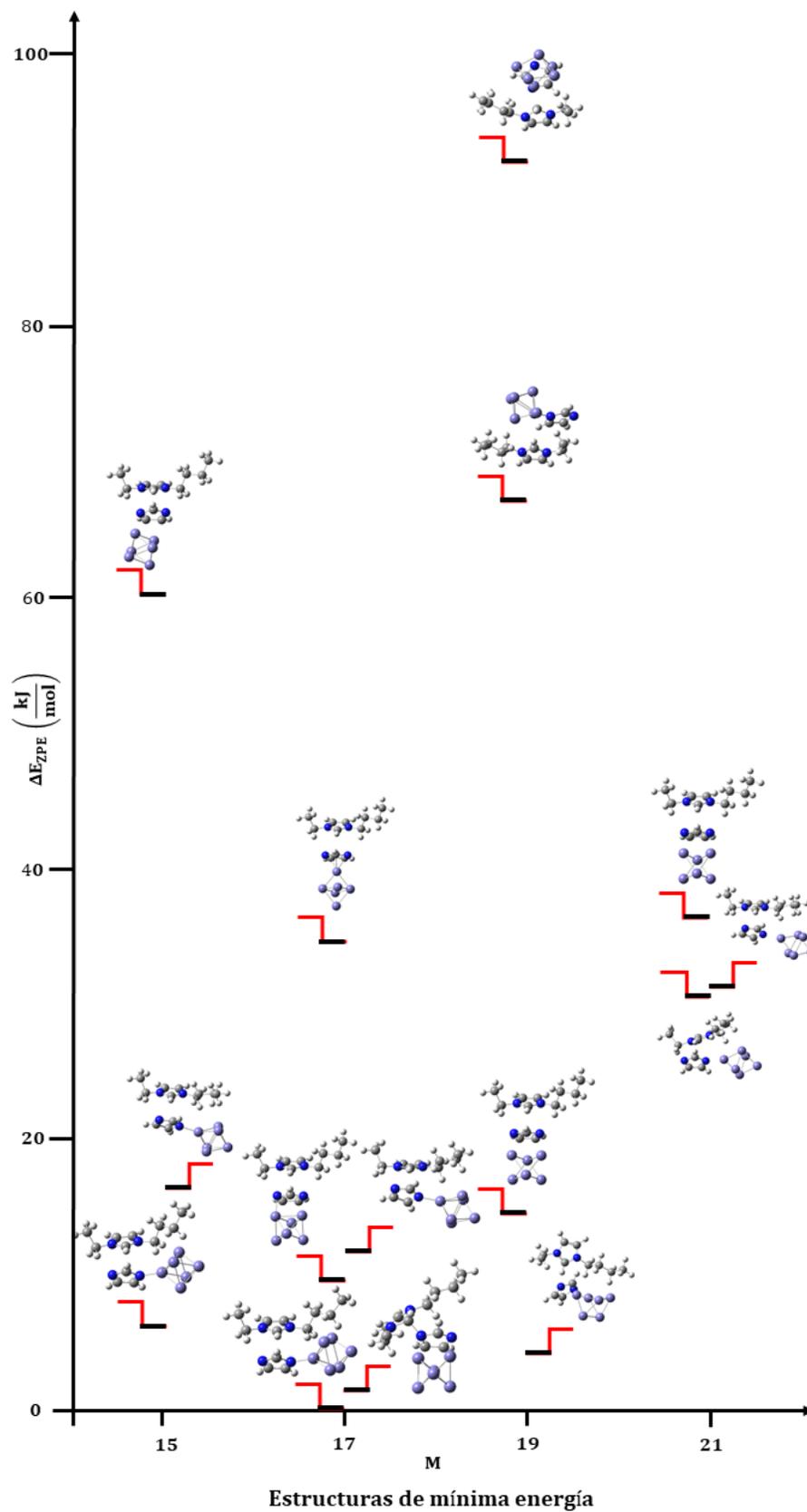


Figura A.9: Estructuras de mínima energía para el sistema IBEI –  $\text{Fe}_6$ , obtenidos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p). Estructuras dispuestas en función de sus energías relativas crecientes corregidas por ZPE, para diferentes multiplicidades.

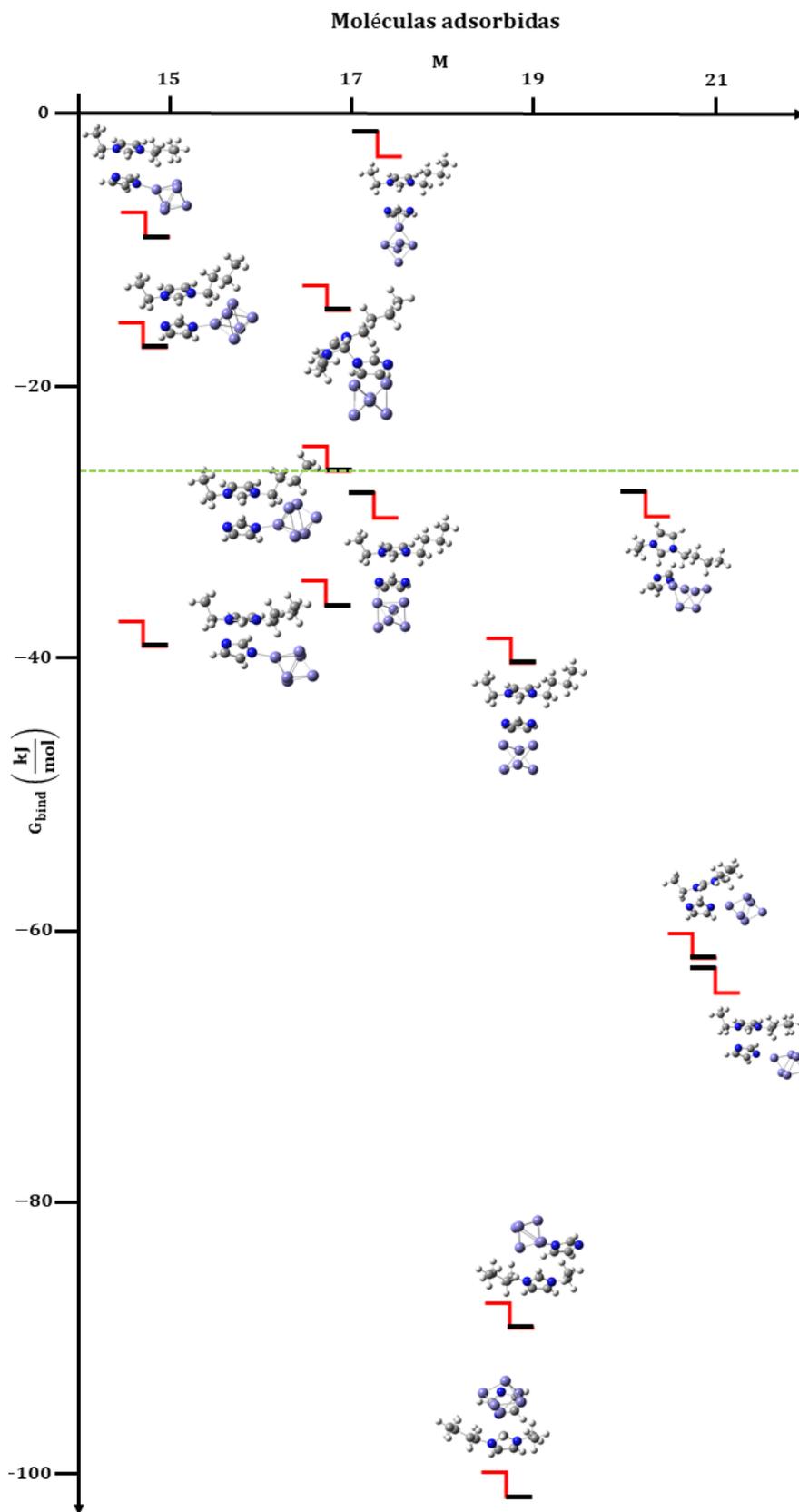


Figura A.10: Estructuras cercanas en energía de adsorción de Gibbs para el sistema IBEI –  $\text{Fe}_6$ , obtenidos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p).

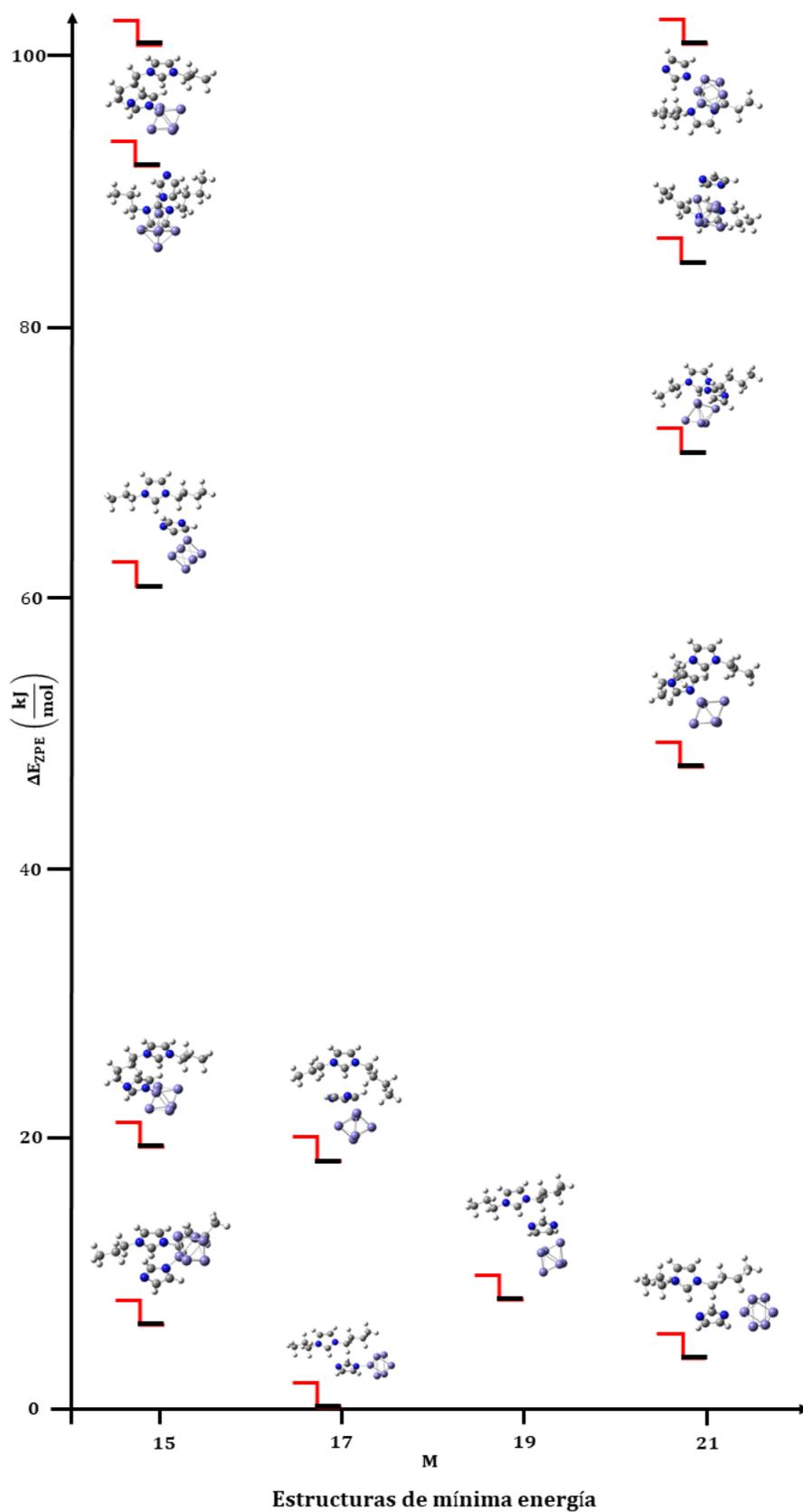


Figura A.11: Estructuras de mínima energía para el sistema IBPI – Fe<sub>6</sub>, obtenidos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p). Estructuras dispuestas en función de sus energías relativas crecientes corregidas por ZPE, para diferentes multiplicidades.

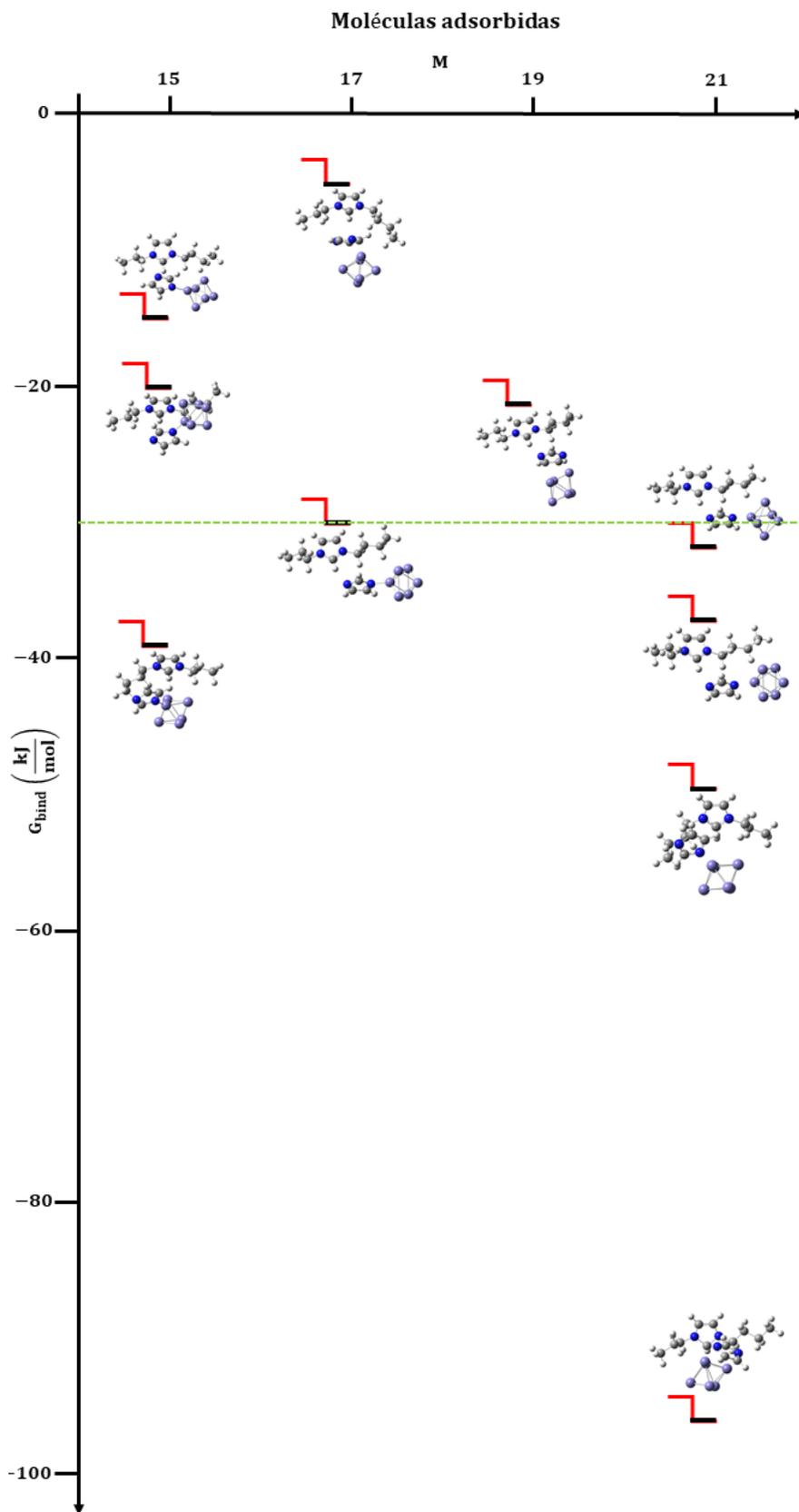


Figura A.12: Estructuras cercanas en energía de adsorción de Gibbs para el sistema IBPI – Fe<sub>6</sub>, obtenidos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p).

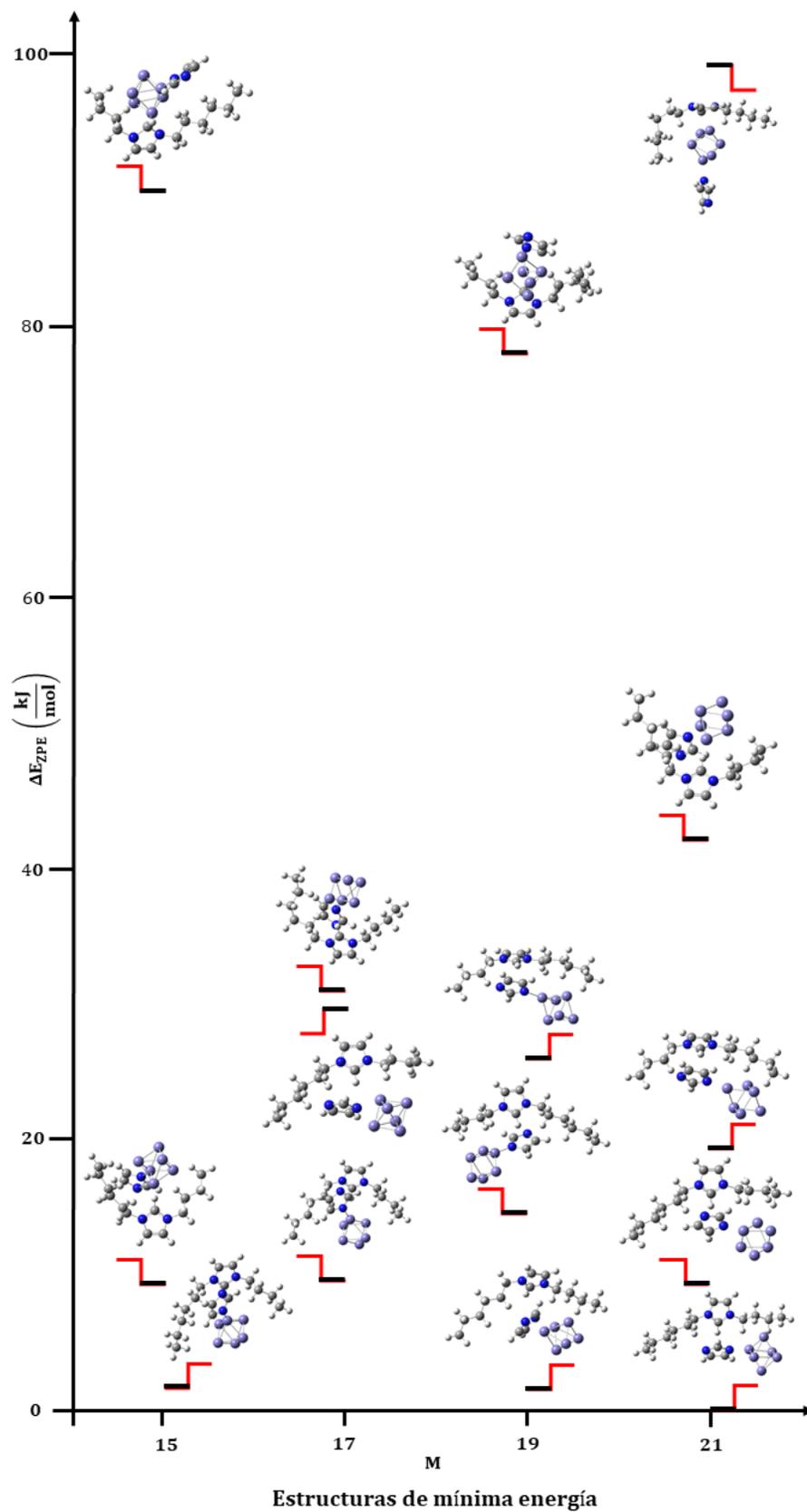


Figura A.13: Estructuras de mínima energía para el sistema IBHI – Fe<sub>6</sub>, obtenidos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p). Estructuras dispuestas en función de sus energías relativas crecientes corregidas por ZPE, para diferentes multiplicidades.

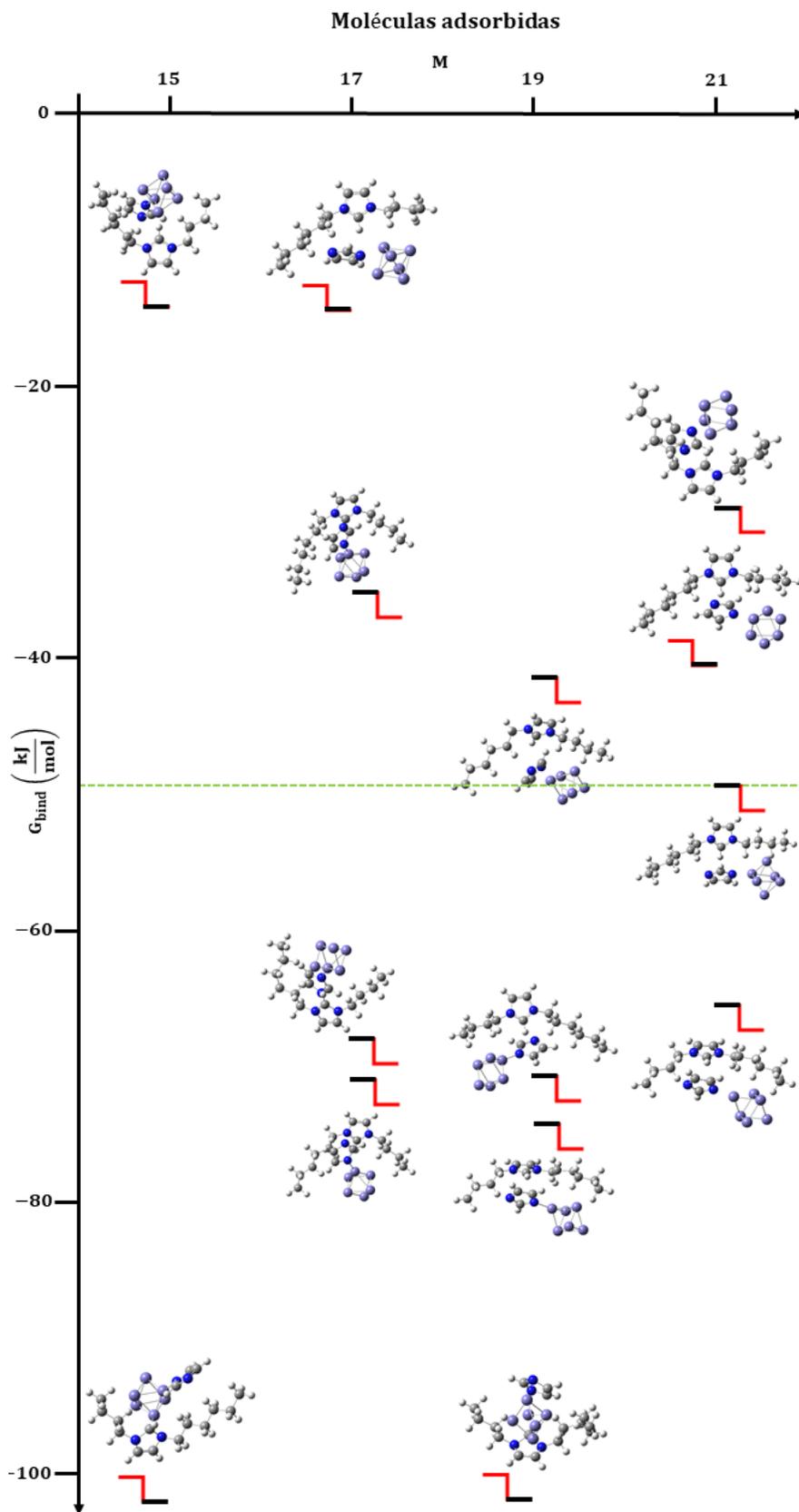


Figura A.14: Estructuras cercanas en energía de adsorción de Gibbs para el sistema IBHI – Fe<sub>6</sub>, obtenidos a nivel de teoría BPW91-D2/PCM/6-311++G(2d,2p).

# Apéndice B

## Fundamentos teóricos complementarios

### B.1. Corrección de dispersión empírica tipo D2

Las interacciones de dispersión de London juegan un papel muy importantes en la descripción de modelos físicos y químicos. Las interacciones de dispersión se pueden definir empíricamente como la parte atractiva del potencial de interacción de tipo Van der Waals en átomos o moléculas que no están directamente enlazados unas de las otras.

Grimme [64, 65] ha propuesto diversas correcciones basadas en el remplazo de una parte de los efectos de correlación no locales, de largo y mediado alcance por un funcional conveniente corregido por gradiente, de esta manera, describir de una manera óptima las interacciones químicas de largo alcance. En el caso del presente trabajo se consideró la corrección empírica denominada D2.

Se considera una corrección semi-empírica ya que fue ajustada a manera de describir interacciones como puentes de hidrógeno en complejos metálicos, dímeros de gases nobles, interacciones de carácter no covalente entre moléculas orgánicas, entre otros.

A continuación, se muestran las ecuaciones para un método DFT corregido mediante el término de corrección empírico de tipo D2. Es importante mencionar que la aproximación se enmarca en dentro de la teoría de los funcionales de la densidad de Kohn-Sham (KS-DFT) y se basa en la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) introducida por Becke. La energía total está dada por

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad (\text{B.1})$$

donde  $E_{KS-DFT}$  es la energía de Kohn-Sham autoconsistente obtenida por el funcional elegido y el término  $E_{disp}$  es la corrección por dispersión empírica dada por la siguiente expresión

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (\text{B.2})$$

donde,  $N_{at}$  es el número de átomos en el sistema,  $C_6^{ij}$  denota el coeficiente de dispersión para el par de átomos  $ij$ ,  $s_6$  es un factor de escalamiento global que sólo depende del funcional utilizado y  $R_{ij}$  es la distancia interatómica.

Para evadir singularidades en distancias pequeñas  $R$ , una función de amortiguamiento debe ser utilizada la cual está dada por

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r-1)}} \quad (\text{B.3})$$

donde  $R_r$  es la suma de los radios atómicos de van der Waals.

Además el término  $C_6^{ij}$  se obtuvo de una prueba cuidadosa de sistemas que contienen elementos hasta el xenón y grandes hidrocarburos con muchos átomos de hidrógeno, el cual mostró una media geométrica de la siguiente forma

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad (\text{B.4})$$

dando excelentes resultados.

## B.2. Modelo del medio continuo polarizable

Los efectos de solvatación son importantes en orden de obtener una descripción más completa de un sistema químico de interés por lo que se necesita un modelo para la interacción entre las moléculas del soluto y el solvente. Hay dos tipos de metodologías que se pueden utilizar para modelar lo antes descrito, la primera consta en incluir de manera directa los efectos del solvente, los modelos de solvatación explícita, mientras que el segundo enfoque corresponde a la incorporación de los efectos del solvente de manera implícita mediante un modelo de medio continuo polarizable (PCM). Este método es capaz de acoplar la descripción mediante la incorporación de manera correcta los efectos de solvatación, lo cual se logra mediante el uso de un Hamiltoniano efectivo

$$H^{eff}(r_M) = H^M(r_M) + V^{int}(r_M), \quad (\text{B.5})$$

donde  $r_M$  son las coordenadas del soluto, por lo se observa que la ecuación anterior está libre de las coordenadas del solvente lo cual reduce considerablemente el problema al de modelar la interacción correctamente.

En su formulación original el modelo PCM considera al solvente como un medio uniforme polarizable con una constante dieléctrica  $\epsilon$  y al soluto como una distribución  $\rho_M$  embebida en el solvente [66, 101].

Es de recalcar que la distribución de carga del soluto  $\rho_M$  induce una polarización en el medio del solvente, dicha polarización a su vez interacciona con la carga de la molécula lo cual implica un proceso de estabilización electrostática.

# Bibliografía

1. Rodríguez-Gómez, F. J. *y col.* Mycophenolic acid as a corrosion inhibitor of carbon steel in 3% wt. NaCl solution. An experimental and theoretical study. *Journal of Molecular Structure* **1183**, 168-181. ISSN: 0022-2860. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002228601831456X> (2019).
2. Espinoza-Vázquez, A. *y col.* Fluconazole and fragments as corrosion inhibitors of API 5L X52 steel immersed in 1M HCl. *Corrosion Science* **174**, 108853. ISSN: 0010-938X. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X19312363> (2020).
3. Vázquez, A. E. *y col.* Corrosion inhibition assessment on API 5L X70 steel by preussomerin G immersed in saline and saline acetic. *Journal of Adhesion Science and Technology* **0**, 1-27. eprint: <https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1826828>. <https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1826828> (2020).
4. Espinoza Vázquez, A. *y col.* (-) – Epicatechin gallate as a corrosion inhibitor for bronze in a saline medium and theoretical study. *Journal of Molecular Structure* **1227**, 129416. ISSN: 0022-2860. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286020317312> (2021).
5. Verma, C., Ebenso, E. E. y Quraishi, M. Ionic liquids as green and sustainable corrosion inhibitors for metals and alloys: An overview. *Journal of Molecular Liquids* **233**, 403-414. ISSN: 0167-7322. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732217302003> (2017).

6. Isecke, B., Schütze, M. y Strehblow, H.-H. en *Springer Handbook of Metrology and Testing* (eds. Czichos, H., Saito, T. y Smith, L.) 667-741 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011). ISBN: 978-3-642-16641-9. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-16641-9\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-642-16641-9_12).
7. Panchenko, Y. M. y Marshakov, A. Long-term prediction of metal corrosion losses in atmosphere using a power-linear function. *Corrosion Science* **109**, 217-229. ISSN: 0010-938X. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X1630141X> (2016).
8. Fattah-alhosseini, A. y Noori, M. Corrosion inhibition of SAE 1018 carbon steel in H<sub>2</sub>S and HCl solutions by lemon verbena leaves extract. *Measurement* **94**, 787-793. ISSN: 0263-2241. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263224116305346> (2016).
9. Zarras, P. y Stenger-Smith, J. en *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection* (ed. Makhlof, A. S. H.) 3-28 (Woodhead Publishing, 2014). ISBN: 978-0-85709-680-7. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857096807500012>.
10. Sastri, V. S. *Green corrosion inhibitors: theory and practice* (John Wiley & Sons, 2012).
11. Obot, I., Macdonald, D. y Gasem, Z. Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview. *Corrosion Science* **99**, 1-30. ISSN: 0010-938X. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X15000487> (2015).
12. Abdallah, M., Al-Tass, H., AL Jahdaly, B. y Fouda, A. Inhibition properties and adsorption behavior of 5-arylazothiazole derivatives on 1018 carbon steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Journal of Molecular Liquids* **216**, 590-597. ISSN: 0167-7322. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732215311648> (2016).

13. Segneanu, A. E., Sfirloaga, P., Balcu, I., Vlatanescu, N. y Grozescu, I. en *Environmental and Industrial Corrosion* (eds. Salas, B. V. y Schorr, M.) cap. 6 (IntechOpen, Rijeka, 2012). <https://doi.org/10.5772/52985>.
14. Leal, D. A., Riegel-Vidotti, I. C., Ferreira, M. G. S. y Marino, C. E. B. Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection. *Corrosion Science* **130**, 56-63. ISSN: 0010-938X. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X17306583> (2018).
15. Bastos, A., Simões, A., González, S., González-García, Y. y Souto, R. Application of the scanning electrochemical microscope to the examination of organic coatings on metallic substrates. *Progress in Organic Coatings* **53**, 177-182. ISSN: 0300-9440. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030094400500072X> (2005).
16. Juchniewicz, R., Jankowski, J. y Darowicki, K. en *Materials Science and Technology* (American Cancer Society, 2013). ISBN: 9783527603978. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527603978.mst0401>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527603978.mst0401>.
17. Ahmad, Z. en *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control* (ed. Ahmad, Z.) 352-381 (Butterworth-Heinemann, Oxford, 2006). ISBN: 978-0-7506-5924-6. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780750659246500076>.
18. Saha, S. K., Dutta, A., Ghosh, P., Sukul, D. y Banerjee, P. Adsorption and corrosion inhibition effect of Schiff base molecules on the mild steel surface in 1 M HCl medium: a combined experimental and theoretical approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 5679-5690. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CP05614K> (8 2015).
19. Fouda, A., Ismail, M., EL-ewady, G. y Abousalem, A. Evaluation of 4-amidinophenyl-2,2-bithiophene and its aza-analogue as novel corrosion inhibitors for CS in acidic media: Experimental and theoretical study. *Journal of Molecular Liquids* **240**,

- 372-388. ISSN: 0167-7322. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016773221730853X> (2017).
20. Verma, C., Quraishi, M. y Singh, A. A thermodynamical, electrochemical, theoretical and surface investigation of diheteroaryl thioethers as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **58**, 127-140. ISSN: 1876-1070. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107015002904> (2016).
21. Singh, M. S. y Chowdhury, S. Recent developments in solvent-free multicomponent reactions: a perfect synergy for eco-compatible organic synthesis. *RSC Adv.* **2**, 4547-4592. <http://dx.doi.org/10.1039/C2RA01056A> (11 2012).
22. Cioc, R. C., Ruijter, E. y Orru, R. V. A. Multicomponent reactions: advanced tools for sustainable organic synthesis. *Green Chem.* **16**, 2958-2975. <http://dx.doi.org/10.1039/C4GC00013G> (6 2014).
23. Goossens, K., Lava, K., Bielawski, C. W. y Binnemans, K. Ionic Liquid Crystals: Versatile Materials. *Chemical Reviews* **116**. PMID: 27088310, 4643-4807. eprint: <https://doi.org/10.1021/cr400334b>. <https://doi.org/10.1021/cr400334b> (2016).
24. Dewilde, S., Dehaen, W. y Binnemans, K. Ionic liquids as solvents for PP-TA oligomers. *Green Chem.* **18**, 1639-1652. <http://dx.doi.org/10.1039/C5GC02185E> (6 2016).
25. Sliem, M. H., Radwan, A. B., Mohamed, F. S., Alnuaimi, N. A. y Abdullah, A. M. An efficient green ionic liquid for the corrosion inhibition of reinforcement steel in neutral and alkaline highly saline simulated concrete pore solutions. *Scientific Reports* **10**, 14565. ISSN: 2045-2322. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71222-4> (2020).
26. Likhanova, N. V. *y col.* The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment. *Corrosion Science* **52**, 2088-2097. ISSN: 0010-938X. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X10000892> (2010).

27. Yousefi, A., Javadian, S., Dalir, N., Kakemam, J. y Akbari, J. Imidazolium-based ionic liquids as modulators of corrosion inhibition of SDS on mild steel in hydrochloric acid solutions: experimental and theoretical studies. *RSC Adv.* **5**, 11697-11713. <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA10995C> (16 2015).
28. Ullah, S., Bustam, M. A., Shariff, A. M., Gonfa, G. e Izzat, K. Experimental and quantum study of corrosion of A36 mild steel towards 1-butyl-3-methylimidazolium tetrachloroferrate ionic liquid. *Applied Surface Science* **365**, 76-83. ISSN: 0169-4332. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433215032377> (2016).
29. Cao, S., Liu, D., Ding, H., Lu, H. y Gui, J. Towards understanding corrosion inhibition of sulfonate/carboxylate functionalized ionic liquids: An experimental and theoretical study. *Journal of Colloid and Interface Science* **579**, 315-329. ISSN: 0021-9797. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979720304598> (2020).
30. Verma, C., Alrefae, S. H., Quraishi, M., Ebenso, E. E. y Hussain, C. M. Recent developments in sustainable corrosion inhibition using ionic liquids: A review. *Journal of Molecular Liquids* **321**, 114484. ISSN: 0167-7322. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732220361201> (2021).
31. Corrales Luna, M. *y col.* Study of corrosion behavior of API 5L X52 steel in sulfuric acid in the presence of ionic liquid 1-ethyl 3-methylimidazolium thiocyanate as corrosion inhibitor. *Journal of Molecular Liquids* **289**, 111106. ISSN: 0167-7322. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732218302770> (2019).
32. Bhaskaran, Pancharatna, P. D., Lata, S. y Singh, G. Imidazolium based ionic liquid as an efficient and green corrosion constraint for mild steel at acidic pH levels. *Journal of Molecular Liquids* **278**, 467-476. ISSN: 0167-7322. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732218332793> (2019).
33. Ouakki, M. *y col.* Electrochemical, thermodynamic and theoretical studies of some imidazole derivatives compounds as acid corrosion inhibitors for mild steel.

- Journal of Molecular Liquids* **319**, 114063. ISSN: 0167-7322. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732220331391> (2020).
34. Kamali Ardakani, E., Kowsari, E. y Ehsani, A. Imidazolium-derived polymeric ionic liquid as a green inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl: Experimental and computational study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **586**, 124195. ISSN: 0927-7757. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775719311884> (2020).
35. Seel, M. Atomic clusters and cluster models in solid state physics. *International Journal of Quantum Chemistry* **34**, 265-274. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.560340831>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.560340831> (1988).
36. Arshadi, M., Lashgari, M. y Parsafar, G. Cluster approach to corrosion inhibition problems: interaction studies. *Materials Chemistry and Physics* **86**, 311-314. ISSN: 0254-0584. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058404001737> (2004).
37. Mousavi, M., Mohammadalizadeh, M. y Khosravan, A. Theoretical investigation of corrosion inhibition effect of imidazole and its derivatives on mild steel using cluster model. *Corrosion Science* **53**, 3086-3091. ISSN: 0010-938X. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X11002563> (2011).
38. Cáceres, L., Vargas, T. y Herrera, L. Influence of pitting and iron oxide formation during corrosion of carbon steel in unbuffered NaCl solutions. *Corrosion Science* **51**, 971-978. ISSN: 0010-938X. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X09000845> (2009).
39. Levine, I., Rodríguez, A., Pascual, A. y Román, J. *Química Cuántica* ISBN: 9788420530963. <https://books.google.com.mx/books?id=jAgT7h4-7nsC> (Pearson Educación, 2001).
40. Liehr, A. D. On the use of the Born-Oppenheimer approximation in molecular problems. *Annals of Physics* **1**, 221-232. ISSN: 0003-4916. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000349165790009X> (1957).

41. Truhlar, D. G. en *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)* (ed. Meyers, R. A.) Third Edition, 9-17 (Academic Press, New York, 2003). ISBN: 978-0-12-227410-7. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0122274105006062>.
42. Strinati, G. en *Encyclopedia of Condensed Matter Physics* (eds. Bassani, F., Liedl, G. L. y Wyder, P.) 311-318 (Elsevier, Oxford, 2005). ISBN: 978-0-12-369401-0. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0123694019004435>.
43. Blinder, S. en *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry* (eds. Blinder, S. y House, J.) 1-30 (Elsevier, 2019). ISBN: 978-0-12-813651-5. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128136515000012>.
44. Hohenberg, P. y Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864-B871. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864> (3B nov. de 1964).
45. Kohn, W. y Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133-A1138. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133> (4A nov. de 1965).
46. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **38**, 3098-3100. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098> (6 1988).
47. Perdew, J. P., Parr, R. G., Levy, M. y Balduz, J. L. Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691-1694. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.1691> (23 dic. de 1982).
48. Chermette, H. Chemical reactivity indexes in density functional theory. *Journal of Computational Chemistry* **20**, 129-154. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/%28SICI%291096-987X%2819990115%2920%3A1%3C129%3A%3AAID-JCC13%3E3.0.CO%3B2-A>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%5C%28SICI%5C%291096-987X%5C%2819990115%5C%2920%5C%3A1%5C%3C129%5C%3A%5C%3AAID-JCC13%5C%3E3.0.CO%5C%3B2-A> (1999).

49. Gázquez, J. Perspectives on the Density Functional Theory of Chemical Reactivity. en. *Journal of the Mexican Chemical Society* **52**, 3-10. ISSN: 1870-249X. [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1870-249X2008000100002&nrm=iso](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-249X2008000100002&nrm=iso) (mar. de 2008).
50. Yang, W., Zhang, Y. y Ayers, P. W. Degenerate Ground States and a Fractional Number of Electrons in Density and Reduced Density Matrix Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5172-5175. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.5172> (22 mayo de 2000).
51. Ayers, P. W. The dependence on and continuity of the energy and other molecular properties with respect to the number of electrons. *Journal of Mathematical Chemistry* **43**, 285-303. ISSN: 1572-8897. <https://doi.org/10.1007/s10910-006-9195-5> (ene. de 2008).
52. Parr, R. G., Szentpály, L. v. y Liu, S. Electrophilicity Index. *Journal of the American Chemical Society* **121**, 1922-1924. eprint: <https://doi.org/10.1021/ja983494x>. <https://doi.org/10.1021/ja983494x> (1999).
53. Datta, D. On Pearson's HSAB principle. *Inorganic Chemistry* **31**, 2797-2800. eprint: <https://doi.org/10.1021/ic00039a025>. <https://doi.org/10.1021/ic00039a025> (1992).
54. Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society* **85**, 3533-3539. eprint: <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>. <https://doi.org/10.1021/ja00905a001> (1963).
55. Gázquez, J. L. The Hard and Soft Acids and Bases Principle. *The Journal of Physical Chemistry A* **101**, 4657-4659. eprint: <https://doi.org/10.1021/jp970643+>. <https://doi.org/10.1021/jp970643+> (1997).
56. Ayers, P. W. An elementary derivation of the hard/soft-acid/base principle. *The Journal of Chemical Physics* **122**, 141102. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1897374>. <https://doi.org/10.1063/1.1897374> (2005).

57. Parr, R. G. y Chattaraj, P. K. Principle of maximum hardness. *Journal of the American Chemical Society* **113**, 1854-1855. eprint: <https://doi.org/10.1021/ja00005a072>. <https://doi.org/10.1021/ja00005a072> (1991).
58. Perdew, J. P. y Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **45**, 13244-13249. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13244> (23 jun. de 1992).
59. Castro, M. The role of the Jahn–Teller distortions on the structural, binding, and magnetic properties of small Fen clusters, n7. *International Journal of Quantum Chemistry* **64**, 223-230. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/%28SICI%291097-461X%281997%2964%3A2%3C223%3A%3AAID-QUA9%3E3.O.CO%3B2-Y>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%5C%28SICI%5C%291097-461X%5C%281997%5C%2964%5C%3A2%5C%3C223%5C%3A%5C%3AAID-QUA9%5C%3E3.O.CO%5C%3B2-Y> (1997).
60. Gutsev, G. L. y Bauschlicher, C. W. Electron Affinities, Ionization Energies, and Fragmentation Energies of Fen Clusters (n = 26): A Density Functional Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry A* **107**, 7013-7023. eprint: <https://doi.org/10.1021/jp030288p>. <https://doi.org/10.1021/jp030288p> (2003).
61. Valencia, I., Guevara-García, A. y Castro, M. Bonding and Magnetism of Fe<sub>6</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub>, m = 1, 2. *The Journal of Physical Chemistry A* **113**. PMID: 19422210, 6222-6238. eprint: <https://doi.org/10.1021/jp811065w>. <https://doi.org/10.1021/jp811065w> (2009).
62. Castro, M. y Mareca, P. Theoretical Study of Neutral and Charged Fe<sub>7</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub>, m = 1, 2 Rice-Ball Clusters. *The Journal of Physical Chemistry A* **118**. PMID: 24984186, 5548-5558. eprint: <https://doi.org/10.1021/jp504561j>. <https://doi.org/10.1021/jp504561j> (2014).
63. Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R. y Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of*

- Chemical Physics* **72**, 650-654. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.438955>.  
<https://doi.org/10.1063/1.438955> (1980).
64. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry* **27**, 1787-1799. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jcc.20495>.  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.20495> (2006).
65. Grimme, S. Density functional theory with London dispersion corrections. *WI-REs Computational Molecular Science* **1**, 211-228. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/wcms.30>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.30> (2011).
66. Miertuš, S., Scrocco, E. y Tomasi, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics* **55**, 117-129. ISSN: 0301-0104. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301010481850902> (1981).
67. Frisch, M. J. y col. *Gaussian 09 Revision D.01* Gaussian Inc. Wallingford CT. 2015.
68. Dennington, R., Keith, T. A. y Millam, J. M. *GaussView Version 6* Semichem Inc. Shawnee Mission KS. 2019.
69. Holbrey, J. D., Reichert, W. M. y Rogers, R. D. Crystal structures of imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide 'ionic liquid' salts: the first organic salt with a cis-TFSI anion conformation. *Dalton Trans.*, 2267-2271. <http://dx.doi.org/10.1039/B405901H> (15 2004).
70. Yang, H., Liu, Y., Ning, H., Lei, J. y Hu, G. Synthesis, structure and properties of imidazolium-based energetic ionic liquids. *RSC Adv.* **7**, 33231-33240. <http://dx.doi.org/10.1039/C7RA05601J> (53 2017).
71. Damas, G. B., Dias, A. B. A. y Costa, L. T. A Quantum Chemistry Study for Ionic Liquids Applied to Gas Capture and Separation. *The Journal of Physical*

- Chemistry B* **118**. PMID: 24988534, 9046-9064. eprint: <https://doi.org/10.1021/jp503293j>. <https://doi.org/10.1021/jp503293j> (2014).
72. Cox, D. M., Trevor, D. J., Whetten, R. L., Rohlfing, E. A. y Kaldor, A. Magnetic behavior of free-iron and iron oxide clusters. *Phys. Rev. B* **32**, 7290-7298. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.32.7290> (11 dic. de 1985).
73. Zhuo, L.-G., Liao, W. y Yu, Z.-X. A Frontier Molecular Orbital Theory Approach to Understanding the Mayr Equation and to Quantifying Nucleophilicity and Electrophilicity by Using HOMO and LUMO Energies. *Asian Journal of Organic Chemistry* **1**, 336-345. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ajoc.201200103>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ajoc.201200103> (2012).
74. Zarrouk, A. *y col.* A theoretical study on the inhibition efficiencies of some quinoxalines as corrosion inhibitors of copper in nitric acid. *Journal of Saudi Chemical Society* **18**, 450-455. ISSN: 1319-6103. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319610311001724> (2014).
75. Parr, R. G. y Pearson, R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society* **105**, 7512-7516. eprint: <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>. <https://doi.org/10.1021/ja00364a005> (1983).
76. Pearson, R. G. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorganic Chemistry* **27**, 734-740. eprint: <https://doi.org/10.1021/ic00277a030>. <https://doi.org/10.1021/ic00277a030> (1988).
77. Guo, L. *y col.* Theoretical evaluation of the corrosion inhibition performance of 1,3-thiazole and its amino derivatives. *Arabian Journal of Chemistry* **10**, 121-130. ISSN: 1878-5352. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535215000234> (2017).
78. Sastri, V. S. y Perumareddi, J. R. Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion Inhibitors. *Corrosion* **53**, 617-622. ISSN: 0010-9312. <https://doi.org/10.5006/1.3290294> (ago. de 1997).

79. Qiang, Y. *y col.* Experimental and theoretical studies of four allyl imidazolium-based ionic liquids as green inhibitors for copper corrosion in sulfuric acid. *Corrosion Science* **119**, 68-78. ISSN: 0010-938X. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X16314366> (2017).
80. Belghiti, M. *y col.* Computational simulation and statistical analysis on the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular structure of some hydrazine derivatives in phosphoric acid on mild steel surface. *Applied Surface Science* **491**, 707-722. ISSN: 0169-4332. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433219311171> (2019).
81. Obi-Egbedi, N., Obot, I. y El-Khaiary, M. I. Quantum chemical investigation and statistical analysis of the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular structure of xanthene and its derivatives on mild steel in sulphuric acid. *Journal of Molecular Structure* **1002**, 86-96. ISSN: 0022-2860. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286011005382> (2011).
82. Yesudass, S. *y col.* Experimental and theoretical studies on some selected ionic liquids with different cations/anions as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **64**, 252-268. ISSN: 1876-1070. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107016300530> (2016).
83. El-Hajjaji, F. *y col.* Electrochemical and theoretical insights on the adsorption and corrosion inhibition of novel pyridinium-derived ionic liquids for mild steel in 1 M HCl. *Journal of Molecular Liquids* **314**, 113737. ISSN: 0167-7322. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732220331160> (2020).
84. Lukovits, I., Kálmán, E. y Zucchi, F. Corrosion Inhibitors—Correlation between Electronic Structure and Efficiency. *Corrosion* **57**, 3-8. ISSN: 0010-9312. <https://doi.org/10.5006/1.3290328> (ene. de 2001).
85. Ségaud, N. *y col.* Iron Coordination Chemistry with New Ligands Containing Triazole and Pyridine Moieties. Comparison of the Coordination Ability of the N-Donors. *Inorganic Chemistry* **52**. PMID: 23301704, 691-700. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01160>

- [//doi.org/10.1021/ic301834x](https://doi.org/10.1021/ic301834x). <https://doi.org/10.1021/ic301834x> (2013).
86. Khaled, K. Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids – A combined experimental and theoretical study. *Corrosion Science* **52**, 3225-3234. ISSN: 0010-938X. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X10002842> (2010).
87. Ebenso, E. E., Isabirye, D. A. y Eddy, N. O. Adsorption and Quantum Chemical Studies on the Inhibition Potentials of Some Thiosemicarbazides for the Corrosion of Mild Steel in Acidic Medium. *International Journal of Molecular Sciences* **11**, 2473-2498. ISSN: 1422-0067. <https://www.mdpi.com/1422-0067/11/6/2473> (2010).
88. Aslam, R., Mobin, M., Huda, Obot, I. B. y Alamri, A. H. Ionic liquids derived from -amino acid ester salts as potent green corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl. *Journal of Molecular Liquids* **318**, 113982. ISSN: 0167-7322. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732220329883> (2020).
89. Espinoza-Vázquez, A. y col. Adsorption and corrosion inhibition behaviour of new theophylline&#x2013;triazole-based derivatives for steel in acidic medium. *Royal Society Open Science* **6**, 181738. eprint: <https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rsos.181738>. <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsos.181738> (2019).
90. Lebrini, M. y col. Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles: Electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies. *Applied Surface Science* **253**, 9267-9276. ISSN: 0169-4332. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433207007507> (2007).
91. Gece, G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion Science* **50**, 2981-2992. ISSN: 0010-938X. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X0800365X> (2008).

92. Tomasi, J., Mennucci, B. y Cammi, R. en *Molecular Electrostatic Potentials* (eds. Murray, J. S. y Sen, K.) 1-103 (Elsevier, 1996). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1380732396800410>.
93. Luque, F. J., López, J. M. y Orozco, M. en *Theoretical Chemistry Accounts: New Century Issue* (eds. Cramer, C. J. y Truhlar, D. G.) 343-345 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001). ISBN: 978-3-662-10421-7. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-10421-7\\_56](https://doi.org/10.1007/978-3-662-10421-7_56).
94. Scrocco, E. y Tomasi, J. en (ed. Löwdin, P.-O.) 115-193 (Academic Press, 1978). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065327608602361>.
95. Mishra, P. y Kumar, A. en *Molecular Electrostatic Potentials* (eds. Murray, J. S. y Sen, K.) 257-296 (Elsevier, 1996). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138073239680046X>.
96. Nishida, Y., Kino, K. y Kida, S. Crystal structures of low- and high-spin iron(III) complexes with quadridentate Schiff bases. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1157-1161. <http://dx.doi.org/10.1039/DT9870001157> (5 1987).
97. Erkey, C. en *Supercritical Fluids and Organometallic Compounds* (ed. Erkey, C.) 41-77 (Elsevier, 2011). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080453293000044>.
98. Lavrenko, V. A., Podchernyaeva, I. A., Shchur, D. V., Zolotarenko, A. D. y Zolotarenko, A. D. Features of Physical and Chemical Adsorption During Interaction of Polycrystalline and Nanocrystalline Materials with Gases. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **56**, 504-511. ISSN: 1573-9066. <https://doi.org/10.1007/s11106-018-9922-z> (2018).
99. Yu, L. J. *y col.* Effect of alkyl chain length on inhibition performance of imidazoline derivatives investigated by molecular dynamics simulation. *Materials and Corrosion* **64**, 225-230. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/maco.201106141>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/maco.201106141> (2013).

100. Kamalakannan, S., Prakash, M., Al-Mogren, M. M., Chambaud, G. y Hochlaf, M. Alkyl Methyl Imidazolium-Based Ionic Liquids at the Au(111) Surface: Anions and Alkyl Chain Cations Induced Interfacial Effects. *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, 15087-15098. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03242>. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03242> (2019).
101. Miertuš, S., Scrocco, E. y Tomasi, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics* **55**, 117-129. ISSN: 0301-0104. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301010481850902> (1981).