

00582



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

**Estudio Teórico de Moléculas Inhibidoras de Corrosión y de su
Interacción con Átomos de Hierro y con Cúmulos, tipo Hematita, de
Óxido de Hierro**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA
JULIÁN CRUZ BORBOLLA



Tutor: Dr. Miguel Francisco Castro Martínez AÑO:2005

m. 344675



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



Tesis realizada en la Facultad de Química de la Universidad
Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del
Dr. Miguel Castro Martínez.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e Impreso el
contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Julían Cruz
Barbolla
FECHA: 31 de Mayo 2005
FIRMA: Sabido



Dedicatoria

*Esta tesis con toda su alegría, trabajo y placer esta dedicada a mi esposa,
Guadalupe Villaceballos, por su amor y compañía desde que se inicio este
proyecto.*

A mis hijos Daniel y Julissa por formar parte de mi vida.

A mis padres por apoyarme en este proyecto.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para la realización de esta tesis doctoral.

Al programa de Ingeniería Molecular del Instituto Mexicano del Petróleo, por el acceso a la supercomputadora Silicon Graphics Origin 2000/48 y por la beca complementaria para este fin.

Al Dr. Miguel Castro Martínez por la dirección de esta tesis y por sus consejos para mi crecimiento personal y científico.

Al comité tutorial de esta tesis, formado por el Dr. Emilio Orgaz y el Dr. Roberto Salcedo, en el seguimiento y sus comentarios a este proyecto.

A los miembros del jurado: Dr. Salvador Cruz Jiménez, Dr. Joan Genescá Llongueras, Dra. Ana María Martínez Vázquez, Dr. Emilio Orgaz Baqué, Dr. Juan Antonio Cogordán Ramírez, Dr. Juvencio Robles García y Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy. Por cada una de sus valiosas correcciones y sugerencias a esta tesis.

Al Dr. Jorge Morgado Moreno por el tiempo y la dedicación que me brindó durante la escritura de esta tesis.

Al Dr. Esteban García Ochoa por su compañía desde el inicio del proyecto hasta la culminación del mismo.

A mi compañera del doctorado Inés Nicolás Vázquez por su comprensión, soporte y amistad, gracias.

Al Profesor Lino Joel Reyes Trejo por apoyarme siempre con gusto.

A Gaby Calvillo y Karina Rivera por las facilidades otorgadas en la realización de este trabajo.

A la Coordinación del Programa en Ciencias Químicas: QFB. Josefina Tenopala García, Rosa María Viñas Solano y Leticia Rosas Esquivel. Por apoyarme en los trámites del doctorado.

A mis amigos por confiar y creer en mí.

A la DGSCA por el acceso a la supercomputadora Silicon Graphics Origin 2000/32

Finalmente quiero dar gracias al CONACYT proyecto 34845-E, al PAPIIT por el proyecto IN-101901 y el proyecto IN-107905, por el apoyo económico otorgado, en su momento, para la realización de este proyecto doctoral.

Contenido

	Página
Resumen	i
Abstract	ii
Introducción	1
Objetivo de la tesis	4
Plan de trabajo	4
Capítulo I Corrosión e Inhibidores de Corrosión	
• Corrosión	6
• Inhibidores de la corrosión	8
Capítulo II Metodología	
• Ecuación de Schrödinger	16
• Aproximación de Born-Oppenheimer	17
• Método Variacional	19
• Teoría del campo autoconsistente	20
• Aproximaciones del conjunto Base	24
• Técnica SCF	25
• Hartree-Fock Restringido	26
• Teoría de Funcionales de la Densidad	29
• Métodos de Densidad Local	35
• Métodos de Gradiente corregido	37
• Métodos Híbridos	41
• Cantidades físico-químicas derivadas	42
• Análisis de poblaciones de Mulliken	45
• Análisis de Población Natural	47
Capítulo 3 Alquilimidazolinás	
• Imidazolinás	48
• Validación de la metodología	50
• Propiedades estructurales de las alquilimidazolinás	55
• Propiedades electrónicas de las alquilimidazolinás	59
• Potencial de ionización y afinidad electrónica	69

• Imidazolinas sustituidas	72
• Propiedades electrónicas de las imidazolinas sustituidas	79
• Conclusiones	94
Capítulo 4 Interacción Metal-Ligante	
• Mecanismo propuesto	96
• Superficie metálica (α -Hematita)	102
• Interacción imidazolina-Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₂	110
• Parámetros estructurales tipo A	113
• Parámetros estructurales tipo B	115
• Parámetros estructurales tipo C	117
• Análisis de carga en la interacción tipo A	120
• Análisis de carga en la interacción tipo B	123
• Análisis de carga en la interacción tipo C	127
• Orbitales moleculares en la interacción de tipo A, B y C	129
• Energías relativas para las interacciones de tipo A, B y C	135
• Un Acercamiento al Fenómeno de Corrosión	138
• Conclusiones	144
Capítulo 5 Heterociclos ATR y ATH	
• Triazol y Tiazol	146
• Propiedades electrónicas de las moléculas AT-N y AT-S	149
• Interacción ATH-Fe y ATR-Fe	157
• Conclusiones	162
Capítulo 6 Conclusiones Generales y Perspectivas	
• Conclusiones Generales	163
• Perspectivas	166
Bibliografía	167

Resumen

Se aplicaron los métodos HF, MP2 y DFT (VWN, BLYP y B3LYP), para determinar los parámetros estructurales y electrónicos de algunos derivados de la imidazolina, responsables de la inhibición de corrosión, que exhiben estos compuestos en superficies metálicas de hierro. Los cálculos se realizaron con el programa Gaussian-98, con las bases orbitales 6-31G* y 6-311G** para todos los átomos. Se estudió la reactividad de los compuestos mediante los orbitales moleculares de frontera, HOMO y LUMO, los índices de Fukui y la densidad de carga. Los resultados obtenidos indican que existe una deslocalización de electrones en el sistema $N_1 - C_3 = N_2$, formado por los orbitales p de los átomos de nitrógeno y los orbitales π del enlace $C_3 = N_2$. Estas características son, en gran parte, responsables de la transferencia de carga del ligante al metal (Ligand (σ) \rightarrow Metal). Los orbitales moleculares HOMO, HOMO-1 y HOMO-2, localizados en dicho sitio, tienen la simetría apropiada para interactuar con los átomos de hierro de la superficie. Además, los índices de Fukui revelan que cuando la molécula de imidazolina tiene como sustituyente el grupo SH este modifica considerablemente la reactividad química de la molécula, haciéndola más inhibidora. La interacción metal-ligante se efectuó entre la imidazolina [1-(2-etiltio)-2-metilimidazolina (**G**)] y los derivados [1-(2-etilamino)-2-metilimidazolina (**E**) y 1-(2-etilhidroxi)-2-metilimidazolina (**F**)] con el sistema $Fe(H_2O)_3(OH)_3$, que representa un modelo mínimo de la superficie de óxido de hierro (α - Fe_2O_3). Los resultados indican que los compuestos presentan una interacción enlazante fuerte con la superficie metálica. Esto es, en el proceso de inhibición de corrosión ocurre una quimisorción. Los factores que favorecen el mecanismo de la interacción metal-ligante para proporcionar una protección eficaz contra la corrosión son la geometría molecular y la transferencia de carga a través de una donación σ ligante \rightarrow metal y retro-donación π metal \rightarrow ligante, donde las moléculas de imidazolina se absorben de manera paralela a la superficie metálica. Esto es, estas especies se coordinan con los átomos de hierro, por el nitrógeno imínico, N_2 , por el nitrógeno terciario, N_1 , y por el heteroátomo (N, O y S) del grupo funcional.

Abstract

HF, MP2 and DFT (VWN, BLYP and B3LYP) methods were employed to determine the structural and electronic properties of imidazoline derivatives, responsible of the corrosion inhibition behavior that display this type of compounds on iron metallic surfaces. Full-electron type calculations were performed with the Gaussian 98 program. The 6-31G** and 6-311G** orbital basis sets were employed for all atoms. The reactivity was examined by frontier molecular orbitals, HOMO and LUMO, Fukui indices and charge density. The results indicate that electrons are delocalized in $N_1-C_3=N_2$, due to overlapping of the p orbital in the N_1 atom with the π -MO of the $C_3=N_2$ bond. This electronic feature is responsible for the charge transfer from ligand to metal (Ligand (σ) \rightarrow Metal). The HOMO, HOMO-1 and HOMO-2, molecular orbitals, mainly localized in the $N_1-C_3=N_2$ region, have the proper orientation and symmetry for the interaction of the ligand with the atoms of the metallic surface. Furthermore, the Fukui indices show that when the imidazoline molecule contains the SH group, it increases its inhibitor behavior. The interaction of imidazoline [1-(2-ethylthio)-2-methylimidazoline (**G**)] and its derivatives [1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline (**E**) and 1-(2-ethylhidroxi)-2-methylimidazoline (**F**)] with the $Fe(H_2O)_3(OH)_3$ system, which represents a minimal model of the iron oxide surface (α - Fe_2O_3). It was observed, for this species, the appearance of chemisorption over the metallic surface. The molecular geometry and the charge transfer (σ ligand to metal and π metal to ligand) are the main responsible effects, which promote an effective protection against corrosion. In fact, it was found that this type of inhibitors are coordinated to the iron atoms of the surface by the iminic nitrogen, N_2 , by the tertiary nitrogen, N_1 , and by the heteroatom (N, O, or S) of the functional group.

Introducción



Introducción

Esta tesis es la recopilación del trabajo realizado durante mi doctorado, que lleva por título: "Estudio Teórico de Moléculas Inhibidoras de Corrosión y de su Interacción con Átomos de Hierro y con Cúmulos, tipo Hematita, de Óxido de Hierro", el proyecto doctoral esta enfocado en el estudio de las propiedades electrónicas y estructurales de los derivados de imidazolina, $R_1\text{-Imi-R}_2$, donde los compuestos seleccionados tienen una cadena de hidrocarburo (R_1) y un grupo (R_2); donde $R_1 = \text{CH}_3$, $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ y $n = (2,4,6,8)$ y $R_2 = \text{H}$, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Estos compuestos han sido utilizados para prevenir el problema de la corrosión, siendo la corrosión un tema de gran interés por las repercusiones económicas que tiene, ya que aproximadamente el 4% del producto interno bruto (PIB) es empleado en el control y corrección de problemas y daños causados por agentes corrosivos en muchos países[1]. Además, las industrias químicas y petroquímicas están interesadas en el control y la prevención de la corrosión, ya que estas utilizan metales en sus estructuras, maquinarias e instalaciones de toda índole que deben de mantenerse en perfectas condiciones de operación. Uno de los métodos más importantes para detener o impedir el proceso de corrosión es el uso de inhibidores de corrosión, que serán el objeto de estudio de este trabajo.

El objetivo de esta tesis consiste en estudiar y comprender mediante cálculos teóricos el fenómeno de la inhibición de la corrosión. Determinando las características estructurales y electrónicas de aquellas especies moleculares que pueden ser promisorias para inhibir la corrosión. Además, definir la naturaleza de la interacción ligante (molécula inhibidora)–metal involucrado en dicho proceso. Esto permitirá predecir qué tipo de moléculas pueden ser eficientes en la inhibición y comprender algunos aspectos de este fenómeno.

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

En el capítulo II se describen los cálculos *ab-initio* dentro de la Teoría de Orbitales Moleculares que constituyen una fuente reconocida de información cuantitativa, complementaria a las técnicas experimentales y en particular se describe de manera sucinta la Teoría de Hartree-Fock (*HF*), Teoría de Møller-Plesset de segundo orden (MP2) y la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), que es la metodología empleada en este estudio.

En el capítulo III se presentan los resultados de las propiedades electrónicas y estructurales calculadas por métodos *ab-initio* para algunos derivados de imidazolina. En esta sección se inicia con una breve introducción sobre las moléculas orgánicas que serán el objeto de estudio de este trabajo. Una vez familiarizados con estas moléculas, se mostrara el procedimiento elegido para validar el método empleado en el análisis de estos sistemas. Validado el método y la base a utilizar se continuara con el cálculo de las propiedades estructurales, electrónicas y energéticas de las alquilimidazolinas. Por último, a partir de estos parámetros se efectuará un estudio somero de la reactividad química que presentan estos compuestos, en relación con el proceso de inhibición de la corrosión para determinar cual o cuales de estas moléculas son prometedoras como inhibidores de corrosión. Parte de los resultados de este capítulo están publicados en el artículo: "Reactivity Properties of Derivatives of 2-Imidazoline: An *ab initio* DFT Study", J. Cruz, L. M. R. Martínez-Aguilera, R. Salcedo and M. Castro., *International Journal of Quantum Chemistry*, **2001**, 85(4/5), 546-556,

En el capítulo IV se describe la interacción Metal-Ligante. Este capítulo inicia con la propuesta de un posible mecanismo entre la imidazolina y la superficie metálica para entender el funcionamiento de las moléculas inhibidoras de corrosión. Posteriormente, se presenta la interacción de la molécula de imidazolina con la superficie metálica. En una primera etapa, la superficie metálica será representada por el complejo $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, el cual es un modelo mínimo de la α -hematita. Este compuesto de coordinación se hará reaccionar con las moléculas que resultaron promisorias como inhibidores de corrosión, para estudiar los posibles modos de coordinación y la naturaleza de los enlaces Fe-N, Fe-O y Fe-S que pueden estar involucrados en el proceso de inhibición de corrosión que experimentan estos compuestos en la superficie metálica. Por último, se presenta la interacción metal-

ligante para un cúmulo del tipo, Fe_xO_y (que modela la superficie infinita de α -hematita), interaccionando con los compuestos orgánicos que tienen la capacidad de inhibir la corrosión.

En el capítulo **V** se describen las propiedades electrónicas y estructurales de las moléculas 3-Amino-1,2,4-Triazol y 2-Amino-Tiazol para determinar cual de estas moléculas presenta una mayor capacidad para inhibir el proceso de corrosión y relacionar los resultados con el mecanismo propuesto. Este capítulo es importante ya que se tienen los resultados experimentales determinados por técnicas electroquímicas sobre la eficiencia que estos compuestos exhiben como inhibidores de corrosión. Los resultados de este capítulo están publicados en el artículo: "Experimental and Theoretical Study of the 3-amino-1,2,4-Triazole and 2-Amino-Thiazole Corrosion Inhibitors in Carbon Steel", J. Cruz, E. García-Ochoa, and M. Castro., *Journal of Electrochemical Society*, **2003**, 150(1), 25-35.

Finalmente, se presenta una sección de **Conclusiones Generales** que es la recopilación de las conclusiones hechas en cada uno de los capítulos. También, se presentan las perspectivas de este tema de investigación que podrían ser objeto de un estudio más amplio.

La mayor parte del trabajo esta publicado. No obstante hay aun resultados, así como algunos aspectos pendientes de ser estudiados que guardan estrecha relación con los compuestos que se calcularon, así como posibles estructuras alternativas estables de moléculas orgánicas que podrían funcionar como inhibidores de corrosión.

*Objetivo
y
Plan de trabajo*

Objetivo

El objetivo de este trabajo consiste en estudiar y comprender mediante cálculos teóricos el fenómeno de la inhibición a la corrosión. Determinando las características estructurales y electrónicas de aquellas especies moleculares que pueden ser promisorias para inhibir la corrosión. Además, determinar la naturaleza de la interacción ligante (molécula inhibidora)–metal involucrado en dicho proceso. Esto permitirá predecir qué tipo de moléculas pueden ser eficientes en la inhibición y comprender aspectos de este fenómeno.

Plan de Trabajo

Para lograr el objetivo mencionado primero se realizó una optimización de la geometría para los derivados de la imidazolina que se muestran en la figura 5. Estos compuestos fueron seleccionados debido a que en la literatura se ha indicado que estas especies presentan baja toxicidad y son biodegradables con respecto a otros heterociclos. Además, también se ha descrito que estas moléculas funcionan como inhibidores de corrosión[1].

Esta primera etapa nos permitirá analizar algunos parámetros estructurales como son longitudes de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros. Estos parámetros nos permitirán validar la metodología empleada en este trabajo. Esto se logrará al comparar los resultados teóricos con los experimentales. Además, también se estudiará la estructura electrónica, lo que permitirá definir cual molécula presenta una buena capacidad para inhibir la corrosión. Esta consideración se efectuará a través del análisis de la población electrónica, los índices de reactividad de Fukui, los orbitales moleculares de Frontera (HOMO y LUMO) y el potencial electrostático.

Las moléculas inhibidoras de corrosión promisorias servirán como punto de partida para analizar la interacción Metal-Ligante. Esta interacción se realizará con una superficie

finita de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la que se modelará por un complejo de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, como una primera aproximación de la superficie metálica. Este análisis permitirá obtener información sobre los posibles modos de coordinación, más favorables, entre los sitios nucleofílicos de la molécula y el metal.

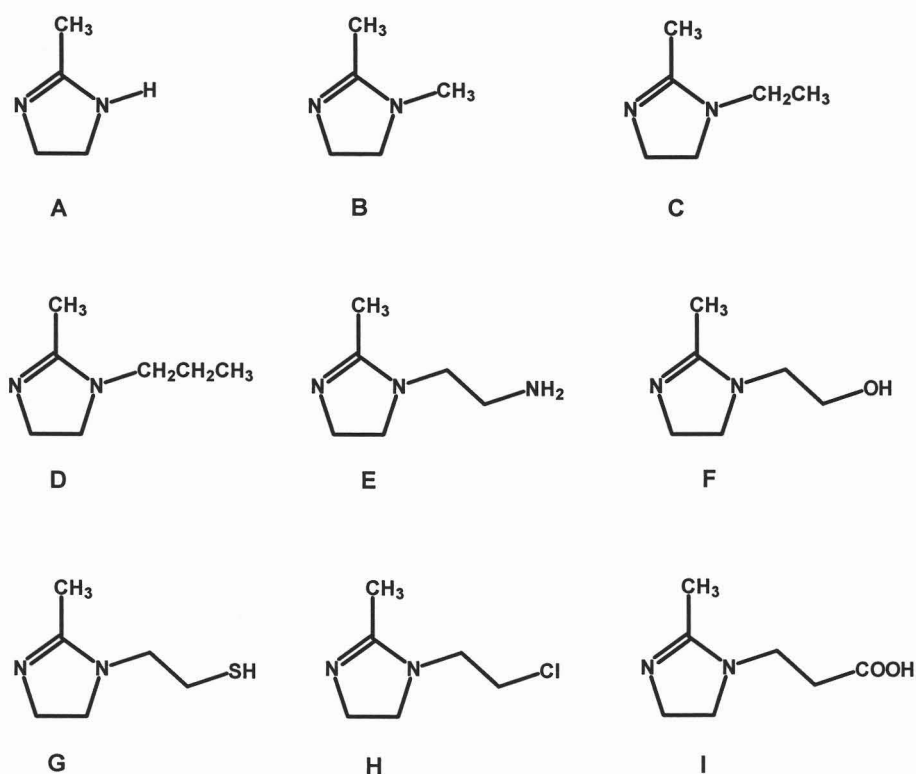


Figura 5. Compuestos estudiados en este trabajo: 2-metilimidazolina (A), N-metil-2-metilimidazolina (B), N-etil-2-metilimidazolina (C), N-propil-2-metilimidazolina (D), N-(2-aminoetil)-2-metilimidazolina (E), N-(2-hidroxi-etil)-2-metilimidazolina (F), N-(2-tioetil)-2-metilimidazolina (G) N-(2-cloroetil)-2-metilimidazolina (H) y N-(2-carboxietil)-2-metilimidazolina (I).

La interacción metal-ligante permitirá discutir el posible mecanismo, al nivel molecular, mediante el cual estas moléculas se adsorben sobre la superficie metálica.

Capítulo I

Corrosión

La corrosión, a primera vista, es un atributo de un objeto caduco, que ya no es útil. Esto es, la corrosión tiene un significado de pérdida de valor de un material que ha sufrido una degradación. Esta última se efectúa a través de un proceso químico. La corrosión se circunscribe, pues, dentro del ámbito de la Química e implica la interacción de un objeto o material dado con el medio ambiente que lo rodea. En efecto, en la época actual es ya muy común hablar de medios ambientes corrosivos, propiciados éstos por procesos industriales que emiten al medio gases, líquidos o sustancias tóxicas en cantidades que rebasan a lo establecido en los protocolos. Esto ha dado lugar a la aparición alarmante de lluvias ácidas y aguas contaminadas por iones metálicos pesados venenosos. Algunos de estos procesos forman parte de un campo especializado como son la corrosión atmosférica o la corrosión microbiana.

La corrosión se puede definir como la acción química, electromecánica, o biológica, lenta o rápida, de la naturaleza o el medio ambiente, que degrada y destruye los materiales o sistemas. A causa de este fenómeno los metales pierden su estado elemental y retornan al estado combinado de origen. En términos químicos, el átomo metálico se transforma en ion, cediendo sus electrones a un no-metal (oxígeno, azufre, nitrógeno). En otras palabras, la corrosión es la oxidación de un metal.

La formación de herrumbre sobre el hierro y acero proporciona el ejemplo más patente de cómo la corrosión arruina a grandes estructuras metálicas. La herrumbre se parece mucho al mineral de partida (óxido) del cual el hierro se extrae.

Los problemas derivados de la corrosión están presentes en todas las ramas como son la industria, el transporte y la construcción. De no tratarse debidamente, la corrosión puede producir, en el caso menos desfavorable, la destrucción de una estructura metálica (un puente, una refinería, un edificio, etc), con cuantiosas pérdidas monetarias y en el peor de los casos la pérdida adicional de vidas humanas [1].

En consecuencia, la corrosión constituye el despilfarro más grande en que incurre la civilización moderna. Las roturas en los tubos de escape y silenciadores de los automóviles, la sustitución de los calentadores de agua domésticos, explosiones por fugas de gas en los tanques de almacenamiento o tuberías de conducción, roturas en las conducciones de agua, incluso el derrumbe de un puente, son algunos de los problemas con los cuales se encuentra la sociedad [1], respecto a este fenómeno.

En general, la corrosión es un tema de gran interés por las repercusiones económicas que tiene, ya que aproximadamente el 4% del producto interno bruto (PIB) [2] es empleado en el control y corrección de problemas y daños causados por agentes corrosivos en muchos países. Además del factor económico, existe un segundo factor que es el ecológico [2]. Estos dos factores justifican, en parte, el desarrollo de este proyecto.

Actualmente, las industrias químicas y petroquímicas están interesadas en el control y la prevención de la corrosión [3-4], ya que estas utilizan metales en sus estructuras, maquinarias e instalaciones de toda índole que deben de mantenerse en perfectas condiciones de operación. Sin embargo, la actividad continua de los procesos y el uso diario llevan a estos equipos a un deterioro y envejecimiento causado principalmente por la corrosión. Un adecuado control de la corrosión en estos equipos puede prolongar la "vida" útil de estos metales.

Uno de los métodos más importantes para detener o impedir el proceso de corrosión es el uso de inhibidores de corrosión. Los inhibidores de corrosión son ampliamente usados para diversas aplicaciones que van desde plantas en la industria química hasta la petroquímica. Sin embargo, la composición química de la mayoría de los inhibidores no es conocida, ya que este tipo de información esta protegida por las compañías químicas [1]. Además, la literatura técnica distribuida por las compañías que desarrollan inhibidores no especifican el método o el mecanismo a través del cual los inhibidores actúan en los procesos químicos de corrosión.

Inhibidores de Corrosión

Los inhibidores de corrosión son sustancias químicas que protegen al metal o sistema contra el ataque electroquímico de soluciones agresivas. El desarrollo de muchos inhibidores de corrosión se basa en moléculas orgánicas, las cuales contienen en su estructura átomos de nitrógeno, azufre y oxígeno [5-15].

Se ha descrito [1] que las moléculas orgánicas que funcionan como inhibidores de corrosión generalmente forman una película protectora sobre la superficie metálica. Estos inhibidores tienen estructuras moleculares que incluyen aminas primarias, diaminas, imidazolinas, amido-amidas, amino-amidas dimerizadas, aminas primarias etoxiladas, alquil piridinas y aminas cuaternarias (ver Figura 1). Estos compuestos tienen electrones disponibles, en su estructura molecular, que pueden frenar el proceso de corrosión. En otras palabras, impide la oxidación total o parcial de la superficie metálica. Las aminas mencionadas son llamadas inhibidores de corrosión filmicos, ya que estas se adsorben sobre el metal.

La adsorción de los inhibidores orgánicos de corrosión depende principalmente de ciertas propiedades de la molécula como pueden ser los grupos funcionales que existan en la misma, factores estéricos, aromaticidad, densidad electrónica en átomos donadores y orbitales π del inhibidor que interactúan con los orbitales d del átomo de hierro promoviendo la formación de una película protectora contra la corrosión [16-26].

Sin embargo, el comportamiento de los inhibidores de corrosión algunas veces puede ser peligroso, ya que este fenómeno depende de la concentración o del medio acuoso que se esté trabajando. Por ejemplo, el estudio electroquímico del compuesto 2-aminotiazol, ATH, en medio ácido, HCl, puede jugar un papel como inhibidor de corrosión o como estimulador de la corrosión a diferentes concentraciones[27]. Esto es, se ha encontrado que a concentraciones de 25 y 100 ppm, la velocidad de corrosión se incrementa con respecto al blanco hablándonos de un fenómeno de despolarización de la superficie ocasionando que a

estas concentraciones la corrosión sea mayor. Por otra parte, a concentraciones de 200 y 400 ppm el fenómeno se modifica sustancialmente provocando que la velocidad de corrosión se abata notablemente.

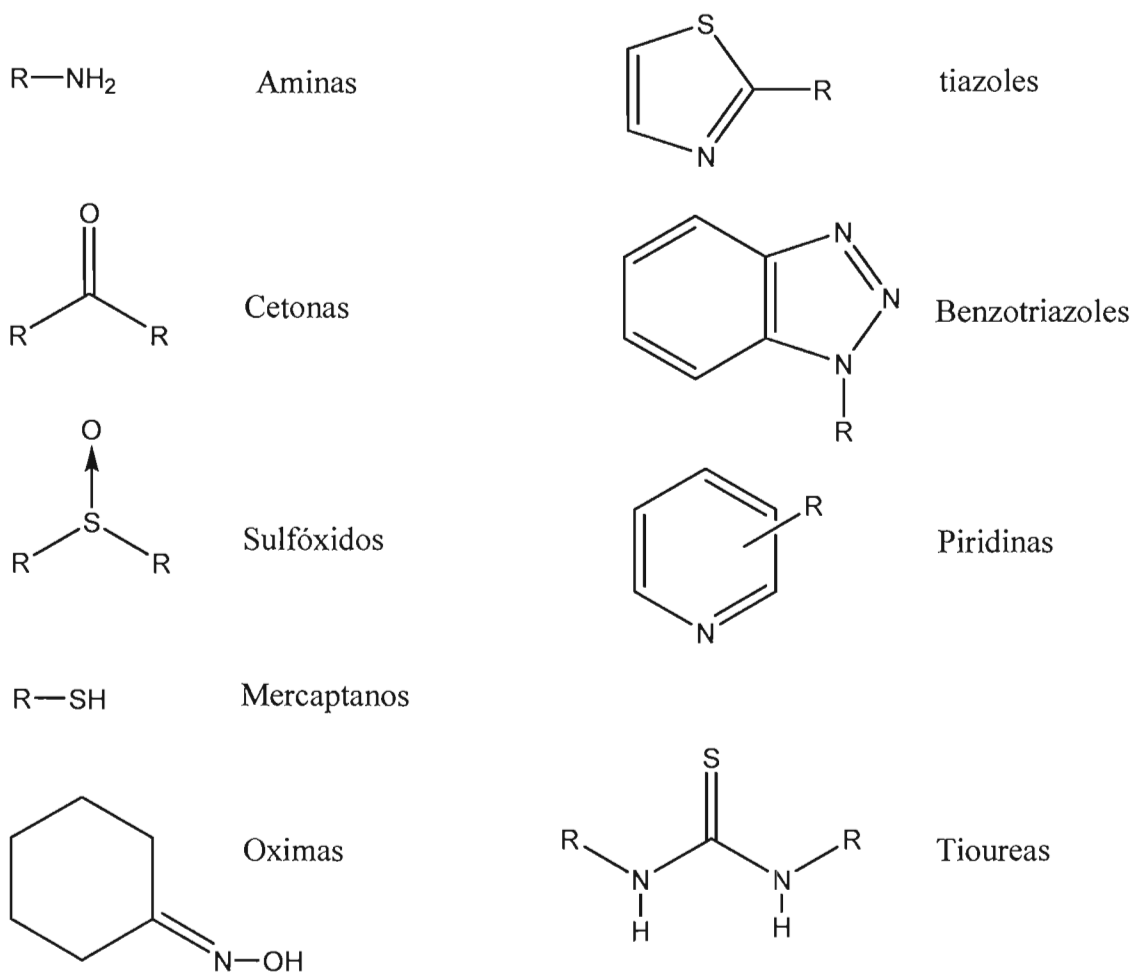


Figura 1. Compuestos utilizados para prevenir y disminuir el fenómeno de corrosión en la industria química y petroquímica. (R puede ser cualquier sustituyente, por ejemplo, un grupo alquilo o arilo).

Los inhibidores de corrosión orgánicos han sido seleccionados de manera empírica o por sus propiedades físico-químicas. Con el propósito de entender, a nivel molecular, los mecanismos de acción y desarrollar inhibidores de corrosión más eficientes sobre unas bases más sólidas se han hecho recientemente estudios teóricos sobre la geometría

(conformación de más baja energía) y estructura electrónica de algunas moléculas orgánicas inhibidoras de corrosión [16-26]. Esto se ha hecho mediante la realización de cálculos teóricos empleando los métodos de la Química Cuántica.

En este campo la química cuántica ha permitido predecir la eficiencia de la inhibición a la corrosión que presentan determinadas moléculas orgánicas. Este tipo de cálculos pueden dar información cualitativa y cuantitativa que pueden ser usados para seleccionar a los mejores candidatos para la inhibición de la corrosión [16-26]. Por ejemplo, Bereket [16] usó los métodos semiempíricos (MINDO/3, MNDO, PM3 y AM1) en el estudio de inhibición a la corrosión en medio ácido para los derivados de piperazina estudiando la posible relación que existe entre el porcentaje de protección de la corrosión (%Z) y las propiedades electrónicas (energía del HOMO, energía del LUMO, la diferencia de energía HOMO-LUMO). Los resultados obtenidos para estas relaciones se muestran en la Figura 2. De estas graficas se puede ver que cuando la energía del orbital molecular HOMO es menos profunda la molécula protege mejor la superficie metálica. Por otra parte, cuando la energía del orbital LUMO es menor, la molécula funciona mejor como inhibidor de corrosión. En la grafica de la Figura 2, se muestra el porcentaje de la protección de la corrosión %Z en función de la diferencia de energía LUMO-HOMO, se observa claramente que cuando esta diferencia es pequeña la molécula es más eficiente. Esto es, los resultados sugieren que existe una relación entre estas propiedades electrónicas y la eficiencia inhibidora de la corrosión que presenta este tipo de especies moleculares. Sin embargo, los resultados obtenidos no son del todo concluyentes, ya que los valores de R^2 son malos, esto se puede deber en primera instancia al nivel de teoría utilizado en este trabajo. Por otra parte, como se verá más adelante, nuestros resultados revelan que el mecanismo mediante el cual las moléculas actúan sobre la superficie metálica depende de otras propiedades además de los orbitales frontera HOMO-LUMO.

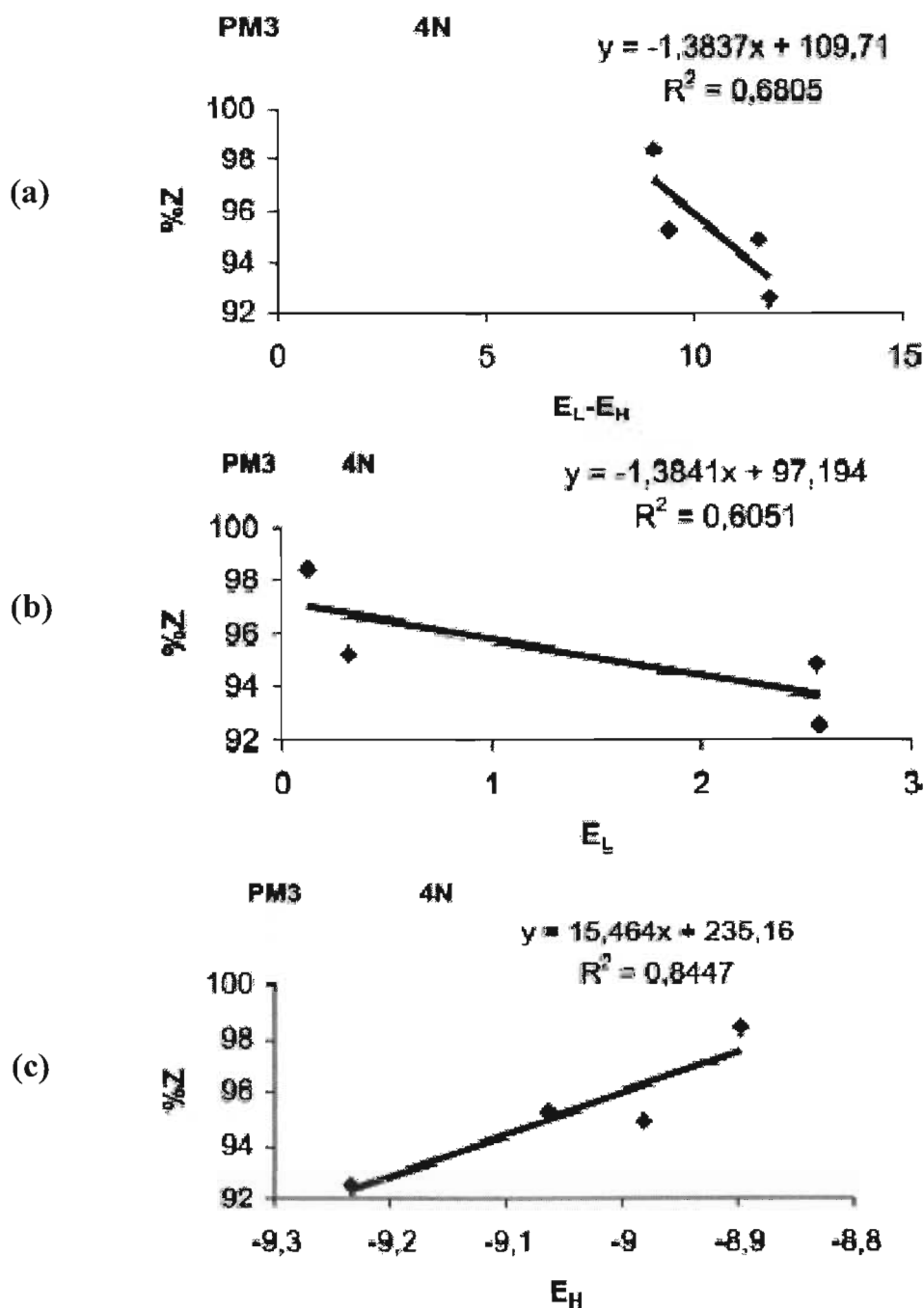


Figura 2. Relación entre el porcentaje de protección de la corrosión %Z y los valores de energía para los derivados de piperazina, en eV. a) porcentaje de protección %Z vs diferencias de energía LUMO-HOMO, b) porcentaje de protección %Z vs energía del LUMO y c) porcentaje de protección %Z vs energía del HOMO [16].

Recientemente [28-31], se han efectuado cálculos teóricos para sistemas o modelos más completos (cúmulos y/o superficies) para caracterizar este fenómeno a un nivel molecular. Por ejemplo, Dominik [28] usó los métodos de química cuántica acoplados con mecánica molecular (QM/MM) para tratar de explicar la adsorción de moléculas orgánicas, tioles y disulfuros, sobre superficies de oro. Los resultados obtenidos indican la formación de complejos estables sobre el metal, cuando los compuestos modifican su tamaño de cadena. Además, la naturaleza del enlace entre los átomos de azufre y oro ($d_{S-Au} = 2.8 \text{ \AA}$) muestra que, efectivamente, estas moléculas están adsorbidas sobre la superficie metálica.

Un estudio importante que servirá como punto de partida para este trabajo es el modelo que propuso Ramachandran [32] et al, en 1996. El modelo propuesto consiste en un complejo de $Fe(OH)_3(H_2O)_3$, que representa una superficie finita de hematita ($\alpha\text{-}Fe_2O_3$) interactuando con una molécula de imidazolina. La superficie metálica de óxido de hierro fue propuesta ya que el hierro es uno de los metales más utilizados en las industrias químicas [33-34]. Esto es, la superficie de hierro se oxida dando lugar a la aparición de estructuras ferrosas. Por otra parte, La molécula de imidazolina fue seleccionada porque ha sido descrita en varias patentes como un buen inhibidor de corrosión. En ese trabajo su punto de partida fue modelar la superficie de la α -hematita mediante un complejo de $Fe(OH)_3(H_2O)_3$. Este complejo optimizado (Figura 3A) resultó muy similar al entorno químico que presenta un átomo de hierro en la estructura cristalina de α -hematita (Figura 3B) como se puede apreciar en la Figura 3.

En una segunda etapa los autores modelaron la interacción superficie-inhibidor eliminando una molécula de agua del complejo $Fe(OH)_3(H_2O)_3$ y en su lugar aproximaron la molécula de imidazolina a la "superficie" resultante del sistema, $Fe(OH)_3(H_2O)_2$ por el átomo de nitrógeno imínico (N3), formando un complejo imidazolina- $Fe(OH)_3(H_2O)_2$ que se muestra en la Figura 4.

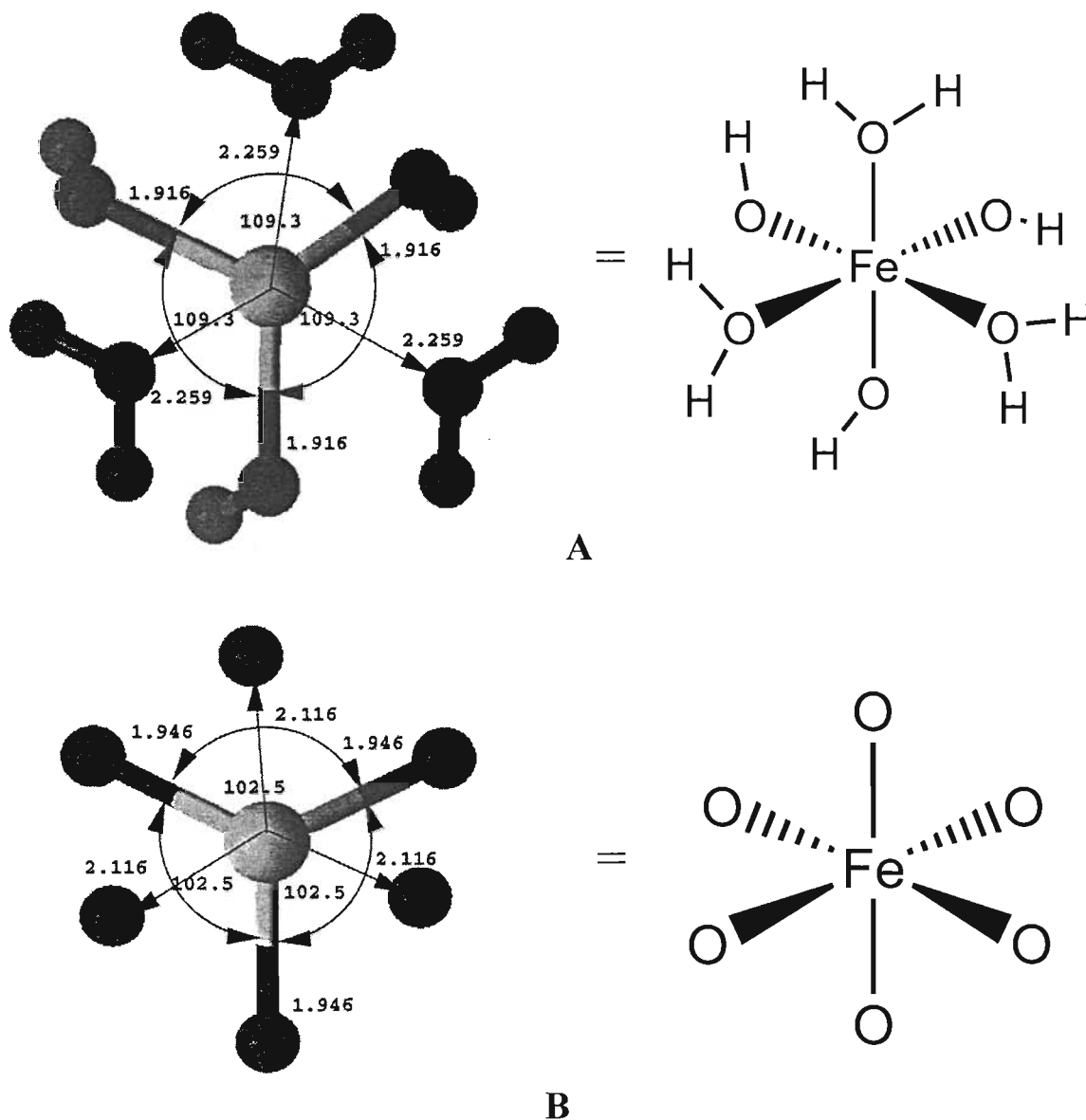


Figura 3. Estructura optimizada del complejo $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ a nivel de teoría HF (A). Entorno local del átomo de hierro, tomado de la estructura cristalina obtenida por difracción de Rayos X [32] (B). Las distancias mostradas están en Å y el átomo en color gris corresponde al Fe.

Este complejo fue optimizado a nivel de teoría Hartree-Fock, *HF*, la distancia de enlace Fe-N3 obtenida es 2.24 Å. Esta distancia es ligeramente más corta que la distancia del enlace Fe-O (2.25Å) del complejo inicial Fe(OH)₃(H₂O)₃ (Figura 3A, página 13), donde el átomo de oxígeno corresponde a una molécula de agua del complejo hexacoordinado. Los resultados obtenidos de sus investigaciones fueron tomados como parámetros para realizar una optimización mediante mecánica molecular entre la imidazolina oléica y la superficie metálica. Con esta información ellos concluyen que la molécula de imidazolina se une a la superficie metálica por el nitrógeno imínico N3 formando una capa protectora sobre el metal.

Considerando la discusión anterior se puede ver que los avances por tratar de entender este fenómeno de corrosión a un nivel molecular no son del todo concluyentes. Esto puede ser por el nivel de teoría utilizado en los trabajos de este campo, ya que utilizan métodos semiempíricos (MINDO/3, MNDO, PM3 y AM1) y solo tratan de relacionar los orbitales frontera. Además, la interacción entre una molécula orgánica y un metal de transición es un sistema complejo, donde ocurren interacciones difíciles de describir a nivel de teoría *HF*. Una alternativa para este problema, es el uso de cálculos del tipo Hartree-Fock más interacción de configuraciones (HF-CI). Sin embargo, este método HF-CI requeriría de un tiempo computacional, en la mayoría de las ocasiones, prohibitivo.

En esta investigación se emplea la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), ya que permite efectuar cálculos químicos (de moléculas, cúmulos de átomos y macromoléculas de interés biológico), con los cuales es posible predecir la estructura molecular, el momento dipolar, la densidad de carga, entre otros. Además, los cálculos pueden ser aplicados a sistemas que nunca han sido sintetizados, y permiten predecir su posible existencia en condiciones normales. Esta teoría funciona en sistemas que contienen metales de transición y sistemas de estado sólido [35].

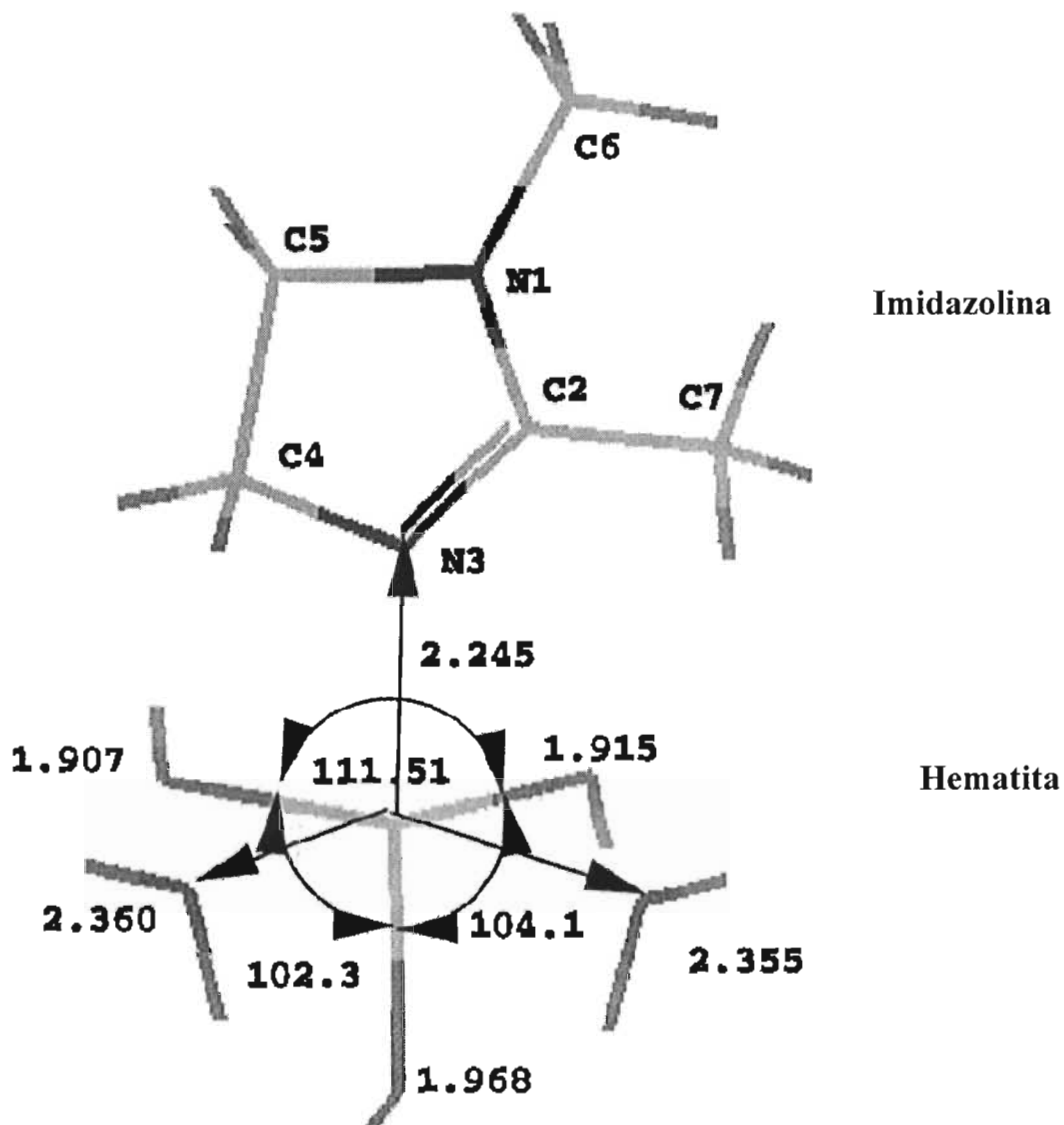


Figura 4. Geometría optimizada del complejo Imidazolina-Fe(OH)₃(H₂O)₂ con HF [32]. Las distancias reportadas están en Å, la distancia Fe-N3 es de 2.245 Å.

Capítulo II

Metodología

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

Ecuación de Schrödinger

En mecánica cuántica la descripción detallada de un sistema molecular se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$\hat{H}\Psi(R, q, t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(R, q, t) \quad 1$$

tal que $\hat{H} = T_n + T_e + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn}$

$$q = (q_1, q_2, \dots, q_n);$$

$$q_1 = r_1, \sigma_1 \text{ etc.},$$

$$R = (R_1, R_2, \dots, R_M)$$

$$\hbar = h / 2\pi$$

donde \hat{H} es el hamiltoniano del sistema, compuesto por los siguientes operadores; el primer término representa la energía cinética de los núcleos, \hat{T}_n , el segundo representa la energía cinética de los electrones, \hat{T}_e , el tercer término representa el potencial de repulsión entre los electrones del sistema, \hat{V}_{ee} , el cuarto término corresponde a la energía de atracción electrostática núcleo-electrón, V_{ne} , y el último término corresponde a la energía de repulsión nuclear, V_{nn} . Por otra parte, el término q corresponde a las coordenadas espaciales, r , y de espín, σ , para un sistema de N -electrones. R representa las coordenadas de los M núcleos en el sistema; \hbar es la constante de Planck y t es la coordenada del tiempo. Esto es, $\Psi(R, q, t)$ es la función de onda (o de estado) encontrada en la solución de la ecuación de Schrödinger. En adelante, por simplicidad, toda ecuación se expresa en unidades atómicas ($\hbar = m = e = 1$).

Para un sistema estacionario, la energía y muchas otras propiedades del sistema pueden ser obtenidas resolviendo Ψ de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo [36].

$$\hat{H}\Psi(R, q) = E\Psi(R, q) \quad 2$$

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

Aproximación de Born-Oppenheimer

Esta aproximación [37] reduce el problema molecular, al separar el movimiento nuclear del movimiento electrónico y esto resulta razonable dado que la masa de un núcleo es al menos 1836 veces mayor que la de un electrón. Esto significa que los electrones se mueven más rápido que los núcleos. Por lo tanto, se puede considerar que los núcleos están fijos mientras los electrones llevan a cabo su movimiento. De esta forma, si consideramos

fijos los núcleos, podemos eliminar los términos de energía cinética nuclear, T_n , del hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger (ecuación 1) para obtener la ecuación para el movimiento electrónico:

$$(\hat{H}_{el} - V_{nn})\psi_{el} = U\psi_{el} \quad 3$$

donde el hamiltoniano electrónico \hat{H}_{el} es

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

El hamiltoniano electrónico incluyendo la repulsión nuclear es $\hat{H}_{el} + V_{nn}$. El término de repulsión nuclear viene dado por

$$V_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad 4$$

La energía U en la ecuación 3 es la energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear. Las distancias internucleares no son variables, sino que se fijan cada una de ellas, a algún valor constante. De esta forma, las funciones de onda y las energías dependen paramétricamente de la configuración nuclear.

Las variables en la ecuación de Schrödinger (ecuación 3) son las coordenadas electrónicas. La cantidad V_{nn} es independiente de esas coordenadas y es una constante para una configuración nuclear dada. Por lo tanto, si V_{nn} se omite en la ecuación 3, obtenemos

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad 5$$

donde la energía electrónica \hat{H}_{el} , (que depende paramétricamente de las coordenadas nucleares) esta relacionada con la energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear mediante

$$U = E_{el} + V_{nn} \quad 6$$

Si omitimos la repulsión internuclear de la ecuación electrónica de Schrödinger, podemos encontrar E_{el} para una configuración particular de los núcleos mediante la resolución de la ecuación 5 podemos calcular U a partir de la ecuación 6, donde la constante V_{nn} se obtiene mediante la ecuación 4 empleando las posiciones nucleares.

Métodos de aproximación

Método Variacional

En la mayoría de los casos encontrar las soluciones a la ecuación de Schrödinger es muy complicado y en general solo es posible resolver dicha ecuación en forma aproximada. El método variacional establece que el valor esperado del operador hamiltoniano, \hat{H} , para cualquier función de onda electrónica de prueba, Ψ_{prueba} , es igual o mayor que la energía del estado basal, E_0 .

$$\langle \Psi_{prueba} | \hat{H} | \Psi_{prueba} \rangle = E_{prueba} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad 7$$

El valor esperado del operador hamiltoniano depende de la función de onda utilizada para resolver la ecuación 7, es necesario minimizar la diferencia entre E_{prueba} y E_0 .

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi_{prueba} | \hat{H} | \Psi_{prueba} \rangle$$

Donde $\Psi \rightarrow N$ significa que la función de onda, Ψ , es una función de onda N electrónica permitida.

Teoría del campo autoconsistente

Al despreciar los efectos relativistas, se necesita considerar el espín del electrón como un efecto cuántico. Cada electrón tiene un número cuántico de espín de $\frac{1}{2}$. Las funciones de espín se denotan como α y β y obedecen a la condición de ortonormalidad.

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

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

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

Para una Ψ normalizada el denominador es 1. La Ψ electrónica total será antisimétrica con respecto al intercambio de las coordenadas de dos electrones. La antisimetría de la Ψ será considerada para construir un determinante de Slater.

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

Al considerar un solo determinante se está despreciando la correlación electrónica es decir la interacción instantánea entre electrones que hace que su movimiento esté correlacionado, es decir la repulsión electrón-electrón. Por lo tanto se podrá usar el principio variacional para derivar las ecuaciones de Hartree-Fock.

El hamiltoniano indica que la repulsión nuclear-nuclear no depende de las coordenadas electrónicas y es constante para una geometría nuclear dada. Por otra parte, la

atracción núcleo-electrón es una suma de términos cada uno dependiendo solamente de la coordenada de un electrón y la repulsión electrón-electrón, depende de las coordenadas de dos electrones.

$$H_e = T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}$$

$$T_e = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2$$

$$V_{ne} = -\sum_i^N \sum_a \frac{Z_a}{|R_a - r_i|}$$

$$V_{ee} = \sum_i^N \sum_{j>i} \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

$$V_{nn} = \sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|}$$

Si juntamos los operadores de acuerdo al número de índice de electrones.

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} \tag{8}$$

$$g_{ij} = \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

$$H_e = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} g_{ij} + V_{nn}$$

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

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

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

$$\langle \Phi | V_{nn} | \Phi \rangle = V_{nn} \langle \Phi | \Phi \rangle = V_{nn} \tag{9}$$

Para el operador de un electrón, solamente el operador de identidad es el que da una contribución no cero. Para el operador de dos electrones, solamente los operadores de identidad y P_{ij} puede dar una contribución no cero. El término de operador de identidad es:

$$\langle \Pi | g_{12} | \Pi \rangle = \langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) | g_{12} | \varphi_1(1) \varphi_2(2) \rangle = J_{12} \quad 10$$

Esta ecuación, es llamada integral de Coulomb. Este representa una repulsión clásica entre dos distribuciones de carga descrita por $\varphi_1^2(1)$ y $\varphi_2^2(2)$.

El término del operador P_{ij} es:

$$\langle \Pi | g_{12} | P_{12} \Pi \rangle = \langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) | g_{12} | \varphi_2(1) \varphi_1(2) \rangle = K_{12} \quad 11$$

Esta ecuación es conocida como integral de intercambio. La energía será escrita como:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \left(J_{ij} - K_{ij} \right) + V_{nn} \quad 12$$

Considerando el signo menos para el término de intercambio. La energía será escrita como:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(J_{ij} - K_{ij} \right) + V_{nn} \quad 13$$

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

$$E = \sum_i^N \langle \varphi_i | h_i | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N \left(\langle \varphi_j | J_{ij} | \varphi_j \rangle - \langle \varphi_j | K_{ij} | \varphi_j \rangle \right) + V_m \quad 14$$

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

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

El objetivo es ahora determinar el conjunto de orbitales moleculares los cuales hacen a la energía un mínimo o al menos estacionario con respecto a un cambio en el orbital. La variación será llevada de tal manera que los orbitales moleculares permanecen ortogonales y normalizados. La variación puede ser escrita en términos de un operador de Fock, F_i , quedando:

$$F_i = h_i + \sum_j^N (J_j - K_j) \quad 15$$

El operador de Fock es un operador de energía de un electrón, describiendo la energía cinética de un electrón, atracción de todos los núcleos y repulsión de todos los otros electrones (vía operadores J y K). Después de haber establecido que el operador de Fock se asocia con la variación de la energía total, se llega al conjunto de ecuaciones de Hartree-Fock

$$F_i \varphi_i = \sum_j^N \lambda_{ij} \varphi_j \quad 16$$

Posteriormente estas ecuaciones se simplifican a un conjunto especial de orbitales moleculares (φ'), llamados orbitales moleculares canónicos y éstos se transforman a un conjunto de ecuaciones de pseudo-eigenvalores

$$F_i \varphi_i' = \varepsilon_i \varphi_i' \quad 17$$

A partir de la ecuación 17 se tiene:

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i' | F_i | \varphi_i' \rangle \quad 18$$

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

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad 19$$

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

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

Aproximaciones del Conjunto base

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

$$\varphi_i = \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad 20$$

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

$$F_i \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \chi_{\alpha} = \epsilon_i \sum_{\alpha}^M c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad 21$$

Después de un desarrollo matemático producen las ecuaciones de Roothaan-Hall [38] (para un sistema de capa cerrada). Estas son las ecuaciones de Fock en la base de orbitales atómicos, las M ecuaciones serán escritas en una notación matricial.

$$FC = SC\epsilon \quad 22$$

$$F_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | F | \chi_{\beta} \rangle$$

$$S_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \chi_{\beta} \rangle$$

La matriz S contiene los elementos de traslape entre funciones base y la matriz F contiene los elementos de matriz de Fock. Cada elemento $F_{\alpha\beta}$ contiene dos partes del operador de Fock. Las integrales involucran operadores de un electrón.

Técnica de Campo Auto-consistente (SCF)

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

1. Calcular todas las integrales de uno y dos electrones
2. Suposición adecuada para los coeficientes de los orbitales moleculares
3. Construcción de la matriz de densidad inicial
4. Formación de la matriz de Fock
5. Se resuelve el sistema de ecuaciones resultantes para obtener la matriz de densidad.

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

Hartree-Fock restringido

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

En la solución de la ecuación de Schrödinger es posible, por un lado, mantener inalterable el método HF, mejorando la calidad del conjunto de bases utilizadas, o bien, es posible mejorar la calidad del cálculo mediante el uso de métodos correlacionados. Sin embargo, las correcciones introducidas para calcular el término de correlación electrónica elevan los recursos de cómputo. Así, el método HF escala a N^4 , y el MP2 a N^5 y el QCISD(T) escala a N^8 [39]. Estos métodos se conocen como métodos post- Hartree-Fock más interacción de configuraciones (HF-CI) y los métodos Perturbativos: MP2, MP4.

Métodos Perturbativos

El método basado en la teoría de perturbaciones es utilizado para calcular la energía de correlación. La base de este método es la división del hamiltoniano en dos, un hamiltoniano en orden cero H_0 más una perturbación λV donde λ es una constante

$$H_{\text{exacto}} = H_0 + \lambda V \quad 23$$

donde H_0 es un hamiltoniano de referencia cuya energía y función de onda es la que se obtiene utilizando el método de Hartree-Fock.

$$H_0 \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(0)} \quad 24$$

$$E^{(0)} = \langle \psi^{(0)} | H_0 | \psi^{(0)} \rangle$$

Se puede expresar tanto a la energía como a la función de onda exacta como una serie de potencias del parámetro λ , tomando como punto de partida los valores de Hartree-Fock. Se considera el resto de la serie como la perturbación.

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \lambda^3 \psi^{(3)} + \dots \quad 25$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad 26$$

Si se introducen las relaciones de las ecuaciones 23, 25 y 26 en la ecuación de Schrödinger 24 se tiene la expresión siguiente:

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda V) (\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \lambda^3 \psi^{(3)} + \dots) = \\ (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots) (\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \lambda^3 \psi^{(3)} + \dots) \end{aligned} \quad 27$$

Cuando se desarrollan todas las multiplicaciones y se reúnen los términos con λ a la misma potencia, se obtienen las ecuaciones siguientes:

$$H_0 | \psi^{(0)} \rangle = E^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle$$

$$H_0 | \psi^{(1)} \rangle + V | \psi^{(0)} \rangle = E^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle + E^{(1)} | \psi^{(0)} \rangle$$

$$H_0|\psi^{(2)}\rangle + V|\psi^{(1)}\rangle = E^{(0)}|\psi^{(2)}\rangle + E^{(1)}|\psi^{(1)}\rangle + E^{(2)}|\psi^{(0)}\rangle \quad 28$$

Al multiplicar cada una de estas últimas ecuaciones por $\langle\psi^{(0)}|$ y considerando la condición de ortonormalidad ($\langle\psi^n|\psi^n\rangle=1$ y $\langle\psi^n|\psi^{n+1}\rangle=0$), además de la relación $\langle\psi^n|H_0|\psi^n\rangle=E_0\langle\psi^n|\psi^n\rangle$, se despeja la energía de orden n y con la ecuación 26, se puede obtener la energía total y la energía de correlación según la ecuación:

$$E_{\text{exacta}} = E_{\text{Hartree-Fock}} + E_{\text{correlación}} \quad 29$$

Finalmente

$$\begin{aligned} E^{(0)} &= \langle\psi^{(0)}|H_0|\psi^{(0)}\rangle \\ E^{(1)} &= \langle\psi^{(0)}|V|\psi^{(0)}\rangle \\ E^{(2)} &= \langle\psi^{(0)}|V|\psi^{(1)}\rangle \\ E^{(3)} &= \langle\psi^{(0)}|V|\psi^{(2)}\rangle \end{aligned} \quad 30$$

Cuando el operador H_0 es el de Fock, el método recibe el nombre de teoría de perturbaciones de Møller-Plesset. Si el método es una serie de potencias de segundo orden se le llama MP2, y se utiliza generalmente para la optimización de la geometría. Cuando la serie de potencias es de orden 4, se habla de MP4 y así sucesivamente [39].

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

En 1964, Hohenberg y Kohn [40] establecieron que para un sistema con estado basal no degenerado, la energía, la función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas por la densidad electrónica de ese estado $\rho_0(x, y, z)$, por lo que se puede decir que la energía del estado basal E_0 es funcional de la densidad electrónica $E_0 = E_0[\rho_0]$.

Una Ψ para un sistema de N electrones contiene $3N$ coordenadas, tres para cada electrón (cuatro si es considerado el espín). La densidad electrónica es el cuadrado de la Ψ , integrada sobre $N-1$ coordenadas electrónicas, este depende solamente de tres coordenadas, independientemente del número de electrones. Mientras que la complejidad de la función de onda se incrementa con el número de electrones, la densidad electrónica tiene el mismo número de variables, independientemente del tamaño del sistema. El único problema es que aunque este ha sido probado que cada densidad diferente produce una energía de estado basal diferente, el funcional que conecta estas dos cantidades es desconocido.

El objetivo del método DFT es desarrollar funcionales que relacionan la densidad electrónica con la energía [41,42]. Todos los términos excepto la repulsión núcleo-núcleo son funciones de la ρ .

La energía funcional puede ser dividida en tres partes, energía cinética, $T[\rho]$, atracción entre núcleos y electrones, $E_{ne}[\rho]$ y repulsión electrón-electrón, $E_{ee}[\rho]$. Además el término $E_{ee}[\rho]$ es dividido en parte Coulómbica e Intercambio, $J[\rho]$ y $K[\rho]$. Los funcionales $E_{ne}[\rho]$ y $J[\rho]$ son dados por sus expresiones clásicas

$$E_{ne} = \sum_a \int \frac{Z_a \rho(r)}{|R_a - r|} dr \quad 31$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

Estos funcionales de energía cinética e intercambio, fueron deducidos considerando un modelo de gas de electrones uniforme no interactuantes. Para tales sistemas se ha demostrado que $T[\rho]$ y $K[\rho]$ son dados como:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \quad 32$$

$$K_D = -C_x \int \rho^{4/3}(r) dr$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$$

El funcional de energía $E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho]$ es conocida como la teoría de Thomas-Fermi [TF] [43], e incluye la parte de intercambio $K_D[\rho]$. La suposición de gas electrónico no interactuante no justifica bien a los sistemas moleculares. Energías totales están en un error del 15-50%, pero tampoco la teoría de TF o Thomas-Fermi-Dirac predicen el enlace. Los funcionales T y K son mejorados por adición de términos los cuales dependen no solamente de su densidad sino también de sus derivadas.

El fundamento para el uso de métodos teoría de funcionales de la densidad en química Computacional fue la introducción de orbitales de Kohn y Sham. La idea básica en el formalismo Kohn y Sham (KS) [44] es dividir el funcional de energía cinética en dos partes, uno de los cuales puede ser calculado, y un pequeño término de corrección. Se asume para el operador Hamiltoniano la siguiente forma, con $0 \leq \lambda \leq 1$.

$$H_\lambda = T + V_{ext}(\lambda) + \lambda V_{ex} \quad 33$$

El operador V_{ext} es igual a V_{ne} para $\lambda = 1$, para valores intermedios de λ , sin embargo, se asume que el potencial externo $V_{ext}(\lambda)$ es ajustado, por lo tanto la misma densidad es obtenida para $\lambda = 1$ (sistema real) y $\lambda = 0$ (sistema hipotético con electrones no interactuantes). Para el caso el $\lambda = 0$ la solución a la ecuación de Schrödinger es dada como un determinante de Slater compuesta de orbitales (moleculares) ϕ_i , para el cual el funcional de energía cinética es dada como:

$$T_s = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad 34$$

El subíndice S denota que la energía cinética es calculada del determinante de Slater. El caso $\lambda = 1$ corresponde a la interacción de electrones, y la ecuación anterior es así solamente una aproximación a la energía cinética real, pero una substancial mejora sobre la formula TF (ecuación 32).

Otro camino para justificar el uso de la ecuación anterior es para el cálculo de la energía cinética con referencia a los orbitales naturales (ON) (eigenvectores de la matriz de densidad). La energía cinética puede ser calculada de los orbitales naturales llevando a la matriz de densidad.

$$T[\rho_{exacto}] = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \langle \phi_i^{ON} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i^{ON} \rangle \quad 35$$

$$\rho_{exacto} = \sum_{i=1}^{\infty} n_i |\phi_i^{ON}|^2$$

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} n_i$$

El número de orbitales ocupados n_i (eigenvalores de la matriz de densidad) será entre 0 y 1, correspondiendo al número de electrones en el orbital. La representación de la densidad normalmente requerirá un infinito número de orbitales naturales. El primer número de ocupación N (N será el número total de electrones en el sistema) normalmente será cerrado a 1, y el remanente cerrado a cero. Así que la matriz de densidad exacta es

desconocida, la densidad (aproximada) es escrita en términos de un conjunto de funciones auxiliares, como

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad 36$$

La clave para la teoría de Kohn-Sham es así el cálculo de la energía cinética bajo la consideración de electrones no interactuantes.

En realidad los electrones están interactuando, y la ecuación 34 no provee la energía cinética total. Sin embargo la teoría de HF provee aproximadamente 99 % de la respuesta correcta, la diferencia entre la energía cinética exacta y la calculada por asumir orbitales no interaccionantes es pequeño. La energía cinética remanente es absorbida en el término de correlación-intercambio, y en general la expresión de energía DFT puede ser escrita como

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{nc}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad 37$$

La ecuación para la energía, será:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad 38$$

El primer paréntesis en la ecuación 38 será considerado como la energía de correlación cinética, mientras el segundo contiene ambos energía de correlación potencial y de intercambio.

DFT tiene un costo computacionalmente similar a la teoría de HF, con la posibilidad de proveer resultados similares a MP2. El mayor problema en DFT es derivar las fórmulas para los términos de intercambio–correlación. Asumiendo que tal funcional es desarrollable, el problema es similar que encontrar la función de onda en teoría HF. Determinar un conjunto de orbitales ortogonales los cuales minimizan la energía. Así los funcionales $J[\rho]$ y $E_{xc}[\rho]$ dependen de la densidad total, una determinación de los orbitales involucra una secuencia

iterativa. La ortogonalidad de los orbitales será forzada por el método de Lagrange, en analogía con la mecánica de los métodos HF. La variación proveerá un conjunto de ecuaciones que involucra un operador efectivo de un electrón (h_{KS}), similar al operador de Fock.

$$h_{KS}\phi_i = \sum_j \lambda_{ij}\phi_j$$

$$h_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef} \quad 39$$

$$V_{ef}(r) = V_{ne}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r)$$

Produciendo un conjunto de orbitales canónicos Kohn-Sham (KS). Resultando ecuaciones pseudo-eigenvalores, conocidos como ecuaciones de Kohn-Sham.

$$h_{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad 40$$

El multiplicador de Lagrange puede ser asociado con energías de orbitales moleculares. La energía orbital, en la práctica, no lleva completamente el mismo significado como en la teoría de HF [45].

La diferencia entre los métodos DFT es la elección de la forma del funcional de energía de intercambio y correlación. El mejor funcional será aquel que sus resultados se acerquen más a los valores experimentales o a los valores obtenidos con altos niveles de la mecánica cuántica.

Una densidad electrónica será calculada por métodos de mecánica ondulatoria, y un conjunto de orbitales KS el cual produce esta densidad que puede ser determinada por métodos que involucran una minimización de la energía cinética. La idea original fue propuesta por Levy y Perdew y ha sido elaborado por Parr y otros [46]. Habitualmente se separa E_{xc} en dos partes, una de puro intercambio E_x y una parte de pura correlación E_c .

Cada una de estas energías es frecuentemente escrita en términos de la energía por partícula (densidad de energía), ϵ_x y ϵ_c .

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_x[\rho(r)] dr + \int \rho(r) \epsilon_c[\rho(r)] dr \quad 41$$

El correspondiente potencial requerido en la ecuación 39 es dado como la derivada de la energía con respecto a la densidad.

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} = \epsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \epsilon_{xc}(r)}{\partial \rho} \quad 42$$

La correlación entre electrones de espín paralelo es diferente de aquellos entre electrones de espín opuesto. La energía de intercambio es dada como una suma de contribuciones de la densidad de espín α y β , ya que la energía de intercambio solamente involucra electrones del mismo espín. La energía cinética, la atracción núcleo-electrón y término coulombico son separables.

$$E_x[\rho] = E_x^\alpha[\rho_\alpha] + E_x^\beta[\rho_\beta] \quad 43$$

$$E_c[\rho] = E_c^{\alpha\alpha}[\rho_\alpha] + E_c^{\beta\beta}[\rho_\beta] + E_c^{\alpha\beta}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$$

La densidad total es la suma de las contribuciones α y β , $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$, y para un sistema de capa cerrada estos son idénticos ($\rho_\alpha = \rho_\beta$). Los funcionales para la energía de intercambio y correlación serán formulados en términos de separación de densidades de espín. Sin embargo, ellos son frecuentemente dados como funciones de polarización de espín ζ (diferencia normalizada entre ρ_α y ρ_β), y el radio del volumen efectivo contiene un electrón, r_s .

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta}, \quad \frac{4}{3} \pi r_s^3 = \rho^{-1} \quad 44$$

En esta ecuación se asume que la energía de intercambio es una suma sobre ambas densidades α y β . Las diferentes metodologías de teoría de funcionales de la densidad se dividen en:

Métodos de Densidad Local.

En la aproximación de densidad local (LDA del inglés Local Density Approximation) se asume que la densidad local puede ser tratada como un gas electrónico uniforme. La energía de intercambio para un gas electrónico uniforme es dado por la fórmula de Dirac.

$$E_x^{LDA}[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(r) dr \quad 45$$

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho] = -C_x \rho^{1/3}$$

Cuando las densidades α y β no son iguales, el método LDA es reemplazado por el método aproximación de densidad de espín local (LSDA, del inglés Local Spin Density Approximation).

$$E_x^{LSDA}[\rho] = 2^{1/3} C_x \int \left[\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3} \right] dr \quad 46$$

$$\epsilon_x^{LSDA}[\rho] = 2^{1/3} C_x \rho^{1/3}$$

LSDA también será escrita en términos de la densidad total y del espín de polarización.

$$\epsilon_x^{LSDA}[\rho] = -\frac{1}{2} C_x \rho^{1/3} \left[(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} \right] \quad 47$$

El método X_α propuesto por Slater en 1951 [47] puede ser considerado como un método LDA donde la energía de correlación es despreciada y el término de intercambio es dado como

$$\varepsilon_{x_\alpha}[\rho] = -\frac{3}{2}\alpha C_x \rho^{1/3} \quad 48$$

con $\alpha = 2/3$ este es idéntico a la expresión de Dirac. El método original X_α usó $\alpha = 1$, pero un valor de $3/4$ ha sido demostrado dar mejor aproximación para sistemas moleculares. El nombre Slater es frecuentemente usado como un sinónimo para la energía de intercambio L(S)DA involucrando la densidad electrónica elevada a la $4/3$ potencia (potencia a la $1/3$ para la densidad de energía).

La energía de correlación de un gas electrónico uniforme ha sido determinado por métodos Monte Carlo para un número de diferentes densidades. Este ha sido construida por Vosko, Wilk y Nusair (VWN) [48]. Esta interpolación entre el límite de espín no polarizado ($\zeta = 0$) y polarizado ($\zeta = 1$), está dado por el siguiente funcional.

$$\varepsilon_c^{VWN}(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(r_s, 0) + \varepsilon_a(r_s) \left[\frac{f(\zeta)}{f'(0)} \right] [1 - \zeta^4] + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad 49$$

$$f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)}$$

Los funcionales $\varepsilon_c(r_s, \zeta)$ y $\varepsilon_a(r_s)$ son parametrizados como en la siguiente ecuación.

$$\varepsilon_{\%a}(x) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan g^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) - \frac{bx}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X|x|} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \right] \tan g^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right\} \quad 50$$

$$x = \sqrt{r_s}$$

$$X(x) = x^2 + bx + c$$

$$Q = \sqrt{4c - b^2}$$

Los parámetros A , x_0 , b y c son constantes adecuadas, diferentes para $\varepsilon_c(r_s, 0)$, $\varepsilon_c(r_s, 1)$ y $\varepsilon_a(r_s)$. Una forma modificada para $\varepsilon_c(r_s)$ ha sido dada por Perdew y Wang, y es usado en conexión con el funcional PW91 [49].

$$\varepsilon_c^{PW91}(x) = -2ap(1 + \alpha x^2) \ln \left(1 + \frac{1}{2a(\beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3 + \beta_4 x^4)} \right) \quad 51$$

Aquí a , α , β_1 , β_2 , β_3 y β_4 son constantes ajustables.

Métodos de Gradiente corregido

También conocido como Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA, del inglés Gradient Corrected o Generalized Gradient Approximation). Los métodos GGA son también algunas veces referido como métodos no locales, los funcionales dependen solamente de la densidad en un punto dado. Perdew y Wang (PW86) [50] propusieron modificaciones a la expresión de intercambio LSDA.

$$\varepsilon_x^{PW86} = \varepsilon_x^{LDA} (1 + ax^2 + bx^4 + cx^6)^{1/5} \quad 52$$

$$x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{3/3}}$$

donde x es un gradiente variable, y a, b y c serán constantes ajustables.

Becke [51] propuso un amplio uso de correcciones (B o B88) a la energía de intercambio LSDA, el cual tiene la corrección del comportamiento asintótico $-r^{-1}$ para la densidad de energía (pero no para el potencial de intercambio) [52].

$$\begin{aligned} \epsilon_x^{B88} &= \epsilon_x^{LDA} + \Delta \epsilon_x^{B88} \\ \Delta \epsilon_x^{B88} &= -\beta \rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sin h^{-1} x} \end{aligned} \quad 53$$

El parámetro β es determinado por el conocimiento de datos atómicos y x es definido en la ecuación 52.

Perdew y Wang han propuesto un funcional de intercambio similar a B88 para ser usado en conexión con el funcional de correlación PW91.

$$\epsilon_x^{PW91} = \epsilon_x^{LDA} \left(\frac{1 + x a_1 \sin h^{-1}(x a_2) + (a_3 + a_4 e^{-x^2}) x^2}{1 + x a_1 \sin h^{-1}(x a_2) + a_5 x^2} \right) \quad 54$$

donde a_{1-5} y b son constantes ajustables y x es definido en la ecuación 52

Hay varias formas de los funcionales de gradientes corregido para determinar la energía de correlación. Un funcional ampliamente utilizado es el propuesto por Lee, Yang y Parr (LYP) [53] y tiene la forma.

$$\begin{aligned} \epsilon_c^{LYP} &= -a \frac{\gamma}{1 + d \rho^{1/3}} - ab \frac{\gamma e^{-\rho^2}}{9(1 + d \rho^{1/3}) \rho^{2/3}} \\ &\times \left[18(2^{1/3}) C_r (\rho_a^{2/3} + \rho_b^{2/3}) - 18 \rho_a + \rho_a (2 I_u'' + \nabla^2 \rho_a) + \rho_b (2 I_w'' + \nabla^2 \rho_b) \right] \\ \gamma &= 2 \left[1 - \frac{\rho_a^2 + \rho_b^2}{\rho^2} \right] \end{aligned} \quad 55$$

$$t_w^{\sigma} = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla \rho_{\sigma}|^2}{\rho_{\sigma}} - \nabla^2 \rho_{\sigma} \right)$$

Donde los parámetros a, b, c y d son determinados a partir de los datos del átomo de Helio.

El funcional t_w es conocido como la densidad de energía cinética local. El factor γ es cero cuando todos los espines son alineados ($\rho = \rho_{\alpha}, \rho_{\beta} = 0$), es decir el funcional LYP no predice alguna correlación de espín paralelo. La apariencia de la segunda derivada de la densidad puede ser removida mediante una integración parcial para dar:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_c^{LYP} = & -4a \frac{\rho_{\alpha} \rho_{\beta}}{\rho^2 (1 + d \rho^{-1/3})} \\ & - abw + \left\{ \frac{\rho_{\alpha} \rho_{\beta}}{18} \left[144 (2^{2/3}) C_F (\rho_{\alpha}^{2/3} + \rho_{\beta}^{2/3}) + (47 - 7\delta) |\nabla \rho|^2 - (45 - \delta) \right. \right. \\ & \left. \left. \times (|\nabla \rho_{\alpha}|^2 + |\nabla \rho_{\beta}|^2) + 2 \rho^{-1} (11 - \delta) (\rho_{\alpha} |\nabla \rho_{\alpha}|^2 + \rho_{\beta} |\nabla \rho_{\beta}|^2) \right] \right\} \\ & \left. + \frac{2}{3} \rho^2 (|\nabla \rho_{\alpha}|^2 + |\nabla \rho_{\beta}|^2 - |\nabla \rho|^2) - (\rho_{\alpha}^2 |\nabla \rho_{\beta}|^2 + \rho_{\beta}^2 |\nabla \rho_{\alpha}|^2) \right\} \\ w = & \frac{e^{-c\rho^{1/3}}}{(1 + d \rho^{-1/3}) \rho^{14/3}} \\ \delta = & c \rho^{1/3} + \frac{d \rho^{-1/3}}{(1 + d \rho^{-1/3})} \end{aligned} \tag{56}$$

Perdew propuso un gradiente de corrección para el resultado LSDA. Este aparece en 1986 y es conocido con el acrónimo P86 [54].

$$\mathcal{E}_c^{P86} = \mathcal{E}_c^{LDA} + \Delta \mathcal{E}_c^{P86} \tag{57}$$

$$\Delta \varepsilon_c^{P86} = \frac{e^{\alpha} C(\rho) |\nabla \rho|^2}{f(\zeta) \rho^{7/3}}$$

$$f(\zeta) = 2^{1/2} \left[\left(\frac{1+\zeta}{2} \right)^{3/2} + \left(\frac{1-\zeta}{2} \right)^{3/2} \right]$$

$$\Phi = a \frac{C(\infty) |\nabla \rho|}{C(\rho) \rho^{7/6}}$$

$$C(\rho) = g_1 + \frac{g_2 + g_3 r_s + g_4 r_s^2}{1 + g_5 r_s + g_6 r_s^2 + g_7 r_s^3}$$

donde a y g_{1-7} son constantes numéricas.

Este funcional fue modificado posteriormente para dar la forma siguiente (también una corrección a la energía LSDA) por Perdew y Wang en 1991 (PW91 o P91) [55].

$$\Delta \varepsilon_c^{PW91}[\rho] = \rho (H_0(t, r_s, \zeta) + H_1(t, r_s, \zeta)) \tag{58}$$

$$H_0(t, r_s, \zeta) = b^{-1} f(\zeta) \ln \left[1 + a \frac{t^2 + A t^4}{1 + A t^2 + A^2 t^4} \right]$$

$$H_1(t, r_s, \zeta) = \left(\frac{16}{\pi} \right) (3\pi^2)^{1/3} [C(\rho) - c] t^2 e^{-d x^2 / t(\zeta)}$$

$$f(\zeta) = \frac{1}{2} \left[(1+\zeta)^{3/2} + (1-\zeta)^{3/2} \right]$$

$$t = \left(\frac{192}{\pi^2} \right)^{1/2} \frac{|\nabla \rho|}{2 f(\zeta) \rho^{7/6}}$$

$$A = A \left| e^{-b \varepsilon_c(t, r_s, \zeta) / f(\zeta)^3} - 1 \right|^4$$

donde $\varepsilon_c(r_s, \zeta)$ es la parametrización PW92 es el funcional de la energía de correlación LSDA, x y $C(\rho)$ están definidos en la ecuación 52 y 57, y a, b, c , y d son constantes ajustables.

Algunos de los funcionales presentan problemas al predecir la energía de correlación para sistemas de un electrón (por ejemplo P86 y PW91). Uno de los funcionales más recientes que no tiene este problemas es el Becke(B95) [56], el cual tiene la forma.

$$\begin{aligned} \epsilon_c^{B95} &= \epsilon_c^{u\beta} + \epsilon_c^{\sigma\sigma} + \epsilon_c^{u\beta} & 59 \\ \epsilon_c^{\sigma\sigma} &= \left[1 + a(x_\alpha^2 + x_\beta^2)\right]^4 \epsilon_c^{PW91} \\ \epsilon_c^{u\beta} &= \left[1 + b x_\sigma^2\right]^2 \frac{D_\sigma}{D_\sigma^{LDA}} \epsilon_c^{PW91} \\ D_\sigma^{LDA} &= 2^{3/2} C_F \rho_\sigma^{3/2} \end{aligned}$$

Aquí σ corre sobre espines α y β , x_σ y D_σ . a y b son parámetros, y ϵ_c^{PW91} es la parametrización de Perdew-Wang del funcional de correlación LSDA.

Los métodos DFT puros se definen como aquellos que emplean un funcional de intercambio con corrección de gradiente de Becke, [57] además del funcional de correlación con gradiente corregido de Lee, Yang y Parr.

Métodos Híbridos

La energía de Intercambio-correlación E_{xc} de Kohn-Sham en DFT es dada por una fórmula *ab initio* conocida como la Formula de Conexión Adiabática (ACF, del inglés Adiabatic Connection Formula) [58,59]. Donde λ es un parámetro interelectrónico que obliga a un acoplamiento. Éste conecta la repulsión electrónica entre electrones y la energía potencial de intercambio-correlación a un acoplamiento de fuerza intermedia λ .

Este parámetro de acoplamiento conecta el sistema de referencia de Kohn-Sham no interactuante (definida por $\lambda=0$) a un sistema real completamente interactuante ($\lambda=1$) a través de un sistema parcialmente interactuando ($0 \leq \lambda \leq 1$).

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | V_{xc}(\lambda) | \Psi_\lambda \rangle d\lambda & 60$$

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | V_{xc}(0) | \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_1 | V_{xc}(1) | \Psi_1 \rangle \quad 61$$

Por la integración de λ , también se está considerando la parte cinética de la energía de intercambio-correlación. En el límite $\lambda = 0$, los electrones no están interactuando y consecuentemente no hay energía de correlación, solamente energía de intercambio. Además, así la función de onda en este caso es una sola determinante compuesta de orbitales KS.

Modelos que incluyen intercambio son frecuentemente llamados métodos híbridos. Los nombres, Modelo de conexión adiabática (ACM, del inglés Adiabatic Connection Model) y el funcional de tres parámetros de Becke (B3), es un ejemplo de un modelo híbrido [60].

$$E_{xc}^{B3} = (1-a) E_x^{LSDA} + a E_x^{exacto} + b \Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + c \Delta E_c^{GGA} \quad 62$$

Los parámetros a, b y c son determinados de tal manera que se ajusten a los datos experimentales y dependen de la forma de elegir E_c^{GGA} , valores típicos son $a \approx 0.2, b \approx 0.7$ y $c \approx 0.8$. Métodos de gradiente corregido han usado típicamente el intercambio B88 y la correlación LYP, P86 o PW91. Acrónimos asociados son B3LYP, B3P86 y B3PW91 [61].

Cantidades físico químicas derivadas

La dureza [45,62] es una medida de la resistencia de una especie química a cambiar su configuración electrónica. Dentro del formalismo de DFT, la dureza (η) se define como la derivada parcial de segundo orden de la energía electrónica total E con respecto al número total de los electrones N en un potencial externo fijo $v(\vec{r})$ [62]

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v \quad 63$$

Esta definición se ha utilizado para racionalizar principios químicos importantes [45], por ejemplo, el principio de máxima dureza (MHP), que se obtiene cuando se aplica una diferencia finita a la ecuación 63 y se asume que la energía varía cuadráticamente con el número de electrones, obteniéndose la dureza η como:

$$\eta \cong I - A \quad 64$$

Donde I y A son la energía de ionización y la afinidad electrónica vertical respectivamente [63-64]. Estos valores de I y A se pueden aproximar con cálculos de orbitales moleculares usando el teorema de Koopmans [65]. Para sistemas de capa cerrada obteniéndose,

$$\eta \cong \epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}} \quad 65$$

Donde ϵ_{LUMO} y ϵ_{HOMO} son las energías de los orbitales moleculares más bajo desocupado y más alto ocupado respectivamente. Por ejemplo, un valor de separación HOMO-LUMO pequeño sugiere que la molécula es más estable.

Otro parámetro importante que permite definir la reactividad química de una especie son los índices de Fukui, esta medida fue definida en los años 80 por Yang y Parr [35] como la derivada parcial de la densidad electrónica con respecto al número total de electrones en el potencial externo constante.

$$f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_v \quad 66$$

La función de Fukui [45] describe los cambios de la densidad electrónica del sistema con respecto al número global de electrones, esto se ve reflejado en el carácter de una molécula para aceptar o donar electrones de otro sistema. Para un sistema molecular la derivada de la ecuación 66 es discontinua con el número de electrones. Debido a eso Parr y Yang [35] asociaron diversos significados físicos a las derivadas izquierda, derecha, y central, correspondiendo a un índice de reactividad para ataques nucleofílicos ($f^+(\vec{r})$),

electrofilicos ($f^-(\bar{r})$), y ataques de radical ($f^0(\bar{r})$) del sistema, respectivamente. Aplicando una diferencia finita a la ecuación 66, estas tres funciones aproximadas de Fukui se pueden escribir como

$$f^+(\bar{r}) = \rho_{N+1}(\bar{r}) - \rho_N(\bar{r}) \quad 67$$

$$f^-(\bar{r}) = \rho_N(\bar{r}) - \rho_{N-1}(\bar{r}) \quad 68$$

$$f^0(\bar{r}) = \frac{1}{2} [\rho_{N+1}(\bar{r}) - \rho_{N-1}(\bar{r})] \quad 69$$

Donde, $\rho_N(\bar{r})$ y $\rho_{N-1}(\bar{r})$ son las densidades del electrón de los sistemas con, $N + 1$, N y $N - 1$ electrones respectivamente. La integración de la función de Fukui sobre todo el espacio es igual a un electrón. Los índices de Fukui (IF) se pueden determinar por la simplificación propuesta por Yang y colaboradores [35], en términos de la carga atómica, suponiendo que en la cercanía de un átomo A, ρ puede ser aproximada a partir del análisis de población. Entonces, el índice de Fukui condensado sobre un átomo A es:

$$f_A^+ = q_A(N + 1) - q_A(N) \quad \text{en ataques nucleofílicos}$$

$$f_A^- = q_A(N) - q_A(N - 1) \quad \text{en un ataque electrofílico}$$

$$f_A^0 = \frac{1}{2} [q_A(N + 1) - q_A(N - 1)] \quad \text{en radicales}$$

Otra forma de analizar la reactividad química de una especie es mediante el análisis de población electrónica, existen diferentes tipos de análisis entre ellos están el análisis de población de Mulliken [66] y el análisis de población natural (NPA) [67,68]. Estos son discutidos a continuación de forma breve, ya que estos los emplearemos en la discusión de resultados.

Análisis de Cargas Atómicas

Poblaciones de Mulliken

Dado que las densidades electrónicas y los órdenes de enlace calculados son útiles para relacionar teoría con propiedades moleculares observables como distancias de enlace y acoplamientos de resonancia de espín electrónica, se han propuesto diferentes métodos para relacionar la distribución electrónica a propiedades observables. Uno de ellos, es el método de Mulliken [66] que se describe a continuación.

Considérese un orbital molecular real y normalizado, ϕ_i , compuesto de dos orbitales atómicos normalizados, χ_j y χ_k :

$$\phi_i = C_{ji}\chi_j + C_{ki}\chi_k \quad 70$$

Tomamos el cuadrado de este orbital molecular para obtener información acerca de la distribución electrónica:

$$\phi_i^2 = C_{ji}^2\chi_j^2 + C_{ki}^2\chi_k^2 + 2C_{ji}C_{ki}\chi_j\chi_k \quad 71$$

Si integramos la ecuación anterior sobre las coordenadas electrónicas, dado que ϕ_i , χ_j y χ_k están normalizados, obtendremos:

$$1 = C_{ji}^2 + C_{ki}^2 + 2C_{ji}C_{ki}S_{jk} \quad 72$$

donde S_{jk} es la integral de traslape entre χ_j y χ_k .

Mulliken sugirió que un electrón en el orbital molecular ϕ_i , contribuiría con C_{ji}^2 a la población electrónica neta del orbital atómico de χ_j y χ_i . Si el orbital molecular contuviera dos electrones, estas poblaciones se incrementarían al doble.

Simbolizamos como q_j^i a la población electrónica neta de orbital atómico de χ_j debido a un electrón en el orbital molecular ϕ_i , y p_{jk}^i a la población de traslape entre χ_j y χ_k debido al mismo electrón. El ejemplo anterior nos lleva a las siguientes definiciones generales.

$$q_j^i = C_{ji}^2 \quad 73$$

$$p_{jk}^i = 2C_{ji}C_{ki}S_{jk} \quad 74$$

Podemos sumar ahora todas las contribuciones debidas a los electrones presentes en el sistema modelo, obteniendo una q_j que es la población de orbital atómico neta de Mulliken para cada orbital atómico χ_j . Análogamente, obtendremos a p_{jk} , la población de traslape de Mulliken para cada par distinto de orbitales atómicos χ_j y χ_k .

$$q_j = \sum_i^{OMs} n_i C_{ji}^2 \equiv \sum_i^{OMs} n_i q_j^i \quad 75$$

$$p_{jk} = 2 \sum_i^{OMs} n_i C_{ji} C_{ki} S_{jk} \equiv \sum_i^{OMs} n_i p_{jk}^i \quad 76$$

Nótese que la suma de poblaciones de orbital atómico netas y poblaciones de traslape debe ser igual al número total de electrones en el sistema.

Las poblaciones de Mulliken son indicadores útiles en la localización de carga electrónica en la molécula y de su naturaleza de enlace o de antienlace.

Análisis de Población Natural (NPA)

El análisis de población electrónica desarrollado por Reed y Weinhold [67-68] se apoyan en un método para transformar una función de onda dada en una forma localizada que corresponda a los elementos tradicionales de la descripción de las estructuras de Lewis empleadas en química, es decir, funciones de un centro como los pares solitarios, funciones de dos centros como los enlaces. Estas funciones localizadas son los orbitales naturales atómicos, los cuales se obtienen a partir de la matriz de densidad reducida de primer orden como eigenvectores de bloques locales dentro de ésta. Los correspondientes eigenvalores vienen a ser los números de ocupación cuyos valores se encuentran entre 0 y 2. Para que esta ocupación corresponda con el número de electrones, estos orbitales se ortogonalizan. A partir de los orbitales naturales atómicos pueden obtenerse otros conjuntos como los orbitales naturales híbridos, los orbitales naturales de enlace, así como los orbitales naturales moleculares localizados. Con ellos pueden realizarse diferentes análisis para asignar cargas parciales, órdenes y tipos de enlace en términos de unidades de enlace localizados por pares electrónicos.

Capítulo III

Iniciaremos esta sección con una breve introducción sobre las moléculas orgánicas que serán el objeto de estudio de nuestro trabajo. Una vez familiarizados con estas moléculas, se mostrará el procedimiento elegido para validar el método empleado en el análisis de estos sistemas, utilizando los niveles de teoría descritos en el capítulo anterior. Validado el método y la base a utilizar se continuará con el cálculo de las propiedades estructurales, electrónicas y energéticas de las alquilimidazolinas. Por último, a partir de estos parámetros se efectuará un estudio somero de la reactividad química que presentan estos compuestos, en relación con el proceso de inhibición de la corrosión.

Imidazolinas

Las imidazolinas son heterociclos de 5 miembros que se obtienen por reacción de aminoetil etanolamina con un ácido graso o derivado [69-71]. En primer lugar se forma una amida que sufre una ciclización para formar un anillo de cinco átomos. El carbono del grupo carbonilo del ácido graso pasa a formar parte de este anillo, por lo que la cadena alquílica, que constituye la ramificación, tiene un átomo de carbono menos que los carbonos del ácido graso de origen. Por convenio, se nombra al compuesto utilizando el nombre del ácido carboxílico original [72]. El anillo de las alquilimidazolinas puede abrirse mediante determinadas reacciones dando lugar a compuestos anfóteros del tipo acil-aminoácidos [71], que son sustancias líquidas y normalmente se usan en disolución acuosa. Los compuestos derivados de la imidazolina han sido ampliamente usados en la industria química para el desarrollo de nuevos fármacos [73-81], y en la industria petrolera para la elaboración de tensoactivos o inhibidores de la corrosión. En efecto, en los procesos de refinación del petróleo [82-86], existe una gran diversidad de patentes que han descrito el uso de este tipo de heterociclos para la prevención y el control de la corrosión en diferentes tipos de medios: neutros, ácidos y básicos. Hasta la fecha se desconoce si la sustancia activa, en los procesos de corrosión, es la propia imidazolina o las amidas, que son productos de hidrólisis. En la hidrólisis, el heterociclo, dependiendo del pH del medio, puede experimentar una reestructuración, como se muestra en la Figura 6. Debido a la información limitada que se describe en una patente, la composición química precisa de estos compuestos, así como las

propiedades estructurales y electrónicas aún no son totalmente conocidos. Este último tipo de información es fundamental para el entendimiento o racionalización de cómo es que ocurre el proceso de la inhibición de corrosión a un nivel molecular.

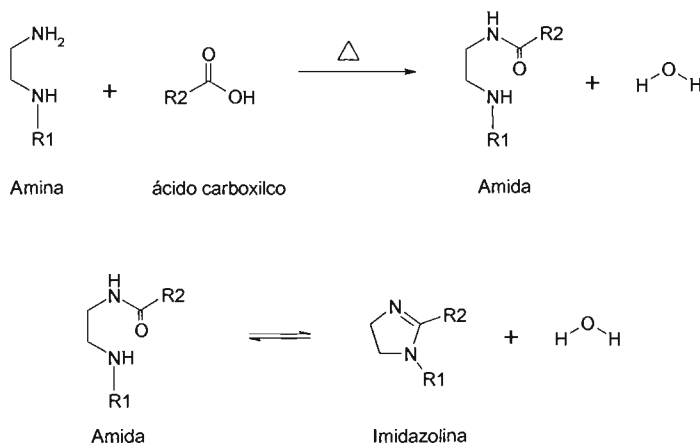


Figura 6.- Obtención de imidazolina a partir de ácido carboxílico y amina. (R puede ser un grupo alquilo o arilo)

Los tensoactivos son sustancias cuyas moléculas están constituidas por dos partes bien diferenciadas. Una de ellas es de carácter hidrófilo, es decir, es soluble en agua y/o en sustancias polares, y la otra de carácter lipófilo, soluble en sustancias no polares.

Los tensoactivos se caracterizan fundamentalmente por disminuir la tensión superficial e interfacial. Como consecuencia de ello, estas sustancias presentan las siguientes propiedades: actúan como detergentes, son espumantes, tienen capacidad solubilizante, son emulsionantes, se comportan como humectantes, y actúan como dispersantes. Además, los tensoactivos se pueden clasificar según la naturaleza de la cadena hidrofílica que pueden ser aniónicos, catiónicos, anfóteros y no iónicos.

En particular, las alquil imidazolininas pueden actuar como tensoactivos catiónicos, cuando estas se encuentran en presencia de medios ácidos, $\text{pH} < 4$, forman sales de amonio que se caracterizan por poseer una carga eléctrica neta positiva en su parte hidrofílica

($R_3 - \overset{+}{N}H$). Si el pH del medio es neutro, se ha observado que las imidazolinas pueden actuar en forma neutra durante el proceso de inhibición de la corrosión. Con la finalidad de entender o racionalizar estos comportamientos fenomenológicos, iniciaremos en las secciones siguientes la discusión de los resultados teóricos que se obtuvieron para las propiedades electrónicas y estructurales de estos compuestos.

Validación de la Metodología

Iniciaremos nuestro estudio validando la metodología a emplear en este trabajo, esto es, utilizaremos los métodos HF, MP2 y DFT (VWN, BLYP y B3LYP), la base empleada será 6-31G*. Como se verá más adelante, esta base, produce resultados de razonable exactitud para estos sistemas de muchos electrones. Todos los cálculos se efectuaron haciendo uso del programa Gaussian 98 [87]. Los parámetros geométricos (distancias de enlace) serán comparados con los valores experimentales, a fin de obtener una metodología aceptable para discutir los resultados de las secciones posteriores. Los métodos y las funciones base mencionadas arriba fueron discutidos en el capítulo anterior.

Las moléculas de imidazolina seleccionadas para evaluar nuestra metodología son: 2-metilimidazolina (A) y N-metil-2metilimidazolina (B), ver Figura 7.

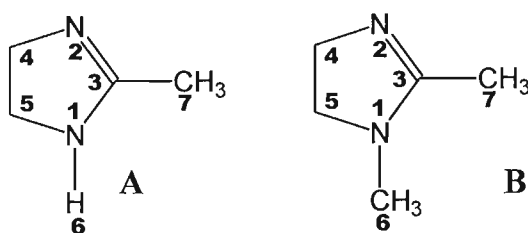


Figura 7. Estructura de las moléculas 2-metilimidazolina (A), N-metil-2metilimidazolina (B), utilizadas para calibrar la metodología que se utilizara en este trabajo. La numeración mostrada servirá como referencia para analizar los resultados.

En primer lugar, se efectuó un proceso de optimización de la geometría a nivel HF y DFT. Con el propósito de localizar la estructura molecular de mínima energía en la proximidad de la estructura especificada como punto de partida. Posteriormente, las geometrías HF se utilizaron como información de entrada ("input") para la re-optimización a nivel MP2.

Los valores de las distancias de equilibrio para la molécula 2-metilimidazolina (**A**) se muestran en la Tabla 1. Estos parámetros geométricos se usarán como criterio para determinar la metodología a utilizar en este trabajo, ya que las distancias de enlace fueron cotejadas con valores experimentales de difracción de neutrones y por difracción de rayos X reportados en la literatura [88].

Tabla 1. Distancias de enlace, en Å, empleando los métodos HF, MP2 y DFT (VWN, BLYP, B3LYP) con la base 6-31G*, para la molécula 2-metilimidazolina (**A**), los valores experimentales fueron tomados de la referencia [88].

Enlace	6-31G*					Exp	Desviación				
	HF	MP2	VWN	BLYP	B3LYP		HF	MP2	VWN	BLYP	B3LYP
N ₁ -C ₃	1.39	1.40	1.38	1.41	1.40	1.42	0.02	0.01	0.03	0.00	0.02
C ₃ -N ₂	1.25	1.29	1.28	1.29	1.28	1.28	0.03	-0.01	0.00	-0.01	0.00
N ₂ -C ₄	1.45	1.47	1.45	1.48	1.47	1.47	0.02	0.00	0.02	-0.01	0.00
C ₄ -C ₅	1.54	1.53	1.53	1.56	1.55	1.54	0.00	0.01	0.01	-0.02	-0.01
C ₅ -N ₁	1.45	1.46	1.45	1.48	1.47	1.47	0.02	0.01	0.02	-0.01	0.00
N ₁ -H ₆	0.99	1.01	1.02	1.02	1.01	1.01	0.02	0.00	-0.01	-0.01	0.00
C ₃ -C ₇	1.49	1.49	1.47	1.50	1.49	1.49	0.00	0.00	0.02	-0.01	0.00

En la Tabla 1, se puede apreciar que todos los métodos predicen con exactitud las distancias de enlace para esta molécula. En efecto, las longitudes de enlace presentan una desviación máxima de 0.03 Å, con respecto a los valores determinados experimentalmente.

Las distancias obtenidas con el método HF y el funcional VWN resultaron ser más cortas que las reportadas experimentalmente. Por otra parte, las desviaciones obtenidas con los otros métodos fueron de 0.02 y 0.01 para las longitudes de enlace, esto quiere decir que las distancias obtenidas son similares a las reportadas experimentalmente, lo cual sugiere que estos métodos MP2, B3LYP y BLYP pueden ser apropiados para describir los parámetros estructurales de las alquilimidazolinas.

Las distancias de enlace y sus desviaciones correspondientes para la molécula N-metil-2metilimidazolina (**B**) se presentan en la Tabla 2. Estos resultados indican que el método HF y el funcional VWN exhiben un comportamiento similar al encontrado en la molécula **A**, ya que presentan distancias más cortas que los valores experimentales. Mientras que MP2, B3LYP y BLYP producen los mejores resultados para las distancias. Las desviaciones se encuentran entre 0.02 y 0.01 para los enlaces C₅-N₁ y N₁-C₆. Los valores para las distancias restantes concuerdan con los valores de la referencia [88]; esto es, para estas longitudes de enlace, no hay diferencia entre teoría y experimento.

Tabla 2. Distancias de equilibrio, en Å, empleando los funcionales VWN, BLYP y B3LYP con la base 6-31G*, para la molécula N-metil-2metilimidazolina (**B**), los valores experimentales fueron tomados de la referencia [88].

Enlace	6-31G*					Exp	Desviación				
	HF	MP2	VWN	BLYP	B3LYP		HF	MP2	VWN	BLYP	B3LYP
N ₁ -C ₃	1.39	1.40	1.38	1.41	1.40	1.42	0.02	0.01	0.03	0.00	0.02
C ₂ -N ₂	1.25	1.29	1.28	1.29	1.28	1.28	0.03	-0.01	0.00	-0.01	0.00
N ₂ -C ₄	1.45	1.47	1.45	1.48	1.47	1.47	0.02	0.00	0.02	-0.01	0.00
C ₄ -C ₅	1.53	1.53	1.53	1.55	1.54	1.54	0.01	0.01	0.01	-0.01	0.00
C ₅ -N ₁	1.45	1.46	1.44	1.48	1.46	1.47	0.02	0.01	0.03	-0.01	0.01
N ₁ -C ₆	1.44	1.45	1.42	1.46	1.44	1.45	0.01	0.00	0.03	-0.01	0.01
C ₃ -C ₇	1.49	1.49	1.47	1.50	1.49	1.49	0.00	0.00	0.02	-0.01	0.00

Los resultados sobre las distancias de equilibrio para las moléculas **A** y **B**, sugieren que MP2, B3LYP y BLYP pueden ser apropiados para describir este tipo de sistemas. Sin embargo, como parte del proyecto consiste en estudiar la interacción entre una molécula orgánica y un metal de transición, el método MP2 requeriría de un tiempo computacional excesivo comparado con tiempo requerido con DFT. Además, esta metodología permite efectuar cálculos químicos (de moléculas, cúmulos de átomos y macromoléculas de interés biológico), con los cuales es posible predecir la estructura molecular, el momento dipolar, la densidad de carga, entre otros. Esta teoría funciona en sistemas que contienen metales de transición [35] como es el caso en particular de este trabajo.

Un parámetro importante que se debe considerar para definir la exactitud del cálculo es, además del método, la calidad de la base elegida. Para minimizar o inspeccionar las fuentes de error debido a la base, realizamos una optimización de la geometría con el funcional B3LYP y la base 6-311G** para las moléculas **A** y **B**.

Las distancias de enlace y sus desviaciones B3LYP/6-311G** se muestran en la Tabla 3 para las moléculas **A** y **B**. Como se puede observar, para **B** solo ocurrió una desviación de 0.03 para el enlace N₁-C₃, con respecto al valor experimental. Mientras que para la molécula **A**, las desviaciones fueron de 0.03, 0.01 y 0.01 para los enlaces N₁-C₃, C₃-N₂ y C₄-C₅ respectivamente. Como podemos notar el uso de esta base 6-311G** nos da una geometría más precisa para **B**. Pero, sorprendentemente, el uso de esta base grande produce una mayor desviación para la molécula **A**. Aun así el grado de desviación con respecto al experimento no es significativa. Por lo tanto, las estructuras calculadas pueden, considerando los errores inherentes del método, ser de carácter predictivo. Por otra parte, otros autores han reportado que conforme el tamaño de la base crece, los errores en las geometrías DFT decrecen significativamente [89]. Por ello, en este trabajo el análisis de las moléculas orgánicas se realizará con el funcional híbrido B3LYP y la base 6-311G**.

La discusión realizada sobre los cálculos previos permiten adquirir confianza en nuestra metodología para la realización de este estudio. Cabe mencionar, que estas moléculas no han sido descritas en la literatura, razón por la cual no tenemos valores electrónicos que permitan caracterizar estos sistemas. Inicialmente realizaremos el cálculo de optimización de geometría para cada una de nuestras moléculas en estudio. El conocimiento de la estructura de mínima energía, longitudes y ángulos de enlace, de cada una de estas moléculas es importante y necesaria, debido a que algunos de los compuestos que proponemos en este trabajo como inhibidores de la corrosión aún no han sido sintetizados. Cabe señalar que esta metodología seleccionada (B3LYP) permite obtener estructuras de gran exactitud, ya que las longitudes de enlace calculadas difieren alrededor de 0.01-0.03 Å con respecto a los valores experimentales [88] (ver Tabla1, 2 y 3).

Tabla 3. Distancias de enlace, en Å, y desviaciones de las moléculas A y B con el funcional B3LYP y la base 6-311G**, los valores experimentales fueron tomados de la referencia [88].

Enlace	B3LYP/6-311G**		Exp	Desviación	
	A	B		A	B
N ₁ -C ₃	1.39	1.39	1.42	0.03	0.03
C ₃ -N ₂	1.27	1.28	1.28	0.01	0.00
N ₂ -C ₄	1.47	1.47	1.47	0.00	0.00
C ₄ -C ₅	1.55	1.54	1.54	-0.01	0.00
C ₅ -N ₁	1.47	1.47	1.47	0.00	0.00
N ₁ -H ₆	1.01		1.01	0.00	
N ₁ -C ₆		1.45	1.45		0.00
C ₃ -C ₇	1.49	1.49	1.49	0.00	0.00

Propiedades Estructurales de las Alquylimidazolinas

Validada la metodología iniciaremos nuestro trabajo calculando las propiedades estructurales y electrónicas de las moléculas 2-metilimidazolina (**A**), N-metil-2metilimidazolina (**B**), N-etil-2-metilimidazolina (**C**) y N-propil-2-metilimidazolina (**D**) (Figura 8).

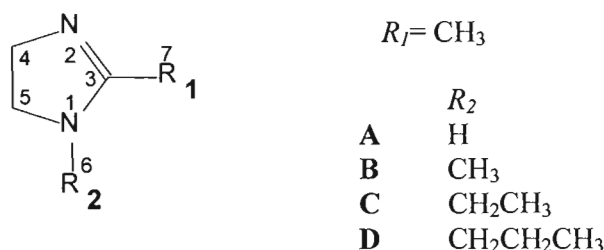


Figura 8. Alquil imidazolinas, 2-metilimidazolina (**A**), N-metil-2metilimidazolina (**B**), N-etil-2-metilimidazolina (**C**) y N-propil-2-metilimidazolina (**D**). Estudiadas en esta sección, la numeración mostrada servirá como referencia para analizar los resultados.

Los derivados de alquylimidazolina seleccionados varían en su composición química donde el átomo de H de la molécula **A**, se sustituye por un grupo alquilo R_2 , los resultados obtenidos permitirán observar si hay algún efecto en las propiedades químicas sobre el anillo heterocíclico, cuando se modifica la cadena alquímica (R_2) (Figura 8). A este grupo R_2 , algunos autores lo identifican como el grupo pendiente [31], mientras que el grupo R_1 puede ser una cadena de hidrocarburo ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) responsable de la solubilidad de la molécula.

En la Figura 9, se muestran las geometrías optimizadas con el funcional B3LYP y la base 6-311G**, también se indican las distancias y los ángulos de enlace para las moléculas 2-metilimidazolina (**A**), N-metil-2metilimidazolina (**B**), N-etil-2-metilimidazolina (**C**) y N-propil-2-metilimidazolina (**D**).

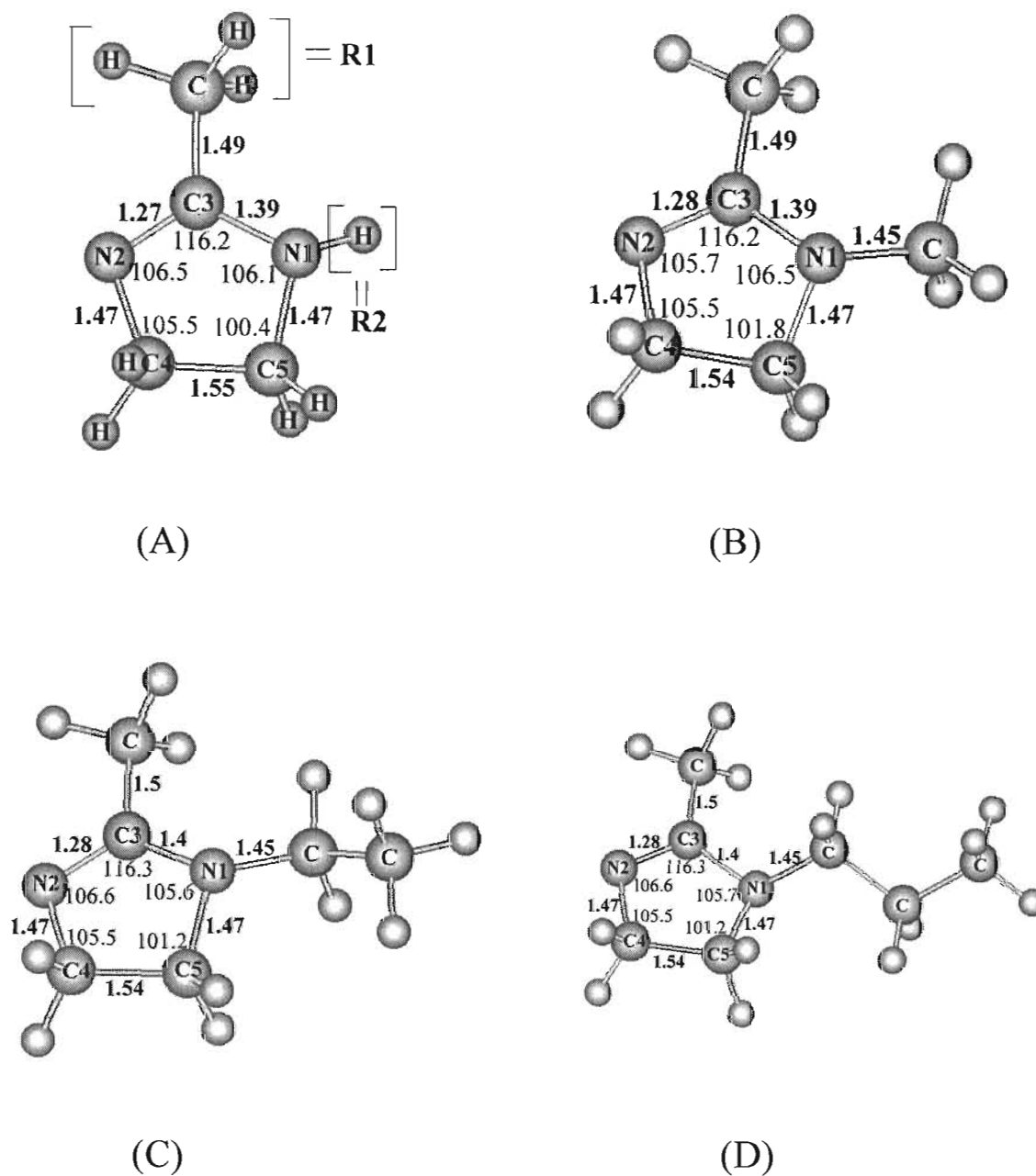


FIGURA 9. Geometrías optimizadas con B3LYP/6-311G**, 2-metilimidazolina (A), N-metil-2-metilimidazolina (B), N-etil-2-metilimidazolina (C) y N-propil-2-metilimidazolina (D). Las longitudes de enlace, en Å, aparecen en "negritas" y los ángulos de enlace, en grados (°).

Las distancias y ángulos de enlace en estos cuatro compuestos son muy similares. Las distancias obtenidas y sus desviaciones con respecto a los valores experimentales se muestran en la Tabla 4. La desviación más grande que se observa es para el enlace N_1-C_3 con un valor de 0.03 Å para las moléculas **A** y **B**. La desviación encontrada para el enlace N_1-C_3 en las moléculas **C** y **D** fue ligeramente menor, con un valor de 0.02 Å.

Los valores de las distancias de enlace N_1-C_3 para las moléculas **A**, **B**, **C** y **D** fue de 1.39 a 1.40 Å, este resultado nos sugiere que estos dos átomos forman un enlace sencillo del tipo $C(sp^2)-N$. La distancia experimental para este tipo de enlace es de 1.42 Å. Las distancias de enlace C_3-N_2 fue muy similar para todas las estructuras con valores de 1.28 y solo un caso de 1.27 Å, estos valores corresponden a la presencia de un doble enlace entre estos dos átomos, ya que, el valor experimental para este tipo de enlace es de 1.28 Å. Los valores de las distancias N_1-C_3 y C_3-N_2 sugieren que en esta parte de la molécula podría existir una deslocalización de densidad electrónica en la región definida por los átomos $N_1-C_3=N_2$, que se produce mediante la superposición π del doble enlace $C_3=N_2$ y el par libre de electrones del átomo de nitrógeno N_1 . Esto es, la región $N_1-C_3=N_2$ se caracteriza por tener una alta densidad electrónica.

Tabla 4. Distancias de enlace, en Å, empleando el funcional B3LYP con la base 6-311G**, para las alquilimidazolinas **A**, **B**, **C** y **D**, los valores experimentales fueron tomados de la referencia [88].

Enlace	B3LYP/6-311G**				Exp	Desviación			
	A	B	C	D		A	B	C	D
N_1-C_3	1.39	1.39	1.40	1.40	1.42	0.03	0.03	0.02	0.02
C_3-N_2	1.27	1.28	1.28	1.28	1.28	0.01	0.00	0.00	0.00
N_2-C_4	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	0.00	0.00	0.00	0.00
C_4-C_5	1.55	1.54	1.54	1.54	1.54	-0.01	0.00	0.00	0.00
C_5-N_1	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	0.00	0.00	0.00	0.00
N_1-H_6	1.01				1.01	0.00			
N_1-C_6		1.45	1.45	1.45	1.45		0.00	0.00	0.00
C_3-C_7	1.49	1.49	1.50	1.50	1.49	0.00	0.00	-0.01	-0.01

Las distancias de enlace para N_1-C_5 y N_2-C_4 son iguales para todas las estructuras estudiadas, con un valor de 1.47 Å, este valor es típico de un enlace sencillo $C(sp^3)-N$ y corresponde a un valor experimental de 1.47 Å [88]. La distancia calculada para el enlace C_4-C_5 fue de 1.54-1.55 Å, experimentalmente este valor es de 1.54 Å. Como se puede observar, en estos últimos casos hay una gran concordancia entre teoría y experimento.

Los ángulos de enlace para las alquil imidazolinas estudiadas se muestran en la Figura 9. Los resultados muestran que los ángulos de enlace son muy similares para los compuestos estudiados. Por ejemplo, el ángulo de enlace entre los átomos $N_1-C_3-N_2$ fue aproximadamente de 116° para todas las moléculas, los ángulos $C_3-N_2-C_4$, $C_3-N_1-C_5$ y $N_2-C_4-C_5$ mostraron un valor entre 105° y 106° . El ángulo de enlace $N_1-C_5-C_4$ fue de 100° para la molécula **A** y de 101° para las moléculas **B**, **C** y **D**.

Los ángulos diedros para las moléculas en estudio se muestran en la Tabla 5. Los resultados obtenidos muestran que los valores para las moléculas **B**, **C** y **D** son muy semejantes. La molécula **A** presenta un ángulo diedro entre los átomos $R_6-N_1-C_3-C_7$ con un valor de 34.4° , mientras que las moléculas **B**, **C** y **D** mostraron un valor cercano a 28° para el ángulo diedro $R_6-N_1-C_3-C_7$, la diferencia entre el diedro $R_6-N_1-C_3-C_7$ de la molécula **A** y el mismo diedro de las moléculas restantes fue aproximadamente de 6° , esto fue una de las diferencias geométricas más significativas entre estas cuatro moléculas.

En general, los parámetros geométricos, distancias y ángulos de enlace para estas moléculas son similares. Sin embargo, como se mencionó arriba, la diferencia geométrica entre la molécula **A** y las tres restantes es el ángulo diedro que forman los átomos $R_6-N_1-C_3-C_7$, con una diferencia de 6° . Este valor sugiere que las moléculas **B**, **C** y **D** son ligeramente más planas con respecto a la molécula **A**.

Tabla 5. Ángulos diedros, en grados ($^{\circ}$), de las moléculas 2-metilimidazolina (**A**), N-metil-2-metilimidazolina (**B**), N-etil-2-metilimidazolina (**C**), N-propil-2-metilimidazolina (**D**), calculadas con B3LYP/6-311G**.

Ángulo diedro	B3LYP/6-311G**			
	A (R=H)	B (R=CH ₃)	C (R=CH ₂ CH ₃)	D (R=CH ₂ CH ₂ CH ₃)
N ₁ -C ₃ -N ₂ -C ₄	1.0	0.3	0.4	0.3
C ₃ -N ₂ -C ₄ -C ₅	12.9	12.9	12.3	12.3
N ₂ -C ₄ -C ₅ -N ₁	20.6	19.8	19.2	19.1
C ₅ -N ₁ -C ₃ -C ₇	167.7	168.5	169.2	169.3
R ₆ -N ₁ -C ₃ -C ₇	34.4	28.3	28.4	28.1

Propiedades Electrónicas de las Alquylimidazolinas

El estudio de las propiedades electrónicas de las moléculas es muy importante ya que nos permite obtener información muy valiosa acerca de su comportamiento químico. El análisis de esta propiedad es crucial en reacciones ácido-base en donde es muy importante determinar si una molécula, o que parte de ella, se puede comportar como un aceptor de electrones (electrófilo) o donador de electrones (nucleófilo). Una primera búsqueda o caracterización de la reactividad se puede obtener mediante el análisis de población electrónica, los orbitales moleculares de frontera: HOMO y LUMO, la blandura (σ), la dureza, (η), los índices de reactividad de Fukui, la electronegatividad (χ) y por supuesto, de la geometría o arreglo espacial de los compuestos. Estos términos fueron tratados en detalle en el capítulo anterior.

En la Tabla 6 se muestran los valores de energía de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, la diferencia de energía entre ellos ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$), la dureza y la blandura para los derivados de la imidazolina: 2-metilimidazolina (**A**), N-metil-2-metilimidazolina (**B**), N-etil-2-metilimidazolina (**C**) y N-propil-2-metilimidazolina (**D**).

Tabla 6. Energía de los orbitales moleculares HOMO, LUMO, $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, dureza $\eta = \Delta E/2$ y blandura $\sigma = 1/\eta$ para los derivados de imidazolina: 2-metilimidazolina (A), N-metil-2-metilimidazolina (B), N-etil-2-metilimidazolina (C) y N-propil-2-metilimidazolina (D), energías reportadas en (eV).

Molécula	HOMO	LUMO	ΔE	η	σ
A	-5.995	0.726	6.721	3.360	0.298
B	-5.728	0.697	6.425	3.213	0.311
C	-5.731	0.688	6.419	3.210	0.312
D	-5.730	0.675	6.405	3.203	0.312

Los valores de la Tabla 6, indican que la molécula **A** presenta un valor de -5.99 eV para la energía del orbital molecular HOMO, mientras que para las moléculas **B**, **C** y **D** estos orbitales tienen una energía de -5.72 eV. Los resultados predicen que las moléculas **B**, **C** y **D** podrían ser las más factibles para interaccionar con la superficie metálica, ya que como se ha señalado en la literatura [16-18], las moléculas con mayor energía del orbital molecular HOMO protegen mejor la superficie metálica.

Los resultados de la Tabla 6 muestran que la molécula **A** resulta ser la más dura con un valor de 3.36 eV, mientras que las moléculas **B**, **C** y **D** exhibieron un valor aproximado de 3.21 eV. La diferencia entre esta tríada y la molécula **A** es de 0.15 eV. Este resultado sugiere que la reactividad química de las moléculas **B**, **C** y **D** deben ser similares, en términos de la teoría de dureza y blandura de ácidos y bases (HSAB) [90-91]. Por otra parte, se ha descrito en la literatura que la superficie metálica de hierro se comporta como un ácido blando, los valores de dureza y blandura informados son: $\eta = 3.81$ y $\sigma = 0.262$ eV [92], Por lo que de acuerdo con el principio de HSAB, las reacciones que deben ocurrir durante la interacción metal-ligante son ácido blando-base blanda.

De acuerdo a lo anterior podemos ordenar a las moléculas siguiendo este criterio de reactividad frente a la superficie de hierro (ácido-blando) obteniendo:

**Blando → Duro**

Este orden resulta similar para todas las propiedades descritas en la Tabla 6. En consecuencia, las propiedades calculadas sugieren que la reactividad de la molécula **A** es inferior con respecto a las moléculas **B**, **C** y **D**.

Una de las formas en que se puede evaluar cual de los átomos o que región de la molécula presenta o puede ser responsable de la reactividad química es a través del análisis de carga. Este análisis de población electrónica se efectuó por los métodos de Mulliken y el de NPA, mencionados en el capítulo anterior.

El análisis de carga de Mulliken mostró que los átomos de nitrógeno N_1 y N_2 de las moléculas 2-metilimidazolina (**A**), N-metil-2metilimidazolina (**B**), N-etil-2-metilimidazolina (**C**) y N-propil-2-metilimidazolina (**D**), tienen un exceso de electrones de 0.4 aproximadamente para estos cuatro compuestos. Esto es, las moléculas de imidazolina presentan dos átomos de nitrógeno, N_1 y N_2 , que pueden actuar como sitios nucleófilos para que estas interaccionen con la superficie metálica.

Por otra parte, el análisis de carga de NPA también mostró que los átomos de nitrógeno N_1 y N_2 tienen exceso de carga. Por ejemplo, para la molécula **A** los valores obtenidos fueron de 0.66 y 0.52 electrones para los nitrógenos N_1 y N_2 respectivamente. Para las moléculas **B**, **C** y **D** el átomo nitrógeno N_1 presentó un valor de 0.51 electrones, mientras que el átomo de nitrógeno N_2 presentó un valor aproximado de 0.53 electrones para las otras tres moléculas. Esto es, los resultados indican que el átomo de nitrógeno N_1 tiene un exceso de carga de 0.14 electrones con respecto al átomo de N_2 en la molécula **A**. Esta diferencia es significativa y predice que el sitio reactivo de esta especie, cuando actúa como nucleófilo, se localiza en el nitrógeno N_1 . Mientras que en las moléculas **B**, **C** y **D**, el exceso de carga fue de 0.02 electrones mayor para el nitrógeno N_2 con respecto al nitrógeno N_1 , en estos casos la diferencia fue muy pequeña y el resultado sugiere la participación de ambos nitrógenos (N_1 y N_2) para actuar como nucleófilos.

Los resultados obtenidos con NPA revelaron que los nitrógenos del anillo en la molécula de imidazolina presentan cargas diferentes para la molécula **A** y muy similares para las moléculas **B**, **C** y **D**. Mientras que el análisis de Mulliken indica que los nitrógenos del anillo de la imidazolina presentan cargas iguales. Sin embargo, los parámetros electrónicos (HOMO, LUMO, HOMO-LUMO, dureza y blandura) analizados anteriormente han revelado que la reactividad de las moléculas es ligeramente diferente. Esto es consistente con lo obtenido por el método NPA. Además, este método es menos dependiente de la base empleada. Por esta razón, el análisis de carga en este trabajo se realizará mediante el esquema NPA. Además, NPA es mejor porque en Mulliken se toma de manera arbitraria la contribución de cada par de orbitales atómicos a la carga del enlace.

El orbital molecular HOMO para las moléculas estudiadas se localiza principalmente sobre el doble enlace del anillo de imidazolina $C_3=N_2$ (Figuras 10-13). Esto es indicativo de que la reactividad de estos compuestos involucran al orbital π de la unión $C_3=N_2$ del anillo de imidazolina. Para el sistema ligante donador (HOMO) \rightarrow metal aceptor (LUMO) este podría ser el sitio idóneo por donde la molécula interaccione más favorablemente con la superficie metálica. Por otra parte, se ha observado en la literatura [93-94] que esta predicción puede fallar cuando se tienen sistemas complejos o moléculas aromáticas altamente correlacionadas. Por ejemplo, en los derivados de piridina. Para estos casos se deben analizar otros orbitales moleculares ocupados ya que puede existir un efecto orbital cooperativo en la reactividad química [94]. Esto significa que la reactividad química de una molécula puede exhibir un efecto sutil de cooperación entre diferentes orbitales moleculares ocupados [95]. Para tener un análisis detallado de los orbitales moleculares que pueden estar involucrados en estas moléculas se analizaron HOMO, HOMO-1 y HOMO-2.

Los orbitales moleculares HOMO, HOMO-1 y HOMO-2, así como sus respectivas diferencias de energía para las moléculas **A**, **B**, **C** y **D** se muestra en las Figuras 10-13.

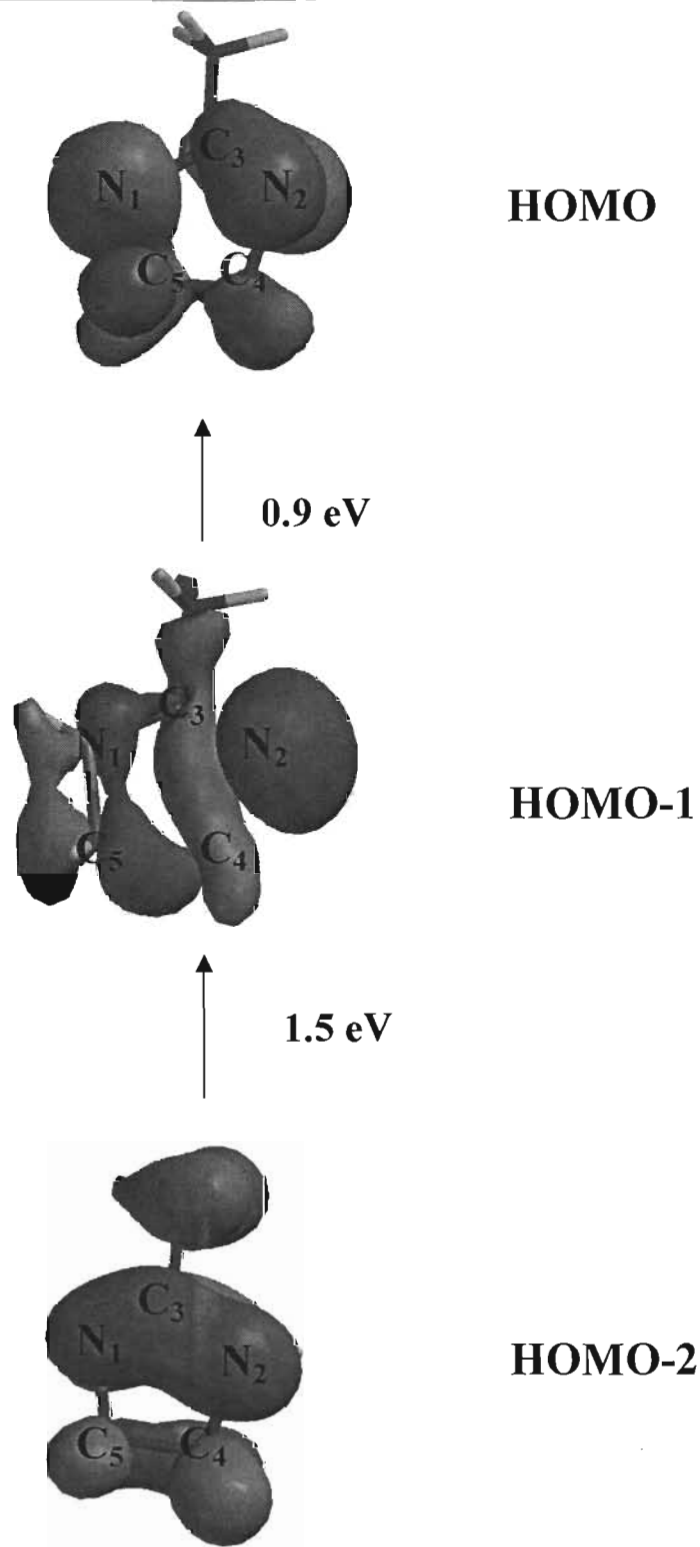


Figura 10. Orbitales Moleculares HOMO, HOMO-1 y HOMO-2 para la molécula 2-metilimidazolina (A), energía relativa con respecto al orbital HOMO.

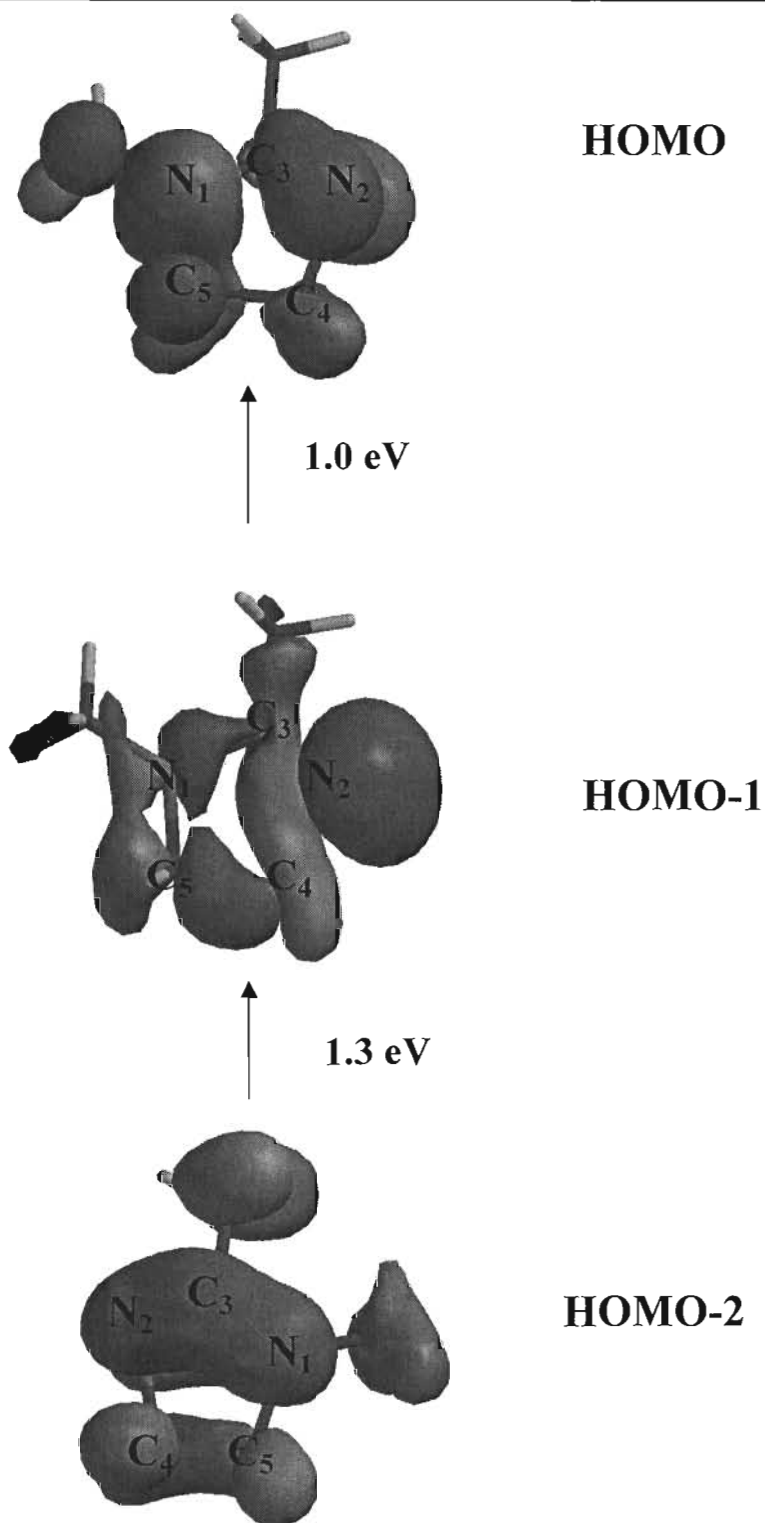


Figura 11. Orbitales Moleculares HOMO, HOMO-1 y HOMO-2 para la molécula N-metil-2metilimidazolina (B), energía relativa con respecto al orbital HOMO.

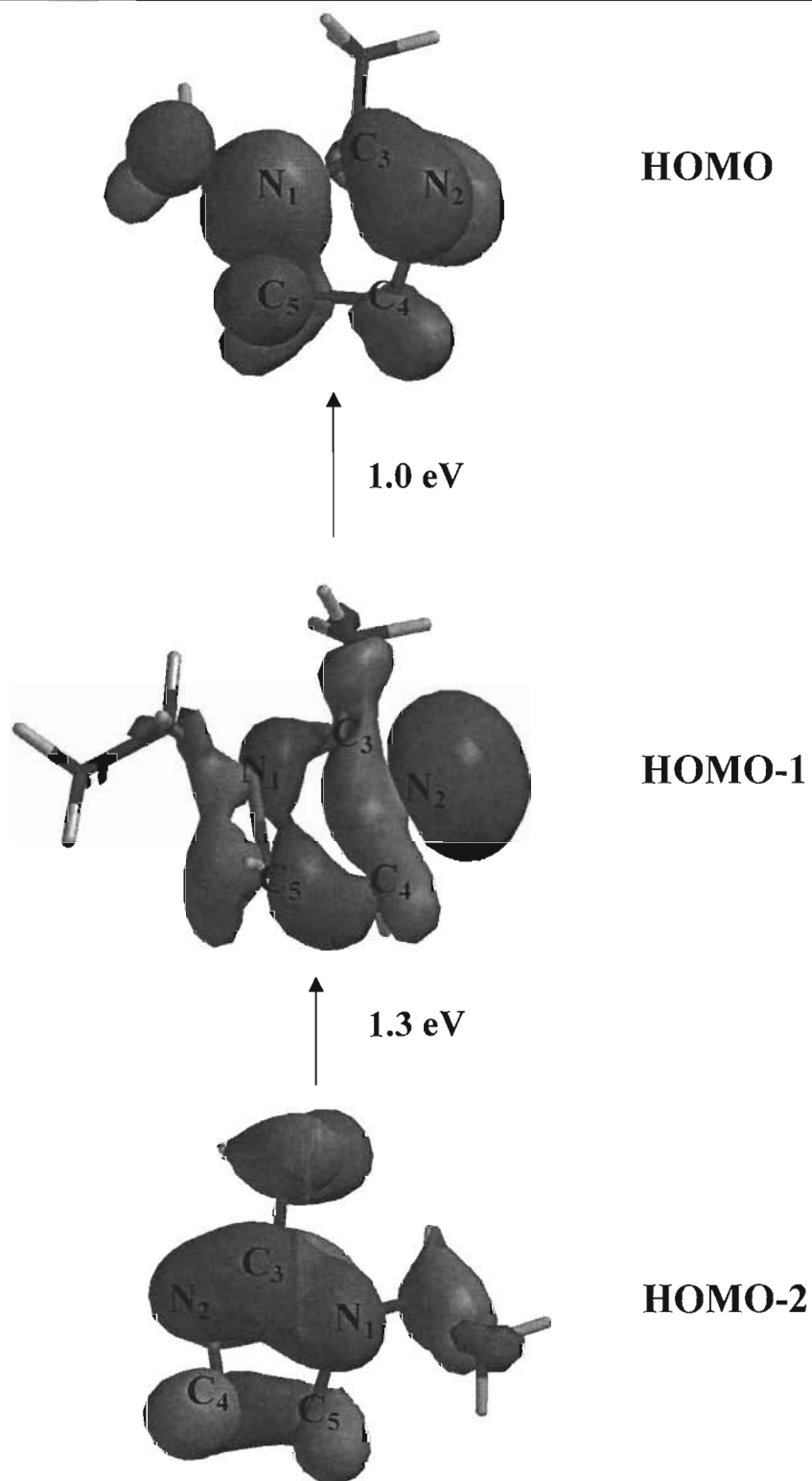


Figura 12. Orbitales Moleculares HOMO, HOMO-1 y HOMO-2 para la molécula N-etil-2-metilimidazolina (C), energía relativa con respecto al orbital HOMO.

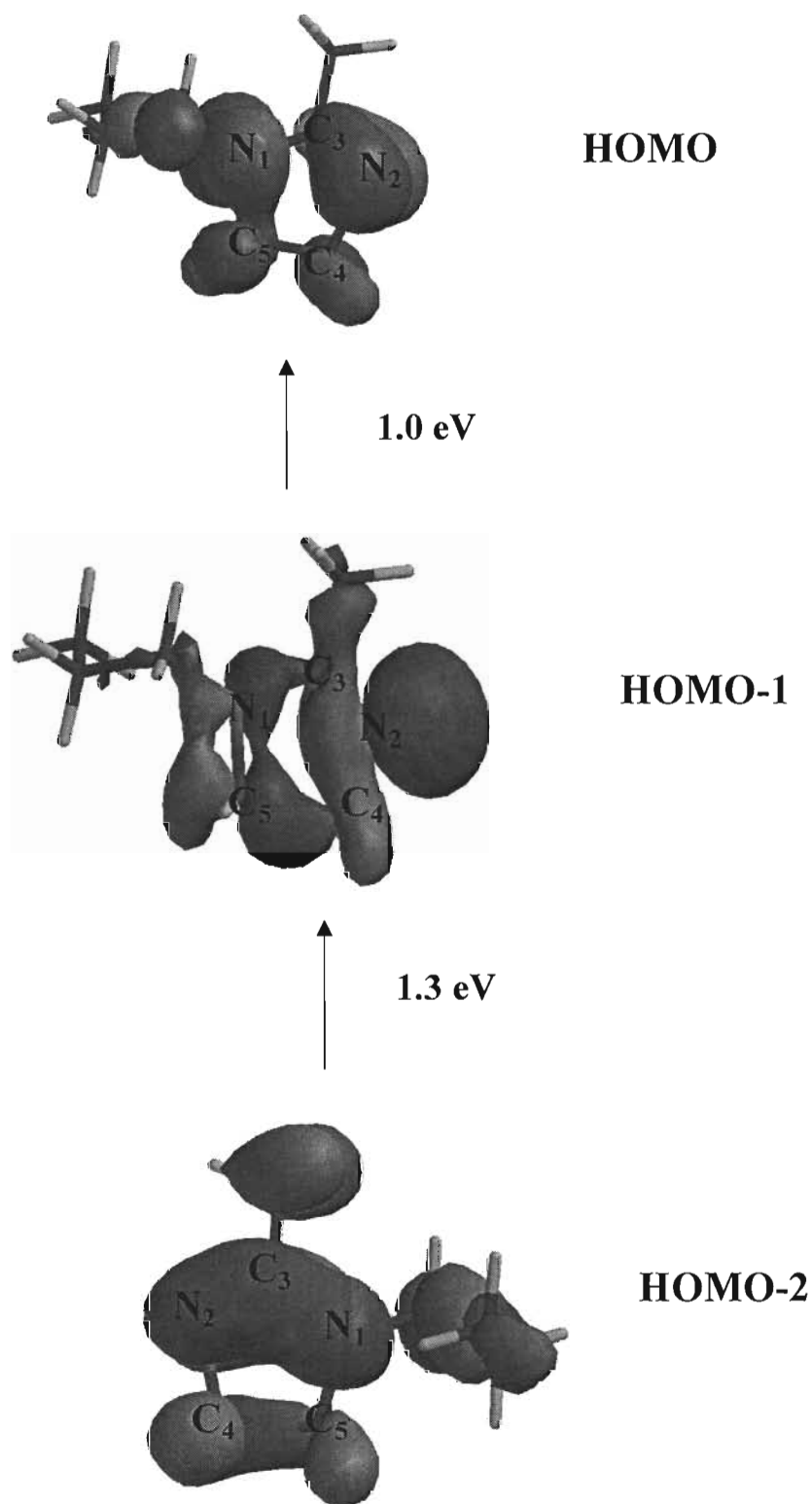


Figura 13. Orbitales Moleculares HOMO, HOMO-1 y HOMO-2 para la molécula N-propil-2-metilimidazolina (D), energía relativa con respecto al orbital HOMO.

El orbital molecular HOMO-1 para los cuatro compuestos se localizó principalmente fuera del plano del anillo de imidazolina sobre el nitrógeno de tipo imínico N_2 , este orbital corresponde al par libre ubicado en el plano p_z . La diferencia de energía entre los orbitales HOMO y HOMO-1 fue de 0.9 eV para la molécula **A**, para las moléculas **B**, **C** y **D** la diferencia de energía fue de 1.0 eV.

El orbital molecular HOMO-2 para todas las moléculas estudiadas, se encuentra localizado sobre los átomos $N_1-C_3=N_2$ del anillo de la imidazolina, este orbital corresponde a la deslocalización de densidad electrónica en la región definida por los átomos $N_1-C_3=N_2$, que se produce mediante la superposición π del doble enlace $C_3=N_2$ y el par libre de electrones del átomo de nitrógeno N_1 . Este orbital HOMO-2 se encuentra a 1.5 eV con respecto al orbital HOMO-1 para la molécula **A**, mientras que para las moléculas **B**, **C** y **D** la diferencia de energía entre el orbital HOMO-2 y HOMO-1 fue de 1.3 eV.

Lo anterior se ve reforzado por el análisis de la superficie de potencial electrostático calculada de estas moléculas, (Figura 14), ya que muestran una alta densidad electrónica localizada principalmente, sobre los átomos de nitrógeno N_1 y N_2 . Los valores obtenidos de esta propiedad para el nitrógeno de tipo imínico N_2 fueron los siguientes -50.0, -50.2, -51.5 y -53.2 para las moléculas **A**, **B**, **C** y **D**, respectivamente. Este resultado indica que conforme aumenta la cadena hidrocarbonada la densidad electrónica se incrementa para este átomo. Los valores para el átomo de nitrógeno terciario N_1 fueron de -27.5, -24.3, -23.2 y -19.1 para las moléculas **A**, **B**, **C** y **D**, respectivamente. Esta disminución de la densidad electrónica se debe al papel que puede jugar el grupo pendiente, ya que este puede involucrar factores estéricos y efectos inductivos que modifican la reactividad de este nitrógeno para unirse a la superficie metálica. En este sentido, nosotros introducimos este parámetro como una guía para determinar que molécula (o que parte de ella) puede funcionar mejor como inhibidor de corrosión [27].

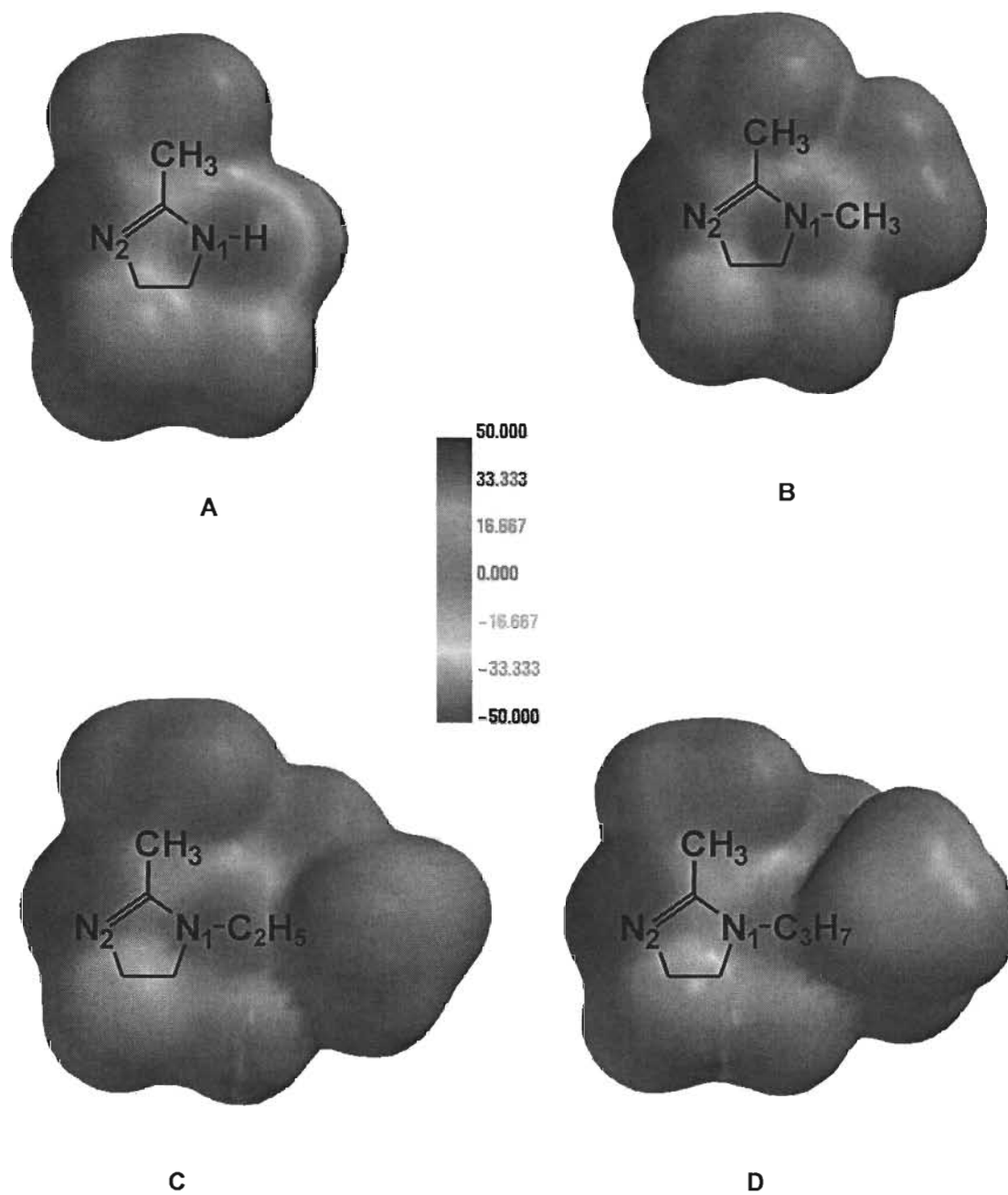


Figura 14. Potencial electrostático mapeado sobre la isosuperficie de densidad 0.002 para las moléculas A, B, C y D. El contorno rojo indica los sitios con mayor densidad de carga, mientras que los sitios azules corresponden a sitios electrofílicos.

El átomo de carbón (C_3) localizado en medio de los átomos de nitrógeno (N_1 y N_2), presenta una densidad de carga negativa con valores de -15.8 , -14.5 , -12.3 y -11.2 para las moléculas **A**, **B**, **C** y **D**, respectivamente. Con estos resultados se puede sugerir que la región $N_1-C_3=N_2$ del anillo de la imidazolina juega un papel importante en el sistema ligante donador-centro metálico aceptor. Además, nosotros evidenciamos (experimental y teóricamente) que cuando el doble enlace en las moléculas de tipo imidazolina no está presente en el sistema ($N-C=N$), la molécula no funciona como inhibidor de corrosión [97].

Potencial de Ionización y Afinidad Electrónica

El potencial de ionización vertical para las moléculas **A**, **B**, **C** y **D** se calcula por la diferencia de energía total de la molécula neutra y la energía del catión, que se obtiene al quitarle un electrón a la molécula neutra, conservando la geometría de la molécula, esto es, sin considerar efectos de relajamiento estructural. La afinidad electrónica vertical se obtiene por la diferencia de energía entre la especie aniónica y el estado basal de la especie neutra. Esto es, se calcularon sistemas con $N+1$ y $N-1$ electrones, respectivamente. Además, estos sistemas permiten calcular la reactividad química local mediante el cálculo de la función de Fukui condensada, discutida en el capítulo dos.

El potencial de ionización es la energía que hay que suministrar a un átomo o molécula en estado neutro, gaseoso y en estado fundamental, para arrancar el electrón más débilmente unido. El potencial de ionización vertical para la molécula **A** fue de 8.2 eV, mientras que para las moléculas **B**, **C** y **D** el valor fue aproximadamente de 7.9 eV. Este resultado indica que la molécula **A** requiere 7.5 kcal/mol más para perder un electrón. Otra forma de calcular el potencial de ionización, PI, y la afinidad electrónica, AE, es mediante el teorema de Koopmans', donde la energía del orbital molecular HOMO es igual al potencial de ionización ($PI = -\epsilon_{HOMO}$), mientras que la energía del orbital molecular LUMO corresponde a la afinidad electrónica ($AE = -\epsilon_{LUMO}$). Los resultados obtenidos muestran una tendencia equivalente al encontrado con la energía del HOMO (ver página 60). Sin embargo, el

potencial de ionización calculado de esta manera es 2.2 eV, por encima del valor obtenido de la energía del HOMO.

La afinidad electrónica vertical mostró un valor de aproximadamente de 2.4 eV para todos los sistemas estudiados

Los índices de Fukui (IF) se determinaron por el esquema de condensación propuesto por Yang y colaboradores [35], en términos de la carga atómica, suponiendo que en la cercanía de un átomo A, ρ puede ser aproximada a partir del análisis de población. Entonces, el índice de Fukui condensado sobre un átomo A, donde N es el número total de electrones en la molécula es:

$$f_A^+ = q_A(N+1) - q_A(N) \quad \text{en ataques nucleofílicos}$$

$$f_A^- = q_A(N) - q_A(N-1) \quad \text{en un ataque electrofílico}$$

$$f_A^0 = \frac{1}{2} [q_A(N+1) - q_A(N-1)] \quad \text{en radicales}$$

Las cargas fueron obtenidas mediante el análisis de población natural, los resultados se muestran en la Tabla 7. Los índices de Fukui para el átomo de nitrógeno N₁ fueron de 0.289, 0.298, 0.294 y 0.295 para las moléculas **A**, **B**, **C** y **D** respectivamente. Para el átomo de nitrógeno N₂ los valores obtenidos fueron de 0.297, 0.277, 0.271 y 0.268, respectivamente. Estos valores indican que los nitrógenos del anillo de imidazolina pueden actuar como nucleófilos en la interacción ligante-metal, ver Tabla 7.

Tabla 7. Índices de Fukui calculados, a partir de la geometría optimizada de las moléculas neutras por la sustracción o adición de un electrón. Obtenidos por el análisis de población basado en los llamados orbitales naturales de enlace (NBO), donde M corresponde a las cargas de la molécula neutra, M^+ corresponde a las cargas con un electrón menos y M^- corresponde a las cargas con adición de un electrón.

Molécula	átomo	M^-	M	M^+	Fukui -	Fukui +
A	N_1	-0.692	-0.663	-0.374	0.029	0.289
	N_2	-0.601	-0.528	-0.231	0.073	0.297
B	N_1	-0.502	-0.514	-0.216	-0.011	0.298
	N_2	-0.623	-0.529	-0.252	0.094	0.277
C	N_1	-0.512	-0.514	-0.220	-0.002	0.294
	N_2	-0.629	-0.529	-0.258	0.100	0.271
D	N_1	-0.512	-0.518	-0.223	-0.006	0.295
	N_2	-0.618	-0.530	-0.262	0.088	0.268

Imidazolinas Sustituidas

A continuación, se discuten las propiedades estructurales y electrónicas de un grupo de derivados de la imidazolina. Las moléculas seleccionadas son: N-(aminoetil)-2-metilimidazolina (**E**), N-(hidroxietil)-2-metilimidazolina (**F**), N-(tioetil)-2-metilimidazolina (**G**) N-(cloroetil)-2-metilimidazolina (**H**) y N-(carboxietil)-2-metilimidazolina (**I**) (Figura 15).

Estos derivados varían en su composición química donde el sustituyente R_2 contiene un grupo funcional NH_2 , OH , SH , Cl y COOH . La naturaleza química de los sustituyentes elegidos es tal que permitirán caracterizar el tipo de efectos que estos sustituyentes, R_2 , ejercen en la inhibición de corrosión que exhiben estos derivados. Esto es, se podrá evaluar, además del modo de adsorción del anillo de imidazolina, descrito anteriormente, la posibilidad de unirse por el átomo de N, O y S, del grupo funcional, con la superficie metálica y de esta manera formar una capa protectora sobre la superficie metálica mejorando así la capacidad de la molécula como inhibidor de corrosión.

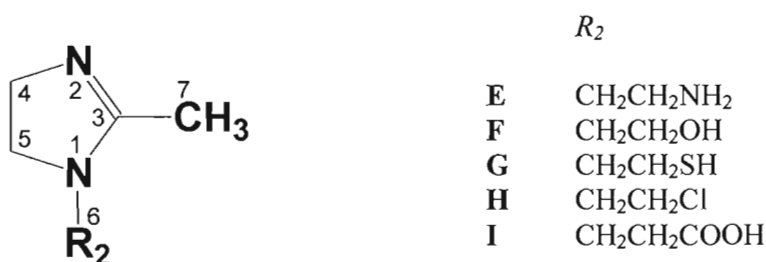


Figura 15. Derivados de 2-metilimidazolina estudiados en este capítulo. La numeración mostrada servirá como referencia para analizar los resultados.

En las Figuras 16 y 17, se muestran las estructuras de mínima energía calculadas con B3LYP/6-311G** para estas especies. También se indican las distancias y los ángulos de enlace más representativos de los derivados **E**, **F**, **G**, **H** e **I**.

Las distancias y los ángulos de enlace del anillo de imidazolina, en estos cinco compuestos, presentaron valores muy semejantes. Además, estos valores son muy parecidos a los compuestos estudiados anteriormente (**A**, **B**, **C** y **D**). Por ejemplo, los valores de las distancias del enlace N_1-C_3 para las moléculas **E-I** fue de 1.40 Å. Este resultado nos corrobora la presencia de un enlace sencillo del tipo $C(sp^2)-N$. La distancia de enlace C_3-N_2 también fue muy similar para todas las estructuras **E-I**; el valor calculado de 1.28 Å, indica la presencia de un doble enlace entre estos dos átomos. Efectivamente, el valor experimental para este tipo de enlace es de 1.28 Å [88]. Las distancias de enlace N_1-C_3 y C_3-N_2 revelan la presencia de una deslocalización de densidad electrónica en la región definida por los átomos $N_1-C_3=N_2$, que se produce mediante la superposición π del doble enlace $C_3=N_2$ y el par libre de electrones del átomo de nitrógeno N_1 . Esto es consecuente con la presencia del doble enlace $C_3=N_2$ y con la ocurrencia del par libre de electrones del átomo de nitrógeno N_1 . Esto es, la región $N_1-C_3=N_2$ se caracteriza por tener una alta densidad electrónica y jugar un papel importante en el anillo de imidazolina. Además, nosotros evidenciamos (experimental y teóricamente) que cuando el doble enlace no está presente en el sistema ($N-C=N$), la molécula no funciona como inhibidor de corrosión [97].

Las distancias de enlace para N_1-C_5 y N_2-C_4 son iguales para las estructuras estudiadas **E-I**, presentando un valor de 1.47 Å, el cual es típico de un enlace sencillo $C(sp^3)-N$, ya que el valor experimental [88] para este tipo de unión es de 1.47 Å. La distancia calculada para el enlace C_4-C_5 en las moléculas **E-I** fue de 1.54 Å, lo que coteja con el valor experimental de 1.54 Å [88]. Como se puede observar, hay una gran concordancia entre teoría y experimento.

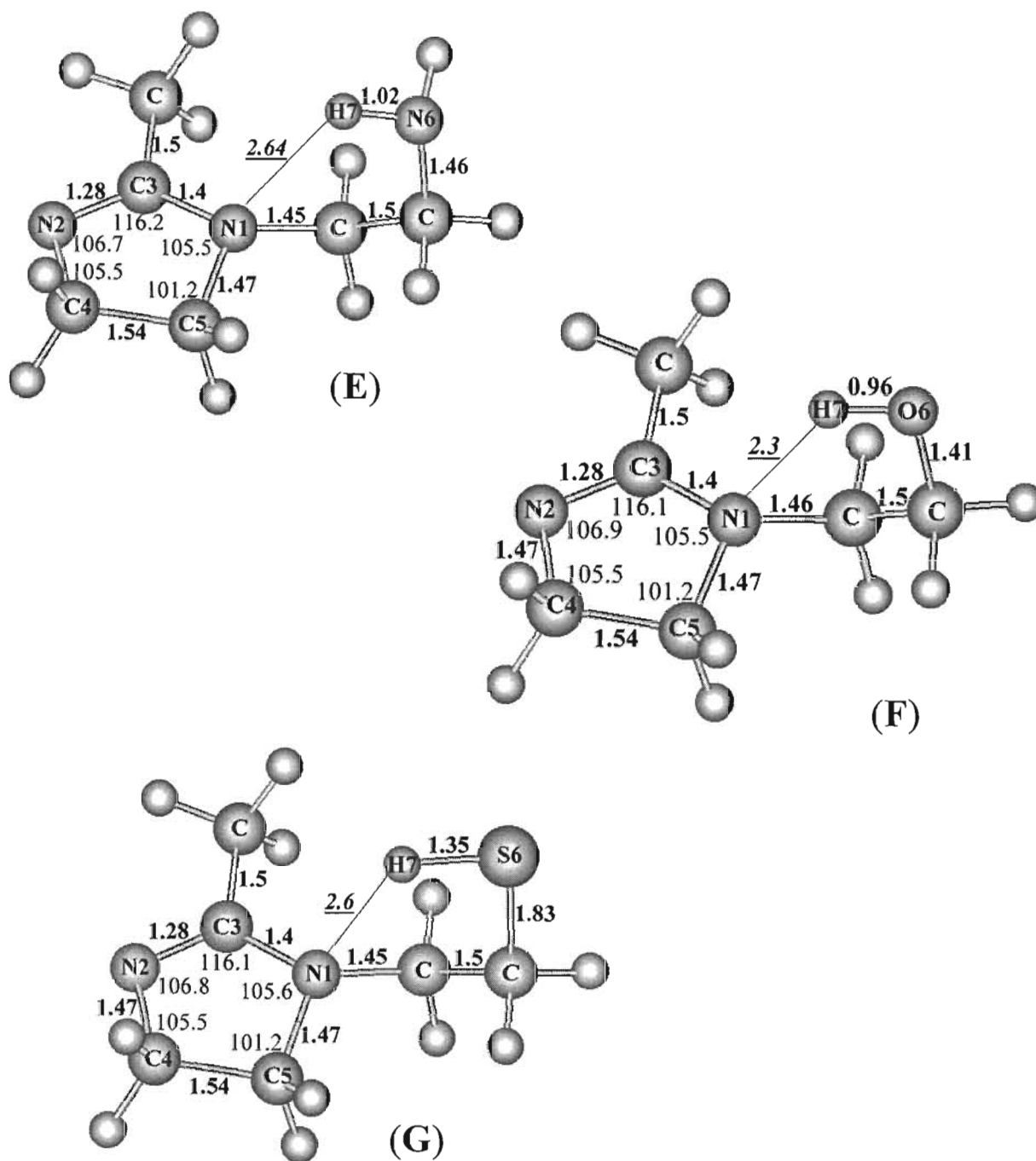
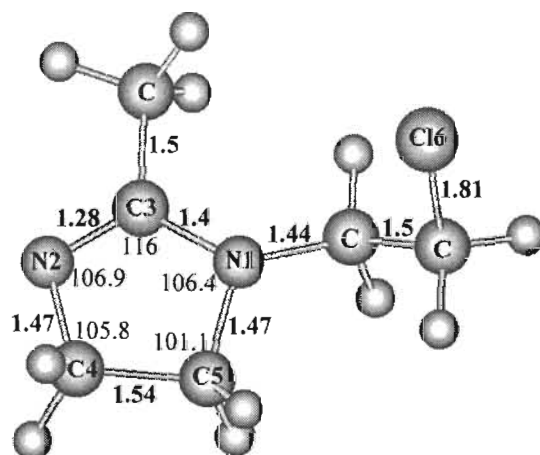
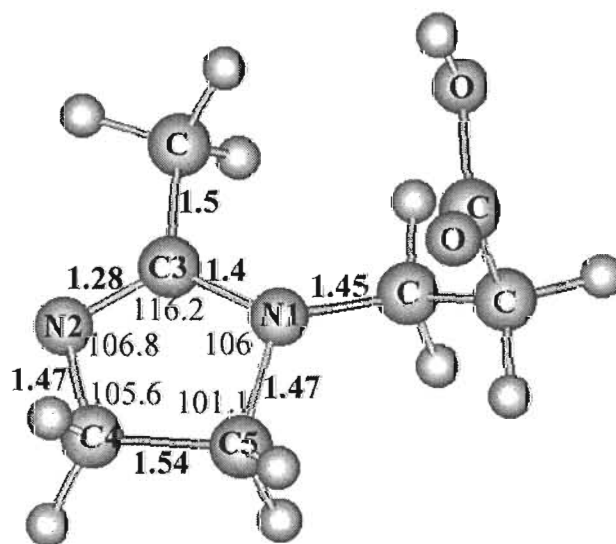


FIGURA 16. Geometrías optimizadas con B3LYP/6-311G** de: N-(aminoetil)-2-metilimidazolina (E), N-(hidroxietil)-2-metilimidazolina (F), N-(tioetil)-2-metilimidazolina (G). Las longitudes de enlace, en Å, aparecen en "negritas" y los ángulos de enlace, en grados (°).



(H)



(I)

FIGURA 17. Geometrías optimizadas con B3LYP/6-311G** de: N-(cloroetil)-2-metilimidazolidina (H) y N-(carboxietil)-2-metilimidazolidina (I). Las longitudes de enlace, en Å, aparecen en "negritas" y los ángulos de enlace, en grados (°).

Los ángulos de enlace para las imidazolinas estudiadas **E-I** se muestran en la Figura 16 y 17. Los resultados muestran que estas moléculas tienen ángulos de enlace muy semejantes entre sí. Por ejemplo, el ángulo de enlace entre los átomos $N_1-C_3-N_2$ fue aproximadamente de 116° para todas las moléculas, mientras que los ángulos $C_3-N_2-C_4$, $C_3-N_1-C_5$ y $N_2-C_4-C_5$ mostraron valores entre 105° y 106° . Por último, el ángulo de enlace $N_1-C_5-C_4$ fue de 101° para todos estos derivados.

Los ángulos diedros calculados se informan en la Tabla 8. Se puede observar claramente que los valores para las moléculas **E-I** son semejantes entre sí. El ángulo diedro que forman los átomos $R_6-N_1-C_3-C_7$ tiene valores comprendidos entre 25° y 29° . Estos valores son cercanos a los que mostraron las moléculas **B**, **C** y **D** estudiadas en la sección anterior, con un valor de 28° . Con estos resultados podemos concluir que la planaridad de la molécula **A** es diferente a las moléculas restantes. En consecuencia, la interacción de la molécula **A** con la superficie metálica debe ser diferente a las moléculas restantes.

Tabla 8. Ángulos diedros, en grados ($^\circ$), de las moléculas *N*-(aminoetil)-2-metilimidazolina (**E**), *N*-(hidroxietil)-2-metilimidazolina (**F**), *N*-(tioetil)-2-metilimidazolina (**G**) *N*-(cloroetil)-2-metilimidazolina (**H**) y *N*-(carboxietil)-2-metilimidazolina (**I**). El diedro más importante para las imidazolinas estudiadas está marcado en gris.

Ángulo diedro	B3LYP/6-311G**				
	E	F	G	H	I
$N_1-C_2-N_3-C_4$	0.0	0.2	0.0	0.1	0.3
$C_2-N_3-C_4-C_5$	12.8	12.9	12.8	12.2	11.8
$N_3-C_4-C_5-N_1$	19.6	19.8	19.6	18.7	17.7
$C_5-N_1-C_2-C_7$	169.3	169.3	169.3	170.0	170.6
$R_6-N_1-C_2-C_7$	28.4	29.1	28.4	27.7	25.97

En la Figura 16, se observa que las moléculas **E**, **F** y **G** exhiben la formación de puente de hidrógeno intramolecular entre el nitrógeno terciario del anillo de la imidazolina y el hidrógeno que proviene del grupo terminal NH₂, OH y SH. En general, los puentes de hidrógeno son muy importantes porque pueden contribuir de manera significativa a la estabilidad de un conformero predominante [98] y por que pueden jugar un papel crucial en la reactividad química.

La distancia obtenida entre los enlaces H---N₁ fueron de 2.30, 2.60 y 2.64 Å para las moléculas **E**, **F** y **G** respectivamente. Estas distancias indican en una primera instancia la existencia de puentes de hidrógeno débiles [99]. Otra propiedad importante que permite caracterizar al puente de hidrógeno es la energía de estabilización originada por este tipo de interacción. Una estimación de esta energía se puede determinar por diferencia de las energías totales entre el conformero que forma el puente de hidrógeno y el que no lo tiene. Para calcular esta diferencia de energía se efectuó el análisis de la barrera rotacional del diedro N₁-C₈-C₉-N₆ a nivel B3LYP/6-31G* para la molécula **E**.

La barrera rotacional del diedro N₁-C₈-C₉-N₆ se realizó manteniendo este ángulo diedro fijo cada 30 grados, en cada optimización de geometría, de 0° a 180°. La Figura 18 muestra la curva de energía en función del desplazamiento del ángulo diedro para la molécula **E**. Como se puede observar de la Figura 18 la molécula **E** presenta dos máximos, el primero a 0°, donde la energía calculada corresponde a una energía de repulsión entre el hidrógeno del grupo terminal (NH₂) y el hidrógeno del anillo de la imidazolina (CH₂) ver Figura 18. El segundo máximo de energía ocurre cuando el diedro es de 120°, en este conformero la energía de repulsión corresponde a la interacción que se da entre el átomo de hidrógeno del anillo de imidazolina y el átomo de hidrógeno del grupo etilamino. Por otra parte, cuando el diedro se fija en 180° la estructura obtenida corresponde a una mínimo local, donde se puede apreciar que las interacciones de repulsión se minimizan a diferencia de las conformaciones anteriores.

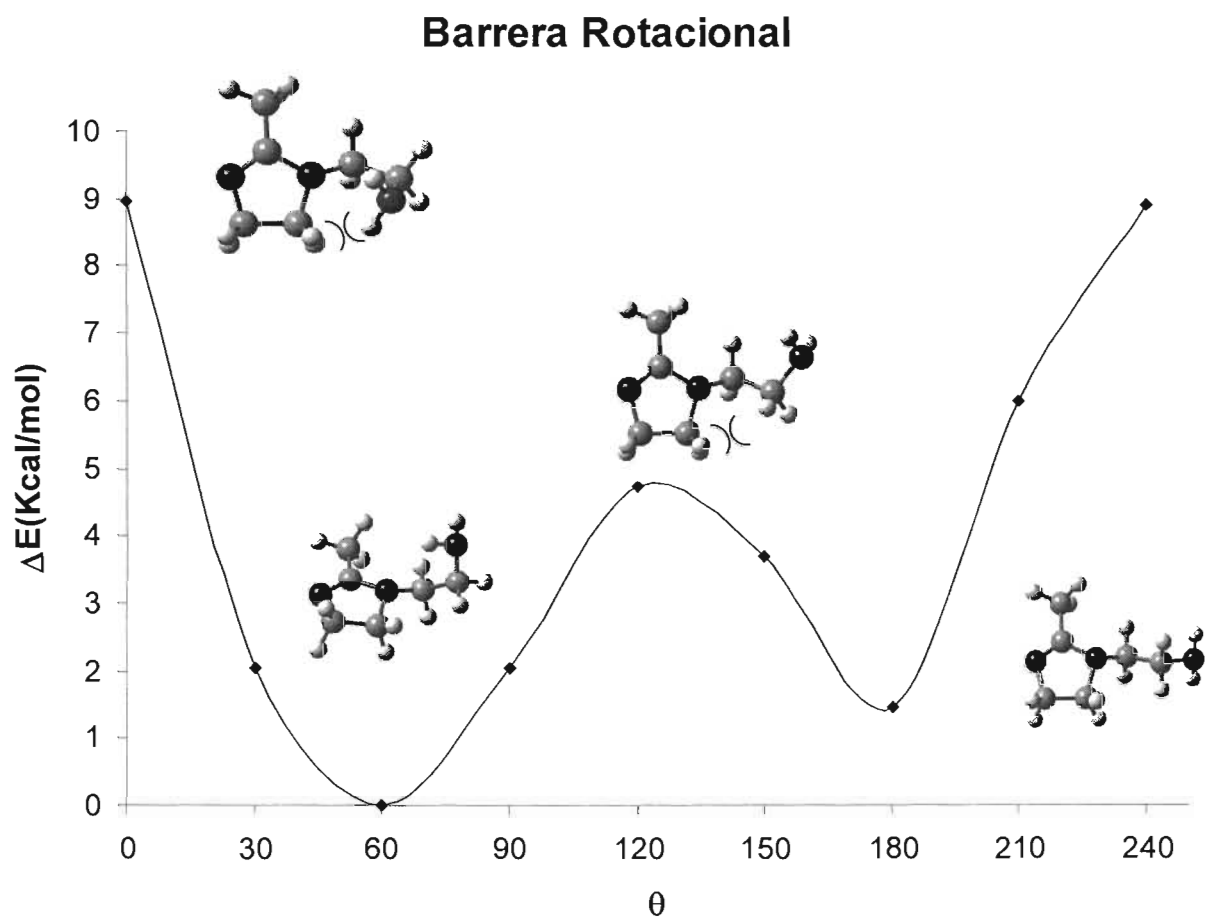


Figura 18. Barrera rotacional para la molécula E.

La energía para el puente de hidrógeno en la molécula **E**, se calculó por la diferencia de energías entre la molécula de equilibrio 60° y el conformero que se forma cuando el diedro $N_1-C_8-C_9-N_6$ esta en 180° .

La energía del puente de hidrógeno fue de 1.5 kcal/mol para la molécula **E**. Para las moléculas **F** y **G** las energías del puente de hidrógeno fueron de 3 y 5 kcal/mol respectivamente. Los valores obtenidos son característicos [99] de un enlace de hidrógeno intramolecular débil del tipo N-H---N, O-H---N y S-H---N.

Propiedades Electrónicas de las Imidazolinas Sustituídas

La Tabla 9 contiene los valores de energía, de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, la diferencia de energía ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$), la dureza ($\eta = \Delta E/2$) y la blandura ($\sigma = 1/\eta$), de las moléculas N-(aminoetil)-2-metilimidazolina (**E**), N-(hidroxietil)-2-metilimidazolina (**F**), N-(tioetil)-2-metilimidazolina (**G**), N-(cloroetil)-2-metilimidazolina (**H**) y N-(carboxietil)-2-metilimidazolina (**I**).

Los valores de la Tabla 9, muestran que la molécula **E** presenta un valor de -5.87 eV para la energía del orbital molecular HOMO, mientras que para las moléculas restantes esta energía es ligeramente más profunda. Por otra parte, la diferencia de energía HOMO-LUMO fue mayor para la molécula **F** con un valor de 6.57 eV, mientras que la molécula **I** presentó la diferencia más pequeña con un valor de 6.04 eV. Estos resultados muestran que la molécula **F** resulto la más dura con un valor de 3.28 con respecto a los otros compuestos. Estos valores sugieren que la molécula **F** podría exhibir un comportamiento ligeramente diferente con respecto a los compuestos **E**, **G**, **H** e **I**, que resultaron ser las más blandas de este grupo.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Tabla 9. Energía de los orbitales moleculares HOMO, LUMO, $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, dureza y blandura para los derivados de la imidazolina N-(aminoetil)-2-metilimidazolina (**E**), N-(hidroxietil)-2-metilimidazolina (**F**), N-(tioetil)-2-metilimidazolina (**G**) N-(cloroetil)-2-metilimidazolina (**H**) y N-(carboxietil)-2-metilimidazolina (**I**). Energías reportadas en eV.

Molécula	HOMO	LUMO	ΔE	η	σ
E	-5.877	0.544	6.421	3.211	0.311
F	-6.108	0.462	6.570	3.285	0.304
G	-6.046	0.290	6.336	3.168	0.316
H	-5.925	0.239	6.164	3.082	0.324
I	-5.895	0.153	6.048	3.024	0.331

De acuerdo al principio HSAB (ácido blando-base blanda) podemos ordenar a las moléculas siguiendo este criterio de reactividad frente a la superficie de hierro (ácido-blando) obteniendo:



Blando → Duro

El grupo funcional R_2 juega un papel importante, ya que puede determinar la blandura o dureza de la molécula. Por ejemplo, la molécula **G** que tiene el átomo de azufre en el grupo funcional podría formar un enlace S-Fe más estable con respecto al enlace O-Fe que podría formar la molécula **F** con la superficie metálica, donde esta molécula, **F**, se caracteriza por ser la más dura.

Por otra parte, el análisis de carga de NPA, Tabla 10, mostró un exceso de electrones en el heteroátomo del grupo funcional (NH_2 y OH) de las moléculas **E** y **F**, respectivamente. Para la molécula **E** se obtuvo un exceso de electrones de -0.527 , -0.526 y -0.830 para los átomos de nitrógeno N_1 , N_2 y N_6 respectivamente, mientras que la molécula **F** presentó valores de -0.542 , -0.520 y -0.730 para los átomos N_1 , N_2 y O_6 respectivamente. En ambas

moléculas, el exceso de electrones fue mayor para el átomo electronegativo del grupo funcional con respecto a los nitrógenos del anillo.

TABLA 10. Cargas atómicas naturales para las moléculas *N*-(aminoetil)-2-metilimidazolina (**E**), *N*-(hidroxietil)-2-metilimidazolina (**F**), *N*-(tioetil)-2-metilimidazolina (**G**) *N*-(cloroetil)-2-metilimidazolina (**H**) y *N*-(carboxietil)-2-metilimidazolina (**I**).

Molécula	ÁTOMO		
	N ₁	N ₂	X ₆
E(X=N)	-0.527	-0.526	-0.830
F(X=O)	-0.542	-0.520	-0.730
G(X=S)	-0.527	-0.521	-0.062
H(X=Cl)	-0.511	-0.525	-0.087
I(X=COOH)	-0.521	-0.524	-0.593 -0.707

Para las moléculas **G** y **H**, el exceso fue de aproximadamente -0.52 electrones para los nitrógenos del anillo. El átomo de azufre presenta un exceso pequeño de electrones, de -0.062, mientras que el átomo de cloro mostró un exceso de carga de -0.087. En ambos casos el exceso de electrones es un indicio de que estos sitios pueden participar en la formación de un complejo con la superficie metálica. O sea que las moléculas **G** y **H** tendrían una capacidad muy pequeña de coordinarse con la superficie metálica.

La molécula **I** presenta un exceso de electrones de -0.52 para los nitrógenos del anillo de la imidazolina, mientras que los oxígenos del carbonilo presentaron un exceso de -0.59 electrones para el oxígeno del carbonilo (C=O) y de -0.707 para el oxígeno del OH. Estos valores sugieren que los átomos de este grupo funcional pueden participar como sitios donadores de electrones.

Los resultados del análisis de carga de NPA indican que el grupo funcional (S, N y O) puede actuar como un donador de electrones y de esta forma la molécula presentará tres sitios activos que pueden actuar como nucleófilos frente a la superficie metálica. En otras palabras, la molécula de imidazolina puede unirse por los dos átomos de nitrógeno del anillo de imidazolina y por el átomo donador de electrones del grupo funcional y de esta manera formar una capa protectora sobre la superficie metálica, como se verá más adelante.

Por otra parte, los orbitales moleculares (HOMO, HOMO-1 y HOMO-2) para las moléculas estudiadas se muestran en las Figuras 19-23. El orbital molecular HOMO se localiza principalmente sobre el doble enlace del anillo de imidazolina $C_3=N_2$, este orbital molecular HOMO muestra que la reactividad de estas especies podría estar determinada, principalmente, por el orbital π del anillo. Esto es, para el sistema ligante donador (HOMO)-metal aceptor (LUMO) este podría ser el sitio idóneo por donde la molécula interaccione más favorablemente con la superficie metálica.

El orbital molecular HOMO-1 para las moléculas **E** y **G** se localizó sobre el grupo terminal amino y tiol respectivamente. Estos orbitales se encuentran a 0.7 y 0.6 eV con respecto al orbital HOMO para las moléculas **E** y **G** respectivamente. El orbital molecular HOMO-2 se localizó sobre el nitrógeno imínico N_2 en ambas moléculas, la diferencia de energía entre el orbital HOMO-2 y el orbital HOMO-1 fue de 0.45 y 0.49 eV para la molécula **E** y **G** respectivamente.

El orbital molecular HOMO-3, que no se muestra, se localizó sobre los átomos $N_1-C_3=N_2$, que corresponde a la deslocalización de densidad electrónica en la región definida por los átomos $N_1-C_3=N_2$, que se produce mediante la superposición π del doble enlace $C_3=N_2$ y el par libre de electrones del átomo de nitrógeno N_1 . Este orbital molecular HOMO-3 se encuentran energéticamente a 1.6 eV con respecto al orbital HOMO-2 para las moléculas **E** y **G**.

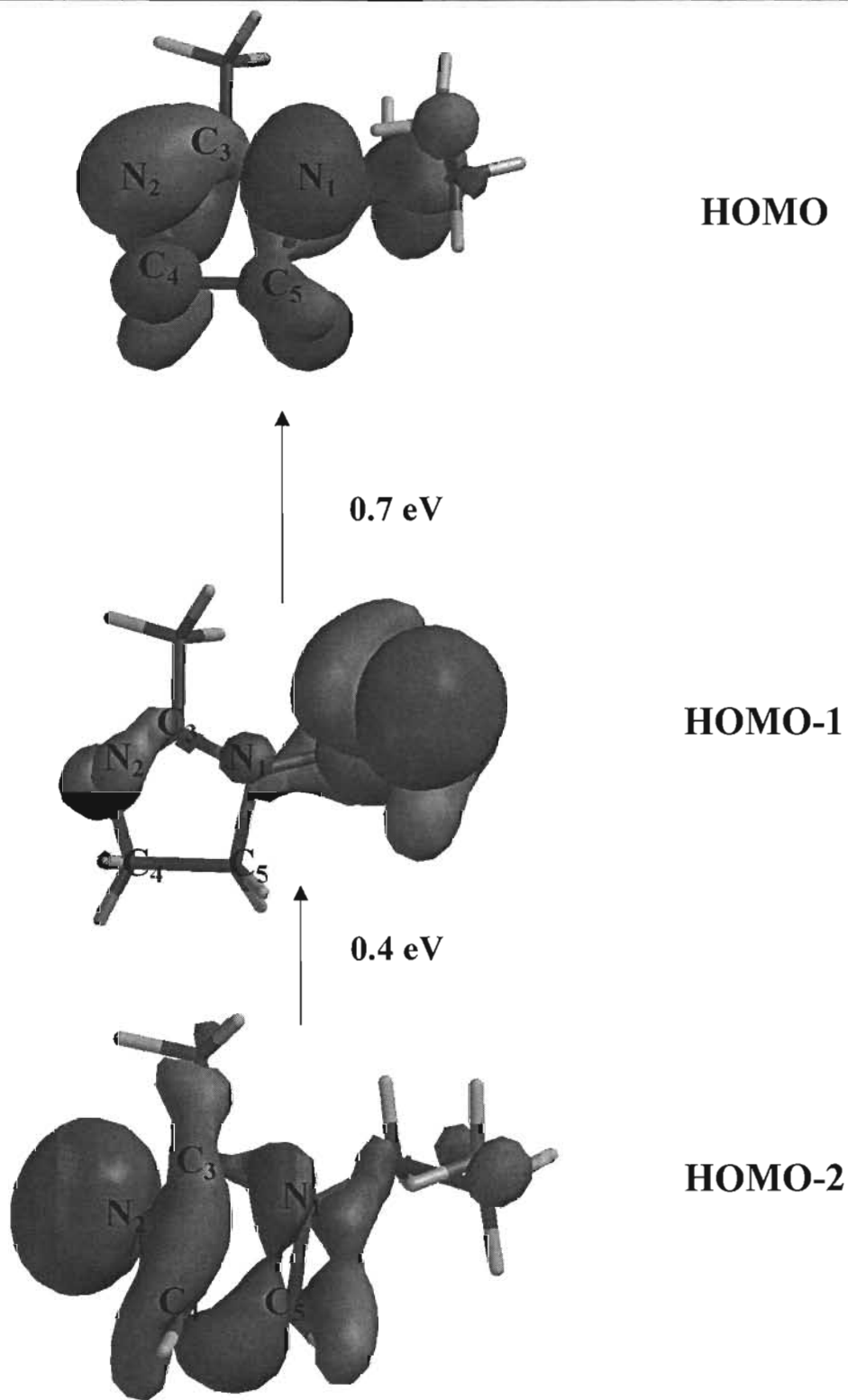


Figura 19. Orbitales Moleculares HOMO, HOMO-1 y HOMO-2 para la molécula N-(aminoetil)-2-metilimidazolina (E), energía relativa con respecto al orbital HOMO.

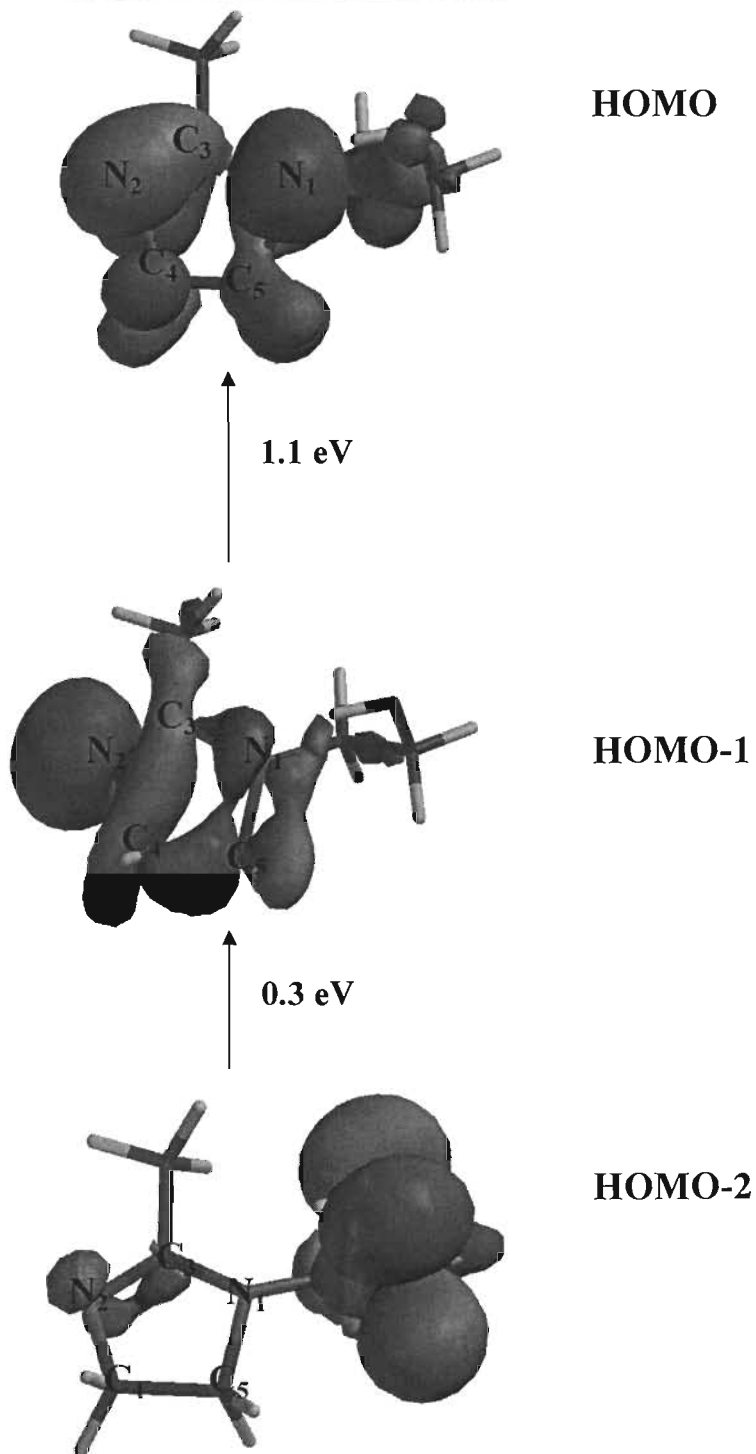


Figura 20. Orbitales Moleculares HOMO, HOMO-1 y HOMO-2 para la molécula N-(hidroxietil)-2-metilimidazolina (F), energía relativa con respecto al orbital HOMO.

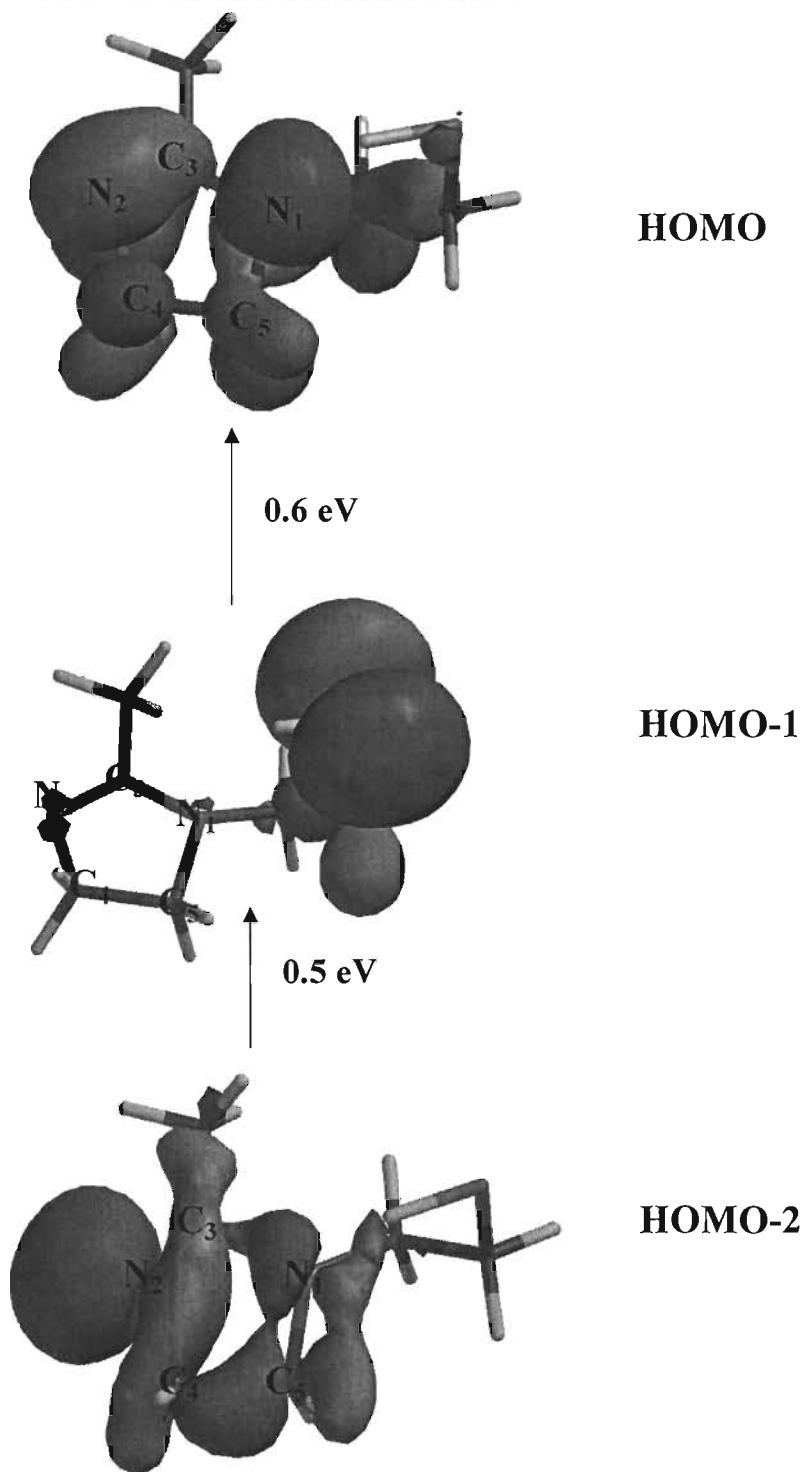


Figura 21. Orbitales Moleculares HOMO, HOMO-1 y HOMO-2 para la molécula N-(tioetil)-2-metilimidazolina (G), energía relativa con respecto al orbital HOMO.

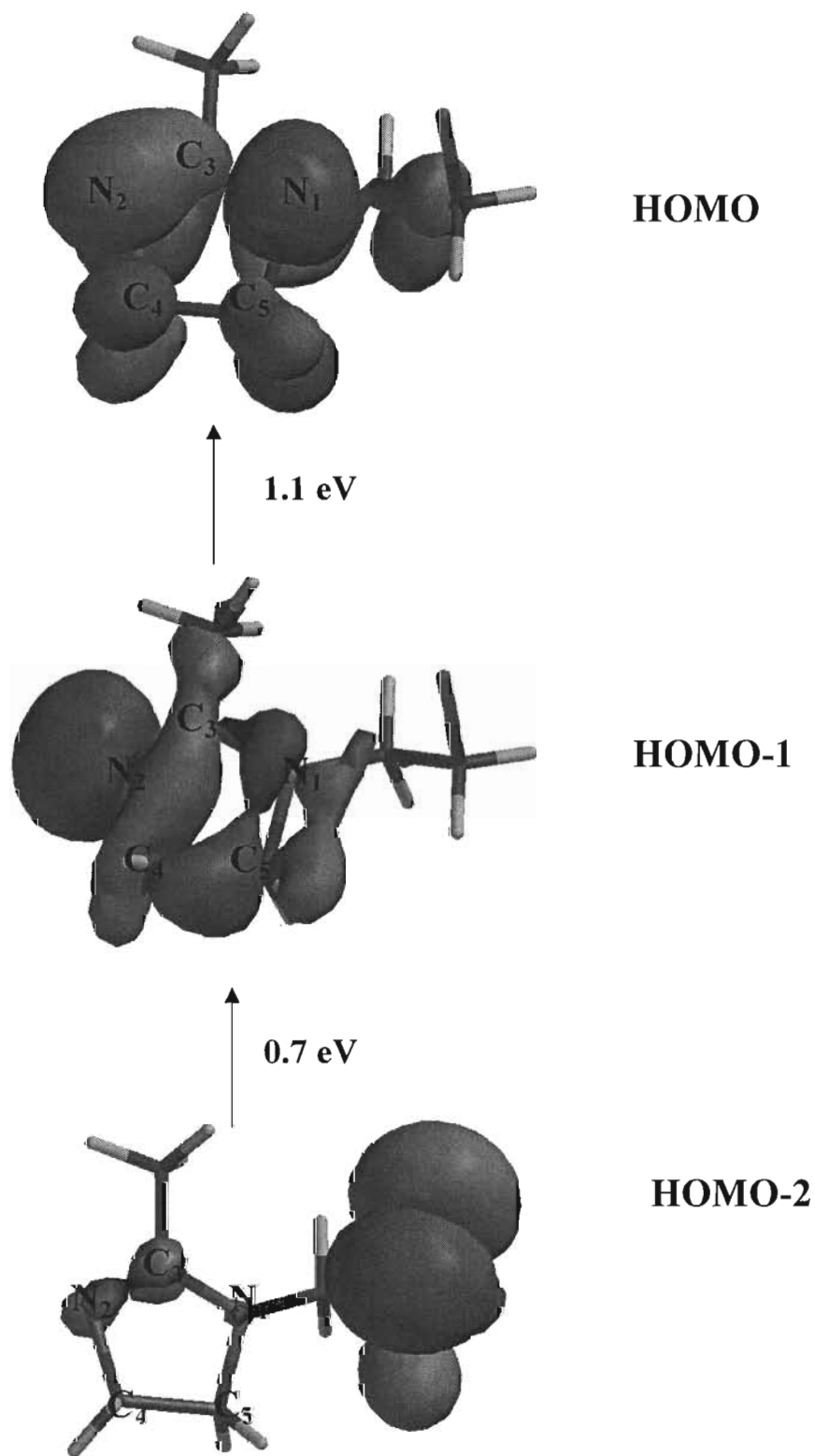


Figura 22. Orbitales Moleculares HOMO, HOMO-1 y HOMO-2 para la molécula N-(cloroetil)-2-metilimidazolina (H), energía relativa con respecto al orbital HOMO.

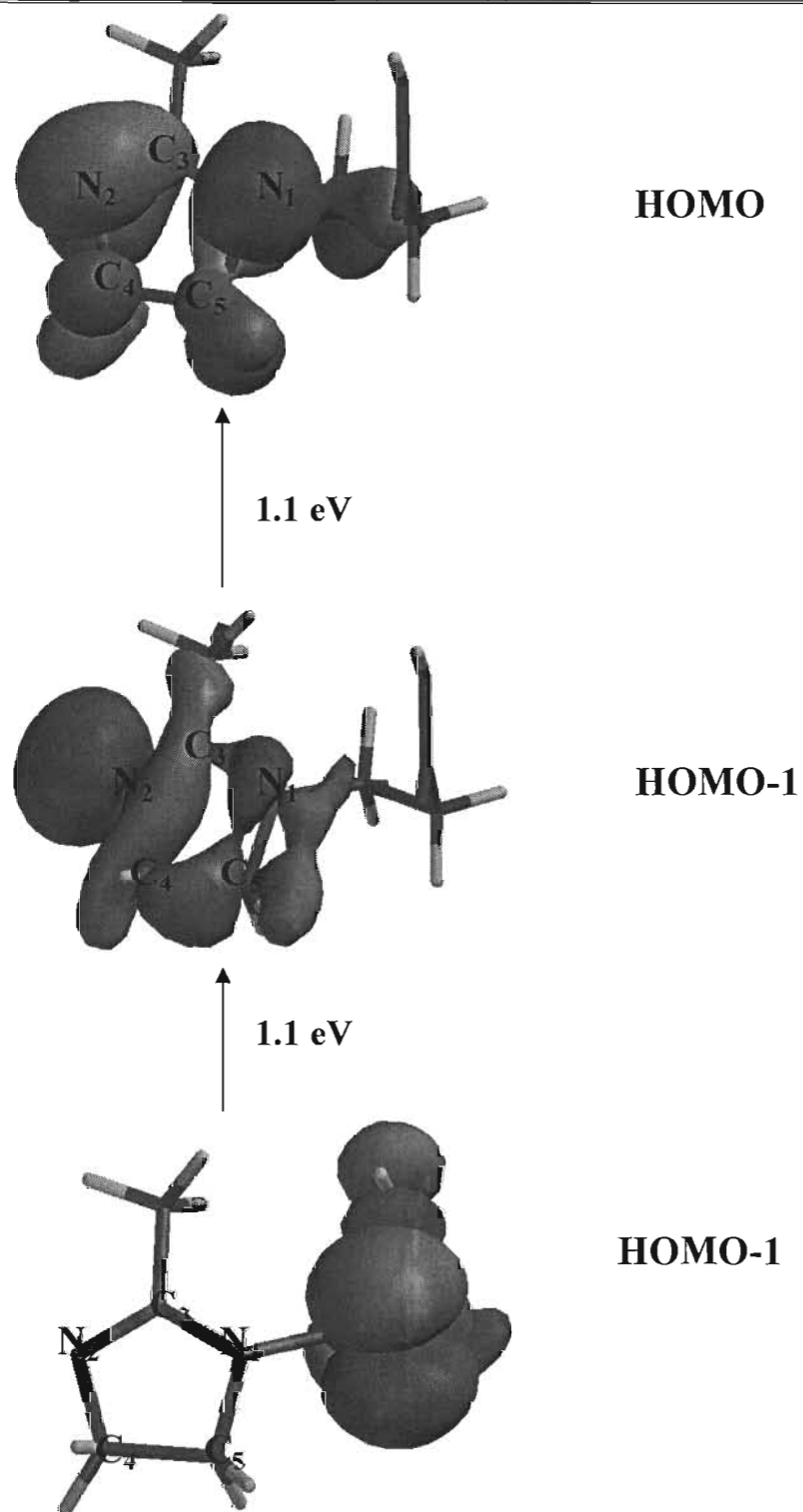


Figura 23. Orbitales Moleculares HOMO, HOMO-1 y HOMO-2 para la molécula N-(carboxietil)-2-metilimidazolina (I), energía relativa con respecto al orbital HOMO.

Para la molécula **F**, el orbital molecular HOMO-1 se situó sobre el nitrógeno de tipo iminico N_2 y se localiza aproximadamente a 1.1 eV con respecto al orbital HOMO. El orbital molecular HOMO-2 se localizó sobre el oxígeno terminal (O_6), que se encuentra a 0.3 eV de diferencia de energía con respecto al orbital HOMO-1. El orbital molecular HOMO-3 se localizó sobre los átomos $N_1-C_3=N_2$ y está ubicado a 1.31 eV con respecto al orbital HOMO-2.

Para las moléculas **H** e **I**, el orbital molecular HOMO-1 se localizó sobre el nitrógeno iminico N_2 en ambas moléculas, la diferencia de energía entre el orbital HOMO-1 y el orbital HOMO fue de 1.1 eV para los dos compuestos. El orbital molecular HOMO-2 se encuentra sobre el grupo funcional cloro y carboxilo de las moléculas **H** e **I**, respectivamente. La diferencia de energía entre el HOMO-2 y el HOMO-1 para las moléculas **H** e **I** fue de 0.7 y 1.1 eV, respectivamente. El orbital HOMO-3 exhibe una deslocalización de densidad electrónica a lo largo de los átomos $N=C-N$.

Los resultados obtenidos indican que las moléculas **E** y **G** pueden reaccionar de manera muy similar con la superficie metálica, ya que los orbitales moleculares analizados se localizan sobre los sitios nucleofílicos y tienen la simetría idónea para interactuar con la superficie metálica, como se verá en el siguiente capítulo.

En general, las moléculas **E** y **G** podrían funcionar como inhibidores de corrosión, ya que estas pueden interactuar con el doble enlace $N=C$ y el átomo del grupo funcional (N o S) para formar un complejo estable sobre la superficie metálica. Además, en ambos compuestos pueden participar los orbitales moleculares HOMO, HOMO-1 y HOMO-2, ya que estos desde el punto de vista energético están cercanos. Siendo este parámetro una diferencia importante en estos compuestos.

El potencial electrostático para todas las moléculas muestra una densidad electrónica localizada, principalmente, sobre el nitrógeno de tipo iminico, N_2 , como se puede apreciar en la Figura 24. Los valores obtenidos de esta propiedad para el nitrógeno N_2 fueron los siguientes -51, -49, -49, -52 y -51 para las moléculas **E**, **F**, **G**, **H** e **I**, respectivamente. Los

valores para el átomo de nitrógeno terciario N_1 fueron de -10, -4, -7, -20 y -27 para las moléculas **E**, **F**, **G**, **H** e **I**, respectivamente.

El potencial electrostático para el átomo de carbón (C_3) localizado en medio de los átomos de nitrógeno (N_1 y N_2), presenta un valor de -10 para todas las moléculas estudiadas. Con estos resultados se puede sugerir que los átomos $N_1-C_3=N_2$ del anillo de la imidazolina juegan un papel importante en el sistema ligante donador-centro metálico aceptor.

El valor del potencial electrostático en el sustituyente R_2 de las moléculas **E**, **F** y **G** fue de -49, -40 y -26 respectivamente. Este valor nos sugiere que el grupo funcional juega un papel importante en el proceso de inhibición a la corrosión. Esto es, la molécula de imidazolina se puede unir a la superficie metálica por el anillo de imidazolina y por el grupo funcional, como se verá más adelante esto es lo que efectivamente ocurre.

Los índices de Fukui (IF) calculados para las moléculas **E-I** se muestran en la Tabla 11. Los valores para los nitrógenos N_1 y N_2 del anillo de imidazolina se encuentran en un intervalo de 0.23 a 0.29 para todos los derivados estudiados. Estos valores están en concordancia con los resultados obtenidos anteriormente.

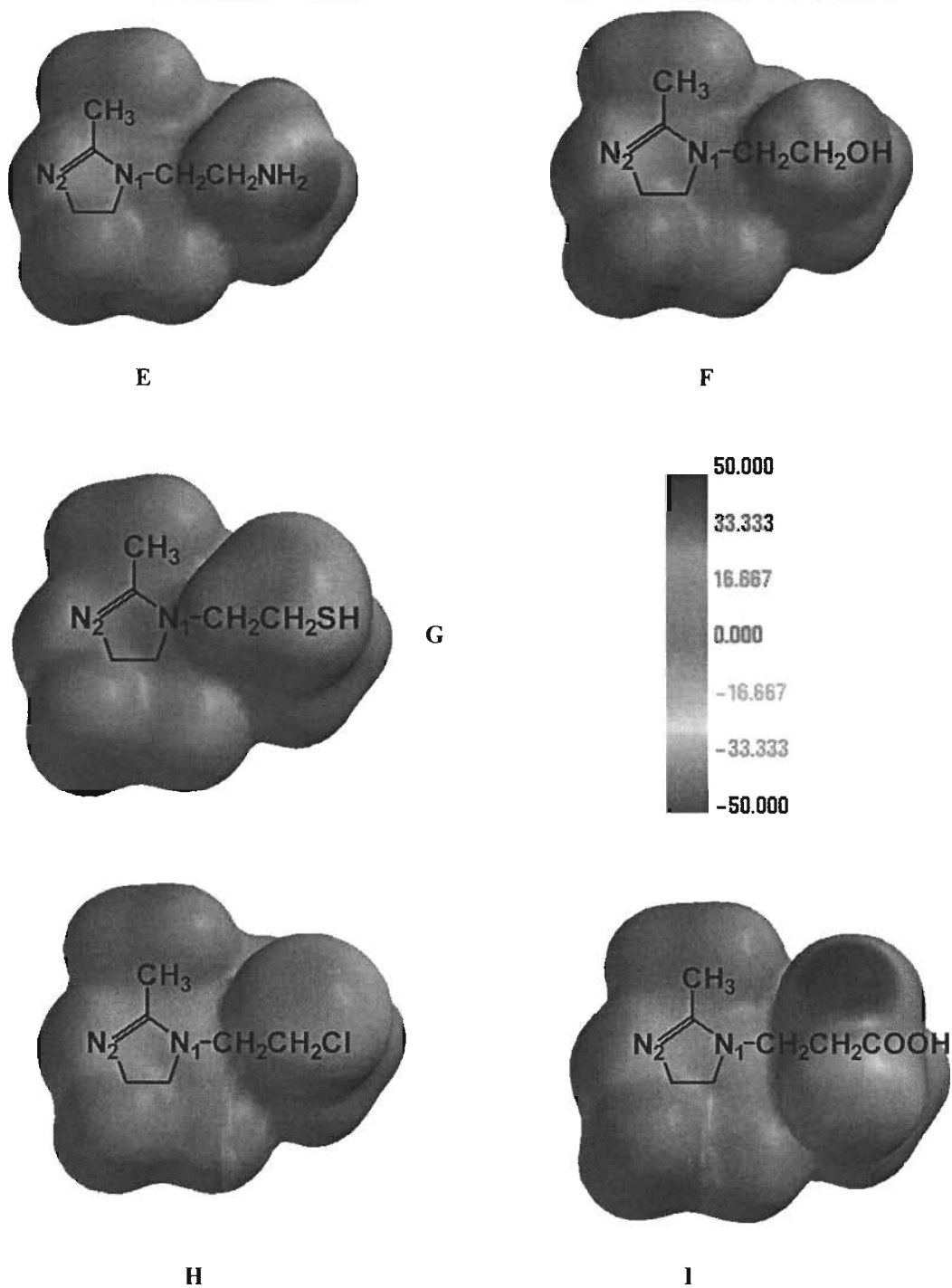


Figura 24. Potencial electrostático mapeado sobre la isosuperficie de densidad 0.002 para las moléculas E, F, G, H e I. El contorno rojo indica los sitios con mayor densidad de carga, mientras que los sitios azules corresponden a sitios deficientes de electrones.

Tabla 11. Índices de Fukui calculados a partir de la geometría optimizada de las moléculas neutras por la sustracción o adición de un electrón. Donde M corresponde a las cargas de la molécula neutra, M^+ corresponde a las cargas con un electrón menos y M^- corresponde a las cargas con adición de un electrón.

Molécula	átomo	M^-	M	M^+	Fukui -	Fukui +
E	N ₁	-0.52	-0.53	-0.28	-0.01	0.25
	N ₂	-0.62	-0.53	-0.29	0.09	0.24
	N ₆	-0.87	-0.83	-0.72	0.04	0.11
F	N ₁	-0.54	-0.54	-0.27	-0.01	0.27
	N ₂	-0.63	-0.52	-0.26	0.11	0.26
	O ₆	-0.77	-0.73	-0.67	0.04	0.06
G	N ₁	-0.51	-0.53	-0.30	-0.01	0.23
	N ₂	-0.61	-0.52	-0.30	0.09	0.23
	S ₆	-0.26	-0.06	0.15	0.20	0.22
H	N ₁	-0.50	-0.51	-0.23	-0.01	0.29
	N ₂	-0.62	-0.53	-0.26	0.10	0.27
	Cl ₆	-0.27	-0.09	-0.03	0.19	0.06
I	N ₁	-0.50	-0.52	-0.23	-0.02	0.29
	N ₂	-0.61	-0.52	-0.26	0.09	0.27

Los índices de Fukui del grupo R_2 de los átomos de nitrógeno (N₆), oxígeno (O₆) y azufre (S₆), presentaron valores de 0.11, 0.06 y 0.22 para las moléculas **E**, **F** y **G**, respectivamente. Cabe resaltar que el átomo de azufre de la molécula **G** presenta un índice de Fukui muy cercano al que presentan los nitrógenos N₁ y N₂ del anillo de imidazolina. Estos valores sugieren que el átomo de azufre debe funcionar como mejor nucleófilo frente a la superficie metálica. Nótese que el índice de Fukui sugiere una reactividad muy baja para la molécula **F**. Además, estos resultados son congruentes con los obtenidos anteriormente, corroborando que las moléculas **E** y **G** son las más prometedoras como inhibidores de corrosión.

El análisis de Fukui para la molécula N-(cloroetil)-2-metilimidazolina (**H**), indicó que la reactividad de esta especie se localiza principalmente sobre el anillo de imidazolina. Esto es, el átomo de Cl presentó un índice de Fukui 0.057, mientras que los átomos de nitrógeno N₁ y N₂ presentaron valores de 0.29 y 0.27, respectivamente.

Por último la molécula N-(carboxietil)-2-metilimidazolina (**I**), presentó valores de 0.29 y 0.27 para los nitrógenos del anillo N₁ y N₂ respectivamente, mientras que los oxígenos del grupo carbonilo presentaron valores de 0.04 para el átomo de oxígeno de carbonilo C=O y un valor de 0.004 para el átomo de oxígeno del O-H.

En general, los parámetros obtenidos sugieren que la reactividad del heteroátomo del grupo funcional puede quedar de la siguiente manera: S>N>O

Los resultados sugieren que las moléculas de imidazolina además de unirse por los nitrógenos del anillo, también podrían unirse por el grupo funcional. Cabe hacer notar que las moléculas **E** y **G** resultan ser promisorias para actuar como inhibidores de corrosión. Algunas características de estas moléculas son:

1. Tienen una alta densidad electrónica en los átomos del anillo N-C=N.
2. El átomo del grupo funcional R₂ puede participar en la interacción metal-ligante para formar un complejo estable sobre la superficie metálica. Por ejemplo, el átomo de azufre puede ser un candidato idóneo.

Los resultados obtenidos nos permiten sugerir que las moléculas **E** y **G** son prominentes para actuar como inhibidores de corrosión. En efecto, estas moléculas pueden participar tanto por el anillo de la imidazolina como por los grupos funcionales NH₂ y SH, respectivamente, que, como se verá en el siguiente capítulo, estos heteroátomos donadores de electrones juegan un papel importante en el proceso de inhibición de corrosión.

Hasta este punto hemos analizado el efecto del sustituyente en los derivados de la 2-metilimidazolina. A continuación examinaremos el comportamiento de las propiedades químicas de la molécula N-(2-aminoetil)-2-metilimidazolina (**E**), cuando se substituye el grupo metilo por un grupo alquilo con un mayor número de átomos de carbono, como se muestra en la Figura 25.

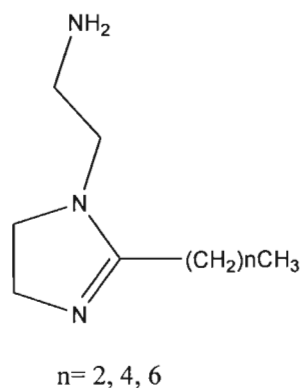


Figura 25. Estructuras estudiadas de la molécula N-(aminoetil)-2-metilimidazolina (**E**).
Modificando el tamaño de cadena.

Los resultados obtenidos a través de los índices de Fukui de los átomos de nitrógeno N_1 , N_2 y N_6 no sufren grandes modificaciones cuando el tamaño de cadena crece, ya que los demás parámetros electrónicos y estructurales no sufren cambios significativos; Por esta razón no se abordará más en su discusión.

Conclusiones del Capítulo

Las distancias y ángulos de enlace para todas las imidazolinas estudiadas en este trabajo resultaron similares. La diferencia importante se encontró en el ángulo diedro $R_6-N_1-C_3-C_7$, siendo mayor para la molécula 2-metilimidazolina **A**, con respecto a los sistemas restantes (**B**, **C**, **D**, **E**, **G**, **H** e **I**). En efecto, el ángulo diedro para la molécula **A** fue mayor, por aproximadamente 6° . Este resultado sugiere que la reactividad de la molécula **A** deberá ser diferente con respecto a las moléculas restantes.

El análisis de población natural, NPA, mostró una densidad de carga sobre los nitrógenos del anillo y en el heteroátomo del grupo funcional en las moléculas de imidazolina. Sugiriendo que los heteroátomos deben reaccionar de manera similar con la superficie metálica.

Los resultados obtenidos nos permiten sugerir que las moléculas **E** y **G** son las más promisorias para actuar como inhibidores de corrosión; ya que estas moléculas se pueden unir al metal por el anillo de la imidazolina y por el grupo funcional NH_2 y SH . En efecto, el grupo funcional R_2 puede participar en la interacción metal-ligante para formar un complejo estable sobre la superficie metálica jugando, de esta manera, un papel importante en el proceso de la inhibición de corrosión.

La reactividad química de las imidazolinas sustituidas de acuerdo con el principio de HSAB frente a la superficie de hierro (ácido-blando) es:



El orbital molecular HOMO para todos los sistemas estudiados se localiza principalmente sobre el doble enlace del anillo de imidazolina $C_3=N_2$, sugiriendo que la reactividad de estas especies podría estar determinada, principalmente, por el orbital π del

anillo. Por otra parte, en las moléculas **E** y **G** la diferencia de energía entre el orbital HOMO y HOMO-1 fueron las más cercanas con valores de 0.7 y 0.6 eV respectivamente, mientras que los sistemas restantes mostraron diferencias de 1eV aproximadamente.

El potencial electrostático para todas las moléculas estudiadas muestra una densidad electrónica localizada, principalmente, sobre el nitrógeno de tipo imínico, N₂. Además, en las moléculas **E**, **F** y **G** la densidad electrónica aparece sobre los nitrógenos del anillo y el heteroátomo del grupo funcional. Este resultado sugiere que el grupo funcional juega un papel importante en el proceso de inhibición a la corrosión. Esto es, la molécula de imidazolina se puede unir a la superficie metálica por el anillo de imidazolina y por el grupo funcional.

El índice de Fukui predice que la reactividad en las moléculas **E** y **G** debe ser superior con respecto a los sistemas restantes. Esto es, los índices de Fukui mostraron valores de 0.11 y 0.23 para el heteroátomo del grupo funcional N y S de las moléculas **E** y **G** respectivamente, indicando que la reactividad del heteroátomo puede quedar de la siguiente manera: S>N>O

Los parámetros electrónicos y estructurales de la molécula N-(2-aminoetil)-2-metilimidazolina (**E**), no sufren modificaciones cuando se substituye el grupo metilo por un alquilo con un mayor número de átomos de carbón.

Capítulo IV



Moléculas Inhibidoras de Corrosión y su Interacción con Átomos de Hierro y con Cúmulos, tipo Hematita, de Óxido de Hierro

Si reunimos la información obtenida hasta el momento, podemos reflexionar y preguntarnos que parámetros podrían estar involucrados en el proceso de adsorción de las imidazolininas sobre una superficie metálica y así, ganar entendimiento acerca del funcionamiento de las moléculas inhibidoras de corrosión.

Propuesta de un posible mecanismo de adsorción de las imidazolininas sobre una superficie metálica

Los parámetros geométricos obtenidos mostraron que la molécula **A** presenta una diferencia en el ángulo diedro $R_6-N_1-C_3-C_7$, el que fue ligeramente mayor, 6° , con respecto a las moléculas restantes. Este resultado indica que el anillo de imidazolina es más plano en las moléculas (**B**, **C**, **D**, **E**, **G**, **H** e **I**). En consecuencia, la molécula **A** puede presentar un factor estérico mayor que las moléculas restantes estudiadas.

Los parámetros electrónicos (Carga, HOMO, LUMO, HOMO-LUMO, dureza y el potencial de ionización) indicaron que las moléculas **E**, **F** y **G** podrían ser mejores nucleófilos con respecto a las moléculas restantes. Estos parámetros los podemos relacionar con su capacidad para inhibir la corrosión de la siguiente manera: mejor nucleófilo mejor inhibidor de corrosión. Este resultado está en correspondencia con los datos de la literatura [16-18]. Por ejemplo, si la energía del orbital molecular HOMO es menos profunda, la molécula funcionara mejor como inhibidor de corrosión. Por otra parte, cuando la diferencia de energía HOMO-LUMO es pequeña, también la molécula deberá proteger mejor a la superficie metálica, ya que se comportará como un inhibidor eficiente.

El orbital molecular HOMO para todos los sistemas estudiados se localizó principalmente sobre el doble enlace del anillo de imidazolina $C_3=N_2$, sugiriendo que la reactividad de estas especies podría estar determinada, principalmente, por el orbital π del anillo. Sin embargo, en las moléculas **E** y **G** el orbital HOMO-1 se localiza a 0.6 eV aproximadamente del orbital HOMO. Mientras que en los sistemas restantes esta diferencia de energía es mayor de 1eV.

El potencial electrostático indica una densidad electrónica localizada, principalmente, sobre los nitrógenos del anillo de imidazolina y en las moléculas **E**, **F** y **G** se observa una densidad electrónica sobre el heteroátomo del grupo funcional. Este resultado sugiere que el grupo funcional juega un papel importante en el proceso de inhibición a la corrosión. Esto es, la molécula de imidazolina se puede unir a la superficie metálica por el anillo de imidazolina y por el grupo funcional. En este sentido, nosotros introducimos este parámetro como una guía para determinar que molécula (o que parte de ella) puede funcionar mejor como inhibidor de corrosión [96].

Con estos resultados se pueden proponer dos posibles interacciones entre las moléculas de las imidazolinas y la superficie metálica. La primera ruta de interacción podría ser la coordinación perpendicular ligante-metal. El otro camino de reacción involucra un acercamiento paralelo de la molécula de imidazolina hacia la superficie metálica como se muestra en la Figura 26.

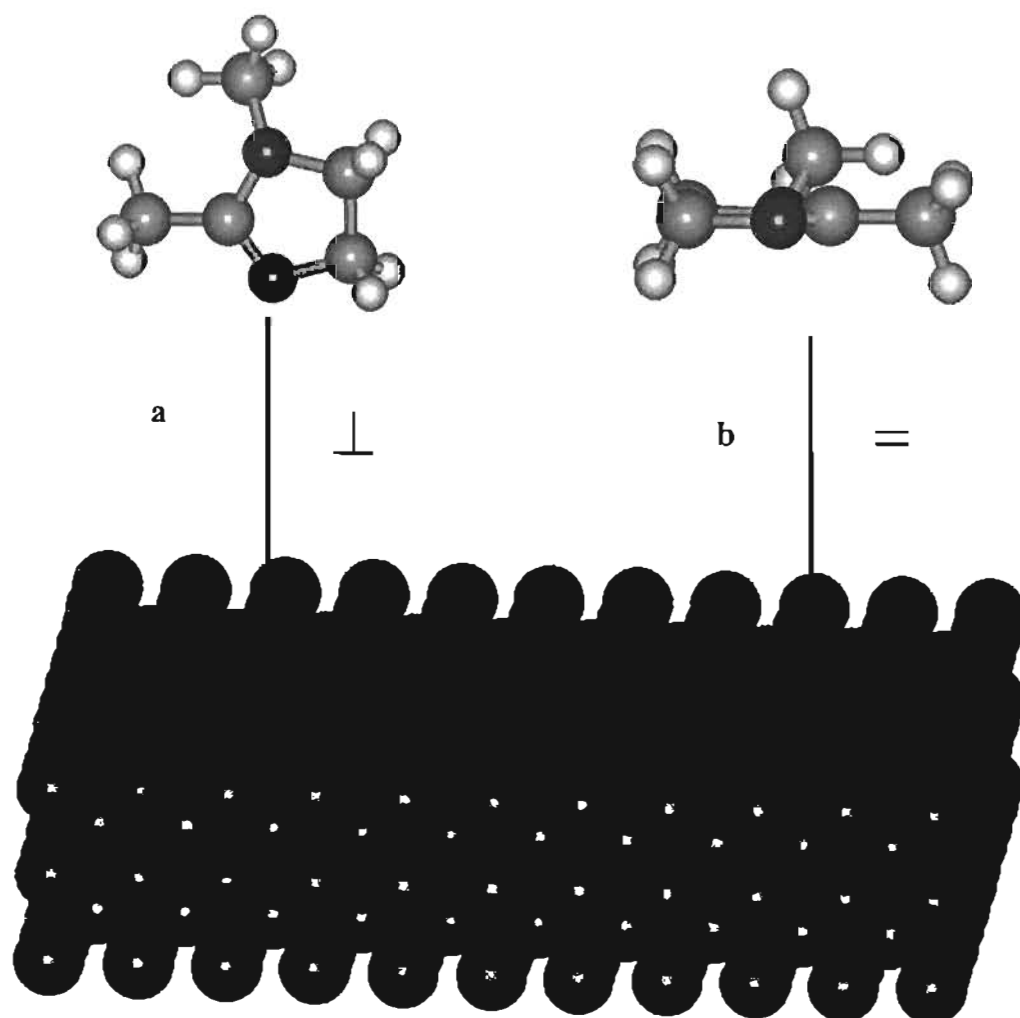


Figura 26. Interacción Metal- Ligante que se puede llevar a cabo en la superficie metálica a) perpendicular, \perp , y b) paralela, $=$.

La primera interacción ligante-metal se puede presentar cuando el anillo de la imidazolina se aproxima de forma perpendicular a la superficie. Esta interacción puede involucrar, principalmente, la participación del orbital molecular HOMO-1. La simetría de este orbital se puede ver en la Figura 27. En efecto, el orbital molecular HOMO-1 podría

interaccionar con el orbital d_z^2 de la superficie metálica formando una interacción tipo σ ligante→metal.

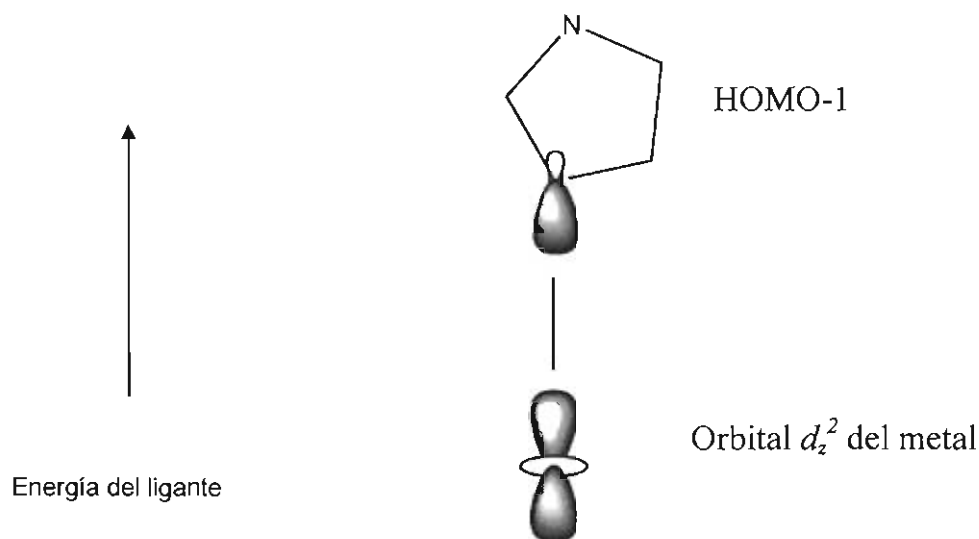


Figura 27. Orbitales moleculares que pueden participar en la interacción perpendicular imidazolina superficie

Para el segundo modo de interacción, el paralelo, que se propone ocurre cuando la molécula de imidazolina se aproxima de forma paralela a la superficie metálica, los orbitales moleculares que podrían participar son los siguientes: HOMO-2, HOMO y LUMO. En la Figura 28 se muestra la simetría de estos orbitales en la interacción ligante-metal.

La simetría de la interacción paralela ligante-metal resulta similar al mecanismo de retro-donación en compuestos organometálicos. El orbital molecular HOMO que corresponde al doble enlace C=N del anillo de la imidazolina y el orbital molecular HOMO-2 que involucra el sistema N-C=N tienen la simetría adecuada para combinarse con el orbital d_z^2 del metal, formando un enlace σ ligante→metal y una interacción del tipo η^3 respectivamente. Por último, el orbital molecular LUMO puede interactuar eficazmente con el orbital d_{xy} del átomo de Fe en una retro-donación metal→ligante.

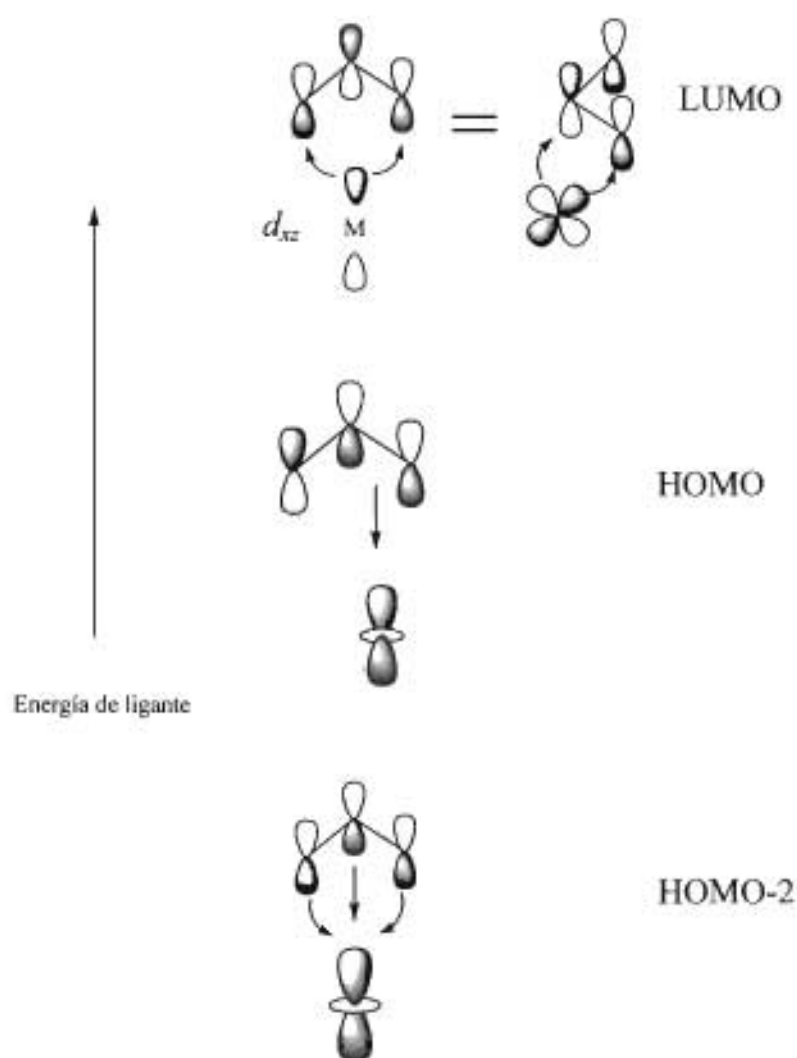


Figura 28. Orbitales moleculares que pueden participar en el mecanismo de donación- retrodonación.

Este mecanismo propuesto parece ser el idóneo ya que incluye la posible participación de tres orbitales moleculares (HOMO-2, HOMO y LUMO), en el que la planaridad del anillo, efecto estérico, favorece la interacción Metal-Ligante. Este mecanismo resulta similar al que presentan los compuestos organometálicos [100] en especial los compuestos de tipo alílicos, llamado retro-donación. Un aspecto importante que favorecería la interacción de la molécula de imidazolina con la superficie metálica es la formación de un enlace η^3 (Figura 29), que puede estar en equilibrio con un η^1 .

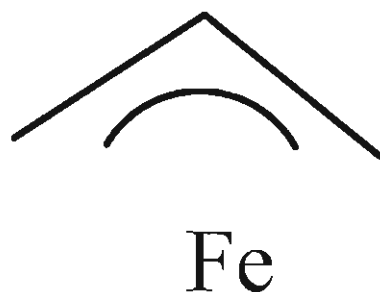


Figura 29. Interacción del tipo η^3 del Ligante con el metal.

En síntesis, una molécula de tipo imidazolina promisorias que puede funcionar como inhibidor de corrosión debe cumplir los siguientes requisitos:

- Debe contener una densidad de carga negativa en los átomos N-C=N.
- El anillo de imidazolina debe ser lo más plano posible.
- Los orbitales moleculares que participan deberán tener la simetría adecuada para poder interactuar por un mecanismo de donación-retrodonación.
- La diferencia de energía HOMO-LUMO debe ser pequeña y en consecuencia la molécula más blanda, de acuerdo con el principio de HSAB, será el candidato idóneo.

Para tratar de comprender el fenómeno de corrosión realizaremos el estudio la interacción de la molécula de imidazolina con la superficie metálica.

Interacción Metal-Ligante

Iniciaremos esta sección con una breve descripción de la superficie metálica que estudiaremos en este trabajo. En una primera etapa, la superficie metálica se representará por el complejo $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, el cual es un cúmulo finito, mínimo de la α -hematita. Este compuesto de coordinación se hará interactuar con las moléculas **E**, **F** y **G**, que resultaron las más promisorias como inhibidores de corrosión, para estudiar los posibles modos de coordinación y la naturaleza de los enlaces Fe-N, Fe-O y Fe-S que pueden estar involucrados en el proceso de inhibición de corrosión que experimentan estos compuestos en la superficie metálica. Por último, se presenta la interacción metal-ligante para un cúmulo más grande, Fe_xO_y (que modela la superficie infinita de α -hematita), interaccionando con los compuestos orgánicos que tienen la capacidad de inhibir la corrosión. Este estudio permitirá contribuir al entendimiento de la forma de adsorción entre la molécula inhibidora de corrosión de tipo imidazolina y la superficie metálica.

Superficie metálica (α -Hematita)

Un metal ampliamente utilizado en la industria química y petroquímica es el acero. Por esta razón, consideramos que es de gran importancia el estudio de la interacción de moléculas inhibidoras de corrosión con superficies metálicas de hierro y con superficies de óxidos de hierro. Este último tipo de superficies son muy abundantes en diferentes sistemas utilizados en la industria y en la naturaleza misma y se encuentran también como productos en los procesos de corrosión de estructuras ferrosas. Estos óxidos presentan gran utilidad desde el punto de vista tecnológico en aplicaciones como pigmentos en diversos materiales y por sus propiedades magnéticas; también son importantes en áreas como biofísica, medicina y ciencia de materiales [101-103].

Un aspecto importante que nos permitirá definir un mejor modelo o caracterización de la superficie es el valor del pH, ya que dependiendo de este valor podremos determinar con

mayor precisión, la composición de la superficie metálica. Por ejemplo, se sabe experimentalmente que cuando el pH es mayor de 4 el óxido de hierro estable [32] es Fe_2O_3 . Este óxido puede existir en dos tipos de fase: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematita) no-magnético y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnético. La forma α tiene mayor energía libre negativa de formación, o sea que esta fase es de mayor estabilidad si se compara con la forma γ .

Por una parte, la forma $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es estable a $\text{pH} > 4$ y por la otra, la aplicación de los inhibidores de corrosión en petroquímica ocurre a valores de $\text{pH} \sim 5$. Entonces, para el estudio de la interacción Metal-Ligante, en una primera etapa de este trabajo, hemos elegido un modelo de una superficie finita de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, como representación de la superficie metálica. También, hemos considerado que las moléculas orgánicas de los inhibidores de corrosión sean neutras.

El modelo de cúmulo finito propuesto para la superficie de óxido de hierro se construyó tomando un átomo de Fe (III) enlazado a seis átomos de oxígeno en una geometría octaédrica distorsionada de una superficie de α -hematita [104] (Figura 30). La valencia de los átomos de oxígeno correspondiente al entorno de la red fue saturada por la sustitución del átomo Fe, de cada unidad Fe-O-Fe de la superficie, por un hidrógeno para dar: Fe-O-H. De esta manera se obtiene el complejo o modelo mínimo $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ con carga neutra, para el estudio de la interacción metal-inhibidor. Este procedimiento de representar sistemas complicados a través de un modelo más sencillo tiene la ventaja de reducir el costo computacional y la complejidad del sistema. Además, permite la realización de una optimización total, estructural y electrónica para los sistemas ligante-superficie elegida, a diferentes niveles de teoría.

En esta etapa inicial, se efectuó una optimización de la geometría del complejo $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ con los funcionales VWN, BLYP y B3LYP. Para el átomo de Fe se utilizó un ECPs (Effective Core Potentials) desarrollados por Hay y Wadt [105] en todos los cálculos realizados. Por otra parte, para los átomos de H y O se utilizó una base orbital 6-31G*.

Inicialmente se realizó una optimización total de la geometría del complejo $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$. Se eligieron dos candidatos de prueba con multiplicidad de 2 y 4, respectivamente. Se encontró que la optimización del sistema con multiplicidad 4 destruye la configuración octaédrica inicial de partida. Los resultados de energía total sugieren que el estado de mínima energía del sistema $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ corresponde a un doblete en una configuración octaédrica distorsionada, ver Figura 30.

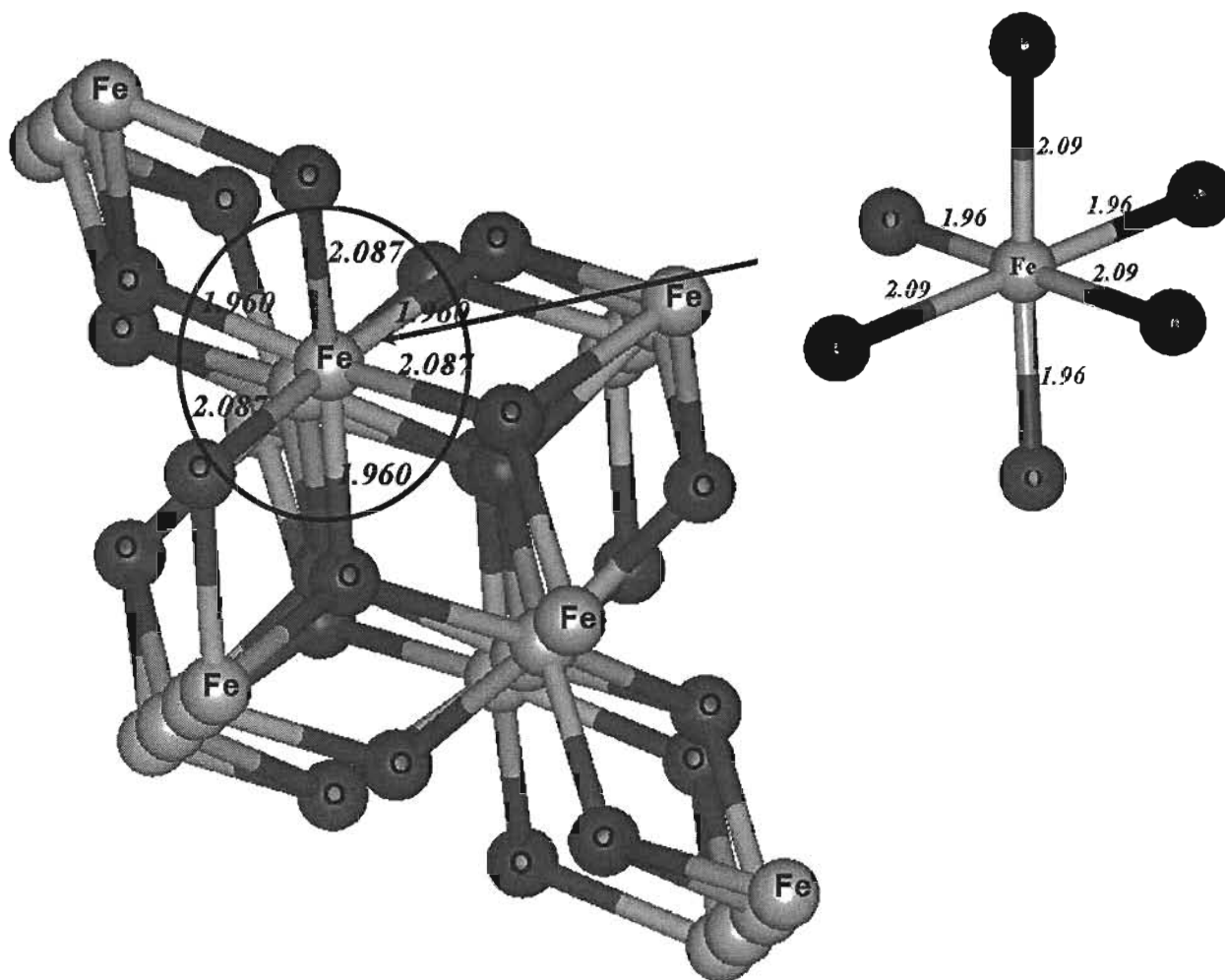


Figura 30. Estructura cristalina y parámetros estructurales de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematita), tomados de la base de datos experimental del software Cerius2 [104].

Las distancias de enlace del complejo $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ se muestran en la Tabla 10. Los resultados obtenidos muestran que el funcional VWN presenta una mayor desviación con respecto a los valores experimentales de la estructura cristalina mostrados en la Figura 30.

Por otra parte, los funcionales BLYP y B3LYP predicen con mayor exactitud la estructura del complejo. En efecto, ambos funcionales muestran desviaciones más pequeñas con respecto al funcional local empleado. El promedio de las desviaciones de las longitudes de enlace para los funcionales VWN, BLYP y B3LYP son de 0.14, 0.06 y 0.08 Å respectivamente. Estos resultados muestran que los funcionales BLYP y B3LYP pueden dar una buena aproximación para el cálculo de las geometrías para este tipo de sistemas metal-ligante. Sin embargo, como se vio en anteriormente el método B3LYP predice de manera confiable los parámetros estructurales de las imidazolinas. Por esta razón, para ser consistente con nuestro estudio, la discusión de nuestros resultados metal-ligante se efectuará con el funcional B3LYP y la base 6-31G*.

Tabla 10. Distancias de enlace de la geometría optimizada del complejo $Fe(OH)_3(H_2O)_3$, los valores están en Å.

Distancia	6-31G*/LAN2DZ			Experimental	Desviación		
	VWN	BLYP	B3LYP		VWN	BLYP	B3LYP
Fe-O (H ₂ O)	1.97	2.06	2.04	2.09	0.12	0.03	0.05
Fe-O (OH)	1.90	1.89	1.87	1.96	0.06	0.07	0.09
Fe-O (OH)	1.84	1.89	1.87	1.96	0.12	0.07	0.09
Fe-O (OH)	1.75	1.81	1.81	1.96	0.21	0.15	0.15
Fe-O (H ₂ O)	1.91	2.04	2.04	2.09	0.18	0.05	0.05
Fe-O (H ₂ O)	1.93	2.06	2.04	2.09	0.16	0.03	0.05

La geometría del complejo $Fe(OH)_3(H_2O)_3$ optimizado se muestra en la Figura 31. Este modelo propuesto puede ser válido como un buen punto de partida para esta investigación, ya que no hay variaciones significativas entre esta geometría optimizada y la del cúmulo en el cristal. En una primera aproximación se espera que el comportamiento químico del átomo de hierro en este modelo sea muy análogo al átomo de Fe (III) de la α -Hematita, teniendo presente la posibilidad de estudiar en una tarea posterior, un cúmulo más grande para evaluar la influencia de los otros átomos de la superficie.

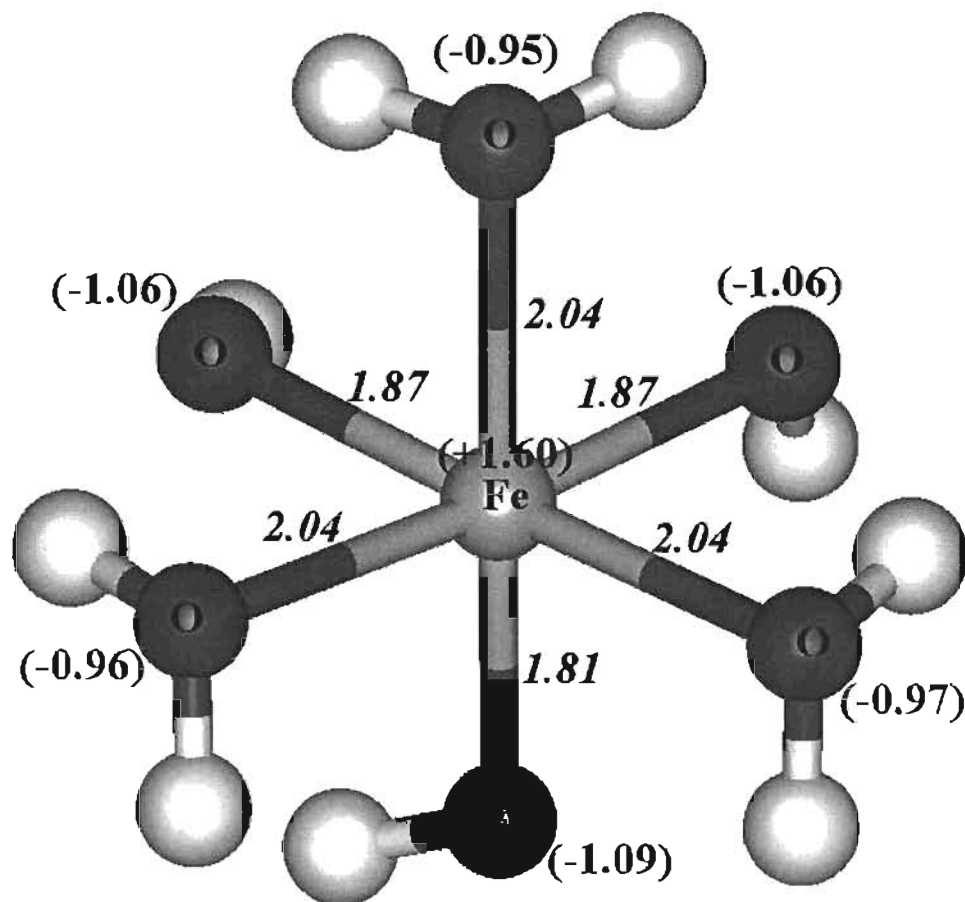


Figura 31. Modelo mínimo de fórmula $[Fe(OH)_3(H_2O)_3]$ de la α -Hematita optimizado con el método B3LYP/6-31G*, la multiplicidad del complejo fue un doblete. Las distancias están en Å, los números entre paréntesis corresponden a las cargas de NPA.

La geometría del complejo resulta ser un octaedro distorsionado, ya que los ángulos de enlace O-Fe-O, donde los oxígenos están en posición trans entre sí, presentaron valores de 163, 168 y 178 grados.

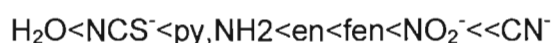
El análisis de carga de NPA mostró los siguientes resultados, el átomo de hierro presentó una carga positiva de +1.60, los átomos de oxígeno del grupo (OH) tienen un

exceso de carga que esta en un intervalo de -1.06 a -1.09 . Mientras que los oxígenos de (H_2O) presentan cargas en un intervalo de -0.95 a -0.97 . (ver Figura 31).

Los resultados obtenidos muestran que la geometría optimizada es similar a la geometría local de un átomo de hierro en la superficie de la α -hematita (pagina 104, Figura 30), consecuentemente este modelo puede ser aceptable para nuestro estudio.

Sin embargo, debemos hacer una consideración importante, si el átomo de hierro esta en la superficie, el complejo a interaccionar con el ligante es una pirámide de base cuadrada que se forma al eliminar una molécula de agua del sistema $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ para dar lugar a $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ como se muestra en la Figura 32. Por otra parte, la microscopia de alto vacío [105] sugiere la posibilidad de que el átomo de oxígeno se localice en la capa terminal, coexistiendo ambos átomos de Fe y O en la capa externa, originado un sistema o arreglo de pirámide de base cuadrada.

Un parámetro importante que justifica la salida de la molécula de agua, del complejo hexa-coordinado, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, es la distancia de enlace Fe-O en la posición axial con valor de 2.04 \AA . Mientras que la distancia Fe-O del OH en la posición axial presenta la distancia más corta Fe-O del complejo con un valor de 1.81 \AA . Por otra parte, la *serie espectroquímica* [106] predice la naturaleza del ligante donde se puede ver que el grupo amino puede desplazar una molécula de agua para formar un complejo estable, esta preedición justifica el modelo propuesto en este trabajo, parte de la serie se muestra a continuación:



donde las abreviaturas son py = piridina, en = etilendiamina, fen= fenatrolina

Otro parámetro que justifica el desplazamiento de la molécula de agua en el complejo hexa-coordinado es el efecto *nefelaxético* (expansión de una nube), que se debe a la combinación de los orbitales del metal y los ligantes para formar mayores orbitales

moleculares a través de los cuales se pueden mover los electrones. Los ligandos más eficaces para des-localizar electrones metálicos presentan un parámetro *nefelauético* mayor. Por ejemplo, la molécula de H₂O tiene un valor de 1.0, mientras que un ligante amino tiene un valor de 1.5. este parámetro indica que el grupo amino será capaz de desplazar una molécula de agua para formar un complejo estable.

Para el complejo Fe(OH)₃(H₂O)₂ se realizó un cálculo de punto fijo para determinar sus propiedades electrónicas, utilizando la misma geometría del complejo octaédrico (sin una molécula de agua).

Las cargas de NPA del complejo penta-coordinado Fe(OH)₃(H₂O)₂ resultaron muy cercanas al sistema hexa-coordinado Fe(OH)₃(H₂O)₃, (ver Tabla 11). En la Tabla 11 se muestran las cargas de NPA y sus respectivas diferencias, encontrando que el sistema penta-coordinado mantiene el mismo entorno químico que el sistema hexa-coordinado. Esto es, el átomo de hierro presentó un valor de carga de +1.57 en el penta-coordinado Fe(OH)₃(H₂O)₂ y un valor de +1.60 en el hexa-coordinado Fe(OH)₃(H₂O)₃. Los oxígenos del grupo OH presentaron valores en un intervalo de -1.02 a -1.07 en el complejo penta-coordinado, Fe(OH)₃(H₂O)₂, y valores de -1.06 a -1.09 en el hexa-coordinado, Fe(OH)₃(H₂O)₃, los oxígenos del H₂O fueron los más cercanos con una diferencia de 0.01, como se muestra en la Tabla 11. Esto es, los resultados obtenidos muestran que la densidad de carga de la geometría del complejo penta-coordinado Fe(OH)₃(H₂O)₂ es similar a la del complejo hexa-coordinado y este último presenta una geometría análoga al de un átomo de hierro en la superficie de la α -hematita. Debido a estas consideraciones nuestro modelo mínimo propuesto resulta aceptable para los propósitos de nuestro estudio.

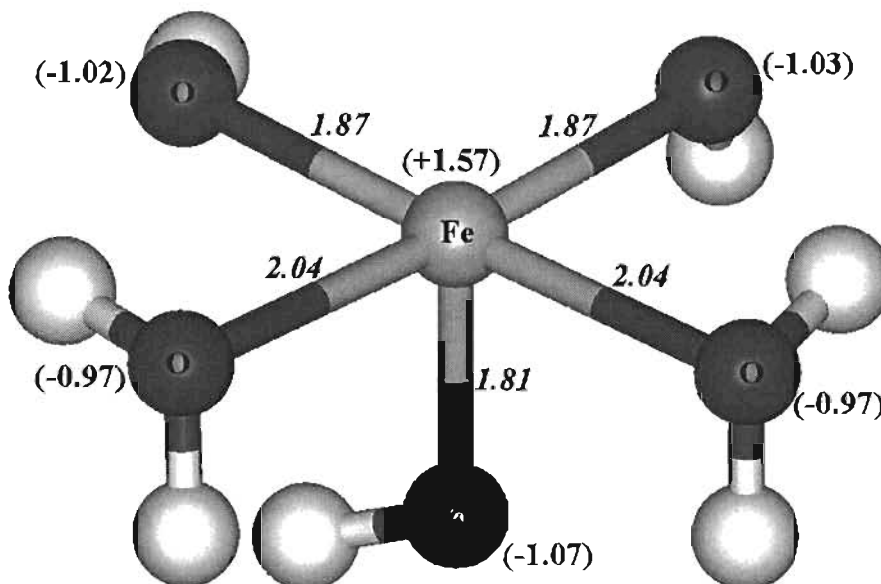


Figura 32. Modelo penta-coordinado de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ calculado en un punto con el método B3LYP/6-31G*, la multiplicidad fue un doblete. Las distancias están en Å, los números entre paréntesis corresponden a las cargas de NPA.

Tabla 11. Cargas de NPA calculadas con B3LYP/6-31G*.

Átomo	cargas de NPA		Δq
	hexacoordinado	Pentacoordinado	
Fe	1.60	1.57	0.03
O (H_2O)	-0.95		
O (OH)	-1.06	-1.02	-0.04
O (OH)	-1.09	-1.07	-0.02
O (OH)	-1.06	-1.03	-0.03
O (H_2O)	-0.97	-0.97	0.01
O (H_2O)	-0.96	-0.97	0.01

Interacción Imidazolina-Fe(OH)₃(H₂O)₂

La interacción metal-ligante se analizará entre el complejo penta-coordinado Fe(OH)₃(H₂O)₂, que representa la superficie metálica, y las moléculas de imidazolina **E**, **F** y **G**. Estos compuestos fueron seleccionados por sus propiedades nucleofílicas descritas en el capítulo anterior, las más importantes las señalamos a continuación:

1. Los derivados de imidazolina tienen una alta densidad electrónica en los átomos N-C=N del anillo, además, los pares de electrones disponibles de los nitrógenos del anillo y el átomo donador del grupo funcional (N, O y S), pueden ser determinantes en la formación de un complejo estable entre la molécula orgánica y la superficie metálica. Este comportamiento queda claramente indicado por el potencial electrostático. Esto es, los compuestos seleccionados presentan diferentes sitios nucleofílicos que se pueden unir al metal.
2. El anillo de imidazolina dispone de electrones π , en el orbital HOMO, que pueden facilitar la transferencia de electrones entre la molécula de imidazolina y el metal.
3. El grupo funcional del inhibidor puede formar un enlace con la superficie que puede ser determinante en el mecanismo de inhibición de la corrosión. Esto es, el grupo funcional que contiene el átomo de azufre puede formar un enlace S-Fe, sobre la superficie metálica, más fácilmente, y de mayor intensidad enlazante, que el enlace O-Fe, de acuerdo con el principio de HSAB.

En la Figura 33, se muestran las estructuras de las moléculas **E**, **F** y **G**. Además, se indican los sitios posibles por donde se podrían coordinar estas moléculas con el metal.

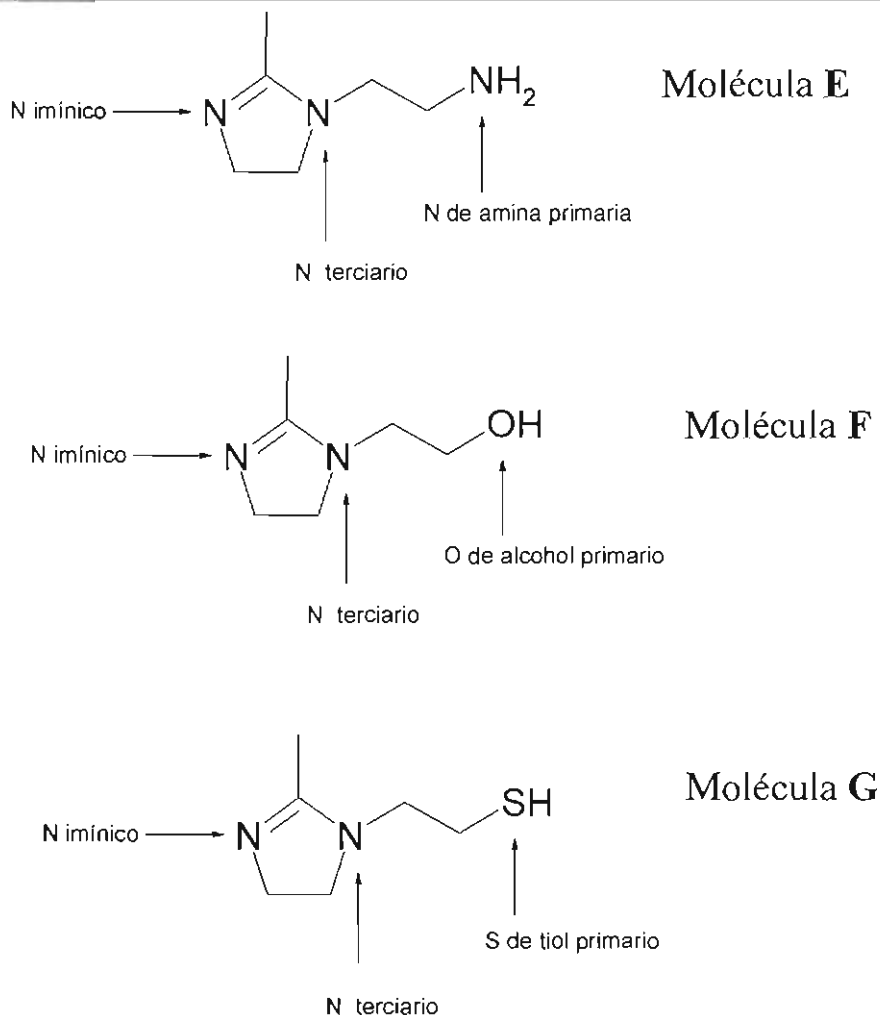
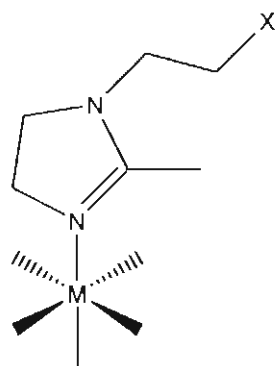
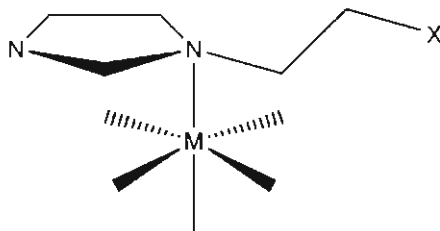


Figura 33. Sitios nucleofílicos de las moléculas de imidazolina E, F y G

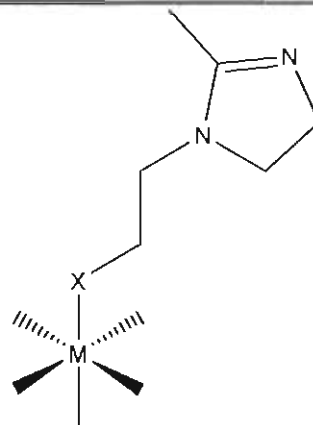
Los modos de coordinación probables entre las moléculas de imidazolina (E, F y G) y el complejo $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ se presentan en la Figura 34. Los complejos formados se definirán bajo la siguiente notación: el primer complejo que se forma entre el nitrógeno de tipo imínico y el átomo de Fe lo denotaremos como interacción de **tipo A**, la segunda interacción que ocurre entre el nitrógeno terciario y el átomo de Fe se definirá como **tipo B** y por último, la interacción entre el átomo electronegativo del grupo funcional y el átomo de Fe se denotará como de **tipo C**, Figura 34.



Interacción tipo A



Interacción tipo B



Interacción tipo C

Figura 34. Modos de coordinación estudiados en este trabajo, donde X puede ser N, O ó S.

Interacciones de tipo A, B y C.

Parámetros estructurales para la interacción tipo A.

Las geometrías optimizadas con B3LYP/6-31G* de los complejos de tipo A se muestran en la Figura 35. Esta interacción da lugar a la formación de tres complejos que llamaremos E_A -Fe, F_A -Fe y G_A -Fe para las estructuras E, F y G, respectivamente.

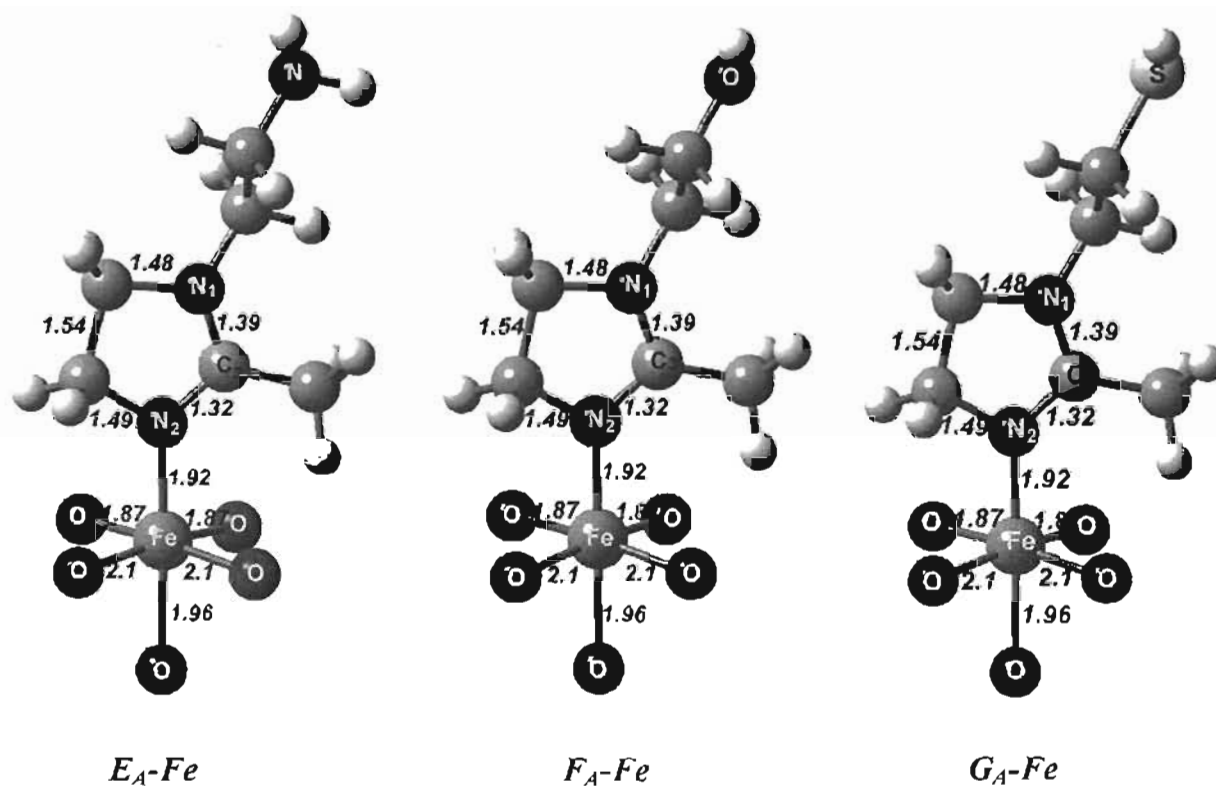


Figura 35. Geometrías optimizadas con B3LYP/6-31G* de los complejos E_A -Fe, F_A -Fe y G_A -Fe que representan la interacción tipo A, formada entre el nitrógeno imínico y el átomo de Fe del complejo $Fe(OH)_3(H_2O)_2$. Las distancias mostradas están en Å.

En la Figura 35, se puede observar que las distancias de enlace en estos tres complejos resultaron muy similares. La distancia de enlace entre el nitrógeno imínico y el átomo de Fe fue de 1.92 Å en los tres sistemas, esta distancia es relativamente corta comparada con compuestos de coordinación [107-110] de Fe, en un entorno octaédrico, donde la distancia experimental Fe-N es de 2.16 Å. Por otra parte, Zacarias y Castro [111] han obtenido una distancia de 1.81 Å para los sistemas Fe-N₂ y Fe₂-N₂. El modo de coordinación **tipo A** indica una interacción enlazante significativa entre el átomo de Fe y el nitrógeno imínico. Por otra parte, la distancia N₂-C₃ fue de 1.32 Å, este valor aumento ya que inicialmente en la molécula de imidazolina aislada (Figura 16, pagina 74) tenia un valor de 1.28 Å, la diferencia es de 0.04 Å en los tres sistemas. El debilitamiento del enlace C₃=N₂ se debe a que la interacción metal (Fe)-ligante extrae electrones de este sistema. Esto sugiere que el doble enlace inicial C₃=N₂ del anillo de imidazolina disminuye y pasa a un enlace parcialmente doble del tipo C₃====N₂ en los complejos formados. Por otra parte, la distancia Fe-O_{axial}, del oxígeno en posición axial, sufrió una elongación, de 1.81 Å a un valor de 1.96 Å, en el complejo final para los tres sistemas. Esto es, la distancia Fe-O_{axial} incremento 0.15 Å en los tres complejos formados, indicando un relajamiento de la superficie de oxido de hierro.

En resumen, la interacción de **tipo A**, sugiere una donación σ Ligante→metal y una retrodonación π metal→ligante donde la distancia entre los átomos Fe-N₂ fue de 1.92 Å en estos tres sistemas. Además, el enlace N₂=C₃ de la imidazolina se alarga al coordinarse con el metal. Esto es, el enlace σ M-L formado debilita el enlace π N₂=C₃ de la imidazolina debido a la transferencia parcial de los electrones de la imidazolina al metal, provocando la elongación del enlace N₂=C₃. Sin embargo, el mayor efecto en la elongación del enlace N₂=C₃, lo provoca la capacidad retrodonadora del metal. Esta retrodonación es una característica especial de los enlaces M-L, donde L puede ser una molécula insaturada. Además, hay que hacer notar que esto solo puede ocurrir en complejos de metales con configuración del tipo d^2 , o mayores.

Parámetros estructurales para la interacción tipo B.

La interacción de **tipo B** ocurre cuando el nitrógeno terciario se une con el átomo de Fe del complejo de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_3$ formando los sistemas **E_B-Fe**, **F_B-Fe** y **G_B-Fe** para las estructuras **E**, **F** y **G**, respectivamente. Las estructuras de mínima energía se muestran en la Figura 36. En esta Figura se pueden observar que la distancia Fe-N₁ fue de 2.23, 2.14 y 2.16 Å para las moléculas **E**, **F** y **G** respectivamente. Esto es, las distancias Fe-N₁ obtenidas para los complejos **E_B-Fe**, **F_B-Fe** y **G_B-Fe** resultaron significativamente más grandes que las encontradas para la interacción de **tipo A**, que mostró valores de 1.92 Å. Estos resultados sugieren que esta interacción Fe-N es más débil que la observada en los sistemas **tipo A**. Cabe mencionar que las distancias obtenidas en **F_B-Fe** y **G_B-Fe** son muy semejantes a las obtenidas experimentalmente en compuestos de coordinación [107-110] de Fe, en un entorno octaédrico, donde la distancia experimental Fe-N es 2.17 Å.

La distancia N₁-C₃ fue de 1.45 Å para el sistema **E_B-Fe**, mientras que en los complejos **F_B-Fe** y **G_B-Fe** esta distancia fue de 1.49 Å, o sea que esta distancia aumento 0.05 Å para **E_B-Fe** y 0.09 Å para los complejos **F_B-Fe** y **G_B-Fe**. Nótese que este aumento es significativo y es más grande que el observado para la distancia N₂-C₃ en la interacción tipo **A**.

En la Figura 36 podemos observar que las distancias entre el nitrógeno N₁ y el átomo de carbono vecino (del grupo etilo) a este presentan distancias equivalentes con valor de 1.49 Å en el sistema **E_B-Fe**, mientras que para los dos sistemas restantes muestran un valor de 1.53 Å. En estos sistemas el doble enlace C₃=N₂ no se modifica sustancialmente, mostrando valores de 1.28 y 1.29 Å. Por otra parte, la distancia Fe-O_{axial} aumento de 1.81 Å a un valor de 1.96 Å en los complejos formados.

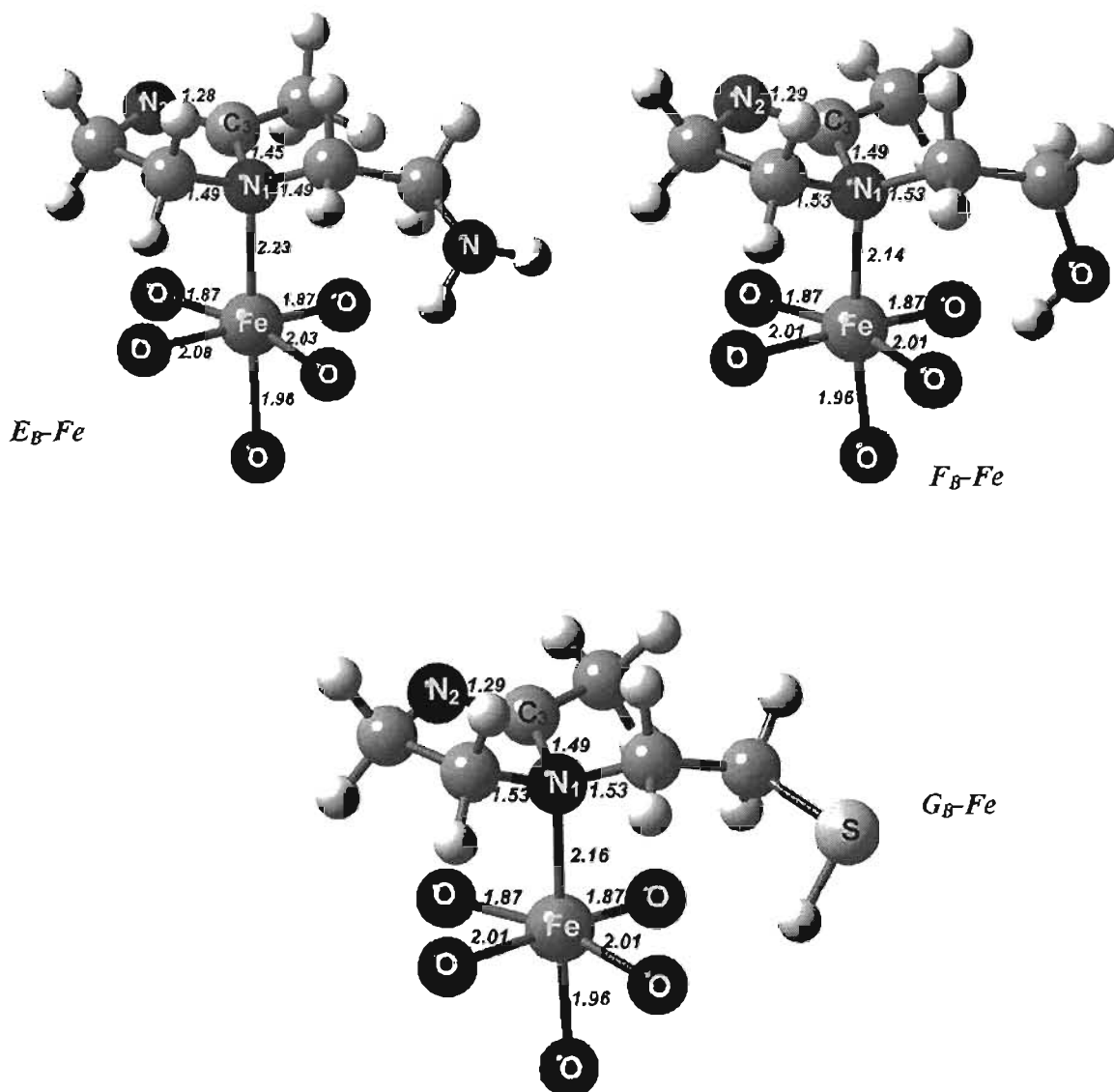


Figura 36. Geometrías optimizadas con B3LYP/6-31G* de los complejos E_B-Fe , F_B-Fe y G_B-Fe que representan la interacción tipo B, formada entre el nitrógeno terciario y el átomo de Fe del complejo $Fe(OH)_3(H_2O)_2$. Las distancias mostradas están en Å.

En resumen, la interacción de tipo B, mostró distancias de enlace Fe-N₁ de 2.14, 2.16 y 2.23 Å para F_B-Fe , G_B-Fe y E_B-Fe , respectivamente. Estas distancias resultaron ligeramente más grandes con respecto a la interacción de tipo A, pero también indican un

enlace significativo entre el N terciario y el átomo de hierro. Por otra parte, las distancias Fe-O_{axial} resultaron similares en las interacciones de **tipo A** y de **tipo B**. Por último, el doble enlace C₃=N₂ del anillo de la imidazolina no se ve alterado.

Parámetros estructurales para la interacción tipo C.

La interacción de **tipo C** ocurre cuando el heteroátomo (N, O y S) del grupo funcional se une con el átomo de Fe del complejo de Fe(H₂O)₂(OH)₃ formando los sistemas **E_C-Fe**, **F_C-Fe** y **G_C-Fe** para las estructuras **E**, **F** y **G**, respectivamente, Figura 37. En esta Figura se muestran las geometrías optimizadas con B3LYP/6-31G* para estos sistemas.

Las distancias de equilibrio Fe-N, Fe-O y Fe-S calculadas fueron de 2.06, 2.07 y 2.30 Å para los complejos **E_C-Fe**, **F_C-Fe** y **G_C-Fe** respectivamente, ver Figura 37. Para el sistema **E_C-Fe**, esta longitud de enlace, entre el nitrógeno de amina y el átomo de Fe, sugiere una interacción enlazante significativa, ya que estos valores son relativamente más cortos que el que ocurre en un compuestos de coordinación [107-110] de Fe, en un entorno octaédrico, donde la distancia experimental Fe-N es de 2.17 Å. En **F_C-Fe** la distancia Fe-O es consistente con la distancia experimental de Fe-O, para la que se reporta un valor de 2.07 Å [107-108]. Finalmente, en **G_C-Fe**, la distancia Fe-S, también sugiere una interacción enlazante significativa entre el heteroátomo y el átomo de Fe, ya que experimentalmente la distancia Fe-S es del orden de 2.62 Å, y es considerada como un enlace fuerte [107-108]. Además, las distancias obtenidas en los sistemas **E_C-Fe** y **F_C-Fe** se encuentran en un valor intermedio con respecto a la interacciones de **tipo A** y de **tipo B**.

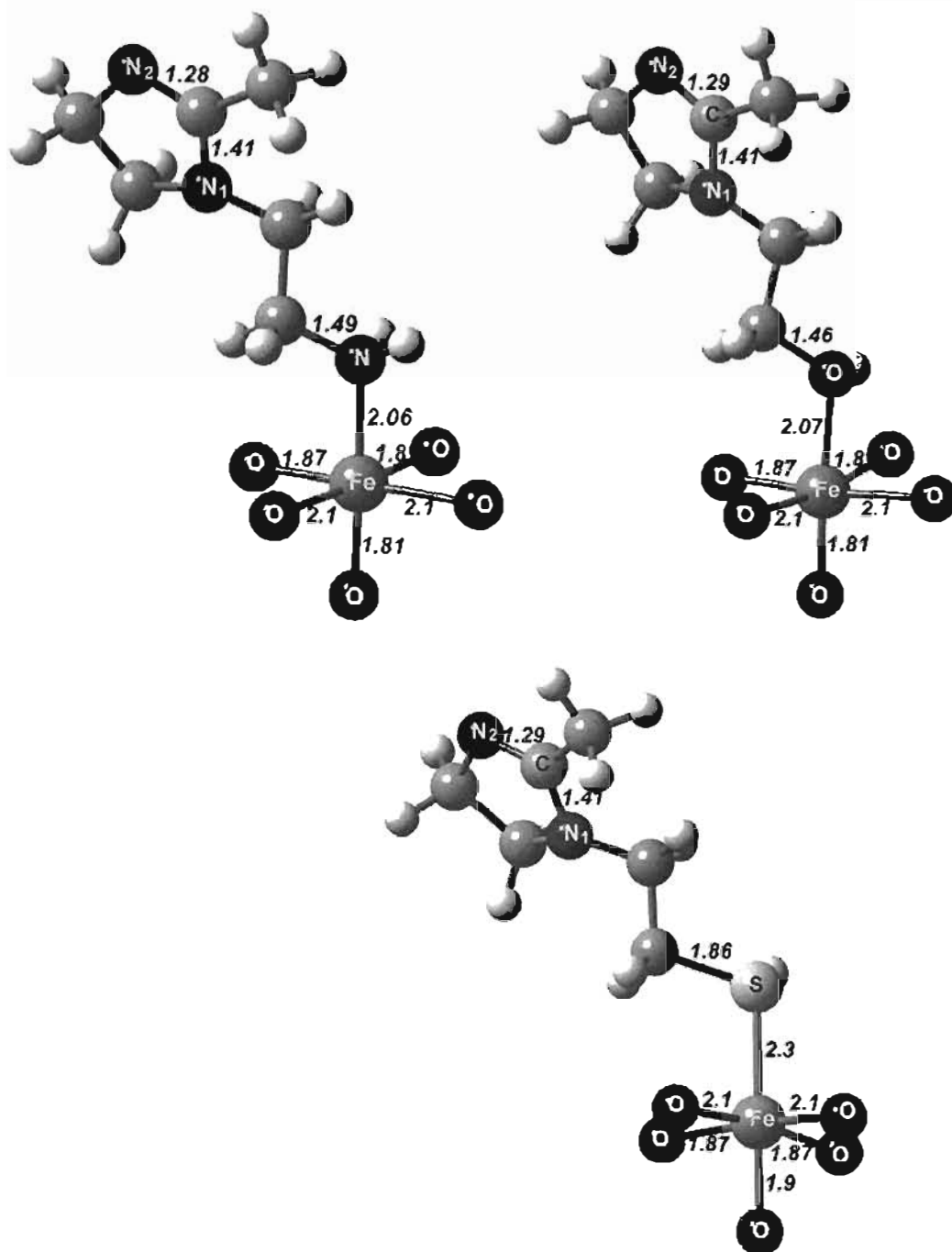


Figura 37. Geometrías optimizadas con B3LYP/6-31G* de los complejos E_C -Fe, F_C -Fe y G_C -Fe que representan la interacción tipo C, formada entre el heteroátomo del grupo funcional y el átomo de Fe del complejo $Fe(OH)_3(H_2O)_3$. Las distancias mostradas están en Å.

En la Figura 37 podemos observar que las distancias Fe-O_{ecuatorial}, 1.81-2.1 Å, donde los oxígenos se localizan en posición ecuatorial, son similares en estos complejos formados. Por otra parte, la distancia Fe-O_{axial} fue ligeramente más larga en el sistema **G_C-Fe**, con un valor de 1.9 Å, mientras que en los sistemas **E_C-Fe** y **F_C-Fe** el valor fue de 1.81 Å, similar al complejo penta-coordinado inicial, Figura 32 pagina 109.

En resumen, la interacción de **tipo C** sugiere una interacción enlazante significativa, ya que las distancias obtenidas son relativamente cortas, comparadas con las distancias experimentales de complejos organometálicos y que pueden ser consideradas como enlaces fuertes [107-110]. Por otra parte, las distancias obtenidas en los sistemas **E_C-Fe** y **F_C-Fe** se encuentran en un valor intermedio con respecto a las interacciones de **tipo A** y de **tipo B**.

Por último, los cambios en las distancias de enlace más importantes están marcadas en negritas en la Tabla 12. En esta Tabla se puede apreciar que la distancia Fe-O_{axial} se modifica sustancialmente en los complejos estudiados a excepción de los sistemas **E_C-Fe** y **F_C-Fe**. En esta misma Tabla se muestran las distancias de enlace formados entre el átomo de Fe y el átomo correspondiente de la imidazolina por los tres tipos de interacciones (Fe-X). Las distancias obtenidas fueron relativamente cortas comparadas con las distancias experimentales de complejos organometálicos y podemos clasificar como un enlace fuerte la interacción de **tipo A**. Nótese que en la interacción de **tipo A** la distancia N₁-C₃ sufre un acortamiento, con respecto a la imidazolina libre, de solo 0.01 Å, mientras el enlace N₂-C₃ se alargó 0.04 Å. En la interacción de **tipo B** el alargamiento de N₁-C₃ fue considerable, de 0.05-0.09 Å, mientras que N₂-C₃ no experimentó cambios. En la interacción tipo C, las distancias N₁-C₃ y N₂-C₃ experimentan cambios muy pequeños, de 0.01 Å.

Tabla 12. Distancias de enlace de los complejos optimizados con B3LYP/6-31G*, los valores están en Å.

Distancia	Fe(OH) ₃ (H ₂ O) ₂	TIPO A			TIPO B			TIPO C		
		E_i -Fe	F_i -Fe	G_i -Fe	E_i -Fe	F_i -Fe	G_i -Fe	E_p -Fe	F_p -Fe	G_p -Fe
Fe-Oaxial	1.81	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.81	1.81	1.90
Fe-O ecu (OH)	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87
Fe-O ecu (OH)	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87	1.87
Fe-O ecu (H ₂ O)	2.04	2.10	2.10	2.10	2.08	2.01	2.01	2.10	2.10	2.10
Fe-O ecu (H ₂ O)	2.04	2.10	2.10	2.10	2.03	2.01	2.01	2.10	2.10	2.10
Fe-X		1.92	1.92	1.92	2.23	2.14	2.16	2.06	2.07	2.30
	Imidazolina									
N1-C3	1.40	1.39	1.39	1.39	1.45	1.49	1.49	1.41	1.41	1.41
N2-C3	1.28	1.32	1.32	1.32	1.28	1.29	1.29	1.28	1.29	1.29

Análisis de carga en la interacción tipo A.

Uno de los parámetros que permite determinar cuales átomos de una molécula participan en la formación de un enlace es el análisis de carga. Este análisis de población electrónica se efectuó por el método de NPA. La transferencia de carga ligante-metal puede dar indicios si la interacción ocurre mediante una donación σ ligante \rightarrow metal y/o una retro-donación de tipo π metal \rightarrow ligante.

En la Figura 38 mostramos un esquema general de la formación de los complejos obtenidos en la interacción de **tipo A**, donde mostramos las cargas de NPA de los ligantes solos **E**, **F** y **G** y de los complejos.

Los complejos **E_A-Fe**, **F_A-Fe** y **G_A-Fe** que se forman de la interacción **tipo A** se muestran en la Figura 38. En esta Figura se puede observar que en los complejos formados el átomo de Fe experimenta cambios pequeños, no significativos. Por ejemplo, en los dos primeros sistemas el átomo de Fe en el complejo Fe(OH)₃(H₂O)₂ aislado mostró una densidad de carga de +1.57, mientras que la carga de este átomo en los complejos fue de +1.63, +1.60 y +1.57 para **E_A-Fe**, **F_A-Fe** y **G_A-Fe**, respectivamente. En efecto, el átomo de Fe en el sistema **E_A-Fe** perdió 0.06 electrones y en el sistema **F_A-Fe** perdió 0.03 electrones.

Mientras que el sistema $G_A\text{-Fe}$ el átomo de Fe conservo su carga inicial que fue de +1.57 electrones. Si el átomo de hierro quedo casi igual, quiere decir que lo que le dio el ligante lo vuelve a retrodonar.

Los átomos de oxígeno ecuatoriales del complejo $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ganaron una ligera densidad de carga mostrando valores de -0.99 a -1.08 . Esto es, los oxígenos ecuatoriales del OH de la superficie presentaron una densidad de carga de -1.08 electrones en el sistema $E_A\text{-Fe}$, mientras que en los dos sistemas restantes el valor fue de -1.07 electrones. Los oxígenos ecuatoriales de H_2O ganaron una ligera densidad de carga mostrando valores de -0.99 y -1.00 para el sistema $E_A\text{-Fe}$, mientras que para los sistemas restantes el valor fue de -1.01 electrones. Por otra parte, el oxígeno axial tiene un exceso de electrones de -1.03 . Esto es, el oxígeno axial presentó una pérdida de electrones de 0.04 , ya que inicialmente este átomo presenta un valor de -1.07 electrones, ver Figura 38. En general, los oxígenos ecuatoriales ganan un total de 0.18 , 0.14 y 0.15 electrones en los sistemas $E_A\text{-Fe}$, $F_A\text{-Fe}$ y $G_A\text{-Fe}$ respectivamente. Esto quiere decir que la carga transferida del ligante al metal se va finalmente del metal a los oxígenos.

El átomo de nitrógeno imínico N_2 , que se encuentra unido al átomo de Fe, presentó una carga de aproximadamente -0.61 electrones. Esto es, el átomo de nitrógeno N_2 gano ≈ 0.11 electrones en los sistemas $E_A\text{-Fe}$, $F_A\text{-Fe}$ y $G_A\text{-Fe}$.

El átomo de carbono C_3 que se encuentra localizado en medio de los nitrógenos presenta una carga de $+0.52$, $+0.50$ y $+0.51$ electrones para los sistemas $E_A\text{-Fe}$, $F_A\text{-Fe}$ y $G_A\text{-Fe}$ respectivamente. En efecto, este átomo perdió 0.08 , 0.06 y 0.07 electrones en los sistemas $E_A\text{-Fe}$, $F_A\text{-Fe}$ y $G_A\text{-Fe}$, respectivamente.

El átomo de nitrógeno terciario N_1 del anillo de la imidazolina, presenta valores de carga de -0.47 electrones para los sistemas $E_A\text{-Fe}$, $F_A\text{-Fe}$ y $G_A\text{-Fe}$. Este valor indica que el nitrógeno terciario perdió ≈ 0.04 electrones en estos sistemas.

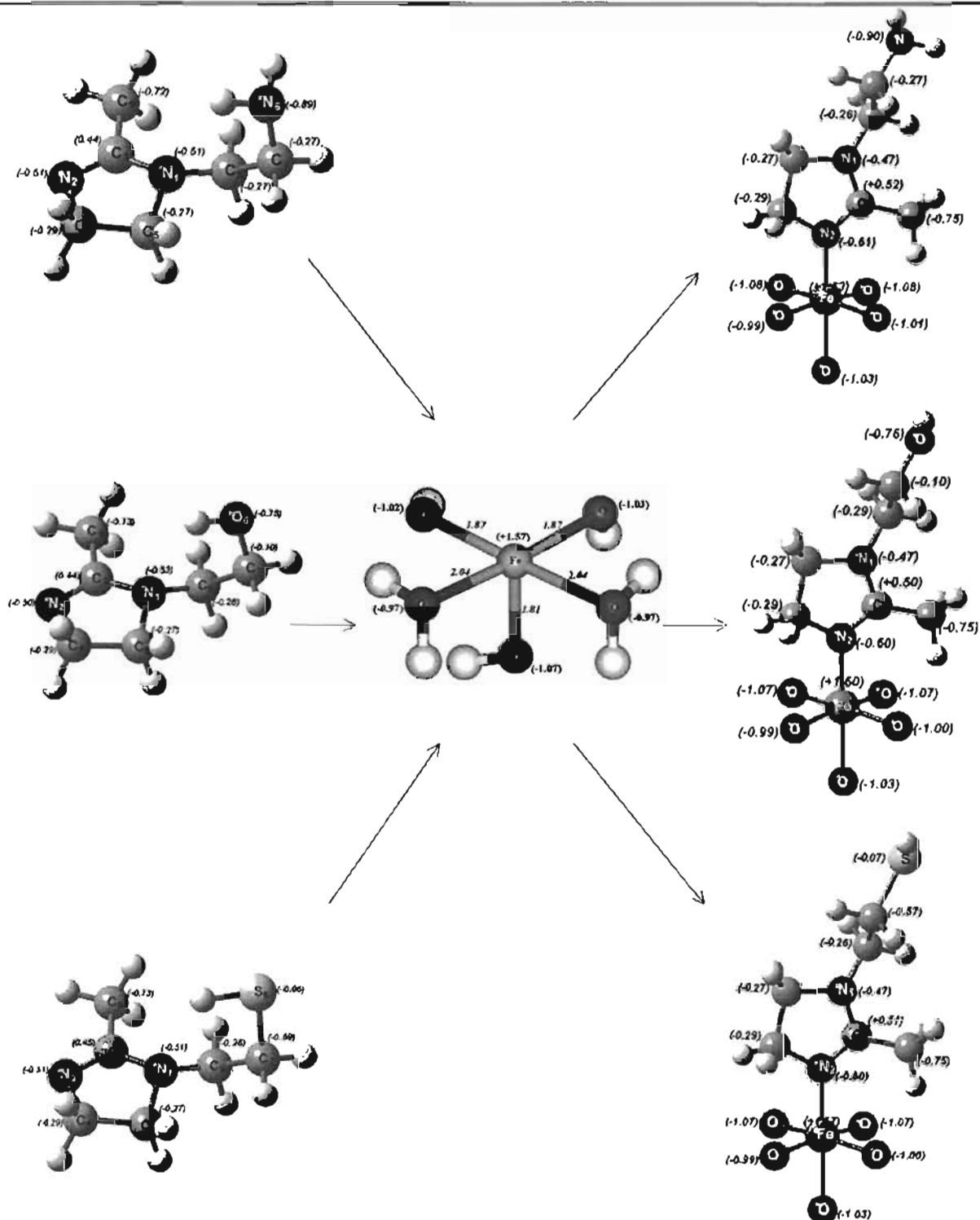


Figura 38. Sistemas tipo A, las cargas de NPA fueron calculados con B3LYP/6-31G*.

Los resultados obtenidos a través del análisis de carga sugieren que el mecanismo por el cual estas moléculas de imidazolina se absorben sobre la superficie metálica involucran una transferencia de carga mediante una donación σ ligante \rightarrow metal y retro-donación metal \rightarrow ligante. En consecuencia, el análisis de carga y las distancia de enlace sugieren que en la interacción metal ligante del **tipo A** los átomos del anillo $N_2=C_3-N_1$ participan en la transferencia de carga, observando que los átomos de oxígeno de la superficie metálica quedan con carga negativa.

Análisis de carga en la interacción tipo B.

El análisis de carga para los sistemas $E_B\text{-Fe}$, $F_B\text{-Fe}$ y $G_B\text{-Fe}$ se muestra en la Figura 39. El átomo de Fe en el sistema $E_B\text{-Fe}$ no presentó cambios, ya que conservo su carga inicial de +1.57 electrones. En los sistemas $F_B\text{-Fe}$ y $G_B\text{-Fe}$ el átomo de Fe mostró valores de carga de +1.63 y -2.48 electrones, respectivamente. Esto es, el átomo de Fe perdió carga de 0.06 en el sistema $F_B\text{-Fe}$, mientras que el sistema $G_B\text{-Fe}$ ganó 4.05 electrones. Esto nos indica que a través del nitrógeno terciario, la molécula **G** dona una gran cantidad de electrones al átomo de hierro, produciendo, en principio, una unión $G_B\text{-Fe}$ muy fuerte. **G** sería, entonces, un buen candidato como inhibidor de corrosión.

En el sistema $E_B\text{-Fe}$, los átomos de oxígeno ecuatoriales de H_2O mostraron carga de -0.98 electrones, mientras que para los oxígenos ecuatoriales de los OH el valor de carga fue de -0.99 electrones. Esto es, los átomos de oxígeno del H_2O ganaron 0.01, mientras que los oxígenos del OH perdieron 0.04 electrones. Por último, el oxígeno axial conserva su carga inicial de -1.07 electrones.

Los oxígenos ecuatoriales de H_2O conservaron su carga inicial de -0.97 electrones en el sistema $F_B\text{-Fe}$, mientras que los oxígenos ecuatoriales de OH mostraron un valor de -1.09 electrones en este mismo sistema. El oxígeno axial mostró un valor de -1.05 electrones. Esto

es, en ambos sistemas ($E_B\text{-Fe}$ y $F_B\text{-Fe}$) los valores de carga en los oxígenos del complejo $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ no se modifican sustancialmente, ver Figura 39.

Los oxígenos ecuatoriales de OH para el sistema $G_B\text{-Fe}$ presentaron valores de carga de -1.35 y -1.36 electrones. Esto es, los átomos de oxígeno ganaron 0.33 electrones. Mientras que los oxígenos de H_2O ganan 0.06 y 0.07 electrones. Por último, el oxígeno axial presenta un valor de carga de -1.28 electrones, ganando 0.21 electrones. En este complejo $G_B\text{-Fe}$, los átomos de oxígeno ecuatoriales ganaron 0.79 electrones y el oxígeno axial gana 0.21 electrones, ver Figura 39. Esto significa que parte de la gran cantidad de carga que dona la molécula **G** hacia el complejo de óxido de hierro, se estabiliza finalmente en los átomos de oxígenos de la "superficie" (los ecuatoriales) y del "bulto" (el axial).

El nitrógeno terciario N_1 en los sistemas formados mostró valores de -0.56 , -0.58 y -0.47 electrones para $E_B\text{-Fe}$, $F_B\text{-Fe}$ y $G_B\text{-Fe}$, respectivamente. Esto es, N_1 gana 0.05 y 0.07 electrones en los sistemas $E_B\text{-Fe}$ y $F_B\text{-Fe}$, respectivamente, mientras que en el sistema $G_B\text{-Fe}$ el átomo de N_1 perdió 0.04 electrones. O sea que, en $E_B\text{-Fe}$ y $F_B\text{-Fe}$ hay una retrodonación π metal→ligante significativa, mientras que en $G_B\text{-Fe}$ la donación σ ligante metal es el mecanismo dominante de transferencia de carga.

El nitrógeno imínico N_2 mostró cargas de -0.46 , -0.49 y $+1.63$ electrones en $E_B\text{-Fe}$, $F_B\text{-Fe}$ y $G_B\text{-Fe}$, respectivamente. En los dos primeros sistemas la carga se conserva con respecto al sistema aislado, esto es el cambio fue de solo 0.05 y 0.02 electrones. Mientras que en el sistema $G_B\text{-Fe}$ ocurrió un cambio notable mostrando un valor de $+1.63$ electrones para el átomo N_2 . Este último comportamiento es consistente con la gran cantidad de carga transferida del ligante hacia el metal.

Los átomos de N, O y S del grupo funcional mostraron valores de -0.92 , -0.80 y $+1.95$ electrones en $E_B\text{-Fe}$, $F_B\text{-Fe}$ y $G_B\text{-Fe}$, respectivamente. El nitrógeno del grupo funcional cambió 0.03 electrones y el oxígeno del grupo funcional cambió 0.05 , mientras que el cambio en el átomo de azufre fue dramático, ya que pasó de un valor de -0.06 a un valor $+1.95$ en el sistema $G_B\text{-Fe}$ formado. Esto significa que la donación ligante-metal también involucra, de manera significativa, al átomo de azufre.

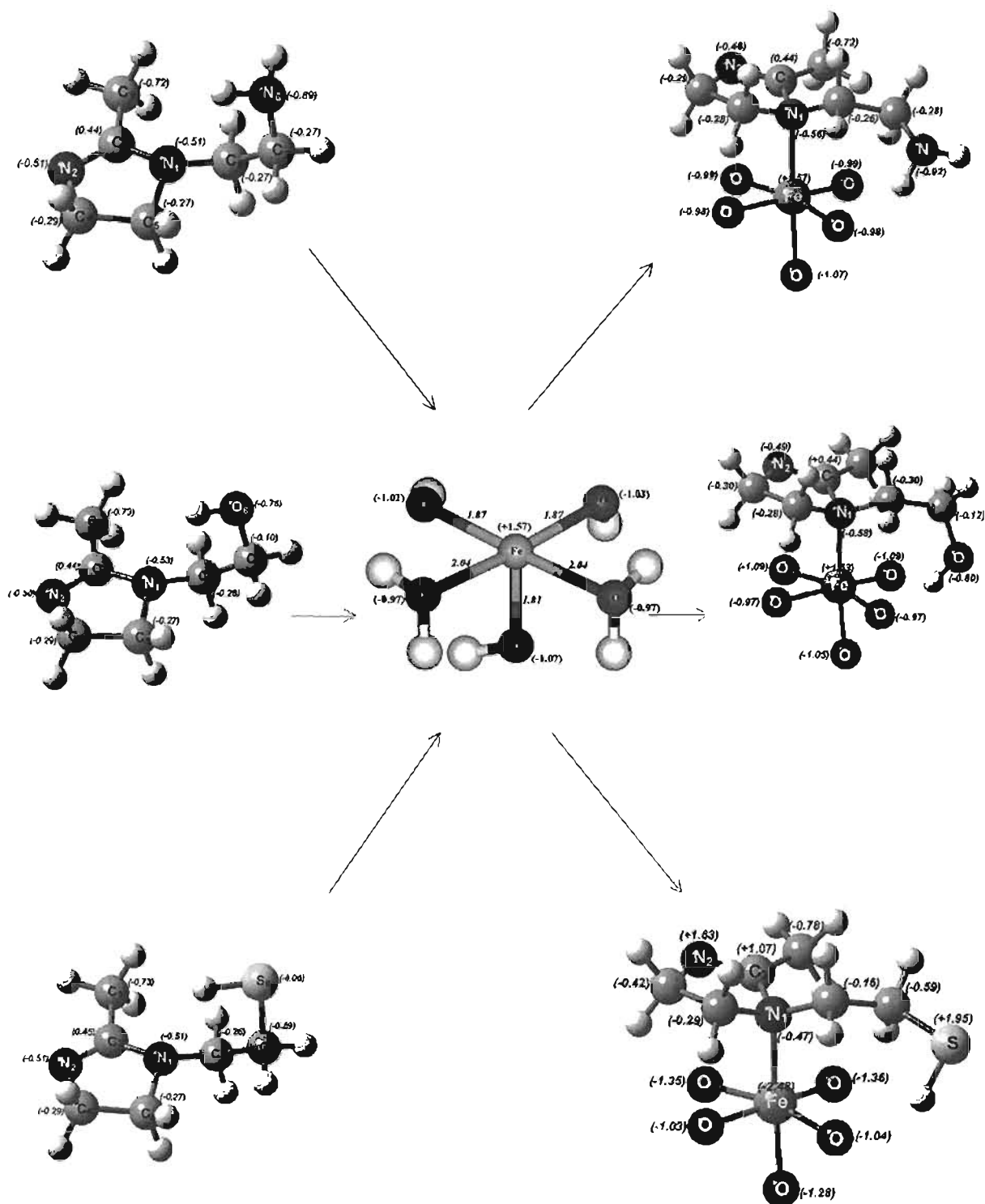


Figura 39. Sistemas tipo B, las cargas de NPA fueron calculados con B3LYP/6-31G*.

En la interacción de **tipo B**, el sistema **G_B-Fe** presentó una mayor transferencia de carga donde los átomos que participan principalmente son los átomos N₁-C₃=N₂ del anillo de la imidazolina y el átomo de azufre del grupo funcional. Además, los átomos de oxígeno y el átomo de Fe ganan, de manera significativa, una gran densidad electrónica en los tres sistemas.

Análisis de carga en la interacción tipo C.

Los complejos formados en la interacción de coordinación tipo C se muestran en la Figura 40. En ella se indican las cargas de NPA para **E_C-Fe**, **F_C-Fe** y **G_C-Fe**. En estos tres sistemas se puede observar que para este modo de coordinación el átomo de Fe no cambia significativamente su población electrónica. Esto es, el átomo de Fe presentó cargas de +1.58, +1.59 y +1.52 para los sistemas **E_C-Fe**, **F_C-Fe** y **G_C-Fe** respectivamente; lo que corresponde a diferencias de carga de 0.01, 0.02 y 0.05 electrones, respectivamente, ver Figura 40.

Los oxígenos de H₂O en posición ecuatorial han ganado 0.03 electrones en **E_C-Fe**, en **F_C-Fe**, estos oxígenos ganan 0.04 y 0.01 electrones, y en **G_C-Fe** adquieren 0.02 electrones extra. Los oxígenos ecuatoriales del OH ganaron 0.02 y 0.03 electrones en **E_C-Fe**. Para **F_C-Fe** estos oxígenos ganaron 0.07 y 0.06, mientras que en **G_C-Fe** ganaron 0.03 electrones. Por otra parte, el oxígeno axial presenta cargas de: -1.03, -1.05 y 1.03 para **E_C-Fe**, **F_C-Fe** y **G_C-Fe**, respectivamente. O sea que este átomo axial perdió 0.04, 0.02 y 0.04 electrones en los complejos formados, ver Figura 40.

En total, los átomos de oxígeno ecuatoriales ganaron 0.11, 0.18 y 0.10 electrones en **E_C-Fe**, **F_C-Fe** y **G_C-Fe** respectivamente.

El átomo del grupo funcional N, O y S tiene poblaciones de -0.93, -0.82 y -0.02 en **E_C-Fe**, **F_C-Fe** y **G_C-Fe**, respectivamente. Esto sugiere que en los dos primeros sistemas **E_C-Fe** y

F_C-Fe los átomos electronegativos N y O ganan carga de 0.04 y 0.07 electrones, respectivamente. Mientras que el átomo de azufre pierde 0.04 electrones en **G_C-Fe**.

Por último, los átomos restantes de la imidazolina no sufren cambios significativos en los sistemas **E_C-Fe**, **F_C-Fe** y **G_C-Fe**, ver Figura 40.

Los resultados obtenidos para el sistema **tipo C** sugiere una transferencia electrónica a través de una donación σ ligante→metal. Cuando esto ocurre los átomos de oxígeno ecuatoriales estabilizan la carga.

En resumen el análisis de carga en los diferentes sistemas estudiados, sugieren que la interacción en el modo de coordinación de **tipo A** involucra una transferencia de carga σ ligante→metal y retro-donación π metal→ligante, donde los átomos N₁-C₃=N₂ juegan un papel importante. En la interacción de **tipo B**, el sistema **G_T-Fe** presentó una transferencia de carga en donde la donación σ ligante→metal es dominante. Por último, la interacción de **tipo C** implica una donación σ ligante→metal, en los tres sistemas **E_C-Fe**, **F_C-Fe** y **G_C-Fe**. En todos los casos estudiados se puede observar que en el mecanismo de transferencia de carga los átomos de oxígeno de la superficie metálica estabilizan la misma

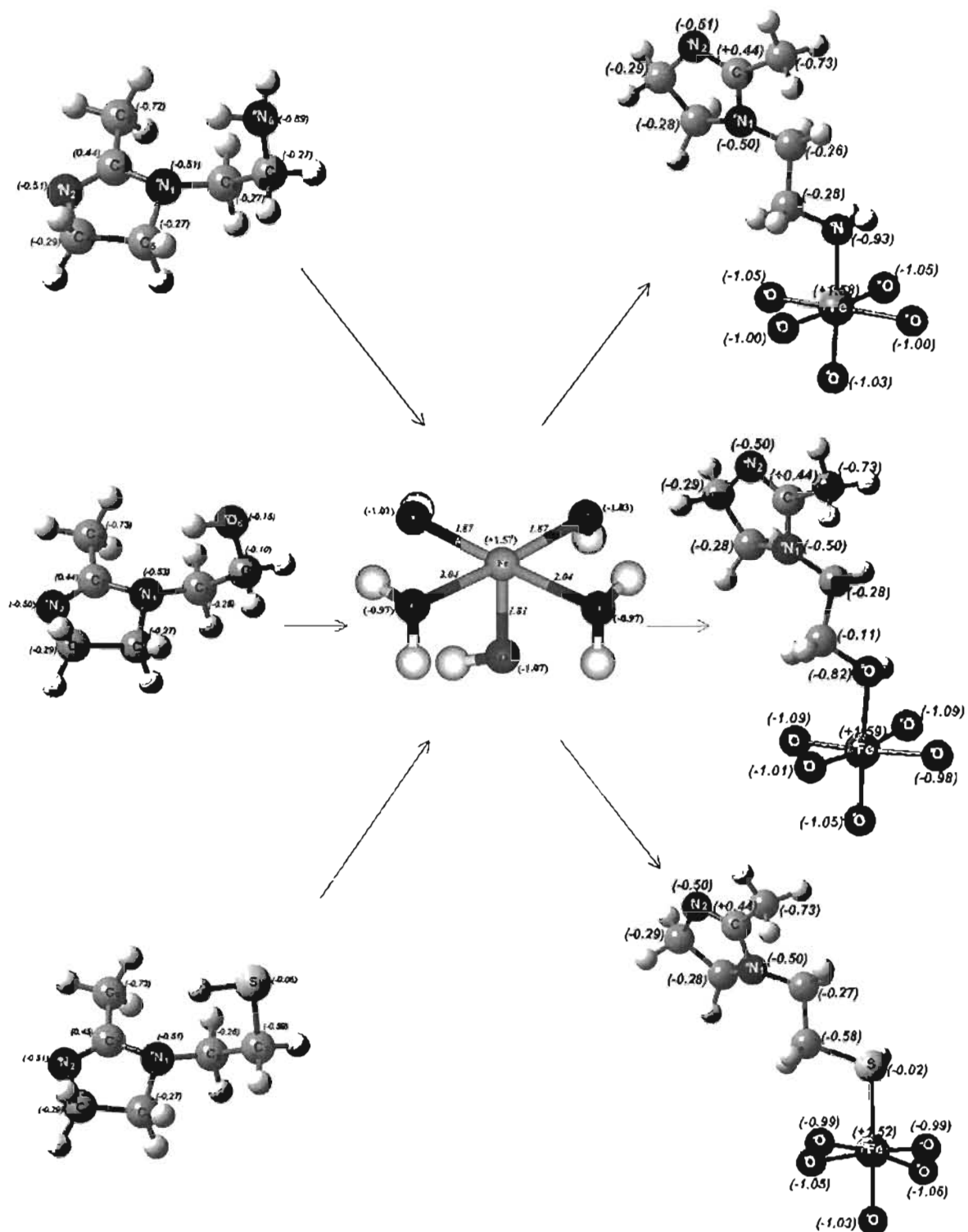


Figura 40. Sistemas tipo C, las cargas de NPA fueron calculados con B3LYP/6-31G*.

Análisis de Orbitales Moleculares en la Interacción de tipo A, B y C

La naturaleza de la unión química del sistema ligante–metal se puede estudiar en términos de los orbitales moleculares que se forman en el complejo, en el que interviene un orbital de cada especie: inhibidor y oxido de hierro. Para formar un enlace químico de menor energía que los iniciales. Esto es, si por ejemplo, el orbital HOMO actúa como donador de electrones y el orbital LUMO se encarga de aceptarlos. Nótese que la interacción HOMO-LUMO depende del traslape espacial entre estos orbitales (determinado por la distancia y la simetría) y de la diferencia de energía HOMO-LUMO. Una gran diferencia de energía HOMO-LUMO implica una reactividad química baja.

Analizando los orbitales moleculares del complejo $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, se puede sugerir que el orbital molecular que contribuye, principalmente, a la formación de los complejos E-Fe , F-Fe y G-Fe es el orbital molecular LUMO, Figura 41. Este orbital molecular se localiza sobre el átomo de Fe, corresponde al d_z^2 y es el responsable de la formación σ ligante→metal.

Por otra parte, el orbital molecular del ligante que participa en la interacción σ ligante→metal es principalmente el HOMO-2 de las moléculas **E** y **G**. Mientras que para la molécula **F** el orbital responsable de esta interacción es el HOMO-1. Estos orbitales moleculares fueron analizados en la sección anterior. En la Figura 42 mostramos el orbital molecular HOMO-2 para la molécula **E**, recordando que los orbitales mencionados anteriormente tienen la misma simetría.

En la Figura 43 se muestra el diagrama de orbitales moleculares para la formación del complejo $\text{E}_A\text{-Fe}$ de tipo **A**. Se muestran aquellos orbitales moleculares que participan mayormente en la interacción entre la imidazolina y el metal, cuando el anillo de la imidazolina se aproxima de forma perpendicular a la superficie metálica.

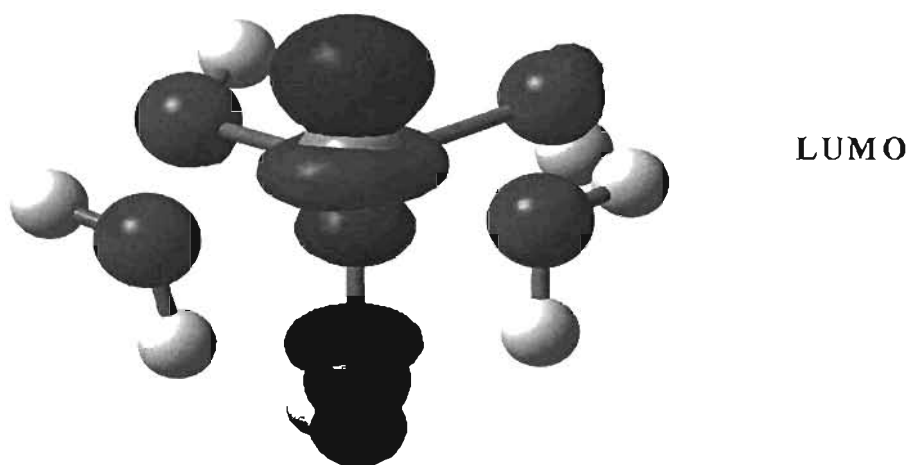


Figura 41. Orbital molecular LUMO del complejo $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

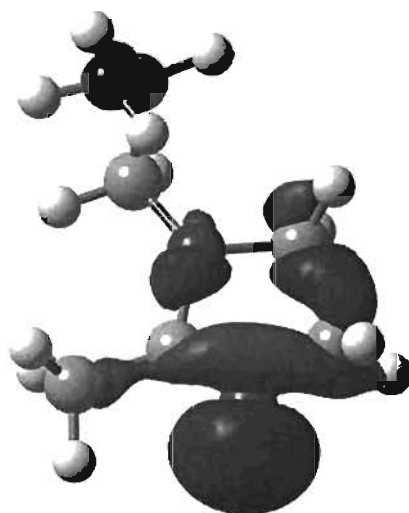


Figura 42. Orbital molecular HOMO-2 para la molécula E.

En la Figura 42 se puede ver que el orbital HOMO-2 contribuye significativamente para formar el enlace de tipo σ . Los orbitales moleculares del sistema G_A-Fe , que no se muestran, resulta similar al sistema E_A-Fe . Por último, los orbitales del sistema F_A-Fe , que no se muestran, involucran la participación del orbital molecular HOMO-1 en la formación del enlace de tipo σ .

En la Figura 43 se muestra un diagrama cualitativo de los orbitales moleculares que pueden participar principalmente para la formación de E_B-Fe de tipo **B**. Como se puede observar el orbital HOMO-1 es el responsable de la interacción σ ligante→Metal. Cabe mencionar que este orbital HOMO-1 se encuentra a 0.7 eV de diferencia con respecto al orbital HOMO de la molécula **E**, para la molécula **G** esta diferencia es de 0.6 eV. Por otra parte, los orbitales de la molécula **F** que tienen esta simetría se encuentran a 1.4 eV de diferencia. Este parámetro sugiere que la reactividad de las moléculas **E** y **G** como inhibidor de corrosión podría ser superior al que presente la molécula **F**. Nótese que esta diferencia de energía, entre los orbitales moleculares que pueden participar en la reactividad química de estas moléculas es grande. Este puede ser un factor importante que define si la molécula funciona o no como inhibidor de corrosión, ya que en la literatura [112] se ha descrito que esta diferencia de energía es un parámetro crucial que determina la actividad biológica de compuestos orgánicos, donde los valores descritos son de aproximadamente 1.0 eV de diferencia entre HOMO y HOMO-1.

En la figura 44 se muestra el diagrama cualitativo de orbitales moleculares de la interacción de E_C-Fe de tipo **C**. En esta figura se puede ver que los orbitales moleculares que participan principalmente son el HOMO y el HOMO-1 en la formación del complejo E_C-Fe . Esta interacción resulta similar para el complejo G_C-Fe . Mientras que para la molécula **F** los orbitales moleculares que participan son el HOMO y el HOMO-2.

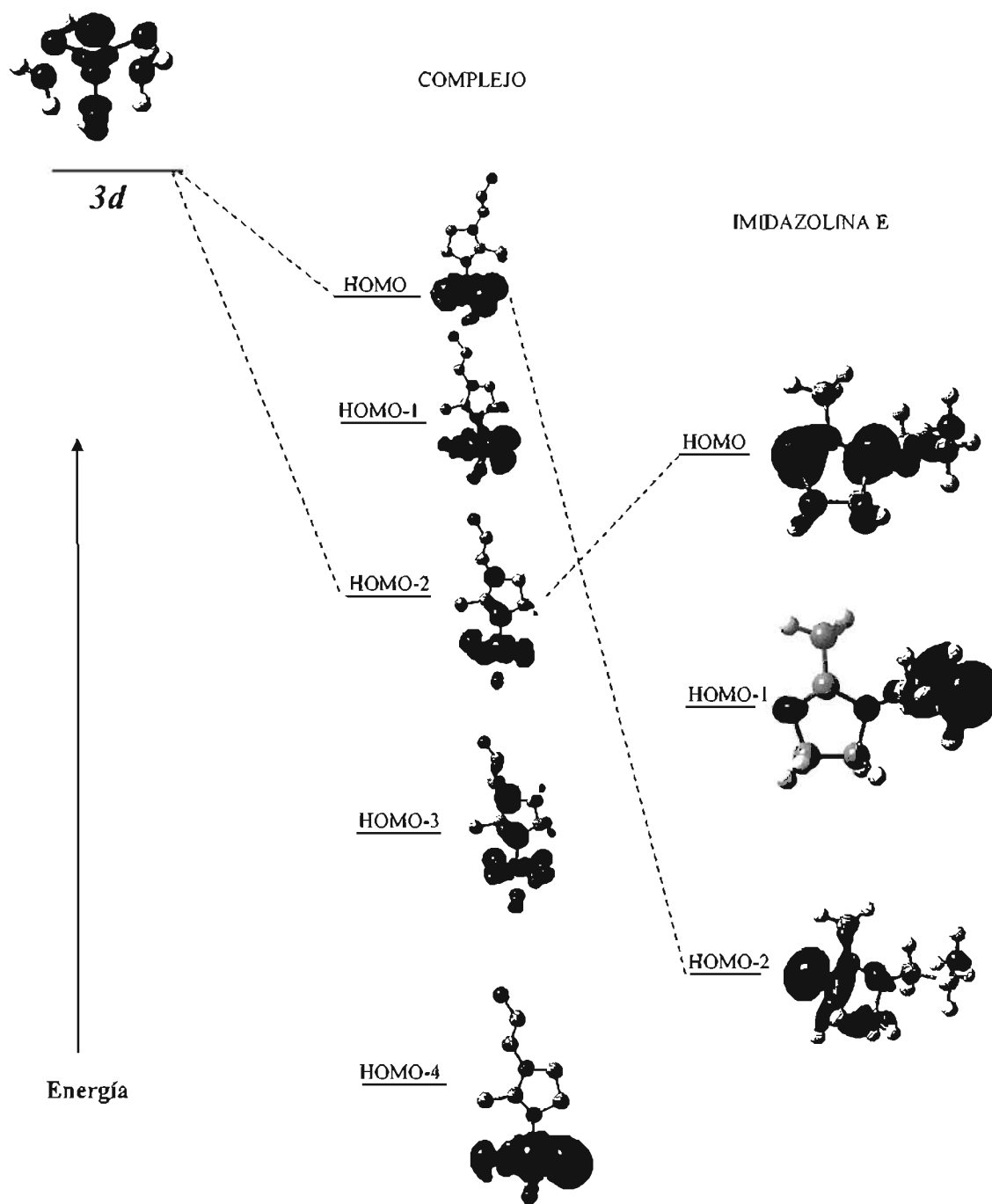


Figura 43. Diagrama de orbitales moleculares que contribuyen mayormente a la formación del complejo E_A-Fe de tipo A.

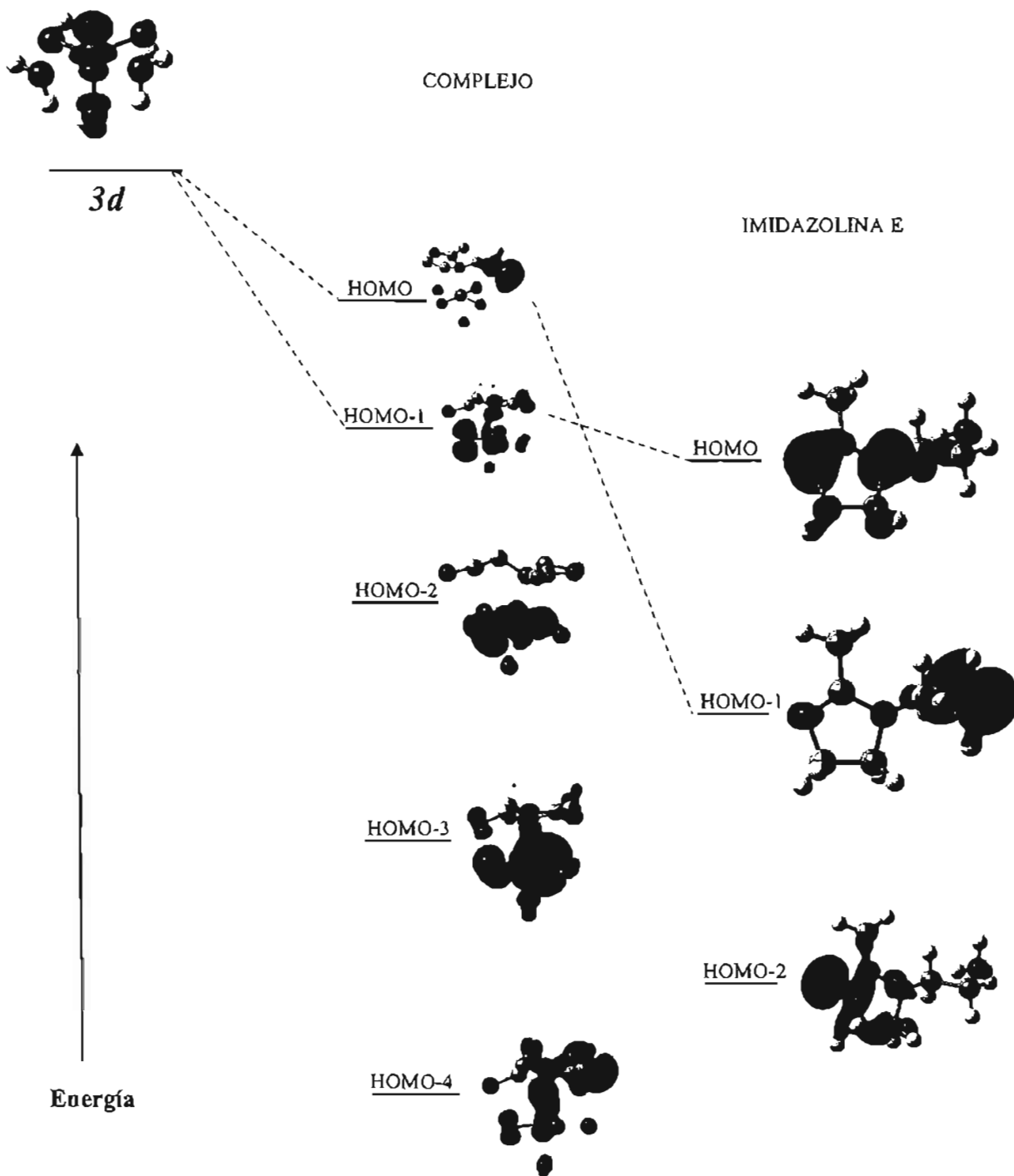


Figura 43. Diagrama de orbitales moleculares cualitativo, cuando el anillo de imidazolina se aproxima de forma paralela, tipo B, a la superficie.

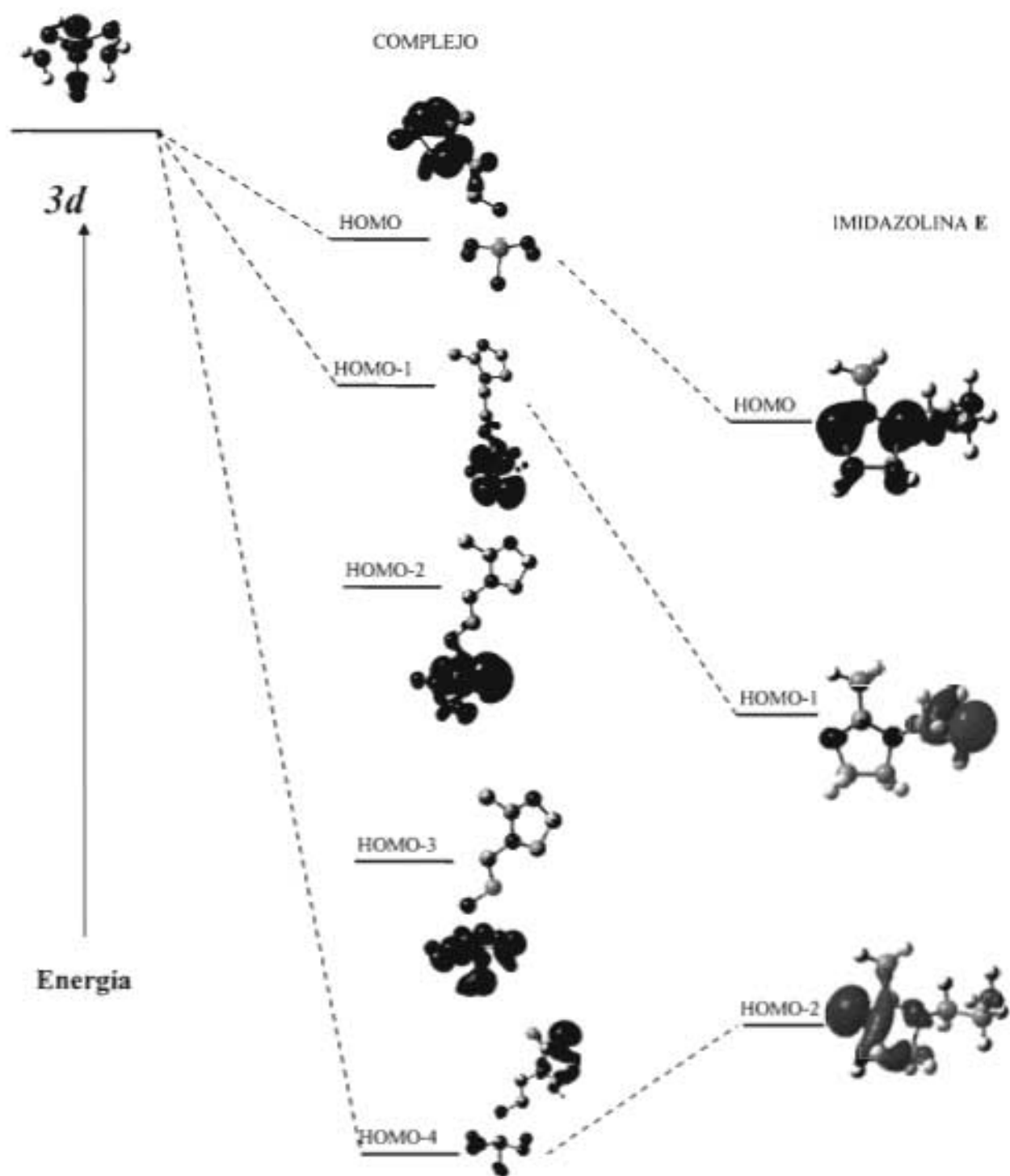


Figura 44. Diagrama de orbitales moleculares cualitativo, en la interacción de tipo C.

En resumen, el análisis de orbitales moleculares permite determinar cual orbital contiene la simetría idónea para formar una unión química estable del inhibidor sobre la superficie metálica. De este análisis se puede notar que los orbitales HOMO, HOMO-1 y HOMO-2 contienen la simetría apropiadamente dispuesta para formar los complejos estables con el sistema $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2$. Además, Los resultados obtenidos sugieren que las tres posibles interacciones de tipo **A**, **B** **C**, se pueden llevar de manera simultánea sobre la superficie metálica y podemos pensar que la molécula se pueda unir por los tres sitios nucleofílicos sobre el metal. Esto es, la molécula de imidazolina puede actuar como un todo para unirse a la superficie metálica.

Energías relativas para las interacciones de tipo A, B y C

Se calculó la energía relativa para los tres tipos de interacción A, B y C encontrando que los modos de coordinación de menor energía corresponden a la interacción entre el nitrógeno de tipo imínico y el átomo de Fe formando los complejos $\text{E}_A\text{-Fe}$, $\text{F}_A\text{-Fe}$ y $\text{G}_A\text{-Fe}$ de las moléculas **E**, **F** y **G** respectivamente.

Las energías relativas fueron calculadas con respecto a los complejos de mínima energía, los de **tipo A**, obteniendo valores de 2.7, 5.6 y 13.6 kcal/mol para los complejos $\text{E}_C\text{-Fe}$, $\text{F}_C\text{-Fe}$ y $\text{G}_C\text{-Fe}$. Estos resultados muestran que el grupo funcional terminal, puede jugar un papel importante en el mecanismo de inhibición de corrosión. Además, para las moléculas **E** y **G** el orbital HOMO-1 contiene la simetría idónea para formar los complejos que resultan estables en los complejos **tipo C**. Por lo tanto, el ligante se puede unir tanto por el nitrógeno imínico como por el grupo funcional, para formar un complejo estable que puede funcionar como una molécula inhibidora de la corrosión. O sea que estos resultados predicen que la molécula **E** y **G** puede ser un mejor inhibidor con respecto a los otros inhibidores estudiados.

La interacción del nitrógeno terciario del anillo de la imidazolina con el átomo de hierro de la superficie metálica genera los modos de coordinación $\text{E}_C\text{-Fe}$, $\text{F}_C\text{-Fe}$ y $\text{G}_C\text{-Fe}$. Para el primer complejo la energía relativa es de 17.6 Kcal/mol, respecto del complejo basal $\text{E}_A\text{-Fe}$. El complejo $\text{F}_B\text{-Fe}$ se localizó a 10.1 Kcal/mol con respecto al estado basal $\text{F}_A\text{-Fe}$. Mientras

que G_B -Fe mostró un valor de energía relativa de 16.7 Kcal/mol, con respecto al sistema G_A -Fe. Esta diferencia de energía es muy grande y puede ser debida a factores estéricos. Además, el grupo funcional puede modificar la reactividad del nitrógeno terciario del anillo. Por otra parte, cuando se tiene el grupo funcional OH la reactividad del nitrógeno terciario es mayor que cuando se tiene el grupo amino. Sin embargo, la reactividad de la molécula corresponde a un todo. Esto es, la capacidad inhibitoria de una molécula se puede deber a las dos contribuciones: a la interacción del nitrógeno imínico y a la interacción del grupo funcional con la superficie metálica. Volveremos sobre este punto más adelante.

Por último, otro modo de coordinación investigado en este trabajo, fue la interacción denominada "paralela" que puede ocurrir entre el nitrógeno de tipo imínico y el complejo $Fe(H_2O)_2(OH)_3$ como se muestra en la Figura 45. La Figura muestra la geometría de entrada (input). En esta geometría inicial la distancia N-Fe es de 2.5 Å y el ángulo entre el anillo de imidazolina y el complejo $Fe(H_2O)_2(OH)_3$ fue de 90° véase la Figura 45. La geometría optimizada de este complejo resulta ser E_A -Fe, de tipo A; visto anteriormente. En efecto, la molécula prefiere orientarse de forma perpendicular al plano de los oxígenos del complejo $Fe(H_2O)_2(OH)_3$.

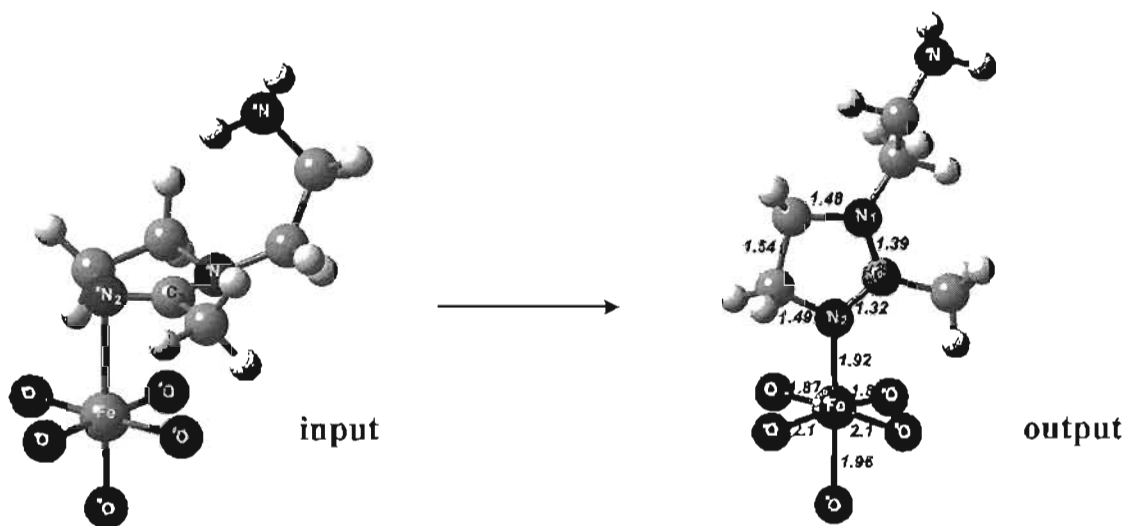


Figura 45. Geometría de entrada (*input*): interacción de E (vía nitrógeno imínico) y $Fe(H_2O)_2(OH)_3$ de forma paralela, (la distancia Fe-N₂ fue de 2.5 Å y el ángulo entre los átomos Fe-N₂-C₃ fue de 90°), y geometría optimizada (*output*) que corresponde a E_A -Fe, tipo A.

En la Figura 46, se muestran los posibles orbitales moleculares del ligante que podrían participar con los orbitales de la superficie metálica. Esto es, para esta interacción se vislumbraba la posible participación del orbital HOMO y HOMO-3 ya que estos tienen una simetría prototipo para formar el complejo estable. Sin embargo, el resultado obtenido fue el complejo E_A-Fe , interacción de tipo A, donde el anillo de imidazolina prefiere estar en forma perpendicular a la superficie metálica como se muestra en la Figura 45.

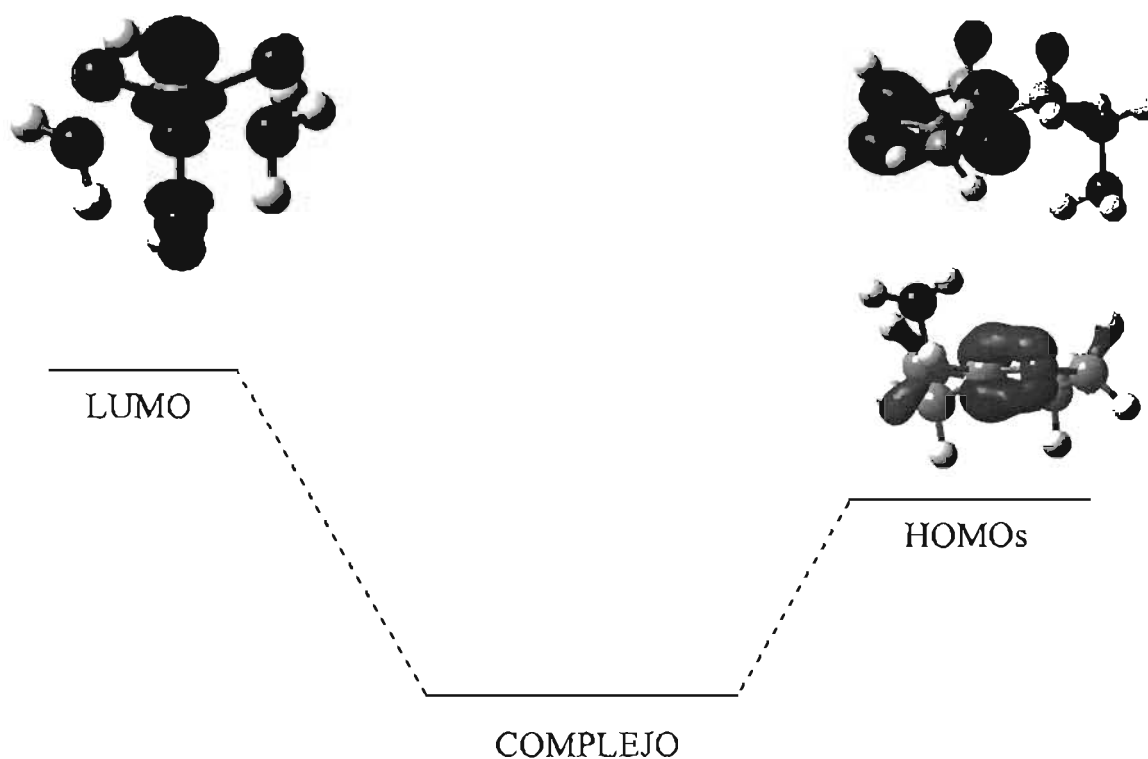


Figura 46 Orbitales moleculares que pueden formar un complejo estable entre el nitrógeno inúnico y el átomo de Fe.

Un Acercamiento al Fenómeno de Corrosión

El interés o estudio experimental de las superficies de hematita contrasta con el limitado número de trabajos teóricos. Estas son asociadas, principalmente, a las dificultades de la complicada estructura electrónica y magnética de esta superficie. Recientemente, Alvares [110] y colaboradores estudiaron la estructura de mínima energía para la geométrica de hematita (001), empleando los funcionales PW91, BP y B3LYP. En este trabajo optimizaron diferentes modelos considerando desde 1 hasta 18 capas, encontrando que las primeras cuatro capas son fundamentales para observar los efectos del bulto sobre la superficie metálica. Este tipo de cálculos de primeros principios utilizados requieren de un tiempo excesivo de computo y pueden ser en algunos casos prohibitivos. Este es precisamente el caso de la interacción de moléculas orgánicas con superficies de hematita que resultan de gran interés para la industria petroquímica.

En este apartado, estudiamos la interacción de moléculas de imidazolina sobre la superficie metálica, considerando los posibles efectos del bulto que no se logra con el primer modelo estudiado anteriormente. El propósito del presente estudio es contribuir a la comprensión del fenómeno de corrosión a nivel molecular y analizar sobre la forma de adsorción de la molécula de la imidazolina (**E**, **F** y **G**) sobre la superficie metálica.

La superficie metálica estudiada presenta 5 capas como se muestra en la Figura 47. Esta superficie fue tomada de la estructura cristalina contenida en la base de datos del software Cerius2 de Molecular Simulation.

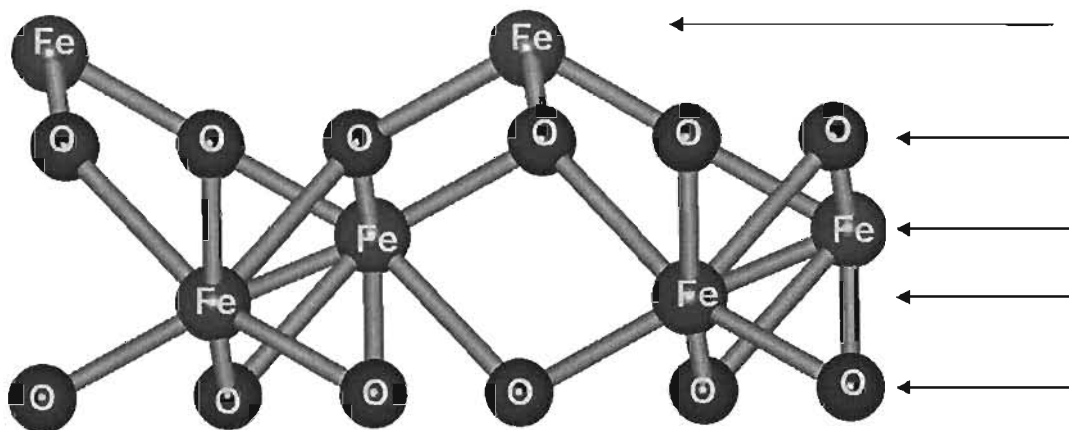


Figura 47. Superficie metálica de Hematita, tomada de la base de datos del Software Cerius2, (plano 001), las flechas indican el número de capas, teniendo un total de 5 capas iniciando con el átomo de Fe en la capa externa.

Como se menciona anteriormente, estudiar la superficie metálica mediante métodos DFT y *ab initio* resulta muy complicado. Por lo tanto, nuestra estrategia de estudio consiste en realizar una mecánica molecular con (MM+) y posteriormente re-optimizar con el método semiempírico PM3, para obtener la interacción metal-ligante. Así como los posibles modos de coordinación de las moléculas de imidazolina (E, F y G). Los cálculos se efectuaron con el programa Hyperchem versión 7.5. Cabe mencionar que para estos cálculos la superficie metálica se mantiene fija, o sea que no experimenta efectos de relajación.

Para analizar el papel que juega el heteroátomo del grupos funcional (NH_2 , OH y SH), realizaremos la interacción de la molécula E con la superficie metálica. Para esta interacción se estudiaron diferentes modos de coordinación. Encontrándose que la interacción más estable ocurre cuando el anillo de imidazolina se encuentra de forma paralela a la superficie metálica como se muestra en la Figura 48.

La estructura de equilibrio corresponde cuando el nitrógeno de imidazolina y el átomo de hierro se encuentran a una distancia Fe-N de 2.2 Å, Figura 48. La distancia obtenida se

aproxima a los valores de los sistemas estudiados anteriormente, E_A -Fe, F_A -Fe y G_A -Fe, que fueron de 1.92 Å. Esta distancia obtenida sugiere que la molécula de imidazolina presenta una quimisorción sobre la superficie metálica.

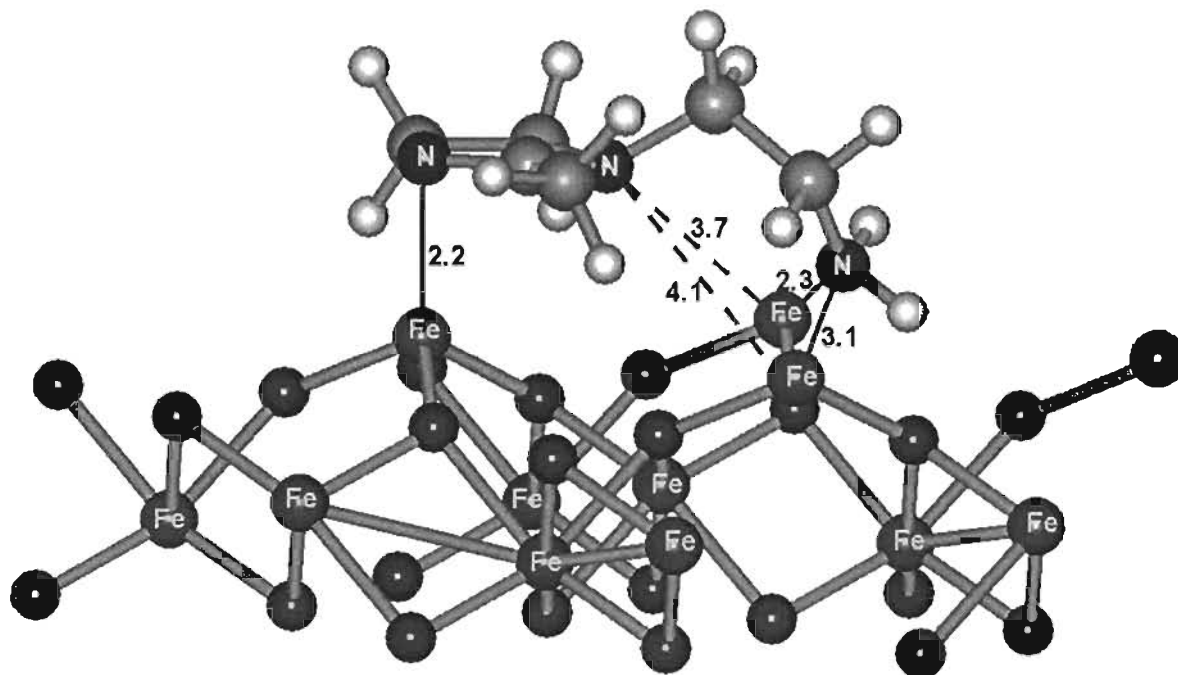


Figura 48. Estructura de mínima energía para la molécula E y la superficie metálica obtenida con MM/PM3. Los colores de los átomos es la siguiente: negro oxígenos, rojo Fe, azul rey nitrógenos, azul cielo carbono y blanco hidrógenos, la distancia esta en Å.

En la Figura 48, se muestran las distancias del átomo de nitrógeno terminal con los átomos de Fe más cercanos. Las distancias obtenidas fueron de 2.3 y 3.1 Å. La primera distancia sugiere una interacción enlazante entre el átomo de hierro y el átomo de nitrógeno terminal. Esta distancia obtenida coincide con el valor de la distancia Fe-N descrita en compuestos de coordinación [107-110] de Fe, donde la distancia experimental es de 2.3 Å. Estas distancias, en particular la de 2.3 Å, indican que este grupo funcional efectivamente está unido a la superficie metálica. Por otra parte, las distancias entre el nitrógeno terciario y

los átomos de Fe que se muestran de forma punteada en la Figura 48, mostraron valores de 3.7 y 4.1 Å.

Los valores de las distancias de enlace sugieren la existencia de una químisorción, entre la molécula de imidazolina **E** y la superficie de la hematita. También, se puede observar que la molécula de imidazolina **E** se puede unir por el heteroátomo del grupo funcional, promoviendo una mayor estabilidad del sistema para que esta molécula funcione como inhibidor de corrosión.

Para analizar el papel que juega el heteroátomo del grupo funcional OH, también analizamos la interacción de la molécula **F** con la superficie metálica. Para esta interacción se estudiaron diferentes modos de coordinación. Encontrándose que la interacción más estable ocurre cuando el anillo de imidazolina se encuentra de forma semi paralela a la superficie metálica como se muestra en la Figura 49. Esta estructura resulta diferente a la que se obtuvo para la molécula de imidazolina **E**. La distancia de enlace entre el nitrógeno de tipo imínico y el átomo de hierro obtenida es 2.26 Å. Mientras que la distancia entre el átomo de oxígeno del grupo terminal y los átomos de hierro fueron de 3.0 y 3.8 Å. Estas distancias son significativamente más largas que las obtenidas anteriormente y permiten concluir que este átomo de oxígeno se une a la superficie metálica mediante una posible fisorción. Esta interacción es débil ya que en el proceso de inhibición de corrosión este enlace se puede estar rompiendo y formando simultáneamente. Por otra parte, las distancias de enlace entre el nitrógeno terciario y los átomos de Fe más cercanos de la superficie fueron de 3.9 y 4.5 Å. En general, las distancias obtenidas resultaron más grandes con respecto al complejo formado por la molécula **E**.

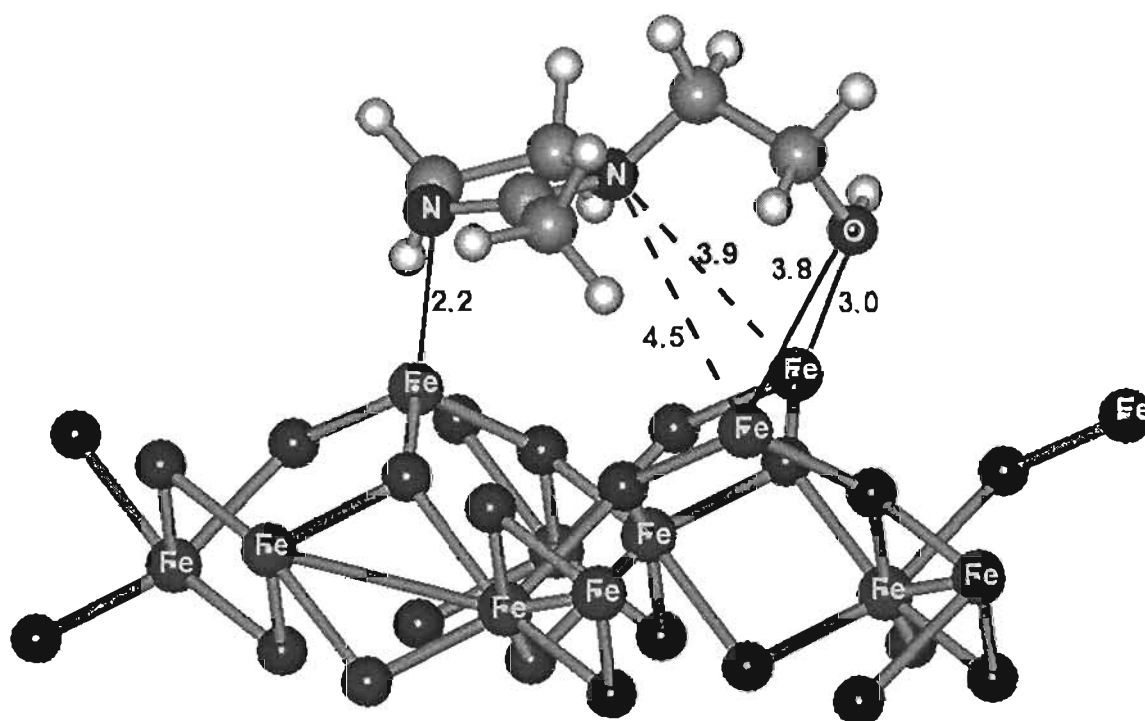


Figura 49. Estructura de mínima energía para la molécula F interactuando con la superficie de la hematita. Las distancias mostradas están en Å.

La interacción de la molécula G con la superficie metálica mostró un complejo de mínima energía paralelo a la superficie metálica similar al de la molécula E (Figura 48). La distancia de enlace entre el nitrógeno de tipo imínico y el átomo de Fe es de 2.2 Å. Mientras que la distancia entre el átomo de azufre y los átomos de Fe más cercanos fueron de 2.3 y 3.2 Å. Las distancias de enlace de 2.2 y 2.3 Å indican que el anillo de imidazolina y el grupo funcional presenta una quimisorción sobre la superficie metálica Figura 50.

Las distancia de enlace entre el nitrógeno terciario y los átomos de Fe más próximos se muestran en líneas punteadas en la Figura 50. Estas distancias fueron de 3.7 y 4.1 Å. Nótese que estas distancias son similares a las obtenidas para el sistema de la molécula E.

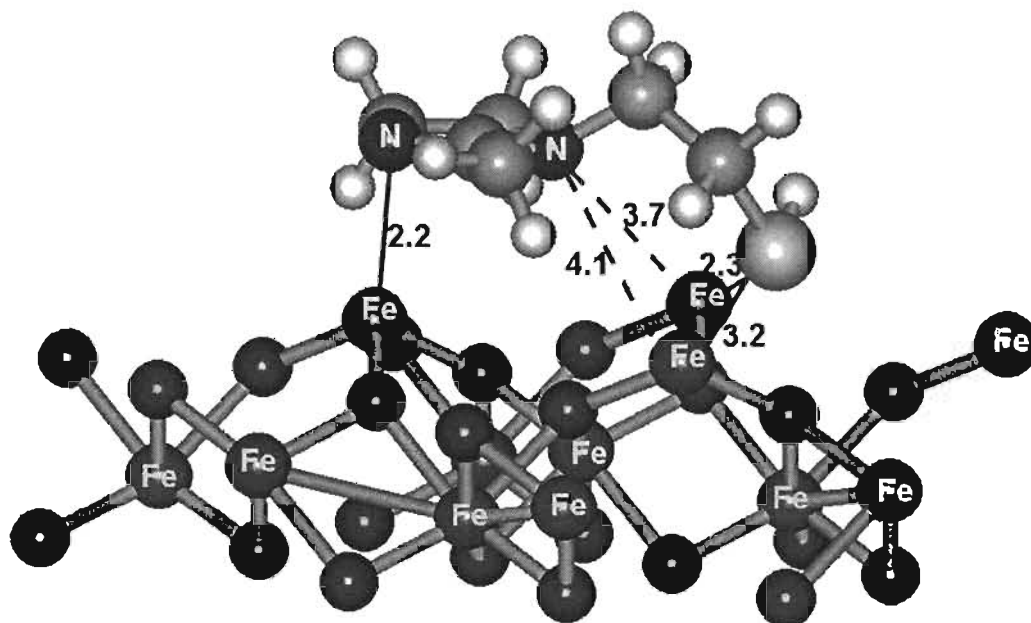


Figura 50. Estructura de mínima energía para la molécula G, las distancias mostradas están en Å.

Los resultados obtenidos, a pesar de la crudeza del cálculo, muestran que el anillo de la imidazolina y el grupo funcional juega un papel importante para que estas moléculas se adhieran a la superficie metálica y funcionen eficientemente, como inhibidores de corrosión. Además, este comportamiento es congruente con los resultados obtenidos anteriormente, donde se encontró que la reactividad de las moléculas E y G debería ser mayor con respecto a la molécula F. En efecto, las moléculas que pueden actuar mejor como inhibidores de corrosión son E y G, ya que estas especies se pueden unir a la superficie metálica tanto por el anillo de la imidazolina como por los grupos funcionales amino (-NH₂) y tiol (-SH), respectivamente.

Con estos resultados se puede sugerir que las moléculas E y G son las más promisorias para funcionar como inhibidores de corrosión.

Conclusiones del Capítulo

El estudio de la interacción de las moléculas **E**, **F** y **G** con la superficie de α -hematita, mostraron que estas moléculas pueden presentar una quimisorción con la superficie metálica y proporcionar una protección eficaz contra la corrosión. Se encontró que las moléculas de imidazolina se absorben de manera paralela a la superficie metálica. Este resultado confirma el mecanismo propuesto en al inicio de este capítulo, donde se menciona que los átomos del anillo de imidazolina N=C-N resultan importantes para que estas moléculas se absorban sobre la superficie metálica.

Las distancias obtenidas fueron relativamente cortas comparadas con las distancias experimentales y podemos clasificar como un enlace fuerte la interacción de **tipo A**, observando una interacción σ Ligante \rightarrow metal y una retrodonación π metal \rightarrow ligante donde la distancia entre los átomos Fe-N₂ fue de 1.92 Å en estos tres sistemas. En el sistema M-L formado, el enlace N₂=C₃ de la imidazolina se alarga al coordinarse con metal. Esto es, el enlace σ M-L debilita el enlace π N₂=C₃ de la imidazolina debido a la transferencia parcial de los electrones de la imidazolina al metal, provocando la elongación del enlace N₂=C₃. Además, la elongación del enlace N₂=C₃, lo provoca la capacidad retrodonadora del metal.

Los resultados obtenidos de las tres interacciones estudiadas muestran que los complejos de mínima energía son **E_A-Fe**, **F_A-Fe** y **G_A-Fe**. En esta interacción el anillo de imidazolina se encuentra de forma perpendicular a los oxígenos ecuatoriales del complejo Fe(OH)₂(H₂O)₃ y la distancia Fe-N imínico mostrada en estos sistemas fue la menor con respecto a las otras interacciones estudiadas.

Por otra parte, los sistemas de **tipo B** involucra principalmente una donación de tipo σ ligante \rightarrow metal. Por último, de este mismo análisis se logró observar que la interacción de **tipo C** implica solamente una donación σ ligante \rightarrow metal, en los tres sistemas **E_C-Fe**, **F_C-Fe** y **G_C-Fe**. Además, en todos los casos estudiados se puede observar que los oxígenos del sistema

$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ ganan densidad electrónica y de esta manera se estabiliza la superficie metálica.

Por último, el tratamiento de los orbitales moleculares sugiere la participación de HOMO, HOMO-1 y HOMO-2 del ligante para formar complejos estables con el sistema $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2$. Por otra parte, la molécula de imidazolina puede acercarse a la superficie metálica por cualquiera de los tres posibles sitios nucleofílicos mencionados en este trabajo, esto nos lleva a pensar que la molécula presenta una coordinación múltiple sobre la superficie. Esto es, se puede coordinar por los tres átomos (N1, N2 y el heteroátomo del grupo funcional) simultáneamente. Todo esto nos lleva a concluir que la molécula de imidazolina puede actuar como un todo para unirse con la superficie metálica y formar una capa protectora inhibiendo la corrosión eficazmente.

Los resultados obtenidos indican que la eficiencia de los inhibidores de corrosión está determinada por la conjugación de factores electrónicos y de la geometría molecular.

Los resultados obtenidos en este trabajo ayudarán a generar una herramienta que nos permitirá predecir la reactividad química de las moléculas inhibidoras de corrosión.

Capítulo V

Triazol y Tiazol

En los capítulos anteriores hemos mencionado algunas particularidades de las moléculas de tipo imidazolina que funcionan como inhibidores de corrosión. También, hemos propuesto un posible mecanismo por el cual estos compuestos actúan sobre las superficies metálicas inhibiendo el proceso de corrosión. Por ejemplo, hemos visto que la planaridad de las moléculas, la alta densidad electrónica en los átomos N-C=N del anillo, los pares de electrones disponibles de los nitrógenos del anillo y el átomo donador (N, O y S) del grupo funcional, pueden ser determinantes en la formación de un complejo estable entre la molécula orgánica y la superficie metálica. En este capítulo vamos a describir las propiedades electrónicas y estructurales de las moléculas 3-Amino-1,2,4-Triazol (**AT-N**) y 2-Amino-Tiazol (**AT-S**). Estas moléculas presentan las siguientes características: son heterociclos de 5 miembros con estructura plana, presentan átomos donadores de electrones (N y S) y tienen deslocalización electrónica en el anillo heterocíclico (Figura 51). Estas características fueron descritas en las moléculas que funcionan como inhibidores.

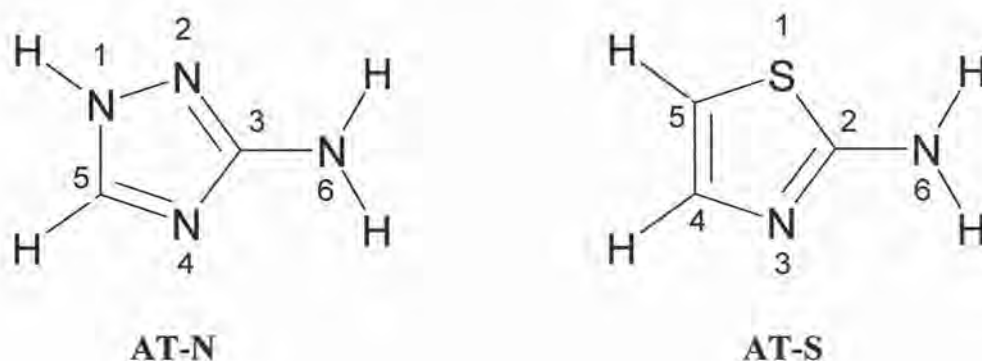


Figura 51. Estructura de las moléculas 3-Amino-1,2,4-Triazol (**AT-N**) y 2-Amino-Tiazol (**AT-S**). La numeración mostrada servirá como referencia para analizar los resultados.

El objetivo particular de este capítulo consiste en caracterizar las propiedades electrónicas y estructurales del **AT-N** y del **AT-S**, y posteriormente relacionar los resultados con el mecanismo propuesto en los capítulos anteriores. Este apartado es importante ya que se tienen los resultados experimentales determinados por técnicas electroquímicas sobre la eficiencia que estos compuestos exhiben como inhibidores de corrosión. Parte de los resultados de este capítulo están publicados, referencia [96].

Los cálculos de las propiedades electrónicas y energéticas de las moléculas **AT-N** y **AT-S** se efectuaron haciendo uso del programa Gaussian 98 [87]. Se aplicó el método B3LYP con la base 6-311G**. Cabe mencionar que este funcional predice con mayor exactitud las distancias de enlace para las moléculas orgánicas, analizadas en capítulos anteriores, con respecto a los valores determinados experimentalmente.

Las distancias de enlace se muestran en la Tabla 13. El heterociclo **AT-N** mostró una deslocalización electrónica muy similar a la que mostraron las moléculas de imidazolinas estudiadas en los capítulos anteriores. Esto es, la distancia N_2-C_3 fue de 1.32 Å; este valor corresponde a un doble enlace. Mientras que las distancias N_1-N_2 y C_3-N_4 son de 1.36 Å, estas distancias corresponden a un enlace intermedio (doble-sencillo). La distancia del doble enlace N_2-C_3 puede formar un sistema deslocalizado con los átomos vecinos N_1-N_2 y C_3-N_4 , lo que podría dar lugar a la formación de sistemas del tipo η^3 , ($N_1=N_2-C_3$ ó $N_4=C_3-N_1$).

Por otra parte, la molécula **AT-S** muestra distancias de enlace N_3-C_2 y C_4-C_5 de 1.29 y 1.35 Å, respectivamente, estas distancias corresponden a la formación de dobles enlaces. Mientras que las distancias C_5-S y C_2-S fueron de 1.75 y 1.77 Å, respectivamente, y corresponden a un enlace sencillo.

Tabla 13. Distancias de enlace, en Å, con B3LYP/6-311G** para las moléculas 3-Amino-1,2,4-Triazol (**AT-N**) y 2-Amino-Tiazol (**AT-S**). Los valores experimentales fueron tomados de la referencia [113].

AT-N			AT-S		
Enlace	B3LYP/6-311G**	Exp.	Enlace	B3LYP/6-311G**	Exp.
N-N2	1.37	1.36	S-C2	1.77	1.71
N2-C3	1.32	1.32	C2-N3	1.29	1.30
C3-N4	1.36	1.36	N3-C4	1.37	1.37
N4-C5	1.31	1.32	C4-C5	1.35	1.37
C5-N	1.34	1.33	C5-S	1.75	1.71
C3-N6	1.36	-	C2-N6	1.37	-

Los ángulos de enlace se muestran en la Tabla 14. La molécula **AT-N** exhibe ángulos comprendidos entre 101-115°, estos valores son comparables con las imidazolinas estudiadas. La molécula **AT-S** presentó un ángulo de enlace C₅-S-C₂ con un valor de 88°, los ángulos restantes se encuentran en un rango de 109-116°.

Los parámetros geométricos mostraron que la molécula de **AT-N** es diferente a la de **AT-S** encontrando que la primera presenta una similitud con las imidazolinas estudiadas anteriormente, esto es presenta sistemas de tipo η^3 , que resulta importante para que una molécula funcione como inhibidor de corrosión.

Tabla 14. Ángulos de enlace, en grados, con B3LYP/6-311G** para las moléculas 3-Amino-1,2,4-Triazol (AT-N) y 2-Amino-Tiazol (AT-S). Los valores experimentales fueron tomados de la referencia [113].

AT-N			AT-S		
ANGULO	B3LYP/6-311G**	Exp.	ANGULO	B3LYP/6-311G**	Exp.
N-N2-C3	101	102	S-C2-N3	115	115
N2-C3-N4	116	115	C2-N3-C4	110	110
C3-N4-C5	102	103	N3-C4-C5	117	116
N4-C5-N	110	110	C4-C5-S	110	110
C5-N-N2	110	110	C5-S-C2	87	89
N2-C3-N6	123	-	S-C2-N6	121	-

Propiedades Electrónicas de las moléculas AT-N y AT-S

En los capítulos anteriores hemos mostrado que el estudio de las propiedades electrónicas de las moléculas inhibidoras de corrosión es importante, ya que nos permite obtener información acerca de su comportamiento químico. El análisis de esta propiedad permite determinar si una molécula, o que parte de ella, se puede comportar como un receptor de electrones (electrofilo) o donador de electrones (nucleofilo). Una primera búsqueda o caracterización de la reactividad química, de las moléculas **AT-N** y **AT-S**, se puede obtener mediante el análisis de población electrónica, los orbitales moleculares de frontera: HOMO y LUMO, la blandura (σ), la dureza y por supuesto, de la geometría o arreglo espacial de los compuestos.

En la Tabla 15, se muestran los valores de energía de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, la diferencia de energía entre ellos ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$), la dureza (η) y la blandura ($\sigma=1/\eta$) para las moléculas **AT-N** y **AT-S**.

Los valores de esta tabla, muestran que la especie **AT-N** presenta un valor de -5.81 eV para la energía del orbital HOMO, mientras que para **AT-S** este orbital tienen una energía de -5.71 eV. Estos resultados sugieren que las moléculas presentan una reactividad similar ya que las propiedades obtenidas son muy semejantes.

Los resultados de la Tabla 15 muestran que la molécula **AT-N** resulta ser la más dura con un valor de 3.14 eV, mientras que la molécula **AT-S** exhiben un valor 2.84 eV. Por otra parte, se ha descrito en la literatura que la superficie metálica de hierro tiene los siguientes valores de dureza y blandura: $\eta = 3.81$ y $\sigma = 0.262$ eV [92]. De acuerdo con estos valores, la molécula de **AT-N** deberá reaccionar mejor con la superficie metálica ya que su dureza, de $\eta = 3.14$ eV, se ajusta mejor a la de la superficie metálica, que la del **AT-S**.

Tabla 15. Energía de los orbitales moleculares HOMO, LUMO, $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, dureza $\eta = \Delta E/2$ y blandura $\sigma = 1/\eta$ para las moléculas **AT-N** y **AT-S**, energías en (eV).

B3LYP/6-311G**					
Molécula	HOMO	LUMO	ΔE	η	σ
AT-N	-5.81	0.47	6.28	3.14	0.32
AT-S	-5.71	-0.07	5.64	2.82	0.35

Una de las formas que permite evaluar cual de los átomos o que región de la molécula presenta o puede ser responsable de la reactividad química es a través del análisis de carga, visto en el capítulo 2. El análisis de carga de NPA, Tabla 16, muestra que los átomos de nitrógeno N_1 , N_2 , N_4 y N_6 , de la molécula **AT-N**, tienen un exceso de -0.327 a -0.647

electrones. Esto es, **AT-N** presenta cuatro átomos de nitrógeno que pueden actuar como sitios nucleofílicos para que estos interaccionen con la superficie metálica.

Tabla 16. Análisis de carga NPA para las moléculas **AT-N** y **AT-S**. Calculadas con B3LYP/6-311G**.

AT-N	Carga
ATOMO	
N	-0.327
N2	-0.352
C3	0.583
N4	-0.492
C5	0.294
N6	-0.647
AT-S	
ATOMO	
S	0.173
C2	0.244
N3	-0.413
C4	0.119
C5	-0.263
N6	-0.564

Por otra parte, el análisis de carga de la molécula **AT-S** revela que los átomos de nitrógeno **N₃** y **N₆** tienen exceso de carga de -0.413 y -0.564 electrones respectivamente. El átomo de azufre **S₁** presentó un valor aproximado de +0.173 electrones. Los resultados sugieren que el átomo de nitrógeno **N₆** tiene un exceso de carga de 0.15 electrones con respecto al átomo de nitrógeno, **N₃**, en la molécula **AT-S**. Esta diferencia es significativa y predice que el sitio reactivo de esta especie, cuando actúa como nucleófilo, se localiza en el nitrógeno **N₆**. El análisis de carga para la molécula de **AT-N** presentó cargas negativas para

todos los nitrógenos con valores de -0.327, -0.352, -0.492, -0.647 para los átomos N, N₂, N₄ y N₆, respectivamente.

Los resultados de carga sugieren que la molécula de **AT-N** puede interaccionar por cualquiera de los nitrógenos, para formar una película protectora sobre la superficie metálica. Mientras que la molécula de **AT-S** solo presenta un sitio de interés por el cual esta molécula se puede unir al metal.

Los orbitales moleculares LUMO, HOMO, HOMO-1 y HOMO-2, así como sus respectivas diferencias de energía, para las moléculas **AT-N** y **AT-S**, se muestran en las Figuras 52 y 53.

El orbital molecular HOMO para las moléculas estudiadas se localiza principalmente sobre el enlace N₂=C₃ del anillo de **AT-N**, mientras que en la molécula de **AT-S** este orbital se encuentra en C₄=C₅. Esto es indicativo de que la reactividad de estos compuestos puede involucrar a los orbitales π de la unión C₃=N₂ para **AT-N** y a los orbitales π de la unión C₄=C₅ del **AT-S**. Para el sistema ligante donador (HOMO)→metal aceptor (LUMO) estos podrían ser los sitios idóneos por donde la molécula interaccione más favorablemente con la superficie metálica.

El orbital molecular HOMO-1 para el compuesto **AT-N** se localizó principalmente fuera del plano del anillo sobre los nitrógenos de tipo imínico N₂ y N₄. Este orbital corresponde al par de electrones libre ubicado en el eje p_z .

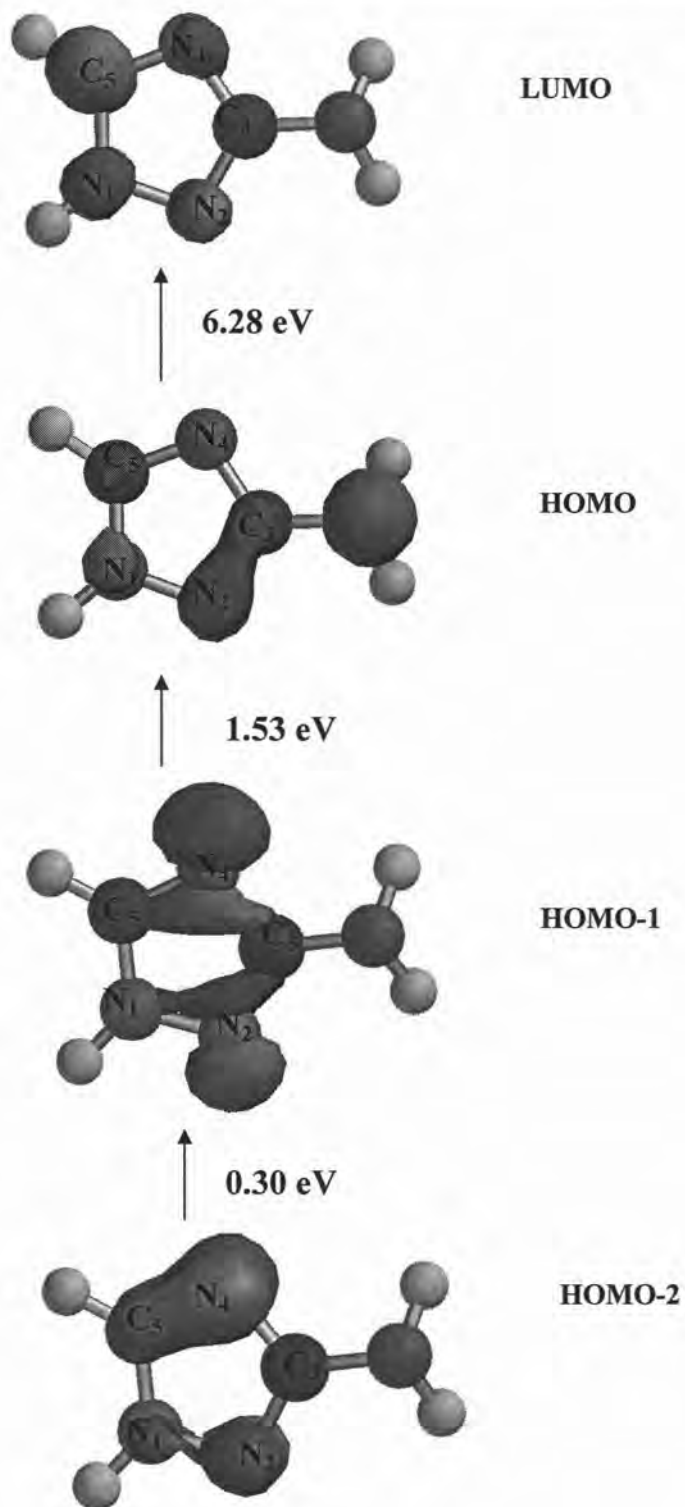


Figura 52. Orbitales Moleculares LUMO, HOMO, HOMO-1 y HOMO-2 para la molécula AT-N

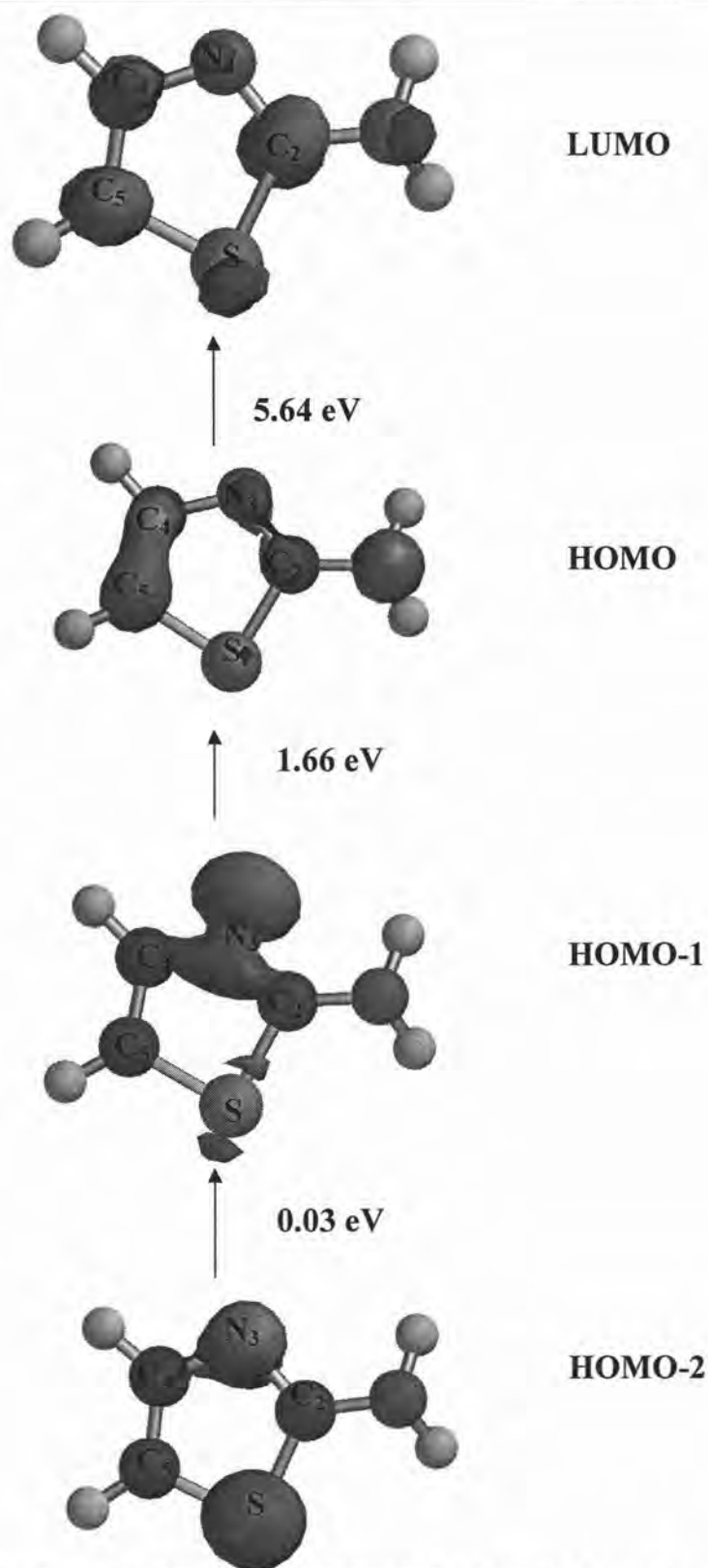


Figura 53. Orbitales Moleculares LUMO, HOMO, HOMO-1 y HOMO-2 para la molécula AT-S

Por otra parte, el orbital HOMO-1 para la molécula de **AT-S** se localizó fuera del plano del anillo sobre el nitrógeno de tipo imínico N₃, este orbital corresponde al par de electrones libre ubicado en el eje p_z .

La diferencia de energía entre los orbitales HOMO y HOMO-1 fue de 1.53 eV para **AT-N**. Mientras que la diferencia de energía fue de 1.66 eV para **AT-S**. De acuerdo a los capítulos anteriores este orbital HOMO-1 es el responsable en la formación del enlace σ con el metal. Además, ambos orbitales contiene la simetría adecuada para interactuar con la superficie metálica.

Como se ha visto anteriormente, el potencial electrostático nos permite determinar los posibles sitios nucleofílicos de una molécula. Para nuestros sistemas se calculó esta propiedad encontrando que la molécula **AT-S** solo muestra una zona rica en electrones sobre el nitrógeno N₃, mientras que **AT-N** mostró dos sitios nucleofílicos sobre los nitrógenos N₂ y N₄. Esta información es valiosa ya que nos muestra cual o cuales átomos pueden reaccionar con la superficie metálica, ver Figura 54.

Los resultados obtenidos permiten hacer las siguientes conclusiones:

La dureza η del compuesto **AT-N** resulta muy semejante a la de la superficie metálica de hierro.

El orbital molecular HOMO-1 de la molécula **AT-N** mostró una simetría idónea para formar dos posibles enlaces de tipo σ entre los átomos N₂ y N₄ con la superficie metálica. Esto se ve reforzado por el potencial electrostático que indica una alta densidad electrónica sobre los átomos N₂ y N₄.

El orbital HOMO-1 y el potencial electrostático de la molécula de **AT-S** indica un solo posible sitio de reacción.

Estos resultados sugieren que **AT-N** es la especie más prominente para actuar como inhibidor de corrosión, esto con respecto a la molécula de **AT-S**.

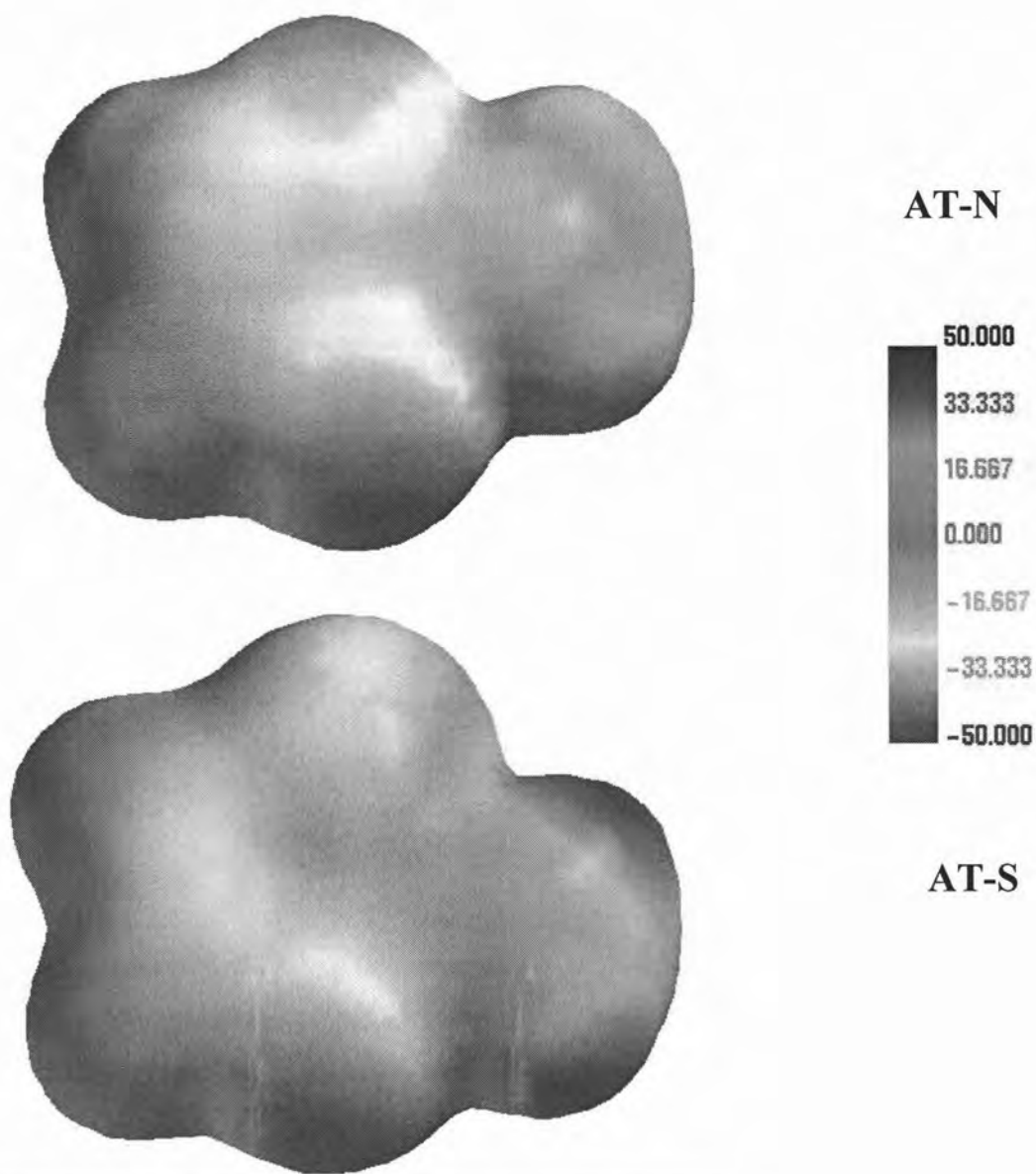


Figura 54. Mapeo del potencial electrostático, el color rojo indica una zona rica en electrones, el azul una deficiencia, y el verde indica la neutralidad.

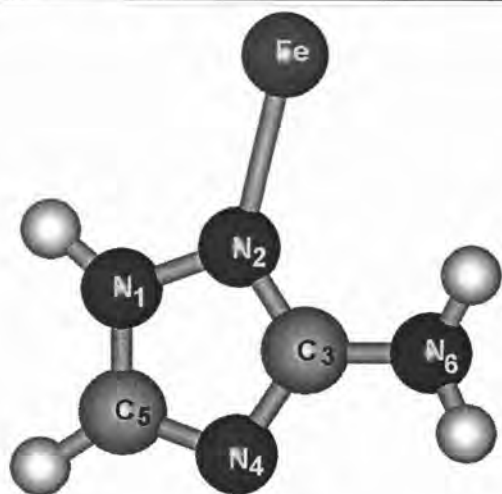
Interacción ATN-Fe y ATS-Fe

En esta última sección se estudiara la interacción del **AT-N** y **AT-S** con un átomo de hierro. Esto es con la finalidad de analizar los posibles modos de coordinación y la naturaleza de los enlaces Fe-N y Fe-S que pueden estar involucrados en el proceso de inhibición de corrosión que experimentan estos compuestos en la superficie metálica.

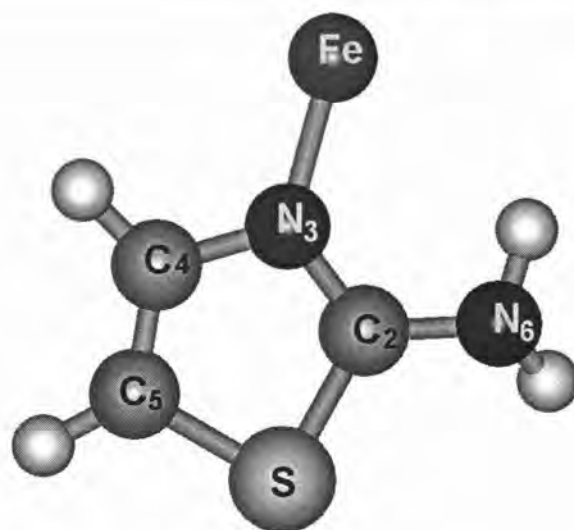
Inicialmente se realizó una optimización total de la geometría de los complejos **AT-N** y **AT-S**, Figura 55, con el átomo de Fe. Se eligieron tres candidatos de prueba con multiplicidad de 1, 3 y 5, respectivamente. Los resultados de energía total sugieren que el estado de mínima energía de los sistemas estudiados corresponden a un quintuplete, Tabla 17.

La molécula de **AT-N** forma dos complejos estables **AT-N₂-Fe** y **AT-N₄-Fe** como se muestran en la Figura 55. Mientras que la molécula **AT-S** solo forma un complejo estable, **AT-S-N₃-Fe** Figura 55.

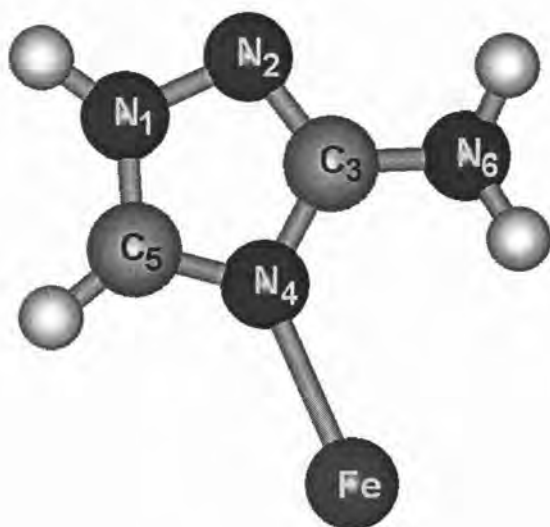
En la Tabla 17 se muestran las energías relativas para los complejos formados, las que fueron calculadas por la diferencia de energías totales de los sistemas con diferente multiplicidad, la energía del estado basal resulta ser en todos los casos un quintuplete.



AT-N₂-Fe



AT-S-N₃-Fe



AT-N₄-Fe

Figura 55. Complejos optimizados con B3LPY/6-31G*.

Las distancias de enlace Fe-N resultaron más cortas para los sistemas con una multiplicidad de un quintuplete. Cabe mencionar que se realizó la optimización de geometría del **AT-S-Fe**, que no se muestra, donde se inicio con una distancia Fe-S de 2.1 Å. Sin embargo, analizando el archivo de salida indica que debe haber un efecto de repulsión entre el átomo de azufre y el átomo de Fe, ya que la distancia encontrada para la geometría optimizada de salida (output) fue de 5 Å.

Tabla 18. Energías relativas de los complejos AT-N y AT-S; calculadas con B3LYP/6-31G*.

Energía relativa para los diferentes estados electrónicos (Kcal/mol)			
	AT-N ₂ -Fe	AT-N ₄ -Fe	AT-S-N ₃ -Fe
singulete	49.70	47.50	52.77
triplete	11.86	12.36	12.93
quintuplete	0.0010	0	0

Tabla 19. Distancia de enlace Fe-N para los complejos formados del AT-N y AT-S; calculadas con B3LYP/6-31G*.

Distancia de enlace Fe-N (Å)			
	AT-N ₂ -Fe	AT-N ₄ -Fe	AT-S-N ₃ -Fe
singulete	1.778	1.793	1.800
triplete	1.805	1.831	1.835
quintuplete	2.072	2.101	2.106

Los resultados obtenidos indican que la molécula de **AT-N** se puede unir al átomo de Fe por los nitrógenos de tipo iminico N₂ y N₄ formando dos complejos estables donde las distancias Fe-N₂ y Fe-N₃ son relativamente cortas comparadas con las distancias

experimentales [107-110]. Además, estas son similares a la distancia Fe-N, calculadas teóricamente para el sistema Fe-N₂ [111]. Por esta razón podemos clasificar estas distancias como una unión fuerte Ligante→Metal, o sea, esta molécula puede presentar una químisorción sobre la superficie metálica.

Por otra parte, la molécula de **AT-S** solo forma un complejo estable entre el átomo de Fe y el nitrógeno N₃, donde la distancia Fe-N es muy similar a los complejos del **AT-N**. Este factor es determinante ya que implica que la molécula de **AT-S** debe orientarse para poder interactuar con la superficie metálica como se muestra en la Figura 56.

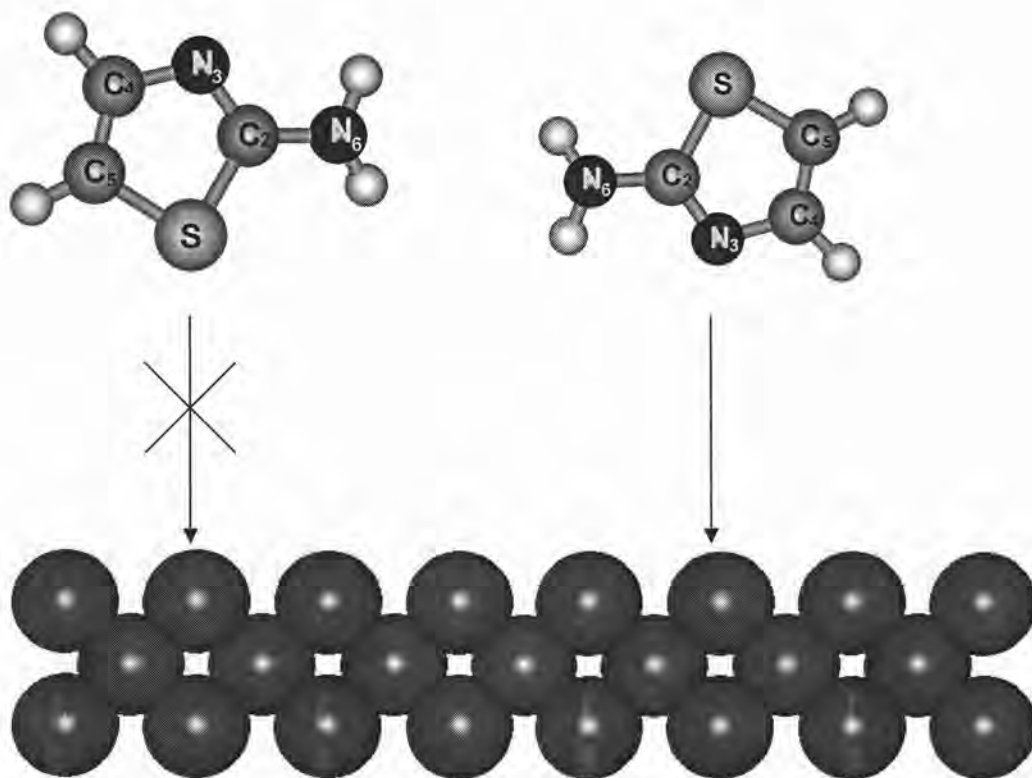


Figura 56. Modos de coordinación de la molécula **AT-S**, que ocurre ($Fe-N_3$) y que no ocurre ($Fe-S$).

La molécula **AT-N** debe presentar una mejor capacidad para inhibir la corrosión de acuerdo a los siguientes resultados:

La especie **AT-N** tiene un valor de dureza similar al de la superficie metálica.

El orbital molecular HOMO-1 tiene una simetría adecuada para la formación de 2 posibles enlaces de tipo σ entre el átomo de Fe y los nitrógenos N₂ y N₄.

La diferencia de energía HOMO y HOMO-1 fue más pequeña para el compuesto **AT-N**. Este parámetro también resulto de gran importancia en las moléculas de tipo imidazolinas estudiadas anteriormente.

El potencial electrostático confirma estas zonas (N₂ y N₄) como los sitios con una alta densidad electrónica para formar los enlaces de tipo σ con el átomo de Fe.

Esta trabajo teórico podría quedar solo como una buena propuesta. Sin embargo, por fortuna, recientemente se han publicado los resultados experimentales sobre el comportamiento de estos dos compuestos como inhibidores de corrosión, en la revista *Journal of The Electrochemical Society*, **150**, B26-B35, 2003. En este trabajo, se evaluó el comportamiento electroquímico en medio ácido (HCl) de las moléculas **AT-N** y **AT-S**, mediante curvas de polarización y técnicas electroquímicas de impedancia espectroscópica. Los resultados experimentales indicaron que **AT-N** es un eficiente inhibidor de corrosión a diferentes concentraciones (25, 100, 200 y 400 ppm). Por otra parte, la molécula **AT-S** funciona como inhibidor de corrosión a concentraciones mayores de 200 ppm. Mientras que a concentraciones menores a 200 ppm, **AT-S**, no presenta capacidad como inhibidor de corrosión e incluso puede acelerar este proceso.

Finalmente, el átomo de Fe resulta un modelo aceptable ya que este se encuentra en mayor proporción en la superficie estudiada experimentalmente. Esto es, el electrodo de trabajo consistía en una lamina de acero al carbón con una superficie de 1 cm² pulido hasta lija 600 y desengrasado con acetona cuya composición química fue: 0.18 % C, 0.35 % Mn, 0.17% Si, 0.025 % S, 0.03 % P, el resto del balance corresponde a Fe.

Conclusiones

La molécula (**AT-N**) presenta una mejor capacidad para inhibir la corrosión de acuerdo a los siguientes resultados:

La molécula **AT-N** tiene un valor de dureza similar al de la superficie metálica.

El orbital molecular HOMO-1 tiene una simetría adecuada para la formación de 2 posibles enlaces de tipo σ entre el átomo de Fe y los nitrógenos N_2 y N_4 .

La diferencia de energía HOMO y HOMO-1 fue más pequeña para el compuesto **AT-N**.

El potencial electrostático confirma estas zonas (N_2 y N_4) como los sitios con una alta densidad electrónica para formar los enlaces de tipo σ con el átomo de Fe.

El átomo de Fe resulta un modelo sencillo que permite explicar, en una primera aproximación, el comportamiento de ambos compuestos como inhibidores de corrosión.

Los resultados teóricos obtenidos fueron confirmados mediante técnicas experimentales, concluyendo que la reactividad de la molécula **AT-N** es superior a la que presenta la molécula de **AT-S**.