



# Estudio DFT a moléculas derivadas de benzimidazol y piridina con capacidad inhibidora de corrosión

## *Study on benzimidazole and pyridine derived molecules with corrosion, inhibitory capacity*

Reyes-Corrales Jorge<sup>1</sup>, Soto-Royo Rody<sup>1</sup>, Glossman-Miknit Daniel<sup>2</sup>, Baldenebro-López Jesús<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa. Prol. Ángel Flores y Fuente de Poseidón, S/N, C.P. 81223, Los Mochis, Sinaloa; México

<sup>2</sup>NANOCOSMOS Virtual Lab, Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. Miguel de Cervantes 120, C.P. 31136, Chihuahua, Chihuahua; México

**Autor de correspondencia:** Jesús Baldenebro-López, Ángel Flores y Fuente de Poseidón S/N, Colonia Las Fuentes, C.P. 81223, Los Mochis, Sinaloa, México. E-mail: [jesus.baldenebro@uas.edu.mx](mailto:jesus.baldenebro@uas.edu.mx). ORCID: 0000-0002-2186-9552.

**Recibido:** 30 de Junio del 2018 **Aceptado:** 11 de Noviembre del 2018 **Publicado:** 15 de Enero del 2019

**Resumen.** - *Los inhibidores basados en heteroátomos de nitrógeno han mostrado ser uno de los productos químicos eficaces en la inhibición de la corrosión de metales. Este estudio fue llevado a cabo con la teoría de funcionales de la densidad (DFT), utilizando distintos niveles de cálculo. Diversas propuestas fueron evaluadas para estimar los niveles de energía de los orbitales moleculares de frontera (HOMO-LUMO) y su isodensidad. Dichos parámetros fueron considerados para determinar la parte nucleofílica y electrofílica de las moléculas. Finalmente, se llevó a cabo un análisis de la reactividad química con los parámetros de afinidad electrónica, el potencial de ionización, la dureza química y el índice de electrofiliidad; el objetivo fue determinar el efecto sobre la dureza química al cambiar la posición de los sustituyentes.*

**Palabras clave:** Inhibidores; DFT; Heterocíclicos; Piridina; Benzimidazol; Corrosión.

**Abstract.** - *Inhibitors based on nitrogen heteroatoms have been shown to be one of the effective chemicals in inhibiting metal corrosion. This study was carried out with the density functional theory (DFT), using different levels of calculation. Several proposals were evaluated to estimate the energy levels of the frontier molecular orbitals (HOMO-LUMO) and their isodensity. These parameters were considered to determine the nucleophilic and electrophilic part of the molecules. Finally, an analysis of the chemical reactivity parameters was carried out with electronic affinity, ionization potential, chemical hardness and electrophilicity index; the objective was to determine the effect about chemical hardness by changing the position of the substituents.*

**Keywords:** Inhibitors; DFT; Heterocyclic; Pyridine; Benzimidazole; Corrosion.



## 1. Introducción

Una de las principales pérdidas millonarias en las industrias (principalmente petroleras), se debe a la corrosión de los materiales, tales como tuberías, codos, equipos y cualquier otro material metálico que se encuentre en contacto con un medio agresivo [1]. Para detener el avance de la corrosión en los materiales metálicos a causa de los medios ácidos, se han desarrollado diferentes métodos para su control y prevención. El uso de inhibidores es uno de los métodos tradicionales más utilizados para disminuir la velocidad de corrosión, que a través de bajas concentraciones controlan los efectos de la corrosión [2]. En la Figura 1 se pueden observar distintas propuestas utilizadas en esta investigación basadas en derivados de benzimidazol y piridina. Dichos derivados han demostrado ser buenos inhibidores de corrosión en diferentes tipos de metales tales como acero y aluminio, en medios acuosos de HCl [3, 4].

En este trabajo de investigación, se realizó un estudio teórico a distintos derivados de benzimidazol y piridina con potencial aplicación como inhibidores de corrosión. Las estructuras se evaluaron con diferentes niveles de teoría. Tales como, híbridos GGA (PBE0), híbridos meta-GGA (M06-2X), meta-NGA (MN12-SX) y meta-GGA de rango separado (M11-L).

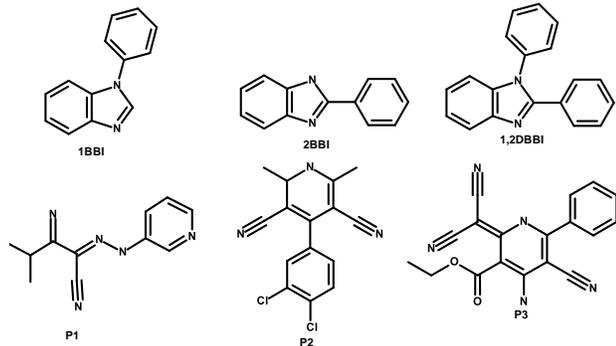


Figura 1. Derivados de benzimidazol y piridina.

### 1. Detalles computacionales

Las optimizaciones de geometrías de las estructuras moleculares del estado fundamental se llevaron a cabo con los funcionales de la densidad: M11-L [5], PBE0 [6], MN12-SX [7] y M06-2X [8]. Los funcionales fueron combinados usando los conjunto base 6-311G(d), 6-311G+(d), 6-311+G(d,p) [9] y MIDIY [10]. Todos los niveles de cálculo mostraron

la misma tendencia de los resultados obtenidos, por lo tanto, el funcional PBE0 fue elegido para mostrar los parámetros de reactividad química [11–13] tales como: dureza química ( $\eta$ ), índice de electrofilicidad ( $\omega$ ), poder electrodonador ( $\omega^-$ ) y poder electroceptor ( $\omega^+$ ).

## 2. Resultados

### 2.1 Orbitales moleculares de frontera y niveles de energía HOMO y LUMO

Los orbitales moleculares de frontera HOMO (orbital molecular más alto ocupado) y LUMO (orbital molecular más bajo desocupado), así como su distribución de isodensidades de la estructura de mínima energía están relacionados con la actividad del inhibidor [14], es decir, estos orbitales de frontera pueden dar un indicio de la parte nucleofílica (atribuida al HOMO) y electrofílica (atribuida al LUMO) de la molécula.

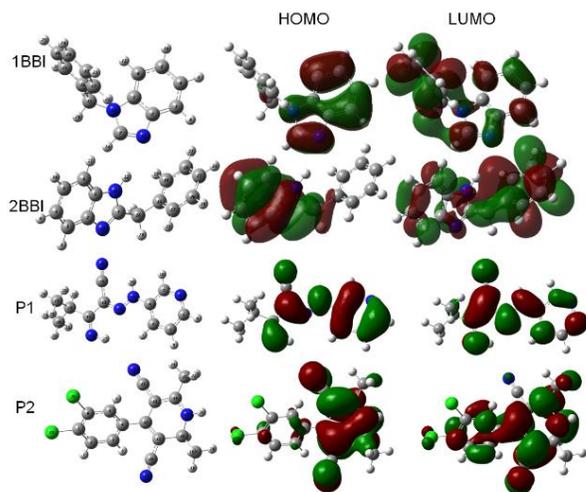


Figura 2. Orbitales moleculares de frontera.

La Figura 2 muestra la distribución de los orbitales HOMO y LUMO, donde se denota una concentración del orbital HOMO tanto para 1BBI y 2BBI preferentemente sobre el benzimidazol, mientras que el orbital LUMO se encuentra distribuido sobre toda la molécula. Estos resultados nos indican que la molécula tendería principalmente a anclarse a la superficie metálica a través del benzimidazol, puesto que, de acuerdo con Turcio-Ortega *et-al.* el HOMO de la molécula está involucrado en la reacción de quimisorción con el LUMO del metal, y la eficiencia



de absorción depende de cómo se traslapan estos orbitales [15].

Los orbitales HOMO y LUMO para P1 se observan distribuidos sobre toda la molécula a excepción del grupo carbonilo, que pueden actuar como la parte hidrofóbica de la molécula. Por otro lado, en la propuesta P2 la isodensidad HOMO se localiza mayormente concentrada sobre el anillo aromático de la piridina y los grupos ciano, esto nos indica que las propuestas P1 y P2 se anclan a la superficie metálica a través de la piridina o alguno de los heteroátomos de nitrógeno distribuidos sobre las propuestas de piridina. Los cálculos de los niveles de energía de los orbitales moleculares en fase gas se realizaron utilizando únicamente el nivel de cálculo PBE0/6-31G(d), esto se debe a que la literatura reporta que un funcional con un 20-30% de la energía intercambio exacto Hartree-Fock representa una buena aproximación en el cálculo de la diferencia de energía HOMO y LUMO [16-18]; además, la propuesta del funcional representa un menor costo computacional respecto de otras metodologías.

La Figura 3 muestra los niveles de energía y band gap de derivados de benzimidazol, donde se puede observar que sin importar el conjunto base utilizado tienen una aproximación del band gap muy similar, por lo tanto, cualquiera de los conjuntos base estudiados puede ser utilizado para este fin. Además, la posición del grupo fenil (1BBI y 2BBI) o inclusión de otro fenil (1,2DBBI) al benzimidazol no disminuye o aumenta el valor del band gap de manera significativa.

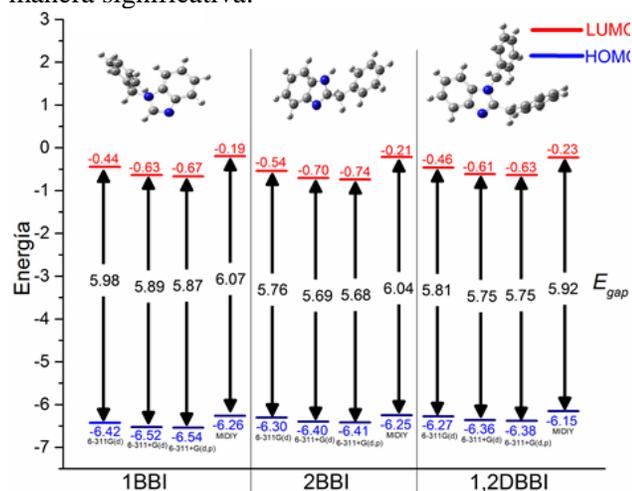


Figura 3. Predicción de niveles de energía HOMO-LUMO para los derivados de benzimidazol.

Para el caso de los derivados de piridina, en la Figura 4 se observa, al igual que 1BBI, 2BBI y 2DBBI, el conjunto base no es relevante en el cálculo del band gap, por lo cual puede utilizarse cualquiera de ellos. Además, se puede observar que P1 presenta el band gap más pequeño y sus niveles de energía HOMO y LUMO se encuentran desplazados a valores más negativos. Algunos autores, relacionan este parámetro con la eficiencia de inhibición, es decir, cuanto más bajo es el nivel de energía HOMO existe una mayor eficiencia de inhibición. Además, valores menos negativo en el nivel de energía HOMO indica que el modo de adsorción de la molécula al metal se da por quimisorción y no por fisorción [19].

Lo anterior sugiere que P1 es la molécula potencialmente con mayor eficiencia de inhibición, seguida por P2. Por otro lado, es sabido que el band gap está directamente relacionado con la dureza química e inversamente relacionado con la blandura química de las moléculas inhibitoras [20], así, valores altos de band gap nos indican moléculas duras y no polarizables, mientras que bajos band gap nos indican moléculas blandas y polarizables. Debido a lo anterior se realizó un estudio de los parámetros de reactividad química.

## 2.2 Parámetros de reactividad química

Para el estudio de reactividad química se calcularon las energías moleculares de las especies iónicas y neutras de todas las estructuras propuestas. A partir de estos valores se calcularon algunos parámetros de reactividad química, tales como: poder electrodonador ( $\omega^-$ ), electroaceptor ( $\omega^+$ ), dureza química ( $\eta$ ) e índice de electrofilicidad ( $\omega$ ).

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos para los derivados de benzimidazol. Se observa que al cambiar la posición del fenil ubicado en el heteroátomo N13 (1BBI) al C7 (2BBI), el valor de la  $\eta$  no disminuye. Por lo tanto, para este caso, la posición del fenil o incluso agregar otro fenil como se muestra en la propuesta 1,2DBBI, el valor de  $\eta$  no sufre cambio. Además, en la Figura 3, se observa que el band gap no disminuye de manera significativa al cambiar de posición el grupo fenil o al agregar un fenil más a la molécula, tal como ocurre con la dureza química.

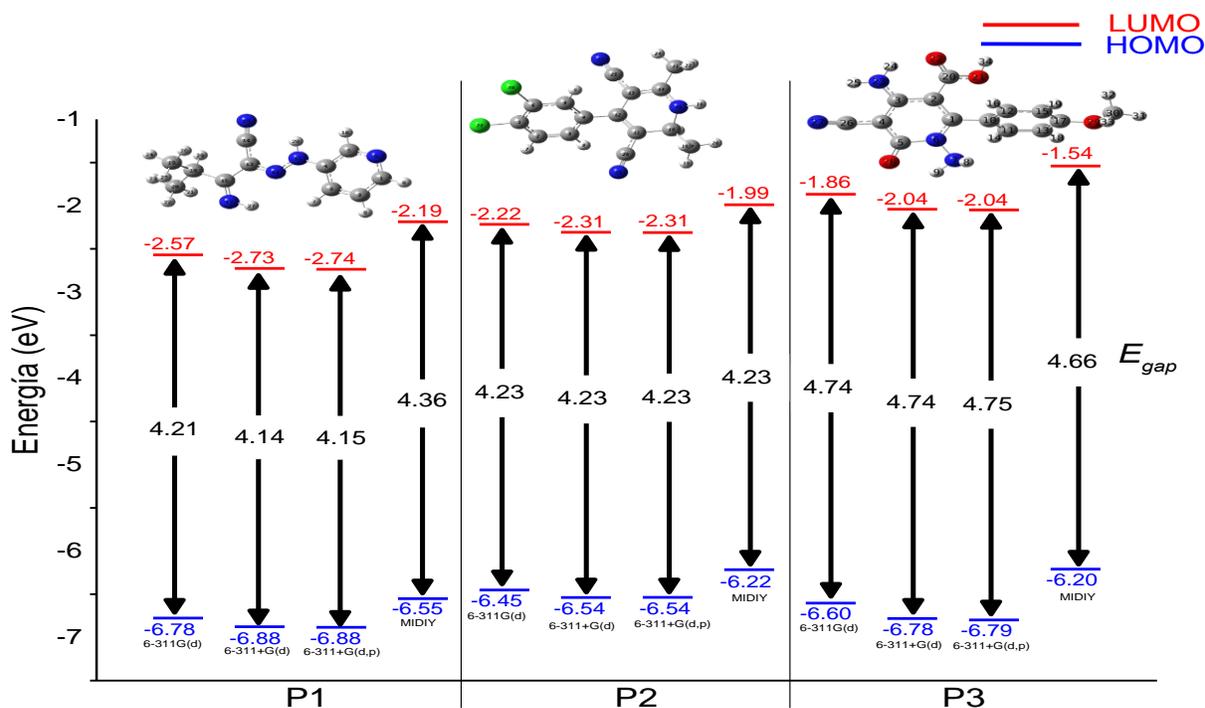


Figura 4. Predicción de niveles de energía HOMO-LUMO para los derivados de piridina.

Tabla 1. Parámetros de reactividad química para derivados de benzimidazol.

	Conjunto base	$\eta$	$\omega$	$\omega^-$	$\omega^+$
1BBI	6-311G(d)	8.9889	0.7037	3.7475	0.1908
	6-311+G(d)	8.6782	0.8191	4.0658	0.2953
	6-311+G(d,p)	8.6673	0.8286	4.0939	0.3040
	MIDIY	9.2672	0.5908	3.4153	0.1062
2BBI	6-311G(d)	8.7426	0.7197	3.7594	0.2121
	6-311+G(d)	8.5526	0.8000	3.9841	0.2849
	6-311+G(d,p)	8.5396	0.8108	4.0159	0.2947
	MIDIY	9.1048	0.6211	3.4927	0.1297
1,2DBBI	6-311G(d)	8.5944	0.7255	3.7537	0.2224
	6-311+G(d)	8.3264	0.7992	3.9428	0.2947
	6-311+G(d,p)	8.3918	0.8177	4.0123	0.3076
	MIDIY	8.7582	0.6322	3.4756	0.1479

En la Tabla 2 se muestran los valores obtenidos de los parámetros de reactividad química para los derivados de piridina, donde puede observarse que las propuestas P1 y P2 muestran una menor  $\eta$ , por lo tanto, estas moléculas tienden a ser más blandas y por ello tenderían a una mejor transferencia de carga entre la molécula y el metal.

Por otro lado, de acuerdo con Kaya *et-al.* [20], un índice de electrofilicidad alto sugiere una mejor transferencia de carga de la molécula hacia el metal, por lo tanto, una mayor eficiencia de inhibición. Así, P1 y P2 muestran mayor índice de electrofilicidad y consecuentemente tendrían mayor eficiencia de inhibición.



Tabla 2. Parámetros de reactividad química para derivados de piridina.

	Conjunto base	$\eta$	$\omega$	$\omega^-$	$\omega^+$
P1	6-311G(d)	7.1452	1.5180	5.8112	1.1538
	6-311+G(d)	6.9947	1.6453	6.1264	1.3289
	6-311+G(d,p)	6.9887	1.6537	6.1481	1.3403
	MIDIY	7.4265	1.2735	5.1857	0.8365
P2	6-311G(d)	6.9420	1.3673	5.3470	0.9900
	6-311+G(d)	6.8614	1.4418	5.5364	1.0884
	6-311+G(d,p)	6.8540	1.4446	5.5426	1.0926
	MIDIY	7.0930	1.2047	4.9198	0.7857
P3	6-311G(d)	7.4168	1.2121	5.0079	0.7676
	6-311+G(d)	7.3330	1.3307	5.3285	0.9109
	6-311+G(d,p)	7.3431	1.3377	5.3506	0.9182
	MIDIY	7.4994	1.0109	4.4375	0.5436

### 3. Conclusiones

El estudio de los orbitales moleculares de frontera muestra que la densidad electrónica del HOMO se localiza principalmente sobre los anillos heterocíclicos, específicamente sobre los heteroátomos de N, a excepción del Cl, mientras que el LUMO se encuentra distribuido en toda la molécula a excepción de los feniles y grupos carbonilos. Así, puede concluirse que las moléculas inhibitoras estudiadas aquí se anclarían al metal por el átomo de N. Se determinaron los niveles de energía y band gap a todos los inhibidores estudiados observando que los sistemas P1 y P2 tienen menor band gap y sus niveles de energía están más desplazados hacia valores más negativos, lo cual sugiere que estas moléculas tendrían una mejor eficiencia de inhibición. De acuerdo a los parámetros de reactividad química, tanto valores bajos de dureza química como valores altos del índice de electrofilicidad nos dan un indicio que P1 y P2 podrán tener una mejor transferencia y una mejor eficiencia de inhibición, además coincide con los resultados obtenidos en el estudio de HOMO-LUMO gap.

### Agradecimientos

Se le agradece a la Universidad Autónoma de Sinaloa por prestar sus instalaciones para la realización del proyecto; a CONACYT por la beca otorgada con el número 443166; al Dr. Daniel Glossman Mitnik, responsable del NANOCOSMOS Virtual Lab ubicado en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV) por su contribución al trabajo; a los doctores Rody Soto Rojo y Jesús

Baldenebro-López por su colaboración en la asesoría y dirección del proyecto.

### Referencias

- [1] I. B. Obot and A. Madhankumar, "Synergistic effect of iodide ion addition on the inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCl by 3-amino-2-methylbenzylalcohol," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 177, pp. 266-275, Jul. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.04.027>
- [2] M. Lashgari, M. R. Arshadi, G. a Parsafar, and V. S. Sastri, "Cluster/Polarized Continuum Models for Density Functional Theory Investigations of Benzimidazole Corrosion Inhibitors at Metal/Solution Interface," *Corrosion*, vol. 62, no. 3, pp. 199-206, Mar. 2006. <https://doi.org/10.5006/1.3278266>
- [3] E. Garcia-Ochoa, S. J. Guzmán-Jiménez, J. G. Hernández, T. Pandiyan, J. M. Vásquez-Pérez, and J. Cruz-Borbolla, "Benzimidazole ligands in the corrosion inhibition for carbon steel in acid medium: DFT study of its interaction on Fe30 surface," *J. Mol. Struct.*, vol. 1119, pp. 314-324, Sep. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.04.057>
- [4] O. Krim, A. Elidrissi, B. Hammouti, A. Ouslim, and M. Benkaddour, "Synthesis, characterization, and comparative study of pyridine derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in hcl medium," *chem. eng. commun.*, vol. 196, no. 12, pp. 1536-1546, aug. 2009. <https://doi.org/10.1080/00986440903155451>
- [5] R. Peverati and D. G. Truhlar, "M11-L: A Local Density Functional That Provides Improved Accuracy for Electronic Structure Calculations in Chemistry and Physics," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 1, pp. 117-124, Jan. 2012. <https://doi.org/10.1021/jz201525m>



- [6] C. Adamo and V. Barone, "Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model," *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 13, p. 6158, 1999. <https://doi.org/10.1063/1.478522>
- [7] R. Peverati and D. G. Truhlar, "Screened-exchange density functionals with broad accuracy for chemistry and solid-state physics," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 47, p. 16187, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2cp42576a>
- [8] Y. Zhao and D. G. Truhlar, "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function," *Theor. Chem. Acc.*, vol. 120, no. 1-3, pp. 215-241, May 2008. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
- [9] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, V. Rassolov, G. Kedziora, and J. A. Pople, "Extension of Gaussian-3 theory to molecules containing third-row atoms K, Ca, Ga-Kr," *J. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 21, p. 9287, 2001. <https://doi.org/10.1063/1.1366337>
- [10] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: theories and models*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., 2013. <https://www.wiley.com/en-us/Essentials+of+Computational+Chemistry%3A+Theories+and+Models%2C+2nd+Edition-p-9780470091821>
- [11] R. G. Parr and R. G. Pearson, "Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, no. 26, pp. 7512-7516, Dec. 1983. <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>
- [12] J. L. Gázquez, A. Cedillo, and A. Vela, "Electrodonating and Electroaccepting Powers," *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, no. 10, pp. 1966-1970, Mar. 2007. <https://doi.org/10.1021/jp065459f>
- [13] R. G. Parr, L. v. Szentpály, and S. Liu, "Electrophilicity Index," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 9, pp. 1922-1924, Mar. 1999. <https://doi.org/10.1021/ja983494x>
- [14] J. Cruz, R. Martínez, J. Genesca, and E. García-Ochoa, "Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 566, no. 1, pp. 111-121, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.11.018>
- [15] D. Turcio-Ortega, T. Pandiyan, J. Cruz, and E. Garcia-Ochoa, "Interaction of Imidazoline Compounds with Fe n (n = 1-4 Atoms) as a Model for Corrosion Inhibition: DFT and Electrochemical Studies," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 27, pp. 9853-9866, Jul. 2007. <https://doi.org/10.1021/jp0711038>
- [16] T. M. McCormick et al., "Conjugated polymers: Evaluating DFT methods for more accurate orbital energy modeling," *Macromolecules*, vol. 46, pp. 3879-3886, 2013. <https://doi.org/10.1021/ma4005023>
- [17] R. V. Solomon, A. P. Bella, S. A. Vedha, and P. Venuvanalngam, "Designing benzosiloles for better optoelectronic properties using DFT & TDDFT approaches," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 41, pp. 14229-37, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2cp41554b>
- [18] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. a. Poirier, "Comparison of geometries and electronic structures of polyacetylene, polyborole, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, polythiophene, polyselenophene and polytellurophene," *Synth. Met.*, vol. 96, no. 3, pp. 177-189, Aug. 1998. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)00084-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00084-8)
- [19] M. J. Bahrami, S. M. A. Hosseini, and P. Pilvar, "Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 9, pp. 2793-2803, Sep. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.04.024>
- [20] S. Kaya, B. Tüzün, C. Kaya, and I. B. Obot, "Determination of corrosion inhibition effects of amino acids: Quantum chemical and molecular dynamic simulation study," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 58, pp. 528-535, Jan. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.009>



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia](#) - [Texto completo de la licencia](#)