

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

COLEGIO DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA

Facultad de Ingeniería Mochis

Programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería



“Estudio teórico de inhibidores de corrosión basados en imidazol y diferentes sustituyentes en superficies metálicas de hierro”

TESIS

Que como requisito para obtener el grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Presenta

Ing. Andrea Lissette Navarrete Mosquera

Directores de tesis

Dr. Jesús Adrián Baldenebro López

Dr. Juan Pedro Palomares Báez

Los Mochis, Sinaloa, julio de 2024



Dirección General de Bibliotecas
Ciudad Universitaria
Av. de las Américas y Blvd. Universitarios
C. P. 80010 Culiacán, Sinaloa, México.
Tel. (667) 713 78 32 y 712 50 57
dgbuas@uas.edu.mx

UAS-Dirección General de Bibliotecas

Repositorio Institucional Buelna

Restricciones de uso

Todo el material contenido en la presente tesis está protegido por la Ley Federal de Derechos de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

Queda prohibido la reproducción parcial o total de esta tesis. El uso de imágenes, tablas, gráficas, texto y demás material que sea objeto de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente correctamente mencionando al o los autores del presente estudio empírico. Cualquier uso distinto, como el lucro, reproducción, edición o modificación sin autorización expresa de quienes gozan de la propiedad intelectual, será perseguido y sancionado por el Instituto Nacional de Derechos de Autor.

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-No Comercial
Compartir Igual, 4.0 Internacional



AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Sinaloa y a la Facultad de Ingeniería Mochis, por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de maestría.

A la Universidad Autónoma de Chihuahua (UACH), por su colaboración y apoyo.

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencia y Tecnología (Conahcyt), por otorgarme una beca de manutención que ha sido fundamental para la realización de mis estudios de posgrado.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV) en especial al laboratorio de Química Computacional NANOCOSMOS, por proporcionarme el entorno y los recursos necesarios para desarrollar mi investigación.

A mis directores de tesis: Dr. Jesús Adrián Baldenebro López y Dr. Juan Pedro Palomares Báez; por su invaluable instrucción en el ámbito de la investigación científica, su orientación constante y su apoyo en la realización del presente trabajo.

Al comité de tesis: Dr. Rody Abraham Soto Rojo, Dr. Tomás de Jesús Delgado Montiel, Dr. Samuel Guadalupe Soto Acosta y Dra. Nora Aydee Sánchez Bojorge; por todo su apoyo, guía y contribuciones valiosas a lo largo de este proceso.

Por último, quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todos mis profesores y compañeros en el programa de maestría, quienes compartieron su tiempo y conocimiento, ayudándome a alcanzar este importante logro. En especial, agradezco a mi compañero Ing. Ricardo Antonio Moreno Inzunza por siempre apoyarme, escucharme y orientarme en el camino de la investigación.

DEDICATORIA

A Dios, por guiarme con su sabiduría y permitirme alcanzar este preciado logro en mi vida.

A mis padres y hermanos, por ser el pilar constante de amor y apoyo en cada instante de mi travesía personal, académica y profesional.

A mi adorada familia, Andrés Torres y Lyan Torres, por ser la chispa que enciende mi corazón y el motor que impulsa mis sueños hacia adelante. Gracias por su amor eterno y su apoyo incondicional en todos mis proyectos.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se realizó el estudio teórico de seis inhibidores de corrosión: F o (2,4,5-trifenil-4,5-dihidro-1H), G o (2-(4,5-Difenil-4,5-Dihidro-1H-Imidazol-2yl) Fenol), H1.3 o (2-metil-4fenil-N-(p-tolil) imidazol-1-amina), J o (1,4,5-Trifenil-2-(p-tolyl)), J1 o (4-(1,4,5-Trifenilimidazol-2yl)), J2 o N,N-Dimetil-4-(1,4,5-Trifenilimidazol-2yl). Se llevaron a cabo cálculos teóricos empleando la teoría de funcionales de la densidad (DFT) y el software computacional Gaussian 16 con los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y M06 y el conjunto base 6-31G(d,p).

Se optimizaron las geometrías y se calcularon las de frecuencias vibracionales para garantizar mínimos globales, mediante un análisis conformacional. Se realizó una comparación entre el inhibidor F experimental y el teórico, también se evaluó la similitud entre los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y M06.

Utilizando el nivel de cálculo M06/6-31G(d,p) en fase gas se obtuvieron seis espectros de infrarrojo teórico de los inhibidores propuestos.

Además, se determinaron las energías HOMO y LUMO, así como su brecha energética ΔE ; y de igual modo se obtuvieron los orbitales moleculares de frontera con el funcional M06 y el conjunto base 6-31G(d,p); tanto en fase gas y utilizando agua como solvente.

También se calcularon diversos parámetros de reactividad química, como la afinidad electrónica, potencial de ionización, electronegatividad, dureza química, índice de electrofilicidad, poder electrodonador y poder electroaceptor.

Se determinó la energía de adsorción y se predijo el mecanismo de adsorción de los inhibidores F, G, J, J1 y J2 mediante el programa DFTB+, por medio de la optimización de las estructuras moleculares y frecuencias vibracionales de los inhibidores, superficie e inhibidor/superficie. Finalmente se llevó a cabo la dinámica molecular de estos inhibidores.

Palabras Clave: Inhibidores de corrosión, DFT, DFTB+, energía de adsorción, dinámica molecular.

ABSTRACT

In the present research work, the theoretical study of six corrosion inhibitors was carried out: F or (2,4,5-triphenyl-4,5-dihydro-1H) or inhibitor F, G or (2-(4,5- Diphenyl-4,5-Dihydro-1H-Imidazol-2yl) Phenol), H1.3 or (2-methyl-4phenyl-N-(p-tolyl) imidazole-1-amine), J or (1,4,5 -Triphenyl-2-(p-tolyl)), J1 or (4-(1,4,5-Triphenylimidazole-2yl)), J2 or N,N-Dimethyl-4-(1,4,5-Triphenylimidazole-2yl)). Theoretical calculations were carried out using density functional theory (DFT) and Gaussian 16 computational software with the B3LYP, CAM-B3LYP, and M06 functionals and the 6-31G(d,p) basis set.

The geometries were optimized, and the vibrational frequencies were calculated to guarantee global minima, through a conformational analysis. A comparison was made between the experimental and theoretical F inhibitor, and the similarity between the B3LYP, CAM-B3LYP, and M06 functionals was also evaluated.

Using the calculation level M06/6-31G(d,p) in the gas phase, six theoretical infrared spectra of the proposed inhibitors were obtained.

Furthermore, the HOMO and LUMO energies were determined, as well as their energy gap ΔE ; in the same way, the frontier molecular orbitals were obtained with the M06 functional and the 6-31G(d,p) basis set; both in the gas phase and using water as a solvent.

Various chemical reactivity parameters were also calculated, such as electron affinity, ionization potential, electronegativity, chemical hardness, electrophilicity index, electrodonating power, and electroaccepting power.

The adsorption energy was determined and the adsorption mechanism of the inhibitors F, G, J, J1, and J2 was predicted using the DFTB+ program, by optimizing the molecular structures and vibrational frequencies of the inhibitors, surface, and inhibitor/ surface. Finally, the molecular dynamics of these inhibitors were carried out.

Keywords: Corrosion inhibitors, DFT, DFTB+, adsorption energy, molecular dynamics.

OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar las propiedades de las moléculas de imidazol y su interacción con una superficie metálica de Hierro, mediante la química computacional utilizando los métodos DFT y DFTB+.

Objetivos Específicos

1. Calcular las estructuras moleculares de menor energía y obtener las frecuencias vibracionales, garantizando puntos estacionarios mínimos globales para los compuestos propuestos.
2. Determinar el espectro de infrarrojo teórico con los niveles de cálculo propuestos.
3. Predecir los niveles de energía y la densidad electrónica de los orbitales moleculares de frontera.
4. Calcular los parámetros de reactividad química tales como: potencial de ionización, afinidad electrónica, electronegatividad, dureza química, índice de electrofilicidad, poder electrodonador y poder electroceptor.
5. Predecir un mecanismo de interacción de los compuestos basados en imidazol con la superficie metálica de hierro, por medio de la optimización utilizando (DFTB+) y los parámetros mio y trans3d.

ÍNDICE

Carta Repositorio Institucional.....	ii
Carta cesión de derechos del estudiante	iii
Carta cesión de derechos del director de tesis.....	iv
Aprobación de tema y comité de tesis.....	v
Carta de liberación de tesis.....	vi
AGRADECIMIENTOS.....	vii
DEDICATORIA.....	viii
RESUMEN.....	ix
ABSTRACT.....	x
OBJETIVOS.....	xi
ÍNDICE.....	xiii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xvi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xviii
1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Antecedentes y estado del arte.....	55
2 ASPECTOS TEÓRICOS.....	63
2.1 Mecánica molecular.....	63
2.2 Mecánica cuántica.....	64
2.3 Métodos de mecánica cuántica.....	66
2.4 Funcionales de la densidad.....	70
2.5 Conjunto de funciones base.....	70
2.6 Parámetros de reactividad química.....	71

2.7	Mecanismos de adsorción	72
2.7.1	Fisorción	74
2.7.2	Quimisorción	75
2.7.3	Energía de adsorción	79
3	METODOLOGÍA.....	80
3.1	Material requerido.....	80
3.2	Infraestructura	80
3.3	Laboratorios y equipos.....	80
3.4	Propuestas moleculares	82
3.5	Cálculos computacionales.....	84
3.5.1	Optimización de la geometría molecular.....	85
3.5.2	Espectros de infrarrojo teórico	85
3.5.3	Niveles de energía y densidad electrónica de los orbitales moleculares	85
3.5.4	Parámetros de reactividad química.....	86
3.5.5	Mecanismo de adsorción	86
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
4.1	Optimización de la geometría molecular	87
4.1.1	Similitud entre funcionales.....	96
4.2	Espectro infrarrojo teórico	99
4.3	Niveles de energía y densidad electrónica de los orbitales moleculares.....	105
4.4	Parámetros de reactividad química	110
4.5	Mecanismo de adsorción.....	116
5	CONCLUSIONES.....	135

6 BIBLIOGRAFÍA	137
7 ANEXOS	141

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Parámetros de reactividad química de líquidos iónicos de aminoácidos de imidazol.....	58
Tabla 1.2 Parámetros de reactividad química de moléculas basadas en imidazol.....	60
Tabla 2.1 Características generales de la quimisorción y fisorción.	74
Tabla 4.1 Cálculo de la energía Hartree con los diferentes funcionales.	87
Tabla 4.2 Análisis conformacional de energía del inhibidor F con los diferentes funcionales.	88
Tabla 4.3 Análisis conformacional de energía del inhibidor G con los diferentes funcionales.	89
Tabla 4.4 Análisis conformacional de energía del inhibidor H1.3 con los diferentes funcionales.	91
Tabla 4.5 Análisis conformacional de energía del inhibidor J con los diferentes funcionales.	92
Tabla 4.6 Análisis conformacional de energía del inhibidor J1 con los diferentes funcionales.	94
Tabla 4.7 Análisis conformacional de energía del inhibidor J2 con los diferentes funcionales.	95
Tabla 4.8 Valores teóricos y experimentales del inhibidor F.	97
Tabla 4.9 Diferencia entre teórico y experimental del inhibidor F.....	97
Tabla 4.10 Similitud entre Teórico y Experimental.....	98
Tabla 4.11 Similitud entre funcionales de los inhibidores estudiados.....	99
Tabla 4.12 Energías en estado neutro, anión y catión en Hartrees de los inhibidores de corrosión.....	110
Tabla 4.13 Parámetros de reactividad química de los inhibidores de corrosión.....	111

Tabla 4.14 Cálculo de la energía con DFTB+.	117
Tabla 4.15 Análisis conformacional entre el inhibidor F y la superficie metálica.	120
Tabla 4.16 Análisis conformacional entre el inhibidor G y la superficie metálica.....	121
Tabla 4.17 Análisis conformacional entre el inhibidor J y la superficie metálica.	122
Tabla 4.18 Análisis conformacional entre el inhibidor J1 y la superficie metálica.	123
Tabla 4.19 Análisis conformacional entre el inhibidor J2 y la superficie metálica.	124
Tabla 4.20 Energía de adsorción de los inhibidores de corrosión.	126

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Clasificación de Inhibidores de Corrosión para aceros al carbono.	2
Figura 1.2 Química computacional.....	54
Figura 1.3 Densidad electrónica de los orbitales moleculares de frontera de moléculas basadas en imidazol [15].	56
Figura 1.4 Dureza química de moléculas basadas en imidazol.	56
Figura 1.5 Moléculas derivadas del feniltetrazol.	57
Figura 1.6 Dinámica molecular de derivados de feniltetrazol [16].	58
Figura 1.7 Dinámica molecular ([CyVIm]Try) [17].....	59
Figura 1.8 Energía de adsorción en diferentes posiciones con respecto a la superficie [18].	61
Figura 1.9 Estudio teórico de la resina epoxi a base de benzimidazol [19].....	61
Figura 1.10 Simulación con DFTB+ de la nueva resina epoxi a base benzimidazol y una superficie metálica [19].....	62
Figura 2.1 Orbitales atómicos y orbitales moleculares.....	76
Figura 2.2 Acoplamiento por quimisorción fuerte.	77
Figura 2.3 Acoplamiento por quimisorción débil.....	77
Figura 3.1 Molécula 2,4,5-trifenil-4,5-dihidro-1H.....	82
Figura 3.2 Molécula 2-(4,5-Difenil-4,5-Dihidro-1H-Imidazol-2yl) Fenol.....	82
Figura 3.3 Molécula (2-metil-4fenil-N-(p-tolil) imidazol-1-amina)	83
Figura 3.4 Molécula 1,4,5-Trifenil-2-(p-tolil)	83
Figura 3.5 Molécula 4-(1,4,5-Trifenilimidazol-2yl).....	83
Figura 3.6 Molécula N,N-Dimetil-4-(1,4,5-Trifenilimidazol-2yl)anilina	84
Figura 3.7 Diagrama de la ruta de investigación	84

Figura 4.1 Rotación de anillos aromáticos del inhibidor F.....	87
Figura 4.2 Estructura optimizada del inhibidor F a) B3LYP/6-31G(d,p) b)CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p).....	88
Figura 4.3 Rotación de anillos aromáticos y del hidroxilo del inhibidor F.	89
Figura 4.4 Estructura optimizada del inhibidor G a) B3LYP/6-31G(d,p) b)CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p).....	90
Figura 4.5 Rotación de anillos aromáticos y metilos del inhibidor H1.3.	90
Figura 4.6 Estructura optimizada del inhibidor H1.3 a) B3LYP/6-31G(d,p) b)CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p).....	91
Figura 4.7 Rotación de anillos aromáticos y metoxilo del inhibidor J.	92
Figura 4.8 Estructura optimizada del inhibidor J a) B3LYP/6-31G(d,p) b)CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p).....	93
Figura 4.9 Rotación de anillos aromáticos y la amina del inhibidor J1.....	93
Figura 4.10 Estructura optimizada del inhibidor J1 a) B3LYP/6-31G(d,p) b)CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p).....	94
Figura 4.11 Rotación de anillos aromáticos y la amina del inhibidor J2.....	95
Figura 4.12 Estructura optimizada del inhibidor J2 a) B3LYP/6-31G(d,p) b)CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p).....	96
Figura 4.13 Átomos del inhibidor F.	97
Figura 4.14 Superposición del inhibidor F con los diferentes funcionales.....	98
Figura 4.15 Espectro infrarrojo teórico del inhibidor F.....	100
Figura 4.16 Espectro infrarrojo teórico del inhibidor G.	101
Figura 4.17 Espectro infrarrojo teórico del inhibidor H1.3.	102
Figura 4.18 Espectro infrarrojo teórico del inhibidor J.	103

Figura 4.19 Espectro infrarrojo teórico del inhibidor J1.	104
Figura 4.20 Espectro de infrarrojo teórico del inhibidor J2.....	105
Figura 4.21 Niveles de energía de los inhibidores con el nivel de teoría M06/6-31G(d,p) en fase gas y agua.....	106
Figura 4.22 Orbitales moleculares de frontera de los inhibidores con el nivel de teoría M06/6-31G(d,p).....	108
Figura 4.23 Afinidad electrónica de los inhibidores de corrosión.....	112
Figura 4.24 Potencial de ionización de los inhibidores de corrosión.	112
Figura 4.25 Electronegatividad de los inhibidores de corrosión.	113
Figura 4.26 Dureza química de los inhibidores de corrosión.	114
Figura 4.27 Índice de electrofilicidad de los inhibidores de corrosión.....	114
Figura 4.28 Poder electrodonador de los inhibidores de corrosión.	115
Figura 4.29 Poder electroaceptor de los inhibidores de corrosión.....	116
Figura 4.30 Superficie metálica de hierro: a) Con capas fijas en vista lateral y b) vista en 3D.	117
Figura 4.31 Estructuras optimizadas de los inhibidores con DFTB+, en donde los átomos de carbono son de color gris oscuro, nitrógeno azul, oxígeno rojo e hidrogeno gris claro.	118
Figura 4.32 Diferentes posiciones entre la molécula y la superficie metálica.....	119
Figura 4.33 Estructura optimizada del inhibidor F a 315° con respecto a la superficie: a) vista 3D y b) vista superior.	120
Figura 4.34 Estructura optimizada del inhibidor G a 0° con respecto a la superficie: a) vista 3D y b) vista superior.	122
Figura 4.35 Estructura optimizada del inhibidor J a 360° con respecto a la superficie: a) vista 3D y b) vista superior.	123

Figura 4.36 Estructura optimizada del inhibidor J1 a 360° con respecto a la superficie: a) vista 3D y b) vista superior.	124
Figura 4.37 Estructura optimizada del inhibidor J2 a 45° con respecto a la superficie: a) vista 3D y b) vista superior.	125
Figura 4.38 Diferencia de densidad de carga del inhibidor F: a) vista 3D y b) vista superior.	127
Figura 4.39 Diferencia de densidad de carga del inhibidor G: a) vista 3D y b) vista superior.	128
Figura 4.40 Diferencia de densidad de carga del inhibidor J: a) vista 3D y b) vista superior.	128
Figura 4.41 Diferencia de densidad de carga del inhibidor J1: a) vista 3D y b) vista superior.	129
Figura 4.42 Diferencia de densidad de carga del inhibidor J2: a) vista 3D y b) vista superior.	130
Figura 4.43 Temperatura en la dinámica molecular.	131
Figura 4.44 Dinámica molecular del inhibidor F : a) vista 3D y b) vista superior.	131
Figura 4.45 Dinámica molecular del inhibidor G : a) vista 3D y b) vista superior.	132
Figura 4.46 Dinámica molecular del inhibidor J : a) vista 3D y b) vista superior.....	132
Figura 4.47 Dinámica molecular del inhibidor J1 : a) vista 3D y b) vista superior.....	133
Figura 4.48 Dinámica molecular del inhibidor J2 : a) vista 3D y b) vista superior.....	133

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

Generalmente los metales reaccionan con el oxígeno y otros gases, lo cual provoca el efecto ambiental llamado corrosión [1]. La corrosión es un problema que afecta a nivel mundial a las industrias, pero se le presta muy poca atención; este problema tiene un costo anual de \$2.2 billones de dólares [2]. Se han creado varias iniciativas para alargar la vida útil de los materiales metálicos y fomentar métodos de control de corrosión [3].

Para las superficies metálicas se utiliza una solución ácida como el ácido clorhídrico (HCl) para limpieza, decapado y desincrustaciones; principalmente en yacimientos petrolíferos, tuberías, etc. Estas soluciones ácidas causan una severa corrosión [4]. Los ingenieros e investigadores tienen el objetivo de seleccionar el material o técnica adecuados para evitar dicha corrosión [1].

Existen dos tipos de corrosión los cuales dependen del tipo del material y reacción que implique, la corrosión química y la electroquímica. La corrosión química o disolución directa, es cuando un material se disuelve en un medio líquido corrosivo, el cual puede ocurrir por un ataque de metal líquido, lixiviación selectiva, disolución y oxidación de productos cerámicos o por un ataque químico en polímeros. La corrosión electroquímica es la forma más común de corrosión de los metales y es cuando los átomos del metal pierden electrones y se convierten en iones, este proceso ocurre principalmente en medios acuosos en el que hay iones de agua, tierra o aire húmedo; esta corrosión puede darse de distintas maneras como es la corrosión galvánica y la corrosión microbiana. Para evitar que los equipos industriales especialmente conformados por materiales metálicos les afecte la corrosión, se usan diferentes técnicas como el uso de recubrimientos, inhibidores, protección catódica o protección anódica [5].

Los inhibidores de corrosión son sustancias que agregamos en una pequeña concentración a los materiales metálicos para reducir la velocidad de corrosión [6]. Después de varios estudios, se ha reportado, que los inhibidores son la mejor solución para evitar la corrosión

[7]. Existen diferentes tipos de inhibidores , estos se pueden clasificar en inorgánicos y orgánicos, un esquema más amplio se puede observar en la **Figura 1.1** [8].

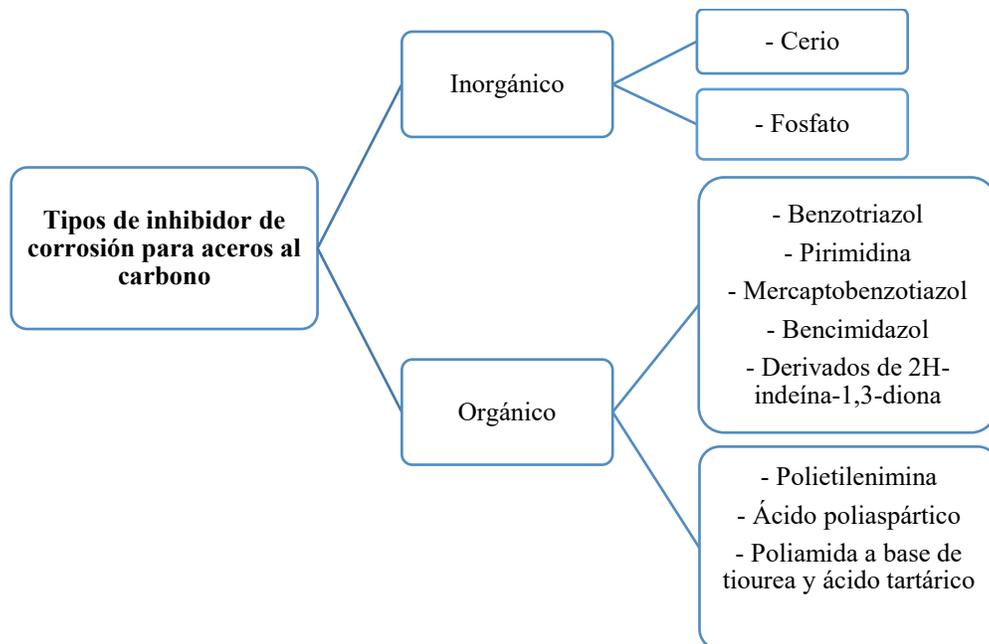


Figura 1.1 Clasificación de Inhibidores de Corrosión para aceros al carbono.

En cuanto a los inhibidores inorgánicos, estos actúan de forma anódica o catódica, en cambio los orgánicos actúan en forma anódica, catódica o una mezcla anódica-catódica [8]. Actualmente es más amplio el uso de inhibidores orgánicos que inorgánicos, principalmente por razones de ecotoxicidad [9].

Por otro lado, los inhibidores orgánicos forman una película de adsorción superficial. Por ejemplo: benzotriazol, benzotiazol, mercaptobenzotiazol (MBT), aminas, urea, compuestos con anillos heterocíclicos que contienen azufre y nitrógeno; también cafeína, ácido ascórbico, ácido succínico y algunos extractos naturales, etc. [8].

Especialmente, las moléculas heterocíclicas contienen átomos de nitrógeno, azufre, oxígeno, como son los compuestos de azol, oxazol, y tiazol o sus derivados han demostrado un alto nivel de protección de los metales contra la corrosión en diferentes medios [4].

En definitiva, los compuestos orgánicos basados en imidazoles tienen grandes propiedades como inhibidores de la corrosión en concentraciones relativamente bajas, bajo un ambiente

altamente corrosivo, así como baja toxicidad, bajo costo, alta eficiencia y facilidad de síntesis. Esto se debe a los pares de electrones disociados y a los electrones de los enlaces π en sus estructuras moleculares. Además, las moléculas de imidazol presentan un carácter donador y aceptor de electrones, lo cual les permite adsorberse fácilmente en las superficies de Hierro, por lo tanto podrían ser candidatos a inhibidores de corrosión[9].

En la actualidad, el poder de cómputo es un aspecto relevante a tomar en cuenta para la solución de problemas de interés industrial y científico, además de algoritmos cada vez más optimizados y accesibles para el uso en una computadora personal [10].

La química computacional se ha convertido en una herramienta muy importante en las investigaciones científicas, debido a que ha logrado obtener métodos y algoritmos teóricos capaces de predecir propiedades y realizar simulaciones de fenómenos químicos; mediante modelos matemáticos implementados en computadora.

La química computacional se divide en mecánica clásica y en mecánica cuántica como podemos observar en la

Optimización de la geometría molecular.

Se llevó a cabo la optimización de las estructuras moleculares para obtener las geometrías de mínima energía, así como las frecuencias vibracionales en fase gas y con agua como solvente utilizando el modelo continuo polarizable del formalismo de la ecuación integral (IEF-PCM). Previo empleando los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y M06 con el conjunto base 6-31G(d,p) y agua como solvente, se realizó un análisis conformacional evaluando la energía de los inhibidores estudiados rotando los anillos aromáticos cada 90° .

Una vez optimizada la geometría molecular del inhibidor F en fase gas con los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y M06, se procedió a comparar longitudes de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros teóricos con los experimentales. El análisis se efectuó por medio de Excel y el programa BIOVIA Discovery Studio Visualizer. También se analizó la similitud entre los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y M06 con todos los inhibidores estudiados con agua como solvente con el programa anteriormente mencionado.

1.1.1 Espectros de infrarrojo teórico

Se estimaron los espectros de infrarrojo teóricos de los Inhibidores F, G, H1.3, J, J1 y J2 estudiados con el funcional M06 y el conjunto base 6-31G(d,p) en fase gas, a través del programa SWizard. Se interpretaron los datos de número de onda e intensidad por medio de gráficos de Excel.

1.1.2 Niveles de energía y densidad electrónica de los orbitales moleculares

Los niveles de energía de los orbitales moleculares de frontera se calcularon para los seis inhibidores propuestos (en fase gas y con agua) con el funcional M06 y el conjunto base 6-31G(d,p). De igual manera se procesaron los cálculos de densidad electrónica de los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO para la exposición grafica.

1.1.3 Parámetros de reactividad química

Los parámetros de reactividad química como potencial de ionización, afinidad electrónica, electronegatividad, dureza química, índice de electrofilicidad, poder electrodonador y poder electroceptor se determinaron mediante la teoría de funcionales de la densidad conceptual, utilizando las energías de catión, anión y en estado neutro de los seis inhibidores estudiados mediante las fórmulas descritas en aspectos teóricos.

1.1.4 Mecanismo de adsorción

El estudio Teórico del mecanismo de adsorción se realizó utilizando el sistema operativo Fedora Scientific y el código DFTB+23.1. Para lo cual primero se creó un clúster con 448 átomos de hierro, que tiene una estructura cristalina BCC, un índice de Miller (100), una celda unitaria de (8x8x7) y una altura de vacío de 50 Å; por medio de VESTA y DFTB+.

Se optimizó la energía de la superficie de hierro y cada uno de los inhibidores por separado, utilizando DFTB+23.1, parámetros mio y trans3d. Finalmente se analizó la energía de la

superficie con los inhibidores propuestos, dichos inhibidores se colocaron cerca de la superficie y en diferentes posiciones por medio del software DFTB+23.1 y los parámetros anteriormente mencionados.

Se calculó la energía de adsorción y la diferencia de densidad de carga, entre la superficie metálica y los inhibidores, por medio de las fórmulas mencionadas en aspectos teóricos, DFTB+ y VMD; finalmente se predijo el mecanismo de adsorción.

2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 Optimización de la geometría molecular

La optimización de las estructuras moleculares y frecuencias vibracionales es el paso fundamental para modelar una estructura química y con ello garantizar los puntos estacionarios mínimos globales.

Este cálculo se llevó a cabo con los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP, M06 y el conjunto base 6-31G(d,p) en fase gas y empleando agua como solvente. Como se observa en la **Tabla 4.1** de la primera optimización realizada.

Tabla 4.1 Cálculo de la energía Hartree con los diferentes funcionales.

<i>Inhibidor</i>	<i>B3LYP</i>		<i>CAM-B3LYP</i>		<i>M06</i>	
	<i>Fase gas</i>	<i>Solvente agua</i>	<i>Fase gas</i>	<i>Solvente agua</i>	<i>Fase gas</i>	<i>Solvente agua</i>
<i>F</i>	-919.4266	-919.4380	-918.9041	-918.9160	-918.7297	-918.7413
<i>G</i>	-994.6515	-994.6648	-994.1099	-994.1236	-993.9304	-993.9441
<i>H1.3</i>	-822.3144	-822.3258	-821.8560	-821.8676	-821.7001	-821.7116
<i>J</i>	-1264.9983	-1265.0111	-1264.2973	-1264.3105	-1264.0660	-1264.0788
<i>J1</i>	-1205.8322	-1205.8475	-1205.1537	-1205.1693	-1204.9303	-1204.9457
<i>J2</i>	-1284.4472	-1284.4605	-1283.7187	-1283.7322	-1283.4787	-1283.4919

Se realizó un análisis conformacional para garantizar que la energía obtenida sea la mínima, para lo cual se rotó los anillos aromáticos cada 90° del inhibidor F como se observa en la **Figura 4.1**. Se calculó la energía con los funcionales propuestos, como se aprecia en la **Tabla 4.2**.

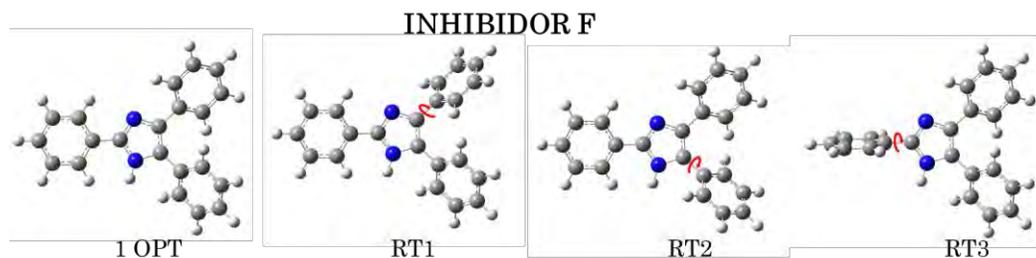


Figura 4.1 Rotación de anillos aromáticos del inhibidor F.

Tabla 4.2 Análisis conformacional de energía del inhibidor F con los diferentes funcionales.

<i>Análisis conformacional</i>	<i>Energía Hartree</i>		
	<i>B3LYP</i>	<i>CAM-B3LYP</i>	<i>M06</i>
<i>1 OPT</i>	-919.4380	-918.9160	-918.7413
<i>RT1</i>	-919.4334	-918.9160	-918.7360
<i>RT2</i>	-919.4380	-918.9160	-918.7413
<i>RT3</i>	-919.4380	-918.9160	-918.7413
<i>E min</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>

En el inhibidor F la optimización de las estructuras moleculares y frecuencias vibracionales se obtuvo a través de un análisis conformacional utilizando los funcionales de la densidad B3LYP, CAM-B3LYP y M06.

En la **Figura 4.2** se muestran las estructuras optimizadas del inhibidor de corrosión F en agua con los tres niveles de cálculos propuestos, la cual exhibe una geometría muy similar en longitudes de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros. La posición de las coordenadas XYZ del inhibidor F optimizada con los diferentes funcionales se encuentran ubicadas en **Anexo 1, Anexo 2 y Anexo 3**.

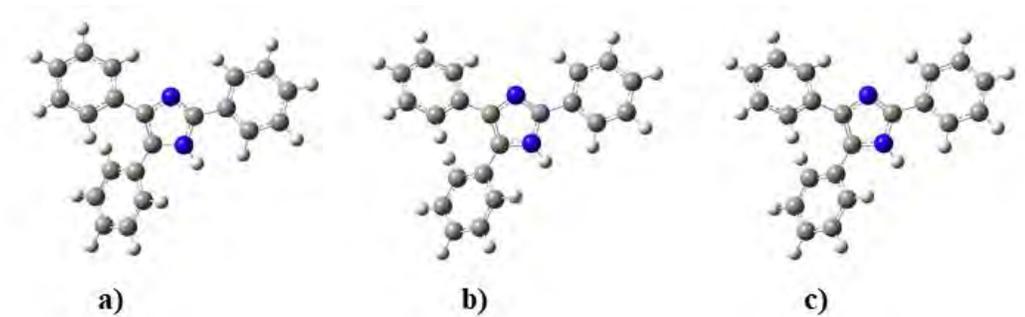


Figura 4.2 Estructura optimizada del inhibidor F a) B3LYP/6-31G(d,p) b)CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p).

El análisis conformacional del inhibidor G, es muy similar al del inhibidor F, puesto que se rotan los anillos aromáticos y el hidroxilo, a 90° como se observa en la **Figura 4.3** y se calcula la energía con los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y M06 como se muestra en la **Tabla 4.3**.

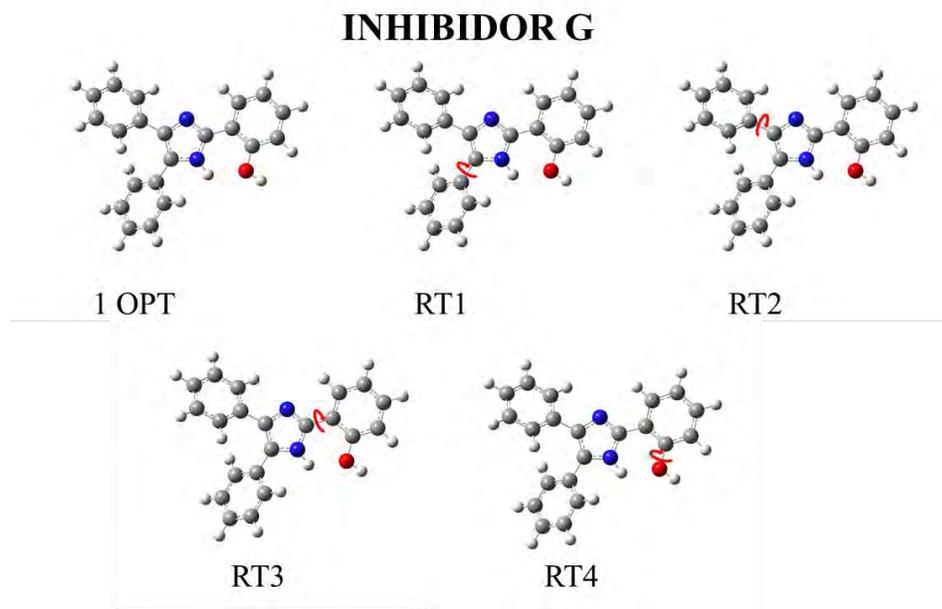


Figura 4.3 Rotación de anillos aromáticos y del hidroxilo del inhibidor F.

Tabla 4.3 Análisis conformacional de energía del inhibidor G con los diferentes funcionales.

<i>Análisis conformacional</i>	<i>Energía Hartree</i>		
	<i>B3LYP</i>	<i>CAM-B3LYP</i>	<i>M06</i>
<i>1 OPT</i>	-994.6648	-994.1236	-993.9441
<i>RT1</i>	-994.6648	-994.1236	-993.9441
<i>RT2</i>	-994.6603	-994.1192	-993.9441
<i>RT3</i>	-994.6648	-994.1236	-993.9441
<i>RT4</i>	-994.6648	-994.1236	-993.9441
<i>E min</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>

La optimización de las estructuras moleculares y frecuencias vibracionales en el inhibidor G se obtuvo en la primera optimización que se realizó, como se aprecia en el análisis conformacional realizado.

Las estructuras optimizadas de inhibidor G en agua se observan en la **Figura 4.4**, en la cual se visualiza la similitud que existe entre los tres funcionales. La posición de las coordenadas XYZ del inhibidor G optimizado con sus diferentes niveles de cálculo se encuentran en **Anexo 4, Anexo 5** y **Anexo 6**.

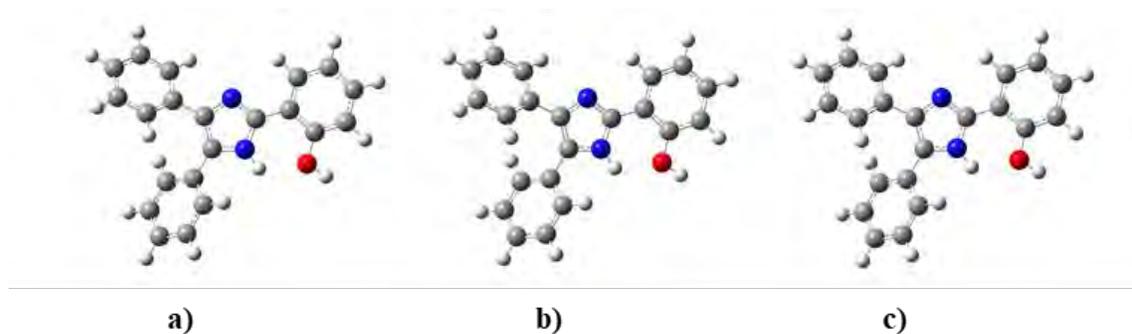


Figura 4.4 Estructura optimizada del inhibidor G a) B3LYP/6-31G(d,p) b)CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p).

También se realizó el análisis conformacional del Inhibidor H1.3, con el mismo procedimiento empleado con los inhibidores anteriores como se observa en la **Figura 4.5**. Se calculó la energía con los tres niveles de cálculo, la cual se registró en la **Tabla 4.4**. Se puede observar que la energía mínima se obtiene cuando se ejecuta la rotación RT3 a 90°, garantizando que este es mínimo global.

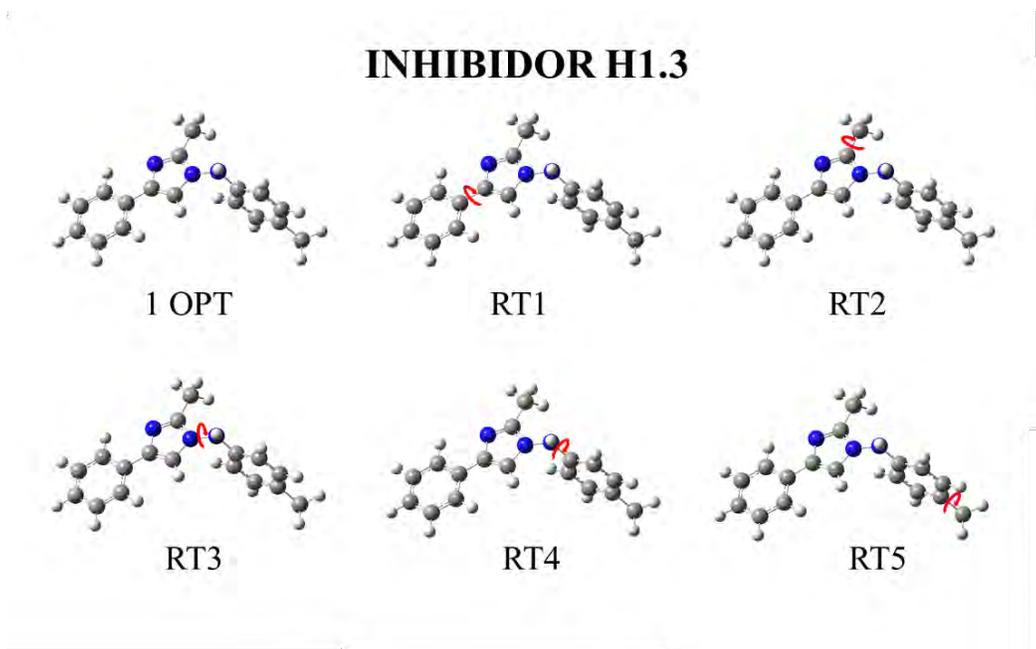


Figura 4.5 Rotación de anillos aromáticos y metilos del inhibidor H1.3.

Tabla 4.4 Análisis conformacional de energía del inhibidor H1.3 con los diferentes funcionales.

<i>Análisis conformacional</i>	<i>Energía Hartree</i>		
	<i>B3LYP</i>	<i>CAM-B3LYP</i>	<i>M06</i>
<i>1 OPT</i>	-822.3251	-821.8670	-821.7110
<i>RT1</i>	-822.3251	-821.8670	-821.7110
<i>RT2</i>	-822.3251	-821.8670	-821.7110
<i>RT3</i>	-822.3258	-821.8676	-821.7116
<i>RT4</i>	-822.3251	-821.8670	-821.7110
<i>RT5</i>	-822.3251	-821.8670	-821.7110
<i>E min</i>	<i>RT3</i>	<i>RT3</i>	<i>RT3</i>

En la **Figura 4.6** Estructura optimizada del inhibidor H1.3 a) B3LYP/6-31G(d,p) b) CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p) se visualiza las estructuras moleculares optimizadas del inhibidor H1.3 en agua con los diferentes niveles de cálculos estudiados. La posición de las coordenadas XYZ del inhibidor H1.3 se encuentran en **Anexo 7**, **Anexo 8** y **Anexo 9**.

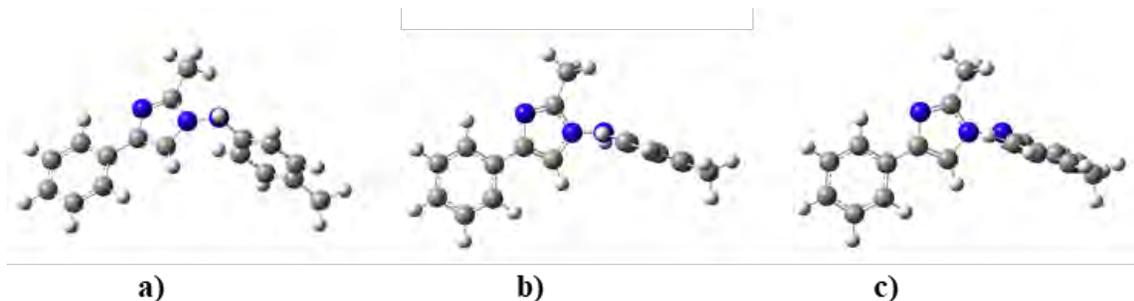


Figura 4.6 Estructura optimizada del inhibidor H1.3 a) B3LYP/6-31G(d,p) b) CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p).

Se realizó un análisis conformacional para garantizar que la energía obtenida sea la mínima, para lo cual se rotaron los anillos aromáticos y el metoxilo a 90° del inhibidor J como se observa en la **Figura 4.7** . Se calculó la energía con los funcionales, esto se aprecia en la **Tabla 4.5** .

INHIBIDOR J

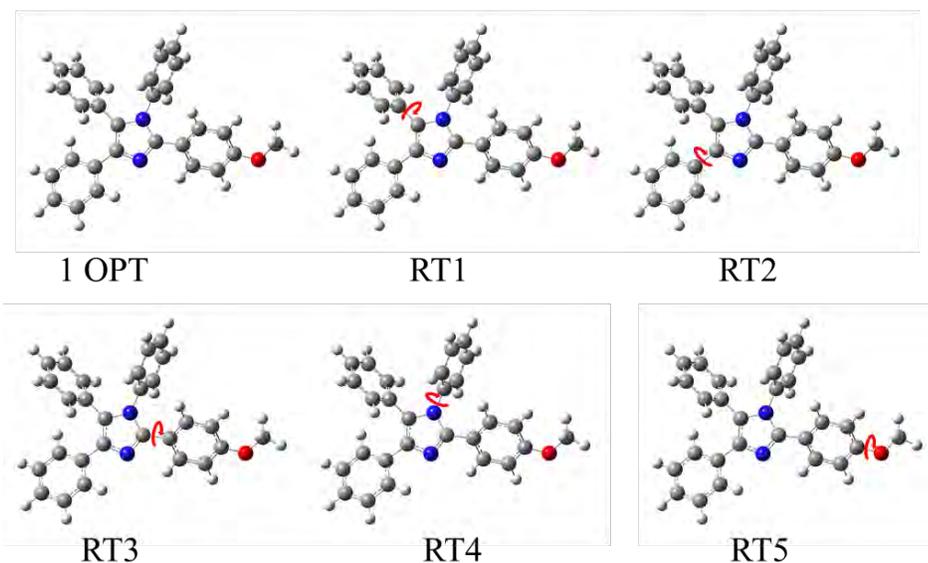


Figura 4.7 Rotación de anillos aromáticos y metoxilo del inhibidor J.

Tabla 4.5 Análisis conformacional de energía del inhibidor J con los diferentes funcionales.

<i>Análisis conformacional</i>	<i>Energía Hartree</i>		
	<i>B3LYP</i>	<i>CAM-B3LYP</i>	<i>M06</i>
<i>1 OPT</i>	-1265.0111	-1264.3105	-1264.0788
<i>RT1</i>	-1265.0111	-1264.3105	-1264.0788
<i>RT2</i>	-1265.0102	-1264.3095	-1264.0788
<i>RT3</i>	-1265.0101	-1264.3094	-1264.0770
<i>RT4</i>	-1265.0101	-1264.3094	-1264.0788
<i>RT5</i>	-1265.0111	-1264.3105	-1264.0788
<i>E min</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>

En el inhibidor J, la optimización de las estructuras moleculares y frecuencias vibracionales se obtuvieron en la primera optimización como se muestra en el análisis conformacional utilizando los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y M06.

En la **Figura 4.8** se muestran las estructuras optimizadas del inhibidor de corrosión J en agua con los tres niveles de cálculos propuestos, se observa una geometría muy similar. La posición de las coordenadas XYZ del inhibidor J optimizada con los diferentes funcionales se encuentran en **Anexo 10**, **Anexo 11** y **Anexo 12**.

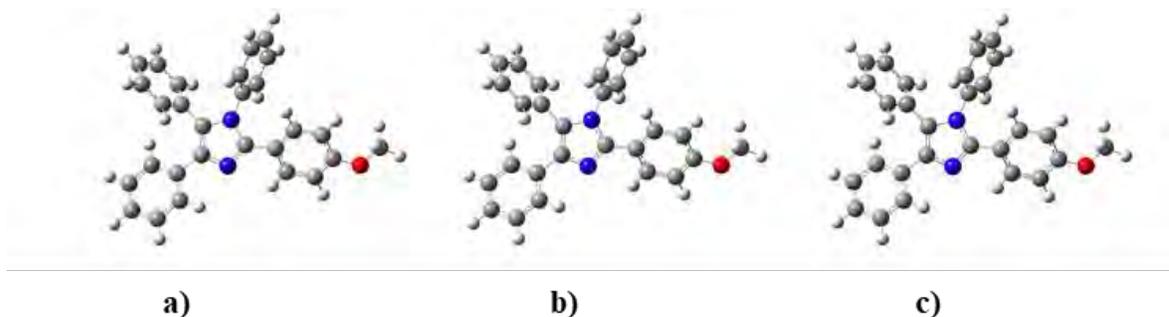


Figura 4.8 Estructura optimizada del inhibidor J a) B3LYP/6-31G(d,p) b)CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p).

El análisis conformacional del inhibidor J1, es similar al de los anteriores inhibidores estudiados, puesto que se rotan los anillos aromáticos y la amina a 90° como se observa en la **Figura 4.9**. Seguido se calculó la energía con los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y M06 como se muestra en la **Tabla 4.6**.

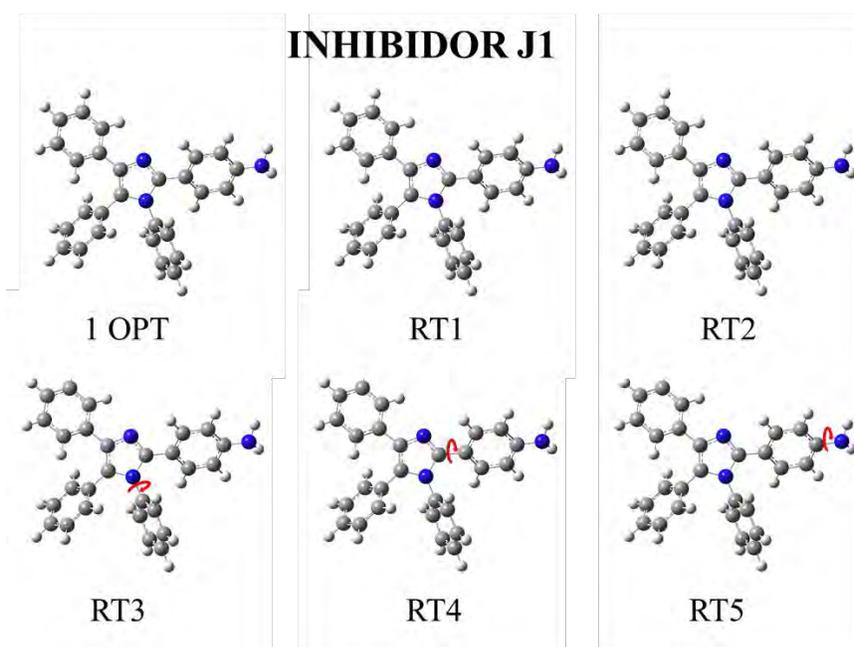


Figura 4.9 Rotación de anillos aromáticos y la amina del inhibidor J1.

Tabla 4.6 Análisis conformacional de energía del inhibidor J1 con los diferentes funcionales.

<i>Análisis conformacional</i>	<i>Energía Hartree</i>		
	<i>B3LYP</i>	<i>CAM-B3LYP</i>	<i>M06</i>
<i>1 OPT</i>	-1205.8475	-1205.1693	-1204.9457
<i>RT1</i>	-1205.8475	-1205.1682	-1204.9457
<i>RT2</i>	-1205.8475	-1205.1693	-1204.9457
<i>RT3</i>	-1205.8465	-1205.1682	-1204.9457
<i>RT4</i>	-1205.8465	-1205.1682	-1204.9438
<i>RT5</i>	-1205.8475	-1205.1693	-1204.9457
<i>E min</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>

La optimización de las estructuras moleculares y frecuencias vibracionales en el inhibidor J1 se obtuvo en la primera optimización que se realizó, como es evidente en el análisis conformacional realizado.

Las estructuras optimizadas de inhibidor J1 en agua se observan en la **Figura 4.10**, en donde se aprecia la similitud que existe entre los tres funcionales. La posición de las coordenadas XYZ del inhibidor J1 optimizado con sus diferentes niveles de cálculo se encuentran ubicadas en **Anexo 13**, **Anexo 14** y

Anexo 15.

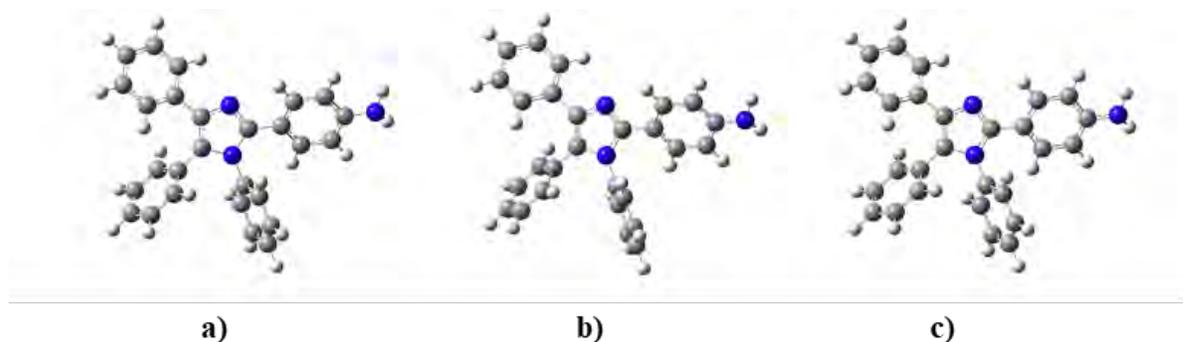


Figura 4.10 Estructura optimizada del inhibidor J1 a) B3LYP/6-31G(d,p) b) CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p).

También se obtuvo el análisis conformacional del Inhibidor J2, con el mismo procedimiento empleado en los inhibidores anteriores como se observa en la **Figura 4.11**, se calculó la

energía con los tres funcionales y conjunto base, la cual se registró en **Tabla 4.7**. Se aprecia que la energía mínima se obtiene en la primera optimización realizada.

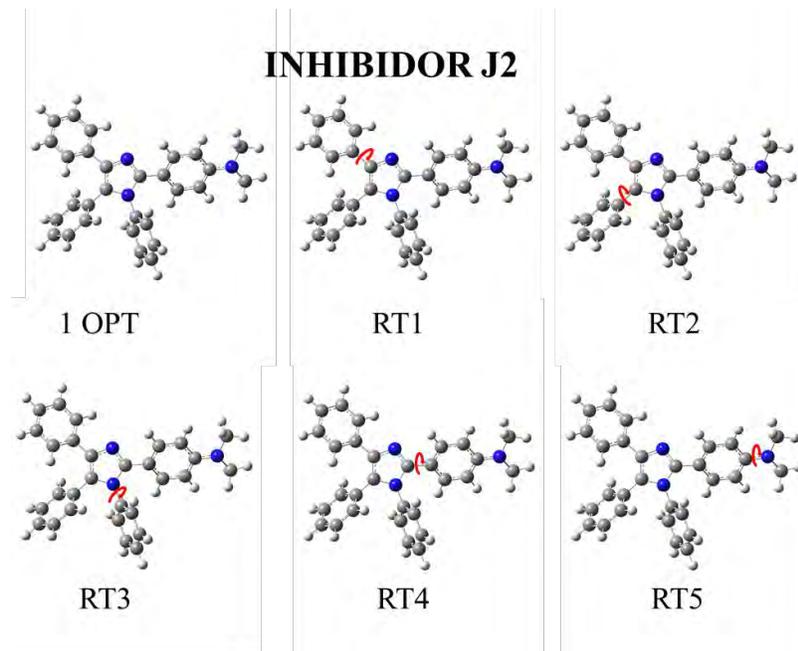


Figura 4.11 Rotación de anillos aromáticos y la amina del inhibidor J2.

Tabla 4.7 Análisis conformacional de energía del inhibidor J2 con los diferentes funcionales.

<i>Análisis conformacional</i>	<i>Energía Hartree</i>		
	<i>B3LYP</i>	<i>CAM-B3LYP</i>	<i>M06</i>
<i>1 OPT</i>	-1284.4605	-1283.7322	-1283.4919
<i>RT1</i>	-1284.4595	-1283.7312	-1283.4919
<i>RT2</i>	-1284.4605	-1283.7322	-1283.4918
<i>RT3</i>	-1284.4605	-1283.7312	-1283.4919
<i>RT4</i>	-1284.4595	-1283.7312	-1283.4902
<i>RT5</i>	-1284.4604	-1283.7322	-1283.4919
<i>E min</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>

En la **Figura 4.12** se visualizan las estructuras moleculares optimizadas del inhibidor J2 en agua con los diferentes niveles de cálculos estudiados. La posición de las coordenadas XYZ del inhibidor J2 se encuentran en **Anexo 16**, **Anexo 17** y **Anexo 18**.

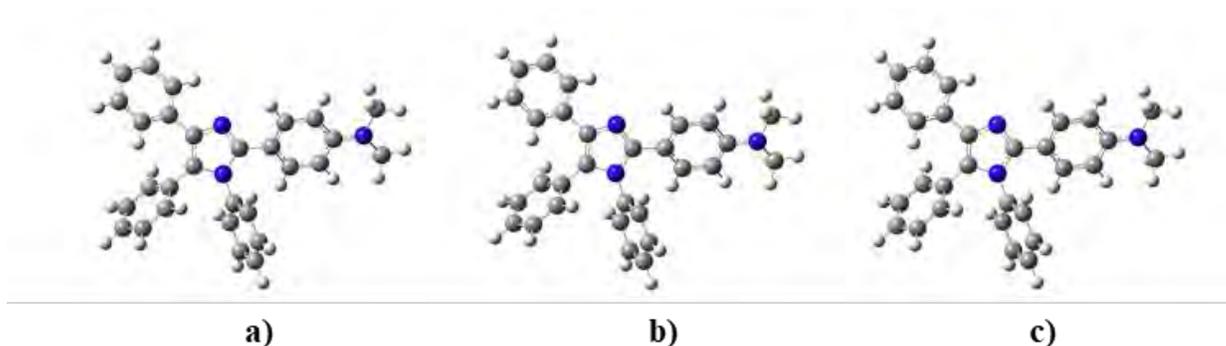


Figura 4.12 Estructura optimizada del inhibidor J2 a) B3LYP/6-31G(d,p) b)CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p).

El análisis conformacional es muy importante porque permite garantizar que la energía obtenida se encuentre en el punto mínimo global. Los inhibidores estudiados en su gran mayoría coinciden en que el mínimo global se encuentra en la primera optimización realizada. Sin embargo, esto no es siempre así, ya que en el caso del inhibidor H1.3 su mínimo global se encuentra al rotar la molécula. Lo anterior demuestra la importancia del análisis conformacional.

2.1.1 Similitud entre funcionales

Se realizó una comparación del inhibidor F experimental de sus longitudes de enlaces, ángulos de enlaces y ángulos diedros [50], con los calculados teóricamente, para una validación del modelo teórico. En la **Figura 4.13** se observa al inhibidor F con los átomos a analizar, y esta comparación, se muestra en las **Tabla 4.8** y en la **Tabla 4.9**.

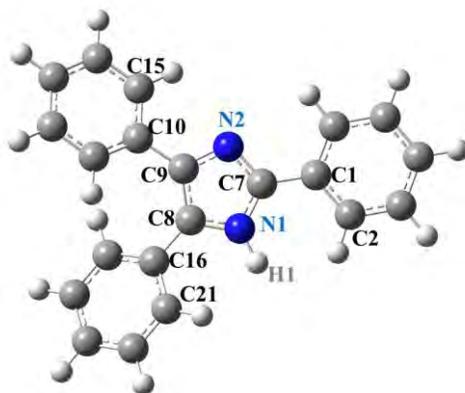


Figura 4.13 Átomos del inhibidor F.

Tabla 4.8 Valores teóricos y experimentales del inhibidor F.

Enlaces y ángulos	Teórico			Experimental
	B3LYP	CAM-B3LYP	M06	
N1-H1	1.0084	1.0073	1.0098	0.8600
C1-C7	1.4643	1.4655	1.4585	1.4620
C8-C16	1.4679	1.4681	1.4609	1.4780
C9-C10	1.4740	1.4731	1.4669	1.4740
C7-N1-H1	126.5211	126.6224	126.6868	126.4000
N2-C7-C1	125.4966	125.4089	125.4727	125.0000
N2-C9-C10	119.7452	119.8564	119.8809	119.1000
N1-C8-C16	120.3874	120.4049	120.4353	118.1000
C2-C1-C7-N1	-7.8636	-9.2742	-9.4996	20.7000
N2-C9-C10-C15	28.9248	28.9072	27.7116	38.3000
N1-C8-C16-C21	39.0010	40.7639	38.1976	25.0000

Tabla 4.9 Diferencia entre teórico y experimental del inhibidor F.

Enlaces y ángulos	Diferencia entre teórico y experimental		
	B3LYP	CAM-B3LYP	M06
N1-H1	0.1484	0.1473	0.1498
C1-C7	0.0023	0.0035	-0.0035
C8-C16	-0.0101	-0.0099	-0.0171
C9-C10	0.0000	-0.0009	-0.0071
C7-N1-H1	0.1211	0.2224	0.2868
N2-C7-C1	0.4966	0.4089	0.4727
N2-C9-C10	0.6452	0.7564	0.7809
N1-C8-C16	2.2874	2.3049	2.3353
C2-C1-C7-N1	-28.5636	-29.9742	-30.1996
N2-C9-C10-C15	-9.3752	-9.3928	-10.5884
N1-C8-C16-C21	14.0010	15.7639	13.1976

También por medio del programa BIOVIA Discovery Studio Visualizer se realizó la comparación con más detalle de todas las longitudes de enlaces, ángulos de enlaces y ángulos diedros del inhibidor F teórico respecto a los parámetros experimentales lo cual se visualiza en la **Figura 4.14** y en la **Tabla 4.10**.

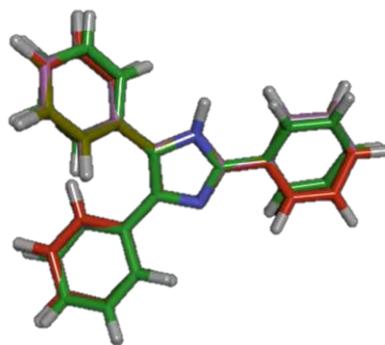


Figura 4.14 Superposición del inhibidor F con los diferentes funcionales.

Tabla 4.10 Similitud entre Teórico y Experimental.

	<i>Experimental</i>	<i>B3LYP</i>	<i>CAM-B3LYP</i>	<i>M06</i>
<i>Experimental</i>	1.0000	0.9770	0.9770	0.9770
<i>B3LYP</i>	0.9770	1.0000	0.9999	0.9999
<i>CAM-B3LYP</i>	0.9770	0.9999	1.0000	0.9999
<i>M06</i>	0.9770	0.9999	0.9999	1.0000

Con la ayuda de la **Tabla 4.9** y **Tabla 4.10** se observa que existe una gran similitud entre las longitudes de enlace, ángulos de enlaces y ángulos diedros teóricos y experimentales del inhibidor F. Con tales resultados se puede concluir que cualquier funcional se puede utilizar para obtener espectros de IR, niveles de energía y orbitales moleculares de frontera, parámetros de reactividad química, dado que arrojan buenas aproximaciones.

De igual manera se analizó la similitud entre funcionales con todos los inhibidores estudiados por medio del programa BIOVIA Discovery Studio Visualizer como se observa en la **Tabla 4.11**.

De acuerdo con la **Tabla 4.11** se observan los mismos resultados en todos los inhibidores estudiados por lo cual solo se muestra una tabla en este escrito.

Tabla 4.11 Similitud entre funcionales de los inhibidores estudiados.

	B3LYP	CAM-B3LYP	M06
B3LYP	1.0000	0.9999	0.9999
CAM-B3LYP	0.9999	1.0000	0.9999
M06	0.9999	0.9999	1.0000

Al estudiar la **Tabla 4.11** se concluye que existe una gran similitud entre los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y M06. Sin embargo, al analizar además la definición de cada funcional, el funcional M06 esta parametrizado para metales de transición y no metales, sus principales aplicaciones son para termoquímica de grupos principales, estados excitados y elementos de transición [27]. Además, con base en lo encontrado en la literatura y la decisión del investigador, se optó por trabajar con el funcional M06 debido a que nos da mejores aproximaciones en esta investigación.

2.2 Espectro infrarrojo teórico

El espectro de infrarrojo teórico obtenido con el funcional M06 y el conjunto base 6-31G(d,p) del inhibidor de corrosión F se observa en la **Figura 4.15**. En el espectro teórico se observan las siguientes señales vibracionales más representativas : N–H cuya banda o número de onda es de 3658 cm^{-1} y tiene un tipo de vibración de estiramiento, C–H con una banda de 3180 cm^{-1} el cual tiene una vibración estiramiento, C=C con una banda a 1680 cm^{-1} y una vibración de estiramiento, C=N con una banda 1521 cm^{-1} y tiene una vibración de estiramiento, C–N con una banda de 1243 cm^{-1} y una vibración de flexión, C–H con dos bandas a 780 cm^{-1} y a 706 cm^{-1} y tienen vibraciones fuera del plano y N–H con una banda a 531 cm^{-1} la cual tiene una vibración fuera del plano.

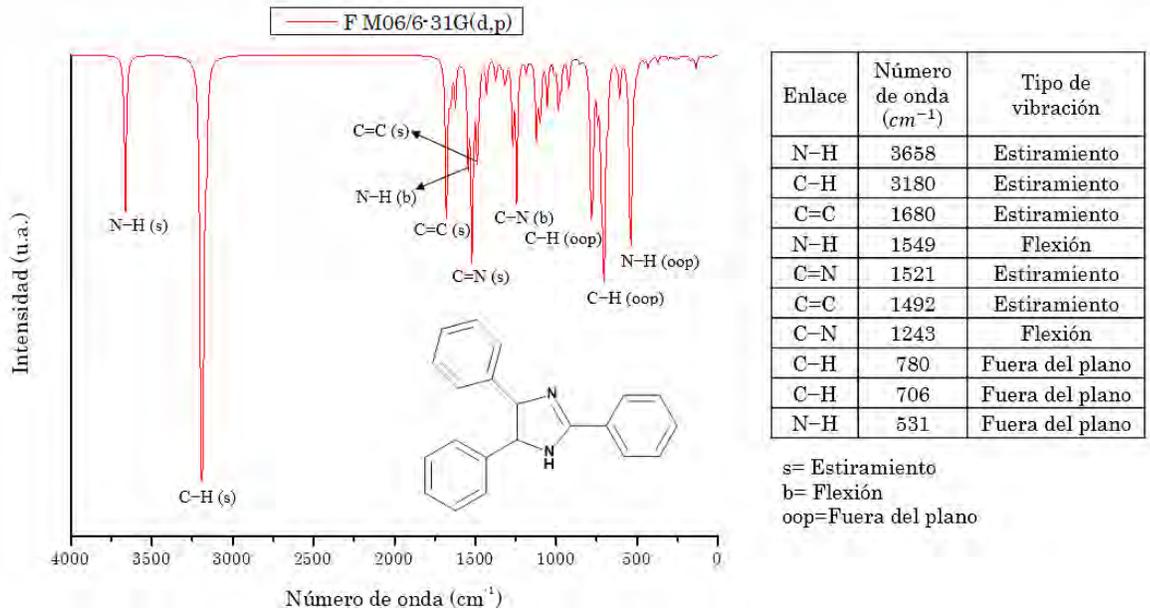


Figura 4.15 Espectro infrarrojo teórico del inhibidor F.

El espectro infrarrojo teórico del inhibidor G se aprecia en la **Figura 4.16** los picos más representativos los cuales son: O-H cuyo número de onda es de 3894 cm^{-1} , N-H con una banda a 3652 cm^{-1} , C-H tiene una banda a 3189 cm^{-1} , C=C con una banda a 1674 cm^{-1} , C=N con una banda 1523 cm^{-1} , las anteriores bandas mencionadas tienen un tipo de vibración de estiramiento. El enlace C-N tiene una banda 1324 cm^{-1} y tiene una vibración de flexión, N-H con una banda de 1280 cm^{-1} tiene una vibración de flexión, C-H con una banda de 781 cm^{-1} tiene una vibración fuera del plano, N-H con una banda 625 cm^{-1} tiene una vibración fuera del plano y O-H con una banda 344 cm^{-1} tiene una vibración fuera del plano.

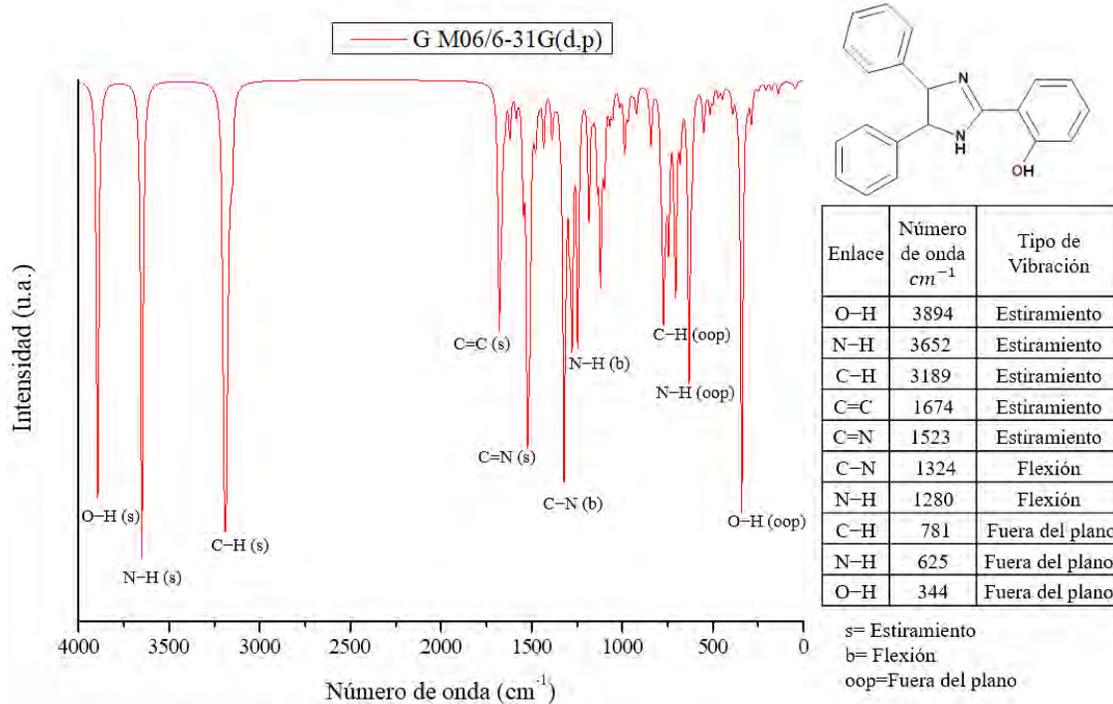


Figura 4.16 Espectro infrarrojo teórico del inhibidor G.

En la **Figura 4.17** se analiza el espectro infrarrojo teórico del inhibidor H1.3, el cual tiene sus picos más representativos: N-H el cual tiene una banda a 3577 cm^{-1} , C-H tiene dos bandas una a 3177 cm^{-1} y 3027 cm^{-1} , C=C tiene una banda a 1698 cm^{-1} ; las anteriores bandas mencionados tiene un tipo de vibración de estiramiento. El enlace C-H tiene una banda a 1554 cm^{-1} con una vibración de flexión, C-N con una banda a 1273 cm^{-1} y con una vibración de estiramiento, C-N con una banda a 1200 cm^{-1} y un tipo de vibración de flexión, C-H con una banda a 718 cm^{-1} y una vibración fuera del plano, N-H tiene dos bandas una a 581 cm^{-1} y a 481 cm^{-1} ambas con un tipo de vibración fuera del plano.

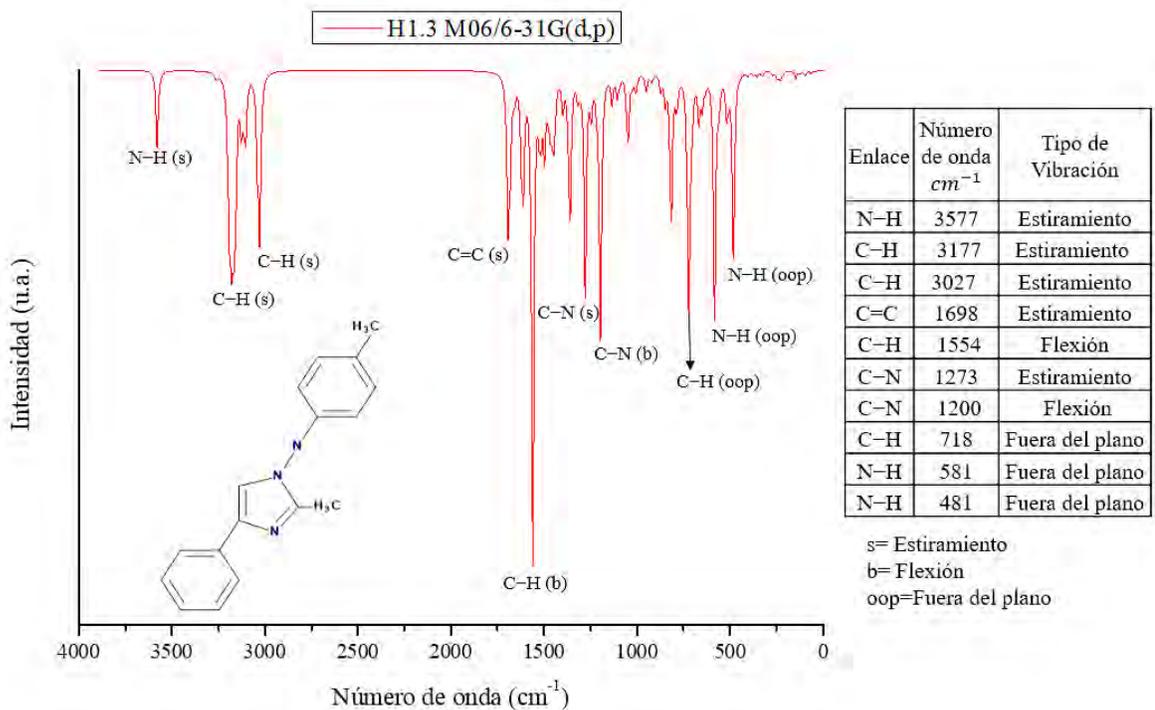


Figura 4.17 Espectro infrarrojo teórico del inhibidor H1.3.

El espectro infrarrojo teórico del inhibidor J se visualiza en la **Figura 4.18**, en donde los picos más representativos son: C-H con dos bandas una a 3183 cm^{-1} y a 2990 cm^{-1} , C=C con una banda a 1680 cm^{-1} ; los anteriores enlaces mencionados tienen un tipo de vibración de estiramiento. El enlace C=N tiene una banda a 1536 cm^{-1} , C-N tiene una banda a 1367 cm^{-1} , C-O tiene una banda a 1310 cm^{-1} , CH₃ con una banda a 1192 cm^{-1} ; estos enlaces tienen un tipo de vibración de flexión. El enlace CH₃ también tiene una banda a 1111 cm^{-1} y una vibración de estiramiento y el enlace C-H tiene una banda a 700 cm^{-1} y una vibración fuera del plano.

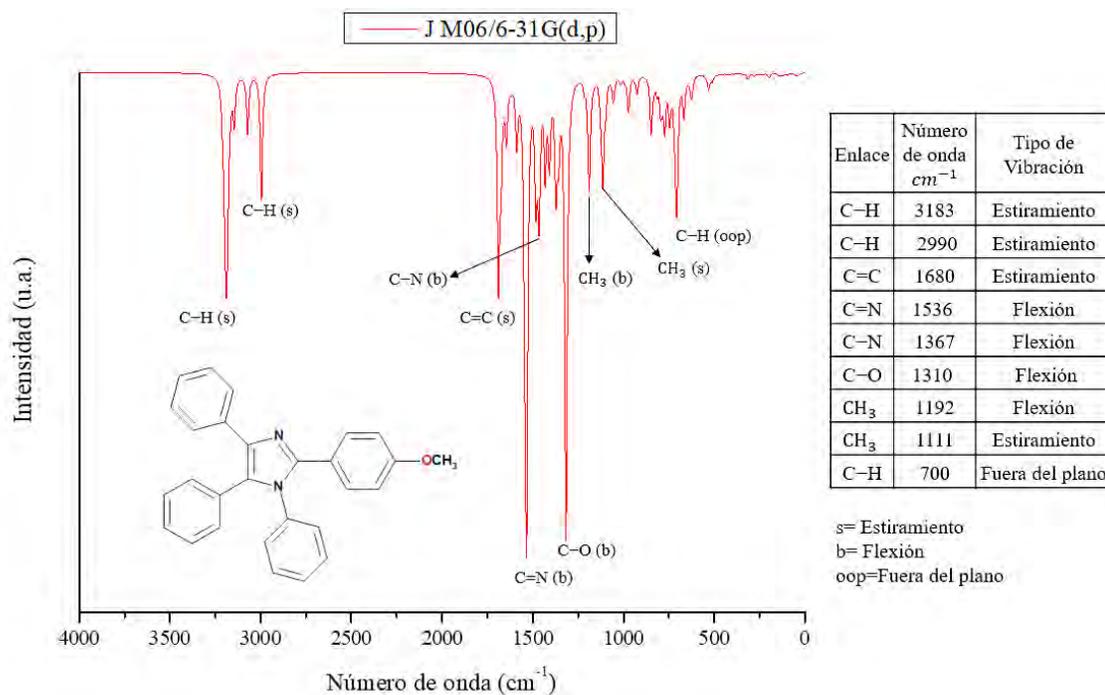


Figura 4.18 Espectro infrarrojo teórico del inhibidor J.

En la **Figura 4.19** se estudia el espectro de infrarrojo teórico del inhibidor de corrosión J1 en donde los picos más representativos son: N-H el cual tiene dos bandas una a 3720 cm^{-1} y a 3601 cm^{-1} , C-H con una banda a 3189 cm^{-1} , C=C con una banda a 1695 cm^{-1} ; los anteriores enlaces tienen una vibración de estiramiento. El enlace de N-H tiene una banda a 1642 cm^{-1} y una vibración de flexión, C=N con una banda a 1536 cm^{-1} y una vibración de flexión, C-N tiene una banda a 1430 cm^{-1} y un tipo de vibración de estiramiento. El enlace C-H tiene un tipo de vibración de flexión y fuera del plano, en las bandas 1187 cm^{-1} y en 700 cm^{-1} , respectivamente. El enlace N-H tiene una banda a 506 cm^{-1} y una vibración fuera del plano.

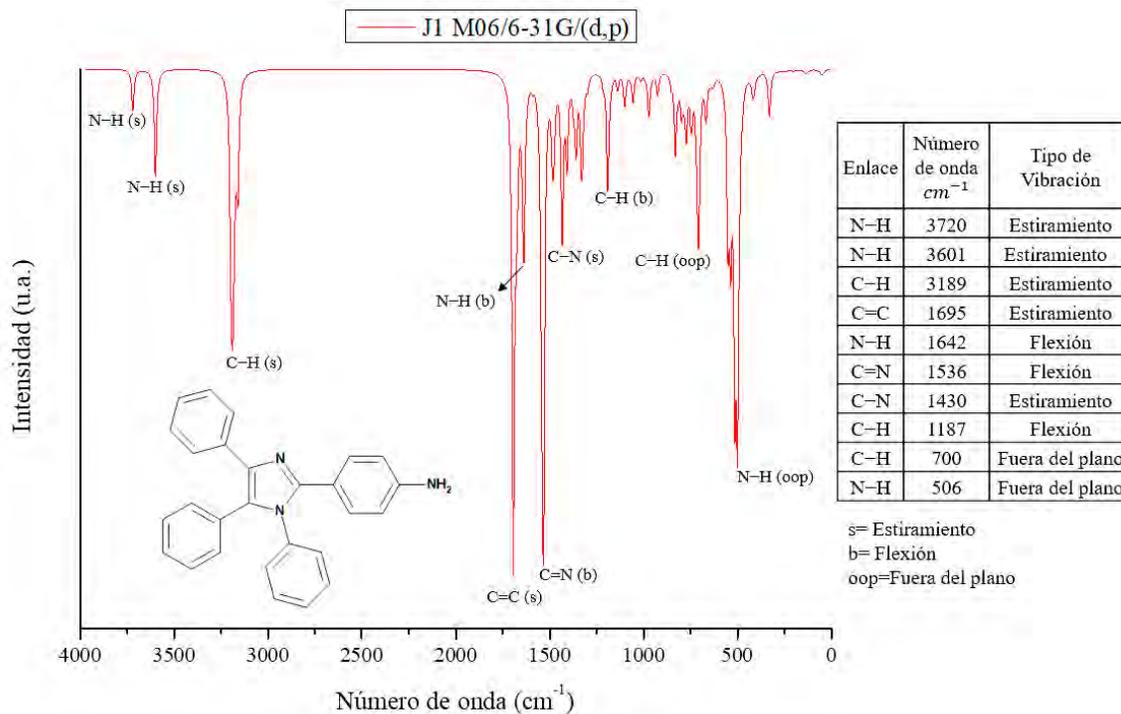


Figura 4.19 Espectro infrarrojo teórico del inhibidor J1.

El espectro infrarrojo teórico del inhibidor J2 se registra en la **Figura 4.20**, este tiene varios picos representativos entre los cuales podemos mencionar a: C-H con dos bandas una a 3189 cm^{-1} y a 2990 cm^{-1} , C=C con una banda a 1691 cm^{-1} , C=N con una banda a 1529 cm^{-1} ; los enlaces anteriormente mencionados tienen un tipo de vibración de estiramiento. El enlace CH_3 tiene una banda 1436 cm^{-1} y una vibración de flexión, C-N tiene una banda a 1392 cm^{-1} y una vibración de estiramiento. El enlace de C-H tienen dos bandas una a 1212 cm^{-1} y a 706 cm^{-1} , tienen una vibración de flexión y fuera del plano respectivamente.

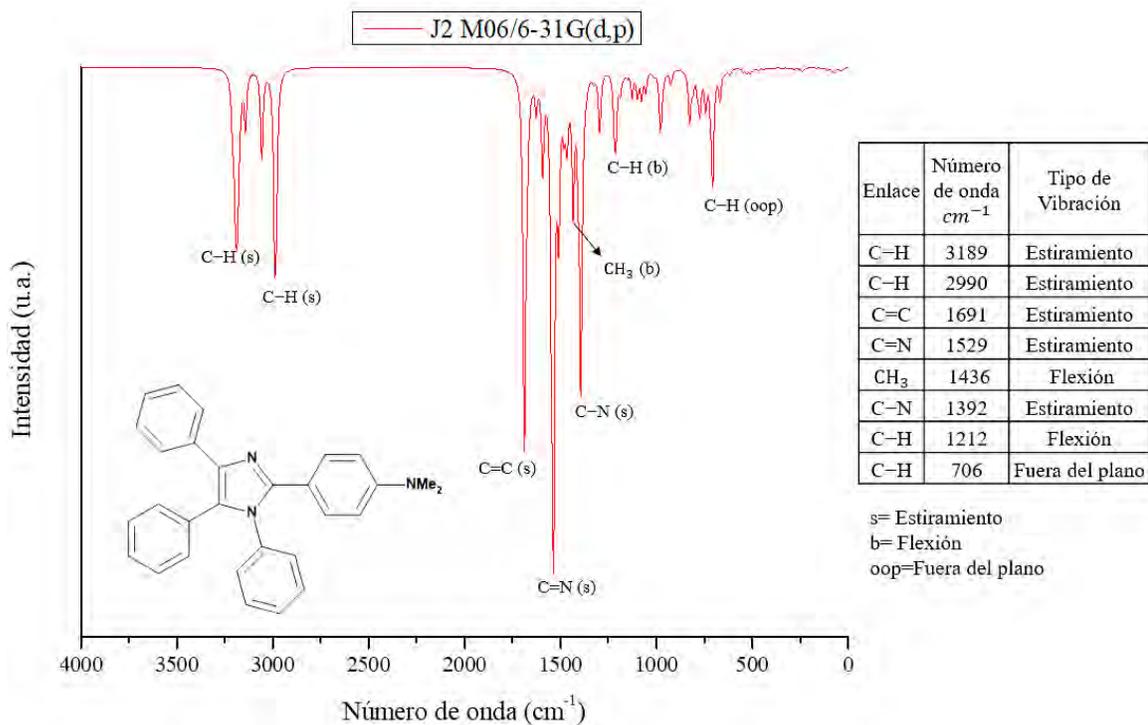


Figura 4.20 Espectro de infrarrojo teórico del inhibidor J2.

Los espectros infrarrojos teóricos de los inhibidores de corrosión F, G, H1.3, J, J1 y J2 se obtuvieron por medio del programa SWizard tuvieron grandes coincidencias con los reportados en la literatura y se corroboró dicha información por medio de la observación de las vibraciones que tiene las moléculas en el programa Gaussview 6.

2.3 Niveles de energía y densidad electrónica de los orbitales moleculares

Se calculó la energía de los orbitales moleculares de frontera HOMO (orbital molecular más alto ocupado) y LUMO (orbital molecular más bajo desocupado) y la variación de energía (ΔE), la cual se muestra en la siguiente ecuación [15].

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (26)$$

Si se obtienen valores altos de energía HOMO significa que la molécula tiene un carácter donador de electrones al orbital “d” desocupado de la superficie metálica y al obtener valores bajo de energía LUMO esto infiere que la molécula acepta fácilmente electrones de la superficie metálica; además, valores bajos de ΔE exponen potencialmente una mayor eficiencia como inhibidor de corrosión [51].

Como se mencionó en resultados anteriores el funcional M06 es el más acorde a la investigación debido a su porcentaje de intercambio de Hartree-Fock y a que esta parametrizado para metales de transición y no metales. [27].

En la **Figura 4.21** se observan los valores de HOMO, LUMO y ΔE de los inhibidores estudiados en fase gas agua, con el nivel de cálculo M06/6-31G(d,p). En esta se puede visualizar que las energías HOMO y LUMO, no muestran variaciones significativas en el comportamiento, independientemente de la fase en que se calculó.

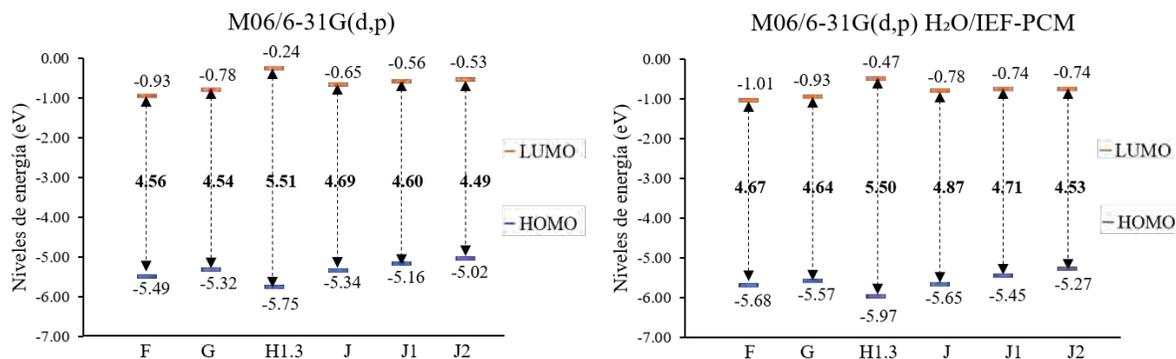


Figura 4.21 Niveles de energía de los inhibidores con el nivel de teoría M06/6-31G(d,p) en fase gas y agua.

En la **Figura 4.21**, ilustra que los inhibidores que tienen un mayor carácter donador de electrones son los que tienen un alto valor de E_{HOMO} que corresponden a los inhibidores J2, J1, G, J, F y H1.3 respectivamente. También se contempla que los inhibidores que tienen un carácter aceptor de electrones son los que tienen un bajo valor de E_{LUMO} y estos son los inhibidores: F, G, J, J1, J2 y H1.3 en el orden dado. Por último, menores valores de ΔE indica una mayor eficiencia los cuales corresponden a los inhibidores de corrosión J2, G, F, J1, J y H1.3 correspondientemente.

La densidad electrónica de los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO tiene una gran importancia, puesto que permite localizar las zonas donadoras yceptoras de electrones (nucleofílica y electrofílica, respectivamente. Esto es sumamente importante para determinar la viabilidad con que se llevara a cabo la inhibición [33].

En la **Figura 4.22** se observa la densidad electrónica de los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO obtenidos con el nivel de cálculo M06/6-31G(d,p) en fase gas y en agua. Puede apreciarse que existe una gran similitud entre las energías de los orbitales, por lo cual, para el análisis, se tomó en cuenta la densidad electrónica considerando agua como solvente.

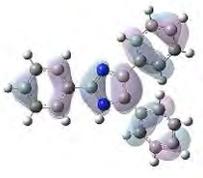
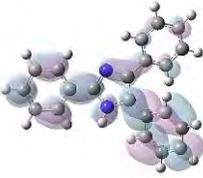
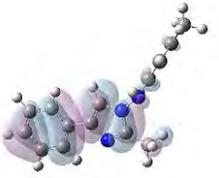
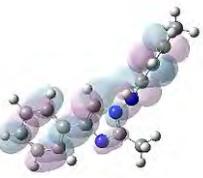
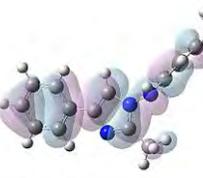
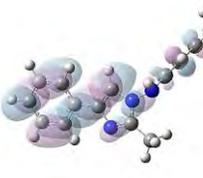
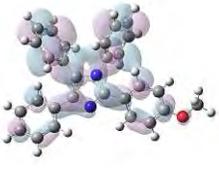
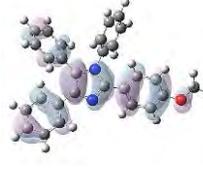
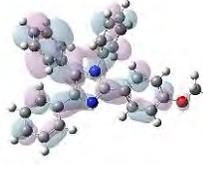
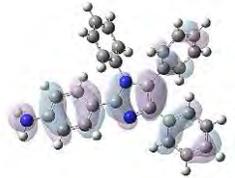
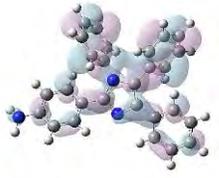
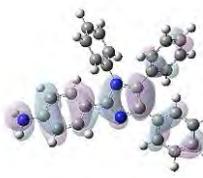
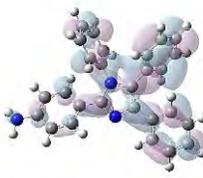
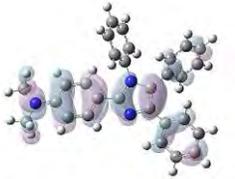
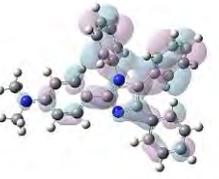
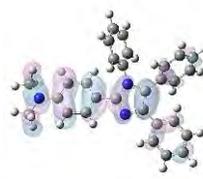
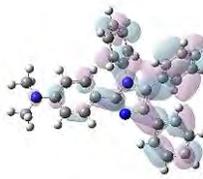
	<i>M06/6-31G(d,p) fase gas</i>		<i>M06/6-31G(d,p) solvente agua</i>	
	<i>HOMO</i>	<i>LUMO</i>	<i>HOMO</i>	<i>LUMO</i>
<i>F</i>				
<i>G</i>				
<i>H1.3</i>				
<i>J</i>				
<i>J1</i>				
<i>J2</i>				

Figura 4.22 Orbitales moleculares de frontera de los inhibidores con el nivel de teoría M06/6-31G(d,p).

En el inhibidor F los orbitales HOMO y LUMO muestran una distribución uniforme de densidad electrónica la cual en el HOMO se posiciona principalmente en el imidazol mientras que en el LUMO sobre los anillos aromáticos. Lo anterior sugiere que existirá una transferencia de electrones desde la molécula hacia la superficie de Hierro y viceversa [16].

En el inhibidor G se aprecia que el orbital HOMO tiene una distribución uniforme de densidad electrónica sobre el imidazol, los anillos aromáticos y el grupo fenol, lo cual indica las zonas donadoras de electrones. Mientras tanto, la densidad electrónica LUMO se observa en toda la molécula excepto en el OH. La zona de mayor densidad electrónica en el orbital molecular HOMO se encuentra en la molécula de imidazol mientras que en el orbital molecular LUMO se encuentra en los anillos aromáticos.

En el inhibidor H1.3 se observa que la densidad electrónica HOMO es uniforme a lo largo de la molécula mientras que en el LUMO se encuentra en toda la molécula exceptuando los dos metilos. La región de más densidad de electrones del orbital molecular HOMO está en el imidazol, por otro lado, en el orbital molecular LUMO dicha región se posiciona en los anillos aromáticos.

En el inhibidor J se puede ver que la densidad electrónica del orbital molecular HOMO está en las moléculas de imidazol, dos anillos aromáticos y en el fenol; mayoritariamente distribuida cerca de los heteroátomos de nitrógeno y oxígeno y los anillos aromáticos. Esto indica que estos son los sitios reactivos dónde ocurrirá la interacción entre el inhibidor y la superficie del acero [49]. En cuanto a la densidad electrónica del orbital molecular LUMO, esta se distribuyó en casi toda la molécula lo cual indica que la molécula es aceptora de electrones.

En el inhibidor J1 la densidad electrónica del orbital molecular HOMO se puede observar alrededor de toda la molécula exceptuando un fenilo; sin embargo, toda la molécula es capaz de aceptar electrones de la superficie lo cual se puede inferir debido a la posición de la densidad electrónica del orbital molecular LUMO. La zona más densa en el orbital molecular HOMO se encuentra en la molécula de imidazol y la zona más densa en el orbital molecular LUMO se encuentra en los anillos aromáticos.

En el inhibidor J2 la densidad electrónica del orbital molecular HOMO se percibe a lo largo de toda la molécula a excepción de un anillo de benceno lo cual nos indica que esa parte no dona electrones a la superficie en cambio su orbital molecular LUMO se encuentra en toda la molécula es decir acepta electrones de la superficie, salvo los metilos. Así como la zona de mayor densidad en el orbital molecular HOMO está en el imidazol y en el orbital molecular LUMO la zona más densa está en los anillos aromáticos.

Mediante el estudio de los orbitales moleculares de frontera se ha descubierto que la adsorción de los inhibidores y la superficie del metal puede ocurrir sobre la base de interacciones donante-aceptor entre los pares de electrones solitarios en los heteroátomos junto con los electrones π del compuesto heterocíclico y el orbital d vacante de los átomos de la superficie del metal.

El mejor inhibidor de corrosión mediante los orbitales moleculares de frontera son todas las moléculas aquí estudiadas.

2.4 Parámetros de reactividad química

Una de las principales formas de analizar la eficiencia que tiene un inhibidor de corrosión es a través de los parámetros de reactividad química, tales como: afinidad electrónica (A), potencial de ionización (I), electronegatividad (χ), dureza química (η), índice de electrofilicidad (ω), poder electrodonador (ω^-) y poder electroaceptor (ω^+).

Los valores de las energías de catión, anión y en estado neutro para los inhibidores se calcularon empleando agua como solvente con el nivel de cálculo M06/6-31G(d,p). Esto se aprecia en la **Tabla 4.12**.

Tabla 4.12 Energías en estado neutro, anión y catión en Hartrees de los inhibidores de corrosión.

<i>M06/6-31G(d,p)</i>			
<i>Inhibidor</i>	<i>E Neutro</i>	<i>E Anión</i>	<i>E Catión</i>
F	-918.7413	-918.7893	-918.5440
G	-993.9441	-993.9888	-993.7505
H1.3	-821.7116	-821.7401	-821.5024
J	-1264.0788	-1264.1186	-1263.8821
J1	-1204.9457	-1204.9843	-1204.7555
J2	-1283.4919	-1283.5302	-1283.3079

Los parámetros de reactividad química se evaluaron a partir de los valores de la **Tabla 4.12** y las fórmulas descritas en aspectos teóricos; estos se registran en la **Tabla 4.13**.

Tabla 4.13 Parámetros de reactividad química de los inhibidores de corrosión.

<i>Parámetros de Reactividad (eV)</i>	<i>Inhibidor</i>					
	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H1.3</i>	<i>J</i>	<i>J1</i>	<i>J2</i>
<i>A</i>	1.31	1.22	0.78	1.08	1.05	1.04
<i>I</i>	5.37	5.27	5.69	5.35	5.18	5.00
χ	3.34	3.24	3.23	3.22	3.11	3.02
η	4.06	4.05	4.92	4.27	4.12	3.96
ω	1.37	1.30	1.06	1.21	1.17	1.16
ω^-	4.67	4.47	4.05	4.30	4.16	4.07
ω^+	1.33	1.23	0.82	1.08	1.05	1.05

Los resultados del estudio de reactividad química de los inhibidores de corrosión en agua se muestran en la **Figura 4.23** a la **Figura 4.29**.

De acuerdo con los resultados de afinidad electrónica (**Figura 4.23**), los inhibidores que aceptan mejor a los electrones para formar aniones en orden descendente son: el inhibidor F, G, J, J1, J2 y el inhibidor H1.3. Esto se visualizan en la línea de color azul.

El inhibidor F posee dos heteroátomos de nitrógeno en la molécula del imidazol. A continuación, el inhibidor G tiene un hidroxilo añadido a un anillo aromático. El inhibidor J en un anillo aromático de benceno presenta un sustituyente de metoxilo, mientras que en el inhibidor J1 contiene una amina como sustituyente, y el inhibidor J2 tiene un sustituyente una dimetilamina. Y finalmente el inhibidor H1.3 cuenta con un heteroátomo de nitrógeno adicional al de la molécula de imidazol.

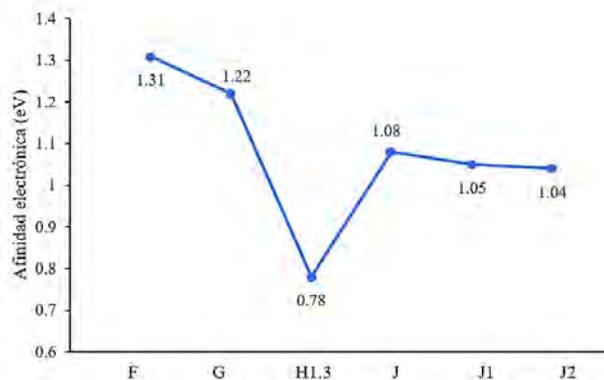


Figura 4.23 Afinidad electrónica de los inhibidores de corrosión.

Ahora bien, en la **Figura 4.24** se presentan en la línea de color naranja los resultados del potencial de ionización de para los inhibidores. Se puede apreciar que la dificultad para donar electrones decrece en el orden: H1.3, F, J, G, J1 y J2.

El inhibidor H1.3 posee tres heteroátomos de nitrógeno, el inhibidor F contiene solo dos heteroátomos en su molécula de imidazol, el inhibidor J exhibe un sustituyente de metoxilo en un anillo de benceno, mientras que el inhibidor G presenta un grupo hidroxilo en su composición, el inhibidor J1 contiene un amina como sustituyentes en un anillo de benceno a diferencia del inhibidor J2 que tiene una dimetilamina como sustituyente.

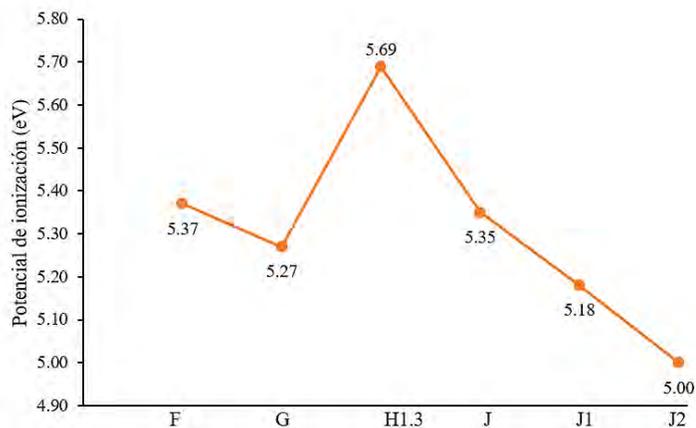


Figura 4.24 Potencial de ionización de los inhibidores de corrosión.

Los inhibidores que tienen una mayor electronegatividad, son el inhibidor F, G, H1.3, J, J1 y J2 respectivamente. Esto se evidencia en la línea de color verde en la **Figura 4.25**.

El inhibidor F tiene dos heteroátomos de nitrógeno en la molécula del imidazol. Posteriormente, el inhibidor G contiene un hidroxilo como sustituyente en su estructura. El inhibidor H1.3 cuenta con un heteroátomo de nitrógeno adicional al de la molécula de imidazol. El inhibidor J presenta un sustituyente de metoxilo en un anillo de benceno, mientras que en el inhibidor J1 contiene una amina como sustituyente, en cambio, el inhibidor J2 tiene una dimetilamina como sustituyente.

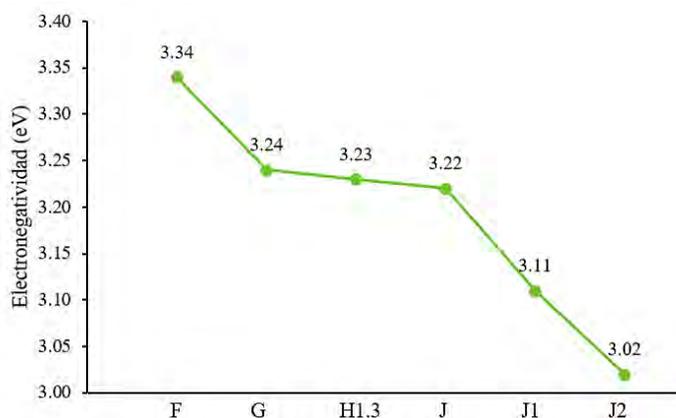


Figura 4.25 Electronegatividad de los inhibidores de corrosión.

La dureza química es una propiedad muy importante de analizar para los inhibidores, en vista de que es posible relacionarla con la eficiencia de inhibición de la corrosión dado que existe una fuerte interacción entre la molécula y la superficie metálica. En este contexto, se infiere que aquellas moléculas que tienen menor dureza son las más eficientes como inhibidores de corrosión. De acuerdo con la línea de color rojo de la **Figura 4.26**, la dureza química aumenta en el orden: inhibidor J2, G, F, J1, J y H1.3.

El inhibidor con menor dureza es el inhibidor J2, que exhibe un sustituyente de dimetilamina en un anillo de benceno. El inhibidor G presenta un grupo hidroxilo en su estructura química, el inhibidor F contiene una molécula de imidazol con dos heteroátomos de nitrógeno. El inhibidor J1 contiene una amina como sustituyentes en un anillo de benceno, a diferencia del inhibidor H1.3 que cuenta con tres heteroátomos en su composición estructural.

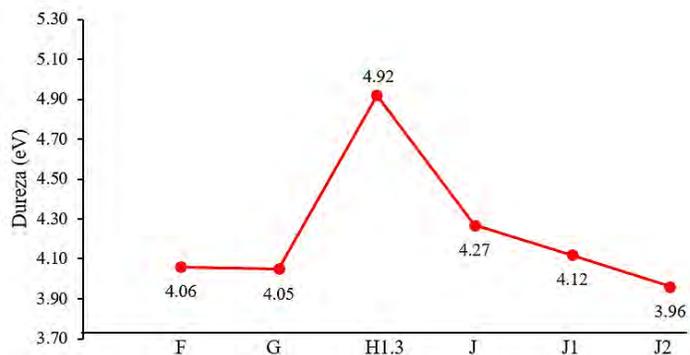


Figura 4.26 Dureza química de los inhibidores de corrosión.

En la **Figura 4.27** se observan en la línea de color morada los resultados del índice de electrofilicidad de los inhibidores. Los inhibidores con mayor variación de energía cuando se encuentran en un entorno saturado de electrones son el inhibidor F, G, J, J1, J2 y H1.3, según corresponde.

El inhibidor F posee dos heteroátomos de nitrógeno en la molécula del imidazol. El inhibidor G presenta un hidroxilo como sustituyente en un anillo aromático. El inhibidor J en un benceno presenta un sustituyente de metoxilo, mientras que en el inhibidor J1 contiene una amina como sustituyente, y el inhibidor J2 tiene un sustituyente una dimetilamina. Y finalmente el inhibidor H1.3 cuenta con un heteroátomo de nitrógeno adicional al del imidazol.

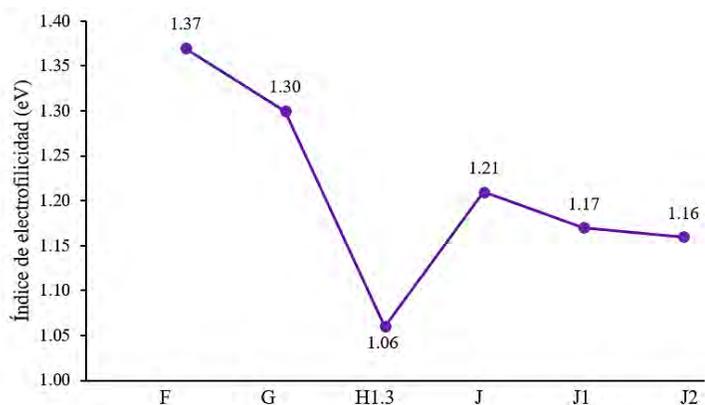


Figura 4.27 Índice de electrofilicidad de los inhibidores de corrosión.

El poder electrodonador es otro parámetro de reactividad química de interés. Los resultados de este parámetro se ilustran en la línea de color negro de la **Figura 4.28**. En dicha figura se puede observar que el poder electrodonador, es decir, la capacidad de la molécula de donar electrones disminuye en el orden: el inhibidor H1.3, J2, J1, J, G y F, respectivamente.

El inhibidor H1.3 posee tres heteroátomos de nitrógeno. El inhibidor J2 tiene una dimetilamina como sustituyente en un anillo de benceno, en cambio el inhibidor J1 contiene una amina como sustituyente y el inhibidor J tiene un sustituyente de metoxilo. El inhibidor G incluye un grupo hidroxilo en su composición estructural y el inhibidor F contiene dos heteroátomos en su molécula de imidazol.

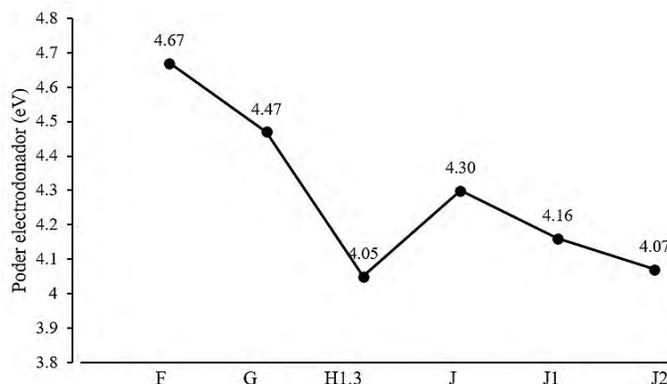


Figura 4.28 Poder electrodonador de los inhibidores de corrosión.

Por último, en la **Figura 4.29** se visualizan los resultados de la propiedad de poder electroaceptor de los inhibidores de corrosión. De acuerdo con el gráfico los inhibidores que tienen una mayor tendencia a aceptar carga (línea de color amarillo) en orden descendente son: el inhibidor F, G, J, J1, J2 y el inhibidor H1.3.

El inhibidor F posee dos heteroátomos de nitrógeno en la molécula del imidazol. A continuación, el inhibidor G tiene un hidroxilo añadido a un anillo aromático. El inhibidor J presenta un sustituyente de metoxilo en un benceno, mientras que en el inhibidor J1 contiene una amina como sustituyente. Por otro lado, el inhibidor J2 tiene una dimetilamina como sustituyente. Finalmente, el inhibidor H1.3 cuenta con un heteroátomo de nitrógeno adicional al de la molécula del imidazol.

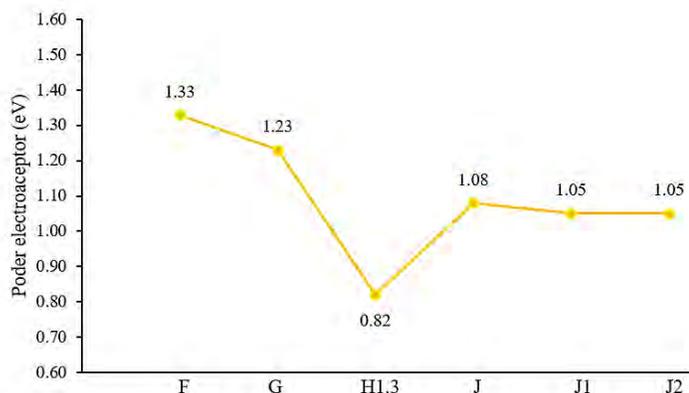


Figura 4.29 Poder electroceptor de los inhibidores de corrosión.

Los parámetros de reactividad química indican las propiedades que tienen los inhibidores de corrosión. Es evidente que en todas las moléculas estudiadas existe una donación y aceptación de electrones entre los inhibidores y la superficie metálica.

Los inhibidores que tienen mayores características como inhibidores de corrosión, debido a sus parámetros de reactividad química, son el inhibidor F que posee dos heteroátomos de nitrógeno en la molécula del imidazol y el inhibidor J2 que contiene una dimetilamina como sustituyente en un anillo de benceno.

2.5 Mecanismo de adsorción

La superficie metálica se creó con un clúster de 448 átomos de hierro que tiene una estructura cristalina BCC, un índice de Miller (100), una celda unitaria de (8x8x7) y una altura de vacío de 50 Å. A esta superficie se le optimizó y fijó las dos últimas capas del clúster para que se comportara como una superficie metálica rígida, los resultados se visualizan en la **Figura 4.30**.

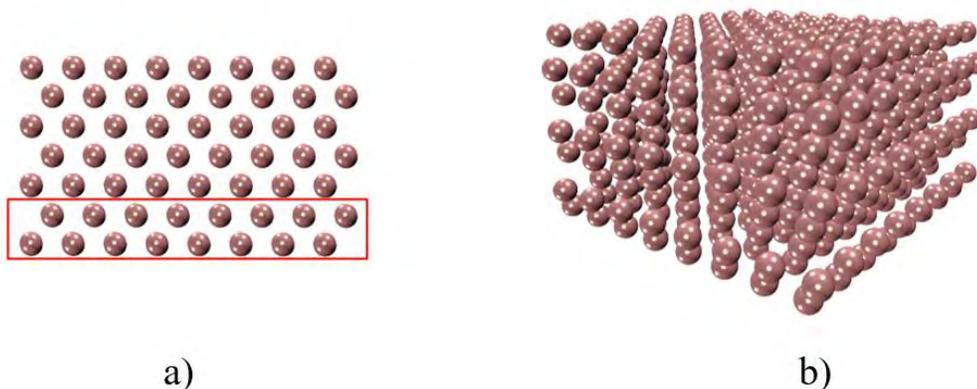


Figura 4.30 Superficie metálica de hierro: a) Con capas fijas en vista lateral y b) vista en 3D.

La energía de la superficie de hierro que se calculó resultó de (-684.2138 Hartree) y de (-18618.4146 eV). También se optimizó cada uno de los inhibidores estudiados por medio de DFTB+ para obtener la mínima energía. Los resultados se presentan en la **Tabla 4.14**. Así mismo, en la **Figura 4.31** Estructuras optimizadas de los inhibidores con DFTB+.

Tabla 4.14 Cálculo de la energía con DFTB+.

<i>Inhibidor</i>	<i>Energía Hartree</i>
<i>F</i>	<i>-46.7157</i>
<i>G</i>	<i>-50.0440</i>
<i>H1.3</i>	<i>-42.5707</i>
<i>J</i>	<i>-64.2580</i>
<i>J1</i>	<i>-61.2365</i>
<i>J2</i>	<i>-66.1353</i>

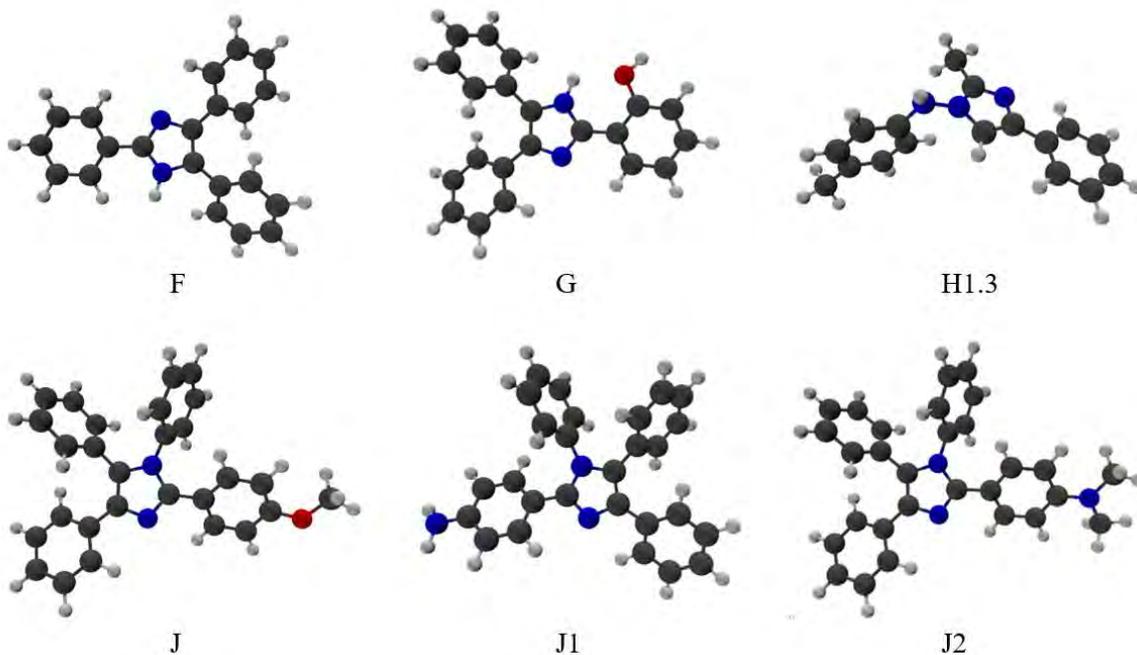


Figura 4.31 Estructuras optimizadas de los inhibidores con DFTB+, en donde los átomos de carbono son de color gris oscuro, nitrógeno azul, oxígeno rojo e hidrógeno gris claro.

Se realizó un análisis conformacional para garantizar que la energía obtenida sea la mínima cuando el inhibidor interactúa con la superficie metálica de hierro. En este sentido la molécula se rotó cada 45° con respecto a la superficie metálica, así como en posiciones laterales (ver **Figura 4.32**).

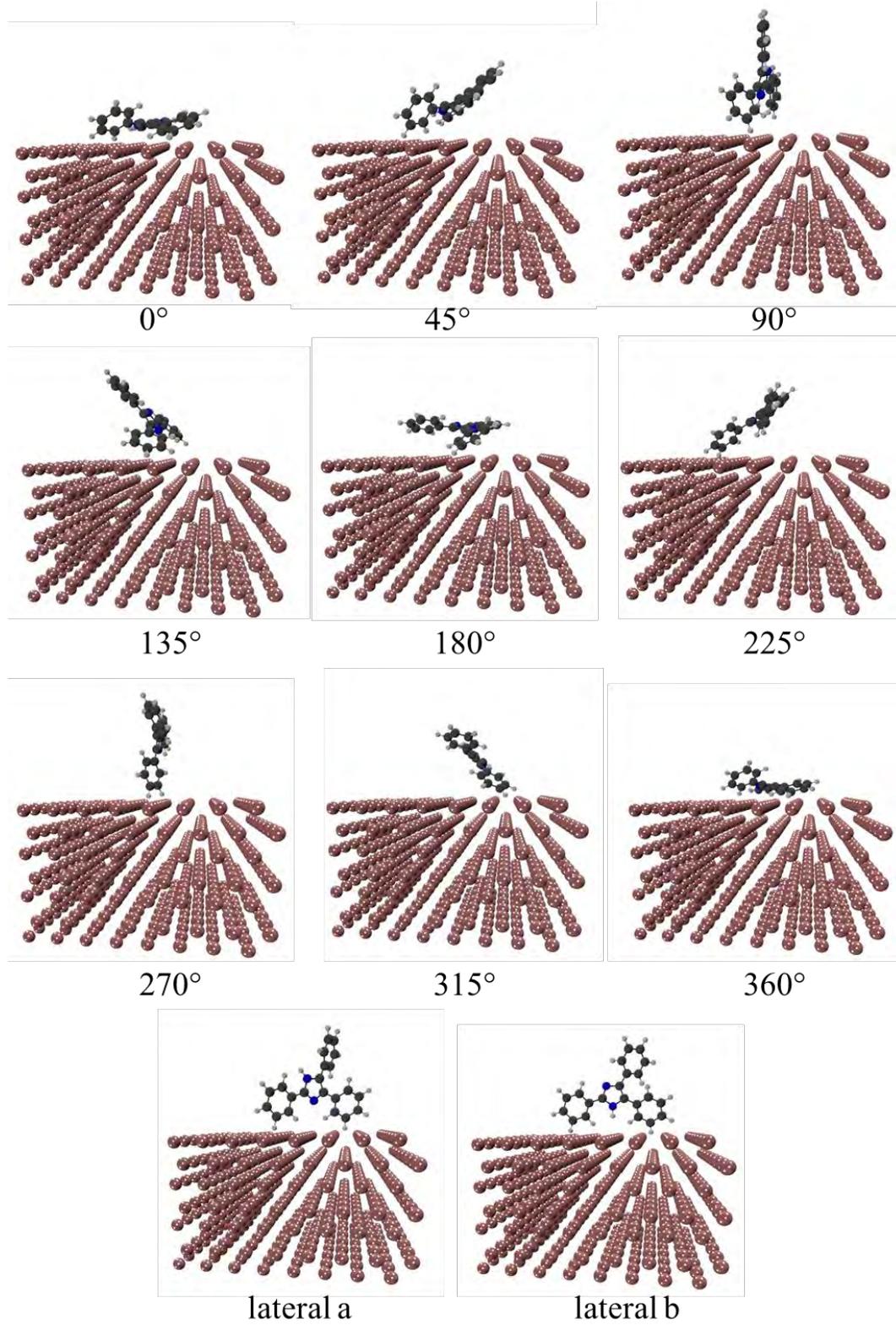


Figura 4.32 Diferentes posiciones entre la molécula y la superficie metálica.

Se calculó la energía con DFTB+, como se aprecia en la **Tabla 4.15**. En la superficie metálica junto con el inhibidor F se obtuvo que la energía mínima ocurre cuando la molécula se encuentra a 315° con respecto a la superficie.

Tabla 4.15 Análisis conformacional entre el inhibidor F y la superficie metálica.

Posición	Energía Hartree
0°	-731.3633
45°	-731.3634
90°	-731.2906
135°	-731.3625
180°	-731.3204
225°	-731.3748
270°	-731.3748
315°	-731.3795
360°	-731.3632
lateral a	-731.2437
lateral b	-731.3748
E min	315°

En la **Figura 4.33** se muestra las estructuras optimizadas a 315° , en la cual se observa que la molécula se termina acostando hacia la superficie.

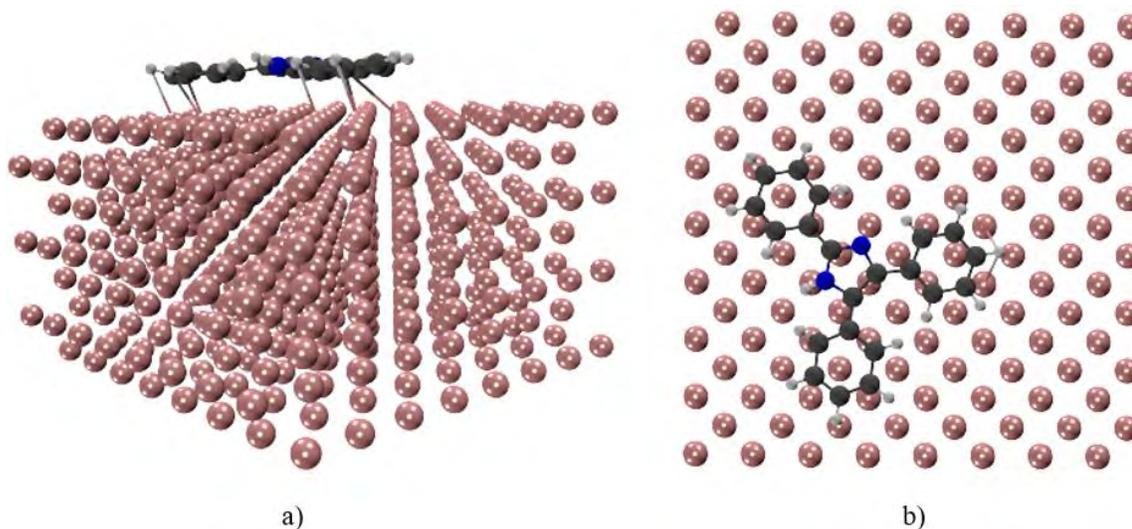


Figura 4.33 Estructura optimizada del inhibidor F a 315° con respecto a la superficie: a) vista 3D y b) vista superior.

Se realizó el mismo procedimiento para el estudio del análisis conformacional con los demás inhibidores estudiados; con las mismas posiciones que se muestran en la **Figura 4.32**.

Para el inhibidor G, se calculó las energías en Hartree con las diversas posiciones, estas se visualizan en la **Tabla 4.16**.

Tabla 4.16 Análisis conformacional entre el inhibidor G y la superficie metálica.

<i>Posición</i>	<i>Energía Hartree</i>
0°	-734.7965
45°	-734.7456
90°	-734.6999
135°	-734.7140
180°	-734.7372
225°	-734.6856
270°	-734.6250
315°	-734.7493
360°	-734.7147
lateral a	-734.7960
lateral b	-734.6182
<i>E min</i>	0°

La energía mínima ocurre cuando el inhibidor G se encuentra a 0° con respecto a la superficie metálica de hierro. Cuando se optimizan las estructuras estas continúa sobre la superficie como se aprecia en la **Figura 4.34**.

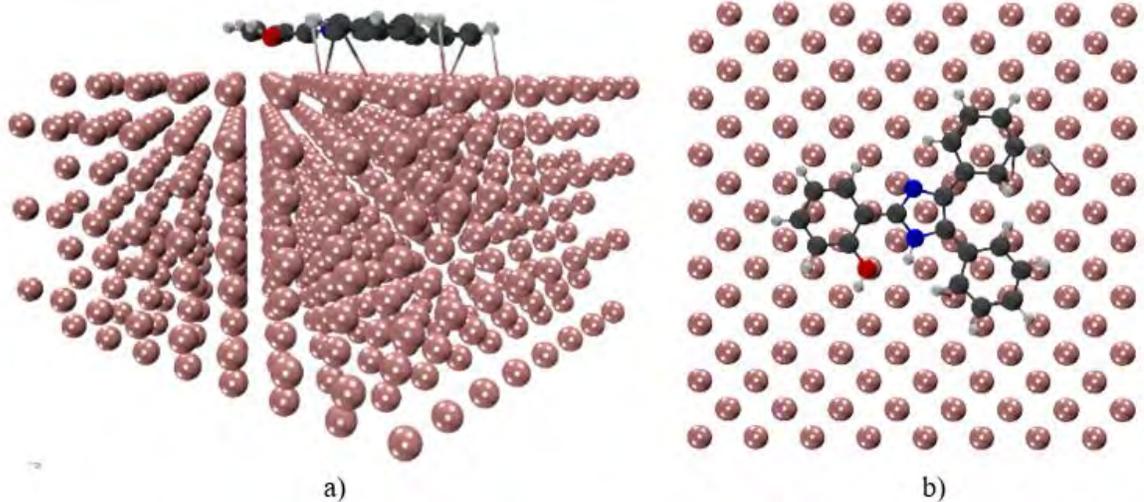


Figura 4.34 Estructura optimizada del inhibidor *G* a 0° con respecto a la superficie: a) vista 3D y b) vista superior.

En la **Tabla 4.17** se registran las energías calculadas en las diferentes posiciones del inhibidor *J* y la superficie metálica.

Tabla 4.17 Análisis conformacional entre el inhibidor *J* y la superficie metálica.

Posición	Energía Hartree
0°	-748.9017
45°	-748.9535
90°	-748.9706
135°	-748.9379
180°	-748.9404
225°	-748.9699
270°	-748.9507
315°	-748.9497
360°	-748.9748
<i>lateral a</i>	-748.9612
<i>lateral b</i>	-748.7341
<i>E min</i>	360°

En el inhibidor *J* la energía mínima ocurre cuando el inhibidor se encuentra en la posición de 360° con respecto a la superficie metálica. Después de que se optimiza la estructura, esta continúa acostada sobre la superficie exceptuando un par de anillos aromáticos y el metilo.

Lo anterior se atribuye a la torsión propia que tiene el inhibidor J, como se observa en la **Figura 4.35**.

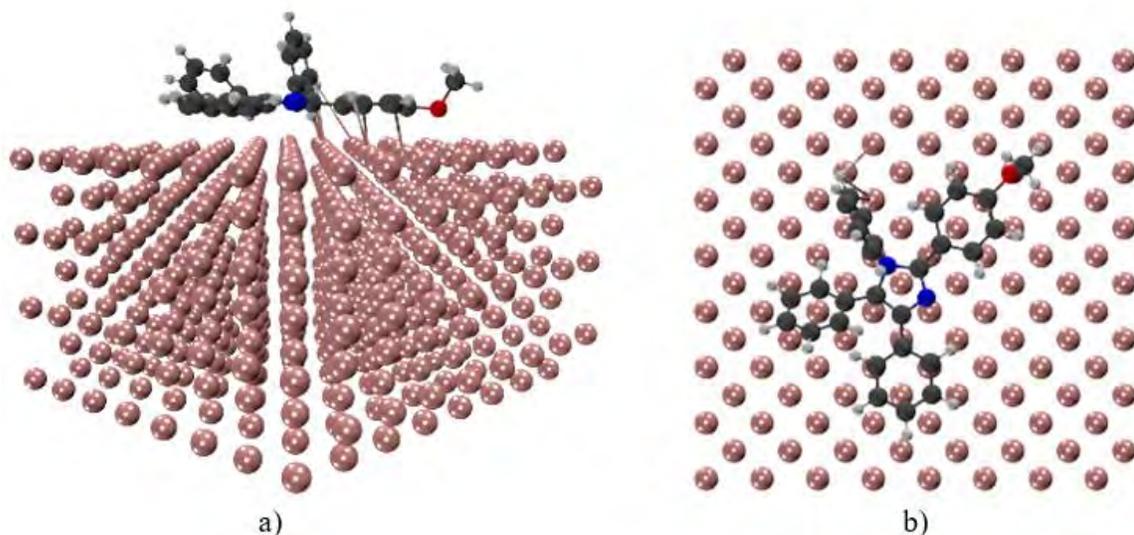


Figura 4.35 Estructura optimizada del inhibidor J a 360° con respecto a la superficie: a) vista 3D y b) vista superior.

Las energías calculadas del inhibidor J1 con respecto a la superficie metálica, en diversas posiciones, se evidencian en la **Tabla 4.18**.

Tabla 4.18 Análisis conformacional entre el inhibidor J1 y la superficie metálica.

Posición	Energía Hartree
0°	-745.8693
45°	-745.8569
90°	-745.8681
135°	-745.8350
180°	-745.8806
225°	-745.8844
270°	-745.7328
315°	-745.8430
360°	-745.9159
lateral a	-745.8305
lateral b	-745.7991
E min	360°

La energía mínima ocurre en la posición de 360° del inhibidor J1 con respecto a la superficie metálica de hierro. En la **Figura 4.36** se contempla la optimización final de la estructura donde el inhibidor J1 continúa acostado sobre la superficie excepto un anillo aromático, lo cual se sugiere ocurre por una interacción fuerte entre la molécula y la superficie.

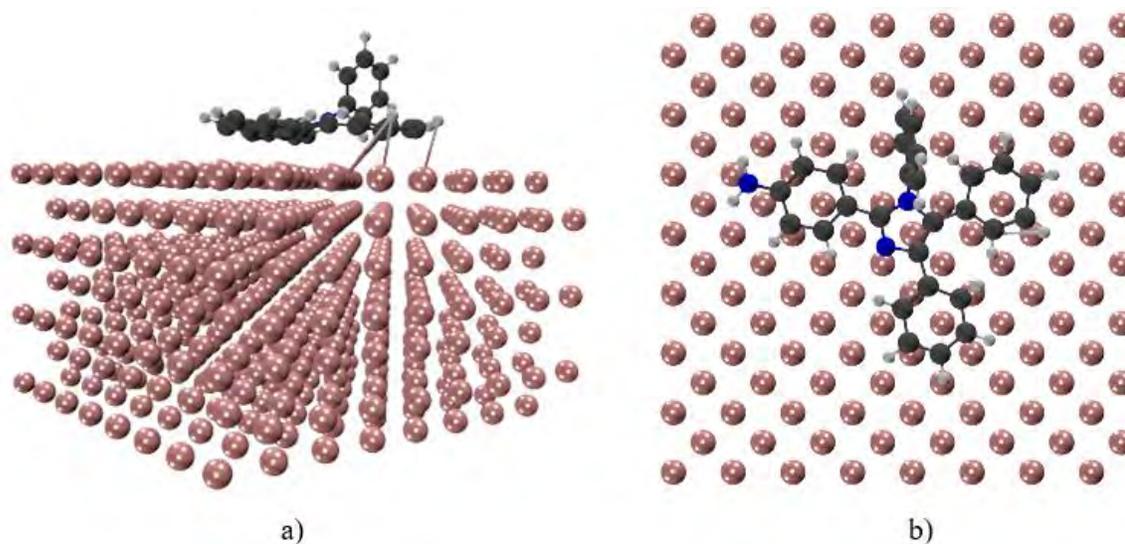


Figura 4.36 Estructura optimizada del inhibidor J1 a 360° con respecto a la superficie: a) vista 3D y b) vista superior.

En la **Tabla 4.19** se muestran las energías calculadas en las diferentes posiciones del inhibidor J2 con respecto a la superficie metálica de hierro.

Tabla 4.19 Análisis conformacional entre el inhibidor J2 y la superficie metálica.

Posición	Energía Hartree
0°	-750.8179
45°	-750.8235
90°	-750.7805
135°	-750.8207
180°	-750.8012
225°	-750.8157
270°	-750.6563
315°	-750.7799
360°	-750.7690
lateral a	-750.6286
lateral b	-750.7740
E min	45°

En el inhibidor J2 la energía mínima ocurre cuando se encuentra en un ángulo de 45° con respecto a la superficie metálica. Después de que se optimiza la estructura, esta continúa acostada sobre la superficie exceptuando un anillo aromático y el metilo, ver **Figura 4.37**.

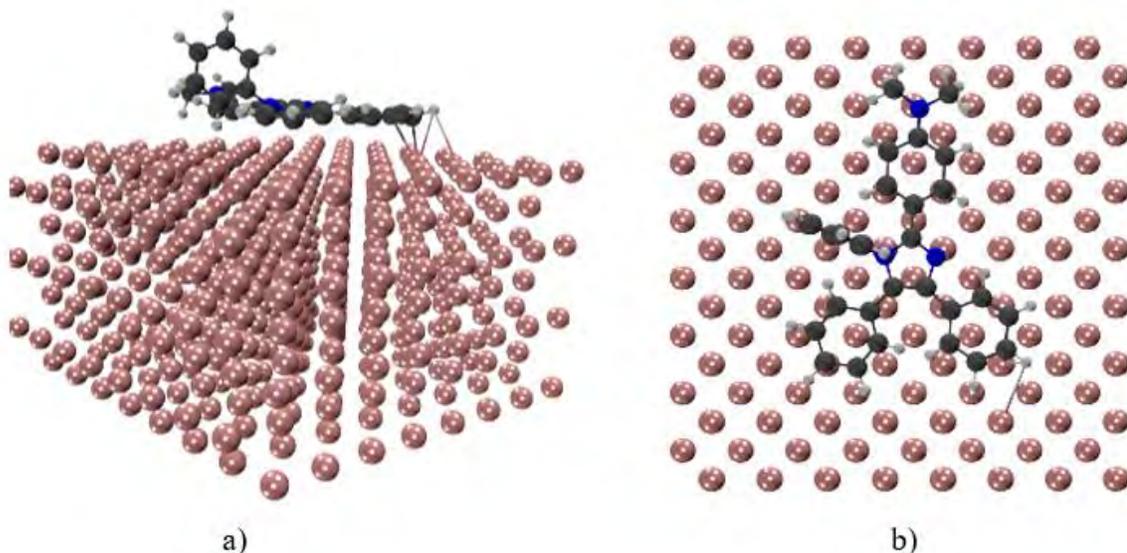


Figura 4.37 Estructura optimizada del inhibidor J2 a 45° con respecto a la superficie: a) vista 3D y b) vista superior.

El análisis conformacional de los inhibidores en diferentes posiciones con la superficie metálica es sumamente importante. De acuerdo con los resultados la estructura de energía mínima no siempre se encuentra cuando la molécula está acostada sobre la superficie, eso se demuestra al obtener energías mínimas a 315° y a 45° con respecto a la superficie metálica.

Al tomar en cuenta todos los cálculos de mecanismo de adsorción realizados se sugieren que las moléculas estudiadas F, G, J, J1 y J2 son buenas candidatas para funcionar como inhibidores de corrosión. Lo anterior se sustenta en que todas las moléculas terminan acostándose sobre la superficie metálica de hierro, lo cual favorece la interacción superficie-inhibidor.

En cuanto al inhibidor H1.3, este no fue objeto de análisis conformacional debido a la deficiencia en los valores cálculos para los parámetros de reactividad química en comparación con los demás inhibidores estudiados. Esta decisión se reforzó con los

resultados de las energías de los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO calculados anteriormente, donde el inhibidor H1.3 mostró el menor valor de energía HOMO (-5.97 eV) y un mayor valor de energía LUMO de (-0.47 eV), lo que nos sugiere una baja capacidad para donar electrones y aceptar electrones.

Después de obtener las optimizaciones superficie/molécula con los inhibidores (F, G, J, J1 y J2); finalmente se calculó la energía de adsorción mediante las fórmulas descritas en aspectos teóricos, estas se registran en la **Tabla 4.20**.

Tabla 4.20 Energía de adsorción de los inhibidores de corrosión.

<i>Inhibidor</i>	<i>Energía de adsorción (eV)</i>
<i>F</i>	<i>12.2465</i>
<i>G</i>	<i>14.6608</i>
<i>J</i>	<i>13.6861</i>
<i>J1</i>	<i>12.6725</i>
<i>J2</i>	<i>12.9115</i>

Los valores de energía de adsorción obtenidos para los inhibidores F, G, J, J1 y J2 se compararon con los datos reportados en la literatura donde se indica que si la energía de adsorción es ≥ 1 eV, el mecanismo de adsorción es por quimisorción [38]. En base a lo anterior se dictamina que el mecanismo de adsorción de estos inhibidores es predominantemente por quimisorción. Es decir, existe una interacción de tipo donador-aceptor de electrones entre los inhibidores y la superficie metálica de hierro. Para validar esta aseveración de que el mecanismo de adsorción es por quimisorción en los inhibidores estudiados, se realizó un análisis adicional mediante la diferencia de densidad de carga.

La diferencia de densidad de carga (CDD) es una herramienta muy efectiva usada generalmente para distinguir la fisorción de la quimisorción. En la quimisorción suele acompañarse de una perturbación significativa, en cambio la fisorción puede observarse una débil o nula perturbación [18].

De la **Figura 4.38** a la **Figura 4.42** se observa la diferencia de densidad de carga de los inhibidores F, G, J, J1 y J2. La densidad de carga de la molécula, superficie y molécula/superficie, se calcularon por medio del programa DFTB+, la diferencia de densidad

de carga se determinó con `cube_tools`. La generación y procesamiento del mapeo de densidad de carga se efectuó por medio del software Visual Molecular Dynamics (VMD) con un isovalor de ± 0.005 .

En la **Figura 4.38** se visualiza la nube de enriquecimiento de electrones (color morado) y la nube de pérdida de electrones (color celeste). Estas nubes se encuentran entre el inhibidor F y la superficie metálica de hierro, es decir hay un intercambio de electrones, por lo tanto, el inhibidor F tiene un mecanismo de adsorción por quimisorción.

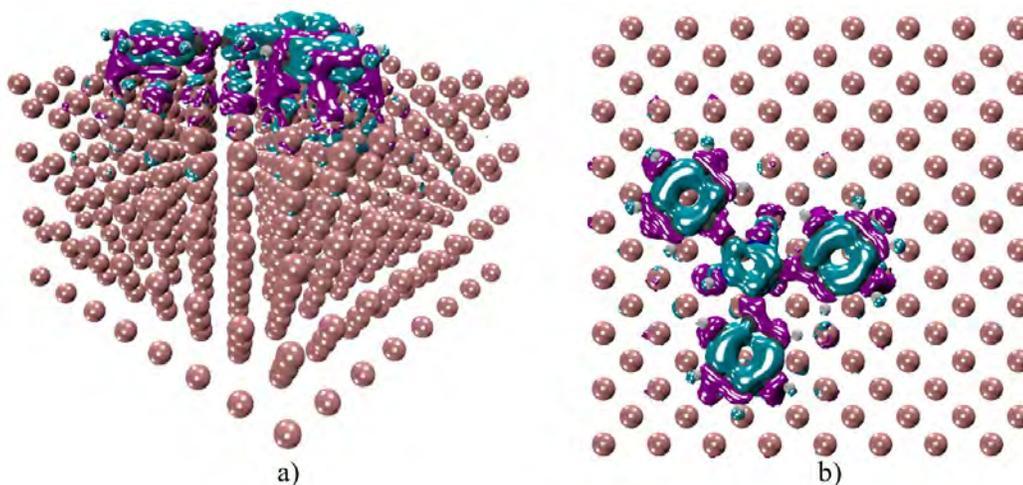


Figura 4.38 Diferencia de densidad de carga del inhibidor F: a) vista 3D y b) vista superior.

Para el inhibidor G y la superficie metálica (**Figura 4.39**), se aprecia que las zonas donde se gana carga (color morado) y pierde carga (color celeste) están en toda la molécula y en las primeras capas de la superficie. Se observa que existe un intercambio de carga, es decir, existe una transferencia de electrones entre la molécula y la superficie, por ende, hay un mecanismo de quimisorción entre ellas.

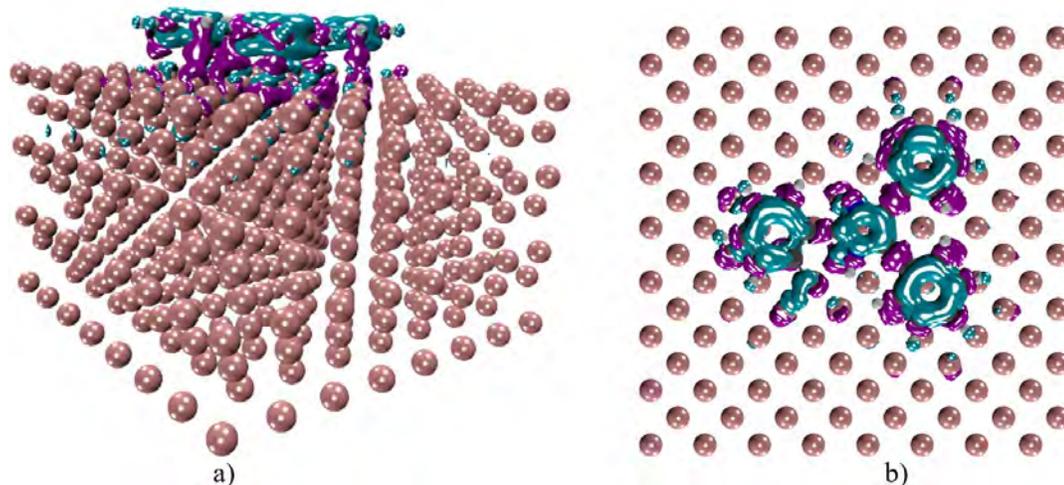


Figura 4.39 Diferencia de densidad de carga del inhibidor G: a) vista 3D y b) vista superior.

En la **Figura 4.40** se observa la nube de enriquecimiento de electrones (color morado) y la nube de pérdida de electrones (color celeste) del inhibidor J y la superficie metálica. Estas nubes se encuentran entre el inhibidor J y la superficie de hierro, exceptuando un anillo aromático. Esto demuestra que hay un intercambio de electrones, por lo tanto, el inhibidor J tiene un mecanismo de adsorción por quimisorción.

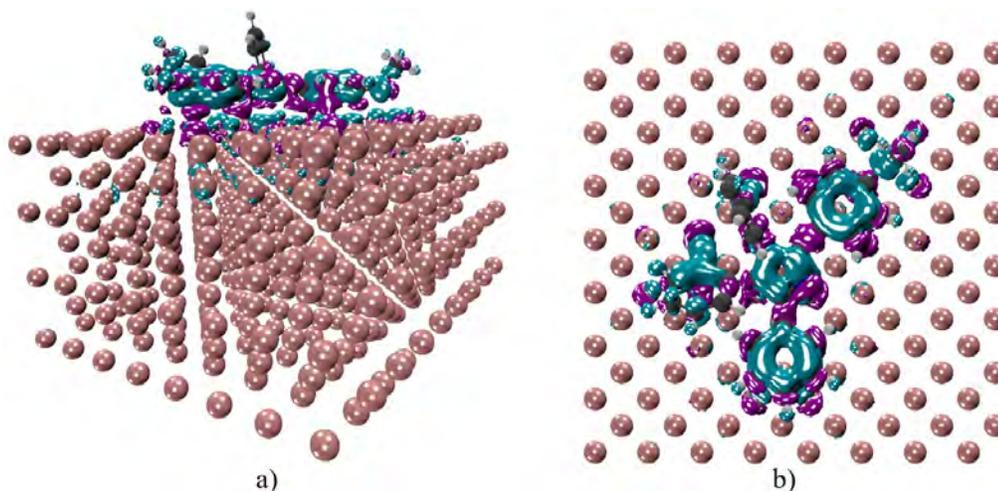


Figura 4.40 Diferencia de densidad de carga del inhibidor J: a) vista 3D y b) vista superior.

Se aprecia las zonas donde se gana electrones (color morado) y pierde electrones (color celeste) del inhibidor J1 y la superficie metálica en la **Figura 4.41**. Estas zonas están en la mayor parte de la molécula excluyendo un benceno y en las primeras capas de la superficie. Existe un intercambio de carga es decir existe una transferencia de electrones entre la molécula y la superficie, por ende, el mecanismo de adsorción que ocurre entre ellas es quimisorción.

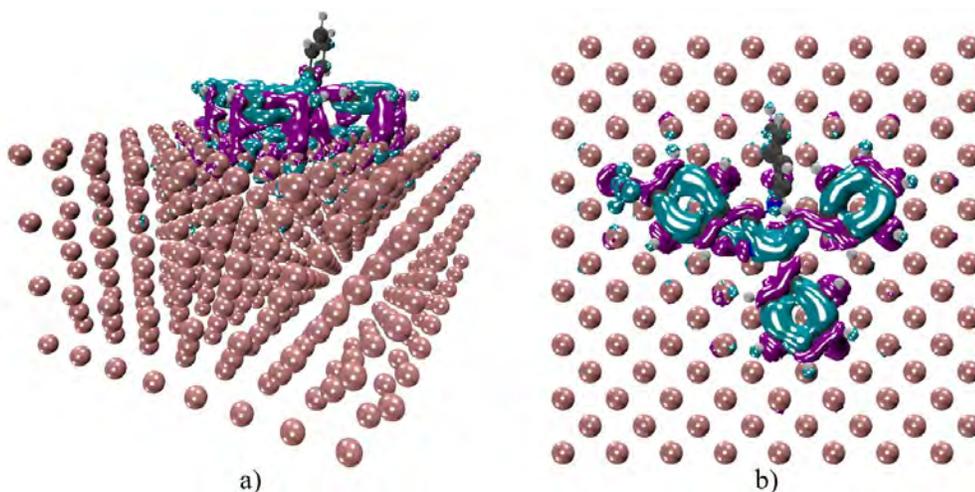


Figura 4.41 Diferencia de densidad de carga del inhibidor J1: a) vista 3D y b) vista superior.

En la **Figura 4.42** se visualiza la nube de enriquecimiento de electrones (color morado) y la nube de pérdida de electrones (color celeste). Estas nubes se encuentran entre el inhibidor J2 y la superficie metálica de hierro, exceptuando una parte de un anillo aromático. Es decir, hay un intercambio de electrones, por lo tanto, el inhibidor J2 tiene un mecanismo de adsorción por quimisorción.

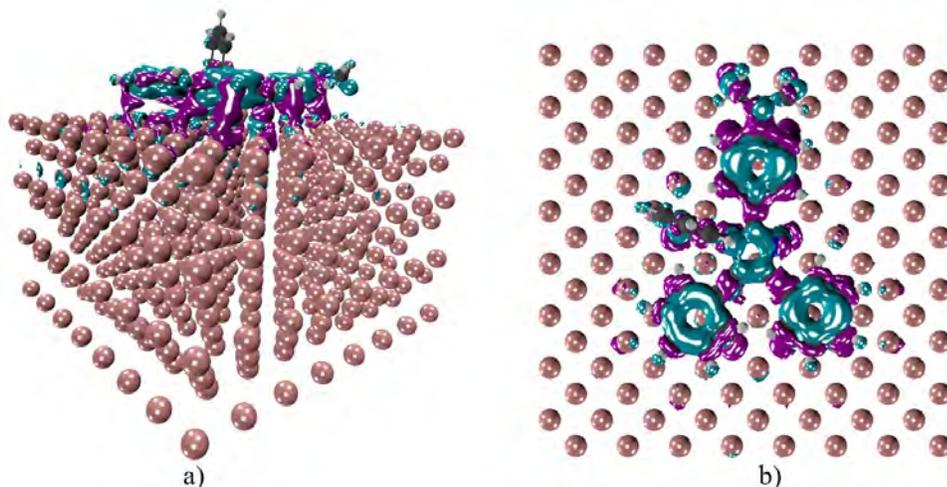


Figura 4.42 Diferencia de densidad de carga del inhibidor J2: a) vista 3D y b) vista superior.

Gracias a la energía de adsorción calculada y a la diferencia de densidad de carga obtenida, se determinó que el mecanismo de adsorción de los inhibidores F, G, J, J1 y J2 con la superficie metálica de hierro es por quimisorción.

Como caracterización adicional, en esta investigación se realizó una pequeña dinámica molecular variando la temperatura. Esto se llevó a cabo con el objeto de evaluar la estabilidad de la adsorción de los inhibidores estudiados F, G, J, J1 y J2 con la superficie metálica de hierro en un periodo de tiempo. Esta dinámica molecular se efectuó por medio del programa DFTB+ y se visualizó con VMD. Debido al alto costo computacional que implica este tipo de simulación, se creó una superficie de hierro pequeña, con un tamaño de celda unitaria de (8x8x4), 256 átomos de hierro y una altura de vacío de 30 Å. Se realizó la dinámica molecular con DFTB+, con la nueva superficie y los inhibidores en su posición final ya optimizadas.

En la **Figura 4.43** se observan los pasos de simulación contra la variación de temperatura en el sistema, para obtener la dinámica molecular de cada uno de los inhibidores al estar en contacto con la superficie metálica de hierro. Los primeros 50 pasos de simulación son a una temperatura constante de 10 K. En los siguientes 1000 pasos la temperatura incrementa linealmente de 10 K a 298 K. Esta temperatura (298 K) se mantuvo constante 6000 pasos más. El paso de tiempo considerado fue de 10^{-15} s o un 1 fs.

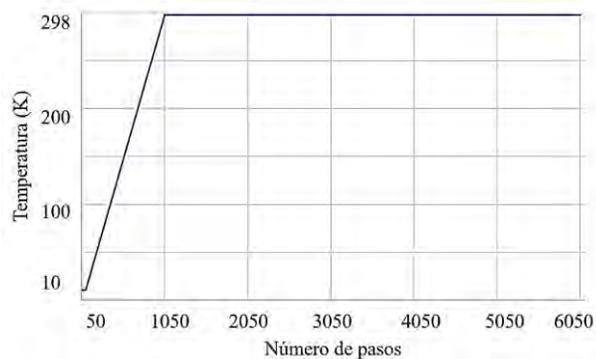


Figura 4.43 Temperatura en la dinámica molecular.

La dinámica molecular del inhibidor F (**Figura 4.44**), reveló que la molécula tiende a adsorberse a la superficie metálica de hierro; puesto que al variar de temperatura ésta solo vibro levemente sobre la superficie.

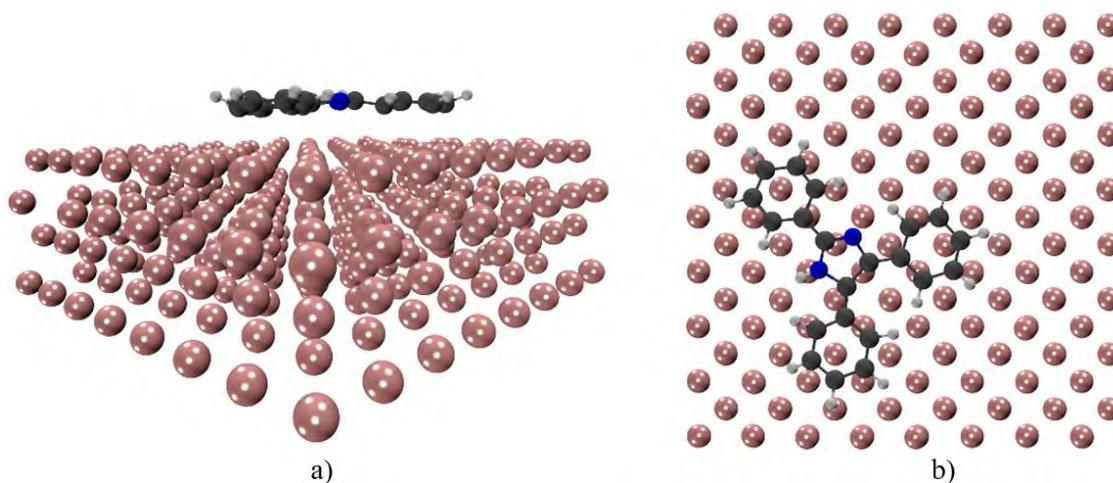


Figura 4.44 Dinámica molecular del inhibidor F : a) vista 3D y b) vista superior.

En la **Figura 4.45** se aprecia la dinámica molecular del inhibidor G, en la cual la molécula vibra muy poco sobre la superficie metálica al variar la temperatura. Con este resultado se corrobora la adherencia del inhibidor a la superficie.

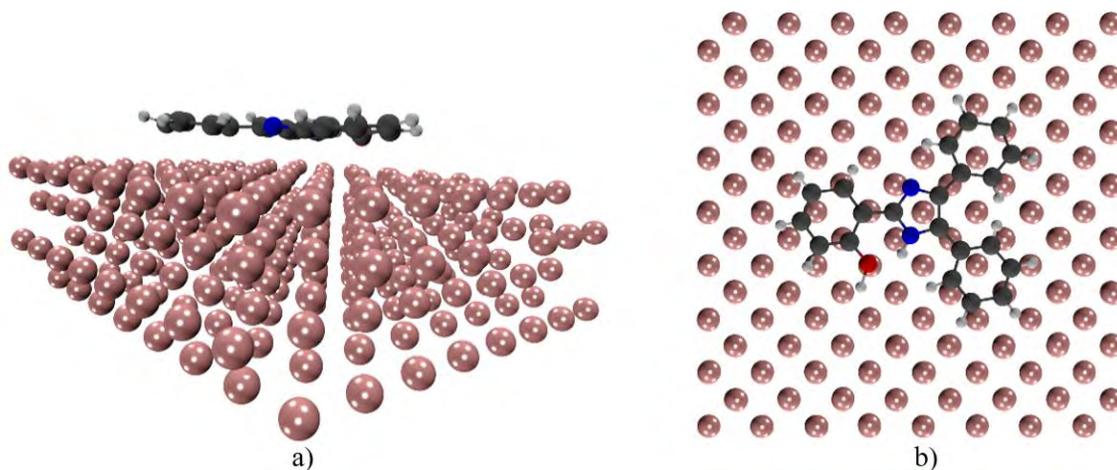


Figura 4.45 Dinámica molecular del inhibidor G : a) vista 3D y b) vista superior.

Al inspeccionar visualmente los resultados de la dinámica molecular del inhibidor J con la superficie metálica (**Figura 4.46**), se puede observar que el compuesto vibró levemente tras el cambio de temperatura. Esto indica que J tiende a adsorberse a la superficie metálica y que es más probable que participe en interacciones donador-aceptor con los átomos de hierro.

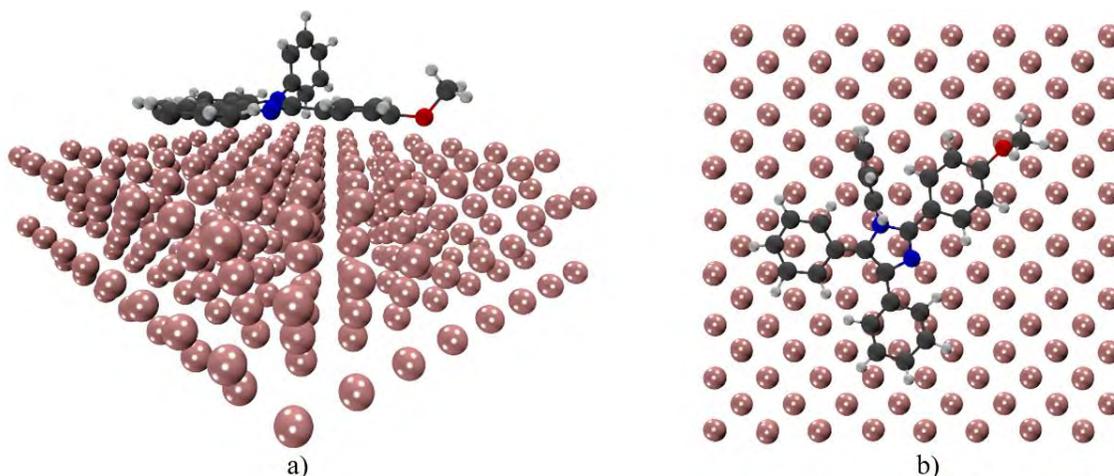


Figura 4.46 Dinámica molecular del inhibidor J : a) vista 3D y b) vista superior.

En la **Figura 4.47** se observa la dinámica molecular del inhibidor J1, en la cual la molécula a lo largo de toda la dinámica molecular se mueve muy levemente a lo largo de la superficie

metálica mediante unas pequeñas vibraciones de esta. Esto corrobora la adherencia del inhibidor a la superficie, puesto que la molécula no se separa o destruye.

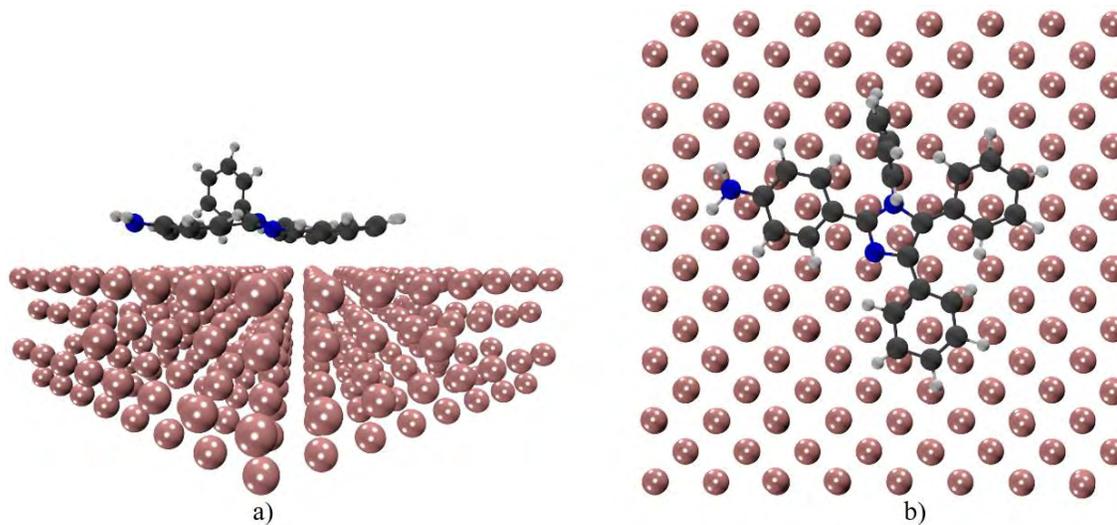


Figura 4.47 Dinámica molecular del inhibidor J1 : a) vista 3D y b) vista superior.

Figura 4.48 La dinámica molecular del inhibidor J2 se ilustra en la **Figura 4.48**. Los resultados indican que la molécula tiende a adsorberse a la superficie metálica de hierro puesto que durante la variación de temperatura vibró muy poco sobre la superficie metálica de hierro.

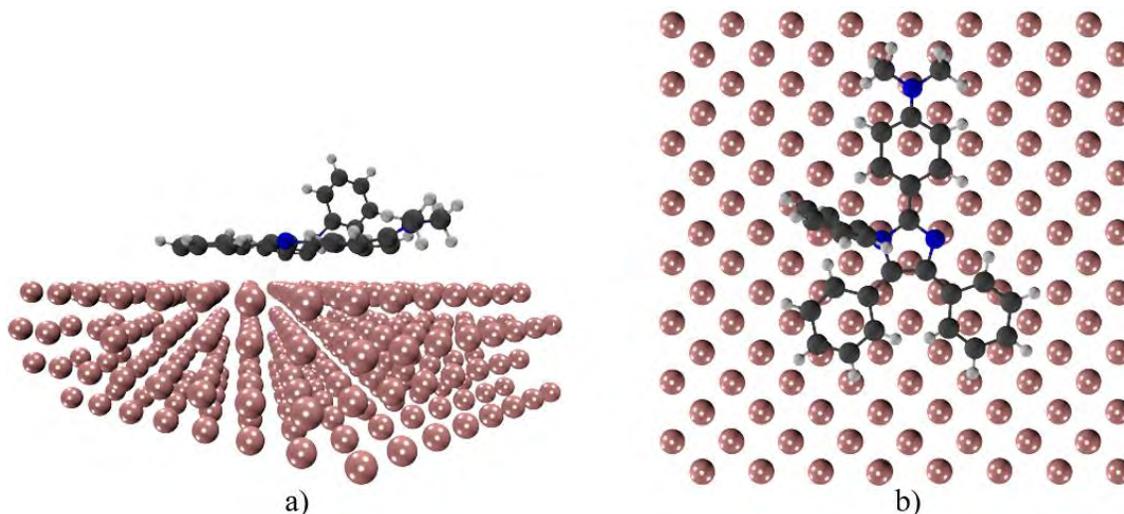


Figura 4.48 Dinámica molecular del inhibidor J2 : a) vista 3D y b) vista superior. La mecánica clásica se basa en las leyes de movimiento de Isaac Newton las cuales no describen el comportamiento de partículas pequeñas como electrones y núcleos de átomos y/o moléculas [11]. La mecánica molecular por otra parte, considera al núcleo y los electrones como si fueran una partícula única y estas partículas se tratan como esferas, los enlaces entre dos partículas se estudia como un oscilador armónico simple (resorte) [12].

La mecánica cuántica utiliza métodos de diferente naturaleza tales como: mecánico-cuánticos, estadísticos, ab-initio, dinámica molecular, semiempíricos y de funcionales de la densidad, entre otros. A partir de estos, es posible calcular geometrías moleculares, frecuencias vibracionales, parámetros de reactividad, espectros de absorción, mecanismos de reacción, interacciones moleculares y otras propiedades físico-químicas de interés [13].

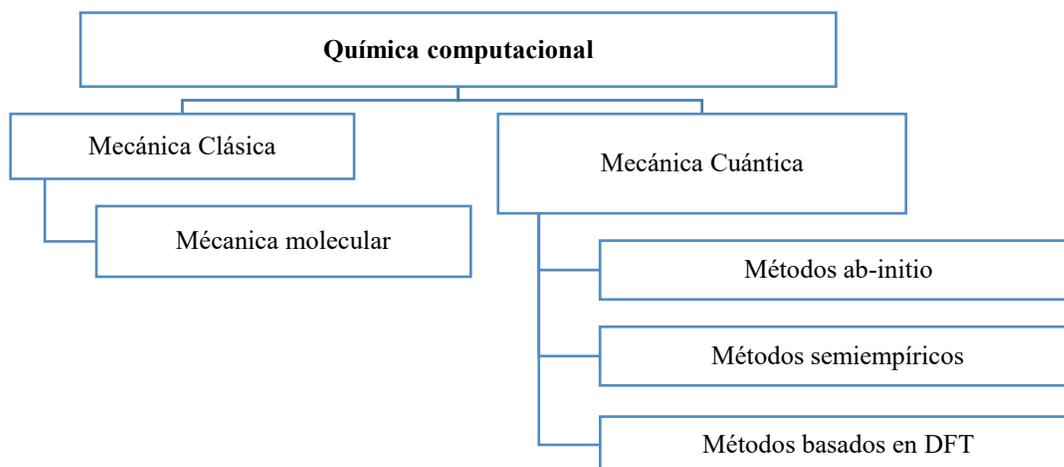


Figura 1.2 Química computacional.

Unos de los métodos para estudiar sistemas moleculares más utilizados en los últimos años es DFT. La teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) estudia sistemas mucho más grandes que el átomo de hidrogeno, predice el comportamiento de un sistema dinámico mediante modelos matemáticos que usan aproximaciones, los cuales no son tan demandantes computacionalmente [13].

Dentro de DFT existen otras implementaciones tales como DFTB+, la cual es semejante a DFT empleando funcionalidades similares a los paquetes de mecánica cuántica ab initio y al mismo tiempo es uno o dos órdenes de magnitud más rápido, ofreciendo una simulación cuántico versátil, rápido y eficiente. DFTB+ es un software gratuito desarrollado por varios contribuyentes de todo el mundo. Posee algunas características únicas que no están disponibles en otras implementaciones hasta el momento como [14]:

- Optimizar la estructura de moléculas y sólidos,
- Extraer espectros de un electrón,
- Estructuras de bandas y varias otras cantidades útiles.
- Calcular el transporte de electrones en condiciones de desequilibrio.
- Hamiltonianos DFTB y xTB

- Dinámica molecular
- Herramienta adicional para generar archivos cúbicos para densidad de carga, orbitales moleculares, etc. (Waveplot)

En este sentido en el presente trabajo de tesis se estudiará por medio de la química computacional y los métodos DFT y DFTB+, el comportamiento de las moléculas de imidazol como inhibidores de corrosión en una superficie de metálica de Hierro.

2.6 Antecedentes y estado del arte

La mejor manera de analizar los antecedentes del estudio teórico de inhibidores de corrosión basados en imidazol por medio de DFT Y DFTB+ es con la ayuda de la revisión de la literatura. Existen algunas referencias que son importantes mencionar como se describen a continuación.

- S. Costa, *et-al.* (2021) estudiaron la inhibición de la corrosión del acero al carbono en medio ácido mediante moléculas de imidazol, utilizando un enfoque experimental y modelado molecular. Analizaron cinco moléculas a base de imidazol: IMI (imidazol), BENZ (4-(1H -imidazol-1-il) benzaldehído), METH ([4-(1 H -imidazol-1-il)-fenil]metanol), ETHAN (2-(1 H -imidazol-1-il)-1-feniletan-1-ona), PHEN (4-(imidazol-1-il)-fenol). Para ello, emplearon cálculos cuánticos basados en DFT con el funcional híbrido B3LYP y el conjunto base 6-31G(d,p). Los cálculos realizados fueron de frecuencias vibracionales para obtener los espectros de infrarrojo teóricos, así como también la densidad del orbital molecular más alto ocupado (HOMO), la densidad del orbital molecular más bajo desocupado (LUMO), la diferencia de energía HOMO-LUMO y dureza química como se aprecia en la **Figura 1.3** y **Figura 1.4** [15].

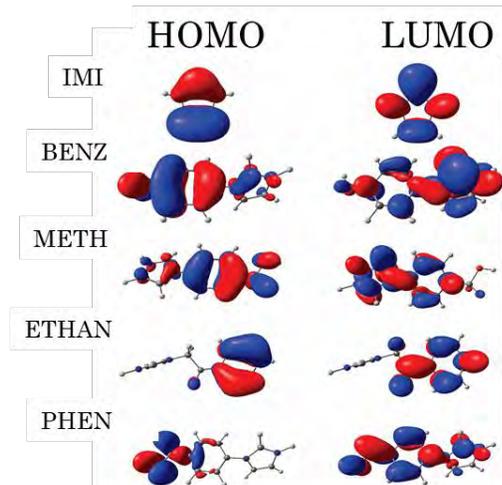


Figura 1.3 Densidad electrónica de los orbitales moleculares de frontera de moléculas basadas en imidazol [15].

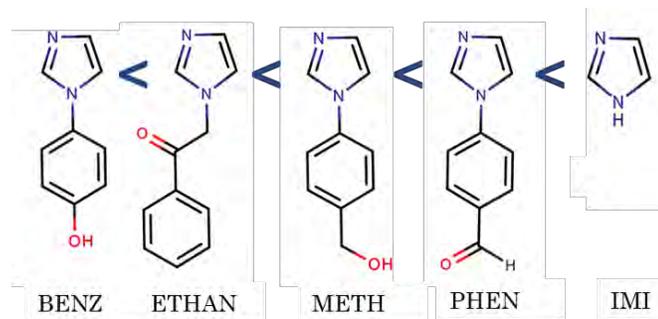


Figura 1.4 Dureza química de moléculas basadas en imidazol.

Además, por medio del método Monte Carlo se estudió la interacción de las moléculas de inhibidores y la superficie de hierro (100) constituida por celdas unitarias (8x8x2), incluida dentro de una caja con moléculas de agua para simular la solvatación y así determinar la energía de adsorción [15].

- En el año 2022, AA. Hassani *et-al.* investigaron la reactividad y modos de absorción de hierro mediante estudios de simulación computacional en derivados de feniltetrazol como inhibidores de corrosión del acero dulce en medios ácidos acuosos. Se estudiaron cuatro moléculas: Ph-T o (5-fenil-1H-tetrazol), Me-Ph-T o (5-p-tolil-

1H-tetrazol), Me-O-Ph-T o (5-(4- metoxifenil)-1H-tetrazol), Cl-Ph-T (5-(4- clorofenil)-1H-tetrazol) como se observa en la **Figura 1.5** [16].

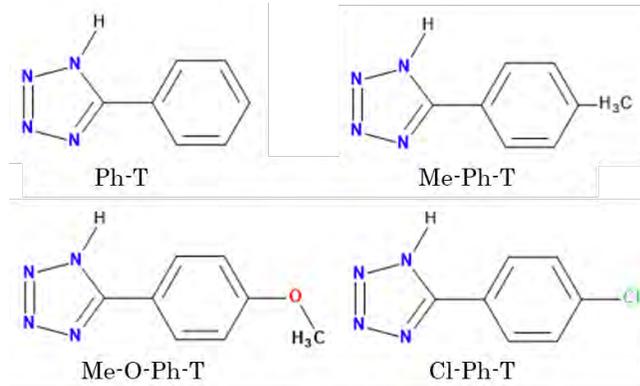


Figura 1.5 Moléculas derivas del feniltetrazol.

Por medio del método DFT con diferentes funcionales como B3LYP, B3PW91, CAM-B3LYP, HCTH, ω B97XD, M06-2X y con el conjunto base 6-31G(d,p); calcularon frecuencias vibracionales y efectuaron la optimización de las geometrías. También por medio de dinámica molecular calcularon las energías de adsorción entre las moléculas estudiadas y la superficie de hierro (110) con una celda unitaria de (6x6x6); por medio del código Forcite y el software Material Studio versión 8.0. En la **Figura 1.6** se visualiza una vista lateral y superior de las 4 moléculas estudiadas con la superficie metálica en un ambiente acuoso con cloro y de ion de hidronio. Se encontró que la molécula Cl-Ph-T se adsorbe a la superficie metálica de forma paralela, su energía de adsorción es mayor que los demás inhibidores y se confirmó que el mecanismo de adsorción de este inhibidor es por quimisorción [16] .

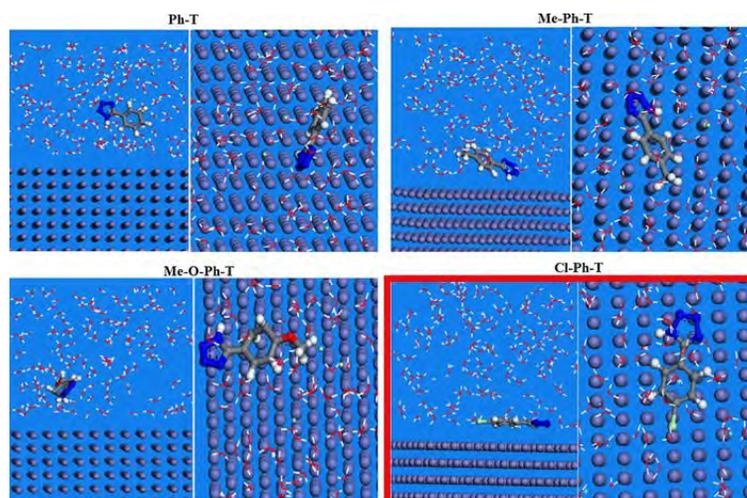


Figura 1.6 Dinámica molecular de derivados de feniltetrazol [16].

- E. Li *et-al.* en el año 2023, analizaron líquidos iónicos de aminoácidos imidazol como inhibidores verdes de corrosión para acero dulce en medios neutros. El estudio se llevó a cabo con tres aminoácidos de imidazol como: 1-cianometil-3-vinilimidazol histidina ([CyVIm]His), 1-cianometil-3-vinilimidazol prolina ([CyVIm]Pro) y 1-cianometil-3-vinilimidazol triptófano ([CyVIm]Try). Para los cálculos teóricos emplearon la metodología DFT con el funcional B3LYP y el conjunto base 6-31G(d,p). Se optimizó la estructura molecular y se calcularon las energías del HOMO y del LUMO, así como su brecha energética (ΔE), potencial de ionización (I), afinidad electrónica (A), electronegatividad (χ), dureza química (η), blandura (σ), momento dipolar (μ) y número de electrones transferidos (ΔN); los cuales se aprecian en la siguiente **Tabla 1.1**. La molécula ([CyVIm]Try) es el que posee mejores características como inhibidor de corrosión [17].

Tabla 1.1 Parámetros de reactividad química de líquidos iónicos de aminoácidos de imidazol.

<i>Inhibidor</i>	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	I	A	μ	χ	η	σ	ΔN
[CyVIm]Try	-5.571	-2.728	2.843	5.571	2.728	-4.15	4.15	1.421	0.704	0.236
CyVIm]Pro	-5.634	-2.754	2.88	5.634	2.754	-4.194	4.194	1.44	0.694	0.217
CyVIm]His	-5.684	-2.792	2.892	5.684	2.792	-4.238	4.238	1.446	0.692	0.201

Para el análisis de las simulaciones de dinámica molecular y para determinar la energía de adsorción se utilizó el módulo DMOL3 del software Material Studio versión 2019; con la ayuda de una superficie de hierro (110) la cual fue construida por una celda unitaria de (12x12x6), en una solución acuosa de cloruro de sodio y los inhibidores de corrosión estudiados. En la **Figura 1.7** observa el comportamiento del inhibidor ([CyVIm]Try), el cual tiene una fuerte tendencia a adsorberse horizontalmente, en esta posición puede maximizar la cobertura de la superficie e inhibir mejor la corrosión [17].

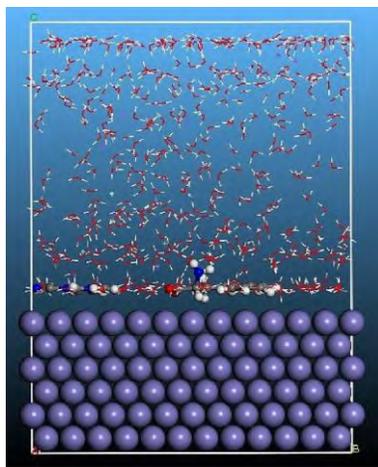


Figura 1.7 Dinámica molecular ([CyVIm]Try) [17].

- En el año 2023 S. Bousba *et-al.* analizaron computacionalmente con DFT y modelado molecular compuestos derivados de imidazol utilizados como inhibidores de corrosión del aluminio en medios ácidos. Los inhibidores que estudiaron son: el imidazol (IM) y el metil-imidazol (Me-IM) en estado neutro y en especie protonadas (IMH⁺) y (Me-IMH⁺). Se realizó con diferentes funcionales como el B3LYP, CAMB3LYP, M06, M06-2X, M06-L, TPSSh, empleando un conjunto base def2-TZVPP. Se optimizaron las estructuras moleculares, se obtuvieron los orbitales moleculares de frontera HOMO-LUMO y se calcularon los parámetros de reactividad química como potencial de ionización (I), afinidad electrónica (A), energía total en Hartree, electronegatividad (χ), dureza química (η), blandura (σ), índice de electrofiliidad (ω), poder electrodonador (ω^-) y poder electroceptor (ω^+). En la

Tabla 1.2 se aprecia los parámetros de reactividad química en donde los especies protonadas (IMH^+ y $Me-IMH^+$) presentan mayor reactividad que cuando están en estado neutro [18].

Tabla 1.2 Parámetros de reactividad química de moléculas basadas en imidazol.

<i>Parámetros de reactividad química</i>	<i>IM</i>	<i>IMH⁺</i>	<i>Me-IM</i>	<i>Me-IMH⁺</i>
<i>I (eV)</i>	5.72	6.90	5.42	6.57
<i>A (eV)</i>	-0.03	1.30	-0.24	1.02
<i>Energía total en Hartree</i>	-226.3	-226.7	-256.6	-266.1
<i>χ (eV)</i>	2.84	4.10	2.59	3.79
<i>η (eV)</i>	2.87	2.79	2.83	2.77
<i>σ (eV)</i>	0.34	0.35	0.35	0.36
<i>ω (eV)</i>	1.40	3.01	1.18	2.59
<i>ω^- (eV)</i>	3.18	5.41	2.83	4.84
<i>ω^+ (eV)</i>	0.34	1.30	0.24	1.04

Las simulaciones de dinámica molecular se realizaron con el código PWSCF del paquete de simulación de código abierto Quantum ESPRESSO. Con tal nivel de cálculo se determinó la energía de adsorción y variación de densidad electrónica entre las moléculas estudiadas y la superficie de aluminio (111). Las moléculas IMH^+ y $Me-IMH^+$ se calculó su energía de adsorción cuando están en posición paralela, perpendicular y oblicua con respecto a la superficie metálica, en donde la mayor energía de adsorción ocurre cuando esta paralela a la superficie es decir hay una interacción más fuerte en comparación con las otras dos posiciones. Esto se visualiza en la **Figura 1.8** [18].

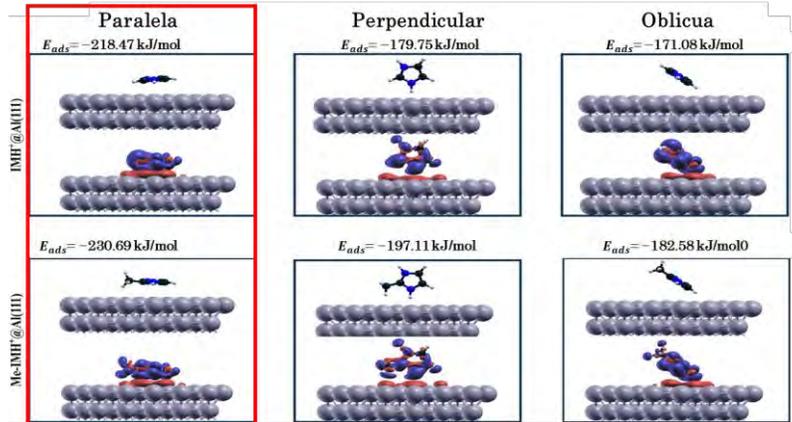


Figura 1.8 Energía de adsorción en diferentes posiciones con respecto a la superficie [18].

- M. Damej *et-al.* en el año 2023, analizaron mecanismo de rendimiento e interacción de una nueva resina epoxi a base de benzimidazol altamente eficiente para la inhibición de la corrosión del acero al carbono en ácido clorhídrico, este estudio está basado en los primeros principios y en simulaciones DFTB+. La optimización de la geometría de la resina se utilizó la aproximación de gradiente generalizado (GGA) con el conjunto de bases numéricas doble más polarizadas (DNP) para los cálculos de DFT tal como se implementa en el código Dmol3; se obtuvieron la densidad de orbital molecular más alto ocupado (HOMO), la densidad del orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) y el mapa de potencial electrostático molecular (MEP); como se visualiza en la siguiente **Figura 1.9** [19].

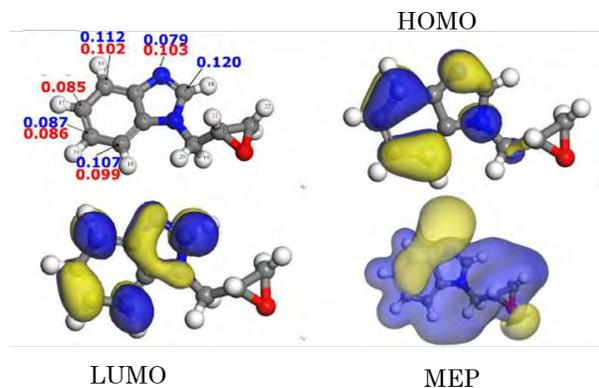


Figura 1.9 Estudio teórico de la resina epoxi a base de benzimidazol [19].

Las interacciones entre moléculas y átomos de hierro se calcularon con DFTB+ utilizando los parámetros trans3d. Para calcular la energía de interacción la superficie de hierro utilizada fue una estructura cristalina (BCC) con un índice de Miller de (110) y una celda unitaria de (5x5x4). Este cálculo se realizó de forma paralela y perpendicular entre la molécula estudiada y la superficie de hierro, como se aprecia en la **Figura 1.10**, En forma paralela se puede notar la formación de un enlace covalente, pero por lo contrario de forma perpendicular dicho enlace no se forma. [19].

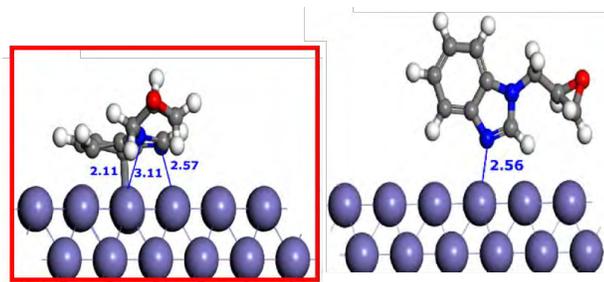


Figura 1.10 Simulación con DFTB+ de la nueva resina epoxi a base benzimidazol y una superficie metálica [19].

3 ASPECTOS TEÓRICOS

3.1 Mecánica molecular

La mecánica molecular fue desarrollada por Westheimer, Hendrickson, Wiberg, Allinger, Warshel y otros en el siglo XIX; los cuales usan como modelo el estudio de átomos (considerándolos como partículas puntuales con masa y carga) unidos por enlaces que se estudian como un oscilador armónico simple o resorte.

A partir de varios parámetros como fuerzas de alargamiento del enlace, torsión, rotación interna entre otras; se determina una expresión de la energía potencial de las moléculas en función de las posiciones atómicas $V(xyz)$ [12].

$$V = V_{str} + V_{\theta} + V_{tor} + V_{nb} \quad (1)$$

Donde V_{str} es la energía de estiramiento del enlace, k_b es la constante de fuerza del oscilador armónico, r longitud de enlace y r_0 longitud de enlace de equilibrio [20].

$$V_{str} = \sum \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 \quad (2)$$

La energía de flexión o energía del ángulo de enlace V_{θ} , en la cual k_{θ} es la constante de fuerza de flexión, θ ángulo entre dos enlaces y θ_0 ángulo de equilibrio [20].

$$V_{\theta} = \sum \frac{1}{2} k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \quad (3)$$

La energía de torsión se define como V_{tor} en donde A es la amplitud, n periodicidad, φ es el desplazamiento del ángulo diedro τ [20].

$$V_{tor} = \sum A \{1 + \cos(n\tau - \varphi)\} \quad (4)$$

La energía debido a la fuerza de Van der Waals y a las interacciones electrostáticas está representada por el termino V_{nb} , en donde i y j son los pares de átomos no enlazados que

interaccionan, C_{ij} y D_{ij} coeficientes empíricos de los pares no enlazados que se asignan por la repulsión de Van der Waals, Q_i y Q_j representa la interacción coulombica de las partículas de carga y ϵ_r es la permitividad relativa local [20].

$$V_{nb} = \sum_{i>j} \left\{ -\frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{D_{ij}}{r_{ij}^{12}} + \frac{Q_i Q_j}{\epsilon_r r_{ij}} \right\} \quad (5)$$

Los métodos de mecánica molecular tienen como objetivo encontrar un mínimo local de energía V , pero al analizar la expresión analíticamente la primera y segunda derivada de V se vuelve un proceso más complejo al aumentar el número de átomos en la molécula, también al no considerar a los electrones [12].

3.2 Mecánica cuántica

Las leyes de la mecánica cuántica fueron descubiertas por Heisenberg, Born y Jordan en 1925 y por Schrödinger en 1926; con el fin de cuantizar la energía. El estado de un sistema está definido por una función dependiente e independiente del tiempo, la función de onda más aceptable, es decir, de menor energía, es una combinación lineal de funciones de base descrita en los años de 1927 a 1930 [21].

Por medio de la mecánica cuántica es posible estudiar los átomos, moléculas, núcleos y cuerpo solidos; así como también es posible determinar propiedades moleculares teóricamente (longitudes de enlaces, ángulos de enlaces, momentos dipolares entre otros), estimar la estabilidad relativa de las moléculas, calcular mecanismos de reacciones químicas, analizar espectros de resonancia magnética nuclear, etc. [11].

Gracias a la ecuación de Schrödinger es posible describir el estado de un sistema en mecánica cuántica por medio de la función de onda Ψ , esta función es dependiente del tiempo $\Psi = \Psi(x, t)$, para un sistema unidimensional de una sola partícula se postula la siguiente ecuación [11]:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) \quad (6)$$

En donde $i = \sqrt{-1}$, m es la masa de la partícula, $V(x, t)$ es la función de energía potencial del sistema y la constante de Planck reducida está definida por:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (7)$$

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo en muchas de las aplicaciones de mecánica cuántica no es necesario utilizarla, si no la ecuación más sencilla de Schrödinger es la independiente del tiempo. En esta ecuación se considera que la función de energía potencial V depende de x , pero no del tiempo, además la función Ψ puede escribirse como el producto de una función del tiempo por una función de x $\Psi(x, t) = f(t)\psi(x)$, dando como resultado la siguiente ecuación [11]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (8)$$

En donde ψ es la función de onda que depende únicamente de las coordenadas de las partículas y E es la energía del sistema [11]. También la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo suele escribirse de la siguiente forma [12]:

$$H\psi = E\psi \quad (9)$$

En donde la expresión del hamiltoniano en mecánica cuántica está representada por la siguiente ecuación:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \quad (10)$$

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo contiene dos incógnitas las energías permitidas E y las funciones de ondas permitidas ψ ; para obtenerlas es necesario imponer

condiciones adicionales a la función ψ , y estas condiciones a su vez determina las energías permitidas en el sistema [11].

Par describir un sistema con varias partículas se asume que los núcleos y electrones son partículas puntuales con masa y carga por lo cual el hamiltoniano se escribiría de la siguiente manera:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (11)$$

En donde los índices i y j representa a los electrones y los índices α y β se refieren a los núcleos, $r_{\alpha\beta}$ es la distancia entre núcleos α y β , Z_{α} y Z_{β} son los números atómicos, $r_{i\alpha}$ es la distancia entre el electrón i y el núcleo α , r_{ij} es la distancia entre los electrones i y j . El primer término del Hamiltoniano es el operador de la energía cinética de los núcleos, el segundo es el operador de la energía cinética de los electrones, el tercero es la energía potencial debida a la repulsión entre núcleos, el cuarto termino es la energía potencial de atracción entre los electrones y núcleos, y el ultimo término del hamiltoniano es la energía potencial debido a la repulsión de los electrones [12].

La resolución del hamiltoniano de una molécula es muy complicada, para lo cual se realizarán posibles simplificaciones y aproximaciones, que faciliten este cálculo. Por ende, se han creado diferentes métodos para resolver la ecuación de Schrödinger [12].

3.3 Métodos de mecánica cuántica

La mecánica cuántica utiliza métodos de diferente naturaleza tales como: mecánico-cuánticos, estadísticos, ab initio, dinámica molecular, semiempíricos y de funcionales de la densidad, entre otros. A partir de estos, es posible calcular geometrías moleculares, frecuencias vibracionales, parámetros de reactividad, espectros de absorción, mecanismos de reacción, interacciones moleculares y otras propiedades físico químicas de interés [13].

Entre los principales métodos tenemos:

- **Métodos ab-initio**

Este método estudian las propiedades de sistemas atómicos y moleculares basados en las leyes de la mecánica cuántica es decir en las leyes de los primeros principios, sin utilizar parámetros experimentales [12]. Como la aproximación de Born-Oppenheimer, principio variacional, método Hartree y método Hartree-Fock [22]; este último es el más conocido, utilizado y lo explicaremos a continuación:

Las ecuaciones de Hartree-Fock (HF) se derivan al sustituir un determinante de Slater en la ecuación Schrödinger, y con la ayuda de algunas transformaciones algebraicas. Estas ecuaciones son una alternativa a la de Schrödinger donde el hamiltoniano exacto es sustituido por el operador de Fock: $F(\Psi) = E(\Psi)$. La distinción entre el operador de Fock y el hamiltoniano exacto es que, en lugar de describir las interacciones uno a uno de los electrones, mediante un potencial coulombico como lo hace el hamiltoniano, el operador Fock mantienen una interacción promedio con todos los electrones del sistema. Esto se logra sustituir el operador coulombico por una que representa el promedio de la interacción, lo que hace que a las ecuaciones de HF parecen ser un conjunto de ecuaciones independientes para cada electrón. El hamiltoniano y la función de onda verdaderos involucran las coordenadas de todos los electrones, mientras que el operador Hartree-Fock, siendo un operador de un electrón, considera únicamente las coordenadas de un solo electrón [12].

La función de onda Hartree-Fock es un producto antisimétrico (determinante Slater) de espín-orbitales ϕ_i y el método HF; que consiste en buscar los orbitales ϕ_i que minimizan la energía del sistema por medio de la siguiente ecuación:

$$F(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \tag{12}$$

En donde ε_i es la energía del orbital y F es el operador Fock.

- **Métodos semiempíricos**

Este método está basado en los métodos de Hartree-Fock, usan el hamiltoniano más simple y emplean datos experimentales para simplificar los cálculos; el costo computacional de un cálculo HF crece con el número de funciones de base a la cuarta potencia, una de las principales ventajas es que los cálculos son muchos más rápidos que los de ab-initio. El método semiempírico introduce algunas simplificaciones como: considerar solo los electrones de valencia y no de las capas internas o de core, se utilizan solo conjuntos de base mínima, así como el número mínimo de funciones necesarias para representar los electrones, y se realizan aproximaciones para simplificar el número de integrales de traslape y de repulsión interelectrónica por resolver [12].

Los primeros métodos semiempíricos conocidos son el método de Hückel desarrollado en 1930, en donde el hamiltoniano de electrones π es aproximado es especialmente utilizado en hidrocarburos planos conjugados, bencenos y sistemas heterocíclicos aromáticos. El método de Pariser-Parr-Pople (PPP) se diferencia del anterior método porque toma en consideración las repulsiones interelectrónicas, además realiza la aproximación de traslape diferencial cero (ZDO). El método de Hückel extendido es para moléculas, este método omite la repulsión electrón-electrón y núcleo-núcleo, se lo considera obsoleto puesto que no es bueno para predecir longitudes de enlace, momentos dipolares y barreras de rotación interna [12].

En la actualidad los métodos semiempíricos más conocidos y utilizados son CNDO, INDO MINDO, AM1, PM6 y PM7. Los métodos CNDO e INDO surgieron del método PPP, es aplicable para moléculas planas y para las que no son. El método de omisión completa del traslape diferencial (CNDO) y el método de omisión intermedia del diferencial de traslape (INDO), estos métodos tratan de forma explícita únicamente a los electrones de valencia. Los métodos MINDO, AM1, PM3 están basados en la aproximación de Dewar, solo tratan los electrones de valencia y utilizan un conjunto de base mínima tipo Slater para orbitales atómicos con el fin de expandir los orbitales moleculares. El método MINDO o (Negligencia intermedia modificada del solapamiento diferencial) fue parametrizado para compuestos C, H, O, N, B, F, Cl, Si, Py S. AM1 o (modelo de Austin) esta parametrizado para átomos de H, B, Al, C, Si, Ge, Sn, N, P, O, S, F, Cl, Br, I, Zn y Hg. El método paramétrico numero 3 o

(PM3) esta parametrizado para los átomos de H, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, Al, Ga, In, Tl, Be, Mg, Zn, Cd y Hg [12].

- **Métodos basados en la teoría de los funcionales de la densidad**

Los métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT), están basados en los teoremas de Hohenberg-Kohn en 1964 [23] y Kohn-Sham en 1965 [24]; su uso se enfoca en el cálculo de propiedades moleculares basadas en la densidad electrónica, por su facilidad de análisis del sistema y bajo costo computacional.

Hohenberg y Kohn en su teorema establecen que las moléculas con estados basales no degenerados, la energía del estado basal, la función de onda y las propiedades electrónicas son determinadas por la densidad electrónica de ese estado $\rho_0(x, y, z)$, por lo tanto, la energía del estado basal E_0 es funcional de la densidad electrónica $E_0 = E_0[\rho_0]$ [23].

Con la finalidad de encontrar la ρ_0 a partir de la energía E_0 Kohn-Sham postularon un método que consideran un sistema de referencia ficticio (s) y denominado sistema no interactuante de n electrones (electrones que no interactúan entre ellos), los cuales experimentan el mismo potencial interno v_s , que es una cantidad elegida de tal manera que la densidad sea igual a la densidad electrónica exacta de la molécula de estudio $\rho_s = \rho_0$ [24]. En donde la energía del sistema está dada por la siguiente ecuación:

$$E[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + E_{XC}[\rho] \quad (13)$$

$T[\rho]$ es la energía cinética del sistema que surge del movimiento de los electrones, $J[\rho]$ es la interacción electrostática entre los electrones; $E_{XC}[\rho]$ es la energía de correlación e intercambio que está definido por la adicción entre la energía de correlación cinética, la energía de intercambio y la energía de correlación coulombica. Este último término es muy difícil de evaluar para lo cual se han creado varios métodos para encontrar aproximaciones a este funcional [12].

3.4 Funcionales de la densidad

Se han desarrollado varios métodos para encontrar las aproximaciones a este funcional de energía de intercambio y correlación como: LDA o aproximación local de la densidad, LSDA o aproximación local de la densidad de espín, GGA o aproximación de gradiente generalizado [12]. Entre los GGA más utilizados tenemos los siguientes:

- **B3LYP:** es un funcional híbrido, de intercambio y correlación semiempíricos que contiene densidad de espín local, gradiente y términos de intercambio exactos. Contiene 20% de intercambio de Hartree-Fock [25].
- **CAM-B3LYP:** es un funcional híbrido corregido, es la versión de B3LYP corregida a largo alcance por medio del método de atenuación de coulombica; contiene un 19% a un 65% de intercambio de Hartree-Fock de corto y largo alcance respectivamente [26].
- **M06:** es un funcional híbrido de correlación e intercambio el cual está parametrizado incluyendo metales de transición y no metales, sus principales aplicaciones son para termoquímica de grupos principales, cinética termoquímica, interacciones no covalentes, estados excitados y elementos de transición. Contiene un 27% de intercambio de Hartree-Fock [27].

3.5 Conjunto de funciones base

El conjunto de funciones de base es una representación matemática de la forma de los orbitales de un sistema químico siendo parte del modelado, confina a los electrones en una región específica del espacio vectorial. La mayoría de los métodos basados en la función de onda como los semiempíricos y métodos DFT usan conjunto de base. Existen diferentes tipos de conjunto de funciones de base como; STO u orbitales tipo Slater, GTO u orbitales tipo gaussiano, polarizadas, difusas y con potenciales efectivos [12].

El conjunto base 6-31G(d,p) es una base de valencia dividida donde los orbitales internos son el producto de una contracción de 6 funciones gaussianas primitivas, y el orbital de valencia está dividida por el producto de 3 funciones gaussianas primitivas y por 1 función

gaussiana primitiva respectivamente. Las funciones polarizadas (d,p) o funciones de distorsión describen los orbitales con funciones “d” para átomos pesados y funciones “p” para los átomos de hidrogeno [12,28]

3.6 Parámetros de reactividad química

Los parámetros de reactividad química que se estudiaran son los siguientes:

- **Afinidad electrónica o (A):** es la cantidad de energía de un átomo en estado gaseoso cuando este acepta un electrón para formar un anión, cuanto más positiva sea la afinidad electrónica mayor será la afinidad de un átomo de aceptar electrones [29]. La afinidad electrónica es la diferencia entre la energía en estado neutro (E_{N_0}) y la energía del anión (E_{N_0+1}), como se aprecia en la siguiente ecuación [30].

$$A = (E_{N_0} - E_{N_0+1}) \quad (14)$$

- **Potencial de ionización o (I):** es la cantidad mínima de energía requerida para extraer un electrón de un átomo en su estado fundamental cuando se encuentra en fase gaseosa; cuanto mayor sea el potencial de ionización más difícil será que se extraiga un electrón. [29]. El potencial de ionización es la diferencia entre la energía del catión (E_{N_0-1}) y la energía en estado neutro (E_{N_0}), lo cual lo podemos observar en la siguiente ecuación [30].

$$I = (E_{N_0-1} - E_{N_0}) \quad (15)$$

- **Electronegatividad o (χ):** se define como la habilidad de un átomo para atraer los electrones de un enlace químico covalente hacia sí mismo; es decir cuanto mayor sea la electronegatividad más alta es la atracción de los electrones hacia los elementos. [29]. La electronegatividad es la suma entre el potencial de ionización y la afinidad electrónica dividido entre dos [31].

$$\chi = \frac{(I + A)}{2} \quad (16)$$

- **Dureza o (η):** es la resistencia a la transferencia de carga del sistema [32], es decir cuando más bajos son los valores de dureza es más eficiente el inhibidor de corrosión esto se debe a que existe una fuerte interacción entre la molécula y la superficie metálica [33]. La dureza química es la diferencia entre el potencial de ionización y la afinidad electrónica [34].

$$\eta = (I - A) \quad (17)$$

- **Índice de electrofilicidad o (ω):** es la variación en la energía de una molécula cuando esta se encuentra inmersa en un entorno saturado de electrones [32], un valor alto de índice de electrofilicidad significa mayor capacidad para aceptar electrones [4]. El índice de electrofilicidad está definido por la razón entre la electronegatividad al cuadrado y sobre dos veces la dureza [35].

$$\omega = \frac{(I + A)^2}{8(I - A)} \quad (18)$$

- **Poder electrodonador o (ω^-):** es la tendencia que tiene la molécula a donar carga, entre menor sea el poder electrodonador mayor es la capacidad de la molécula de donar electrones [36].

$$\omega^- = \frac{(3I + A)^2}{16(I - A)} \quad (19)$$

- **Poder electroceptor o (ω^+):** es la tendencia que tiene la molécula a aceptar carga, es decir entre mayor sea el poder electroceptor mayor es la capacidad de la molécula de aceptar electrones [36].

$$\omega^+ = \frac{(I + 3A)^2}{16(I - A)} \quad (20)$$

3.7 Mecanismos de adsorción

Para dilucidar los mecanismos de adsorción de los inhibidores de corrosión orgánicos, es muy importante la investigación de la configuración molecular, estructura electrónica,

reactividad electrónica de los inhibidores y las interacciones que ocurren entre los inhibidores y la superficie metálica. Con la ayuda de un estudio teórico por medio de la mecánica cuántica y la simulación de dinámica molecular se puede lograr ese objetivo [37].

La adsorción entre una molécula y la superficie puede ocurrir de dos maneras por fisisorción o quimisorción, la primera es una interacción física débil que involucra la polarización de la molécula y la superficie, en cambio la quimisorción es una interacción química en donde existe una formación de un enlace entre la molécula y la superficie. La fisisorción y la quimisorción tiene una característica en común la cual es que cualquier sustancia química se adsorbe si la temperatura es lo suficientemente baja [38].

La quimisorción es altamente direccional, como son todos los enlaces químicos, las moléculas que tienen este mecanismo de adsorción se adhieren a sitios específicos y exhiben una interacción que dependen de gran medida de su posición y orientación exacto con respecto a la superficie [38].

En los metales los átomos quimisorbidos tienden a ubicarse en sitios de máxima coordinación; una excepción a esta regla es el oxígeno puesto que este puede formar fuertes enlaces no solo con la primera capa de la superficie si no también se pueden unir a sitios en las subcapas de esta, lo mismo ocurre con los átomos del hidrogeno al ser de tamaño pequeño son susceptibles a la ocupación de sitios en la subcapa. Las moléculas fisisorbidas no experimentan una interacción fuerte, por lo cual se vinculan más débilmente a sitios específicos y experimentan una interacción atractiva con la superficie, pero mucho más uniforme.[38].

De manera general en la

<i>QUIMISORCIÓN</i>	<i>FISISORCIÓN</i>
<i>Intercambio de electrones</i>	<i>Polarización</i>
<i>Formación de enlaces químicos fuertes</i>	<i>Atracción de Van der Waals</i>
<i>Fuerte</i>	<i>Débil</i>
<i>Energía $\geq 1 \text{ eV}$ (1000 kJ mol^{-1})</i>	<i>Energía $\leq 0.3 \text{ eV}$ (30 kJ mol^{-1})</i>
<i>Potencial altamente corrugado</i>	<i>Menor Dirección</i>

Tabla

<i>Analogía con la química de coordinación</i>
--

2.1 nos

muestra una comparación entre la quimisorción y la fisisorción.

Tabla 2.1 Características generales de la quimisorción y fisisorción.

QUIMISORCIÓN	FISISORCIÓN
<i>Intercambio de electrones</i>	<i>Polarización</i>
<i>Formación de enlaces químicos fuertes</i>	<i>Atracción de Van der Waals</i>
<i>Fuerte</i>	<i>Débil</i>
<i>Energía ≥ 1 eV (1000 kJ mol⁻¹)</i>	<i>Energía ≤ 0.3 eV (30 kJ mol⁻¹)</i>
<i>Potencial altamente corrugado</i>	<i>Menor Dirección</i>
<i>Analogía con la química de coordinación</i>	

3.7.1 Fisisorción

Todos los átomos y moléculas experimentan las fuerzas de Van der Waals, por lo tanto, este es un fenómeno omnipresente. La única excepción a esto es que la molécula experimente una fuerte atracción química por la superficie que no se pueda evitar la quimisorción. Las fuerzas de Van der Waals existen no solo entre la molécula y la superficie sino también entre moléculas [38].

Las moléculas adsorbidas en la fisisorción no se unen tan fuertemente a la superficie y pueden estar sujetas a cambios muy fácilmente; por lo tanto, a altas concentraciones de las moléculas, estas pueden agruparse de manera irregular o en patrones ordenados que no coinciden con la estructura subyacente de la superficie [38].

La descripción teórica de la fisisorción se estableció por medio del estudio de Zaremba y Kohn en el año 1970 [39–41]. El potencial total de fisisorción entre un átomo y una superficie metálica está dado por la siguiente ecuación:

$$V_0(z) = V_{HF}(z) + V_{corr}(z) \quad (21)$$

En donde $V_{HF}(z)$ es el potencial repulsivo de corto alcance, $V_{corr}(z)$ atracción de Van der Waals de largo alcance y z es la separación del átomo y la superficie a lo largo de la superficie normal.

El potencial repulsivo de corto alcance $V_{HF}(z)$ surge de la superposición de orbitales atómicos llenos con los estados electrónicos de la superficie. El átomo que se acerca experimenta una repulsión de Pauli cuando los electrones de la superficie intentan interactuar con los orbitales atómicos llenos; esta interacción se puede aproximar utilizando los métodos de Hartree Fock.

La atracción de Van der Waals $V_{corr}(z)$ se obtiene por el potencial de Lifshitz como se muestra en la siguiente ecuación:

$$V_{corr}(z) = \frac{C}{(z - z_0)^3} + O(z^{-5}) \quad (22)$$

En donde z^{-5} se desprecia, la constante C está relacionada con la polarizabilidad del átomo, z_0 es la posición de referencia en el potencial de Lifshitz.

La ecuación del potencial total de fisisorción $V_0(z)$ es efectiva porque la distancia de equilibrio asociada con un enlace de fisisorción tiende a ser mucho más grande que z_0 . Esta condición asegura la superposición de las funciones de onda del metal y del átomo [38].

3.7.2 Quimisorción

Según Langmuir ganador del premio nobel en 1935, formuló y confirmó el concepto de que la formación de un enlace químico entre la molécula y una superficie correspondiente a la quimisorción [42,43]. Para estudiar como un átomo o molécula esta unido en un espacio semi infinito a una superficie se han tomado diferentes enfoques.

El método estándar de la física teórica del estado sólido está muy desarrollado, para superficies, pero al aumentar las moléculas al sistema esto aumenta la complejidad y dificultades computacionales[38].

La química cuántica describe muy bien a las propiedades de las moléculas pequeñas, por lo cual también aborda el estudio de la superficie como un conjunto de átomos, este está unido a la molécula. La complejidad de este método es aumentar suficientes átomos para representar adecuadamente a la superficie, mientras se describe con precisión la interacción entre la molécula y la superficie[38].

Para comprender mejor la formación de enlaces debido a la quimisorción es importante recordar la formación de los orbitales moleculares (OM) a partir de dos orbitales atómicos (AO) como se muestra en la **Figura 2.1**. En donde a y b son orbitales atómicos, ab y ab^* son orbitales moleculares de enlace y antienlace, y α y β son los desplazamientos de la energía de orbitales moleculares con respecto a la energía media de a y b [44].

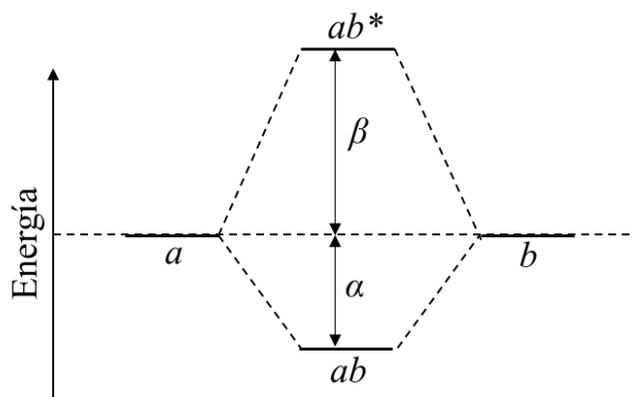


Figura 2.1 Orbitales atómicos y orbitales moleculares.

El enfoque de Anderson, Grimley y News es uno de los primeros enfoques útiles aplicados de la adsorción atómica en superficie. Los cuales dependen de la estructura electrónica de la superficie y molécula, pero también dependen de la fuerza de acoplamiento entre la molécula y la superficie [37,43,45].

En la **Figura 2.2** se observa el caso de un acoplamiento por quimisorción fuerte de la banda *d* de un metal de transición y los orbitales de las moléculas, los niveles electrónicos se dividen en combinaciones de enlace y antienlaces, uno por debajo y otro por encima de la banda de energía del metal; esto debido a la interacción fuerte entre la molécula y el metal [38].

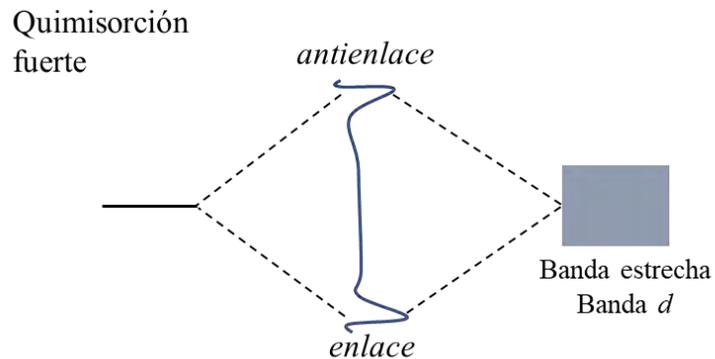


Figura 2.2 Acoplamiento por quimisorción fuerte.

En la **Figura 2.3**, se observa un acoplamiento por quimisorción débil y continuo, en donde la molécula interactúa con la banda ancha del metal, como la banda *s* del metal de transición, solo una pequeña cantidad de la densidad de estado se proyecta sobre la superficie, es decir los estados de energía del metal apenas son afectados debido a la débil interacción entre la molécula y la superficie. El nivel de energía de la molécula se amplía en un rango estrecho de energía alrededor de un verlo central (resonancia de Lorentz) [38].

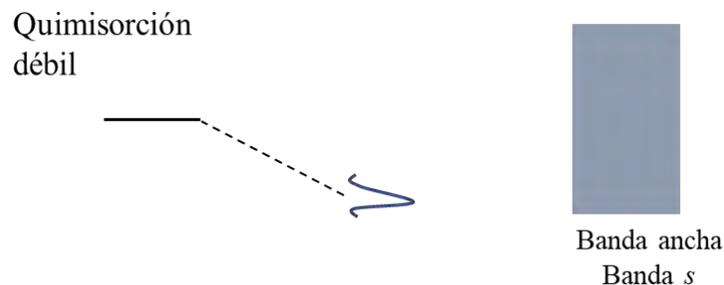


Figura 2.3 Acoplamiento por quimisorción débil.

Existen limitaciones en el modelo de Grimley y News, basado en el Hamiltoniano de Anderson en relación con la quimisorción. Este modelo se considera local porque solo toma en cuenta la interacción de la molécula con sus vecinos más cercanos en la superficie del sólido. Además la correlación electrónica solo se puede incluir de manera aproximada en este modelo [38].

Debido a estas limitaciones se requieren otros métodos para obtener una comprensión cuantitativa de la quimisorción.

La proximidad a la superficie puede ser afectada por los estados electrónicos de la molécula, una ampliación de los orbitales moleculares (MO) y una modificación de energía, lo que afecta a la formación de enlace. [38].

La proximidad a la superficie puede ser afectada por los estados electrónicos de la molécula, puede ser un límite de quimisorción débil o un límite de quimisorción fuerte. En el límite de quimisorción débil los estados electrónicos de la molécula interactúa con los del metal produciendo una ampliación de los OM, desplazamiento y degeneración de los orbitales. En el límite de quimisorción fuerte los OM de enlace y antienlace se desplazan a energías aún más bajas y más altas, respectivamente, que el orbital de la molécula; esta ampliación es tan grande que forma una banda continua que los conecta [38].

Existe en la actualidad dos enfoques teóricos ampliamente utilizados para determinar la quimisorción, estos difieren entre sí en como establecen el problema. Uno utiliza el enfoque de lámina repetida que implica seleccionar una pequeña porción de superficie, la cual tiene varios átomos de ancho y varias capas de espesor y reintegrar las propiedades de simetría que hacen que los cálculos masivos sean más factibles. Y el otro enfoque es el de clúster para modelar la superficie. La elección entre un enfoque laminar o de clúster depende de la naturaleza de la superficie; para los metales es necesario un gran número de átomos por lo que se prefiere un clúster debido a la dependencia del tamaño en muchas propiedades y por la reactividad de los metales [38].

3.7.3 Energía de adsorción

Se han empleados cálculos teóricos para comprender los mecanismos de adsorción entre las moléculas y la superficie. DFTB+ es uno de ellos, está basado en la teoría del enlace fuerte, este es muy confiable para la evaluación del sistema inhibidor-superficie, además tiene alta precisión y bajo costo computacional [19].

La energía de enlace entre la molécula y la superficie se puede calcular mediante la siguiente fórmula [18]:

$$E_{enlace} = E_{total} - (E_{superficie} + E_{molécula}) \quad (23)$$

En donde $E_{superficie}$ es la energía de la superficie, $E_{molécula}$ es la energía de la molécula aislada (inhibidor) y E_{total} es la energía del sistema superficie/molécula.

También tenemos que tener en cuenta que la energía de adsorción, es opuesta a la energía de enlace, se lo obtiene mediante la siguiente ecuación [7]:

$$E_{adsorción} = -E_{enlace} \quad (24)$$

Para calcular el tipo de mecanismo de adsorción se lo hace mediante la diferencia de densidad de carga $\Delta\rho(r)$, por medio de la siguiente ecuación [18]:

$$\Delta\rho(r) = \rho_{total}(r) - [\rho_{superficie}(r) + \rho_{molécula}(r)] \quad (25)$$

En donde $\rho_{superficie}(r)$ es la densidad de carga de la superficie, $\rho_{molécula}(r)$ es la densidad de carga de la molécula aislada, y $\rho_{total}(r)$ es la diferencia total de la densidad de carga del sistema superficie/molécula.

4 METODOLOGÍA

4.1 Material requerido

En este trabajo se requirió básicamente materiales de papelería y consumibles de impresión.

4.2 Infraestructura

La investigación que se realizó cuenta con todo el apoyo del Laboratorio de Modelado Molecular y Cálculos Computacionales (LAMMCAC) de la Facultad de Ingeniería Mochis de la Universidad Autónoma de Sinaloa.

También se tiene una colaboración del Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV), con sede en Chihuahua- México; El laboratorio de química computacional denominado NANOCOSMOS, tiene acceso al clúster de supercómputo “Prometeo” de alto rendimiento cuya responsable de laboratorio es la Dra. Norma Rosario Flores Holguín.

Se cuenta con una colaboración con el Dr. Juan Pedro Palomares Baez quien comparte su conexión con el equipo de la Universidad Autónoma de Chihuahua.

4.3 Laboratorios y equipos

El laboratorio de modelado molecular y cálculos computacionales de la Facultad de Ingeniería Mochis cuenta con equipamiento y software adecuado, dentro del cual se realizó este trabajo de investigación.

En cuanto a equipo se refiere, podemos mencionar los siguientes:

- Dos estaciones de trabajo de 16 núcleos (32 enlaces), procesador Intel Xeon E5 2620v4 de 2.13 GHz, 64 GB de memoria RAM ECC y disco duro de 1 TB.
- Una estación de trabajo con dos procesadores Intel Xeon Six Core X5650 de 2.66 GHz, 32 GB de memoria RAM ECC y disco duro de 500 GB.
- Una estación de trabajo con dos procesadores Intel Xeon Quad Core E5-2603 de 1.8 GHz, 24 GB de memoria RAM ECC y disco duro de 500 GB.

- Clúster de alto rendimiento Prometeo del Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV) de Chihuahua - México.
- Una estación de trabajo Dell 720, procesador Intel Xeon Gold 6142 CPU 2.60 GHz, 64 GB de memoria RAM, disco duro de 2 TB y dos GPs NVIDIA 3060 Ti; de la Universidad Autónoma de Chihuahua (Dr. Juan Pedro Palomares Baez).
- Laptop de uso personal (Dell Inspiron 15-5577) con tarjeta NVIDIA GeForce GTX 1050.

El software y códigos computacionales que se utilizaron para los cálculos teóricos son de uso libre y comercial, para este último caso el licenciamiento se realizó a través de una colaboración con CIMAV:

- Gaussian 16.
- Gaussview 6.
- BIOVIA Draw 2017.
- BIOVIA Discovery Studio Visualizer
- WinSCP.
- PuTTY.
- SWizard
- DFTB+23.1
- VESTA
- Visual Molecular Dynamics (VMD)
- Microsoft office

4.4 Propuestas moleculares

Las moléculas que se estudiaron como inhibidores orgánicos de corrosión son las siguientes:

- Inhibidor F (2,4,5-trifenil-4,5-dihidro-1H) [48].

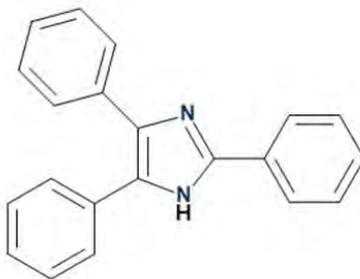


Figura 3.1 Molécula 2,4,5-trifenil-4,5-dihidro-1H.

- Inhibidor G (2-(4,5-Difenil-4,5-Dihidro-1H-Imidazol-2-yl) Fenol) [48].

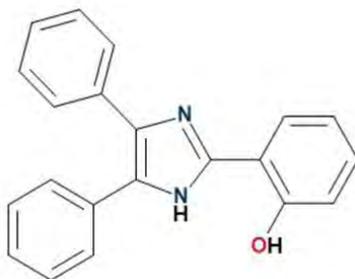


Figura 3.2 Molécula 2-(4,5-Difenil-4,5-Dihidro-1H-Imidazol-2-yl) Fenol.

- Inhibidor H1.3 o (2-metil-4fenil-N-(p-tolil) imidazol-1-amina)

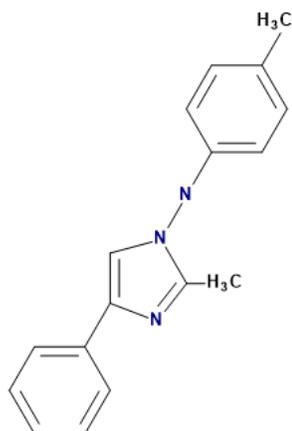


Figura 3.3 Molécula (2-metil-4fenil-N-(p-tolil) imidazol-1-amina).

- Inhibidor J o (1,4,5-Trifenil-2-(p-tolyl)) [49].

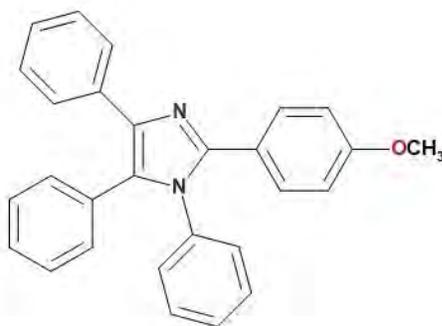


Figura 3.4 Molécula 1,4,5-Trifenil-2-(p-tolyl).

- Inhibidor J1 o (4-(1,4,5-Trifenilimidazol-2-yl))

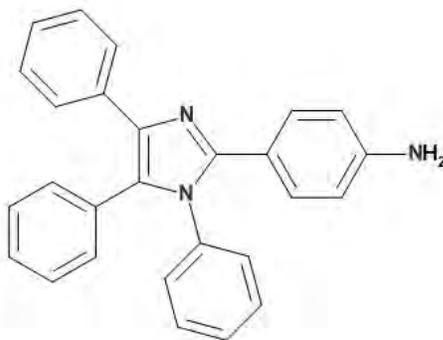


Figura 3.5 Molécula 4-(1,4,5-Trifenilimidazol-2-yl).

- Inhibidor J2 o N,N-Dimetil-4-(1,4,5-Trifenilimidazol-2yl)anilina

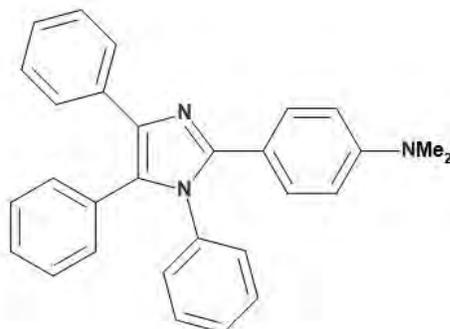


Figura 3.6 Molécula N,N-Dimetil-4-(1,4,5-Trifenilimidazol-2yl)anilina.

4.5 Cálculos computacionales

El estudio teórico se efectuó con Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) mediante el código computacional Gaussian 16 con la ayuda de los funcionales de la densidad B3LYP, M06 y CAM-B3LYP, y un conjunto base 6-31G(d,p) para los seis inhibidores propuestos; la ruta de investigación de la presente tesis se muestra en la siguiente **Figura 3.7**.

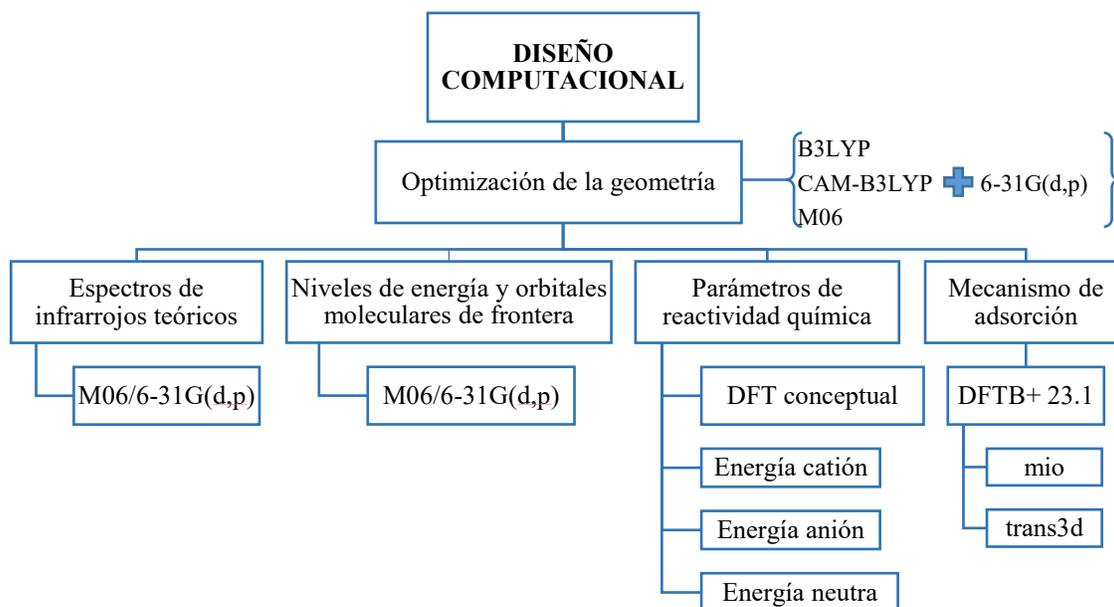


Figura 3.7 Diagrama de la ruta de investigación.

4.5.1 Optimización de la geometría molecular.

Se llevó a cabo la optimización de las estructuras moleculares para obtener las geometrías de mínima energía, así como las frecuencias vibracionales en fase gas y con agua como solvente utilizando el modelo continuo polarizable del formalismo de la ecuación integral (IEF-PCM). Previo empleando los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y M06 con el conjunto base 6-31G(d,p) y agua como solvente, se realizó un análisis conformacional evaluando la energía de los inhibidores estudiados rotando los anillos aromáticos cada 90°.

Una vez optimizada la geometría molecular del inhibidor F en fase gas con los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y M06, se procedió a comparar longitudes de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros teóricos con los experimentales. El análisis se efectuó por medio de Excel y el programa BIOVIA Discovery Studio Visualizer. También se analizó la similitud entre los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y M06 con todos los inhibidores estudiados con agua como solvente con el programa anteriormente mencionado.

4.5.2 Espectros de infrarrojo teórico

Se estimaron los espectros de infrarrojo teóricos de los Inhibidores F, G, H1.3, J, J1 y J2 estudiados con el funcional M06 y el conjunto base 6-31G(d,p) en fase gas, a través del programa SWizard. Se interpretaron los datos de número de onda e intensidad por medio de gráficos de Excel.

4.5.3 Niveles de energía y densidad electrónica de los orbitales moleculares

Los niveles de energía de los orbitales moleculares de frontera se calcularon para los seis inhibidores propuestos (en fase gas y con agua) con el funcional M06 y el conjunto base 6-31G(d,p). De igual manera se procesaron los cálculos de densidad electrónica de los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO para la exposición grafica.

4.5.4 Parámetros de reactividad química

Los parámetros de reactividad química como potencial de ionización, afinidad electrónica, electronegatividad, dureza química, índice de electrofilicidad, poder electrodonador y poder electroceptor se determinaron mediante la teoría de funcionales de la densidad conceptual, utilizando las energías de catión, anión y en estado neutro de los seis inhibidores estudiados mediante las fórmulas descritas en aspectos teóricos.

4.5.5 Mecanismo de adsorción

El estudio Teórico del mecanismo de adsorción se realizó utilizando el sistema operativo Fedora Scientific y el código DFTB+23.1. Para lo cual primero se creó un clúster con 448 átomos de hierro, que tiene una estructura cristalina BCC, un índice de Miller (100), una celda unitaria de (8x8x7) y una altura de vacío de 50 Å; por medio de VESTA y DFTB+.

Se optimizó la energía de la superficie de hierro y cada uno de los inhibidores por separado, utilizando DFTB+23.1, parámetros mio y trans3d. Finalmente se analizó la energía de la superficie con los inhibidores propuestos, dichos inhibidores se colocaron cerca de la superficie y en diferentes posiciones por medio del software DFTB+23.1 y los parámetros anteriormente mencionados.

Se calculó la energía de adsorción y la diferencia de densidad de carga, entre la superficie metálica y los inhibidores, por medio de las fórmulas mencionadas en aspectos teóricos, DFTB+ y VMD; finalmente se predijo el mecanismo de adsorción.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Optimización de la geometría molecular

La optimización de las estructuras moleculares y frecuencias vibracionales es el paso fundamental para modelar una estructura química y con ello garantizar los puntos estacionarios mínimos globales.

Este cálculo se llevó a cabo con los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP, M06 y el conjunto base 6-31G(d,p) en fase gas y empleando agua como solvente. Como se observa en la **Tabla 4.1** de la primera optimización realizada.

Tabla 4.1 Cálculo de la energía Hartree con los diferentes funcionales.

<i>Inhibidor</i>	<i>B3LYP</i>		<i>CAM-B3LYP</i>		<i>M06</i>	
	<i>Fase gas</i>	<i>Solvente agua</i>	<i>Fase gas</i>	<i>Solvente agua</i>	<i>Fase gas</i>	<i>Solvente agua</i>
<i>F</i>	-919.4266	-919.4380	-918.9041	-918.9160	-918.7297	-918.7413
<i>G</i>	-994.6515	-994.6648	-994.1099	-994.1236	-993.9304	-993.9441
<i>H1.3</i>	-822.3144	-822.3258	-821.8560	-821.8676	-821.7001	-821.7116
<i>J</i>	-1264.9983	-1265.0111	-1264.2973	-1264.3105	-1264.0660	-1264.0788
<i>J1</i>	-1205.8322	-1205.8475	-1205.1537	-1205.1693	-1204.9303	-1204.9457
<i>J2</i>	-1284.4472	-1284.4605	-1283.7187	-1283.7322	-1283.4787	-1283.4919

Se realizó un análisis conformacional para garantizar que la energía obtenida sea la mínima, para lo cual se rotó los anillos aromáticos cada 90° del inhibidor F como se observa en la **Figura 4.1**. Se calculó la energía con los funcionales propuestos, como se aprecia en la **Tabla 4.2**.

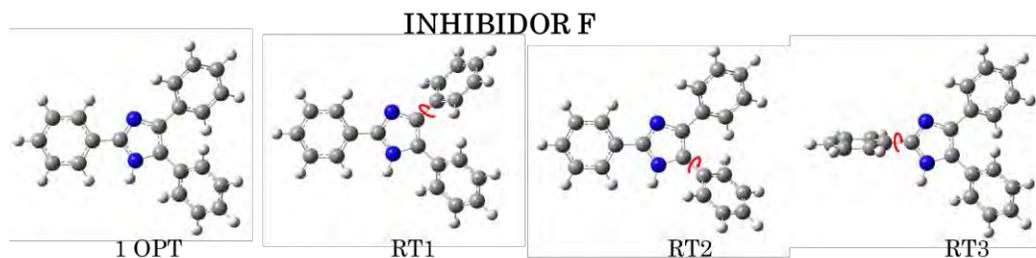


Figura 4.1 Rotación de anillos aromáticos del inhibidor F.

Tabla 4.2 Análisis conformacional de energía del inhibidor F con los diferentes funcionales.

<i>Análisis conformacional</i>	<i>Energía Hartree</i>		
	<i>B3LYP</i>	<i>CAM-B3LYP</i>	<i>M06</i>
<i>1 OPT</i>	-919.4380	-918.9160	-918.7413
<i>RT1</i>	-919.4334	-918.9160	-918.7360
<i>RT2</i>	-919.4380	-918.9160	-918.7413
<i>RT3</i>	-919.4380	-918.9160	-918.7413
<i>E min</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>

En el inhibidor F la optimización de las estructuras moleculares y frecuencias vibracionales se obtuvo a través de un análisis conformacional utilizando los funcionales de la densidad B3LYP, CAM-B3LYP y M06.

En la **Figura 4.2** se muestran las estructuras optimizadas del inhibidor de corrosión F en agua con los tres niveles de cálculos propuestos, la cual exhibe una geometría muy similar en longitudes de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros. La posición de las coordenadas XYZ del inhibidor F optimizada con los diferentes funcionales se encuentran ubicadas en **Anexo 1, Anexo 2 y Anexo 3**.

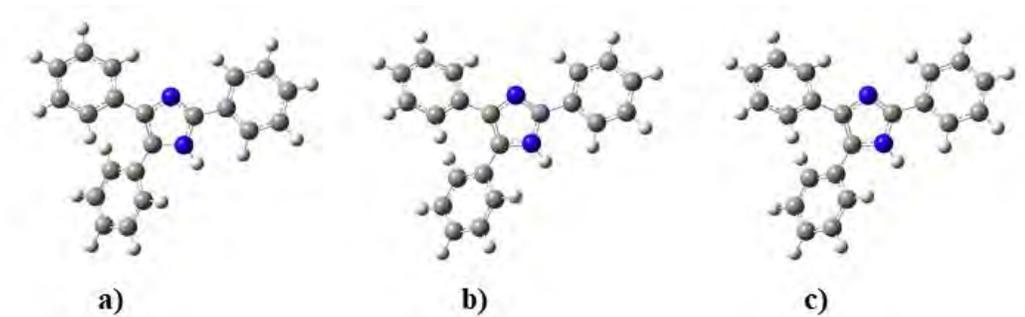


Figura 4.2 Estructura optimizada del inhibidor F a) B3LYP/6-31G(d,p) b)CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p).

El análisis conformacional del inhibidor G, es muy similar al del inhibidor F, puesto que se rotan los anillos aromáticos y el hidroxilo, a 90° como se observa en la **Figura 4.3** y se calcula la energía con los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y M06 como se muestra en la **Tabla 4.3**.

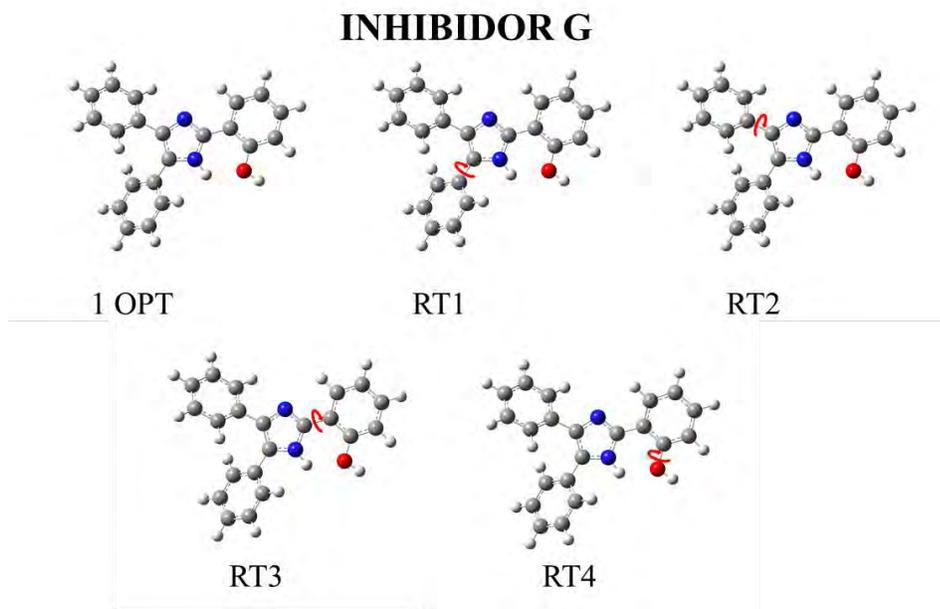


Figura 4.3 Rotación de anillos aromáticos y del hidroxilo del inhibidor F.

Tabla 4.3 Análisis conformacional de energía del inhibidor G con los diferentes funcionales.

<i>Análisis conformacional</i>	<i>Energía Hartree</i>		
	<i>B3LYP</i>	<i>CAM-B3LYP</i>	<i>M06</i>
<i>1 OPT</i>	-994.6648	-994.1236	-993.9441
<i>RT1</i>	-994.6648	-994.1236	-993.9441
<i>RT2</i>	-994.6603	-994.1192	-993.9441
<i>RT3</i>	-994.6648	-994.1236	-993.9441
<i>RT4</i>	-994.6648	-994.1236	-993.9441
<i>E min</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>

La optimización de las estructuras moleculares y frecuencias vibracionales en el inhibidor G se obtuvo en la primera optimización que se realizó, como se aprecia en el análisis conformacional realizado.

Las estructuras optimizadas de inhibidor G en agua se observan en la **Figura 4.4**, en la cual se visualiza la similitud que existe entre los tres funcionales. La posición de las coordenadas XYZ del inhibidor G optimizado con sus diferentes niveles de cálculo se encuentran en **Anexo 4**, **Anexo 5** y **Anexo 6**.

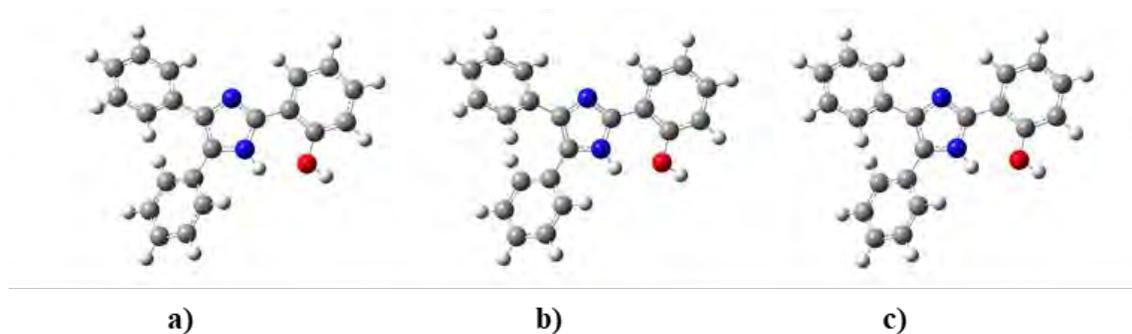


Figura 4.4 Estructura optimizada del inhibidor G a) B3LYP/6-31G(d,p) b)CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p).

También se realizó el análisis conformacional del Inhibidor H1.3, con el mismo procedimiento empleado con los inhibidores anteriores como se observa en la **Figura 4.5**. Se calculó la energía con los tres niveles de cálculo, la cual se registró en la **Tabla 4.4**. Se puede observar que la energía mínima se obtiene cuando se ejecuta la rotación RT3 a 90°, garantizando que este es mínimo global.

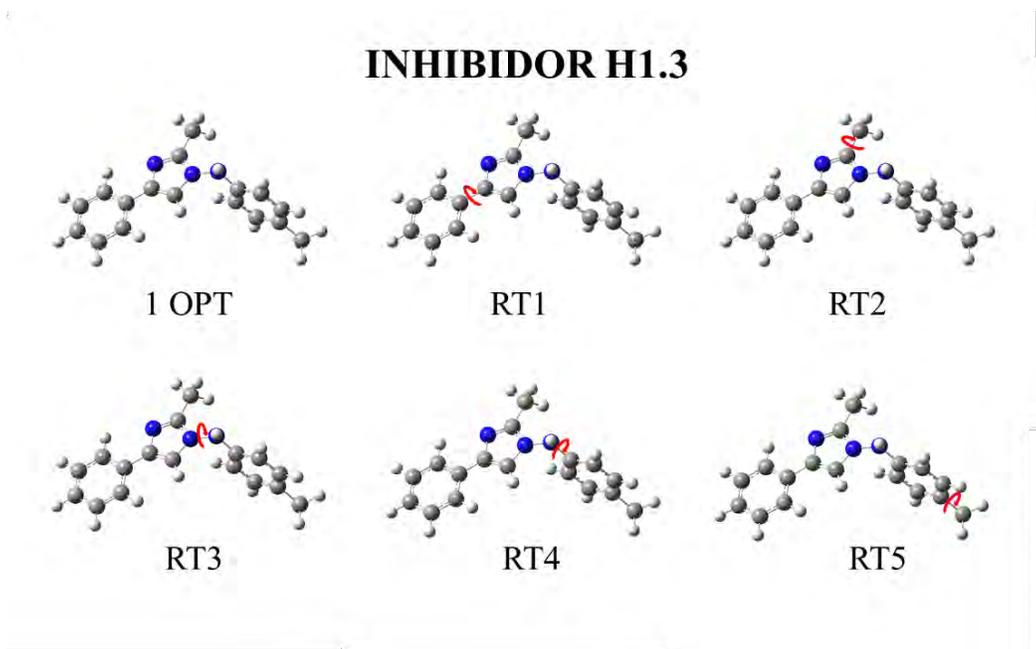


Figura 4.5 Rotación de anillos aromáticos y metilos del inhibidor H1.3.

Tabla 4.4 Análisis conformacional de energía del inhibidor H1.3 con los diferentes funcionales.

<i>Análisis conformacional</i>	<i>Energía Hartree</i>		
	<i>B3LYP</i>	<i>CAM-B3LYP</i>	<i>M06</i>
<i>1 OPT</i>	-822.3251	-821.8670	-821.7110
<i>RT1</i>	-822.3251	-821.8670	-821.7110
<i>RT2</i>	-822.3251	-821.8670	-821.7110
<i>RT3</i>	-822.3258	-821.8676	-821.7116
<i>RT4</i>	-822.3251	-821.8670	-821.7110
<i>RT5</i>	-822.3251	-821.8670	-821.7110
<i>E min</i>	<i>RT3</i>	<i>RT3</i>	<i>RT3</i>

En la **Figura 4.6** Estructura optimizada del inhibidor H1.3 a) B3LYP/6-31G(d,p) b) CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p) se visualiza las estructuras moleculares optimizadas del inhibidor H1.3 en agua con los diferentes niveles de cálculos estudiados. La posición de las coordenadas XYZ del inhibidor H1.3 se encuentran en **Anexo 7**, **Anexo 8** y **Anexo 9**.

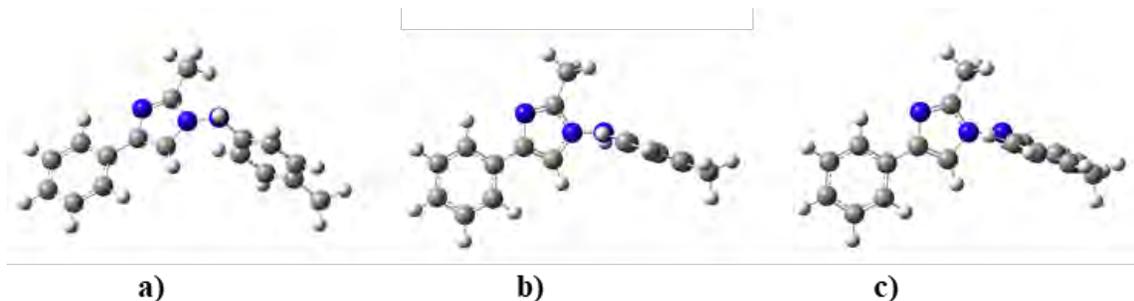


Figura 4.6 Estructura optimizada del inhibidor H1.3 a) B3LYP/6-31G(d,p) b) CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p).

Se realizó un análisis conformacional para garantizar que la energía obtenida sea la mínima, para lo cual se rotaron los anillos aromáticos y el metoxilo a 90° del inhibidor J como se observa en la **Figura 4.7** . Se calculó la energía con los funcionales, esto se aprecia en la **Tabla 4.5** .

INHIBIDOR J

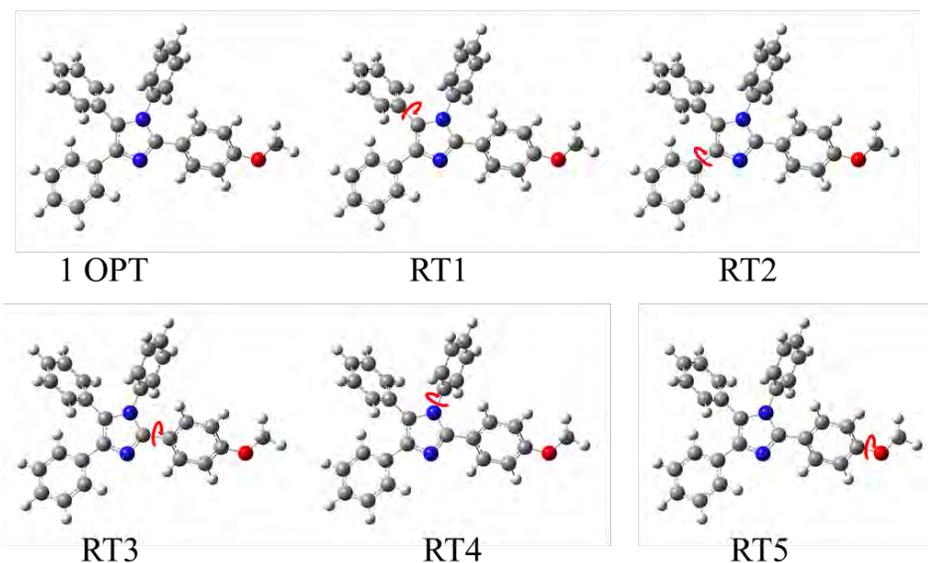


Figura 4.7 Rotación de anillos aromáticos y metoxilo del inhibidor J.

Tabla 4.5 Análisis conformacional de energía del inhibidor J con los diferentes funcionales.

<i>Análisis conformacional</i>	<i>Energía Hartree</i>		
	<i>B3LYP</i>	<i>CAM-B3LYP</i>	<i>M06</i>
<i>1 OPT</i>	-1265.0111	-1264.3105	-1264.0788
<i>RT1</i>	-1265.0111	-1264.3105	-1264.0788
<i>RT2</i>	-1265.0102	-1264.3095	-1264.0788
<i>RT3</i>	-1265.0101	-1264.3094	-1264.0770
<i>RT4</i>	-1265.0101	-1264.3094	-1264.0788
<i>RT5</i>	-1265.0111	-1264.3105	-1264.0788
<i>E min</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>

En el inhibidor J, la optimización de las estructuras moleculares y frecuencias vibracionales se obtuvieron en la primera optimización como se muestra en el análisis conformacional utilizando los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y M06.

En la **Figura 4.8** se muestran las estructuras optimizadas del inhibidor de corrosión J en agua con los tres niveles de cálculos propuestos, se observa una geometría muy similar. La posición de las coordenadas XYZ del inhibidor J optimizada con los diferentes funcionales se encuentran en anexos en **Anexo 10**, **Anexo 11** y **Anexo 12**.

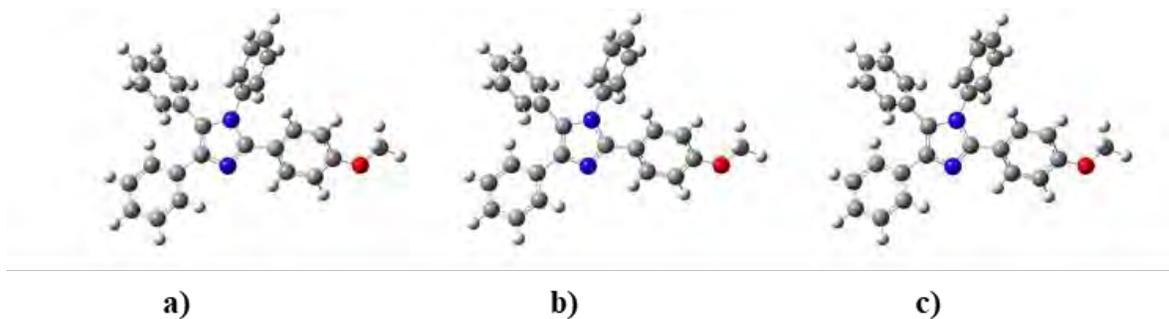


Figura 4.8 Estructura optimizada del inhibidor J a) B3LYP/6-31G(d,p) b)CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p).

El análisis conformacional del inhibidor J1, es similar al de los anteriores inhibidores estudiados, puesto que se rotan los anillos aromáticos y la amina a 90° como se observa en la **Figura 4.9**. Seguido se calculó la energía con los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y M06 como se muestra en la **Tabla 4.6**.

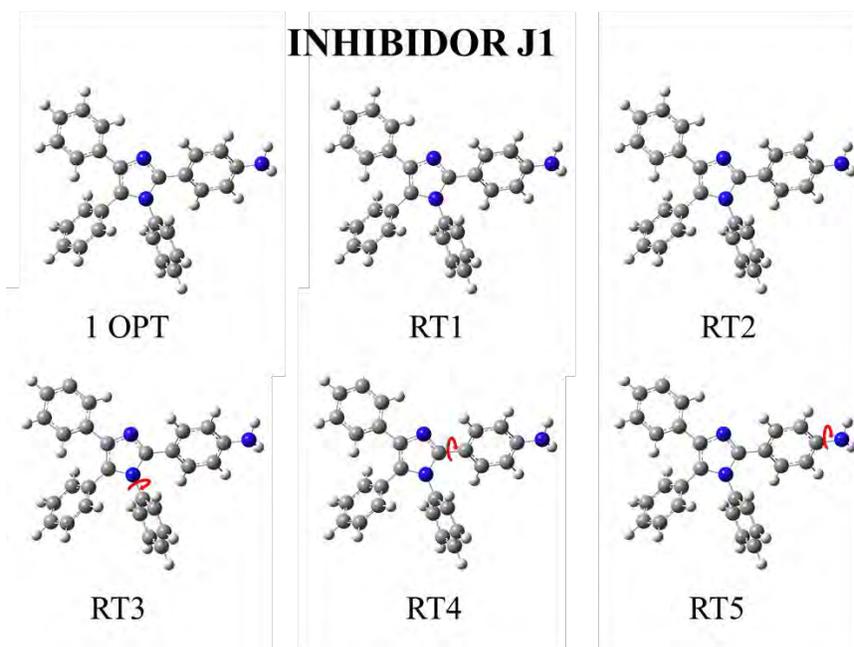


Figura 4.9 Rotación de anillos aromáticos y la amina del inhibidor J1.

Tabla 4.6 Análisis conformacional de energía del inhibidor J1 con los diferentes funcionales.

Análisis conformacional	Energía Hartree		
	B3LYP	CAM-B3LYP	M06
<i>1 OPT</i>	-1205.8475	-1205.1693	-1204.9457
<i>RT1</i>	-1205.8475	-1205.1682	-1204.9457
<i>RT2</i>	-1205.8475	-1205.1693	-1204.9457
<i>RT3</i>	-1205.8465	-1205.1682	-1204.9457
<i>RT4</i>	-1205.8465	-1205.1682	-1204.9438
<i>RT5</i>	-1205.8475	-1205.1693	-1204.9457
<i>E min</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>

La optimización de las estructuras moleculares y frecuencias vibracionales en el inhibidor J1 se obtuvo en la primera optimización que se realizó, como es evidente en el análisis conformacional realizado.

Las estructuras optimizadas de inhibidor J1 en agua se observan en la **Figura 4.10**, en donde se aprecia la similitud que existe entre los tres funcionales. La posición de las coordenadas XYZ del inhibidor J1 optimizado con sus diferentes niveles de cálculo se encuentran ubicadas en **Anexo 13**, **Anexo 14** y **Anexo 15**.

Anexo 15.

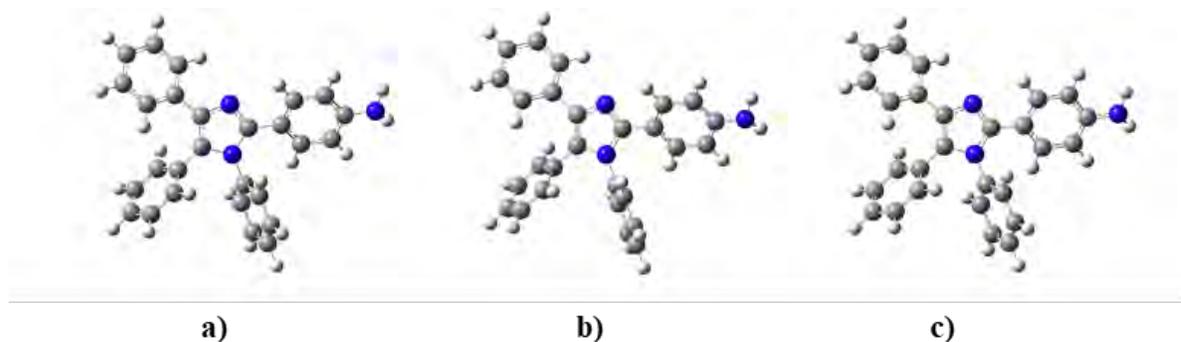


Figura 4.10 Estructura optimizada del inhibidor J1 a) B3LYP/6-31G(d,p) b) CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p).

También se obtuvo el análisis conformacional del Inhibidor J2, con el mismo procedimiento empleado en los inhibidores anteriores como se observa en la **Figura 4.11**, se calculó la energía con los tres funcionales y conjunto base, la cual se registró en **Tabla 4.7**. Se aprecia que la energía mínima se obtiene en la primera optimización realizada.

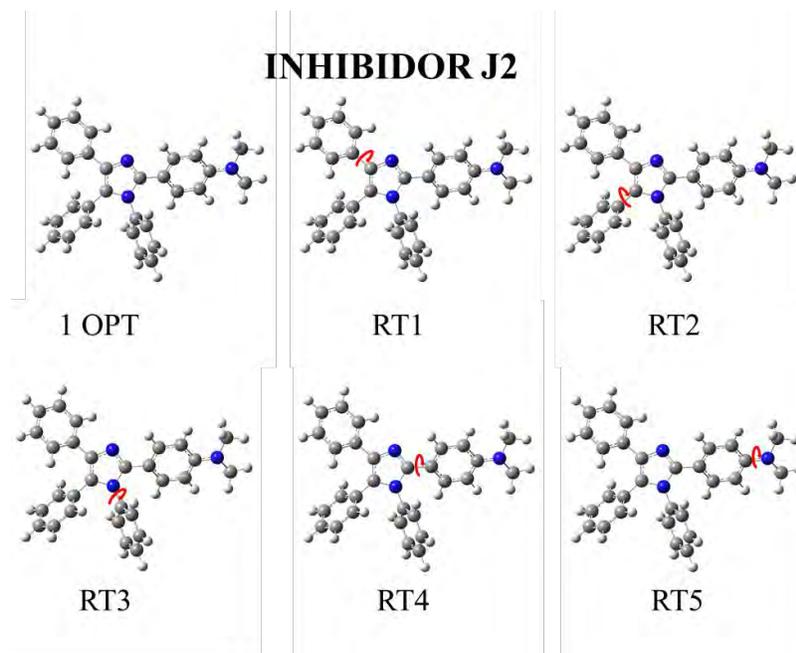


Figura 4.11 Rotación de anillos aromáticos y la amina del inhibidor J2.

Tabla 4.7 Análisis conformacional de energía del inhibidor J2 con los diferentes funcionales.

<i>Análisis conformacional</i>	<i>Energía Hartree</i>		
	<i>B3LYP</i>	<i>CAM-B3LYP</i>	<i>M06</i>
<i>1 OPT</i>	-1284.4605	-1283.7322	-1283.4919
<i>RT1</i>	-1284.4595	-1283.7312	-1283.4919
<i>RT2</i>	-1284.4605	-1283.7322	-1283.4918
<i>RT3</i>	-1284.4605	-1283.7312	-1283.4919
<i>RT4</i>	-1284.4595	-1283.7312	-1283.4902
<i>RT5</i>	-1284.4604	-1283.7322	-1283.4919
<i>E min</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>	<i>1 OPT</i>

En la **Figura 4.12** se visualizan las estructuras moleculares optimizadas del inhibidor J2 en agua con los diferentes niveles de cálculos estudiados. La posición de las coordenadas XYZ del inhibidor J2 se encuentran en **Anexo 16**, **Anexo 17** y **Anexo 18**.

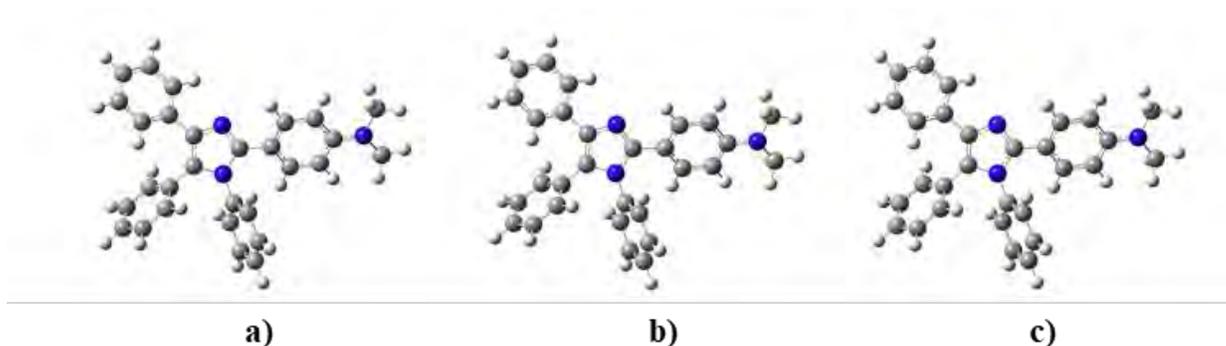


Figura 4.12 Estructura optimizada del inhibidor J2 a) B3LYP/6-31G(d,p) b)CAM-B3LYP/6-31G(d,p) c) M06/6-31G(d,p).

El análisis conformacional es muy importante porque permite garantizar que la energía obtenida se encuentre en el punto mínimo global. Los inhibidores estudiados en su gran mayoría coinciden en que el mínimo global se encuentra en la primera optimización realizada. Sin embargo, esto no es siempre así, ya que en el caso del inhibidor H1.3 su mínimo global se encuentra al rotar la molécula. Lo anterior demuestra la importancia del análisis conformacional.

5.1.1 Similitud entre funcionales

Se realizó una comparación del inhibidor F experimental de sus longitudes de enlaces, ángulos de enlaces y ángulos diedros [50], con los calculados teóricamente, para una validación del modelo teórico. En la **Figura 4.13** se observa al inhibidor F con los átomos a analizar, y esta comparación, se muestra en las **Tabla 4.8** y en la **Tabla 4.9**.

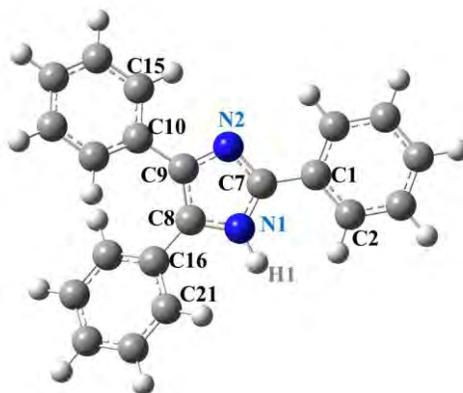


Figura 4.13 Átomos del inhibidor F.

Tabla 4.8 Valores teóricos y experimentales del inhibidor F.

Enlaces y ángulos	Teórico			Experimental
	B3LYP	CAM-B3LYP	M06	
N1-H1	1.0084	1.0073	1.0098	0.8600
C1-C7	1.4643	1.4655	1.4585	1.4620
C8-C16	1.4679	1.4681	1.4609	1.4780
C9-C10	1.4740	1.4731	1.4669	1.4740
C7-N1-H1	126.5211	126.6224	126.6868	126.4000
N2-C7-C1	125.4966	125.4089	125.4727	125.0000
N2-C9-C10	119.7452	119.8564	119.8809	119.1000
N1-C8-C16	120.3874	120.4049	120.4353	118.1000
C2-C1-C7-N1	-7.8636	-9.2742	-9.4996	20.7000
N2-C9-C10-C15	28.9248	28.9072	27.7116	38.3000
N1-C8-C16-C21	39.0010	40.7639	38.1976	25.0000

Tabla 4.9 Diferencia entre teórico y experimental del inhibidor F.

Enlaces y ángulos	Diferencia entre teórico y experimental		
	B3LYP	CAM-B3LYP	M06
N1-H1	0.1484	0.1473	0.1498
C1-C7	0.0023	0.0035	-0.0035
C8-C16	-0.0101	-0.0099	-0.0171
C9-C10	0.0000	-0.0009	-0.0071
C7-N1-H1	0.1211	0.2224	0.2868
N2-C7-C1	0.4966	0.4089	0.4727
N2-C9-C10	0.6452	0.7564	0.7809
N1-C8-C16	2.2874	2.3049	2.3353
C2-C1-C7-N1	-28.5636	-29.9742	-30.1996
N2-C9-C10-C15	-9.3752	-9.3928	-10.5884
N1-C8-C16-C21	14.0010	15.7639	13.1976

También por medio del programa BIOVIA Discovery Studio Visualizer se realizó la comparación con más detalle de todas las longitudes de enlaces, ángulos de enlaces y ángulos diedros del inhibidor F teórico respecto a los parámetros experimentales lo cual se visualiza en la **Figura 4.14** y en la **Tabla 4.10**.

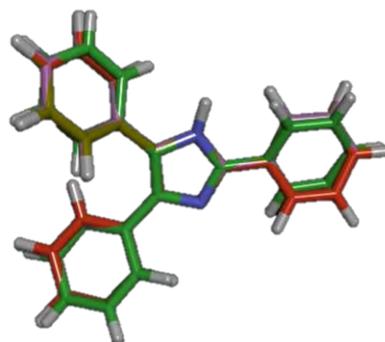


Figura 4.14 Superposición del inhibidor F con los diferentes funcionales.

Tabla 4.10 Similitud entre Teórico y Experimental.

	<i>Experimental</i>	<i>B3LYP</i>	<i>CAM-B3LYP</i>	<i>M06</i>
<i>Experimental</i>	1.0000	0.9770	0.9770	0.9770
<i>B3LYP</i>	0.9770	1.0000	0.9999	0.9999
<i>CAM-B3LYP</i>	0.9770	0.9999	1.0000	0.9999
<i>M06</i>	0.9770	0.9999	0.9999	1.0000

Con la ayuda de la **Tabla 4.9** y **Tabla 4.10** se observa que existe una gran similitud entre las longitudes de enlace, ángulos de enlaces y ángulos diedros teóricos y experimentales del inhibidor F. Con tales resultados se puede concluir que cualquier funcional se puede utilizar para obtener espectros de IR, niveles de energía y orbitales moleculares de frontera, parámetros de reactividad química, dado que arrojan buenas aproximaciones.

De igual manera se analizó la similitud entre funcionales con todos los inhibidores estudiados por medio del programa BIOVIA Discovery Studio Visualizer como se observa en la **Tabla 4.11**.

De acuerdo con la **Tabla 4.11** se observan los mismos resultados en todos los inhibidores estudiados por lo cual solo se muestra una tabla en este escrito.

Tabla 4.11 Similitud entre funcionales de los inhibidores estudiados.

	B3LYP	CAM-B3LYP	M06
B3LYP	1.0000	0.9999	0.9999
CAM-B3LYP	0.9999	1.0000	0.9999
M06	0.9999	0.9999	1.0000

Al estudiar la **Tabla 4.11** se concluye que existe una gran similitud entre los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y M06. Sin embargo, al analizar además la definición de cada funcional, el funcional M06 esta parametrizado para metales de transición y no metales, sus principales aplicaciones son para termoquímica de grupos principales, estados excitados y elementos de transición [27]. Además, con base en lo encontrado en la literatura y la decisión del investigador, se optó por trabajar con el funcional M06 debido a que nos da mejores aproximaciones en esta investigación.

5.2 Espectro infrarrojo teórico

El espectro de infrarrojo teórico obtenido con el funcional M06 y el conjunto base 6-31G(d,p) del inhibidor de corrosión F se observa en la **Figura 4.15**. En el espectro teórico se observan las siguientes señales vibracionales más representativas : N–H cuya banda o número de onda es de 3658 cm^{-1} y tiene un tipo de vibración de estiramiento, C–H con una banda de 3180 cm^{-1} el cual tiene una vibración estiramiento, C=C con una banda a 1680 cm^{-1} y una vibración de estiramiento, C=N con una banda 1521 cm^{-1} y tiene una vibración de estiramiento, C–N con una banda de 1243 cm^{-1} y una vibración de flexión, C–H con dos bandas a 780 cm^{-1} y a 706 cm^{-1} y tienen vibraciones fuera del plano y N–H con una banda a 531 cm^{-1} la cual tiene una vibración fuera del plano.

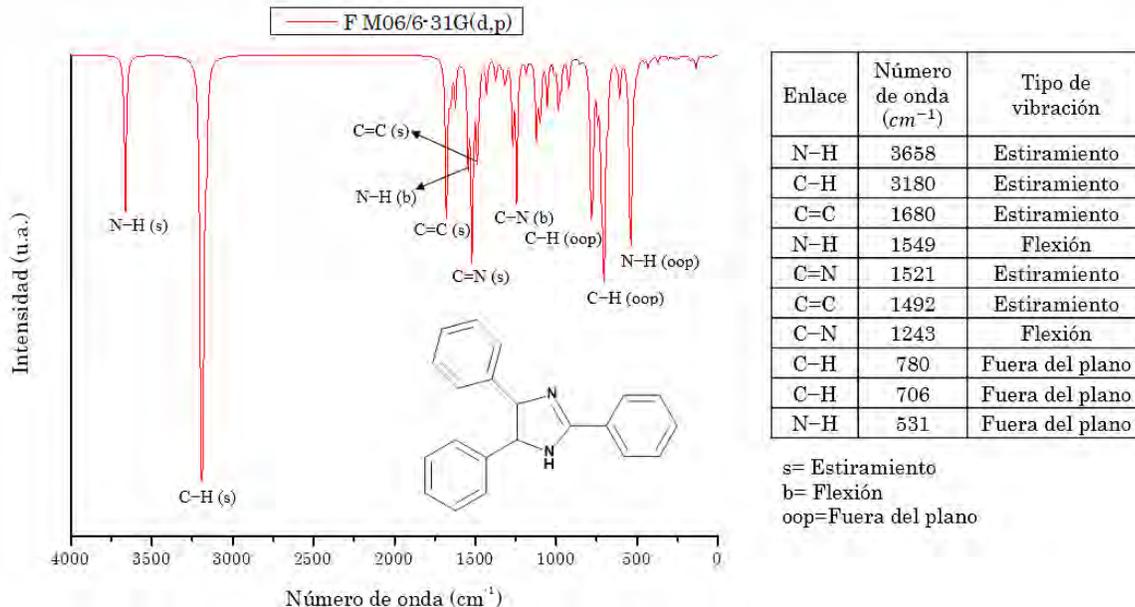


Figura 4.15 Espectro infrarrojo teórico del inhibidor F.

El espectro infrarrojo teórico del inhibidor G se aprecia en la **Figura 4.16** los picos más representativos los cuales son: O-H cuyo número de onda es de 3894 cm^{-1} , N-H con una banda a 3652 cm^{-1} , C-H tiene una banda a 3189 cm^{-1} , C=C con una banda a 1674 cm^{-1} , C=N con una banda 1523 cm^{-1} , las anteriores bandas mencionadas tienen un tipo de vibración de estiramiento. El enlace C-N tiene una banda 1324 cm^{-1} y tiene una vibración de flexión, N-H con una banda de 1280 cm^{-1} tiene una vibración de flexión, C-H con una banda de 781 cm^{-1} tiene una vibración fuera del plano, N-H con una banda 625 cm^{-1} tiene una vibración fuera del plano y O-H con una banda 344 cm^{-1} tiene una vibración fuera del plano.

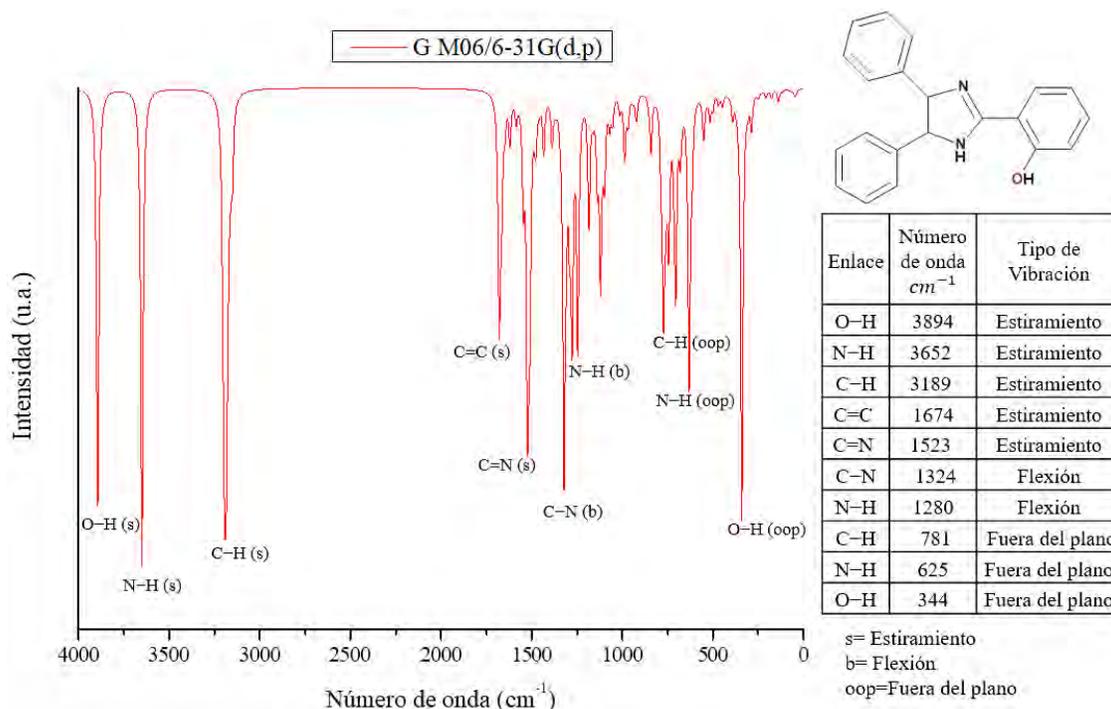


Figura 4.16 Espectro infrarrojo teórico del inhibidor G.

En la **Figura 4.17** se analiza el espectro infrarrojo teórico del inhibidor H1.3, el cual tiene sus picos más representativos: N-H el cual tiene una banda a 3577 cm^{-1} , C-H tiene dos bandas una a 3177 cm^{-1} y 3027 cm^{-1} , C=C tiene una banda a 1698 cm^{-1} ; las anteriores bandas mencionados tiene un tipo de vibración de estiramiento. El enlace C-H tiene una banda a 1554 cm^{-1} con una vibración de flexión, C-N con una banda a 1273 cm^{-1} y con una vibración de estiramiento, C-N con una banda a 1200 cm^{-1} y un tipo de vibración de flexión, C-H con una banda a 718 cm^{-1} y una vibración fuera del plano, N-H tiene dos bandas una a 581 cm^{-1} y a 481 cm^{-1} ambas con un tipo de vibración fuera del plano.

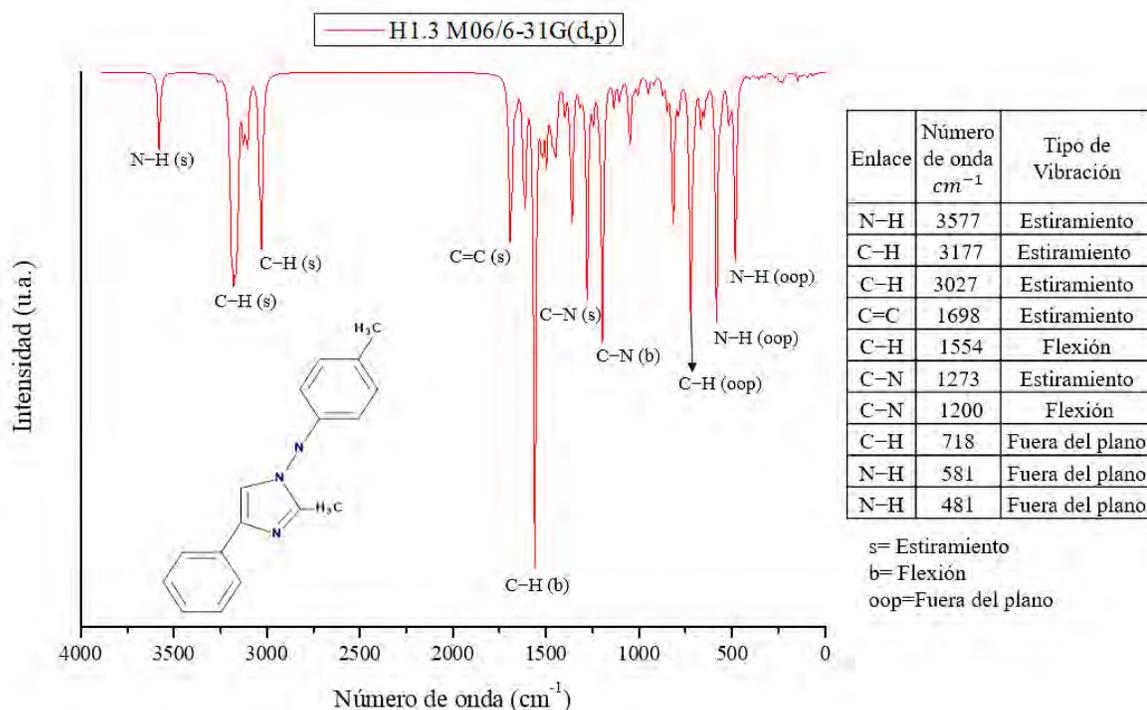


Figura 4.17 Espectro infrarrojo teórico del inhibidor H1.3.

El espectro infrarrojo teórico del inhibidor J se visualiza en la **Figura 4.18**, en donde los picos más representativos son: C-H con dos bandas una a 3183 cm^{-1} y a 2990 cm^{-1} , C=C con una banda a 1680 cm^{-1} ; los anteriores enlaces mencionados tienen un tipo de vibración de estiramiento. El enlace C=N tiene una banda a 1536 cm^{-1} , C-N tiene una banda a 1367 cm^{-1} , C-O tiene una banda a 1310 cm^{-1} , CH₃ con una banda a 1192 cm^{-1} ; estos enlaces tienen un tipo de vibración de flexión. El enlace CH₃ también tiene una banda a 1111 cm^{-1} y una vibración de estiramiento y el enlace C-H tiene una banda a 700 cm^{-1} y una vibración fuera del plano.

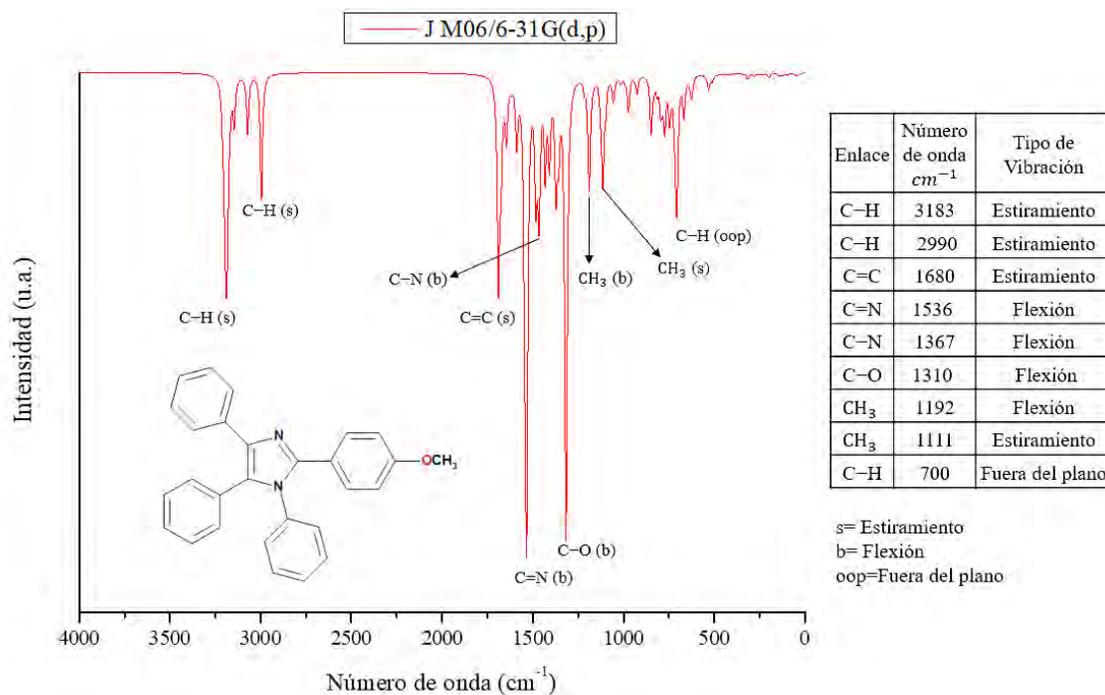


Figura 4.18 Espectro infrarrojo teórico del inhibidor J.

En la **Figura 4.19** se estudia el espectro de infrarrojo teórico del inhibidor de corrosión J1 en donde los picos más representativos son: N-H el cual tiene dos bandas una a 3720 cm^{-1} y a 3601 cm^{-1} , C-H con una banda a 3189 cm^{-1} , C=C con una banda a 1695 cm^{-1} ; los anteriores enlaces tienen una vibración de estiramiento. El enlace de N-H tiene una banda a 1642 cm^{-1} y una vibración de flexión, C=N con una banda a 1536 cm^{-1} y una vibración de flexión, C-N tiene una banda a 1430 cm^{-1} y un tipo de vibración de estiramiento. El enlace C-H tiene un tipo de vibración de flexión y fuera del plano, en las bandas 1187 cm^{-1} y en 700 cm^{-1} , respectivamente. El enlace N-H tiene una banda a 506 cm^{-1} y una vibración fuera del plano.

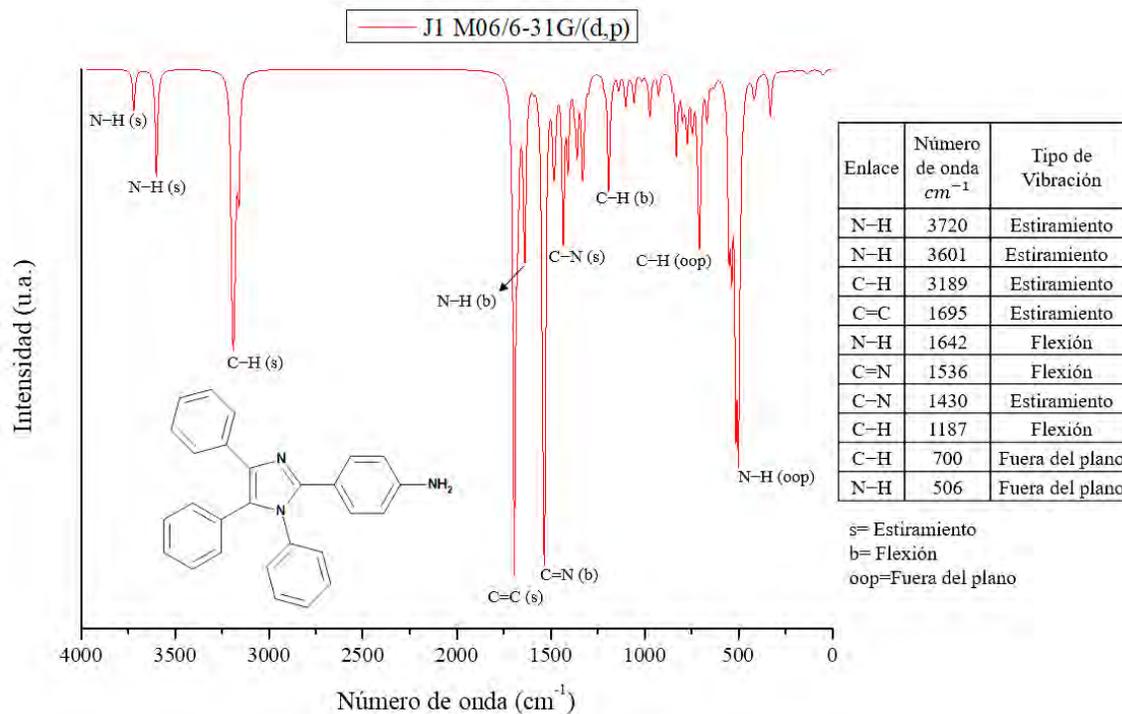


Figura 4.19 Espectro infrarrojo teórico del inhibidor J1.

El espectro infrarrojo teórico del inhibidor J2 se registra en la **Figura 4.20**, este tiene varios picos representativos entre los cuales podemos mencionar a: C-H con dos bandas una a 3189 cm^{-1} y a 2990 cm^{-1} , C=C con una banda a 1691 cm^{-1} , C=N con una banda a 1529 cm^{-1} ; los enlaces anteriormente mencionados tienen un tipo de vibración de estiramiento. El enlace CH_3 tiene una banda 1436 cm^{-1} y una vibración de flexión, C-N tiene una banda a 1392 cm^{-1} y una vibración de estiramiento. El enlace de C-H tienen dos bandas una a 1212 cm^{-1} y a 706 cm^{-1} , tienen una vibración de flexión y fuera del plano respectivamente.

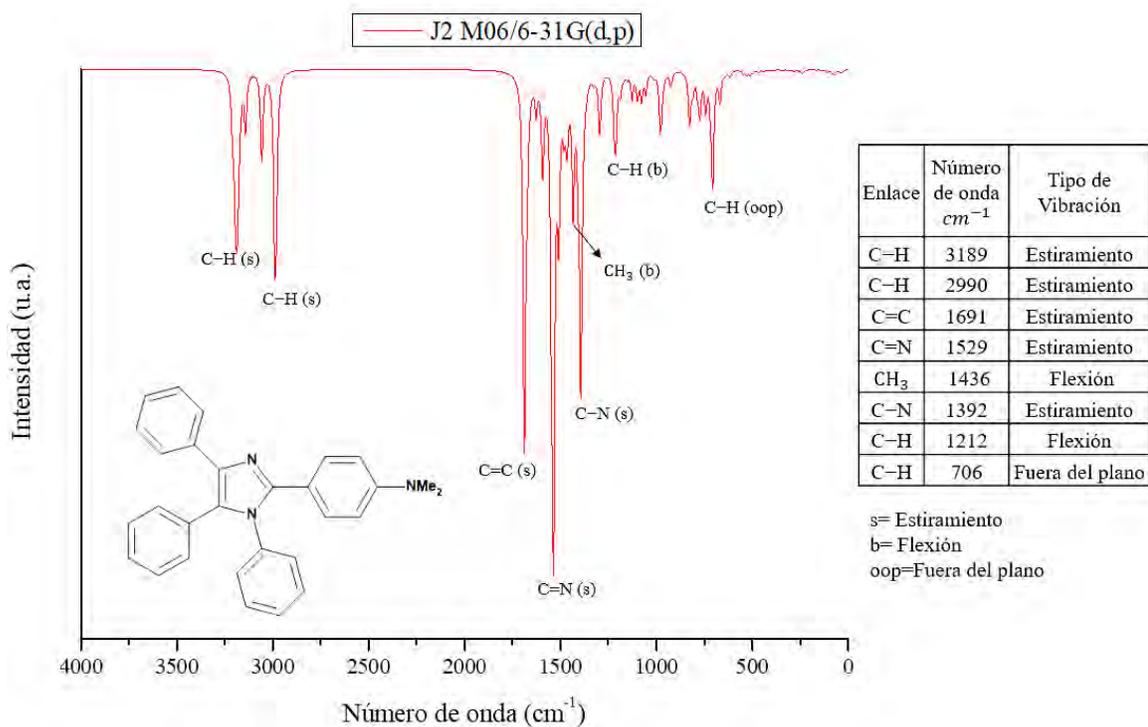


Figura 4.20 Espectro de infrarrojo teórico del inhibidor J2.

Los espectros infrarrojos teóricos de los inhibidores de corrosión F, G, H1.3, J, J1 y J2 se obtuvieron por medio del programa SWizard tuvieron grandes coincidencias con los reportados en la literatura y se corroboró dicha información por medio de la observación de las vibraciones que tiene las moléculas en el programa Gaussview 6.

5.3 Niveles de energía y densidad electrónica de los orbitales moleculares

Se calculó la energía de los orbitales moleculares de frontera HOMO (orbital molecular más alto ocupado) y LUMO (orbital molecular más bajo desocupado) y la variación de energía (ΔE), la cual se muestra en la siguiente ecuación [15].

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (26)$$

Si se obtienen valores altos de energía HOMO significa que la molécula tiene un carácter donador de electrones al orbital “d” desocupado de la superficie metálica y al obtener valores bajo de energía LUMO esto infiere que la molécula acepta fácilmente electrones de la superficie metálica; además, valores bajos de ΔE exponen potencialmente una mayor eficiencia como inhibidor de corrosión [51].

Como se mencionó en resultados anteriores el funcional M06 es el más acorde a la investigación debido a su porcentaje de intercambio de Hartree-Fock y a que esta parametrizado para metales de transición y no metales. [27].

En la **Figura 4.21** se observan los valores de HOMO, LUMO y ΔE de los inhibidores estudiados en fase gas agua, con el nivel de cálculo M06/6-31G(d,p). En esta se puede visualizar que las energías HOMO y LUMO, no muestran variaciones significativas en el comportamiento, independientemente de la fase en que se calculó.

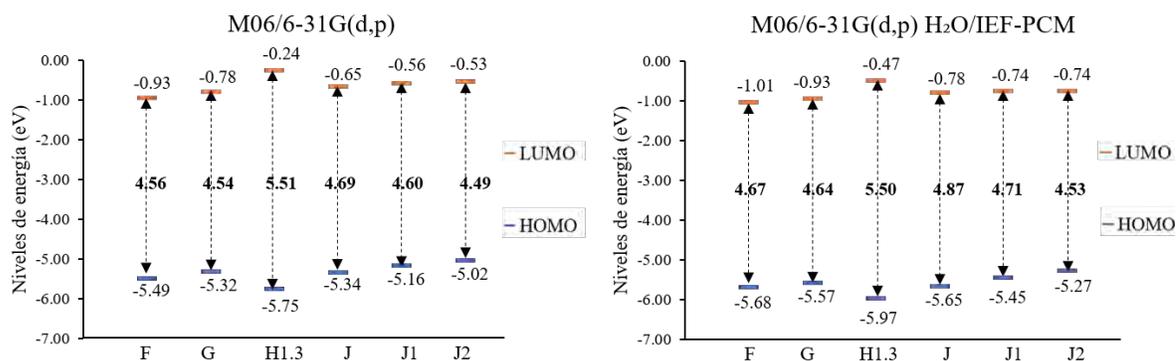


Figura 4.21 Niveles de energía de los inhibidores con el nivel de teoría M06/6-31G(d,p) en fase gas y agua.

En la **Figura 4.21**, ilustra que los inhibidores que tienen un mayor carácter donador de electrones son los que tienen un alto valor de E_{HOMO} que corresponden a los inhibidores J2, J1, G, J, F y H1.3 respectivamente. También se contempla que los inhibidores que tienen un carácter aceptor de electrones son los que tienen un bajo valor de E_{LUMO} y estos son los inhibidores: F, G, J, J1, J2 y H1.3 en el orden dado. Por último, menores valores de ΔE indica una mayor eficiencia los cuales corresponden a los inhibidores de corrosión J2, G, F, J1, J y H1.3 correspondientemente.

La densidad electrónica de los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO tiene una gran importancia, puesto que permite localizar las zonas donadoras yceptoras de electrones (nucleofílica y electrofílica, respectivamente. Esto es sumamente importante para determinar la viabilidad con que se llevara a cabo la inhibición [33].

En la **Figura 4.22** se observa la densidad electrónica de los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO obtenidos con el nivel de cálculo M06/6-31G(d,p) en fase gas y en agua. Puede apreciarse que existe una gran similitud entre las energías de los orbitales, por lo cual, para el análisis, se tomó en cuenta la densidad electrónica considerando agua como solvente.

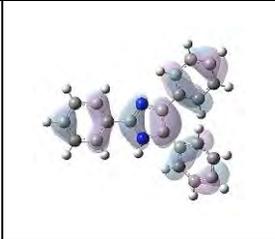
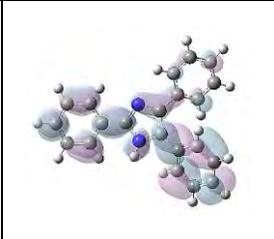
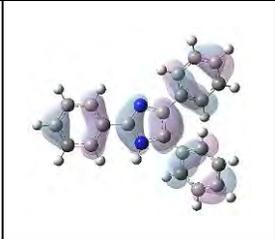
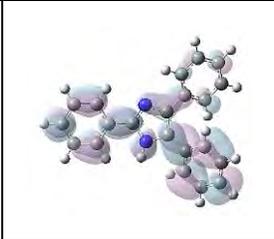
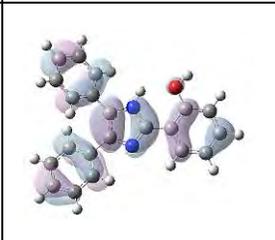
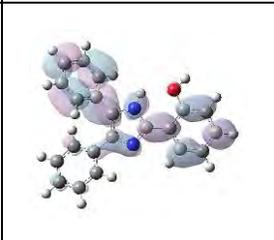
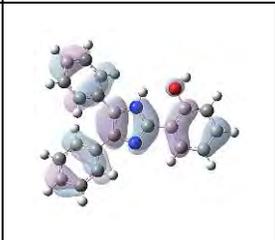
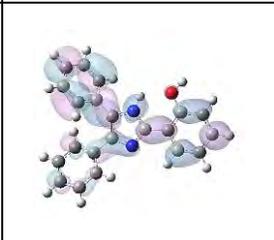
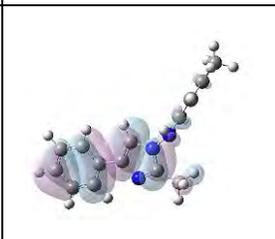
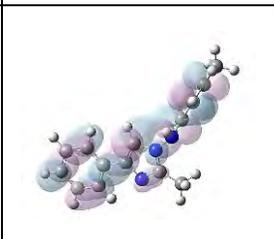
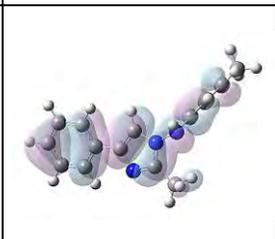
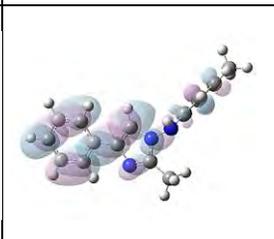
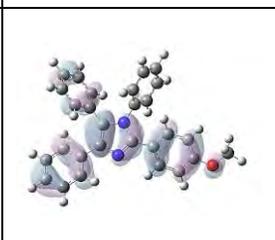
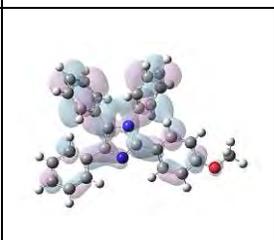
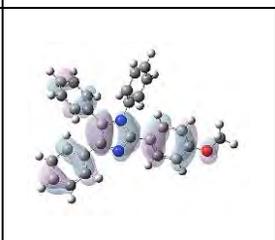
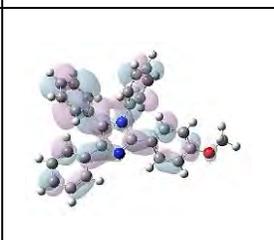
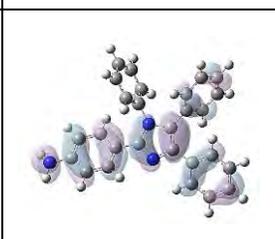
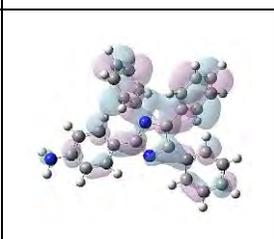
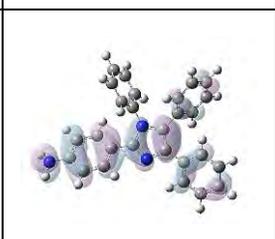
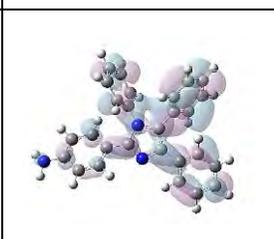
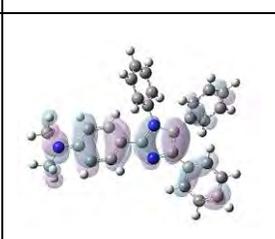
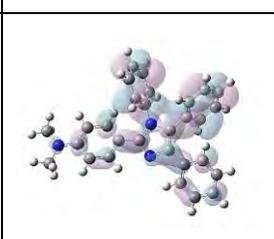
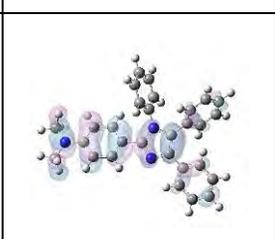
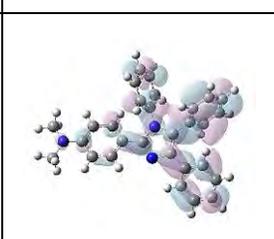
	<i>M06/6-31G(d,p) fase gas</i>		<i>M06/6-31G(d,p) solvente agua</i>	
	<i>HOMO</i>	<i>LUMO</i>	<i>HOMO</i>	<i>LUMO</i>
<i>F</i>				
<i>G</i>				
<i>H1.3</i>				
<i>J</i>				
<i>J1</i>				
<i>J2</i>				

Figura 4.22 Orbitales moleculares de frontera de los inhibidores con el nivel de teoría M06/6-31G(d,p).

En el inhibidor F los orbitales HOMO y LUMO muestran una distribución uniforme de densidad electrónica la cual en el HOMO se posiciona principalmente en el imidazol mientras que en el LUMO sobre los anillos aromáticos. Lo anterior sugiere que existirá una transferencia de electrones desde la molécula hacia la superficie de Hierro y viceversa [16].

En el inhibidor G se aprecia que el orbital HOMO tiene una distribución uniforme de densidad electrónica sobre el imidazol, los anillos aromáticos y el grupo fenol, lo cual indica las zonas donadoras de electrones. Mientras tanto, la densidad electrónica LUMO se observa en toda la molécula excepto en el OH. La zona de mayor densidad electrónica en el orbital molecular HOMO se encuentra en la molécula de imidazol mientras que en el orbital molecular LUMO se encuentra en los anillos aromáticos.

En el inhibidor H1.3 se observa que la densidad electrónica HOMO es uniforme a lo largo de la molécula mientras que en el LUMO se encuentra en toda la molécula exceptuando los dos metilos. La región de más densidad de electrones del orbital molecular HOMO está en el imidazol, por otro lado, en el orbital molecular LUMO dicha región se posiciona en los anillos aromáticos.

En el inhibidor J se puede ver que la densidad electrónica del orbital molecular HOMO está en las moléculas de imidazol, dos anillos aromáticos y en el fenol; mayoritariamente distribuida cerca de los heteroátomos de nitrógeno y oxígeno y los anillos aromáticos. Esto indica que estos son los sitios reactivos dónde ocurrirá la interacción entre el inhibidor y la superficie del acero [49]. En cuanto a la densidad electrónica del orbital molecular LUMO, esta se distribuyó en casi toda la molécula lo cual indica que la molécula es aceptora de electrones.

En el inhibidor J1 la densidad electrónica del orbital molecular HOMO se puede observar alrededor de toda la molécula exceptuando un fenilo; sin embargo, toda la molécula es capaz de aceptar electrones de la superficie lo cual se puede inferir debido a la posición de la densidad electrónica del orbital molecular LUMO. La zona más densa en el orbital molecular HOMO se encuentra en la molécula de imidazol y la zona más densa en el orbital molecular LUMO se encuentra en los anillos aromáticos.

En el inhibidor J2 la densidad electrónica del orbital molecular HOMO se percibe a lo largo de toda la molécula a excepción de un anillo de benceno lo cual nos indica que esa parte no dona electrones a la superficie en cambio su orbital molecular LUMO se encuentra en toda la molécula es decir acepta electrones de la superficie, salvo los metilos. Así como la zona de mayor densidad en el orbital molecular HOMO está en el imidazol y en el orbital molecular LUMO la zona más densa está en los anillos aromáticos.

Mediante el estudio de los orbitales moleculares de frontera se ha descubierto que la adsorción de los inhibidores y la superficie del metal puede ocurrir sobre la base de interacciones donante-aceptor entre los pares de electrones solitarios en los heteroátomos junto con los electrones π del compuesto heterocíclico y el orbital d vacante de los átomos de la superficie del metal.

El mejor inhibidor de corrosión mediante los orbitales moleculares de frontera son todas las moléculas aquí estudiadas.

5.4 Parámetros de reactividad química

Una de las principales formas de analizar la eficiencia que tiene un inhibidor de corrosión es a través de los parámetros de reactividad química, tales como: afinidad electrónica (A), potencial de ionización (I), electronegatividad (χ), dureza química (η), índice de electrofilicidad (ω), poder electrodonador (ω^-) y poder electroaceptor (ω^+).

Los valores de las energías de catión, anión y en estado neutro para los inhibidores se calcularon empleando agua como solvente con el nivel de cálculo M06/6-31G(d,p). Esto se aprecia en la **Tabla 4.12**.

Tabla 4.12 Energías en estado neutro, anión y catión en Hartrees de los inhibidores de corrosión.

<i>M06/6-31G(d,p)</i>			
<i>Inhibidor</i>	<i>E Neutro</i>	<i>E Anión</i>	<i>E Catión</i>
F	-918.7413	-918.7893	-918.5440
G	-993.9441	-993.9888	-993.7505
H1.3	-821.7116	-821.7401	-821.5024
J	-1264.0788	-1264.1186	-1263.8821
J1	-1204.9457	-1204.9843	-1204.7555
J2	-1283.4919	-1283.5302	-1283.3079

Los parámetros de reactividad química se evaluaron a partir de los valores de la **Tabla 4.12** y las fórmulas descritas en aspectos teóricos; estos se registran en la **Tabla 4.13**.

Tabla 4.13 Parámetros de reactividad química de los inhibidores de corrosión.

Parámetros de Reactividad (eV)	Inhibidor					
	F	G	H1.3	J	J1	J2
A	1.31	1.22	0.78	1.08	1.05	1.04
I	5.37	5.27	5.69	5.35	5.18	5.00
χ	3.34	3.24	3.23	3.22	3.11	3.02
η	4.06	4.05	4.92	4.27	4.12	3.96
ω	1.37	1.30	1.06	1.21	1.17	1.16
ω⁻	4.67	4.47	4.05	4.30	4.16	4.07
ω⁺	1.33	1.23	0.82	1.08	1.05	1.05

Los resultados del estudio de reactividad química de los inhibidores de corrosión en agua se muestran en la **Figura 4.23** a la **Figura 4.29**.

De acuerdo con los resultados de afinidad electrónica (**Figura 4.23**), los inhibidores que aceptan mejor a los electrones para formar aniones en orden descendente son: el inhibidor F, G, J, J1, J2 y el inhibidor H1.3. Esto se visualizan en la línea de color azul.

El inhibidor F posee dos heteroátomos de nitrógeno en la molécula del imidazol. A continuación, el inhibidor G tiene un hidroxilo añadido a un anillo aromático. El inhibidor J en un anillo aromático de benceno presenta un sustituyente de metoxilo, mientras que en el inhibidor J1 contiene una amina como sustituyente, y el inhibidor J2 tiene un sustituyente una dimetilamina. Y finalmente el inhibidor H1.3 cuenta con un heteroátomo de nitrógeno adicional al de la molécula de imidazol.

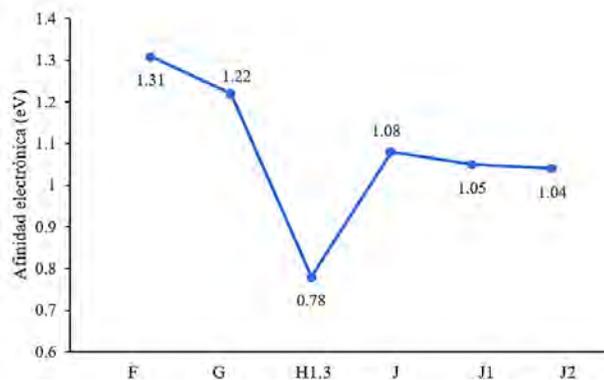


Figura 4.23 Afinidad electrónica de los inhibidores de corrosión.

Ahora bien, en la **Figura 4.24** se presentan en la línea de color naranja los resultados del potencial de ionización de para los inhibidores. Se puede apreciar que la dificultad para donar electrones decrece en el orden: H1.3, F, J, G, J1 y J2.

El inhibidor H1.3 posee tres heteroátomos de nitrógeno, el inhibidor F contiene solo dos heteroátomos en su molécula de imidazol, el inhibidor J exhibe un sustituyente de metoxilo en un anillo de benceno, mientras que el inhibidor G presenta un grupo hidroxilo en su composición, el inhibidor J1 contiene un amina como sustituyentes en un anillo de benceno a diferencia del inhibidor J2 que tiene una dimetilamina como sustituyente.

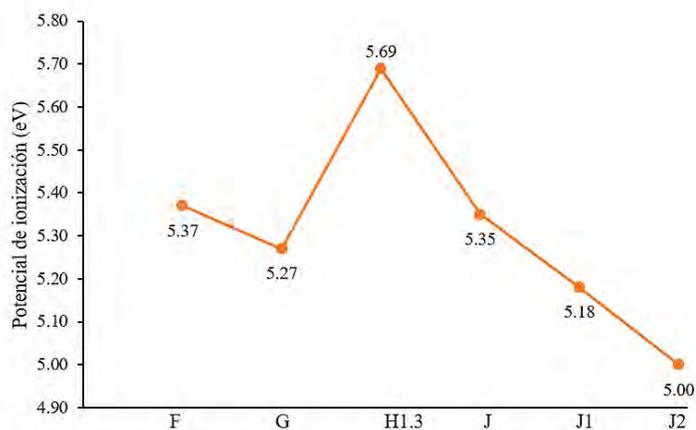


Figura 4.24 Potencial de ionización de los inhibidores de corrosión.

Los inhibidores que tienen una mayor electronegatividad, son el inhibidor F, G, H1.3, J, J1 y J2 respectivamente. Esto se evidencia en la línea de color verde en la **Figura 4.25**.

El inhibidor F tiene dos heteroátomos de nitrógeno en la molécula del imidazol. Posteriormente, el inhibidor G contiene un hidroxilo como sustituyente en su estructura. El inhibidor H1.3 cuenta con un heteroátomo de nitrógeno adicional al de la molécula de imidazol. El inhibidor J presenta un sustituyente de metoxilo en un anillo de benceno, mientras que en el inhibidor J1 contiene una amina como sustituyente, en cambio, el inhibidor J2 tiene una dimetilamina como sustituyente.

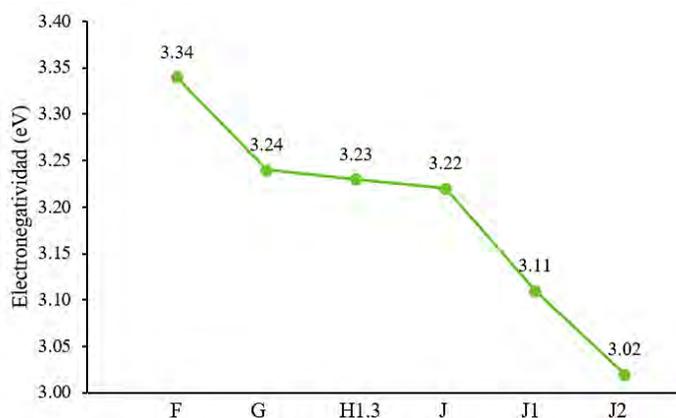


Figura 4.25 Electronegatividad de los inhibidores de corrosión.

La dureza química es una propiedad muy importante de analizar para los inhibidores, en vista de que es posible relacionarla con la eficiencia de inhibición de la corrosión dado que existe una fuerte interacción entre la molécula y la superficie metálica. En este contexto, se infiere que aquellas moléculas que tienen menor dureza son las más eficientes como inhibidores de corrosión. De acuerdo con la línea de color rojo de la **Figura 4.26**, la dureza química aumenta en el orden: inhibidor J2, G, F, J1, J y H1.3.

El inhibidor con menor dureza es el inhibidor J2, que exhibe un sustituyente de dimetilamina en un anillo de benceno. El inhibidor G presenta un grupo hidroxilo en su estructura química, el inhibidor F contiene una molécula de imidazol con dos heteroátomos de nitrógeno. El inhibidor J1 contiene una amina como sustituyentes en un anillo de benceno, a diferencia del inhibidor H1.3 que cuenta con tres heteroátomos en su composición estructural.

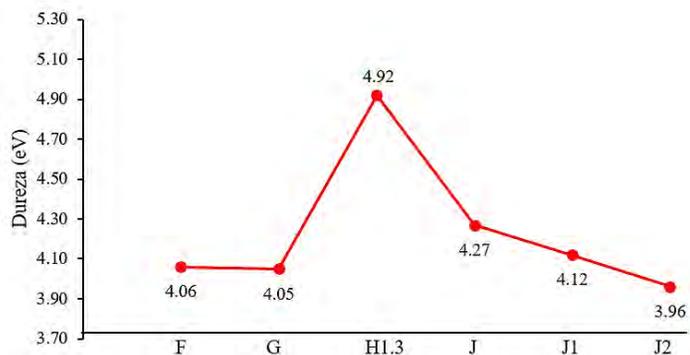


Figura 4.26 Dureza química de los inhibidores de corrosión.

En la **Figura 4.27** se observan en la línea de color morada los resultados del índice de electrofilicidad de los inhibidores. Los inhibidores con mayor variación de energía cuando se encuentran en un entorno saturado de electrones son el inhibidor F, G, J, J1, J2 y H1.3, según corresponde.

El inhibidor F posee dos heteroátomos de nitrógeno en la molécula del imidazol. El inhibidor G presenta un hidroxilo como sustituyente en un anillo aromático. El inhibidor J en un benceno presenta un sustituyente de metoxilo, mientras que en el inhibidor J1 contiene una amina como sustituyente, y el inhibidor J2 tiene un sustituyente una dimetilamina. Y finalmente el inhibidor H1.3 cuenta con un heteroátomo de nitrógeno adicional al del imidazol.

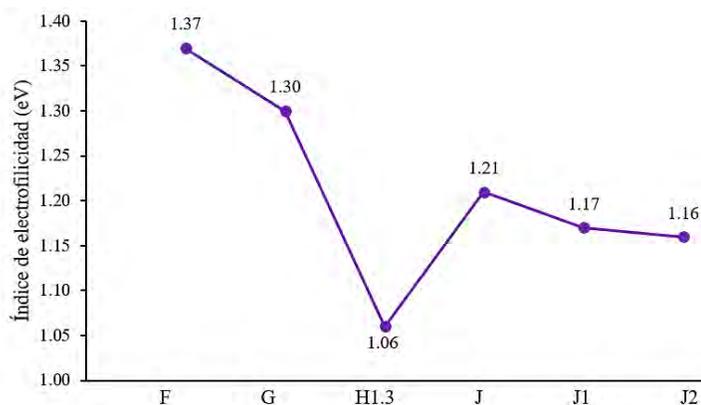


Figura 4.27 Índice de electrofilicidad de los inhibidores de corrosión.

El poder electrodonador es otro parámetro de reactividad química de interés. Los resultados de este parámetro se ilustran en la línea de color negro de la **Figura 4.28**. En dicha figura se puede observar que el poder electrodonador, es decir, la capacidad de la molécula de donar electrones disminuye en el orden: el inhibidor H1.3, J2, J1, J, G y F, respectivamente.

El inhibidor H1.3 posee tres heteroátomos de nitrógeno. El inhibidor J2 tiene una dimetilamina como sustituyente en un anillo de benceno, en cambio el inhibidor J1 contiene una amina como sustituyente y el inhibidor J tiene un sustituyente de metoxilo. El inhibidor G incluye un grupo hidroxilo en su composición estructural y el inhibidor F contiene dos heteroátomos en su molécula de imidazol.

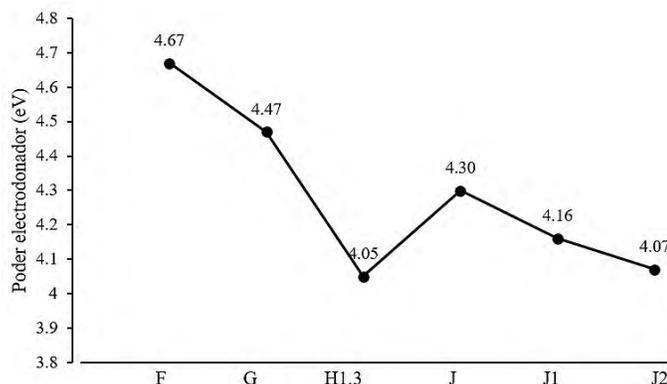


Figura 4.28 Poder electrodonador de los inhibidores de corrosión.

Por último, en la **Figura 4.29** se visualizan los resultados de la propiedad de poder electroaceptor de los inhibidores de corrosión. De acuerdo con el gráfico los inhibidores que tienen una mayor tendencia a aceptar carga (línea de color amarillo) en orden descendente son: el inhibidor F, G, J, J1, J2 y el inhibidor H1.3.

El inhibidor F posee dos heteroátomos de nitrógeno en la molécula del imidazol. A continuación, el inhibidor G tiene un hidroxilo añadido a un anillo aromático. El inhibidor J presenta un sustituyente de metoxilo en un benceno, mientras que en el inhibidor J1 contiene una amina como sustituyente. Por otro lado, el inhibidor J2 tiene una dimetilamina como sustituyente. Finalmente, el inhibidor H1.3 cuenta con un heteroátomo de nitrógeno adicional al de la molécula del imidazol.

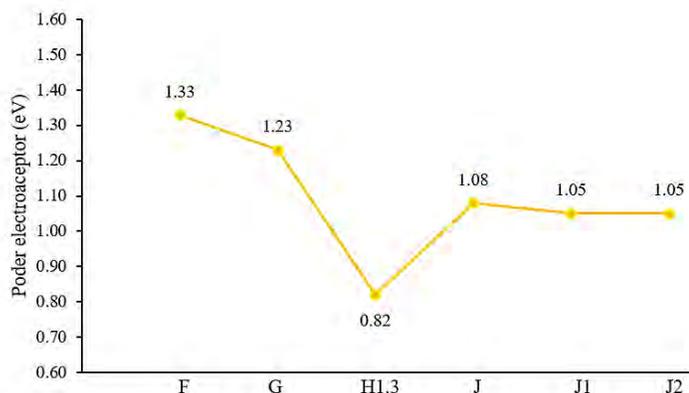


Figura 4.29 Poder electroceptor de los inhibidores de corrosión.

Los parámetros de reactividad química indican las propiedades que tienen los inhibidores de corrosión. Es evidente que en todas las moléculas estudiadas existe una donación y aceptación de electrones entre los inhibidores y la superficie metálica.

Los inhibidores que tienen mayores características como inhibidores de corrosión, debido a sus parámetros de reactividad química, son el inhibidor F que posee dos heteroátomos de nitrógeno en la molécula del imidazol y el inhibidor J2 que contiene una dimetilamina como sustituyente en un anillo de benceno.

5.5 Mecanismo de adsorción

La superficie metálica se creó con un clúster de 448 átomos de hierro que tiene una estructura cristalina BCC, un índice de Miller (100), una celda unitaria de (8x8x7) y una altura de vacío de 50 Å. A esta superficie se le optimizó y fijó las dos últimas capas del clúster para que se comportara como una superficie metálica rígida, los resultados se visualizan en la **Figura 4.30**.

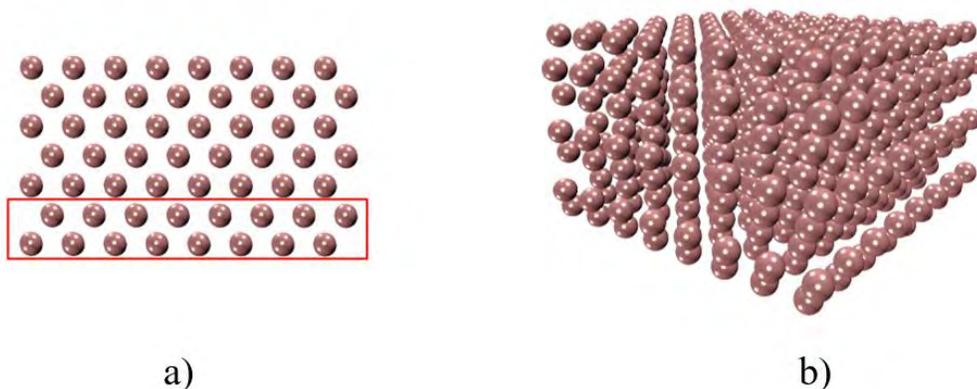


Figura 4.30 Superficie metálica de hierro: a) Con capas fijas en vista lateral y b) vista en 3D.

La energía de la superficie de hierro que se calculó resultó de (-684.2138 Hartree) y de (-18618.4146 eV). También se optimizó cada uno de los inhibidores estudiados por medio de DFTB+ para obtener la mínima energía. Los resultados se presentan en la **Tabla 4.14**. Así mismo, en la **Figura 4.31** Estructuras optimizadas de los inhibidores con DFTB+.

Tabla 4.14 Cálculo de la energía con DFTB+.

<i>Inhibidor</i>	<i>Energía Hartree</i>
<i>F</i>	<i>-46.7157</i>
<i>G</i>	<i>-50.0440</i>
<i>H1.3</i>	<i>-42.5707</i>
<i>J</i>	<i>-64.2580</i>
<i>J1</i>	<i>-61.2365</i>
<i>J2</i>	<i>-66.1353</i>

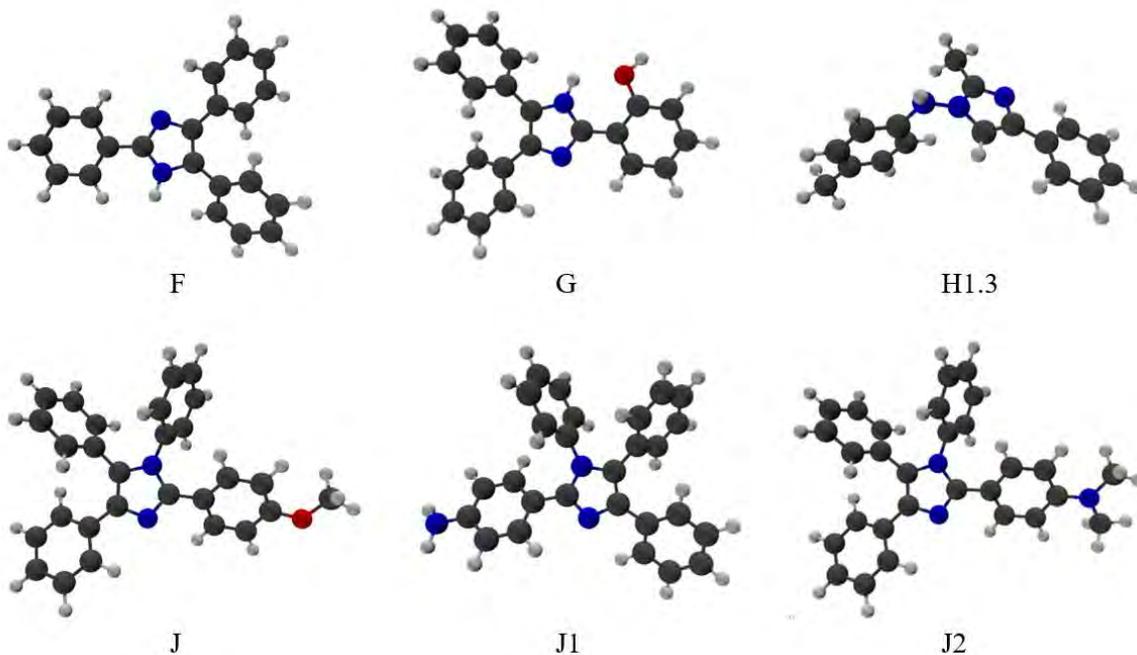


Figura 4.31 Estructuras optimizadas de los inhibidores con DFTB+, en donde los átomos de carbono son de color gris oscuro, nitrógeno azul, oxígeno rojo e hidrógeno gris claro.

Se realizó un análisis conformacional para garantizar que la energía obtenida sea la mínima cuando el inhibidor interactúa con la superficie metálica de hierro. En este sentido la molécula se rotó cada 45° con respecto a la superficie metálica, así como en posiciones laterales (ver **Figura 4.32**).

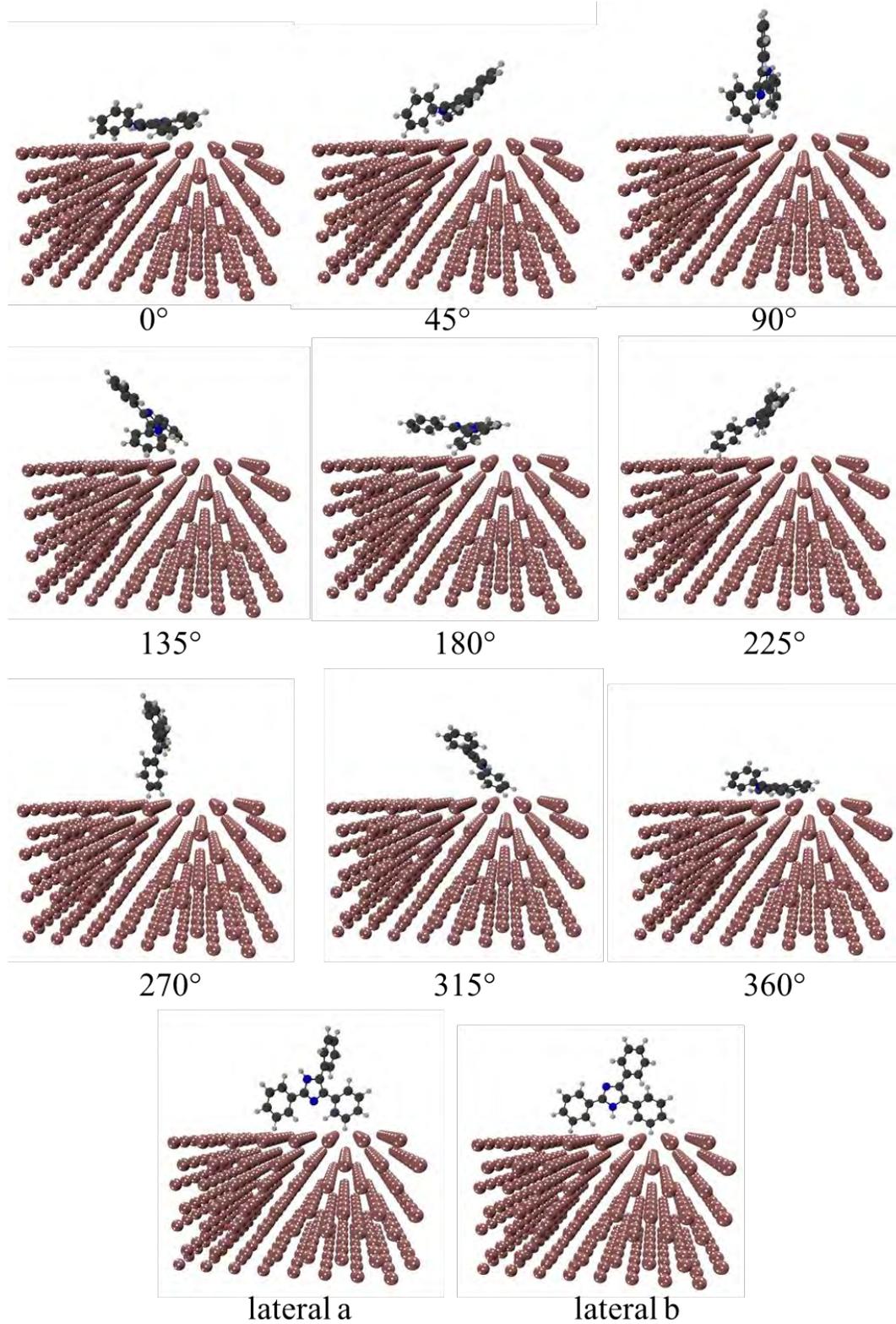


Figura 4.32 Diferentes posiciones entre la molécula y la superficie metálica.

Se calculó la energía con DFTB+, como se aprecia en la **Tabla 4.15**. En la superficie metálica junto con el inhibidor F se obtuvo que la energía mínima ocurre cuando la molécula se encuentra a 315° con respecto a la superficie.

Tabla 4.15 Análisis conformacional entre el inhibidor F y la superficie metálica.

Posición	Energía Hartree
0°	-731.3633
45°	-731.3634
90°	-731.2906
135°	-731.3625
180°	-731.3204
225°	-731.3748
270°	-731.3748
315°	-731.3795
360°	-731.3632
lateral a	-731.2437
lateral b	-731.3748
E min	315°

En la **Figura 4.33** se muestra las estructuras optimizadas a 315° , en la cual se observa que la molécula se termina acostando hacia la superficie.

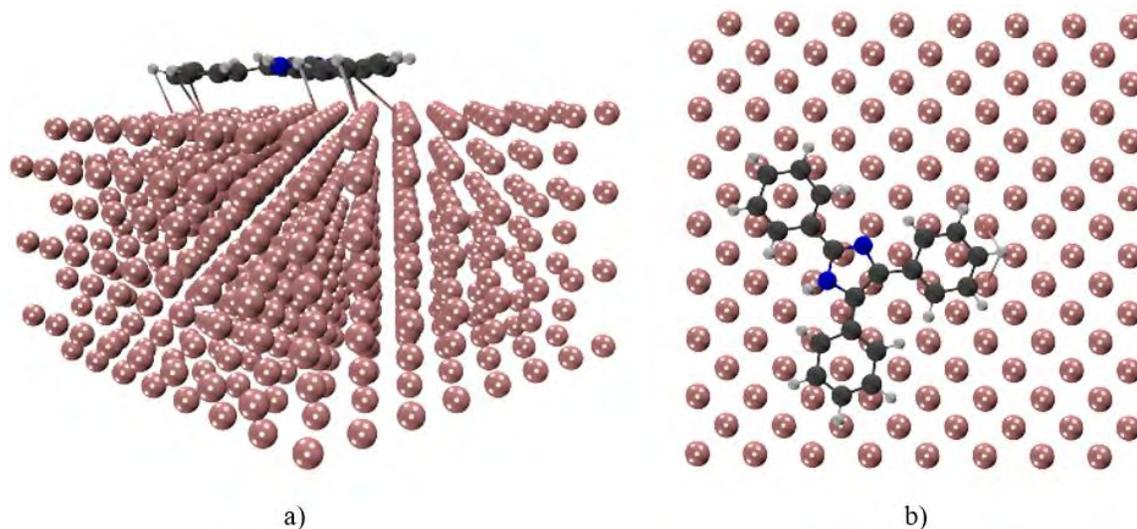


Figura 4.33 Estructura optimizada del inhibidor F a 315° con respecto a la superficie: a) vista 3D y b) vista superior.

Se realizó el mismo procedimiento para el estudio del análisis conformacional con los demás inhibidores estudiados; con las mismas posiciones que se muestran en la **Figura 4.32**.

Para el inhibidor G, se calculó las energías en Hartree con las diversas posiciones, estas se visualizan en la **Tabla 4.16**.

Tabla 4.16 Análisis conformacional entre el inhibidor G y la superficie metálica.

Posición	Energía Hartree
0°	-734.7965
45°	-734.7456
90°	-734.6999
135°	-734.7140
180°	-734.7372
225°	-734.6856
270°	-734.6250
315°	-734.7493
360°	-734.7147
lateral a	-734.7960
lateral b	-734.6182
E min	0°

La energía mínima ocurre cuando el inhibidor G se encuentra a 0° con respecto a la superficie metálica de hierro. Cuando se optimizan las estructuras estas continúa sobre la superficie como se aprecia en la **Figura 4.34**.

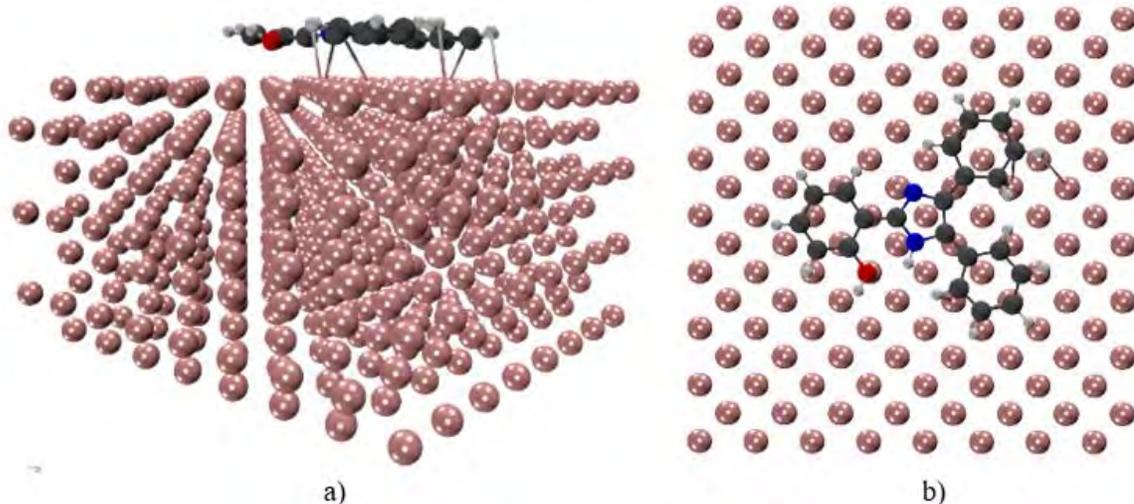


Figura 4.34 Estructura optimizada del inhibidor *G* a 0° con respecto a la superficie: a) vista 3D y b) vista superior.

En la **Tabla 4.17** se registran las energías calculadas en las diferentes posiciones del inhibidor *J* y la superficie metálica.

Tabla 4.17 Análisis conformacional entre el inhibidor *J* y la superficie metálica.

Posición	Energía Hartree
0°	-748.9017
45°	-748.9535
90°	-748.9706
135°	-748.9379
180°	-748.9404
225°	-748.9699
270°	-748.9507
315°	-748.9497
360°	-748.9748
<i>lateral a</i>	-748.9612
<i>lateral b</i>	-748.7341
<i>E min</i>	360°

En el inhibidor *J* la energía mínima ocurre cuando el inhibidor se encuentra en la posición de 360° con respecto a la superficie metálica. Después de que se optimiza la estructura, esta continúa acostada sobre la superficie exceptuando un par de anillos aromáticos y el metilo.

Lo anterior se atribuye a la torsión propia que tiene el inhibidor J, como se observa en la **Figura 4.35**.

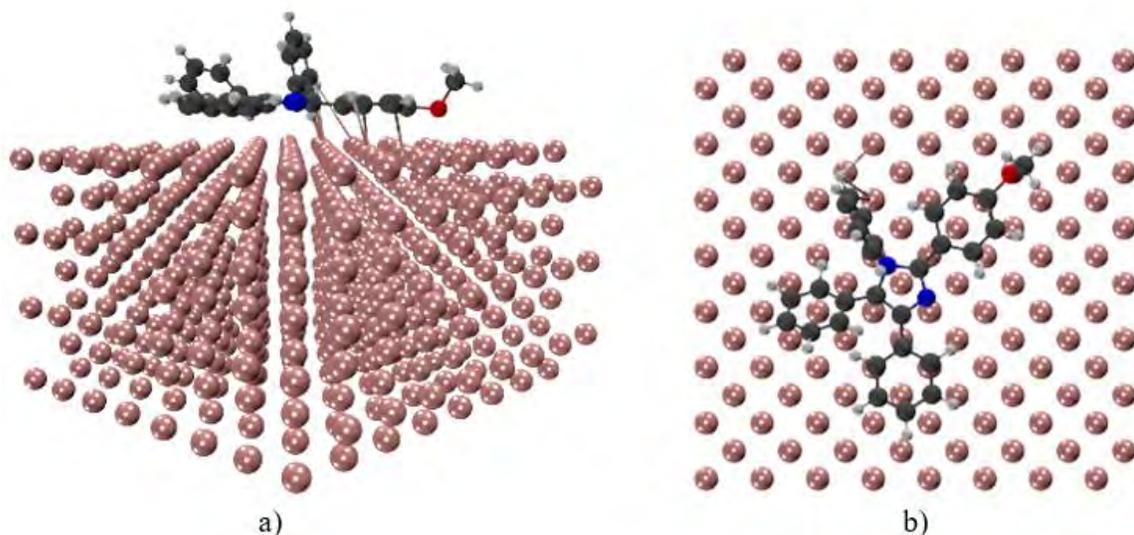


Figura 4.35 Estructura optimizada del inhibidor J a 360° con respecto a la superficie: a) vista 3D y b) vista superior.

Las energías calculadas del inhibidor J1 con respecto a la superficie metálica, en diversas posiciones, se evidencian en la **Tabla 4.18**.

Tabla 4.18 Análisis conformacional entre el inhibidor J1 y la superficie metálica.

Posición	Energía Hartree
0°	-745.8693
45°	-745.8569
90°	-745.8681
135°	-745.8350
180°	-745.8806
225°	-745.8844
270°	-745.7328
315°	-745.8430
360°	-745.9159
lateral a	-745.8305
lateral b	-745.7991
E min	360°

La energía mínima ocurre en la posición de 360° del inhibidor J1 con respecto a la superficie metálica de hierro. En la **Figura 4.36** se contempla la optimización final de la estructura donde el inhibidor J1 continúa acostado sobre la superficie excepto un anillo aromático, lo cual se sugiere ocurre por una interacción fuerte entre la molécula y la superficie.

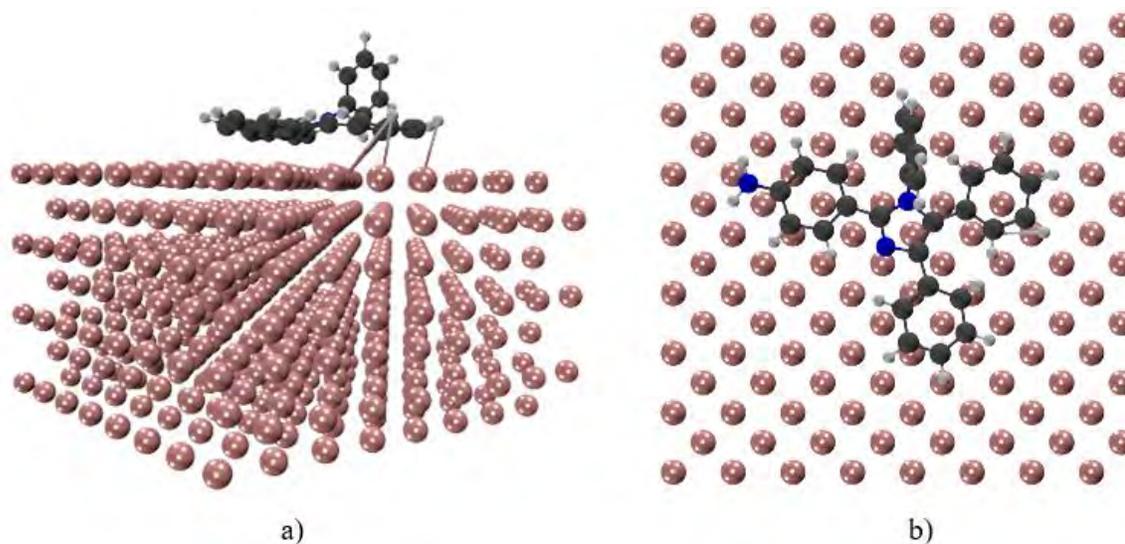


Figura 4.36 Estructura optimizada del inhibidor J1 a 360° con respecto a la superficie: a) vista 3D y b) vista superior.

En la **Tabla 4.19** se muestran las energías calculadas en las diferentes posiciones del inhibidor J2 con respecto a la superficie metálica de hierro.

Tabla 4.19 Análisis conformacional entre el inhibidor J2 y la superficie metálica.

Posición	Energía Hartree
0°	-750.8179
45°	-750.8235
90°	-750.7805
135°	-750.8207
180°	-750.8012
225°	-750.8157
270°	-750.6563
315°	-750.7799
360°	-750.7690
lateral a	-750.6286
lateral b	-750.7740
E min	45°

En el inhibidor J2 la energía mínima ocurre cuando se encuentra en un ángulo de 45° con respecto a la superficie metálica. Después de que se optimiza la estructura, esta continúa acostada sobre la superficie exceptuando un anillo aromático y el metilo, ver **Figura 4.37**.

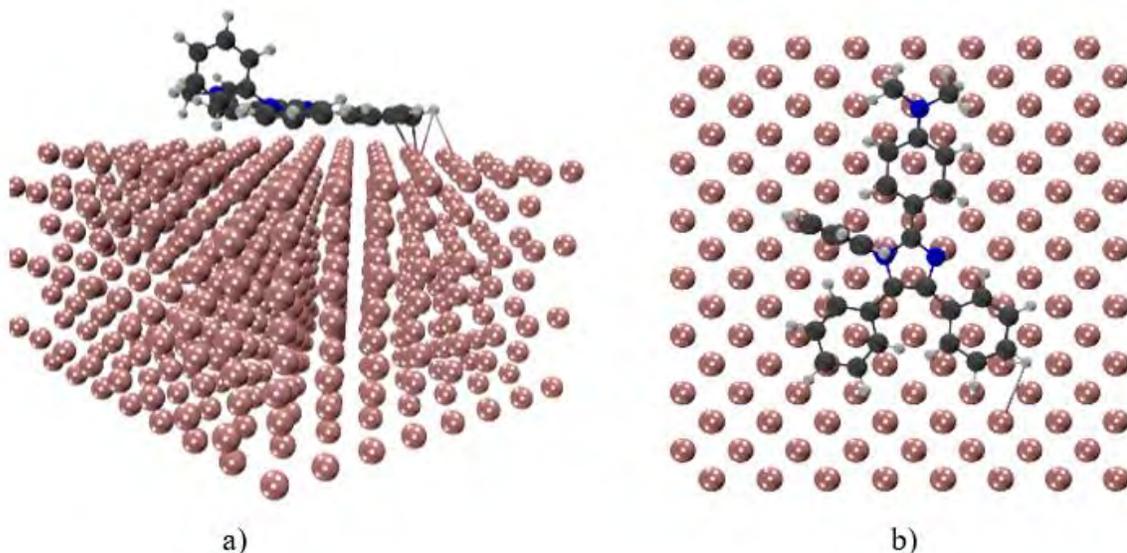


Figura 4.37 Estructura optimizada del inhibidor J2 a 45° con respecto a la superficie: a) vista 3D y b) vista superior.

El análisis conformacional de los inhibidores en diferentes posiciones con la superficie metálica es sumamente importante. De acuerdo con los resultados la estructura de energía mínima no siempre se encuentra cuando la molécula está acostada sobre la superficie, eso se demuestra al obtener energías mínimas a 315° y a 45° con respecto a la superficie metálica.

Al tomar en cuenta todos los cálculos de mecanismo de adsorción realizados se sugieren que las moléculas estudiadas F, G, J, J1 y J2 son buenas candidatas para funcionar como inhibidores de corrosión. Lo anterior se sustenta en que todas las moléculas terminan acostándose sobre la superficie metálica de hierro, lo cual favorece la interacción superficie-inhibidor.

En cuanto al inhibidor H1.3, este no fue objeto de análisis conformacional debido a la deficiencia en los valores cálculos para los parámetros de reactividad química en comparación con los demás inhibidores estudiados. Esta decisión se reforzó con los

resultados de las energías de los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO calculados anteriormente, donde el inhibidor H1.3 mostró el menor valor de energía HOMO (-5.97 eV) y un mayor valor de energía LUMO de (-0.47 eV), lo que nos sugiere una baja capacidad para donar electrones y aceptar electrones.

Después de obtener las optimizaciones superficie/molécula con los inhibidores (F, G, J, J1 y J2); finalmente se calculó la energía de adsorción mediante las fórmulas descritas en aspectos teóricos, estas se registran en la **Tabla 4.20**.

Tabla 4.20 Energía de adsorción de los inhibidores de corrosión.

<i>Inhibidor</i>	<i>Energía de adsorción (eV)</i>
<i>F</i>	<i>12.2465</i>
<i>G</i>	<i>14.6608</i>
<i>J</i>	<i>13.6861</i>
<i>J1</i>	<i>12.6725</i>
<i>J2</i>	<i>12.9115</i>

Los valores de energía de adsorción obtenidos para los inhibidores F, G, J, J1 y J2 se compararon con los datos reportados en la literatura donde se indica que si la energía de adsorción es ≥ 1 eV, el mecanismo de adsorción es por quimisorción [38]. En base a lo anterior se dictamina que el mecanismo de adsorción de estos inhibidores es predominantemente por quimisorción. Es decir, existe una interacción de tipo donador-aceptor de electrones entre los inhibidores y la superficie metálica de hierro. Para validar esta aseveración de que el mecanismo de adsorción es por quimisorción en los inhibidores estudiados, se realizó un análisis adicional mediante la diferencia de densidad de carga.

La diferencia de densidad de carga (CDD) es una herramienta muy efectiva usada generalmente para distinguir la fisorción de la quimisorción. En la quimisorción suele acompañarse de una perturbación significativa, en cambio la fisorción puede observarse una débil o nula perturbación [18].

De la **Figura 4.38** a la **Figura 4.42** se observa la diferencia de densidad de carga de los inhibidores F, G, J, J1 y J2. La densidad de carga de la molécula, superficie y molécula/superficie, se calcularon por medio del programa DFTB+, la diferencia de densidad

de carga se determinó con `cube_tools`. La generación y procesamiento del mapeo de densidad de carga se efectuó por medio del software Visual Molecular Dynamics (VMD) con un isovalor de ± 0.005 .

En la **Figura 4.38** se visualiza la nube de enriquecimiento de electrones (color morado) y la nube de pérdida de electrones (color celeste). Estas nubes se encuentran entre el inhibidor F y la superficie metálica de hierro, es decir hay un intercambio de electrones, por lo tanto, el inhibidor F tiene un mecanismo de adsorción por quimisorción.

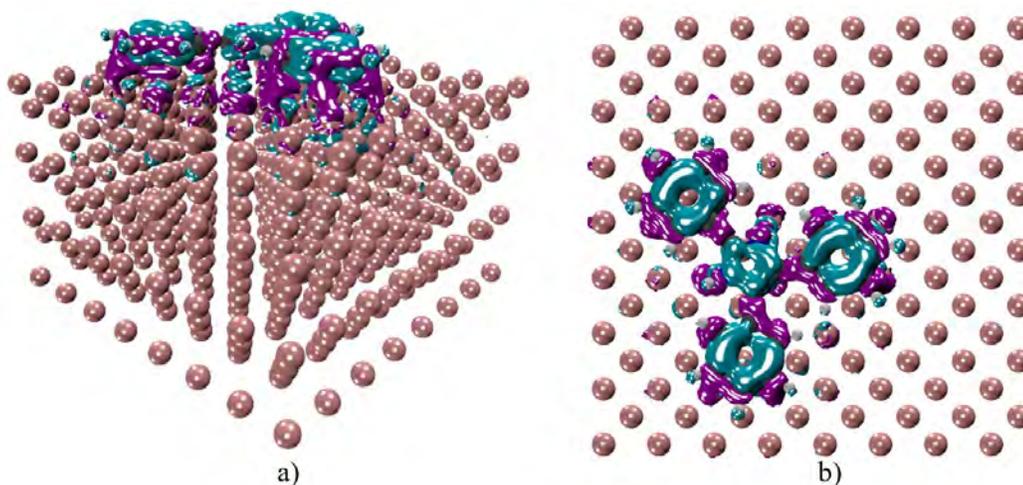


Figura 4.38 Diferencia de densidad de carga del inhibidor F: a) vista 3D y b) vista superior.

Para el inhibidor G y la superficie metálica (**Figura 4.39**), se aprecia que las zonas donde se gana carga (color morado) y pierde carga (color celeste) están en toda la molécula y en las primeras capas de la superficie. Se observa que existe un intercambio de carga, es decir, existe una transferencia de electrones entre la molécula y la superficie, por ende, hay un mecanismo de quimisorción entre ellas.

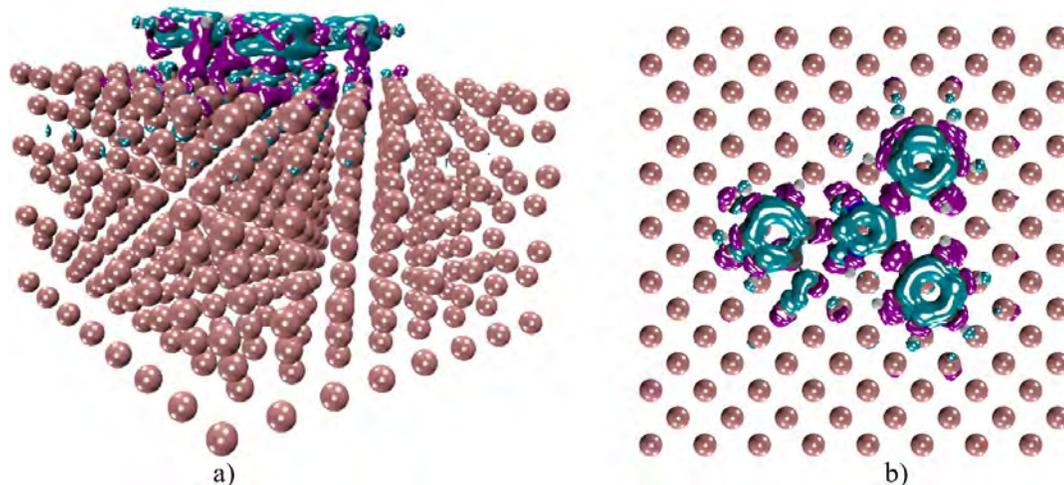


Figura 4.39 Diferencia de densidad de carga del inhibidor G: a) vista 3D y b) vista superior.

En la **Figura 4.40** se observa la nube de enriquecimiento de electrones (color morado) y la nube de pérdida de electrones (color celeste) del inhibidor J y la superficie metálica. Estas nubes se encuentran entre el inhibidor J y la superficie de hierro, exceptuando un anillo aromático. Esto demuestra que hay un intercambio de electrones, por lo tanto, el inhibidor J tiene un mecanismo de adsorción por quimisorción.

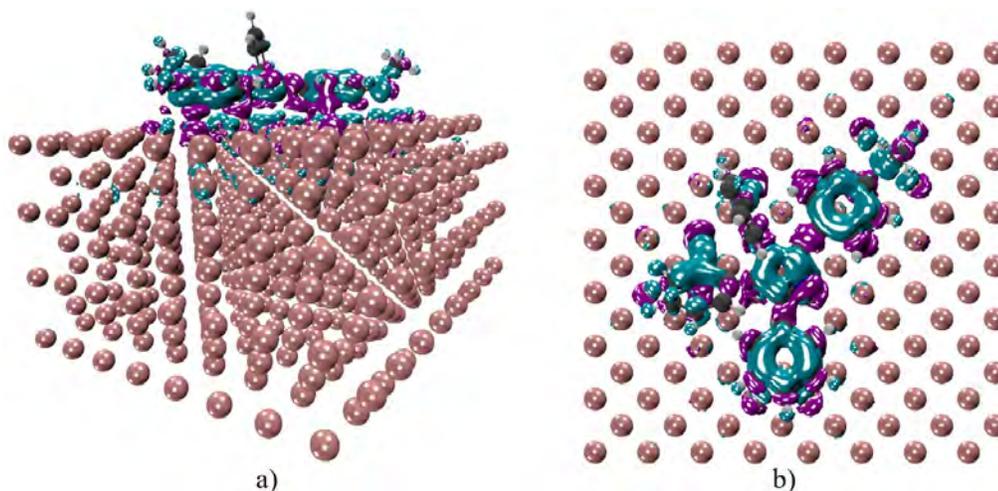


Figura 4.40 Diferencia de densidad de carga del inhibidor J: a) vista 3D y b) vista superior.

Se aprecia las zonas donde se gana electrones (color morado) y pierde electrones (color celeste) del inhibidor J1 y la superficie metálica en la **Figura 4.41**. Estas zonas están en la mayor parte de la molécula excluyendo un benceno y en las primeras capas de la superficie. Existe un intercambio de carga es decir existe una transferencia de electrones entre la molécula y la superficie, por ende, el mecanismo de adsorción que ocurre entre ellas es quimisorción.

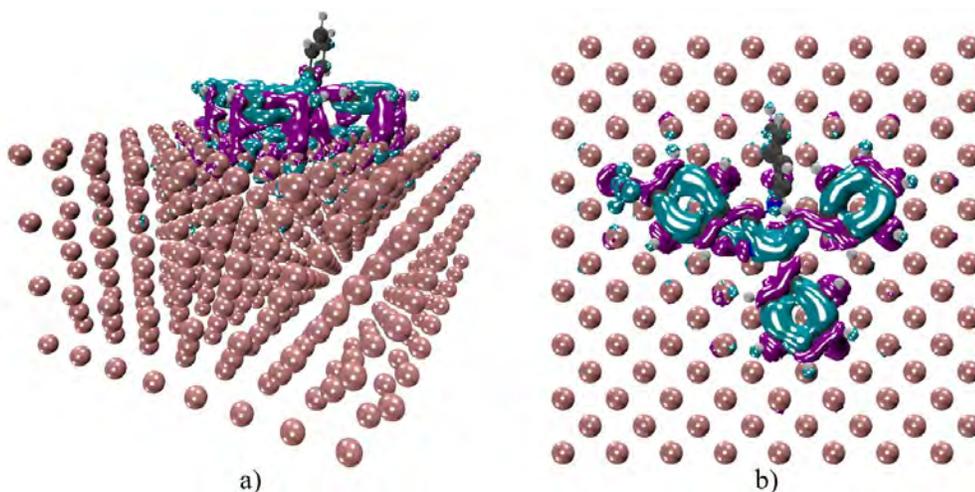


Figura 4.41 Diferencia de densidad de carga del inhibidor J1: a) vista 3D y b) vista superior.

En la **Figura 4.42** se visualiza la nube de enriquecimiento de electrones (color morado) y la nube de pérdida de electrones (color celeste). Estas nubes se encuentran entre el inhibidor J2 y la superficie metálica de hierro, exceptuando una parte de un anillo aromático. Es decir, hay un intercambio de electrones, por lo tanto, el inhibidor J2 tiene un mecanismo de adsorción por quimisorción.

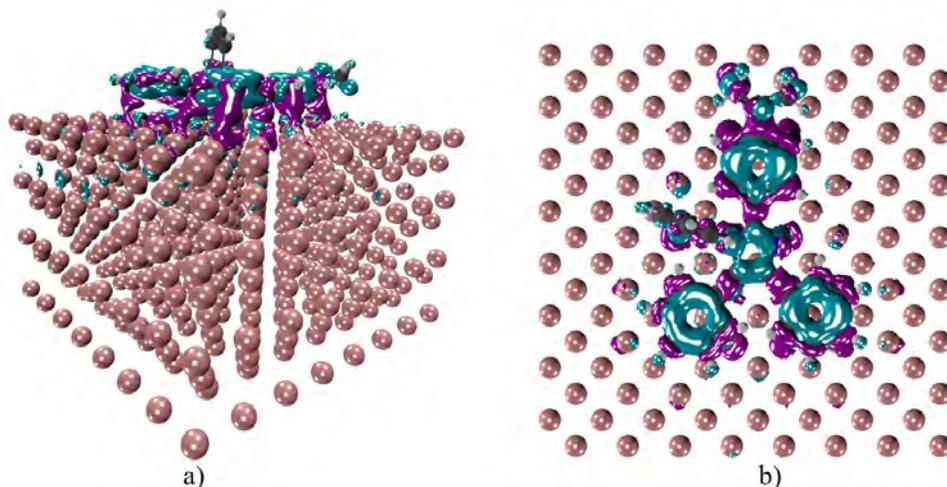


Figura 4.42 Diferencia de densidad de carga del inhibidor J2: a) vista 3D y b) vista superior.

Gracias a la energía de adsorción calculada y a la diferencia de densidad de carga obtenida, se determinó que el mecanismo de adsorción de los inhibidores F, G, J, J1 y J2 con la superficie metálica de hierro es por quimisorción.

Como caracterización adicional, en esta investigación se realizó una pequeña dinámica molecular variando la temperatura. Esto se llevó a cabo con el objeto de evaluar la estabilidad de la adsorción de los inhibidores estudiados F, G, J, J1 y J2 con la superficie metálica de hierro en un periodo de tiempo. Esta dinámica molecular se efectuó por medio del programa DFTB+ y se visualizó con VMD. Debido al alto costo computacional que implica este tipo de simulación, se creó una superficie de hierro pequeña, con un tamaño de celda unitaria de (8x8x4), 256 átomos de hierro y una altura de vacío de 30 Å. Se realizó la dinámica molecular con DFTB+, con la nueva superficie y los inhibidores en su posición final ya optimizadas.

En la **Figura 4.43** se observan los pasos de simulación contra la variación de temperatura en el sistema, para obtener la dinámica molecular de cada uno de los inhibidores al estar en contacto con la superficie metálica de hierro. Los primeros 50 pasos de simulación son a una temperatura constante de 10 K. En los siguientes 1000 pasos la temperatura incrementa linealmente de 10 K a 298 K. Esta temperatura (298 K) se mantuvo constante 6000 pasos más. El paso de tiempo considerado fue de 10^{-15} s o un 1 fs.

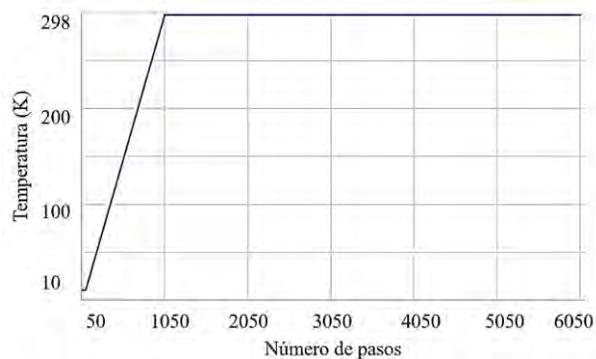


Figura 4.43 Temperatura en la dinámica molecular.

La dinámica molecular del inhibidor F (**Figura 4.44**), reveló que la molécula tiende a adsorberse a la superficie metálica de hierro; puesto que al variar de temperatura ésta solo vibro levemente sobre la superficie.

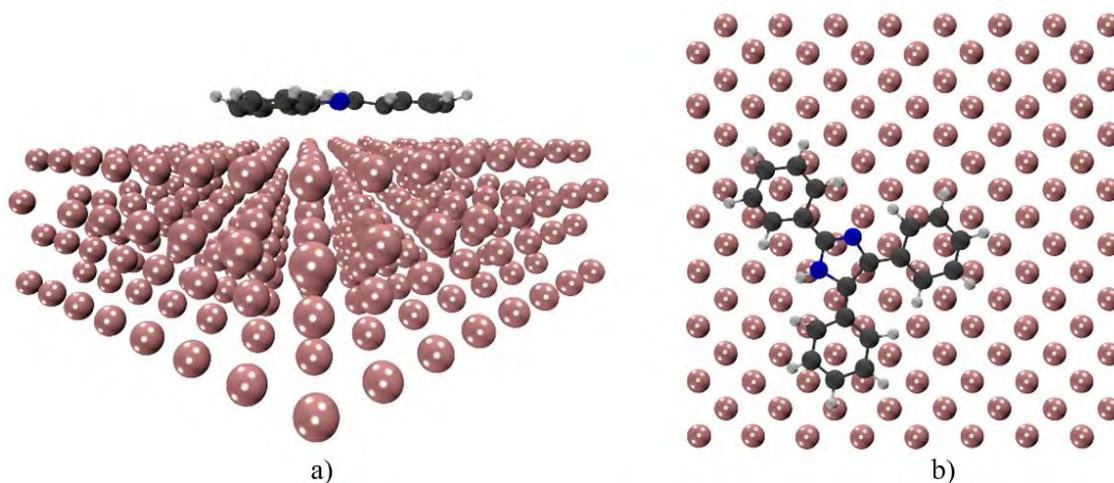


Figura 4.44 Dinámica molecular del inhibidor F : a) vista 3D y b) vista superior.

En la **Figura 4.45** se aprecia la dinámica molecular del inhibidor G, en la cual la molécula vibra muy poco sobre la superficie metálica al variar la temperatura. Con este resultado se corrobora la adherencia del inhibidor a la superficie.

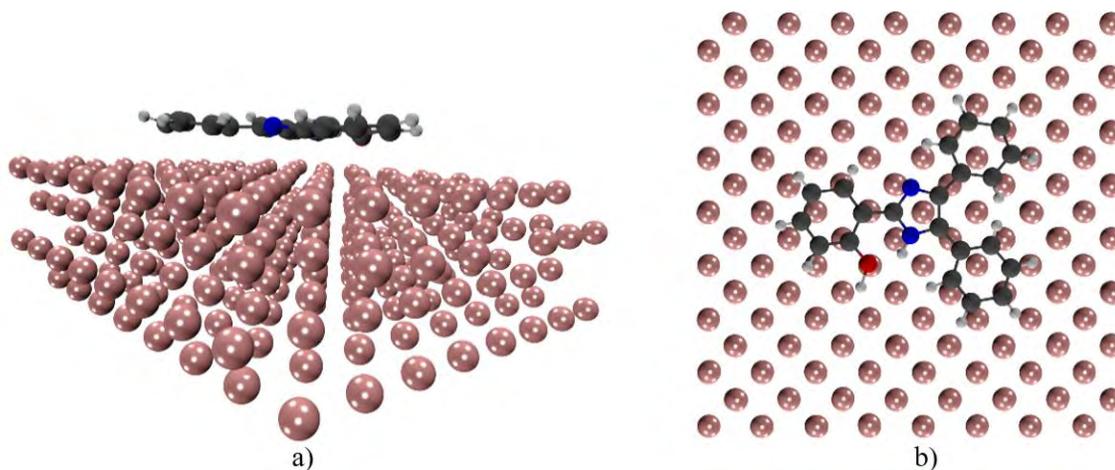


Figura 4.45 Dinámica molecular del inhibidor G : a) vista 3D y b) vista superior.

Al inspeccionar visualmente los resultados de la dinámica molecular del inhibidor J con la superficie metálica (**Figura 4.46**), se puede observar que el compuesto vibró levemente tras el cambio de temperatura. Esto indica que J tiende a adsorberse a la superficie metálica y que es más probable que participe en interacciones donador-aceptor con los átomos de hierro.

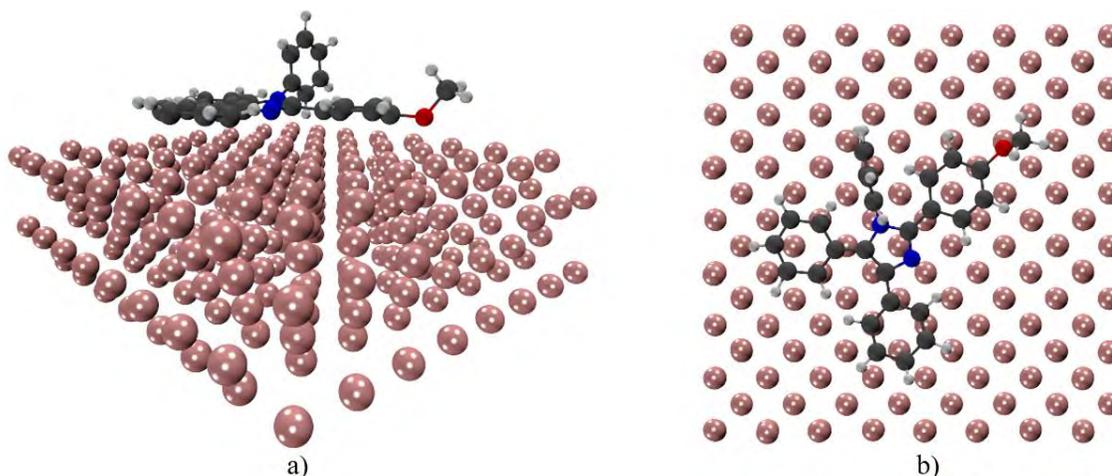


Figura 4.46 Dinámica molecular del inhibidor J : a) vista 3D y b) vista superior.

En la **Figura 4.47** se observa la dinámica molecular del inhibidor J1, en la cual la molécula a lo largo de toda la dinámica molecular se mueve muy levemente a lo largo de la superficie

metálica mediante unas pequeñas vibraciones de esta. Esto corrobora la adherencia del inhibidor a la superficie, puesto que la molécula no se separa o destruye.

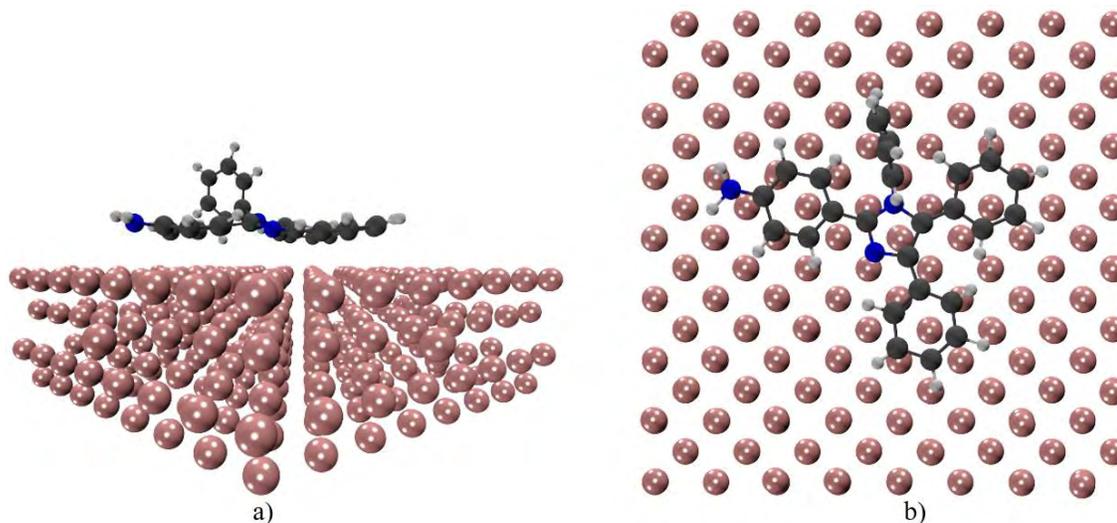


Figura 4.47 Dinámica molecular del inhibidor J1 : a) vista 3D y b) vista superior.

Figura 4.48 La dinámica molecular del inhibidor J2 se ilustra en la **Figura 4.48**. Los resultados indican que la molécula tiende a adsorberse a la superficie metálica de hierro puesto que durante la variación de temperatura vibró muy poco sobre la superficie metálica de hierro.

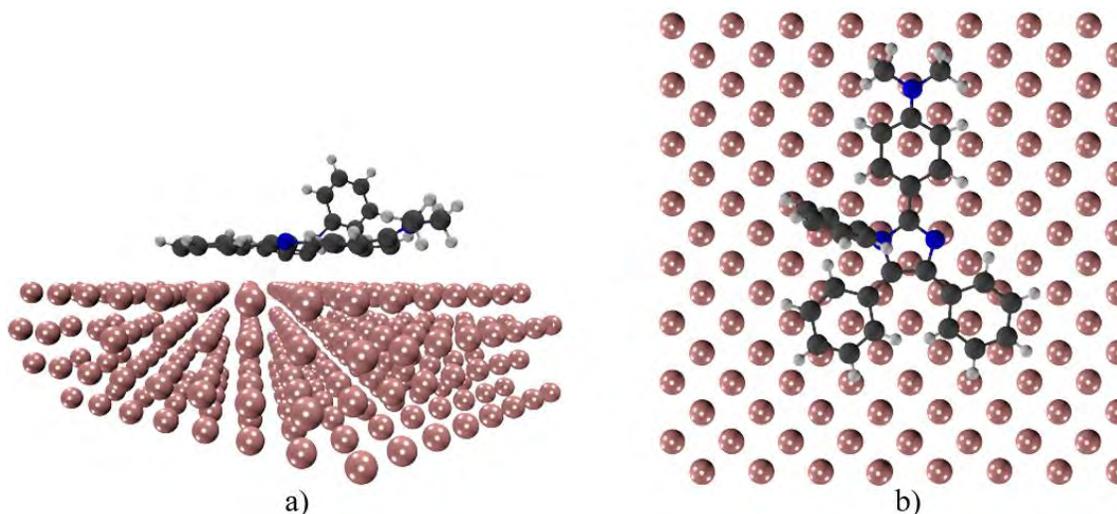


Figura 4.48 Dinámica molecular del inhibidor J2 : a) vista 3D y b) vista superior.

Como era de esperar todos los inhibidores estudiados tienden a adsorberse a la superficie metálica, esto se observa muy bien en sus dinámicas moleculares dónde al variar la temperatura las moléculas vibran sobre la superficie. Lo anterior garantiza que la adsorción de F, G, J, J1 y J2 se mantiene en el tiempo y en diversas temperaturas lo cual sustenta su potencial uso como inhibidores de corrosión.

Estos inhibidores se adsorben a la superficie metálica durante una variación de tiempo y temperatura, debido a que el inhibidor F posee dos heteroátomos de nitrógeno en la molécula del imidazol, el inhibidor G tiene un hidroxilo añadido a un anillo aromático. El inhibidor J presenta un sustituyente de metoxilo en un anillo de benceno, mientras que en el inhibidor J1 contiene una amina como sustituyente, y el inhibidor J2 tiene una dimetilamina como sustituyente.

6 CONCLUSIONES

Mediante el análisis conformacional se obtuvieron mínimos locales y globales hasta obtener las estructuras de menor energía y las frecuencias vibracionales de todos los inhibidores propuestos. Estos resultados garantizan que las estructuras moleculares son estables y representan las geometrías preferidas de las moléculas bajo las condiciones específicas del estudio; los cuales proporcionan una base sólida para futuras aplicaciones.

En esta investigación, se ha observado que entre el inhibidor F experimental y el inhibidor F teórico existe una gran similitud en términos de sus longitudes de enlace, ángulos de enlaces y ángulos diedros. Este hallazgo subraya la precisión de los métodos teóricos utilizados en las predicciones de las estructuras de los inhibidores. Asimismo, los tres niveles de cálculos empleados que son B3LYP/6-31G(d,p), CAM-B3LYP/6-31G(d,p) y M06/6-31G(d,p) muestran una notable similitud entre ellos lo que refuerza la fiabilidad de las aproximaciones teóricas empleadas. Sin embargo, entre los tres métodos, se seleccionó al nivel de cálculo M06/6-31G(d,p) puesto que nos da mejores aproximaciones, esta elección está respaldada tanto por la definición del funcional, la literatura existente, y como por la decisión del investigador.

Las señales vibracionales de los espectros de infrarrojo calculados para los inhibidores concuerdan con los reportados en la literatura y con las observadas por medio del programa Gaussview 6. Estos espectros teóricos fueron calculados porque proporcionan una huella digital única de las vibraciones moleculares, que están relacionadas con los enlaces químicos presentes en los inhibidores estudiados; la disponibilidad de estos datos ayudará a futuros investigadores en la identificación y caracterización de compuestos similares.

Los niveles de energía HOMO, LUMO y ΔE , de los inhibidores muestran concordancia en la tendencia cuando son calculados en fase gas y en presencia de agua como solvente. Se analizaron los niveles de energía en presencia de agua como solvente al ser el mayor agente de corrosión en superficies metálicas. Al examinar los niveles de energía en presencia de agua se observa que el inhibidor J2 tiene una mayor energía HOMO y menor brecha energética (ΔE), entre todos los inhibidores estudiados; lo que sugiere una mayor capacidad para donar electrones y una alta eficiencia como inhibidor de corrosión. Por otro lado, el inhibidor F se

destacó por ser el que tiene una menor energía LUMO, lo que indica una mayor facilidad de aceptar electrones.

La densidad electrónica de los orbitales moleculares de frontera muestran zonas de interés para el comportamiento eficiente de inhibidores de corrosión. Este argumento se sustenta en que la adsorción de los inhibidores y la superficie del metal puede ocurrir como consecuencia de las interacciones donador-aceptor entre los pares de electrones solitarios en los heteroátomos junto con los electrones π del compuesto heterocíclico y los orbitales d libres de los átomos de hierro.

Los parámetros de reactividad química como la afinidad electrónica, potencial de ionización, electronegatividad, dureza química, índice de electrofilicidad, poder electrodonador y poder electroaceptor exponen valores aceptables y que representan mecanismos viables para la interacción entre las moléculas y la superficie metálica. Basándose en estos parámetros de reactividad química se identificó que los inhibidores F y J2 presentan mejores características como inhibidores de corrosión; estos inhibidores destacan por su alta eficiencia y su capacidad interactuar eficazmente con una superficie.

Los inhibidores F, G, J, J1 y J2 tienen una energía de adsorción mayor a 12 eV con la superficie metálica de hierro; lo cual sugiere que el mecanismo de adsorción es predominantemente por quimisorción. En este sentido existe una interacción de tipo donador-aceptor de electrones entre los inhibidores y la superficie metálica de hierro. Estos resultados son corroborados por medio de la diferencia de densidad de carga la cual también indicó que el mecanismo de adsorción es por quimisorción.

Por último, la dinámica molecular de los inhibidores F, G, J, J1 y J2 con la superficie metálica de hierro, reveló que las moléculas tienden a adsorberse a la superficie metálica de hierro con gran estabilidad en el tiempo al variar la temperatura hasta 298 K.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. Askeland, D. Fulay, P. Wright. "*Ciencia e ingeniería de materiales*". Cengage Learning. 7ma Ed. Mexico, 13, 2016.
- [2] "The World Corrosion Organization". Fecha de acceso: 03/07/2023. Disponible en: <https://corrosion.org/>
- [3] A. A. Khadom & A. A. Mahmmud. "Quantum chemical and mathematical statistical calculations of phenyltetrazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic solution: A theoretical approach". *Results Eng.* 16(1) 1–10, 2022.
- [4] M. Ouakki *et al.* "Electrochemical, thermodynamic and theoretical studies of some imidazole derivatives compounds as acid corrosion inhibitors for mild steel". *J. Mol. Liq.* 319(1) 1–8, 2020.
- [5] W. Askeland, D. Fulay, P. Wright. "*Ciencia e Ingenieria de Materiales*". Cengage Learning. 6ta Ed. Mexico, 874–896, 2013.
- [6] S. A. Umoren & M. M. Solomon. "Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species – A review". *J. Ind. Eng. Chem.* 21(1) 81–100, 2015.
- [7] A. El Hajjaji, F. Salim, R. Taleb, M. Benhiba, F. Rezki, N. Chauhan Dheeraj. Quraishi. "Pyridinium-based ionic liquids as novel eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in molar hydrochloric acid: Experimental & computational approach". *Surfaces and Interfaces.* 22(1) 1–18, 2021.
- [8] A. P. Desai, Pradnya D. Pawar, Chetan B. Avhad, Madhavi S. More. "Corrosion inhibitors for carbon steel: A review". *Vietnam J. Chem.* 61(1) 15–42, 2022.
- [9] M. Ouakki, M. Galai, M. Cherkaoui. "Imidazole derivatives as efficient and potential class of corrosion inhibitors for metals and alloys in aqueous electrolytes: A review". *J. Mol. Liq.* 345(1) 1–8, 2022.
- [10] C. A. Bedolla & C. O. Olvera Bermúdez. "La química computacional en el salón de clase". *Educ. Química.* 20(2) 182–186, 2009.
- [11] I. Levine. "*Química Cuántica*". Prentice Hall. 5ta Ed. Mexico, 1–5, 2001.
- [12] G. Cuevas & F. Cortes. "*Introducción a la química computacional*". Fondo de Cultura Económica. 1er Ed. Mexico, 15–113, 2003.
- [13] S. Cuesta & L. Meneses. "La Química Computacional Como Herramienta Para Entender Procesos Químicos Y Bioquímicos a Nivel Molecular". *infoANALÍTICA.* 1(1) 69–100, 2020.
- [14] B. Hourahine *et al.* "DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations". *J. Chem. Phys.* 152(12), 1-19, 2020.
- [15] S. Costa *et al.* "Carbon steel corrosion inhibition in acid medium by imidazole-based molecules: Experimental and molecular modelling approaches". *J. Mol. Liq.* 326(1)

- 1–11, 2021.
- [16] H. Hamani *et al.* "Electrochemical and quantum chemical studies of some azomethine compounds as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid". *Corros. Sci.* 88(1) 234–245, 2014.
- [17] E. Li *et al.* "Amino acid imidazole ionic liquids as green corrosion inhibitors for mild steel in neutral media: Synthesis, electrochemistry, surface analysis and theoretical calculations". *J. Electroanal. Chem.* 944(1) 1–19, 2023.
- [18] S. Bousba *et al.* "Computational DFT analysis and molecular modeling on imidazole derivatives used as corrosion inhibitors for aluminum in acidic media". *Comput. Theor. Chem.* 1225(1) 1–13, 2023.
- [19] M. Damej *et al.* "Performance and interaction mechanism of a new highly efficient benzimidazole-based epoxy resin for corrosion inhibition of carbon steel in HCl: A study based on experimental and first-principles DFTB simulations". *J. Mol. Struct.* 1273(1) 1–11, 2023.
- [20] A. P & F. R. "Molecular Quantum Mechanics," OXFORD. 5ta Ed. New York, 332–333, 2011.
- [21] I. Levine. "*FISICOQUIMICA*". Mc Graw Hill. 5ta Ed. Mexico, 745–793, 2004.
- [22] N. Takeuchi & A. Romero. "Simulaciones computacionales de materiales y nanoestructuras," Fondo de cultura económica. 1er Ed. Mexico, 126–132, 2019.
- [23] W. Hohenberg, P. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas". *Phys. Rev.* 136(3) 864–871, 1964.
- [24] L. Kohn, W. Sham. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". *Phys. Rev.* 140(4) 1133–1138, 1965.
- [25] A. Becke. "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange". *J. Chem. Physics.* 98(7) 5648–5652, 1993.
- [26] T. Yanai *et al.* "A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)". *Chem. Phys. Lett.* 393(1) 51–57, 2004.
- [27] Y. Zhao & D. 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.* 120(1) 215–241, 2008.
- [28] W. J. Hehre *et al.* "Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules". *J. Chem. Phys.* 56(5) 2257–2261, 1972.
- [29] R. Chang & K. Goldsby. "*QUIMICA*". Mc Graw Hill. 12va Ed. Mexico, 340–383, 2017.
- [30] J. Perdew *et al.* "Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy". *Phys. Rev. Lett.* 49(23) 1691–1694, 1982.

- [31] R. Pearson. "Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry". *Inorg. Chem.* 27(1) 734–740, 1988.
- [32] T. Delgado *et al.* "Theoretical Study of the Effect of π -Bridge on Optical and Electronic Properties of Carbazole-Based Sensitizers for DSSCs". *Molecules.* 25(1) 1–17, 2020.
- [33] A. Toghan *et al.* "Electrochemical, chemical and theoretical exploration of the corrosion inhibition of carbon steel with new imidazole-carboxamide derivatives in an acidic environment". *Int. J. Electrochem. Sci.* 18(1) 1–9, 2023.
- [34] J. Gazquez. "A hardness and softness theory of bond energies and chemical reactivity". *Theor. Org. Chem.* 5(1) 135–152, 1998.
- [35] P. Chattaraj *et al.* "Electrophilicity Index". *Chem. Rev.* 106(1) 2065–2091, 2006.
- [36] J. Gazquez *et al.* "Electrodonating and Electroaccepting Powers". *Journal. Phys. Chem.* 111(1) 1966–1970, 2007.
- [37] L. Feng *et al.* "Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca(OH)₂ solution". *Electrochim. Acta.* 58(1) 427–436, 2011.
- [38] K. W. Kolasinski. "*Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*", WILEY. 2da Ed. USA, 127–138, 2012.
- [39] E. Z. and W. Kohn. "Van der Waals interaction between an atom and a solid surface*". 13(6) 2270–2285, 1976.
- [40] G. P. Brivio & M. I. Trioni. "The adiabatic molecule-metal surface interaction: Theoretical approaches". *Rev. Mod. Phys.* 71(1) 231–265, 1999.
- [41] E. Zaremba & W. Kohn. "Theory of helium adsorption on simple and noble-metal surfaces". *Phys. Rev. B.* 15(4) 1769–1781, 1977.
- [42] I. Langmuir. "The evaporation, condensation and reflection of molecules and the mechanism of adsorption". 24(1) 1–9, 1916.
- [43] I. Lagmuir. "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Mica". *J. Am. Chem. Soc.* 60(2) 467–475, 1938.
- [44] R. Chang. "Química General," *McGrawHill*, Mc Graw Hill. 7ma Ed. Mexico, 398–401, 2002.
- [45] D. M. Newns. "Self-consistent model of hydrogen chemisorption". *Phys. Rev.* 178(3) 1123–1135, 1969.
- [46] T. B. Grimley. "The long-range force between chemisorbed atoms". *J. Am. Chem. Soc.* 90(12) 3016–3019, 1968.
- [47] P. W. Anderson. "Theory of localized magnetic states in metals". *J. Appl. Phys.* 124(1) 41–53, 1961.
- [48] M. Galai & M. Rbaa. "Anti-corrosion Properties of some Triphenylimidazole

- Substituted Compounds in Corrosion Inhibition of Carbon Steel in 1.0 M Hydrochloric Acid Solution". *Anal. Bioanal. Electrochem.* 9(1) 80–101, 2017.
- [49] M. Ouakki *et al.* "Experimental and Quantum Chemical Investigation of Imidazole Derivatives as Corrosion Inhibitors on Mild Steel in 1.0 M Hydrochloric Acid". *J. Bio-Tribo-Corrosion.* 4(3) 1–14, 2018.
- [50] D. Yanover & M. Kaftory. "Lophine (2,4,5-triphenyl-1 H -imidazole)". *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 65(4) 711–712, 2009.
- [51] I. Obot & N. Obi. "Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation". *Corros. Sci.* 52(1) 198–204, 2010.

8 ANEXOS

Anexo 1 Coordenadas XYZ del inhibidor F optimizadas con B3LYP/6-31G(d,p).

Átomos	X	Y	Z
C	2.244929	3.957541	0.392024
C	1.256152	2.977957	0.470422
C	1.450662	1.709487	-0.104814
C	2.660485	1.459697	-0.776286
C	3.650005	2.439643	-0.850388
C	3.448923	3.692345	-0.265443
C	0.37185	0.706768	-0.029891
C	0.436545	-0.687003	0.002898
N	-0.945284	1.113863	-0.031356
N	-0.883841	-1.094568	-0.006186
C	-1.685187	0.013773	-0.012432
H	-1.184833	-2.051542	0.110248
C	2.651815	-1.437783	0.896838
C	1.526632	-1.66883	0.084563
C	1.44354	-2.88523	-0.61804
C	2.455058	-3.839515	-0.511405
C	3.570939	-3.594875	0.291315
C	3.664989	-2.389315	0.992455
C	-3.15037	-0.026259	-0.00509
C	-3.866726	1.158473	0.241559
C	-5.258793	1.153089	0.255712
C	-5.962496	-0.03326	0.027304
C	-5.259666	-1.214101	-0.22157
C	-3.865548	-1.212855	-0.24166
H	0.320021	3.184595	0.97838
H	4.219742	4.45486	-0.32596
H	2.075894	4.929285	0.847235
H	2.821055	0.499109	-1.253854
H	4.576007	2.227021	-1.376901
H	2.721871	-0.513795	1.460658
H	4.359774	-4.336525	0.371461
H	4.524714	-2.194256	1.62657
H	0.59247	-3.076735	-1.265337
H	2.373647	-4.771046	-1.063448
H	-3.314986	2.074233	0.422929
H	-5.796985	2.076218	0.449362
H	-7.048066	-0.036563	0.040903
H	-5.796409	-2.139398	-0.407624
H	-3.342456	-2.138999	-0.460252

Anexo 2 Coordenadas XYZ del inhibidor F optimizadas con CAM-B3LYP/6-31G(d,p).

Átomos	X	Y	Z
C	2.247219	3.932461	0.385933
C	1.257103	2.961335	0.460783
C	1.447283	1.699824	-0.112803
C	2.650407	1.443103	-0.778371
C	3.642045	2.413826	-0.849074
C	3.446309	3.661795	-0.2661
C	0.366089	0.701101	-0.037668
C	0.428682	-0.680397	0.005951
N	-0.947172	1.108168	-0.04248
N	-0.886088	-1.089211	0.003768
C	-1.68056	0.014696	-0.014104
H	-1.188289	-2.044703	0.122483
C	2.629146	-1.430581	0.914122
C	1.521425	-1.658893	0.090264
C	1.450936	-2.85901	-0.625675
C	2.462612	-3.805946	-0.520535
C	3.563235	-3.565573	0.294326
C	3.64325	-2.373632	1.008936
C	-3.146883	-0.025727	-0.0054
C	-3.856463	1.14986	0.258458
C	-5.243575	1.144729	0.273708
C	-5.943395	-0.033761	0.028956
C	-5.244379	-1.206059	-0.237312
C	-3.855195	-1.203563	-0.258458
H	0.320241	3.170849	0.964855
H	4.22068	4.4197	-0.324101
H	2.08259	4.904267	0.840459
H	2.80617	0.48111	-1.253524
H	4.568109	2.196829	-1.371823
H	2.68716	-0.511731	1.486747
H	4.354718	-4.303285	0.373802
H	4.495039	-2.181934	1.65318
H	0.606378	-3.046042	-1.281721
H	2.392746	-4.73063	-1.08381
H	-3.302728	2.061231	0.451886
H	-5.781857	2.063703	0.481293
H	-7.028152	-0.037465	0.043352
H	-5.781191	-2.127509	-0.436598
H	-3.330543	-2.124619	-0.491129

Anexo 3 Coordenadas XYZ del inhibidor F optimizadas con M06/6-31G(d,p).

<i>Átomos</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
<i>C</i>	2.247219	3.932461	0.385933
<i>C</i>	1.257103	2.961335	0.460783
<i>C</i>	1.447283	1.699824	-0.112803
<i>C</i>	2.650407	1.443103	-0.778371
<i>C</i>	3.642045	2.413826	-0.849074
<i>C</i>	3.446309	3.661795	-0.2661
<i>C</i>	0.366089	0.701101	-0.037668
<i>C</i>	0.428682	-0.680397	0.005951
<i>N</i>	-0.947172	1.108168	-0.04248
<i>N</i>	-0.886088	-1.089211	0.003768
<i>C</i>	-1.68056	0.014696	-0.014104
<i>H</i>	-1.188289	-2.044703	0.122483
<i>C</i>	2.629146	-1.430581	0.914122
<i>C</i>	1.521425	-1.658893	0.090264
<i>C</i>	1.450936	-2.85901	-0.625675
<i>C</i>	2.462612	-3.805946	-0.520535
<i>C</i>	3.563235	-3.565573	0.294326
<i>C</i>	3.64325	-2.373632	1.008936
<i>C</i>	-3.146883	-0.025727	-0.0054
<i>C</i>	-3.856463	1.14986	0.258458
<i>C</i>	-5.243575	1.144729	0.273708
<i>C</i>	-5.943395	-0.033761	0.028956
<i>C</i>	-5.244379	-1.206059	-0.237312
<i>C</i>	-3.855195	-1.203563	-0.258458
<i>H</i>	0.320241	3.170849	0.964855
<i>H</i>	4.22068	4.4197	-0.324101
<i>H</i>	2.08259	4.904267	0.840459
<i>H</i>	2.80617	0.48111	-1.253524
<i>H</i>	4.568109	2.196829	-1.371823
<i>H</i>	2.68716	-0.511731	1.486747
<i>H</i>	4.354718	-4.303285	0.373802
<i>H</i>	4.495039	-2.181934	1.65318
<i>H</i>	0.606378	-3.046042	-1.281721
<i>H</i>	2.392746	-4.73063	-1.08381
<i>H</i>	-3.302728	2.061231	0.451886
<i>H</i>	-5.781857	2.063703	0.481293
<i>H</i>	-7.028152	-0.037465	0.043352
<i>H</i>	-5.781191	-2.127509	-0.436598
<i>H</i>	-3.330543	-2.124619	-0.491129

Anexo 4 Coordenadas XYZ del inhibidor G optimizadas con B3LYP/6-31G(d,p).

<i>Átomos</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
<i>C</i>	-2.668899	-3.897546	0.451587
<i>C</i>	-1.617361	-2.984403	0.513637
<i>C</i>	-1.729007	-1.713841	-0.079082
<i>C</i>	-2.92177	-1.395047	-0.752087
<i>C</i>	-3.974191	-2.308327	-0.809958
<i>C</i>	-3.854885	-3.562981	-0.207017
<i>C</i>	-0.586324	-0.783109	-0.020412
<i>C</i>	-0.558747	0.613876	-0.005661
<i>N</i>	0.699263	-1.276688	-0.016337
<i>N</i>	0.783011	0.932591	-0.016079
<i>C</i>	1.510012	-0.223754	-0.010934
<i>H</i>	1.191201	1.856405	0.039482
<i>C</i>	-2.72671	1.520334	0.863563
<i>C</i>	-1.581774	1.666815	0.059018
<i>C</i>	-1.411888	2.869518	-0.651913
<i>C</i>	-2.357254	3.890921	-0.56143
<i>C</i>	-3.493614	3.729604	0.233693
<i>C</i>	-3.674045	2.538989	0.943319
<i>C</i>	2.973568	-0.292661	-0.001918
<i>C</i>	3.595691	-1.55426	0.00493
<i>C</i>	4.979822	-1.68612	0.015244
<i>C</i>	5.78299	-0.542013	0.019744
<i>C</i>	5.194504	0.720783	0.014064
<i>C</i>	3.803164	0.850227	0.003301
<i>H</i>	-0.695063	-3.24477	1.022135
<i>H</i>	-4.674657	-4.273609	-0.254733
<i>H</i>	-2.562935	-4.871704	0.920582
<i>H</i>	-3.020066	-0.432905	-1.243224
<i>H</i>	-4.88559	-2.04251	-1.337846
<i>H</i>	-2.863858	0.608375	1.434614
<i>H</i>	-4.230966	4.523636	0.301502
<i>H</i>	-4.549784	2.407629	1.572015
<i>H</i>	-0.545024	2.99814	-1.293747
<i>H</i>	-2.208259	4.810156	-1.120097
<i>H</i>	2.957248	-2.430556	0.001512
<i>H</i>	5.430301	-2.67331	0.019824
<i>H</i>	6.865043	-0.62789	0.027924
<i>H</i>	5.81029	1.616437	0.01803
<i>O</i>	3.203857	2.083006	-0.002155
<i>H</i>	3.875647	2.779071	0.006048

Anexo 5 Coordinadas XYZ del inhibidor G optimizadas con CAM-B3LYP/6-31G(d,p).

Átomos	X	Y	Z
C	-2.669136	-3.870015	0.459499
C	-1.617121	-2.96493	0.515485
C	-1.723589	-1.705146	-0.083276
C	-2.907514	-1.383896	-0.75542
C	-3.961155	-2.288277	-0.807397
C	-3.848201	-3.534284	-0.198821
C	-0.579153	-0.777941	-0.026903
C	-0.550885	0.606881	-0.00521
N	0.702738	-1.270611	-0.024288
N	0.785222	0.927886	-0.009976
C	1.506089	-0.223338	-0.012226
H	1.195901	1.850005	0.045343
C	-2.706235	1.511314	0.873848
C	-1.577327	1.656332	0.059701
C	-1.419943	2.843457	-0.66442
C	-2.366388	3.857281	-0.577336
C	-3.488816	3.699097	0.227923
C	-3.655491	2.521328	0.950891
C	2.970923	-0.291584	-0.003472
C	3.588533	-1.546507	-0.009178
C	4.967966	-1.676404	-0.000113
C	5.764731	-0.534979	0.015563
C	5.177415	0.722022	0.022235
C	3.791196	0.847012	0.012934
H	-0.695556	-3.22517	1.024041
H	-4.670972	-4.240433	-0.242073
H	-2.568615	-4.841145	0.933827
H	-2.999714	-0.423499	-1.250037
H	-4.871002	-2.021318	-1.335532
H	-2.831852	0.603878	1.453777
H	-4.229442	4.489156	0.2935
H	-4.52432	2.392782	1.588151
H	-0.558425	2.968191	-1.313136
H	-2.22845	4.770334	-1.147128
H	2.949726	-2.421755	-0.021326
H	5.42034	-2.661717	-0.005234
H	6.846142	-0.61928	0.022833
H	5.790884	1.618148	0.034816
O	3.190979	2.072943	0.019775
H	3.856413	2.772816	0.03397

Anexo 6 Coordenadas XYZ del inhibidor G optimizadas con M06/6-31G(d,p).

Átomos	X	Y	Z
C	-2.646421	-3.892273	0.410271
C	-1.594244	-2.987331	0.476617
C	-1.715924	-1.705382	-0.073048
C	-2.915862	-1.36319	-0.708994
C	-3.968791	-2.267658	-0.771595
C	-3.840529	-3.535564	-0.210374
C	-0.57724	-0.781379	-0.0112
C	-0.555483	0.607869	0.000578
N	0.704473	-1.272458	-0.007077
N	0.781219	0.932825	-0.01144
C	1.505438	-0.220354	-0.004341
H	1.18566	1.859827	0.046234
C	-2.723413	1.496931	0.853477
C	-1.578423	1.651471	0.060607
C	-1.407389	2.849111	-0.645831
C	-2.355516	3.862011	-0.56363
C	-3.493041	3.694082	0.219745
C	-3.673273	2.506758	0.925967
C	2.96414	-0.285158	0.001385
C	3.582608	-1.541952	0.002564
C	4.962004	-1.674797	0.007766
C	5.761124	-0.533668	0.012568
C	5.174931	0.724729	0.01263
C	3.788235	0.854062	0.007258
H	-0.658726	-3.262668	0.957772
H	-4.66455	-4.243102	-0.261778
H	-2.534165	-4.881823	0.84763
H	-3.017919	-0.382725	-1.169569
H	-4.891574	-1.984022	-1.272528
H	-2.85718	0.579293	1.422511
H	-4.236048	4.485148	0.281861
H	-4.554572	2.371514	1.548291
H	-0.533396	2.979236	-1.281791
H	-2.207429	4.7836	-1.121226
H	2.939394	-2.418147	-0.001655
H	5.413474	-2.662976	0.007803
H	6.844625	-0.619408	0.016473
H	5.790281	1.622963	0.016859
O	3.194912	2.078466	0.007897
H	3.865388	2.773082	0.015031

Anexo 7 Coordenadas XYZ del inhibidor H1.3 optimizadas con B3LYP/6-31G(d,p).

Átomos	X	Y	Z
C	-5.545406	-1.671394	-0.109771
C	-4.474607	-2.211786	0.608227
C	-3.2646	-1.525752	0.691796
C	-3.097398	-0.280483	0.059001
C	-4.180975	0.252588	-0.66019
C	-5.390647	-0.43599	-0.743062
C	-1.8289	0.458241	0.138276
C	-0.674799	0.124501	0.809363
N	0.205765	1.16396	0.559344
N	-1.657402	1.67631	-0.511389
C	-0.432562	2.079431	-0.242228
C	0.211628	3.339844	-0.712734
H	-0.508226	3.898459	-1.31228
H	1.096092	3.13632	-1.324814
H	0.532031	3.963179	0.127909
N	1.503122	1.308363	1.038116
C	2.490771	0.420883	0.536234
C	3.648487	0.206703	1.297898
C	4.672339	-0.596007	0.802946
C	4.579242	-1.214007	-0.453288
C	3.416142	-0.98739	-1.198089
C	2.37996	-0.182375	-0.720916
C	5.683352	-2.108325	-0.966805
H	5.609654	-2.250327	-2.048662
H	5.643225	-3.101643	-0.502616
H	6.671476	-1.691789	-0.746247
H	1.492825	-0.026394	-1.32487
H	3.311114	-1.448096	-2.177064
H	3.746689	0.673594	2.274505
H	5.56098	-0.747964	1.410471
H	-2.443662	-1.963217	1.252489
H	-6.487564	-2.207442	-0.174407
H	-4.58143	-3.172078	1.104641
H	-4.059122	1.212368	-1.150294
H	-6.215424	-0.005511	-1.304128
H	-0.388944	-0.714682	1.423207
H	1.507734	1.392706	2.04972

Anexo 8 Coordenadas XYZ del inhibidor HI.3 optimizadas con CAM-B3LYP/6-31G(d,p).

<i>Átomos</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
<i>C</i>	5.522403	-1.648951	-0.10924
<i>C</i>	4.465554	-2.181581	0.623589
<i>C</i>	3.25801	-1.501526	0.70769
<i>C</i>	3.083102	-0.273046	0.061082
<i>C</i>	4.150325	0.253158	-0.67242
<i>C</i>	5.357851	-0.428704	-0.75655
<i>C</i>	1.812236	0.461536	0.141348
<i>C</i>	0.676025	0.138454	0.830979
<i>N</i>	-0.208045	1.165969	0.573711
<i>N</i>	1.628137	1.659008	-0.52924
<i>C</i>	0.411216	2.059899	-0.252582
<i>C</i>	-0.249956	3.29958	-0.741874
<i>H</i>	0.452848	3.847349	-1.368798
<i>H</i>	-0.55858	3.939162	0.088772
<i>H</i>	-1.142562	3.070039	-1.329749
<i>N</i>	-1.497831	1.306932	1.049781
<i>C</i>	-2.478012	0.42227	0.542859
<i>C</i>	-3.645796	0.223909	1.281939
<i>C</i>	-4.655488	-0.584155	0.783063
<i>C</i>	-4.53757	-1.220504	-0.455397
<i>C</i>	-3.365714	-1.008979	-1.177613
<i>C</i>	-2.341931	-0.199492	-0.694973
<i>C</i>	-5.632015	-2.11601	-0.974604
<i>H</i>	-5.497533	-2.330758	-2.037044
<i>H</i>	-6.616932	-1.659277	-0.84392
<i>H</i>	-5.648569	-3.073911	-0.44404
<i>H</i>	-1.44222	-0.05524	-1.281997
<i>H</i>	-3.242648	-1.486708	-2.145335
<i>H</i>	-3.762018	0.708158	2.247142
<i>H</i>	-5.556362	-0.725825	1.37346
<i>H</i>	2.443439	-1.932589	1.281118
<i>H</i>	6.465516	-2.181477	-0.174829
<i>H</i>	4.581358	-3.133326	1.132292
<i>H</i>	4.017503	1.204663	-1.174118
<i>H</i>	6.17511	-0.003754	-1.330871
<i>H</i>	0.404254	-0.689248	1.466008
<i>H</i>	-1.509876	1.404233	2.058371

Anexo 9 Coordenadas XYZ del inhibidor H1.3 optimizadas con M06/6-31G(d,p).

Átomos	X	Y	Z
C	5.475237	-1.630065	-0.114692
C	4.490458	-2.053869	0.774985
C	3.288003	-1.365905	0.868507
C	3.044669	-0.239665	0.072287
C	4.040049	0.177931	-0.817865
C	5.243343	-0.511066	-0.909569
C	1.780781	0.492882	0.158037
C	0.678698	0.21287	0.923893
N	-0.218228	1.22631	0.64452
N	1.559832	1.637335	-0.5908
C	0.353937	2.053246	-0.284337
C	-0.353539	3.229436	-0.842009
H	0.309712	3.746383	-1.538301
H	-0.656566	3.926361	-0.053462
H	-1.262425	2.930727	-1.377964
N	-1.515244	1.346297	1.098036
C	-2.455361	0.432144	0.573307
C	-3.658503	0.240711	1.257036
C	-4.627151	-0.601511	0.732562
C	-4.43265	-1.276204	-0.476747
C	-3.227259	-1.068316	-1.145019
C	-2.242101	-0.226982	-0.63633
C	-5.479917	-2.204177	-1.017001
H	-5.305759	-2.432654	-2.073506
H	-6.483691	-1.773899	-0.924937
H	-5.491879	-3.157698	-0.473767
H	-1.309716	-0.086896	-1.179838
H	-3.048307	-1.578167	-2.090839
H	-3.830963	0.759256	2.198805
H	-5.560139	-0.742198	1.277216
H	2.52917	-1.705651	1.571364
H	6.416945	-2.168808	-0.186358
H	4.661063	-2.925981	1.402083
H	3.852077	1.052174	-1.43631
H	6.005697	-0.171767	-1.607391
H	0.431092	-0.574145	1.623221
H	-1.553006	1.464607	2.105426

Anexo 10 Coordenadas XYZ del inhibidor J optimizadas con B3LYP/6-31G(d,p).

Átomos	X	Y	Z
C	-4.766614	-3.921901	-0.081458
C	-3.539957	-4.3292	0.449243
C	-2.456537	-3.452436	0.46973
C	-2.574386	-2.145786	-0.038043
C	-3.810063	-1.752688	-0.582756
C	-4.893742	-2.630577	-0.5989
C	-3.279186	1.192643	1.139884
C	-2.381442	1.168726	0.058723
C	-2.518178	2.134637	-0.95305
C	-3.524217	3.098525	-0.88229
C	-4.412541	3.110403	0.195532
C	-4.288035	2.153311	1.205451
C	-1.399375	-1.254589	-0.015932
C	-1.330931	0.131716	-0.001531
N	-0.128379	-1.787351	-0.025684
N	0.034242	0.431925	-0.020366
C	0.717408	-0.770749	-0.027898
C	0.593216	1.753064	-0.075519
C	1.250476	2.176079	-1.233984
C	0.470983	2.606062	1.024916
C	1.014033	3.890009	0.962621
C	1.680232	4.316584	-0.188735
C	1.798274	3.458397	-1.284455
H	-1.503517	-3.768887	0.879774
H	-5.611453	-4.604064	-0.096729
H	-3.426736	-5.33222	0.850988
H	-3.919671	-0.761684	-1.008491
H	-5.837919	-2.306738	-1.027561
H	-3.17858	0.454296	1.929183
H	-5.196325	3.860079	0.247927
H	-4.972442	2.157978	2.048559
H	-1.838553	2.125038	-1.799131
H	-3.61728	3.836827	-1.673175
H	-0.042187	2.262372	1.916632
H	0.919701	4.553809	1.816208
H	2.104554	5.31476	-0.232284
H	1.329563	1.503751	-2.081736
H	2.311448	3.78712	-2.182655
C	2.179832	-0.941086	-0.031509
C	2.717351	-2.07099	-0.680648
C	4.081375	-2.316092	-0.683826
C	4.960084	-1.434366	-0.03256
C	4.443864	-0.31249	0.627559
C	3.067628	-0.077679	0.626087
O	6.281778	-1.757121	-0.097395

C	7.221217	-0.895786	0.544355
H	7.190274	0.115031	0.122237
H	8.202423	-1.334071	0.361199
H	7.043232	-0.843129	1.624367
H	2.692371	0.785023	1.163657
H	5.095047	0.376032	1.151784
H	2.043905	-2.75559	-1.184579
H	4.492269	-3.183234	-1.190715

Anexo 11 Coordenadas XYZ del inhibidor J optimizadas con CAM-B3LYP/6-31G(d,p).

Átomos	X	Y	Z
C	-4.77919	-3.874515	-0.06738
C	-3.564417	-4.286307	0.472086
C	-2.476504	-3.423264	0.48572
C	-2.580582	-2.129949	-0.037831
C	-3.802323	-1.731025	-0.590687
C	-4.891194	-2.59439	-0.600184
C	-3.258908	1.200637	1.128388
C	-2.366211	1.168829	0.052834
C	-2.492389	2.126604	-0.958022
C	-3.487287	3.09458	-0.891908
C	-4.372671	3.11559	0.180894
C	-4.257103	2.165016	1.190111
C	-1.399127	-1.248831	-0.020056
C	-1.323265	0.126479	-0.004511
N	-0.134869	-1.787151	-0.028751
N	0.036312	0.419009	-0.020195
C	0.708251	-0.778588	-0.02876
C	0.601359	1.732719	-0.071761
C	1.273682	2.145584	-1.217205
C	0.4678	2.584533	1.019937
C	1.016094	3.860355	0.962265
C	1.698339	4.277757	-0.176215
C	1.827139	3.419558	-1.263538
H	-1.527877	-3.742296	0.90229
H	-5.630206	-4.547681	-0.077531
H	-3.463709	-5.28443	0.886636
H	-3.898417	-0.743972	-1.027634
H	-5.829851	-2.267059	-1.035928
H	-3.164384	0.462537	1.917833
H	-5.150487	3.870484	0.23009
H	-4.942559	2.177094	2.031137
H	-1.810031	2.109308	-1.801168
H	-3.574038	3.831135	-1.683905
H	-0.060723	2.245082	1.90365
H	0.913194	4.527116	1.811469

H	2.128414	5.272725	-0.216464
H	1.360995	1.469245	-2.060231
H	2.354984	3.742912	-2.15413
C	2.170585	-0.948451	-0.034133
C	2.707169	-2.052476	-0.711625
C	4.066766	-2.292927	-0.718044
C	4.93609	-1.431308	-0.041008
C	4.419253	-0.335144	0.647186
C	3.046879	-0.105318	0.647886
O	6.253757	-1.745114	-0.108992
C	7.178645	-0.903471	0.56058
H	7.144596	0.118474	0.16928
H	8.164255	-1.327619	0.37382
H	6.992501	-0.883285	1.639255
H	2.665843	0.741579	1.205593
H	5.067381	0.339202	1.191517
H	2.035135	-2.723263	-1.234496
H	4.483554	-3.143051	-1.246649

Anexo 12 Coordenadas XYZ del inhibidor J optimizadas con M06/6-31G(d,p).

<i>Átomos</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
C	-4.827557	-3.825555	-0.076649
C	-3.614426	-4.270859	0.44157
C	-2.512061	-3.425875	0.46826
C	-2.600573	-2.116288	-0.019776
C	-3.821909	-1.683586	-0.552338
C	-4.924126	-2.529186	-0.575547
C	-3.284658	1.219075	1.079985
C	-2.349526	1.178844	0.03959
C	-2.411477	2.151375	-0.965024
C	-3.386239	3.141403	-0.928385
C	-4.315244	3.169782	0.107887
C	-4.26348	2.205038	1.110588
C	-1.412854	-1.255017	0.005986
C	-1.328411	0.124074	0.007989
N	-0.154463	-1.805371	-0.000185
N	0.033791	0.405387	-0.015966
C	0.697478	-0.800909	-0.012427
C	0.604969	1.713299	-0.054079
C	1.303212	2.123329	-1.185858
C	0.462067	2.557272	1.043484
C	1.037113	3.822636	1.008697
C	1.751713	4.235437	-0.112762
C	1.883046	3.386573	-1.208392
H	-1.561901	-3.770185	0.869648
H	-5.690855	-4.486302	-0.097253

H	-3.52632	-5.283225	0.829542
H	-3.903395	-0.680114	-0.964787
H	-5.862738	-2.175981	-0.996516
H	-3.235937	0.466534	1.864881
H	-5.079086	3.942958	0.134274
H	-4.984173	2.224638	1.924441
H	-1.692699	2.123205	-1.781936
H	-3.424352	3.889974	-1.71594
H	-0.091981	2.213501	1.914128
H	0.931201	4.485538	1.863269
H	2.204961	5.22302	-0.133936
H	1.392769	1.446288	-2.032438
H	2.434817	3.710016	-2.086981
C	2.153095	-0.972384	-0.018617
C	2.679186	-2.125622	-0.621976
C	4.038641	-2.367366	-0.635844
C	4.92082	-1.457937	-0.040808
C	4.415962	-0.312757	0.57634
C	3.044105	-0.081459	0.585088
O	6.233891	-1.775552	-0.112391
C	7.162381	-0.881789	0.469389
H	7.112159	0.110262	0.002013
H	8.151641	-1.30841	0.297735
H	6.998273	-0.777943	1.549792
H	2.673418	0.807682	1.089424
H	5.075868	0.400589	1.060081
H	1.994987	-2.831791	-1.085582
H	4.449434	-3.255244	-1.109896

Anexo 13 Coordenadas XYZ del inhibidor J1 optimizadas con B3LYP/6-31G(d,p).

Átomos	X	Y	Z
C	4.688016	-3.708959	0.124311
C	3.495298	-4.177783	-0.432353
C	2.367078	-3.359991	-0.46948
C	2.404655	-2.052046	0.04746
C	3.607031	-1.597173	0.618234
C	4.735701	-2.415922	0.650889
C	2.95519	1.321049	-1.101842
C	2.036622	1.247421	-0.040431
C	2.09881	2.219478	0.972975
C	3.051506	3.237345	0.922898
C	3.960937	3.298264	-0.135513
C	3.910914	2.335745	-1.146695
C	1.184188	-1.224918	0.007643
C	1.042492	0.155398	-0.002201
N	-0.056644	-1.825644	-0.009146

N	-0.337795	0.381822	-0.006162
C	-0.956783	-0.85601	-0.017062
C	-0.968391	1.669825	0.046738
C	-1.676613	2.04477	1.191769
C	-0.8656	2.540345	-1.041991
C	-1.478938	3.792349	-0.981736
C	-2.195923	4.170091	0.156096
C	-2.294437	3.294914	1.240289
H	1.44033	-3.724609	-0.899392
H	5.567722	-4.345093	0.152569
H	3.443672	-5.182923	-0.841426
H	3.655107	-0.604462	1.051372
H	5.652767	-2.044795	1.099678
H	2.912299	0.578632	-1.892574
H	4.703131	4.090053	-0.171947
H	4.611991	2.378137	-1.974965
H	1.402547	2.172684	1.804175
H	3.086587	3.979606	1.714813
H	-0.312553	2.234555	-1.923613
H	-1.399507	4.469281	-1.82652
H	-2.674941	5.143289	0.198111
H	-1.740691	1.359888	2.030655
H	-2.847095	3.585698	2.128119
C	-2.407428	-1.099256	-0.040216
C	-2.905112	-2.251229	0.596946
C	-4.256271	-2.567928	0.572344
C	-5.177046	-1.738819	-0.0987
C	-4.682792	-0.592186	-0.749215
C	-3.32786	-0.28265	-0.721084
H	-2.985625	0.595904	-1.255695
H	-5.37013	0.053982	-1.288621
H	-2.210207	-2.902878	1.116005
H	-4.611777	-3.460507	1.080319
N	-6.538222	-2.013606	-0.069492
H	-6.78449	-2.981515	0.090681
H	-7.081979	-1.605683	-0.818573

Anexo 14 Coordenadas XYZ del inhibidor J1 optimizadas con CAM-B3LYP/6-31G(d,p).

Átomos	X	Y	Z
C	4.699353	-3.662783	0.111143
C	3.518095	-4.136017	-0.451856
C	2.386361	-3.331747	-0.4827
C	2.411834	-2.036849	0.046845
C	3.600606	-1.576285	0.623324
C	4.733431	-2.380747	0.650022
C	2.934733	1.330814	-1.090913

<i>C</i>	2.023302	1.246325	-0.033994
<i>C</i>	2.076592	2.20647	0.981195
<i>C</i>	3.017808	3.22793	0.937502
<i>C</i>	3.92225	3.301097	-0.116971
<i>C</i>	3.879426	2.348825	-1.130257
<i>C</i>	1.185632	-1.219815	0.01047
<i>C</i>	1.03712	0.149181	-0.000404
<i>N</i>	-0.048223	-1.825505	-0.008483
<i>N</i>	-0.33696	0.368282	-0.00862
<i>C</i>	-0.94499	-0.863695	-0.018945
<i>C</i>	-0.973285	1.648543	0.041343
<i>C</i>	-1.695512	2.011809	1.173233
<i>C</i>	-0.859432	2.519073	-1.037801
<i>C</i>	-1.477393	3.762722	-0.981388
<i>C</i>	-2.209379	4.129795	0.143447
<i>C</i>	-2.31838	3.253344	1.218339
<i>H</i>	1.463608	-3.698962	-0.91733
<i>H</i>	5.584575	-4.289938	0.134758
<i>H</i>	3.478019	-5.136362	-0.871362
<i>H</i>	3.636216	-0.587404	1.065243
<i>H</i>	5.645334	-2.005959	1.10402
<i>H</i>	2.896908	0.591361	-1.883847
<i>H</i>	4.658113	4.097841	-0.1488
<i>H</i>	4.579991	2.401316	-1.957196
<i>H</i>	1.379106	2.149203	1.810095
<i>H</i>	3.047744	3.965596	1.732674
<i>H</i>	-0.291539	2.21886	-1.911234
<i>H</i>	-1.389763	4.443622	-1.821063
<i>H</i>	-2.693815	5.099512	0.182767
<i>H</i>	-1.767409	1.321901	2.006624
<i>H</i>	-2.88508	3.537446	2.098404
<i>C</i>	-2.395827	-1.105915	-0.041098
<i>C</i>	-2.896117	-2.227988	0.628623
<i>C</i>	-4.244119	-2.538595	0.607739
<i>C</i>	-5.151767	-1.731419	-0.092917
<i>C</i>	-4.653207	-0.613901	-0.775721
<i>C</i>	-3.301701	-0.310825	-0.750548
<i>H</i>	-2.950918	0.549704	-1.307975
<i>H</i>	-5.335853	0.016398	-1.337633
<i>H</i>	-2.205236	-2.8641	1.170684
<i>H</i>	-4.607517	-3.411455	1.141825
<i>N</i>	-6.510254	-2.002266	-0.067445
<i>H</i>	-6.760257	-2.961571	0.126473
<i>H</i>	-7.046761	-1.616666	-0.831555

Anexo 15 Coordenadas XYZ del inhibidor JI optimizadas con M06/6-31G(d,p).

<i>Átomos</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
<i>C</i>	4.720319	-3.632409	0.114423
<i>C</i>	3.535852	-4.12949	-0.422656
<i>C</i>	2.395166	-3.337077	-0.45541
<i>C</i>	2.415503	-2.029457	0.045302
<i>C</i>	3.60848	-1.545065	0.597358
<i>C</i>	4.749238	-2.337854	0.626477
<i>C</i>	2.960399	1.307142	-1.056032
<i>C</i>	2.014479	1.246735	-0.026048
<i>C</i>	2.023205	2.240799	0.959353
<i>C</i>	2.956532	3.269966	0.91414
<i>C</i>	3.896912	3.31728	-0.11114
<i>C</i>	3.897874	2.331903	-1.094944
<i>C</i>	1.189001	-1.224796	0.008908
<i>C</i>	1.040906	0.148288	0.007555
<i>N</i>	-0.042107	-1.834198	-0.005511
<i>N</i>	-0.334342	0.3653	0.013332
<i>C</i>	-0.941899	-0.871203	-0.004245
<i>C</i>	-0.967302	1.64381	0.048783
<i>C</i>	-1.708814	2.010873	1.167921
<i>C</i>	-0.841739	2.503623	-1.038652
<i>C</i>	-1.477322	3.739782	-1.007074
<i>C</i>	-2.235357	4.108307	0.101229
<i>C</i>	-2.349413	3.244527	1.187083
<i>H</i>	1.467209	-3.721656	-0.871927
<i>H</i>	5.613792	-4.251601	0.139401
<i>H</i>	3.500484	-5.14108	-0.820962
<i>H</i>	3.637335	-0.542788	1.019722
<i>H</i>	5.664991	-1.944745	1.062256
<i>H</i>	2.952527	0.538643	-1.826733
<i>H</i>	4.628015	4.121295	-0.143558
<i>H</i>	4.627056	2.365979	-1.900739
<i>H</i>	1.295686	2.199218	1.767978
<i>H</i>	2.953182	4.034704	1.686989
<i>H</i>	-0.253421	2.194397	-1.899701
<i>H</i>	-1.384747	4.414308	-1.854101
<i>H</i>	-2.736256	5.07267	0.119796
<i>H</i>	-1.78463	1.322881	2.006928
<i>H</i>	-2.935402	3.533295	2.05558
<i>C</i>	-2.38637	-1.110073	-0.030367
<i>C</i>	-2.873019	-2.295339	0.538295
<i>C</i>	-4.219351	-2.610635	0.511311
<i>C</i>	-5.14325	-1.744897	-0.095122
<i>C</i>	-4.660729	-0.563864	-0.678559

C	-3.310692	-0.255941	-0.647465
H	-2.974286	0.658234	-1.131295
H	-5.359505	0.111928	-1.168806
H	-2.166613	-2.976062	1.007591
H	-4.573525	-3.533904	0.967037
N	-6.49515	-2.023617	-0.072459
H	-6.74634	-2.994764	0.050205
H	-7.055992	-1.562946	-0.775724

Anexo 16 Coordenadas XYZ del inhibidor J2 optimizadas con B3LYP/6-31G(d,p).

<i>Átomos</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
C	4.633323	-4.285587	0.064595
C	3.376993	-4.566863	-0.478289
C	2.384395	-3.588442	-0.498728
C	2.624608	-2.303493	0.021492
C	3.888529	-2.037646	0.578504
C	4.881379	-3.017034	0.59449
C	3.663979	0.957932	-1.113735
C	2.753984	1.015024	-0.04392
C	2.969549	1.960411	0.973764
C	4.06319	2.824856	0.920041
C	4.962338	2.756274	-0.146625
C	4.760333	1.818595	-1.162234
C	1.541758	-1.302428	-0.000693
C	1.608356	0.083482	-0.00127
N	0.22487	-1.710817	-0.007681
N	0.277196	0.513838	0.011479
C	-0.520692	-0.617426	0.000035
C	-0.152406	1.881176	0.080597
C	-0.779667	2.349742	1.238375
C	0.064888	2.73493	-1.004553
C	-0.351944	4.064526	-0.928059
C	-0.987623	4.537034	0.222593
C	-1.201389	3.678197	1.303306
H	1.408074	-3.807021	-0.917793
H	5.407579	-5.046949	0.079711
H	3.16974	-5.550795	-0.889722
H	4.090753	-1.06562	1.014007
H	5.849207	-2.79027	1.032748
H	3.503645	0.235691	-1.908041
H	5.814181	3.428513	-0.186034
H	5.452661	1.761294	-1.996941
H	2.28136	2.012569	1.811326
H	4.215643	3.548257	1.715499
H	0.55312	2.35623	-1.896124
H	-0.183354	4.728407	-1.77013

H	-1.313865	5.570921	0.277332
H	-0.934142	1.67579	2.074356
H	-1.69117	4.041957	2.201122
C	-1.990382	-0.640107	-0.007788
C	-2.652381	-1.712707	0.616249
C	-4.034925	-1.826576	0.607931
C	-4.845502	-0.854608	-0.031119
C	-4.175656	0.210655	-0.681969
C	-2.789968	0.310441	-0.66543
H	-2.329311	1.135229	-1.197155
H	-4.738715	0.964184	-1.217899
H	-2.060044	-2.472603	1.115312
H	-4.487394	-2.674965	1.105766
N	-6.223585	-0.93999	-0.015109
C	-6.866344	-2.14108	0.499753
H	-6.601228	-3.041578	-0.07328
H	-7.947792	-2.013557	0.453423
H	-6.597623	-2.315449	1.547488
C	-7.013206	-0.022006	-0.823868
H	-6.818051	1.01888	-0.543412
H	-8.071774	-0.217116	-0.652552
H	-6.813976	-0.126851	-1.900502

Anexo 17 Coordenadas XYZ del inhibidor J2 optimizadas con CAM-B3LYP/6-31G(d,p).

Átomos	X	Y	Z
C	-4.654546	-4.235375	-0.049543
C	-3.409768	-4.524184	0.501263
C	-2.409969	-3.560451	0.51496
C	-2.633752	-2.28688	-0.01971
C	-3.884124	-2.012019	-0.584239
C	-4.88492	-2.976054	-0.5938
C	-3.641428	0.975117	1.100646
C	-2.73655	1.018583	0.03561
C	-2.940256	1.952817	-0.984741
C	-4.022225	2.823696	-0.938487
C	-4.918557	2.769868	0.124016
C	-4.726454	1.841907	1.142584
C	-1.542471	-1.296341	-0.001028
C	-1.598994	0.079475	-0.001066
N	-0.232166	-1.712043	0.009495
N	-0.272442	0.500202	-0.009136
C	0.512405	-0.62772	0.003555
C	0.165437	1.860389	-0.075127
C	0.810292	2.318804	-1.219216
C	-0.063409	2.712776	1.000222
C	0.360652	4.034418	0.927844

C	1.014814	4.49791	-0.209243
C	1.239693	3.639116	-1.280431
H	-1.438041	-3.783396	0.940229
H	-5.436869	-4.987297	-0.059612
H	-3.216667	-5.50485	0.924722
H	-4.071461	-1.042231	-1.030146
H	-5.84743	-2.743749	-1.03852
H	-3.487501	0.255496	1.897764
H	-5.764155	3.44891	0.157985
H	-5.420029	1.796098	1.975782
H	-2.249034	1.99335	-1.81983
H	-4.167985	3.542798	-1.737847
H	-0.5687	2.337927	1.883236
H	0.182917	4.701252	1.764583
H	1.348064	5.528857	-0.26107
H	0.973725	1.640782	-2.049441
H	1.745912	3.997846	-2.170082
C	1.982289	-0.651151	0.01058
C	2.640614	-1.696329	-0.644724
C	4.019046	-1.806787	-0.639815
C	4.820797	-0.857746	0.028404
C	4.153495	0.181086	0.708945
C	2.772193	0.276862	0.695138
H	2.307099	1.084711	1.248061
H	4.715702	0.919094	1.265369
H	2.048785	-2.440393	-1.166448
H	4.475016	-2.636431	-1.163605
N	6.19466	-0.941309	0.01423
C	6.834477	-2.120129	-0.536147
H	6.555496	-3.039086	-0.003087
H	7.915011	-2.002835	-0.469038
H	6.581431	-2.252631	-1.592823
C	6.975008	-0.05046	0.850205
H	6.791595	0.997207	0.591837
H	8.03382	-0.248207	0.690044
H	6.760189	-0.178371	1.91988

Anexo 18 Coordenadas XYZ del inhibidor J2 optimizadas con M06/6-31G(d,p).

Átomos	X	Y	Z
C	-4.677186	-4.201131	-0.082024
C	-3.42402	-4.517137	0.435762
C	-2.412632	-3.564753	0.451924
C	-2.634127	-2.274832	-0.04604
C	-3.893835	-1.972995	-0.579612
C	-4.905117	-2.925678	-0.592212
C	-3.641274	0.909315	1.107286

<i>C</i>	-2.728433	1.018227	0.051414
<i>C</i>	-2.92332	2.016433	-0.910229
<i>C</i>	-4.006845	2.882736	-0.816334
<i>C</i>	-4.912279	2.761046	0.23394
<i>C</i>	-4.727758	1.770425	1.194883
<i>C</i>	-1.540528	-1.296774	-0.025468
<i>C</i>	-1.599287	0.083038	-0.023669
<i>N</i>	-0.232555	-1.715996	-0.027154
<i>N</i>	-0.271764	0.50286	-0.047914
<i>C</i>	0.513876	-0.629397	-0.03881
<i>C</i>	0.163218	1.860117	-0.117017
<i>C</i>	0.818264	2.309897	-1.2598
<i>C</i>	-0.065989	2.714344	0.957905
<i>C</i>	0.377933	4.030194	0.889279
<i>C</i>	1.049177	4.483883	-0.243088
<i>C</i>	1.267573	3.624122	-1.316147
<i>H</i>	-1.431464	-3.806787	0.853459
<i>H</i>	-5.469622	-4.945594	-0.093679
<i>H</i>	-3.233396	-5.511982	0.832235
<i>H</i>	-4.077026	-0.986288	-0.99993
<i>H</i>	-5.875498	-2.67271	-1.013414
<i>H</i>	-3.48847	0.137862	1.859634
<i>H</i>	-5.76018	3.437946	0.303567
<i>H</i>	-5.428606	1.673504	2.02045
<i>H</i>	-2.222569	2.106501	-1.738362
<i>H</i>	-4.147674	3.652419	-1.571279
<i>H</i>	-0.583461	2.339401	1.838097
<i>H</i>	0.203956	4.701208	1.726262
<i>H</i>	1.400379	5.511342	-0.290496
<i>H</i>	0.978031	1.623279	-2.088084
<i>H</i>	1.785611	3.978444	-2.203391
<i>C</i>	1.976691	-0.650632	-0.017551
<i>C</i>	2.636562	-1.760908	-0.560191
<i>C</i>	4.01342	-1.880692	-0.526862
<i>C</i>	4.814143	-0.877831	0.061673
<i>C</i>	4.148784	0.232359	0.623055
<i>C</i>	2.768916	0.337452	0.581377
<i>H</i>	2.3047	1.203689	1.047734
<i>H</i>	4.714325	1.020158	1.110851
<i>H</i>	2.041039	-2.548536	-1.016281
<i>H</i>	4.472563	-2.761863	-0.964432
<i>N</i>	6.183567	-0.980244	0.088243
<i>C</i>	6.82402	-2.184137	-0.394674
<i>H</i>	6.511622	-3.077767	0.166288
<i>H</i>	7.905718	-2.082291	-0.292392
<i>H</i>	6.605827	-2.359715	-1.456694

<i>C</i>	6.966033	0.015035	0.787956
<i>H</i>	6.81329	1.017464	0.366096
<i>H</i>	8.025872	-0.226193	0.690552
<i>H</i>	6.724411	0.05981	1.860649