

## ESTUDIO TEÓRICO DE FURANOS SUSTITUIDOS Y SU ACTIVIDAD COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN

E. Montiel<sup>1</sup>, J. Cruz<sup>1</sup>, M. A. Veloz<sup>1</sup>, T. Pandiyan<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>) Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Unidad Universitaria, Km 4.5 Carretera Pachuca-Tulancingo, C.P. 42184 Pachuca-Hidalgo, México.

<sup>2</sup>) Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México D.F., C.P 04510, México.

### RESUMEN

Los daños causados por el fenómeno de corrosión generan altos costos para su inspección, reparación y sustitución de equipos afectados por este proceso aunado a esto constituye un riesgo público. Un método para resolver este problema es el uso de inhibidores de corrosión (compuestos que disminuyen la velocidad de corrosión). En general, los compuestos orgánicos han mostrado una alta efectividad de inhibición a la corrosión en metales y aleaciones, sin embargo la forma en que estos compuestos actúan a nivel molecular sobre la superficie metálica no es del todo conocida. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es el estudio teórico de los parámetros estructurales y electrónicos de un grupo de furanos sustituidos (furaldehído **F-COH**, furanacrilonitrilo **F-CH=CH-CHCN**, furanmetanotiol **F-SH**, furfuralcohol **F-OH**, furfurilamina **F-NH<sub>2</sub>**) y su interacción metal-ligante sobre superficies de Hierro, para comprender el modo de adsorción de estos compuestos así como el mecanismo de inhibición a nivel molecular de estos compuestos sobre superficies metálicas, utilizando la teoría de funcionales de la densidad (TFD) con el funcional híbrido B3PW91 y la base orbital 6-31G\*\* para los átomos de C, H, N, S y O. Los resultados obtenidos, cargas de Mulliken, orbitales (HOMO-1, HOMO y LUMO), Índices de Fukui y mapeo de potencial electrostático, indicaron una reactividad química del compuesto **F-CH=CH-CHCN** que es superior sobre los demás compuestos así como su interacción con el cúmulo de 28 átomos de Fe.

### INTRODUCCIÓN.

Actualmente la corrosión es uno de los principales problemas causantes de pérdidas económicas en el ámbito industrial, la industria petrolera nacional no está exenta de este problema. Es evidente entonces, que referido a todas las instalaciones donde se tienen equipos susceptibles de corroerse, las pérdidas superen fácilmente los cientos de millones de pesos anuales. Aunado a ello, está el riesgo de accidentes tan costosos, tanto en pérdidas humanas como por la disminución de la producción [1]. Una de las alternativas eficaces que se emplean para evitar el deterioro de nuestros materiales se encuentra en el uso de sustancias orgánicas e inorgánicas las cuales interactúan física o químicamente proceso por medio del cual se disminuyen el fenómeno de corrosión, Estas sustancias orgánicas usadas como inhibidores de la corrosión se pueden fijar por adsorción al metal a través de diversos heteroátomos, tales como nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo [2]. Recientemente, se han realizado estudios teóricos *Ab initio* y DFT para tratar de entender y relacionar los parámetros geométricos y estructurales que pueden ser responsables de inhibir el fenómeno de corrosión [3-5]. Sin embargo, aun existen pendientes en este campo y la forma cómo actúan las moléculas orgánicas sobre superficies metálicas disminuyendo el fenómeno de corrosión por lo tanto uno de los objetivos de este trabajo es aplicar la Teoría de funcionales de densidad (BPW91) para determinar los parámetros estructurales y electrónicos, de un grupo de furanos sustituidos y generar un mayor entendimiento del posible mecanismo de inhibición. Los resultados obtenidos permitirán realizar un diseño sistemático de inhibidores de corrosión ya que como trabajo posterior se tiene contemplado realizar la evaluación de

estos compuestos experimentalmente, generando una relación estructura química - actividad inhibidora de corrosión.

### PROCEDIMIENTO COMPUTACIONAL.

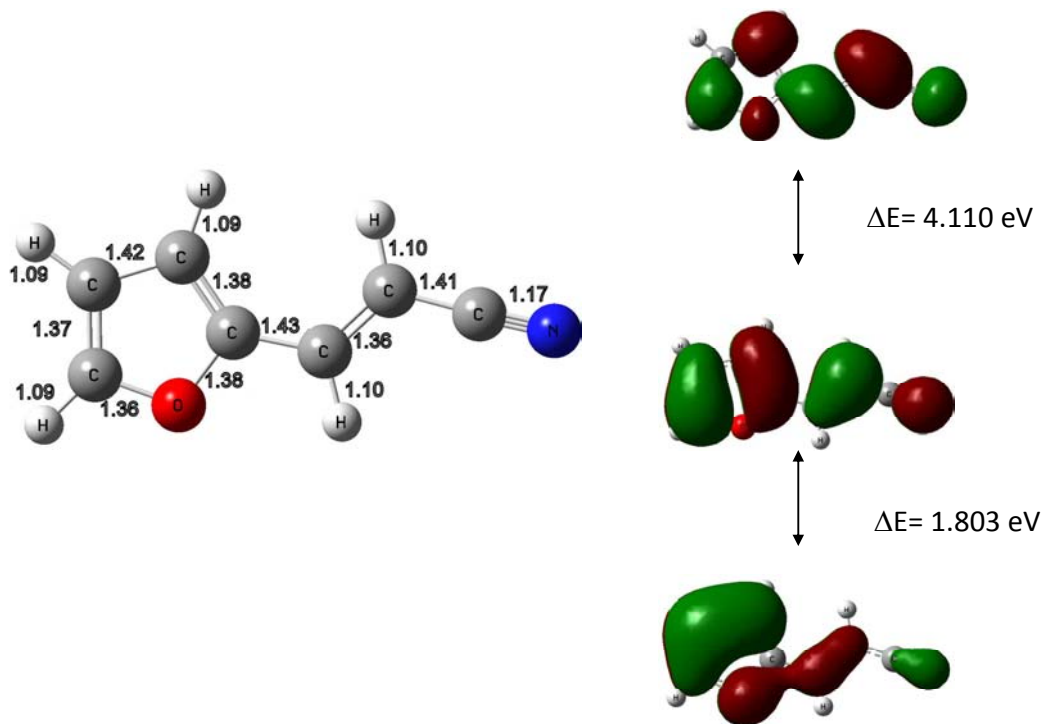
Los cálculos se realizaron con el programa Gaussian-03 [6] El intercambio y correlación se trato usando el funcional híbrido B3PW91 y la base 6-31G\*\* para todos los átomos En todos los casos se realizó una optimización total y un análisis vibracional de las estructuras optimizadas con el objetivo de definir si éstas correspondían a un máximo o a un mínimo en la curva de energía potencial. Los orbitales moleculares y la reactividad química fueron evaluadas en función de los índices de Fukui que fueron obtenidos por la adición o sustracción de un electrón N+1 y N-1. Posteriormente, se realizó la interacción metal-ligante de estos sistemas con una superficie metálica de Fe compuesta por 28 átomos, que representa un modelo mínimo de esta superficie.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Inicialmente se optimizaron los compuestos furaldehído **F-COH**, furanacrilonitrilo **F-CH=CH-CHCN**, furanmetanotiol **F-SH**, furfuralcohol **F-OH**, furfuralamina **F-NH<sub>2</sub>**, con el funcional B3PW91/6-31G\*\*. La geometría y las distancias de enlace se muestran en la figura 1, para la molécula de furanacrilonitrilo que fue la que presentó mejores resultados. La geometría de los compuestos indicó una planaridad en el anillo y una disposición de dobles enlaces conjugados del compuestos **F-CH=CH-CHCN** que le permitirá reaccionar mejor con la superficie metálica.

El análisis natural de cargas se muestra en la Tabla 1, estos valores indican que los heteroátomos tienen carácter nucleofílico. Esto es los grupos funcionales son los que presentan una mayor densidad de carga con respecto al anillo de furano. Por ejemplo. El oxígeno de **F-COH** = -0.593, el Nitrógeno del grupo **F-CH=CH-CHCN** = -0.416, el azufre del grupo **F-SH** = -0.105, el oxígeno **F-OH** = -0.794, y el nitrógeno del grupo **F-NH<sub>2</sub>** = -0.924, estos sitios resultan ser los más favorecidos para la interacción con la superficie metálica. La diferencia de energía gap ( $\Delta E = \text{LUMO-HOMO}$ ) indica que la molécula **F-CH=CH-CHCN** es la mas reactiva con respecto a los otros sistemas. Este resultado está en congruencia con la teoría de ácidos duros y blandos HSAB, donde esta molécula presentó una mayor blandura. El análisis del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) se encuentra en la región de los dobles enlaces de la molécula, mientras que el HOMO-1 se localiza principalmente sobre la conjugación del doble enlace y el grupo ciano CN. Este grupo CN es el sitio preferido para un ataque nucleofílico. Para obtener información adicional sobre la reactividad química local de estas moléculas se realizó un estudio sobre los índices de Fukui. Los índices de Fukui nucleofílicos fueron calculados a partir de las geometrías optimizadas de las moléculas neutras por la sustracción de un electrón N-1, los resultados se muestran en la Tabla 2, en la que se puede observar que el nitrógeno del grupo ciano es más reactivo que los demás heteroátomos, este resultado está en concordancia con el valor obtenido para el HOMO del **F-CH=CH-CHCN** (Figura 1) y los potenciales electrostáticos, que no se muestran por falta de espacio.

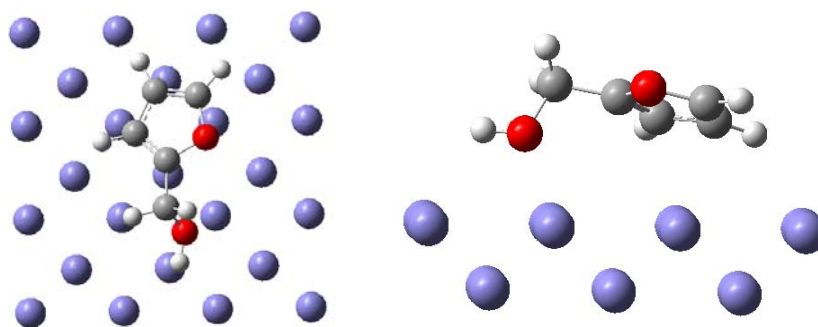
Por ultimo se realizó la interacción metal-ligante, donde la superficie metálica se modelo con 28 átomos de Fe, en una estructura cúbica centrada en el cuerpo en el plano 001. Los resultados mostraron una quimisorción de las moléculas de furano con la superficie metálica. En la figura 2 se muestra la interacción de furano **F-OH** sobre la superficie metálica donde la distancia de enlace entre el oxígeno y la superficie fue de 2.36 Å, y las distancia del anillo a la superficie fue de aproximadamente 2.57 Å. Estas distancias sugieren una interacción enlazante entre la molécula de furano y la superficie metálica.



**Figura 1** Geometría optimizada con B3PW91/6-31G\*\*, distancias de enlace, orbitales moleculares LUMO, HOMO y HOMO-1 de la moléculas de **F-CH=CH-CHCN**.

COMPUESTO	$E_{\text{HOMO}}$ Ev	$E_{\text{LUMO}}$ eV	$\Delta E$ eV	DUREZA ( $\eta$ ) eV	BLANDURA ( $1/\eta$ ) eV
Furaldehido	-5.9821	0.0677	6.0498	3.0249	0.3305
Furanacrilonitrilo	-5.7162	0.3406	6.0569	3.0284	0.3301
Furanmetanotiol	-6.0841	-0.0791	6.0049	3.0024	0.3330
Furfurilalcohol	-5.8112	0.3118	6.1230	3.0615	0.3266
Furfurilamina	-5.8501	0.4114	6.2615	3.1307	0.3194

Tabla 1a. Valores de Energía de los orbitales moleculares HOMO, LUMO,  $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ , dureza ( $\eta$ ) blandura  $\sigma = 1/\eta$  para cada una de las moléculas propuestas obtenidas con método B3LYP la base 6-31G en fase gas.



**Figura 2** Interacción metal-ligante de la molécula de furano con el cúmulo de 28 átomos de Hierro.

Compuesto fase gas	Átomo	Anión	Neutro	Catión	$f^+$	$f^-$
Furaldehido	O1	-0.484	-0.423	-0.423	-0.060	-0.001
	O2	-0.698	-0.519	-0.339	-0.180	-0.179
Furanacilonitrilo	O1	-0.488	-0.442	-0.431	-0.046	-0.011
	N1	-0.509	-0.311	-0.116	-0.199	-0.194
Furanmetanotiol	O1	-0.516	-0.445	-0.441	-0.071	-0.003
	S1	-0.226	-0.038	0.193	-0.189	-0.231
Furfurilalcohol	O1	-0.511	-0.439	-0.432	-0.072	-0.006
	O2	-0.777	-0.741	-0.700	-0.036	-0.042
Furfurilamina	O1	-0.544	-0.461	-0.456	-0.083	-0.005
	N1	-0.938	-0.889	-0.683	-0.049	-0.206

**Tabla 2.** Valores de los índices de Fukui nucleofílicos fueron calculados a partir de las geometrías optimizadas de las moléculas neutras.

## CONCLUSIONES

Se realizó un estudio teórico de compuestos furanos sustituidos, encontrando una reactividad química importante sobre los sustituyentes de los compuestos estudiados. Sin embargo, las propiedades electrónicas indican que el compuesto con sustituyente ciano es más reactivo con respecto a los otros compuestos. Esto se ve reflejado en la interacción metal-ligante donde se encontró una participación significativa del anillo de furano y del sustituyente adsorbiéndose sobre la superficie metálica. Para el soporte de este trabajo se pretende obtener resultados experimentales que se relacionarán con los de este trabajo, donde se encontró que las eficiencias como inhibidores de estos compuestos podría estar determinada por la conjugación de factores electrónicos y de geometría molecular.

## REFERENCIAS.

- [1] Fontana M.G., Greene N.D. Corrosion Engineering. New York, USA: McGraw-Hill Book Company.
- [2] Cruz J; Martínez Aguilera L.M.R; Salcedo R; Castro M; Int. J. Quantum Chem. **2001**, 85, 546. 3. Cruz.J; García Ochoa E; Castro M; Journal of the Electrochemical Society. **2003**, B.26, 150.
- [3] Cruz J; Martínez. R; Genesca J; García Ochoa E; Journal of Electroanalytical Chemistry. **2004** 556,111.
- [4] Cruz J; Pandiyan T; García E; Journal of Electroanalytical Chemistry. **2005**,583, 8.
- [5] GAUSSIAN 03, (Revision C.02), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.