Emprego de DFT no Estudo de Ligantes N,O-doadores Como Possíveis Inibidores de Corrosão

Sérgio Nascimento Júnior[1](PG)*; Marciela Scarpellini(PQ); Sérgio de Paula Machado[1](PQ)*.

Instituto de Química da UFRJ, CEP 21949-909, Rio de Janeiro, RJ.

sergiojr@iq.ufrj.br[1]; *sergiopm@iq.ufrj.br*[1]

Palavras Chave: *DFT, GAP, Ligantes, N,O-doadores, Corrosão.*

Introdução

Ligantes vêm sendo estudados e testados experimentalmente desde os idos de 1950, como inibidores de corrosão. Sua característica inibidora está diretamente relacionada à sua estrutura, ao modo como se relaciona com a interface metal/solução e às suas propriedades eletrônicas. A interpretação dos diagramas dos orbitais moleculares, assim como as diferenças energéticas dos orbitais de fronteira ("GAP HOMO/LUMO"), podem estar relacionadas ao potencial redox, à estabilidade conformacional e à resistividade elétrica dos complexos formados com os mesmos. Quanto maior a diferença energética do GAP HOMO/LUMO, menor eficiência de inibição de corrosão é esperada[1]. No presente trabalho, apresentamos o estudo teórico dos ligantes [(2-hidroxibenzil)(2-(imidazol-2-il)etil)]amina (HBHA), [(2-hidroxibenzil)(2-(piridin-2-il)metil)]amina (HBPA) e [(2-hidroxibenzil)(2-(piridin-2-il)etil)]amina (HBEPA), mostrados na figura 1 Para tal, foram realizados cálculos de modelagem molecular, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) visando obter parâmetros estruturais e eletrônicos que auxiliem na compreensão do comportamento destes ligantes como possíveis inibidores de corrosão.

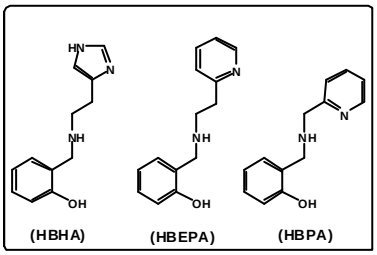

Figura 1 – Representação estrutural dos ligantes estudados.

Resultados e Discussão

Cálculos, utilizando DFT, através do uso do programa Spartan'06, com base híbrida B3LYP/ 6-31G*, foram realizados em um PC Intel Pentium Dual Core 3.0 GHz, com 2 Gb de memória RAM e 160 Gb de HD. As geometrias otimizadas apresentaram erros menores do que 5%, quando comparadas com os resultados experimentais de difração de raios X[2], e são mostradas na figura 2.

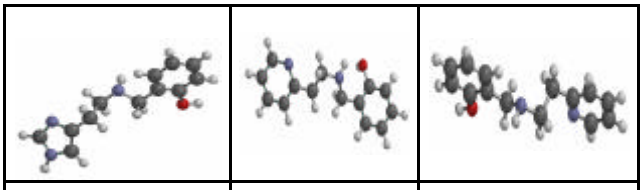

Figura 2 – Estruturas otimizadas dos ligantes estudados.

A observação dos diagramas dos orbitais moleculares mostra que estes ligantes podem tanto oferecer elétrons aos orbitais desocupados *d* dos metais, quanto aceitar os elétrons dos orbitais *d* dos mesmos, utilizando orbitais antiligantes, de modo a formar uma retrodoação, diminuindo, assim, a ação corrosiva do meio. Essas características demonstram o potencial destes ligantes como possíveis inibidores de corrosão. O estudo do GAP mostra um decréscimo de energia na seguinte ordem: HBHA > HBPA > HBEPA (Tabela 1).

Ligantes	E HOMO	E LUMO	(GAP)
HBHA	-5,509	0,104	5,613
HBPA	-6,005	-0,589	5,416
HBEPA	-5,739	-0,524	5,215

Tabela 1 – Energia dos orbitais moleculares HOMO, LUMO e do GAP dos ligantes estudados, em eV.

Conclusões

Os resultados obtidos mostram a potencialidade do uso da técnica de DFT na avaliação da estrutura destes ligantes e apontam os mesmos como potenciais inibidores de corrosão. A análise do GAP HOMO/LUMO evidencia que os ligantes seguirão a seguinte eficiência de inibição de corrosão: HBHA< HBPA < HBEPA.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPERJ e Fundação José Pelúcio Ferreira pelo suporte financeiro.

[1] Bereket, G.; Hur, E. e Ogretir, C., THEOCHEM **2002**, 578, 79-88.
[2] Scarpellini, M.; Neves, A.; Bortoluzzi, A. J.; Vencato, I.; Drago, V.; Ortiz, W. A. e Zucco, C., J. Chem. Soc., Dalton Trans. **2001**, 18, 2616-2623.