

Estudo teórico da eficiência de inibidores orgânicos de corrosão derivados do benzimidazol

DOI: 10.30609/JETI.2018-1.5270

Frederico M. da Silva^{1*}, Lillian W. C. Paes¹

¹ UFF/EEIMVR/PPGEM, Volta Redonda-RJ

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar através de cálculos quânticos a eficiência de inibição frente à corrosão de duas moléculas orgânicas derivadas do benzimidazol, mais especificamente, o 2-mercaptobenzimidazol (2Mcb) e 2-fenilbenzimidazol (2Fb). Os cálculos foram realizados utilizando o método da Teoria do Funcional de Densidade (TFD), com o funcional *B3LYP* e com conjunto de funções de base *6-311+G(d,p)*. Os parâmetros quânticos correlacionados com a eficiência de inibição tais como: E_{HOMO} (orbital ocupado de maior energia), E_{LUMO} (orbital molecular desocupado de menor energia), diferença de energia (ΔE), eletronegatividade (χ), dureza (η), fração de elétrons transferidos (ΔN), eletrofilicidade (ω) e índices de *Fukui*, foram calculados. Também foram realizados cálculos em meio aquoso nas formas protonadas e não protonadas. Os resultados teóricos foram comparados com dados experimentais e foi verificada uma boa correlação entre os parâmetros químico-quânticos e eficiência de inibição das moléculas.

Key words: benzimidazol, TFD, moléculas orgânicas, corrosão.

1.- Introdução

A corrosão de materiais recebe uma atenção considerável como resultado da sua relevância industrial. O uso de inibidores de corrosão é provavelmente o método mais viável do ponto de vista econômico e facilidade de aplicação [1]. Dentre inúmeras iniciativas de inibidores de corrosão, a seleção de moléculas orgânicas como inibidores vem sendo amplamente utilizadas em vista de sua vantagem econômica, maior eficiência e viabilidade tecnológica.

Os inibidores orgânicos provocam a formação de um filme passivador na superfície metálica. A eficiência de inibição tem sido relatada por vários autores [2-5] segundo a composição química, a estrutura espacial molecular, a estrutura eletrônica molecular, a densidade de carga superficial e sua afinidade com a superfície do metal.

Vários compostos orgânicos que contêm heteroátomos tais como: nitrogênio, oxigênio, fósforo, enxofre, anéis aromáticos e/ou ligações π de elétrons têm sido relatados como inibidores orgânicos de corrosão de metais em diferentes meios agressivos [6-10]. Além disso, existe uma interação específica entre grupos substituintes e o metal, os heteroátomos e os pares de elétrons livres são importantes características que determinam a adsorção das moléculas na superfície metálica. A geometria de um inibidor também influencia sua adsorção na interface metálica. Moléculas mais planas têm maior tendência de se adsorverem em relação às que possuem menor planaridade geométrica [11].

Deve-se ressaltar que pesquisas no campo dos inibidores de corrosão nos últimos anos têm sido direcionadas para a concepção e busca de inibidores "verdes" devido às novas regulamentações ambientais para a substituição dos produtos tóxicos [12-15].

O benzimidazol é um composto orgânico e heterocíclico, apresentando um anel aromático e outro imidazólico. Essa molécula e seus derivados estão entre os compostos, que inibem a corrosão do ferro em solução aquosa de HCl, vários estudos sobre a eficiência de inibição à corrosão do aço-C (baixo teor de C) relacionando os derivados do benzimidazol têm sido relatados na literatura [16-18].

Assim, neste artigo foram avaliados os parâmetros quânticos das moléculas 2-mercaptobenzimidazol (2Mcb) e 2-fenilbenzimidazol (2Fb), frente a inibição de corrosão, além de encontrar uma correlação entre as estruturas eletrônicas dos inibidores e a eficiência de inibição.

2.- Detalhes Computacionais

Os cálculos computacionais foram realizados utilizando o programa *Gaussian 09w* [19] através do método da Teoria do Funcional da Densidade (*TFD*) com o funcional híbrido *B3LYP* aliado ao conjunto de bases *6-311+G(d,p)*. A análise de frequência vibracional foi realizada para garantir que todas as moléculas derivadas do benzimidazol atingissem seus respectivos estados fundamentais, comprovando os mínimos globais. Geralmente, o fenômeno de corrosão eletroquímica ocorre em meio aquoso, desta forma, faz-se necessário considerar o efeito do solvente nos cálculos. Assim, o método de solvatação *CPCM (Polarizable Conductor Calculation Model)* foi aplicado para incorporar o efeito do solvente (H_2O) no cálculo *TFD*.

Neste artigo foram calculadas as propriedades quânticas tais como: as energias dos orbitais de fronteira (*HOMO* e *LUMO*), a diferença de energia (ΔE), afinidade eletrônica (A), energia de ionização (I), eletronegatividade (χ), dureza (η), fração de elétrons transferidos (ΔN) e eletrofilicidade (ω).

De acordo com o teorema de Koopman [20], o potencial de ionização (I), afinidade eletrônica (A), a eletronegatividade (χ) e a dureza (η), podem ser definidos em termos da energia do *HOMO* e do *LUMO*.

A energia de ionização (I) pode ser aproximada ao valor negativo da energia correspondente ao orbital molecular ocupado de mais alta energia (*HOMO*).

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

O orbital molecular desocupado de menor energia (*LUMO*) está relacionado de forma semelhante à afinidade eletrônica (A).

$$A = -E_{LUMO} \quad (2)$$

A diferença de energia *HOMO* e *LUMO*, denominada *GAP* de energia (ΔE), essa grandeza se mostra mais relevante devido à relação entre os orbitais de fronteira.

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (3)$$

A eletronegatividade (χ) e a dureza (η) são avaliadas com base na aproximação de diferenças finitas, como combinações lineares de *I* e *A* calculados [21], onde *I* e *A* são potencial de ionização e afinidade eletrônica, respectivamente.

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (4)$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (5)$$

Para calcular a fração de elétrons transferidos (ΔN), é necessário utilizar os valores teóricos de eletronegatividade e de dureza do ferro (Fe), $\chi_{Fe}=7,0$ eV e $\eta_{Fe}=0$ eV, respectivamente [22].

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inib}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inib})} \quad (6)$$

O índice de eletrofilicidade (ω) se refere somente aos valores de eletronegatividade e dureza das moléculas.

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (7)$$

O índice de Fukui é um parâmetro associado à reatividade de um determinado sítio de adsorção na molécula, e fornece informações úteis na identificação do comportamento eletrofilico/nucleofílico. As funções de Fukui foram calculadas utilizando o programa *UCA-FUKUI_V2* [23] uma vez que fornece uma boa análise da seletividade local de um inibidor de corrosão. As expressões a

seguir são derivadas da densidade eletrônica em relação ao número de elétrons com um potencial externo constante [24,25].

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \text{ (reação nucleofílica)} \quad (8)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \text{ (reação eletrofílica)} \quad (9)$$

onde q_k representa a carga elétrica do átomo k , $q_k(N+1)$, $q_k(N)$ e $q_k(N-1)$ são definidas como cargas atômicas das espécies aniônicas, neutras e catiônicas, respectivamente.

3.- Resultados e Discussões

Os parâmetros estruturais dos inibidores 2-mercaptobenzimidazol (2Mcb) e 2-fenilbenzimidazol (2Fb) foram calculados em fase gasosa e comparados com os dados experimentais da estrutura cristalina de raios-X dos derivados do benzimidazol [26], onde foi observado uma boa concordância com os dados experimentais. Deve-se ressaltar que não ocorreram mudanças significativas nos parâmetros estruturais quando comparados com os cálculos utilizando o solvente. A figura 1 apresenta a estrutura das moléculas otimizadas com solvente e não protonadas. Nota-se que a protonação não modificou os parâmetros estruturais dos derivados de benzimidazol.

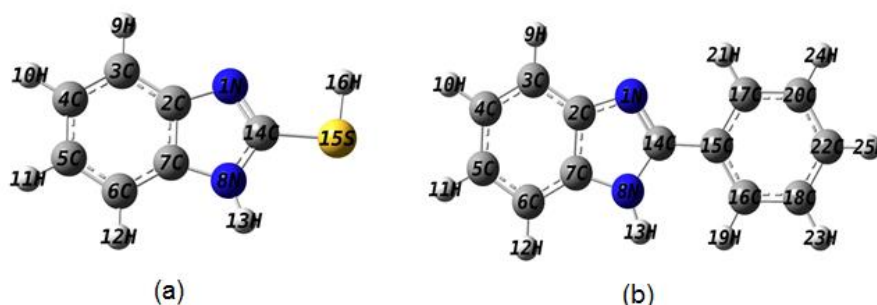


Figura 1: Estrutura otimizada do 2-mercaptobenzimidazol (a) e do 2-fenilbenzimidazol (2) com o conjunto *B3LYP/6-311+G(d,p)*.

A figura 2 apresenta a distribuição das densidades eletrônicas nos orbitais de fronteira *HOMO/LUMO* dos derivados de benzimidazol com solvente (H_2O).

Molécula	Condição	LUMO	HOMO
2-Mercaptobenzimidazol (2Mcb)	Não protonado		
	Protonada		
2-Fenilbenzimidazol (2Fb)	Não protonado		
	Protonada		

Figura 2: Diagramas de contorno dos orbitais de fronteira calculados com o conjunto *B3LYP/6-311+G(d,p)* com solvente (H_2O).

Analisando a figura 2, pode-se observar que o *HOMO* para as moléculas protonadas e não-protonadas mostram que esse orbital é deslocalizado sobre toda a molécula, sendo de caráter π ligante. O *HOMO* está em grande parte localizado no anel de benzeno e no anel de imidazol. A distribuição *HOMO* é planar fazendo com que a molécula seja adsorvida perfeitamente na superfície metálica. Observa-se que os átomos C3 e C6 não contribuem para formação dos *HOMOs* das duas moléculas protonadas. Os *LUMOs* apresentam um caráter π antiligante.

A tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros químico-quânticos calculados com o funcional *B3LYP* e a base *6-311+G(d,p)* para as moléculas em solução.

Tabela 1: Parâmetros químico-quânticos calculados com o conjunto *B3LYP/6-311+G(d,p)* com solvente (H₂O).

Parâmetros teóricos	2-Mercaptobenzimidazol		2-Fenilbenzimidazol	
	Não protonada	Protonada	Não protonada	Protonada
<i>Energia absoluta</i> (ΔH_f), [u.a.]	-778,19	-778,64	-611,10	-611,54
<i>LUMO</i> , [eV]	-0,94	-1,94	-1,73	-2,57
<i>HOMO</i> , [eV]	-6,25	7,20	-6,23	-7,17
<i>GAP de energia</i> (ΔE), [eV]	5,31	5,26	4,50	4,60
<i>Eletronegatividade</i> (χ), [eV]	3,60	4,57	3,98	4,87
<i>Dureza</i> (η), [eV]	2,66	2,63	2,25	2,30
<i>Fração de elétrons</i> <i>transferidos</i> (ΔN)	0,64	0,46	0,67	0,46
<i>Eletrofilicidade</i> (ω), [eV]	2,43	3,97	3,51	5,15

O orbital molecular ocupado de maior energia (*HOMO*), também conhecido por potencial de ionização (*I*), tem como característica principal uma relação com a doação de elétrons para o orbital-d do substrato metálico. Portanto, as moléculas que apresentam maior valor de energia *HOMO* tendem a apresentar melhores condições para fornecer elétrons ao orbital-d desocupado do metal e conseqüentemente terão melhor eficiência de inibição [27]. Os valores de energia dos *HOMOs* tanto para a forma protonada quanto para a forma não protonada foram próximos entre si, observa-se que a molécula 2-fenilbenzimidazol (2Fb) apresentou um valor ligeiramente maior.

O orbital molecular desocupado de menor energia (*LUMO*), também conhecido como afinidade eletrônica (*A*), revela a tendência das moléculas receberem elétrons provenientes de espécies ricas em elétrons. Valores mais baixos de energia *LUMO* correspondem a maior capacidade de receber elétrons da superfície metálica e maior eficiência de inibição da molécula [28]. Verificou-se que para os valores de energia do *LUMO* da molécula 2-fenilbenzimidazol (2Fb),

apresentaram valores inferiores aos encontrados para a molécula 2-mercaptobenzimidazol (2Mcb).

A diferença de energia *HOMO/LUMO* (ΔE) demonstra uma dos mais relevantes parâmetros, devido à relação entre os orbitais de fronteira [29]. A diferença de energia tem uma relação intrínseca com a reatividade química da molécula, ou seja, moléculas mais reativas possuem menores valores de ΔE , porque a energia necessária para remover um elétron do orbital ocupado de mais baixa energia será menor, e conseqüentemente têm maior desempenho quanto à inibição [30]. Os valores ΔE seguiram as mesmas tendências quando analisadas as formas protonadas e não protonadas. Observa-se que a molécula 2-fenilbenzimidazol (2Fb) apresentou o menor valor de ΔE .

A eletronegatividade (χ) indica a capacidade molecular em aceitar elétrons, moléculas e substratos possuem diferentes valores dessa grandeza. O princípio de Sanderson [31] afirma que dois ou mais átomos se unem para formar uma molécula e suas eletronegatividades se ajustam para um valor intermediário. Uma tendência descrita na literatura relata que as menores diferenças entre as eletronegatividades (inibidor e metal) resultam no equilíbrio atingido mais rapidamente, promove menor reatividade e conseqüentemente a eficiência de inibição será reduzida [32]. Os valores de eletronegatividade da molécula 2-mercaptobenzimidazol (2Mcb) foram inferiores, em ambas as condições, aos valores do 2-fenilbenzimidazol (2Fb).

A relação entre a dureza (η) e a diferença de energia (ΔE) é fisicamente clara. É descrito na literatura que a estrutura molecular mais estável possui maior valor de ΔE [33]. Por outro lado, o sistema eletrônico com maior ΔE deve ser menos reativo quimicamente. Essa relação se baseia na teoria HSAB (*Hard and Soft Acid-Base*) de Pearson [34]. Observa-se novamente a mesma tendência para as espécies protonadas e não protonadas.

A fração de elétrons transferidos (ΔN), segundo Pearson [35], trata-se dos elétrons que fluem da molécula do inibidor para a superfície metálica. Quando uma reação química contém duas espécies com diferentes eletronegatividades, o seguinte mecanismo é verificado: os elétrons fluem da espécie que possui menor

eletronegatividade (inibidor) em direção à espécie de maior eletronegatividade (superfície metálica) até que o equilíbrio entre os potenciais químicos seja atingido. O valor teórico da eletronegatividade do ferro é $\chi_{Fe}=7,0$ eV [22] e a dureza desse metal comumente utilizada para esse cálculo é $\eta_{Fe}=0$ eV. De acordo com Lukovits [36], se $\Delta N < 3,6$; a eficiência de inibição da molécula orgânica cresce com o aumento da habilidade de eletrodoação na superfície metálica. Os valores de ΔN das moléculas foram iguais quando comparados na forma protonada, mas o 2-fenilbenzimidazol (2Fb) obteve maiores valores na forma não protonada.

O índice de eletrofilicidade (ω) mede a capacidade de uma espécie química em aceitar elétrons, assim, a molécula de 2-fenilbenzimidazol (2Fb), possui a maior capacidade de aceitar elétrons, o que está de acordo com a tendência observada nas energias *LUMOs*.

A partir de dados experimentais encontrados na literatura [17,37], foi possível traçar um perfil gráfico comparando o desempenho de inibição entre as duas moléculas, conforme a figura 3.

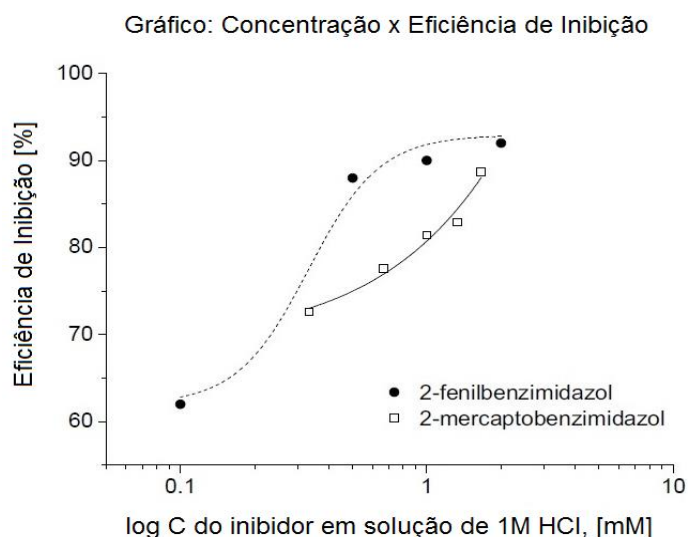


Figura 3: Gráfico de desempenho das moléculas protonadas obtido através de curvas de polarização sob um aço-C (baixo teor de C).

O gráfico da figura 3 evidenciou resultados das curvas de polarização sobre um aço-C (baixo teor de carbono) onde a maior eficiência de inibição foi obtida

segundo a ordem: $2Fb > 2Mcb$, em todas as concentrações coincidentes. Deve-se considerar a concentração de 1M HCl na solução dos ensaios, devido ao fato dessa concentração ser suficientemente alta para que as moléculas atinjam o estado protonado quando adicionadas ao meio.

Na tabela 2, encontram-se os valores dos índices de Fukui calculados considerando as moléculas como não protonadas em meio aquoso. O funcional utilizado para os cálculos foi o *B3LYP* e a base *6-311+G(d,p)*.

Tabela 2: Índices de *Fukui* calculados com o conjunto *B3LYP/6-311+G(d,p)*. Os valores foram obtidos considerando as moléculas não protonadas com solvente (H_2O).

2-Mercaptobenzimidazol (2Mcb)			2-Fenilbenzimidazol (2Fb)		
Átomo	f_k^-	f_k^+	Átomo	f_k^-	f_k^+
N1	0,0809	0,0532	N1	0,0728	0,0652
C2	0,0776	0,0505	C2	0,0712	0,0220
C3	0,0570	0,1236	C3	0,0540	0,0501
C4	0,0645	0,0697	C4	0,0573	0,0336
C5	0,1028	0,0912	C5	0,0955	0,0464
C6	0,0446	0,1210	C6	0,0417	0,0441
C7	0,0689	0,0379	C7	0,0635	0,0199
N8	0,0318	0,0322	N8	0,0281	0,0345
H9	0,0295	0,0588	H9	0,0276	0,0230
H10	0,0301	0,0359	H10	0,0274	0,0172
H11	0,0378	0,0441	H11	0,0351	0,0214
H12	0,0259	0,0562	H12	0,0242	0,0200
H13	0,0225	0,0221	H13	0,0194	0,0201
C14	0,0617	0,0809	C14	0,0606	0,0678
S15	0,2277	0,1019	C15	0,0355	0,0631
H16	0,0368	0,0206	C16	0,0382	0,0609
			C17	0,0415	0,0609
			C18	0,0307	0,0466
			H19	0,0166	0,0290
			C20	0,0273	0,0477
			H21	0,0194	0,0319
			C22	0,0590	0,0871
			H23	0,0162	0,0245
			H24	0,0155	0,0249
			H25	0,0219	0,0381

As moléculas inibidoras podem se ligar à superfície metálica através de transferência de elétrons (doação ou aceitação). Portanto, em um inibidor é

essencial examinar os sítios ativos de interação. Uma análise dos índices de Fukui permite determinar a tendência de sítios preferenciais de adsorção através de reações eletrofílicas ou nucleofílicas. Quanto maior forem os índices f_{k^+} e f_{k^-} , maior serão as evidências de sítios nucleofílico e eletrofílico, respectivamente. O valor de f_{k^+} mede as mudanças na densidade eletrônica quando a molécula aceita elétrons adicionais, enquanto a densidade de elétrons medida em f_{k^+} representa a mudança quando a molécula perde elétrons.

Uma análise dos índices de Fukui mostrados na tabela 2 é possível observar que o átomo S15 ($f_{k^-} = 0,2277$) da molécula 2-mercaptobenzimidazol (2Mcb) é um sítio mais susceptível para o ataque eletrofílico, o que indica que os elétrons pertencentes ao S15 são mais capazes de interagir com a superfície metálica (cátions do metal). Enquanto os átomos C3 ($f_{k^+} = 0,1236$) e C6 ($f_{k^+} = 0,1210$) são sítios mais susceptíveis para o ataque nucleofílico.

Analisando para a molécula 2-fenilbenzimidazol (2Fb), observa-se que o átomo C5 ($f_{k^-} = 0,0955$), é um possível sítio para o ataque eletrofílico, sendo este situado sobre o anel benzênico. O átomo C22 ($f_{k^+} = 0,0871$) apresenta um sítio para o ataque nucleofílico localizado sobre o grupo substituinte fenil.

A figura 4 apresenta o mapa do potencial eletrostático (MEP) dos derivados do benzimidazol, calculados através do funcional *B3LYP* e a base *6-311+G(d,p)* com solvente (H_2O). O mapa do potencial eletrostático (MEP) calculado reflete a distribuição da densidade eletrônica dentro da molécula. Observa-se que o átomo de nitrogênio N1 para os dois derivados apresenta a maior carga negativa (vermelho). É notável a diferença entre as condições não protonada (à esquerda) e protonada (à direita). A figura 4 indica que a polaridade das moléculas não protonadas é superior à condição protonada. Observa-se que quando protonadas as moléculas obtiveram maior uniformidade na distribuição das densidades eletrônicas.

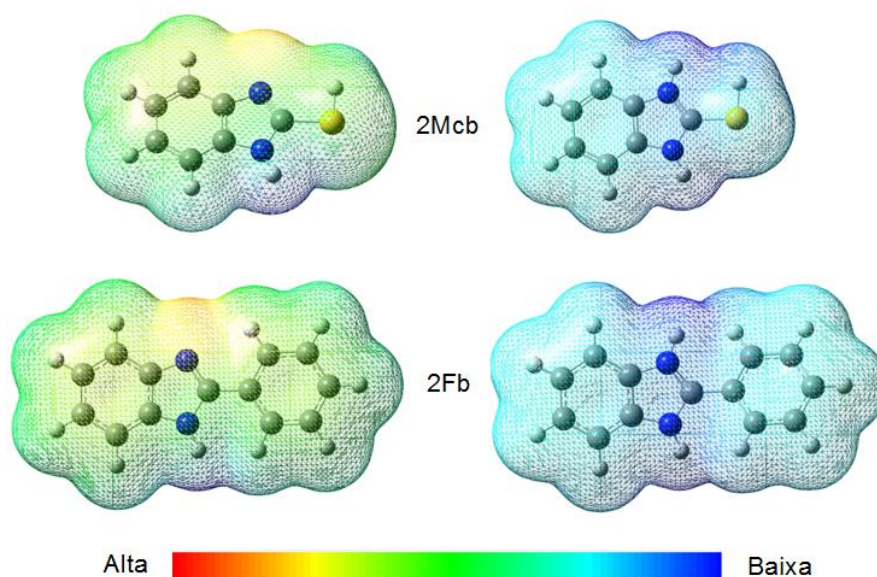


Figura 4: Mapa do potencial eletrostático (MEP) das moléculas 2Mcb e 2Fb não protonadas (à esquerda) e protonadas (à direita).

4.- Conclusões

Para analisar o comportamento reativo dos derivados de benzimidazol e correlacionar as estruturas eletrônicas com a eficiência de inibição, um estudo teórico foi realizado utilizando o método da Teoria do Funcional de Densidade com funcional *B3LYP* e a base *6-311+G(d,p)*.

A capacidade de inibição dos dois derivados de benzimidazol estudados mostrou estreita correlação com a maioria dos parâmetros químico-quânticos, tais como: as energias dos orbitais de fronteira (*HOMO* e *LUMO*), a diferença de energia (ΔE), a dureza (η) e fração de elétrons transferidos (ΔN) com os dados experimentais.

Os *HOMOs* e *LUMOs* estão localizados no anel benzênico e no anel imidazólico, que revelaram os locais ativos responsáveis pela reação eletrofílica e nucleofílica da molécula inibidora com o aço. Os *HOMOs* são de caráter π ligante, enquanto os *LUMOs* apresentam um caráter π antiligante.

Os índices de Fukui evidenciaram os sítios preferenciais de adsorção das moléculas, o átomo S15 ($f_k^- = 0,2277$) e os átomos C3 ($f_k^+ = 0,1236$) e C6 ($f_k^+ =$

0,1210) para o derivado 2-mercaptobenzimidazol (2Mcb). Enquanto o átomo C5 ($f_k^- = 0,0955$) e o átomo C22 ($f_k^+ = 0,0871$) para o derivado 2-fenilbenzimidazol (2Fb).

Finalmente, pode-se concluir que o efeito da protonação produziu pequenas mudanças na densidade eletrônica dos derivados de benzimidazol, como é observado no mapa de potencial eletrostático.

Com base na análise dos resultados obtidos, através do método da Teoria do Funcional de Densidade, foi possível estabelecer uma ordem de eficiência teórica $2Fb > 2Mcb$, essa ordem encontra-se de acordo com os dados experimentais encontrados na literatura.

Agradecimentos

Os autores desse trabalho são gratos aos órgãos de pesquisa nacional, em especial ao PPGEM/UFF, FAPERJ e CAPES.

5.- Bibliografia

- [1] M.B. VALCARCE, M. VÁZQUEZ, *Electrochimica Acta* **53**, 5007-5015 (2008).
- [2] S. A. UMOREN, I. B. OBOT, *Surface Review and Letters* **15**, 277 (2008).
- [3] U. ERGUN, D. YUZER, C. EMREGUL, *Mater. Chem. Phys.* **109**, 492-499 (2008).
- [4] E.E. Ebenso, H. Alemu, S.A. Umoren, I.B. Obot, *Int. J. Electrochem. Sci.* **3**, 1325-1339 (2008).
- [5] A. YILDIRIM, M. ÇETIN, *Corrosion Science* **50**, 155-165 (2008).
- [6] R. HASANOV, M. SADIKOGLU, S. BILGIC, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 3913-3921 (2007).
- [7] F. BENTISS, M. TRAISNEL, L. GENGEMBRE, M.A. LAGRENEE, *Appl. Surf. Sci.* **152**, 237-249 (1999).
- [8] A. OUCHRIF, M. ZEGMOUT, B. HAMMOUTI, S. EL-KADIRI, A. RAMDANI, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 339-334 (2005).
- [9] E.S.M. SHERIF, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 8615-8623 (2006).
- [10] B. LIU, H. XI, Z. LI, Q. XIA, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 6679-6687 (2012).

- [11] P. LIU, X. FANG, Y. TANG, C. SUN, C. YAO, *Materials Sci. and Appl.* **2**, 1268-1272 (2011).
- [12] M.E. MASHUGA, L.O. OLASUNKANMI, A.S. ADEKUNLE, S. YESUDASS, M.M. KABANDA, E.E. EBENSO. *Materials* **8**, 3607-3632 (2015).
- [13] A.A. SPASOV, I.N. YOZHITSA, L.I. BUGAEVA, V.A. ANISIMOVA, *Pharm. Chem. J.* **33**, 6 (1999).
- [14] J. WEBER, M. ANTONIETTI, A. THOMAS, *Macromolecules* **40**, 1299 (2007).
- [15] R. RASTOGI, S. SHARMA, *Synthesis* **861** (1983).
- [16] F.B. RAVARI, A. DADGARINEZHAD, I. SHEKHSHOAEI, G. U. *Journal of Science* **22**, 175-182 (2009).
- [17] A. POPOVA, M. CHRISTOV, T. DELIGEORIGIEV. *Corrosion Science* **59**, 756-764 (2003).
- [18] I.B. OBOT, N.O. OBI-EGBEDI, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **330**, 207-212 (2008).
- [19] Æ. FRISCH, Gaussian 09W, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [20] T. KOOPMAN. *Physica* **1**, 104-113 (1933).
- [21] C.G. ZHAN, J.A. NICHOLS, D.A. DIXON. *J. Phys. Chem. A* **107**, 4184-4195 (2003).
- [22] V.S. SASTRI, J.R. PERUMAREDDI. *Corrosion* **53**, 617-629 (1997).
- [23] J. SÁNCHEZ-MÁRQUEZ, D. ZORRILLA, A. SÁNCHEZ-CORONILLA, D. M. de los SANTOS, J. NAVAS, C. FERNÁNDEZ-LORENZO, R. ALCÁNTARA, J. MARTÍN-CALLEJA, Introducing “UCA-FUKUI” software: reactivity-index calculations. *J. Mol. Model.* **20**, 2492 (2014)
- [24] R.G. PARR, W. YANG. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4049-4050 (1984).
- [25] K.F. KHALED. *Electrochimica Acta* **55**, 6523-6532 (2010).
- [26] R.I. CASTILLO, L.A.R. MONTALVO, S.P.H. RIVERA. *J. Mol. Struct.* **877**, 10-19 (2008).
- [27] K.F. KHALED, M.A. AMIN. *J. Appl. Electrochem.* **38**, 1609-1629 (2008).
- [28] H.D. LECE, K.C. EMREGUL, O. ATAKOL. *Corros. Sci.* **50**, 1460-1468 (2008).
- [29] D.Q. ZHANG, L.X. GAO, G.D. ZHOU. *Corros. Sci.* **46**, 3031-3040 (2004).
- [30] F. BENTIS, M. TRAISNEL, H. VEZIN, H.F. HILDEBRAND, M. LAGRENÉE. *Corros. Sci.* **46**, 2781-2792 (2004).
- [31] R.T. SANDERSON, Chemical Bonds and Bond Energy. New York, 1976.

- [32] M. RAJENDRAN, A. ALKIYA, P. MUTHUPETCHI, D. DEVAPIRIAM. *J. Adv. Sci. Res.* **7**, 32-37 (2016).
- [33] R.G. PEARSON. *J. Chem. Ed.* **64**, 561-567 (1987).
- [34] R.G. PEARSON, *Coord. Chem. Rev.* **100**, 403-425 (1990).
- [35] R.G. PEAESON. *Inorganic Chemistry* **27**, 734-740 (1988).
- [36] I. LUKOVITS, E. KÁLMÁN, F. ZUCCHI. *Corrosion* **57**, 3-8 (2001).
- [37] J. ALJOURANI, K. RAEISSI, M. A. GOLOZAR. *Corrosion Science* **51**, 1836-1843 (2009).

Abstract

The objective of this work was to evaluate the efficiency of inhibition the corrosion of two organic molecules derived from benzimidazole, specifically 2-mercaptobenzimidazole (2Mcb) and 2-phenylbenzimidazole (2Fb). The calculations were performed using the Density Functional Theory (*DFT*) at the *B3LYP* with *6-311+G(d,p)* basis set. The quantum parameters correlated with the inhibition efficiency such as the highest occupied molecular orbital energy (E_{HOMO}), the lowest unoccupied molecular orbital energy (E_{LUMO}), energy gap (ΔE), electronegativity (χ), hardness (η), the fractions of electrons transferred (ΔN), electrophilicity (ω) and Fukui indices, were calculated. Calculations were performed in aqueous medium in both protonated and non-protonated forms. Theoretical results were compared with experimental data and a good correlation was found between the chemical quantum parameters and the efficiency of inhibition of the molecules.

Key words: Benzimidazole, *DFT*, Inhibitor, Corrosion.