

## مطالعه DFT روی اثر بازدارندگی از خوردگی سه مشتق تری آزول روی سطح آهن

فرشته نادری

دانشیار، گروه شیمی، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۸۸۹۹-۱۴۵۷۹.  
تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۱۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۴۰۰/۹/۲۰

### چکیده

سه مشتق تری آزول به نام‌های ۵-آمینو ۱و۲و۴-تری آزول و ۵-آمینو ۳-مرکاپتو ۱و۲و۴-تری آزول و ۵-آمینو ۳-متیل تیو ۱و۲و۴-تری آزول به ترتیب با علامت‌های اختصاری 5-ATA، 5-AMT و 5-AmeTT که به تازگی به عنوان بازدارنده خوردگی روی سطح فلز آهن به روش‌های آزمایشگاهی مطالعه شده بودند با استفاده از نظریه تابعیت توزیع چگالی (DFT)، در سطح B3LYP/6-31G(d) برای مطالعه در نظر گرفته شدند.  $E_{HOMO}$ ، انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده،  $E_{LUMO}$ ، انرژی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده،  $E_g$ ، شکاف انرژی بین هومو و لومو، الکترونگاتیوی،  $\Delta N$ ، کسری از انتقال بار و توابع فوکویی محاسبه و بررسی شدند تا بتوان مراکز فعال در واکنش و نوع حمله الکتروفیلی یا نوکلئوفیلی را پیش‌بینی کرد. همچنین ساز و کار واکنش خوردگی بررسی گردید. نتایج محاسباتی با نتایج تجربی تطابق بسیار نزدیکی دارد.

واژه‌های کلیدی: تری آزول، توصیف‌گرهای کوانتوم شیمیایی، DFT، تابع فوکویی، بازدارنده از خوردگی.

## DFT Study on Corrosion Inhibitory Effects of Three Substituted Triazole Derivatives on Iron Surface

F. Naderi

Department of Chemistry, Ghods Branch, Islamic Azad University, P. O. Box: 37541-98811, Tehran, Iran.

Received: 13-01-2020

Accepted: 06-01-2021

Available online: 11-12-2021

### Abstract

Three derivatives of triazole, namely 5-amino 1,2,4-triazole, 5-ATA, and 5-amino-3-mercapto 1,2,4-triazole, 5-AMT, and 5-amino-3-methyl thio 1,2,4-triazole, 5-AmeTT, which are recently used as corrosion inhibitors for steel, were considered as corrosion inhibitors for the iron surface using density functional theory (DFT), at the B3LYP / 6-31G (d) level. Fukui and Four functions,  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ ,  $E_g$ , and  $\Delta N$ , are defined as the highest occupied molecular orbital energy, the lowest unoccupied molecular orbital energy, the energy gap between HOMO and LUMO, and a fraction of electron transfer, were calculated respectively. They were evaluated to predict the active reaction sites and the electrophilic or nucleophilic attack. Also, The mechanism of the corrosion reaction was investigated. The computational results were very close to the experimental results. *J. Color Sci. Tech.* 15(2021), 187-196©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** TriAzol, Chemical quantum descriptors, DFT, Fukui function, Corrosion inhibitor.

## ۱- مقدمه

استفاده روزافزون از فلزات به ویژه آهن و فولاد در صنعت از جمله در صنایع نفت و گاز و پتروشیمی، تولید برق، ذوب آهن، حمل و نقل، آب و فاضلاب و غیره و همین‌طور مصرف روزافزون مواد شیمیایی خورنده همراه با فرآیندهای مختلف و بحرانی در واحدهای صنعتی، موجب افزایش رو به رشد زبان‌های مالی و جانی شده است.

توجه به روش‌های کاهش و کنترل خوردگی فولاد بسیار ضروری است. روش‌های مختلفی در راستای کاهش این اثرات مخرب ارائه شده است [۱-۳]. اگرچه حذف کامل خوردگی غیرممکن است، اما این امکان وجود دارد تا با روش‌هایی علمی و عملی هزینه خوردگی را کاهش داد. از میان روش‌های مختلف، استفاده از مواد بازدارنده مناسب، به عنوان یکی از اقتصادی‌ترین و کاراترین روش‌ها می‌باشد [۴]. بازدارنده‌ها با ساز و کارهای مختلفی هم سرعت فعالیت‌های آندی و کاتدی را کاهش می‌دهند و هم با تشکیل فیلم محافظ روی سطح فلز از ورود مواد خورنده به سطح پیشگیری می‌کنند [۵، ۶].

بازدارنده‌ها به مقدار کمی به محیط خورنده اضافه می‌شوند تا با ایجاد تغییراتی روی سطح فلز در چگونگی رخداد واکنش‌های الکتروشیمیایی در آند و کاتد، از اثرات مخرب خوردگی بکاهند. معمولاً، کارایی بیشتر بازدارنده‌ها به وسیله روش‌ها یا آزمون‌های پرهزینه تجربی ارزیابی می‌شود. در سال‌های اخیر، از روش‌هایی مانند مدل‌سازی و شبیه‌سازی با روش‌های کوانتومی برای پیش‌بینی رفتار بازدارنده‌ها، استفاده می‌شود [۷-۱۰].

بازدارنده‌های خوردگی موادی هستند که با غلظت بسیار کم به محیط اضافه می‌شوند و سرعت خوردگی فلز را در آن محیط به شدت کاهش می‌دهند [۱۱، ۱۲]. بعضی از عوامل موثر بر بازدارندگی عبارت از ماهیت و طبیعت سطح فلز و پتانسیل الکتروشیمیایی در سطح مشترک و ویژگی‌های ساختاری بازدارنده که شامل خواص فیزیکی شیمیایی گروه‌های موجود در مولکول بازدارنده، ساختار الکترونی مولکول، تعداد مراکز جذب در مولکول، چگالی بار و اندازه مولکول، نحوه جذب و همچنین تشکیل کمپلکس‌های فلزی بین بازدارنده و سطح فلز می‌باشد.

بازدارنده‌های خوردگی معمولاً به وسیله تشکیل یک پیوند کووالانسی کئوردیناسیونی (جذب شیمیایی) و یا برهم کنش الکترواستاتیکی بین فلز و بازدارنده (جذب فیزیکی) عمل می‌کنند. این جذب موجب کاهش تماس فلز با محیط خورنده می‌شود. بازدارنده‌های خوردگی معمولاً ترکیبات آلی دارای گروه‌های عاملی، دارای الکترون‌های ( $\pi$ ) و یا پیوند دوگانه و سه‌گانه و همچنین دارای گروه‌های قطبی هستند که توانایی جذب بر سطح گونه فلزی را داشته باشند. این ترکیبات در ساختار مولکولی خود دارای هترواتم‌هایی با چگالی الکترونی بالا، مانند اکسیژن، نیتروژن یا گوگرد می‌باشند که با واگذاری الکترون به اوربیتال خالی یون فلزی در سطح فلز، قابلیت

جذب بر روی سطح فلز را دارند [۱۷-۱۳].

در سال‌های ۱۹۹۱ و ۱۹۹۲، دو مقاله در مورد بازدارنده‌های خوردگی بر اساس خصوصیات فیزیکی و بر اساس ملاحظات نظری منتشر شد. علاوه بر مطالعات تجربی زیادی که از سال ۲۰۰۴ تاکنون انجام شده است [۲۰-۱۸]، مطالعات نظری و کوانتومی زیادی نیز توسط آلام در سال ۲۰۰۷ [۲۱]، آرسلان در سال ۲۰۰۹ [۲۲]، گولارت در سال ۲۰۱۳ [۲۳] و دیگران انجام گردید. در گزارش دیگری در سال ۲۰۱۵ افیل<sup>۱</sup> و همکارانش به مطالعه نظری بعضی از بازدارنده‌های ایمین آروماتیک با اسید سولفانیلیک پرداختند و نتایج را با مطالعات آزمایشگاهی مقایسه کردند و به تطابق بسیار نزدیکی رسیدند [۲۴]. در سال ۲۰۱۸ نیز، سینگ<sup>۲</sup> و همکارانش به مطالعه اثر گروه‌های عاملی الکترون‌دهنده از بازدارنده‌های خوردگی بر روی استیل در محیط اسید هیدروکلریک پرداختند. آنها از روش گراویمتری، طیف‌سنجی ایمپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک و همچنین تئوری تابعیت چگالی و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی استفاده کردند [۲۵]. در سال ۲۰۱۸ نیز سلطانی‌نژاد و شهیدی در تحقیقی به مطالعه رفتار خوردگی استیل در محلول ۳ مولار  $H_3PO_4$  در حضور و در غیاب پنی‌سیلین‌جی پرداختند و پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی را بررسی کردند و دریافتند که این نوع جذب از ایزوترم جذب لانگموئر تبعیت می‌کند و با افزایش غلظت دارو، اثر بازدارندگی نیز بیشتر می‌شود [۲۶] در سال ۲۰۱۹، اثر پنی‌سیلین‌جی بنزاتین به عنوان یک بازدارنده سبزی بر روی استیل در محلول هیدروکلریک اسید یک مولار به روش الکتروشیمیایی بررسی شد. این دارو که هم حلالیت بالایی در محیط اسیدی دارد و هم غیر سمی است برای جذب از ایزوترم جذب لانگموئر تبعیت کرده و سطح را از خوردگی محافظت می‌کند [۲۷]. در سال ۲۰۲۰ در تحقیق دیگری، عبداللهی و همکارانش به مطالعه اثر بازدارندگی ملوکسیکام، دارای هترواتم‌های نیتروژن، اکسیژن و گوگرد بر روی استیل در محیط اسیدی پرداختند و مشاهده کردند که با افزایش غلظت ملوکسیکام تا حدود معینی، اثر بازدارندگی آن افزایش می‌یابد [۲۸].

بر اساس مطالعات بنتیس و همکارانش در سال ۱۹۹۹ [۲۹] و وانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۲ [۳۰]، بعضی از مشتقات تری آزول نه تنها سمی نیستند بلکه دوست‌دار محیط‌زیست می‌باشند. تری آزول‌ها که به ویژه شامل N- و S- می‌باشند نیز در مقایسه با کرومات‌ها و نیتريت‌ها، که به عنوان مواد ضد خوردگی استفاده می‌شوند سمیت بسیار کمتری دارند. مشتقات ۴و۲ا - تری آزول به‌طور گسترده‌ای برای جلوگیری از خوردگی مس و فولاد استفاده شده‌اند [۳۱-۳۳]. استفاده از اینگونه بازدارنده‌ها نیاز به استفاده از

1- Efil  
2- Singh

بهترین عوامل محاسباتی برای توجیه رفتار بازدارندگی این ترکیبات می‌باشیم و خواص مولکولی که واکنش‌پذیری مواد را بیان می‌کنند بررسی می‌کنیم. از جمله به محاسبه انرژی کل ( $E_T$ )، انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده ( $E_{HOMO}$ )، انرژی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده ( $E_{LUMO}$ )، ممان دو قطبی ( $\mu$ )، پتانسیل یونش ( $I$ )، سختی ( $\eta$ )، نرمی ( $\sigma$ ) و کسری از الکترون انتقال یافته ( $\Delta N$ ) می‌پردازیم.

بعضی از این توصیف‌گرها، به شکل‌های زیر معرفی می‌شوند. برای مثال در تئوری اوربیتال مولکولی، نظریه کوپمن [۴۲] بیان می‌کند که انرژی HOMO به پتانسیل یونش،  $I$  و انرژی LUMO به الکترون‌خواهی،  $A$ ، بستگی دارند.

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

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

و از ترکیب خطی  $I$  و  $A$  به الکترون‌گاتیوی و سختی محاسبه می‌شوند [۴۲].

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (3)$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (4)$$

در حالی که نرمی، عکس سختی است [۴۳].

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (5)$$

کسر الکترون منتقل شده ( $\Delta N$ )، جریان الکتریکی را در یک واکنش شامل دو سامانه با الکترون‌گاتیوی مختلف، یک سطح فلزی و یک مولکول بازدارنده، ارزیابی می‌کند و براساس نظریه پیرسون [۴۴] به صورت زیر محاسبه می‌شود.

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

$\chi_{inh}$ ،  $\chi_{Fe}$  به ترتیب به الکترون‌گاتیوی مطلق اتم آهن و مولکول بازدارنده و  $\eta_{inh}$ ،  $\eta_{Fe}$  به ترتیب سختی مطلق اتم آهن و مولکول بازدارنده را نشان می‌دهد. مقدار نظری الکترون‌گاتیوی توده آهن  $\chi_{Fe} = 7eV$  و سختی آن  $\eta_{Fe} = 0$  است [۴۲]. بار منفی کلی، برای ارزیابی توانایی دهندگی الکترون یک بازدارنده خوردگی از مجموع همه بارهای منفی روی هر بازدارنده به دست می‌آید [۴۵، ۴۶].

جمعیت و توابع فوکویی که انتخاب‌پذیری را توصیف می‌کنند نیز بررسی شده‌اند. برای اتمی مانند  $K$  در یک مولکول، توابع فوکویی که برای توصیف نحوه حمله در واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود، از روابط زیر به دست می‌آیند [۴۷].

$$f_k^+ = P_k(N+1) - P_k(N) \quad (7)$$

برای حمله‌های هسته‌دوستی

بازدارنده‌های سمی‌تر و گران‌تر را مرتفع می‌سازد [۳۴].

تحقیق و توسعه درباره بازدارنده‌های خوردگی آلی جدید به درک خواص الکترونی و بازدارنده‌ها و فهم نوع برهم‌کنش بین مولکول‌های بازدارنده و سطح فلز کمک بزرگی کرده است و در این راستا، مطالعات براساس شیمی کوانتومی نقش بسیار ارزنده و مهمی را ایفا می‌کنند [۳۵، ۳۶]. روش‌های مبتنی بر شیمی کوانتومی، ابزار قدرتمندی در شناخت بازدارنده‌های خوردگی می‌باشند. از این روش‌ها برای به دست آوردن ساختار بهینه بازدارنده‌ها برای ارزیابی رفتار الکترونی آنها و میزان آسیب‌پذیری سطوح فلزی در برابر حملات گروه‌های عاملی و اسیدی و محاسبه شاخص‌های الکتروشیمیایی مختلف استفاده می‌شود.

در این تحقیق به بررسی رفتار بازدارندگی بعضی مشتقات تری آزول به نام‌های ۵-آمینو-۱و۲و۴-تری آزول (5-ATA) و ۵-آمینو-۳-مرکاپتو-۱، ۲و۴-تری آزول (5-AMT) و ۵-آمینو-۴-متیل تیوا-۱و۲و۳-تری آزول (5-AMeTT) بر روی آهن با استفاده از روش‌های شیمی کوانتومی پرداخته‌ایم. مطالعه و بررسی نظری انواع بازدارنده‌های خوردگی در مقیاس اتمی مولکولی می‌تواند از جمله کاربردهای دانش مکانیک کوانتوم در صنایع الکتروفلزی و الکتروشیمیایی باشد. به علاوه، از آنجایی که تاکنون کمتر به مطالعه بنیادین (کوانتومی) سامانه‌های الکتروشیمیایی، پرداخته شده است، از این‌رو، در این پژوهش، به معرفی و توصیف الکتروشیمیایی کوانتومی چند بازدارنده خوردگی (در مقیاس اتمی مولکولی) می‌پردازیم. امید می‌رود روش مطالعاتی ارائه شده در این پژوهش بتواند به طراحی نظری و پیش‌بینی بنیادین عملکرد انواع بازدارنده‌های مولکولی در سامانه‌های الکتروشیمیایی کمک شایانی بنماید.

## ۲- مدل‌سازی

بهینه‌سازی کامل ترکیبات تری آزول به عنوان بازدارنده خوردگی، با استفاده از نظریه تابعیت چگالی،  $DFT^1$  و همین‌طور تابعی هیبریدی  $B_3LYP$  انجام شده است. نماد  $B_3$ ، تابع تبادل الکترونی سه‌عاملی بک [۳۷، ۳۸] و  $LYP$ ، نشان‌دهنده به کار گرفتن تابع همبستگی الکترونی لی، یانگ و پار [۳۹] می‌باشد. مجموعه پایه  $G(d) 31-6$  استفاده شده است که در آن  $G 31-6$  یک مجموعه پایه والانس شکافته شده زتای دوگانه است که توابع قطبیده برای همه اتم‌ها به آن اضافه شده و محاسبات با نرم‌افزار گوسین<sup>۲</sup>، انجام شده است [۴۰].

این مطالعات شیمی کوانتومی برای گسترش مطالعات تجربی روی هر سه بازدارنده خوردگی [۴۱] انجام شده است. لذا به دنبال

1- Density Functional Theory

2- Gaussian03

محاسباتی جهت بررسی فرآیند جذب بازدارنده‌ها روی سطح فلز دارند، شکاف انرژی بین آنها  $E_g$ ، ممان دو قطبی  $\mu$ ، الکترون‌گاتیوی  $\chi$ ، سختی  $\eta$  و نرمی  $\sigma$  و کسرالکترون انتقال یافته  $\Delta N$ ، که در جدول ۱ نشان داده شده‌اند در مطالعات بازدارنده‌های خوردگی استفاده می‌شوند.

توانایی جذب مولکول بازدارنده روی سطح فلز به اوربیتال‌های مولکولی مرزی (FMO) یعنی اوربیتال‌های HOMO و LUMO بستگی دارد. انرژی HOMO، توانایی مولکول جهت اهدای الکترون را نشان می‌دهد. در حالی که انرژی LUMO، تمایل به پذیرش الکترون از سطح فلز را نشان می‌دهد. شکاف انرژی  $E_g$ ، که به صورت  $E_{LUMO}-E_{HOMO}$  تعریف می‌شود، یک مشخصه مهم به عنوان تابعی از جذب مولکول بازدارنده روی سطح فلز می‌باشد که مقدار کم این مشخصه، بیانگر این است که جذب مولکول بر روی سطح به سادگی انجام می‌شود و در نتیجه توانایی مولکول بازدارنده برای تشکیل کمپلکس با سطح فلز بالا است. برطبق نظریه کلاسیک اسید و باز سخت و نرم، مولکول‌های سخت دارای شکاف انرژی بیشتر و مولکول‌های نرم دارای شکاف انرژی کمتری هستند.

$$f_k^r = P_k(N) - P_k(N-1) \quad \text{برای حمله‌های الکترون دوستی}$$

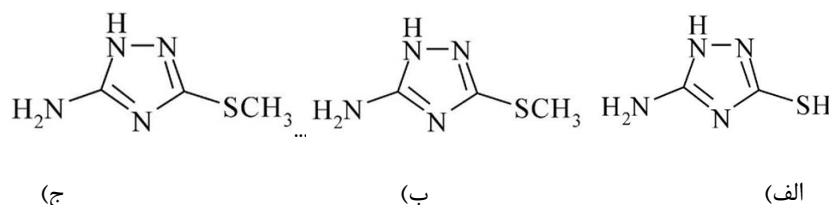
$$f_k^0 = P_k(N+1) - P_k(N-1) \quad \text{برای حمله‌های رادیکالی} \quad (9)$$

که در آن  $P_k(N)$  و  $P_k(N+1)$  و  $P_k(N-1)$ ، بار طبیعی روی اتم  $K$  به ترتیب در گونه‌های خنثی، آنیونی و کاتیونی می‌باشد. این توابع اطلاعات مفیدی درباره تمایل به اهدا و یا گرفتن تک الکترون و جفت الکترون را نشان می‌دهند.

### ۳- نتایج و بحث

با فرض عدم تغییر قابل توجه در ساختار مولکول بازدارنده در طول فرآیند جذب، اثر مشتقات تری آزول و میزان بازدارندگی از خوردگی آنها روی سطح آهن به کمک محاسبات شیمی کوانتومی بررسی شد. محاسبات با روش تابعیت چگالی DFT و تابع  $B_3LYP$  انجام شد. ساختار شیمیایی و علامت اختصاری مولکول‌ها و ساختار بهینه شده آنها در شکل ۱ نشان داده شده است. انرژی و خواص الکترونی مولکول در حالت پایه، بر اساس روش DFT تعیین می‌شود.

مشخصه‌های نظری  $E_{LUMO}$ ،  $E_{HOMO}$ ، که نقش مهمی در تئوری



شکل ۱: ساختار شیمیایی مشتقات تری آزول. الف) ۵-آمینو ۱ و ۲ و ۴-تری آزول (5-ATA)، ب) ۵-آمینو ۳-مرکاپتو ۱ و ۲ و ۴-تری آزول (5-AMA)، ج) ۵-آمینو ۳-متیل تیو ۱ و ۲ و ۴-تری آزول (5-AMeTT).

جدول ۱: مشخصه‌های شیمی کوانتومی محاسبه شده برای بازدارنده‌ها.

5-AMETT	5-AMT	5-ATA	مشخصه‌های کوانتومی
-۵,۷۹۲۲	-۶,۱۷۰۷	-۶,۹۰۹۲	HOMO(eV)
-۰,۶۰۴۳	-۰,۶۱۹۶	-۴,۳۸۴۳	LUMO(eV)
۵,۱۸۷۸	۵,۵۵۱۱	۲,۵۲۴۹	$\Delta E$
۲,۵۹۳۹	۲,۷۷۵۵	۱,۲۶۲۴	H
-۳,۱۹۸۳	-۳,۳۹۵۲	-۵,۶۴۶۷	$\mu$
۱,۹۷۱۷	۲,۰۷۶۵	۱۲,۶۲۸۴	$\Omega$
۵,۷۹۲۲	۶,۱۷۰۷	۶,۹۰۹۲	I
۰,۶۰۴۳	۰,۶۱۹۶	۴,۳۸۴۳	A
۳,۱۹۸۳	۳,۳۹۵۱	۵,۶۴۶۷	X
۰,۳۸۵۵	۰,۳۶۰۳	۰,۷۹۲۱	$\sigma=1/\mu$
۰,۷۳۲۸	۰,۶۴۹۴	۰,۵۳۵۹	$\Delta N$

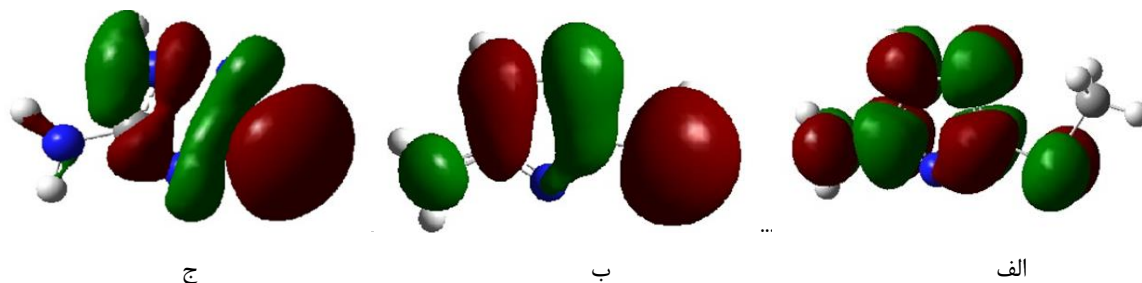
مولکول‌های نرم این فاصله کمتر است. فاصله کم به معنای قطبی شدن بیشتر و فاصله زیاد به معنای قابلیت قطبی شدن کمتر است. در مولکول‌های سخت، فعالیت شیمیایی کمتر و ثبات جنبشی بیشتر و در نتیجه بازدارندگی بیشتری در مقابل عوامل خوردگی وجود دارد [۴۹]. در مطالعه حاضر، ترتیب کاهش  $E_g$ ، در باز دارنده‌ها به صورت زیر است.

$$E_g(5-AMT) > E_g(5-AM_eTT) > E_g(5-ATA) \quad (12)$$

بنابراین جذب 5-AMT روی سطح فلز با سازوکار باز پس‌دهی<sup>۱</sup> قوی‌تر از جذب دو بازدارنده دیگر روی سطح فلز است. مقدار  $E_g$  در خواص انتقالی و رسانایی به قدری مهم است که گاهی معیاری بر رسانا، نیمه‌رسانا و نارسا بودن مولکول‌ها قرار می‌گیرد. با توجه به اعداد جدول ۱، همه این ترکیبات در ساز و کار توزیع بار و انرژی نقش به‌سزایی داشته و در نتیجه به خوبی بر سطح فلز جذب خواهند شد.

سختی در توصیف واکنش‌پذیری مولکولی، مشخصه‌ای مهم است. مولکول‌های سخت در مقابل هرنوع تغییر شکل یا قطبیت ابرالکترونی، در هنگام انجام واکنش، مقاومت به خرج می‌دهند. بنابراین، بازدارنده‌هایی با سختی کمتر، بازدهی مناسب‌تری دارند. نتایج سختی که در جدول ۱ گزارش شده‌اند، نشان می‌دهند که کمترین سختی ( $1.2624 \text{ eV}$ )  $\eta$  مربوط به 5-ATA و بعد ( $2.5939$ )  $\eta$  و سختی ( $2.7755$ )  $\eta$  مربوط به 5-AMT و 5-AM\_eTT است. و به طبع نرمی 5-ATA بیش از بقیه است و این نتایج قبلی که از شکاف انرژی به دست آمده بود را تأیید می‌کند. اتم‌های نیتروژن حلقه تری‌ازولی نقش بسزایی در کشندگی چگالی الکترونی داشته و می‌توانند از مراکز فعال جذب سطحی باشند. پیوندهای مزدوج این حلقه در فعال نمودن نقاط جذب سطحی در صفحه مولکول نقش به‌سزایی دارند.

#### 1 - Back donation



شکل ۲: اوربیتال مولکولی HOMO مربوط به الف (5-AM\_eTT، ب) 5-AMA و ج) 5-ATA

فلزات به عنوان اسید نرم یا پذیرنده الکترون و مولکول‌های بازدارنده، به عنوان باز نرم یا دهنده الکترون هستند.

بیشتر بودن  $E_{HOMO}$ ، جذب و در نتیجه بهره‌وری مهارکنندگی را بیشتر می‌کند. مقادیر بالا  $E_{HOMO}$ ، تمایل بهتر مولکول برای اهدای الکترون به اوربیتال‌های d اشغال نشده فلز و در نتیجه افزایش جذب بازدارنده روی سطح فلز را نشان می‌دهد. 5-AM\_eTT بیشترین مقدار  $E_{HOMO}$  و 5-ATA کمترین مقدار  $E_{HOMO}$  را نشان می‌دهند. لذا 5-AM\_eTT حمله نوکلئوفیلی را بیشتر از سایر بازدارنده‌ها نشان می‌دهد.

$$E_{HOMO}(5-AM_eTT) > E_{HOMO}(5-AMT) > E_{HOMO}(5-ATA) \quad (10)$$

با مشاهده تصویرهای گرافیکی عدم استقرار الکترون در اوربیتال‌های HOMO و LUMO می‌توان به تمرکز الکترون در مولکول‌ها پی برد و مکان‌های پذیرنده و دهنده الکترون را حدس زد (شکل ۲). تمرکز الکترون‌ها در اوربیتال‌های جبهه‌ای HOMO در همه ترکیبات روی نیتروژن‌های حلقه و در 5-AMT و 5-AM\_eTT همچنین روی پیوند C-S می‌باشد. همه ترکیب‌ها توانایی دهندگی الکترون به فلز و جلوگیری از خوردگی را دارند. در واقع این بخش از مولکول‌ها، الکترون‌های خود را به آهن می‌دهند. در مولکول 5-AM\_eTT گروه الکترون دهنده متیل باعث افزایش الکترون دهی می‌شود.

$E_{LUMO}$ ، توانایی مولکول در پذیرش الکترون از سطح فلز و قابلیت اتصال بازدارنده به سطح فلز را بیان می‌کند [۴۲]. مقادیر  $E_{LUMO}$  در جدول ۱ نشان می‌دهند که

$$E_{LUMO}(5-ATA) > E_{LUMO}(5-AM_eTT) > E_{LUMO}(5-AMT) \quad (11)$$

5-ATA پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده را دارد و نشان دهنده توانایی پذیرش الکترون است و در مقایسه با دو بازدارنده دیگر، توانایی بیشتری برای برقراری پیوند کئوردیناسیونی با اوربیتال خالی d در فلز و پذیرش الکترون دارد.

لذا اختلاف این دو انرژی یعنی شکاف انرژی کمیت مهمی است. در مولکول‌های سخت، فاصله بین  $E_{HOMO}$  و  $E_{LUMO}$ ، بیشتر و در

بیشتری دارد و لذا  $\Delta N$ ، یعنی کسری از بار انتقال یافته بیشتر می‌شود. این نتایج در سازگاری بسیار خوبی با نتایج مطالعه‌ای دارند که به طریق آزمایشگاهی روی این بازدارنده‌ها انجام شده است [۴۱]. در سال ۲۰۱۸ نیز، سینگ و همکارانش، به نتایج مشابهی رسیدند. آن‌ها بر روی بازدارندگی از خوردگی چند نوع تری‌آزین بر روی آهن در محیط اسید هیدروکلریک یک مولار مطالعه کردند و دریافتند ترکیبی که  $\Delta N$  بزرگ‌تر و تمایل به انتقال الکترون بیشتری دارد در روش گراویمتری نیز نسبت به سایر ترکیبات، بازدارندگی بهتری از خود نشان می‌دهد [۲۵].

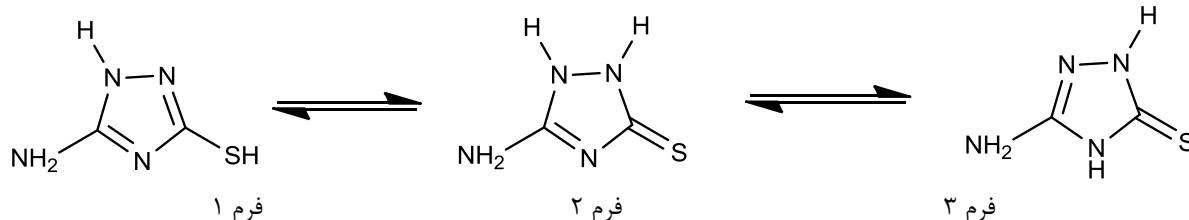
در مولکول 5\_AMT، توتومری اجازه می‌دهد که مولکول به شکل‌های شکل ۳ تبدیل شده و جابجایی بین شکل‌های مختلف توتومری داشته باشد. به ویژه شکل ۲ و ۳، غالب می‌باشند.

در مقایسه بین 5\_AMT و 5\_AM<sub>e</sub>TT نیز با جایگزین شدن گروه -SCH<sub>3</sub>، گروه متیل مانع از شکل‌گیری توتومری به دلیل ازدحام و ممانعت فضایی می‌شود و در نتیجه جابجایی به راحتی صورت نمی‌گیرد. مولکول 5\_ATA به دلیل کمتر داشتن مراکز جذب و تراکم پائین ابر الکترون در آن، کمترین بازدارندگی را دارد.

در برخی از پدیده‌های شیمیایی، در توصیف و درک نحوه حملات در واکنش شیمیایی، از توابع فوکویی استفاده می‌شود [۵۱]. برای محاسبه توابع فوکویی از روش‌های به دست آمده از تجزیه و تحلیل اوربیتال پیوند طبیعی، NBO، استفاده می‌شود [۵۵، ۵۶].

از آنجایی که این بازدارنده‌ها، می‌توانند الکترون را به اوربیتال خالی اتم فلزی اهدا کنند و همچنین می‌توانند از اتم فلزی الکترون بگیرند، بنابراین بررسی موقعیت فعال مولکول که در برهم‌کنش دهنده - گیرنده شرکت می‌کند حائز اهمیت است و در نتیجه برای به دست آوردن مرکز اصلی جذب باید از توابع فوکویی استفاده کرد. براساس جدول ۲ و با توجه به شکل ۴، اتم N<sub>6</sub> در هر سه بازدارنده، دارای بالاترین مقدار برای  $f_k^+$  است که به معنی حمله نوکلئوفیلی از این ناحیه می‌باشد.

1- Lukovits



شکل ۳: شکل‌های توتومری مولکول 5\_AMT.

الکترون‌گاتیوی که در جدول ۱ نشان داده شده است، بیان می‌کند که هر سه ترکیب توانایی گرفتن الکترون از فلز را علاوه بر توانایی اهداء الکترون دارند. در واقع بخشی از هر مولکول، از اتم فلز آهن، الکترون می‌گیرد. این شاخص نشان می‌دهد که پذیرش الکترون از فلز نیز در 5-AM<sub>e</sub>TT بیشتر از 5-AMT و 5-ATA است. این نتایج با نتایج مطالعه‌ای که به طریق آزمایشگاهی روی این بازدارنده‌ها انجام شده است [۴۱] تطابق بسیار خوبی دارند. در سال ۱۳۹۷ نیز، اسماعیلی و همکارانش، در بررسی‌های خود بر روی آریل تری‌آزینو - بنزیمیدازول - ۲- تیون‌ها، نشان داده‌اند که نتایج حاصل از محاسبات کوانتومی DFT بر روی الکترون‌گاتیوی این ترکیبات، سازگاری کامل با نتایج حاصل از پلاریزاسیون و امیدانس الکتروشیمیایی در عملکرد بازدارندگی دارند [۵۰].

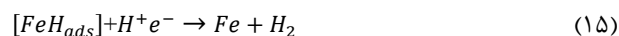
کسری از انتقال الکترون از مولکول بازدارنده به سطح فلز،  $\Delta N$ ، به روش پیرسون محاسبه شد [۵۱]. علت انتقال الکترون، تفاوت الکترون‌گاتیوی بین دو سیستم، سطح فلز و مولکول بازدارنده، می‌باشد. جریان الکترون از مولکولی با الکترون‌گاتیوی پائین به مولکولی با الکترون‌گاتیوی بالاتر اتفاق می‌افتد و تا زمانی که پتانسیل شیمیایی برابر شود ادامه می‌یابد. براساس نظریه پیرسون، برای محاسبه کسری از انتقال بار، الکترون‌گاتیوی مطلق توده آهن به صورت  $\chi_{Fe} = 7eV$  [۴۶] و سختی آن  $\eta_{Fe} = 0$  با فرض اینکه برای یک توده فلزی  $A=I$  باشد [۵۲] بیان می‌شود. زیرا آنها از اتم‌های فلزی نرم‌تر هستند. براساس مطالعات لوکوویتس<sup>۱</sup>  $\Delta N$ ، تمایل اهدا الکترون را در بازدارنده‌ها نشان می‌دهد [۵۳].

مقادیر  $\Delta N$  برای بازدارنده‌ها در جدول ۱ گزارش شده‌اند که در آن 5\_AM<sub>e</sub>TT بالاترین مقدار  $\Delta N$  را دارد. 5\_AMT بازدارنده بهتری نسبت به 5\_ATA است زیرا در ساختار خود نیتروژن دارد. نیتروژن در محیط پروتونه می‌شود و بنابراین به راحتی روی سطح فلز نشسته و جذب می‌شوند. در 5\_AMT، قطبش بالا در پیوند C=S و توانایی بالاتر این ساختار برای پیوند هیدروژنی، باعث توجه بهره‌وری بالای مهارکنندگی مولکول 5\_AMT می‌شود. اما در 5\_AM<sub>e</sub>TT، گروه -SCH<sub>3</sub> جایگزین گروه -SH شده است گروه متیل، الکترون‌دهندگی

معمولا مولکول‌های بازدارنده به دو صورت فیزیکی و شیمیایی روی سطح فلز جذب می‌شوند. با انتقال بار الکتریکی، مولکول‌های بازدارنده بر سطح فلز جذب فیزیکی می‌شوند ولی با به اشتراک گذاشتن بار الکتریکی، جذب شیمیایی روی می‌دهد [۵۷-۵۹]. مولکول‌های بازدارنده از مواضع متفاوتی می‌توانند پروتونه شوند. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، معمولا بعد از جذب یون‌های منفی موجود در محیط بر روی سطح فلز، مولکول‌های پروتونه شده بازدارنده، بر اساس نیروهای الکترواستاتیکی به این یون‌های منفی جذب فیزیکی می‌شوند و بعد مولکول‌های خنثی بازدارنده با حمله نوکلئوفیلی جفت الکترون‌های موجود در اتم نیتروژن (طبق جدول ۲ و محاسبه توابع فوکویی،  $N_6$ ) با اوربیتال‌های خالی d اتم فلز به صورت شیمیایی، جذب سطح فلز می‌شوند [۶۰].

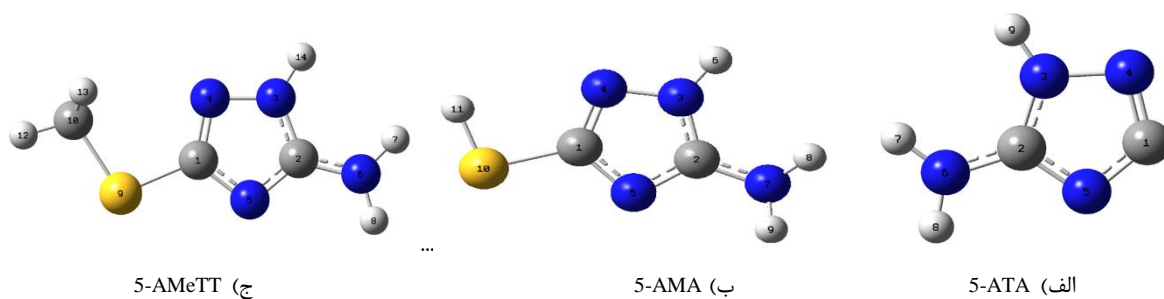
اما در اتم  $N_4$ ، میزان بالای  $f_k$ ، نشان دهنده حملات الکتروفیلی است. در نتیجه جذب مولکول روی سطح فلز از طریق این قسمت از مولکول صورت می‌گیرد.

در یک فرآیند الکتروشیمیایی خوردگی، وقتی فلز در محلول آبی یا اسیدی، قرار می‌گیرد، واکنش‌هایی به شرح زیر اتفاق می‌افتد.

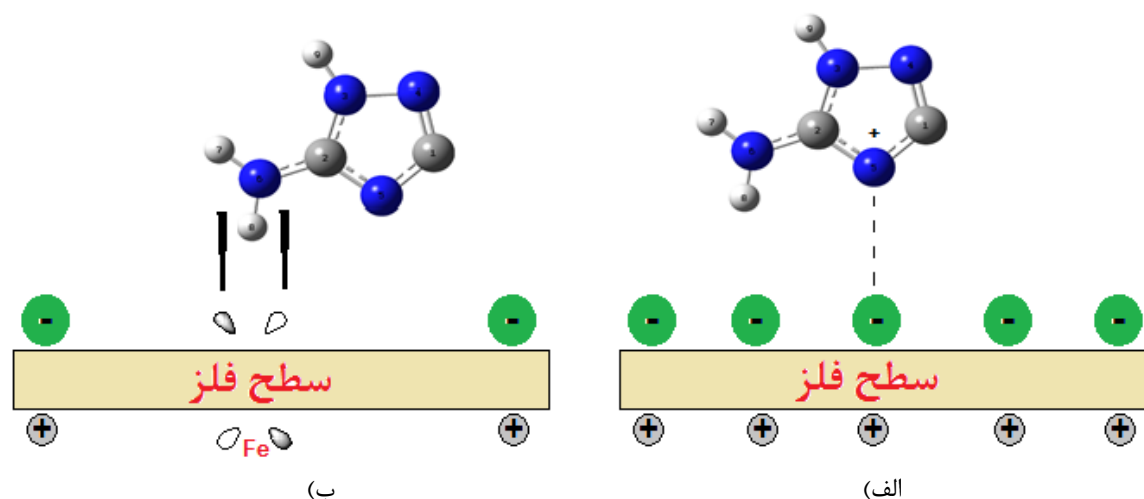


جدول ۲: مقادیر توابع فوکویی محاسبه شده.

بازدارنده	اتم	$f_k^0$	$f_k$	$f_k^+$
5-AmTT	$N_3$	۰,۰۶۹	۰,۰۷	۰,۰۶۹
	$N_4$	۰,۱۱۸	۰,۱۷۸	۰,۰۵۹
	$N_5$	۰,۰۴۷	۰,۰۷۲	۰,۰۲۳
	$N_6$	۰,۲۰۵	۰,۱۱۳	۰,۲۹۸
	$C_2$	۰,۱۳۰	۰,۰۴۲	۰,۲۱۸
	$N_3$	۰,۰۶۲	۰,۰۶	۰,۰۶۳
5-AMT	$N_4$	۰,۱۲۳	۰,۲۱۳	۰,۰۳۳
	$N_5$	۰,۰۴۶	۰,۰۵۸	۰,۰۳۴
	$N_6$	۰,۱۹۳	۰,۱۲۷	۰,۲۵۹
	$N_3$	۰,۰۹۸	۰,۰۹۶	۰,۱۰۰
	$N_4$	۰,۱۴۷	۰,۲۰۴	۰,۰۹۰
	$N_5$	۰,۱۳۲	۰,۲۱۳	۰,۰۵۲
5-ATA	$N_6$	۰,۰۹۸	۰,۱۵۴	۰,۰۴۲
	$C_2$	۰,۰۳۷	۰,۰۲	۰,۰۵۳



شکل ۴: بازدارنده‌های بهینه شده از روش DFT/B<sub>3</sub>LYP و سری پایه (d) 6-31G، به همراه شماره اتم‌ها.



شکل ۵: شمای الف) جاذبه الکترواستاتیک، ب) برهم‌کنش شیمیایی بین سطح فلز و 5-ATA.

است. توابع فوکویی مکان‌های حمله الکترون دوستی و هسته‌دوستی را نشان می‌دهند. مقایسه نتایج این مطالعه با مطالعه مشابهی که به طریق آزمایشگاهی روی این بازدارنده‌ها انجام شده است [۴۱]، تطابق بسیار خوبی دارند که این توانایی روش‌های محاسباتی استفاده شده در این تحقیق را تأیید می‌نماید. لذا مدل‌سازی مولکولی، می‌تواند روشی مؤثر و مقرون به صرفه به لحاظ اقتصادی، زمانی و ایمنی برای دستیابی به بازدارنده‌های خوردگی باشد و برای طراحی مولکول‌های بازدارنده آلی جدید نیز استفاده شود. نظر به گستردگی کارایی نظریه‌های کوانتومی و روش‌های محاسباتی در توصیف ساختارهای بازدارنده‌های خوردگی و نیز مولکول‌های آلی - فلزی، در مطالعه بنیادین کوانتومی بازدارنده‌ها و نانو بازدارنده‌ها و ساختارهای نوین مواد، افق‌های جدیدی ایجاد می‌شود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

اثرات بازدارندگی از خوردگی سه مشتق تری آزل، که به دلیل سطح بودن و داشتن جفت الکترون‌های غیرپیوندی و نیز هترو اتم‌های نیتروژن و گوگرد، انتخاب خوبی برای بازدارندگی از خوردگی هستند، با استفاده از روش DFT/B<sub>3</sub>LYP و سری پایه 6-31G (d) بررسی شد. اثرات بازدارندگی به ترتیب در 5\_ATA، 5\_AM<sub>e</sub>TT و 5\_AMT با افزایش شکاف بین هومو و لومو افزایش می‌یابد. محاسبه  $\Delta N$  نیز این موضوع را تأیید می‌کند، با این ویژگی که در بازدارنده 5\_AM<sub>e</sub>TT، به دلیل وجود گروه الکترون دهنده متیل،  $\Delta N$  کمی بیشتر می‌شود. در مولکول 5\_AMT به دلیل وجود توتومری، بازدارندگی بیشتری دارد، در مولکول 5\_AM<sub>e</sub>TT، وجود گروه الکترون دهنده متیل، باعث ممانعت فضایی شده و از ایجاد توتومری پیشگیری می‌کند، اما این مولکول به دلیل داشتن گوگرد، نسبت به 5\_ATA بازدارنده بهتری

#### ۵- مراجع

1. R. Solmaz, G. Kardas, B. Yazıcı & M. Erbil, Adsorption and Corrosion Inhibition Effect of 1,1'-Thiocarbonyldiimidazole on Mild Steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution and Synergistic Effect of Iodide Acta Phys. Chim. Sin. 07 (2008), 1185-1191
2. G. Kardas, The Inhibition Effect of 2-Thiobarbituric Acid on the Corrosion Performance of Mild Steel in HCl Solutions. Mater. Sci. 41(2005), 337-343
3. S. Ostovari, M. Hoseinih, M. Peikari, S. R. Shadizadeh & S. J. Hashemi, Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid,  $\alpha$ -d-Glucose and Tannic acid) Corros. Sci. 51(2009), 1935-1949
4. M. G. Fontana, Corrosion Engineering, McGrawHill, New York.1989.
5. م. داوودی، ا. قاسمی، ب. رمضان‌زاده، م. مهدویان احدی، مروری بر ترکیبات آلی-معدنی حاوی بازدارنده‌های خورد: بررسی روش‌های ساخت و سازوکار حفاظت. نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ. ۸(۱۳۹۷)، ۳۸-۲۵.
6. س. عبداللهی باغبانی، م. خراسانی، مطالعه رفتار بازدارندگی بنزوتتری آزل برای کنترل خوردگی در محیط‌های خوردنده، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۸، شماره ۲، ۷۰-۵۵، (۱۳۹۷).
7. Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A.T. Benjelloun, M. Ebn Touhami, DFT theoretical study of 7-R-3methylquinoxalin-2(1H)-thiones (R=H; CH<sub>3</sub>; Cl) as corrosion inhibitors in hydrochloric acid. Corros. Sci. 68 (2013) 223-230
8. J. Haque, Ch. Verma, V. Srivastava, M. A. Quraishi, Eno E. Ebenso, Experimental and quantum chemical studies of functionalized tetrahydropyridines as corrosion inhibitors for mild steel in 1M hydrochloric acid. Results Phys. 9(2018) 1481-1493.
9. D. A. Teixeira, Marco A. G. Valente Jr., Assis V. Benedetti,



- Gustavo T. Feliciano, Sebastião C. da Silva and Cecílio S. Fugivar, Experimental and Theoretical Studies of Volatile Corrosion Inhibitors Adsorption on Zinc Electrode. *J. Braz. Chem. Soc.* 26 (2015) 434-450
10. S. John, A. Joseph, S. T. Ajith James Jose, Egyptian Journal of Petroleum, Corrosion inhibition properties of 1,2,4-Hetrocyclic Systems: Electrochemical, theoretical and Monte Carlo simulation studies. *Egypt. J. Pet.* 26 (2017), 721-732.
  11. M. Mahdavian, M. M. Attar, Electrochemical Assessment of Imidazole Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 3.5% NaCl Solution. *Prog. Color Colorants Coat.* 8(2015), 177-196
  12. B. Ramezanzadeh, M. Mehdipour, S. Y. Arman, Application of Electrochemical Noise to Investigate Corrosion Inhibition Properties of Some Azole Compounds on Aluminum in 0.25 M HCl. *Prog. Color Colorants Coat.* 8(2015), 69-86
  13. V. Mohammadi, A. Taheri, A. Mohammadi, M.Z. Nezhadmiri, Evaluation the Inhibition Effect of Diethylene Glycol on the Corrosion of Steel A105 in Seawater and HCl. *J. Appl. Chem.* 39 (2016) 149
  14. M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, S. K. Poznyak, M. G. S. Ferreira, Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy. *Corros. Sci.* 47 (2005) 3368.
  15. F. Atabaki, S. Jahangiri, Presentation of a new organic inhibitor as temporary protection of steel corrosion. *J. Appl. Chem.* 11(2017) 67.
  16. M. G. Hosseini, M. Ehteshamzadeh, T. Shahrabi, Protection of mild steel corrosion with Schiff bases in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 3680.
  17. S. S. Afak, B. Duran, A. Yurt, G. Turkoglu, Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution. *Corros. Sci.* 54 (2012), 251-259.
  18. D. Zhang, L. Gao, G. Zhou, Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group. *Corros. Sci.* 46(2004), 3031-3040.
  19. B. F. Lebrini, M. Langrenee, M. Thermodynamic, characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system. *Corros. Sci.* 47(2005), 2915-2931
  20. B. M, Benchat N, Hammouti B, Aouniti A, Thermodynamic characterization of steel corrosion and inhibitor adsorption of pyridazine compounds in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Mater. Lett.* 60(2006), 1901-1905.
  21. N. Allam, Thermodynamic and quantum chemistry characterization of the adsorption of triazole derivatives during Muntz corrosion in acidic and neutral solutions. *Appl. Surf. Sci.* 253(2007), 4570-4577.
  22. T. Arslan, F. Kandemirli, E. Ebenso, I. Love, H. Alemu, Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium. *Corros. Sci.* 51(2009), 35-47
  23. C. M. Goulart, A. Esteves-Souza, A. Martinez-Huitle, C. J. F. Rodrigues, M. Maciel, A. Echevarria, Experimental and theoretical evaluation of semicarbazone s and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. *J. Corros. Sci.* 67(2013), 281-291.
  24. K. Efil, Y. Bekdemir, Theoretical Study on Corrosion Inhibitory Action of Some Aromatic Imines with Sulphanilic Acid: A DFT Study. *Can. Chem. Trans.* 3(2015), 85-93.
  25. A. Singh, K. R. Ansari, J. Haque, P. Dohare, H. Lgaz, R. Salghi, M. A. Quraishi, Effect of electron donating functional groups on corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid: Experimental and quantum chemical study. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 82 (2018), 233-251.
  26. F. Soltaninejad, M. Shahidi, Investigating the effect of penicillin G as environment-friendly corrosion inhibitor for mild steel in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution. *Prog. Color Colorants Coat.* 11(2018), 137-147.
  27. M. R. Gholamhosseinzadeh, R. Farrahi-Moghaddam, Electrochemical Investigation of The Effect of Penicillin G Benzathine as a Green Corrosion Inhibitor For Mild Steel. *Prog. Color Colorants Coat.* 12 (2019), 15-23.
  28. F. Abdollahi, M. M. Foroughi, M. Shahidi Zandi, M. Kazemipour, Electrochemical Investigation of Meloxicam Drug as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric and Sulfuric Acid Solutions. *Prog. Color Colorants Coat.* 13 (2020), 155-165.
  29. F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Traisnel, J. C. Homez, The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative. *Corros. Sci.* 41(1999), 789-803
  30. L. Wang, M. J. Zhu, F. C. Yang, C. W. Gao, Study of a triazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in phosphoric acid solution. *Int. J. Corros.* (2012), 1-6.
  31. A. Zarrouk, B. Hammouti, S. S. Al-Deyab et al., Corrosion inhibition performance of 3,5-Diamino-1,2,4-triazole for Protection of Copper in Nitric Acid Solution, *International J. Electrochem.* 7(2012), 5997-6011.
  32. F. M. Al-Kharaf, F. H. Al-Hajjar, A. Katrib, 3-phenyl-1, 2, 4-triazol-5-one as a corrosion inhibitor for copper. *Corros. Sci.* 26(1986), 257-264.
  33. P. G. Fox, P. A. Bradley, 1:2:4-triazole as a corrosion inhibitor for copper. *Corros. Sci.* 20(1980), 643-649.
  34. M. N. Soltani, S. Behrouz, H. Najafi, NTosyltheophylline (TsTh): a highly efficient reagent for the one-pot synthesis of Nalkyltheophyllines from alcohols. *Synth.* 6(2014), 1380-1388.
  35. R. Tourir, N. Dkhireche, M. Ebn Touhami, M. Lakhri, B. Lakhri, M. Sfaira, Corrosion and Scale Processes and Their Inhibition in Simulated Cooling Water Systems by Monosaccharides Derivatives: Part I: EIS Study. *Desalin.* 249(2009), 922-928
  36. F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, Performance and theoretical study on corrosion inhibition of 2-(4-pyridyl)-benzimidazole for mild steel in hydrochloric acid. *Corros. Sci.* 61(2012), 1-9.
  37. A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *Chemical Physics*, 98 (1993) 5648-5652
  38. A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A.* 38(1988), 3098-3100
  39. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 37(1988), 785-789.
  40. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S.

- Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
41. H. Hamdy, E. Hassan, M. Abdelghani, A. Amin, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives: Part I. Polarization and EIS studies. *Electrochim. Acta.* 52 (2007), 6359–6366.
  42. C. C. Zhan, J. A. Nichols, D. A. Dixon, Ionization Potential, Electron Affinity, Electronegativity, Hardness, and Electron Excitation Energy: Molecular Properties from Density Functional Theory Orbital Energies. *J. Phys. Chem. A.* 107(2003), 4184–4195.
  43. B. El Mehdi, B. Memari, B. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, Synthesis and comparative study of the inhibitive effect of some new triazole derivatives towards corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Mater. Chem. Phys.* 77(2002), 489–496.
  44. R. G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorg. Chem.* 27(1988), 734–740.
  45. Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A.T. Benjelloun, M. Ebn Touhami, B. Hammouti, M. Taleb, DFT Study of 7-R-3methylquinoxalin-2(1H)-ones (R=H;CH<sub>3</sub>;Cl) as Corrosion Inhibitors in Hydrochloric Acid. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7(2012), 6738–6751.
  46. Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Ebn Touhami, B. Hammouti, M. Taleb, Investigation of Newly Pyridazine Derivatives as Corrosion Inhibitors in Molar hydrochloric Acid. Part III: Computational Calculations. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7(2012), 3982–3996.
  47. R. Contreras, P. Fuentealba, M. Galvan, P. A. Perez., A. direct evaluation of regional Fukui functions in molecules. *Chem Phys Lett.* 304 (1999), 405–13
  48. K. F. Khaled, Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Appl. Surf. Sci.* 255(2008), 1811–1818.
  49. H. Zarrok, A. Zarrouk, R. Salghi, H. Oudda, B. Hammouti, M. Assouag, M. Taleb, M. Ebn Touhami, M. Bouachrine, S. Boukhris, Gravimetric and quantum chemical studies of 1-[4-acetyl-2-(4-chlorophenyl)quinoxalin-1(4H)-yl] acetone as corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solution. *J. Chem. Pharm. Res.* 4(2012), 5056-5066
  ۵۰. ن. اسمعیلی، ج. نشاطی، م. شایگانی اکمل، محاسبات کوانتومی در روش‌های الکتروشیمیایی جهت بررسی بازدارندگی خوردگی آریل تری آزینو - بنزیمیدازول - ۲ - تیون‌ها در محیط اسیدی، پژوهش نفت، ۲۸(۱۳۹۷)، ۱۵-۲۵
  51. S. Martinez, Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms. *Mater. Chem. Phys.* 77 (2002), 97–102.
  52. M. J. S Dewar, W. Thiel, Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and Parameters. *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977), 4899–4907.
  53. I. Lukovits, E. Kalman, F. Zucchi, Corrosion Inhibitors—Correlation between Electronic Structure and Efficiency. *Corros.* 57 (2001), 3–8.
  54. P. W. Ayers, W. Yang, L. J. Bartolotti, In: Chattaraj P.K. (Ed.), Chemical Reactivity Theory: A Density Functional View, Chapter 8, CRC Press Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, 2009
  55. F. Nazari, F. R. Zali, Density functional study of the relative reactivity of the carbonyl group in substituted cyclohexanone, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 817(2007), 11-18
  56. J. M. Lopez, A. Ensuncho, J. Robles, Theoretical Study of Chemistry Reactivity and Biological of Cisplatin and some Derivatives with Anticancer Activity, *Inf. Tecnol.* 24 (2013), 3-14
  ۵۷. ع. دهقانی، ق. بهلکه، ب. رمضان‌زاده، بررسی عملکرد بازدارندگی خوردگی عصاره آبی دارچین روی فولاد ساده کربنی در محیط اسید هیدرو کلریک یک مولار. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. ۱۳(۱۳۹۸)، ۱۴۱-۱۵۴.
  58. X. Zheng, S. Zhang, M. Gong, W. Li, Experimental and theoretical study on the corrosion inhibition of mild steel by 1-octyl-3-methylimidazolium L-prolinate in sulfuric acid solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53(2014), 16349-16358.
  59. Z. Tao, S. Zhang, W. Li, B. Hou, Adsorption and corrosion inhibition behavior of mild steel by one derivative of benzoic triazole in acidic solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(2010), 2593-2599
  60. A. Ahmed. S. Farag, Amr, M. A. Ismail, Migahed, Environmental-friendly shrimp waste protein corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl solution. *Egypt. J. Pet.* 27(2018), 1187-1194.