

OPTIMASI SIFAT INHIBITOR KOROSI SENYAWA THIAAMIDA-PIRAZOLINDOL BERDASARKAN TEORI FUNGSIONAL KERAPATANSapriani Hamdiani¹, Jannatin Arduha², Agus Abhi Purwoko^{3*}, Saprizal Hadisaputra^{3*}¹Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Mataram.²Prodi Pendidikan Fisika, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Mataram,³Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Mataram,*Email: agus_ap@unram.ac.id, rizal@unram.ac.id

Abstrak. Sifat inhibitor korosi senyawa turunan thiaamida-pirazolindol (TP) telah dikaji menggunakan teori fungsional kerapatan pada tingkatan teori B3LYP/6-31G(d). Pengaruh gugus substitusi pendonor dan penarik elektron (NH₂, SH, CHCH₂, CH₃, OH, CHO, COOH, F, NO₂) terhadap efisiensi anti korosi senyawa thiaamida-pirazolindol juga dihitung. Parameter kuantum untuk senyawa anti korosi seperti energi orbital (E_{HOMO} dan E_{LUMO}), potensial ionisasi (I), afinitas elektron (A) dan elektronegativitas (χ) memiliki hubungan yang linier dengan efisiensi anti korosi (IE%) senyawa turunan thiaamida-pirazolindol. Gugus pendonor elektron meningkatkan nilai IE%. Urutan kenaikan IE% adalah NO₂ < CHO < COOH < F < CHCH₂ < OH < CH₃ < NH₂. Penambahan gugus pendonor elektron amina (NH₂) meningkatkan IE% hingga 98,76 % dibandingkan IE% thiaamida-pirazolindol murni 90,80 %. Penambahan gugus penarik elektron menurunkan IE% hingga mencapai 82,82 %. Kajian teoritis ini akan berkontribusi besar dalam mendesain dan sintesis senyawa inhibitor organik dengan efisiensi inhibitor tinggi.

Kata kunci: inhibitor korosi, teori fungsional kerapatan, thiaamida-pirazolindol

Abstract. Corrosion inhibitor properties of thiamide pyrazolindole and its derivatives has been elucidated by means of density functional theory (DFT) at B3LYP/6-31G(d) level of theory. Effect of electron donating and withdrawing groups such as NH₂, SH, CHCH₂, CH₃, OH, CHO, COOH, F and NO₂ on the corrosion inhibitor of thiamide pyrazolindole derivatives also have been studied. The quantum chemical parameters such as the frontier orbital energies (E_{HOMO}), ionization potential (I), electron affinity (A) and electronegativity (χ) are closely related to the corrosion inhibition efficiency (IE%) of thiamide pyrazolindole derivatives. The presence of electron donating groups increases IE% values meanwhile electron withdrawing groups reduce IE% values. The enhancement of IE% follows NO₂ < CHO < COOH < SH < F < CH₃ < CHCH₂ < OH < NH₂. Electron donating NH₂ group gives 98,76 % of IE%, pure thiamide pyrazolindol IE% = 90,80 %. In contrast, electron withdrawing NO₂ group gives IE% only 82,82 %. This theoretical study would have a significant contribution in designing high-efficiency organic corrosion inhibitors.

Keywords: corrosion inhibitors, density functional theory, thiamide pyrazolindol

PENDAHULUAN

Korosi adalah proses elektrokimia pada logam yang dapat merusak struktur logam akibat logam berinteraksi dengan lingkungan yang bersifat korosif seperti asam klorida. Proses korosi sulit untuk diatasi dan tanpa pencegahan, korosi akan menyebabkan kerugian ekonomi yang besar [1]. Oleh sebab itu, penelitian untuk mencari bahan anti korosi yang mudah digunakan, ekonomis dan memiliki efisiensi tinggi masih intensif dilakukan. Salah satu bahan anti korosi yang terus diteliti adalah bahan anti korosi berbasis senyawa organik. Pemilihan molekul organik sebagai bahan anti korosi karena bersifat ramah lingkungan, tidak beracun dan tidak menimbulkan polutan yang berbahaya.

Berbagai jenis senyawa organik telah digunakan sebagai senyawa anti korosi [2-5]. Efisiensi

senyawa organik sebagai anti korosi ditentukan oleh gugus fungsional yang melekat pada senyawa tersebut seperti gugus heteroatom (O, N, S and P) dan adanya sumbangan ikatan π dari ikatan rangkap dua atau tiga yang dimilikinya [6-8]. Adanya gugus fungsional yang sesuai akan membantu pembentukan kompleks antara senyawa organik dengan permukaan logam secara ikatan kovalen koordinasi (adsorpsi bersifat kimia) atau secara elektrostatik (adsorpsi fisika) [9]. Molekul organik akan melekat pada permukaan logam secara teratur membentuk lapisan seragam yang dapat mencegah permukaan logam mengalami kontak dengan medium yang bersifat korosif [10].

Beberapa penelitian telah dilakukan kajian terhadap sifat anti korosi turunan senyawa pirazolindol [11-14]. Pirazolindol adalah senyawa heterosiklik aromatik yang memiliki cincin pirol dan cincin indol. Pada atom hidrogen cincin pirol dapat ditambahkan

gugus substitusi. Kemudahan penambahan substituen ini memungkinkan untuk mengkaji lebih lanjut senyawa turunan pirazolindol sebagai anti korosi guna mencari senyawa terbaik untuk bahan anti korosi. Hasil kajian eksperimental oleh Abadi [15] menunjukkan perubahan gugus substituen pada pirazolindol dapat menyebabkan perubahan sifat anti korosi senyawa secara signifikan.

Kajian kimia kuantum dapat membantu mengkaji sifat anti korosi senyawa organik. Beberapa kajian teoritis kimia kuantum telah dilakukan dan diperoleh hasil yang cepat dan akurat sesuai dengan hasil eksperimen (16-22). Obayes [23] menggunakan teori fungsional kerapatan pada tingkatan teori B3LYP/6-31G++(d,p) untuk membandingkan hasil kajian teoritis dengan hasil eksperimen terhadap tiga senyawa benzimidazol, 2-metilbenzimidazol dan 2-merkaptobenzimidazol sebagai anti korosi. Obayes [23] melaporkan bahwa penambahan gugus substituen nitro menyebabkan penurunan efisiensi anti korosi sedangkan reduksi gugus nitro menyebabkan peningkatan efisiensi anti korosi. Hadisaputra [24,25] juga menggunakan teori fungsional kerapatan pada tingkatan teori B3LYP/6-31G(d) untuk mempelajari efisiensi anti korosi fenil-pirazolindol dan 2-isopropil-5-metilfenol serta turunannya. Hasil efisiensi anti korosi tertinggi diperoleh sebesar 83,12 % untuk senyawa fenil pirazolindol tersubstitusi amina. Untuk meningkatkan efisiensi anti korosi senyawa pirazolindol maka perlu dilakukan pengujian turunan lain senyawa pirazolindol. Berdasarkan hasil kajian eksperimental dari Abadi [15] maka pada penelitian ini dipilih senyawa thiamida pirazolindol karena secara eksperimental memiliki sifat anti korosi yang tinggi dan turunan senyawa ini belum pernah dikaji secara teoritis.

METODE PENELITIAN

Semua perhitungan dilakukan menggunakan perangkat lunak Gaussian 03 [26]. Kompleks yang terbentuk dioptimasi menggunakan metode fungsional kerapatan tingkatan teori B3LYP/6-31G(d) pada kelompok simetri C1. Secara teoritis perhitungan potensial ionisasi (I) dan afinitas elektron (A) menggunakan teorema yang dikembangkan Koopman [26]. Teorema Koopman menjelaskan hubungan antara potensial ionisasi (I), afinitas elektron (A) dan energi orbital (E_{HOMO} dan E_{LUMO}) sebagai berikut:

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

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

Selanjutnya menggunakan teorema Koopman diperoleh

persamaan elektronegativitas (χ) berikut:

$$\chi = \frac{E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}}{2} \quad (4)$$

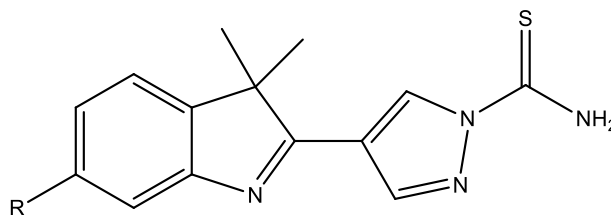
Efisiensi anti korosi (IE%) telah dihitung menggunakan persamaan:

$$I_{\text{add}} \% = \frac{I_{\text{TP}} - I_{\text{x-TP}}}{I_{\text{TP}}} \times 100 \% \quad (5)$$

$$I_{\text{eadd}} \% = I_{\text{add}} \% - IE_{\text{TP}} \% \quad (6)$$

$$IE_{\text{teori}} \% = IE_{\text{TP}} \% + I_{\text{eadd}} \% \quad (7)$$

dimana $I_{\text{add}} \%$ adalah persentase potensial ionisasi dari senyawa turunan thiaamida-pirazolindol; $IE_{\text{add}} \%$ adalah persentase efisiensi anti korosi senyawa turunan thiaamida-pirazolindol, $IE_{\text{TP}} \%$ adalah persentase efisiensi anti korosi hasil eksperimen; dan $IE_{\text{teori}} \%$ adalah efisiensi anti korosi teoritis [23]. Struktur senyawa thiaamida-pirazolindol dan turunannya tercantum dalam Gambar 1.



R = -NH₂, -CH₃, -CHCH₂, -CHO, -COOH, -F, -SH, -NO₂

Skema 1 Struktur molekul senyawa thiaamida-pirazolindol dan turunannya

HASIL PENELITIAN

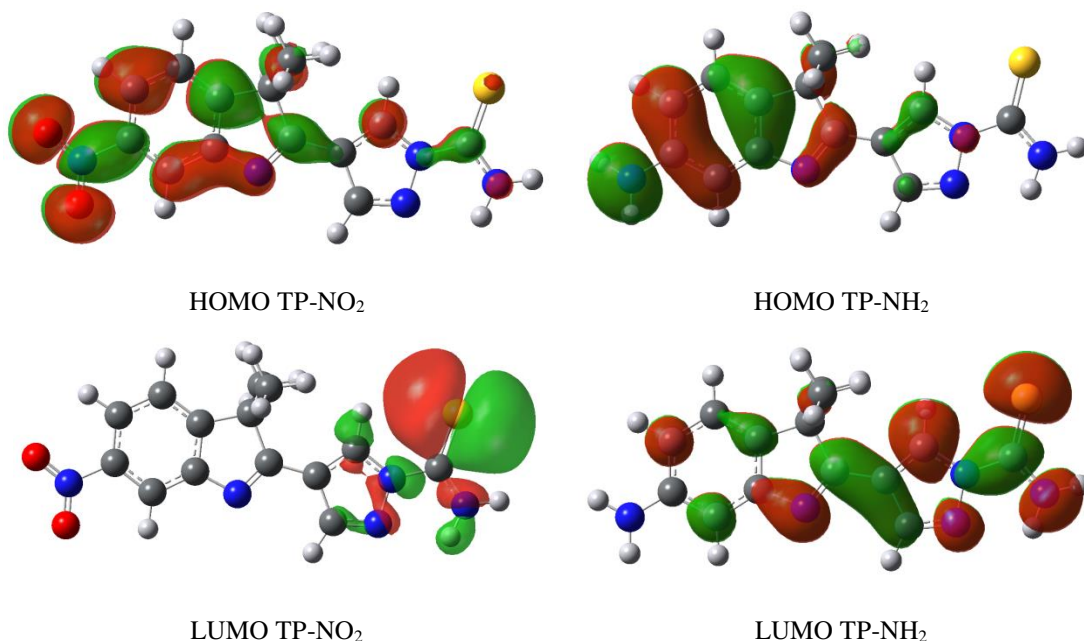
Perpindahan elektron antar molekul dapat dipelajari dengan menunjukkan kondisi orbital molekul. Interaksi antara orbital HOMO (*highest occupied molecular orbital*) dan orbital LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) adalah penyebab perpindahan elektron antar molekul [28]. Perpindahan elektron ini dapat diukur menggunakan nilai energi dari orbital. Energi HOMO (E_{HOMO}) menunjukkan sifat molekul untuk mendonasikan elektron yang dimilikinya sedangkan energi LUMO (E_{LUMO}) menunjukkan sifat molekul untuk menerima elektron. Semakin besar E_{HOMO} atau semakin kecil E_{LUMO} maka semakin kuat suatu molekul organik untuk melekat pada kation logam sehingga molekul organik tersebut akan memiliki efisiensi anti korosi yang tinggi.

Tabel 1. Parameter kimia kuantum untuk senyawa thiaamida-pirazolindol (TP) dan turunannya dihitung menggunakan teori fungsional kerapatan pada tingkatan teori B3LYP/6-31G(d).

Senyawa	EHOMO (eV)	ELUMO (eV)	Potensial Ionisasi (I)	Afinitas Elektron (A)	Elektronegativitas (χ)
TP	-5.932	-1.8667	5.9320	1.8667	3.8993
TP-CH ₃	-5.8613	-1.8367	5.8613	1.8367	3.8504
TP-OH	-5.7688	-1.8503	5.7688	1.8612	3.8150
TP-COOH	-6.1905	-2.0082	6.1905	2.0082	4.0980
TP-CHO	-6.2858	-2.0680	6.2858	2.0680	4.1769
TP-NH ₂	-5.4123	-1.8694	5.4126	1.8694	3.6408
TP-CHCH ₂	-5.8395	-1.8857	5.8395	1.8857	3.8803
TP-SH	-5.8096	-1.9428	5.8096	1.9428	3.8749
TP-F	-6.0654	-1.9809	6.0654	1.9809	4.0245
TP-NO ₂	-6.4518	-2.3918	6.4518	2.3918	4.4218

Tabel 1 menunjukkan parameter kimia kuantum untuk senyawa thiaamida-pirazolindol (TP) dan turunannya dihitung menggunakan teori fungsional kerapatan pada tingkatan B3LYP/6-31G(d). Secara umum, pada tabel 1 dapat dilihat bahwa peningkatan nilai EHOMO senyawa thiaamida-pirazolindol (TP) dan turunannya memiliki urutan: NO₂ < CHO < COOH < F < CHCH₂ < OH < CH₃ < NH₂. Nilai EHOMO senyawa TP-NH₂ adalah -5.4123 paling tinggi diantara substituen lain sedangkan nilai EHOMO untuk senyawa TP-NO₂ adalah -6.4518 urutan paling rendah. Berdasarkan data ini dapat diprediksi bahwa senyawa TP-NH₂

akan memiliki efisiensi anti korosi (IE%) lebih tinggi dibandingkan senyawa lain seperti TP-F dan TP-NO₂. Distribusi elektron pada orbital molekul pada senyawa anti korosi turunan thiaamida-pirazolindol (TP) diwakilkan oleh TP-NH₂ dan TP-NO₂ ditunjukkan pada Gambar 1. Dari gambar 1 tampak perbedaan distribusi elektron pada kedua senyawa dimana gugus pendonor elektron -NH₂ mendorong elektron lebih dekat ke gugus belerang dan NH₂ sehingga diprediksi meningkatkan kemampuan inhibitor terikat pada logam.



Gambar 1. Molekul orbital (HOMO dan LUMO) senyawa TP-NH₂ dan TP-NO₂ dihitung menggunakan teori fungsional kerapatan B3LYP/6-31G(d)

Potensial ionisasi (I) dapat digunakan untuk mengukur reaktivitas atom atau molekul. Nilai potensial ionisasi tinggi menunjukkan molekul memiliki reaktivitas yang tinggi sedangkan nilai potensial ionisasi rendah menunjukkan molekul memiliki reaktivitas yang rendah [29]. Tabel 1 juga menunjukkan nilai pola kenaikan potensial ionisasi yang mengikuti pola kenaikan EHOMO. Nilai potensial ionisasi senyawa TP-NH₂ adalah 5.4126 dan lebih rendah dibandingkan nilai potensial ionisasi untuk senyawa TP-NO₂, 6.4518 eV. Berdasarkan data ini kembali dapat diprediksi bahwa senyawa TP-NH₂ akan memiliki efisiensi anti korosi (IE%) lebih tinggi dibandingkan senyawa TP-F dan P-NO₂.

Tabel 2. Efisiensi anti korosi (IE%) untuk senyawa thiaamida-pirazolindol (TP) dan turunannya dihitung menggunakan teori fungsional kerapatan pada tingkatan B3LYP/6-31G(d).

Senyawa	I_{add} %	IE_{add} %	Efisiensi anti korosi %	
			Teoritis	Eksperimen
TP	0	0	90.80	90.8
TP-CH ₃	1.1924	1.0827	91.88	-
TP-OH	2.7426	2.4902	93.29	-
TP-COOH	-4.3386	-3.9395	86.86	-
TP-CHO	-5.9484	-5.4011	85.39	-
TP-NH ₂	8.7713	7.9643	98.76	-
TP-CHCH ₂	1.5593	1.4158	92.21	-
TP-SH	2.0776	1.8864	92.68	-
TP-F	-2.2702	-2.0613	88.73	-
TP-NO ₂	-8.7736	-7.9664	82.83	-

Tabel 2 menunjukan hasil perhitungan teoritis efisiensi anti korosi senyawa thiaamida-pirazolindol (TP) dan turunannya dihitung menggunakan teori fungsional kerapatan pada tingkatan B3LYP/6-31G(d). Hasil perhitungan menunjukkan bahwa penambahan gugus substituen nitro (NO₂) dan fluor (F) pada senyawa thiaamida-pirazolindol (TP) menyebabkan penurunan efisiensi anti korosi. Sebaliknya, penambahan gugus substituen amina (NH₂) pada senyawa thiaamida-pirazolindol (TP), secara umum, menyebabkan peningkatan efisiensi anti korosi. Sesuai prediksi pola EHOMO, potensial ionisasi dan elektronegativitas maka senyawa TP-NH₂ memiliki efisiensi anti korosi paling tinggi dibandingkan senyawa lain sebesar 98,76 %. Terjadi peningkatan yang signifikan jika dibandingkan dengan efisiensi anti korosi senyawa TP sebesar 90,80 %.

Nilai elektronegativitas kecil menyebabkan molekul mudah mencapai kesetimbangan elektron sehingga molekul menjadi lebih reaktif. Nilai elektronegativitas besar menunjukkan sebaliknya [30]. Tabel 1 juga menunjukkan urutan kenaikan nilai elektronegativitas TP-NH₂ < TP-F < TP-NO₂. Nilai elektronegativitas senyawa TP-NH₂ adalah 3.6408 eV dan lebih rendah dibandingkan nilai elektronegativitas untuk senyawa TP-NO₂ adalah 4.4218 eV. Berdasarkan data elektronegativitas ini kembali dapat diprediksi bahwa senyawa TP-NH₂ akan memiliki efisiensi anti korosi (IE%) lebih tinggi dibandingkan senyawa TP-F dan TP-NO₂.

KESIMPULAN

Kajian teoritis kimia kuantum telah dilakukan terhadap turunan thiaamida-pirazolindol sebagai senyawa anti korosi berdasarkan teori fungsional kerapatan pada tingkatan teori B3LYP/6-31G(d). Hasil perhitungan teoritis menunjukkan bahwa efisiensi anti korosi (IE%) memiliki korelasi yang baik dengan parameter kuantum seperti energi orbital (EHOMO dan ELUMO), potensial ionisasi (I), afinitas elektron (A) dan elektronegativitas (χ). Terjadi peningkatan IE% setelah dilakukan penambahan gugus substituen NH₂ dan senyawa TP-NH₂ memiliki efisiensi anti korosi paling tinggi dibandingkan senyawa lain sebesar 98.78 %. Data ini ditunjang oleh parameter kuantum. Pendekatan kimia kuantum ini dapat membantu penelitian eksperimental dalam hal desain dan sintesis senyawa anti korosi yang lebih efisien.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. Uhlig, H. H., Revie R. W., Corrosion and Corrosion Control. 3rd edition. New York: John Wiley & Sons; 1985:1.
- [2]. Sastri, V. S., Corrosion Inhibitors: principles and applications. New York: John Wiley & Sons Ltd; 1998:25–237.
- [3]. Ahamad, I., Prasad, R., Quraishi M. A., 2010, Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media. *Corr Sci*, 52:1472–1481.
- [4]. Yadav, D. K., Maiti, B., Quraishi, M. A., 2010, Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corr Sci*, 52:3586–3598.
- [5]. Edrah., S., Hasan, S. K., 2010, Studies on thiourea derivatives as corrosion inhibitor for aluminum in sodium hydroxide Solution. *J Appl Sci Res*, 6(8):1045–1049.
- [6]. Sherif., E. M., Park S-M., 2006, Effects of 1,4-naphthoquinone on aluminum corrosion in 0.50 M sodium chloride solutions. *Electrochim Acta*, 51(7):1313–1321.
- [7]. Sherif, E. M., Park, S-M., 2005, Inhibition of copper corrosion in 3.0% NaCl solution by N-phenyl-1,4-phenylenediamine. *J. Electrochem Soc*, 152(10):B428–B433.
- [8]. Udhayakala, P., Rajendiran, T. V., Gunasekaran, S., 2012. Theoretical approach to the corrosion inhibition efficiency of some pyrimidine derivatives using DFT method. *J. Comp. Methods Mol. Design*, 2(1), 1-15.
- [9]. Noor, E. A., 2005 The inhibition of mild steel corrosion in phosphoric acid solutions by some N-heterocyclic compounds in the salt form. *Corr Sci*, 47:33–55.
- [10]. Avci, G., 2008, Inhibitor effect of N, N0-methylenediacylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl. *Mater Chem Phys*, 112:234–238.
- [11]. Khaledi, H., Ali, H. M., Thomas, N. F., Ng, S. W., 2011, Reactions of 2-(Diformylmethylidene)-3,3-dimethylindole with Hydrazides: synthesis of new pyrazolyindolenine derivatives-the unprecedented one-pot pyrazole–thiadiazole doubleannulations. *J Heterocycl Chem*, 48:663–670.
- [12]. Li, W. H., He, Q., Pei, C. L., Hou, B. R., 2008, Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium. *J Appl Electrochem*, 38:289–295.
- [13]. Bouklah, M., Hammouti, B., Lagrenee, M., Bentiss, F., 2006, Thermodynamic properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium. *Corr Sci*, 48:2831–2842
- [14]. Qin, T. T., Li, J., Luo, H. Q., Li, M., Li, N. B., 2011, Corrosion inhibition of copper by 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole monolayer in acidic solution. *Corr Sci*, 53:1072–1078.
- [15]. Ebadi, M., Basirun, W. J., Khaledi, H., Ali, H. M., 2012, Corrosion inhibition properties of pyrazolyindolenine compounds on copper surface in acidic media. *Chemistry Central Journal*, 6:163
- [16]. Obot, I. B., 2004, Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazole as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media. *J. Electroanal. Chem*, 566:111–121
- [17]. Obot, I. B., Obi-Egbedi, N. O., 2010, Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors. *Corr Sci*, 52:657–660.
- [18]. Sayo's, R., Gonza'lez, M., Costa, J. M., 1986, On the use of quantum chemical methods as an additional tool in studying corrosion inhibitor substances. *Corr Sci*, 26(11):927–934.
- [19]. Li, S. L., Wang, Y. G., Chen, S. H., Yu, R., Lei, S. B., Ma, H. Y., Liu, D. X., 1999, Some aspects of quantum chemical calculations for the study of Schiff base corrosion inhibitors on copper in NaCl solutions. *Corr Sci*, 41:1769–1782
- [20]. Liu, P., Fang, X., Tang, Y., Sun, C., & Yao, C., 2011. Electrochemical and Quantum Chemical Studies of 5-Substituted

- Tetrazoles as Corrosion Inhibitors for Copper in Aerated 0.5 M H₂SO₄ Solution. *Materials Sciences and Applications*, 2(09), 1268.
- [21]. Khaled, K. F., & Al-Qahtani, M. M., 2009, The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies. *Materials Chemistry and Physics*, 113(1), 150-158.
- [22]. Kabanda, M. M., Obot, I. B., Ebenso, E. E., 2013, Computational Study of Some Amino Acid Derivatives as Potential Corrosion Inhibitors for Different Metal Surfaces and in Different Media, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 10839 – 10850
- [23]. Obayes, H. R., Alwan, G. H., Hameed, A., Alobaidy, M. J., Al-Amiery, A. A., Kadhum, A. A., and Mohamad, A. B., 2014, Quantum chemical assessment of benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors, *Chemistry Central Journal*, 8:21
- [24]. Hamdiani, S. dan Hadisaputra, S., 2014, Pemodelan molekul berdasarkan metode *ab initio* senyawa turunan fenil pirazolindol, *Jurnal Penelitian*, 18, 2, 82-88
- [25]. Hadisaputra, S., Hamdiani, S., Junaidi, E., 2015, Theoretical study on the corrosion inhibition properties of 2-isopropyl-5-methylphenol. *Alchemy*, 11, 2
- [26]. Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [27]. Koopmans, T., 1934. "Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms". *Physica* 1 (1–6): 104–113
- [28]. Musa, A. Y., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Rahoma, A. A. B., & Mesmari, H. 2010. Electrochemical and quantum chemical calculations on 4, 4-dimethyloxazolidine-2-thione as inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid. *J. Mol. Structure*, 969(1), 233-237.
- [29]. Rajak. S. K., Islam, N., and Ghosh, D. C., 2011, Modeling of the Chemico-Physical Process of Protonation of Molecules Entailing Some Quantum Chemical Descriptors, *J. Quantum information Science*, 1, 87
- [30]. Geerlings, P., & De Proft, F., 2002. Chemical reactivity as described by quantum chemical methods. *Int. J. Mol. Sci.*, 3(4), 276-309.