

بررسی خاصیت بازدارنگی برخی از ایمیدازول‌ها به روی فلز مس به روش نظری و مقایسه آن با نتایج تجربی

محمدحسین قربانی^{۱*}، حمیده کلهر^۲، آرش قورچیان^۳

۱- استادیار، دانشکده علوم پایه، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- دکتری تخصصی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۳- کارشناس ارشد، دانشکده علوم پایه، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

*mh_ghorbani@azad.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۹۲/۱۲/۰۵، تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۷/۱۴)

چکیده

در این تحقیق، شاخص‌های بازدارندگی خوردگی برای ترکیبات ۴-متیل ۱-فنیل ایمیدازول (PMI)، ۴-متیل ۱-اورتو-تولیل-ایمیدازول (O-TMI) و ۴-متیل ۱-پارا-تولیل-ایمیدازول (P-TMI) روی فلز مس، در محیط خنثی و پروتونه توسط شیمی محاسباتی بررسی گردید. از روش نظریه‌ی تابع چگال (DFT) و نظریه اختلال مولر-پلست (MP2) به همراه سری‌های پایه‌ی استاندارد $6-31++G^*$ استفاده گردید. ویژگی‌هایی مانند: گاف انرژی (ΔE)، ممان دو قطبی (μ)، الکترونگاتیوی (χ)، سختی (η) و کسری الکترون‌های منتقل شده از مولکول بازدارنده به اتم فلزی (ΔN)، در دو حالت خنثی و پروتونه و در دو فاز محاسبه شده است. مولکول P-TMI مؤثرترین بازدارنده برای محافظت از خوردگی مس می‌باشد. در انتها همبستگی مناسبی بین مقادیر ΔN و نتایج به دست آمده از روش تجربی به دست آمد.

واژه‌های کلیدی:

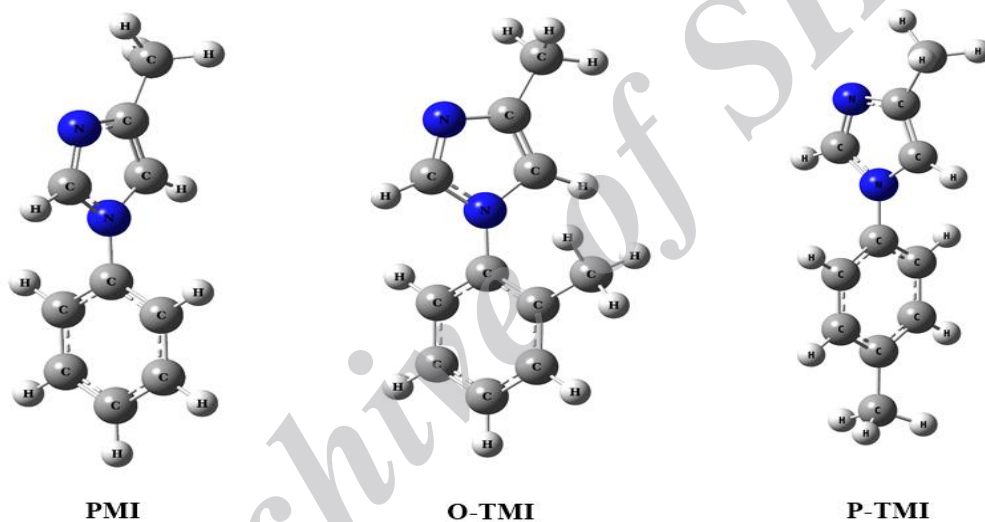
بازدارنده‌ی خوردگی، ایمیدازول، مطالعات نظری، فلز مس، تابع چگال، اختلال مولر-پلست.

۱- مقدمه

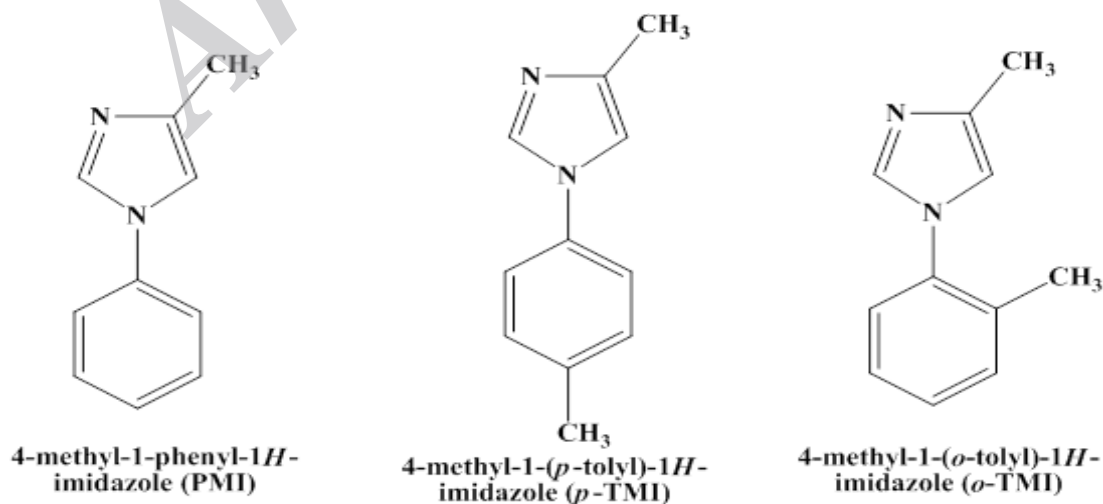
دهه گذشته به علت اثرات بسیار مؤثر به دفعات مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند. هترو اتم‌ها مرکز فعال مولکول‌های بازدارنده هستند که زوج الکترون‌های خود را به اوربیتال‌های خالی فلز می‌دهند و یک پیوند بین مولکول بازدارنده و سطح فلزی تحت یک فرآیند خودآرایی (Self-Assembly Process) تشکیل می‌شود. در حقیقت مولکول‌های بزرگ آلی توسط هترو اتم‌های خود، روی سطح فلز یک لایه فیلم مانند ایجاد می‌کند که دسترسی محیط خوردنده به فلز را سخت کرده و در فرآیند

خوردگی یک نوع فرآیند تخریبی اکسیداسیون-احیا می‌باشد که غالباً روی فلزات به وجود می‌آید. یک فرآیند الکتروشیمیایی که سطوح فلزی با محیط خوردنده باعث از بین رفتن ویژگی‌های مطلوب فلز می‌گردد. یکی از مؤثرترین روش‌های مقابله با این آفت بزرگ صنعتی، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی است. بازدارنده‌های خوردگی مواد شیمیایی هستند، که به مقدار اندک به محیط خوردنده افزوده می‌شوند و سبب کاهش مؤثر یا توقف نسبی خوردگی می‌گردند [۱-۲]. بازدارنده‌های آلی در مدت سه

نام‌های: ۴-متیل ۱-فنیل ایمیدازول (PMI)، ۴-متیل ۱-(اورتو-تولیل)-ایمیدازول (O-TMI) و ۱-متیل ۱-(پارا-تولیل)-ایمیدازول (P-TMI) انجام شده است [۱۷]. هدف از این تحقیق بررسی نظری رفتار بازدارندگی این سه ترکیب بازدارنده بر روی فلز مس در دو حالت خشی و پروتونه شده، در فازهای گازی و حلال آب می‌باشد. ساختار این سه بازدارنده در شکل ۱ آورده شده است. این ترکیبات دارای دو هترو اتم نیتروژن و الکترون‌های نامستقر π (در حلقه بنزنی) به عنوان دهنده هستند و همچنین گروه‌های متیل نیز به دهنندگی کل مولکول کمک می‌کنند.



شکل (۱): ساختار شیمیایی بازدارنده‌های مورد مطالعه



شکل (۲): ساختارهای هندسی بهینه شده هر سه بازدارنده در فاز گازی و با روش محاسباتی $B3LYP/6-31++G^*$

خوردگی خلل ایجاد می‌شود [۵-۱]. یکی از مهمترین روش‌ها برای محافظت از فلزات در برابر خوردگی استفاده از بازدارنده‌های آلی می‌باشد [۶-۹]. در میان ترکیبات آلی مختلف ایمیدازول‌ها به طور گسترده برای محافظت از فلز مس به کار می‌روند [۱۰-۱۴]. همچنین گزارش شده است که نوع استخلاف روی اثر بازدارندگی ایمیدازول‌ها بسیار مؤثر است [۱۵-۱۶]. در همین اواخر مطالعه‌های دقیق‌تری با روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (Electrochemical Impedance Spectroscopy) بر روی بازدارندگی سه مشتق از ایمیدازول‌ها با

۲- محاسبات کوانتومی

به تازگی نظریه‌ی تابع چگال (DFT) برای بررسی مکانیزم‌های بازدارنده - سطح و ساختار بازدارنده‌های خوردگی در مطالعات خوردگی به کار رفته است [۱۸-۲۰]. نظریه‌ی DFT برای محاسبه‌ی پارامترهایی همچون الکترونگاتیوی، سختی و نرمی، دیدگاه‌های مؤثر و قابل اعتمادی را تأمین می‌کند.

تمام محاسبات در این تحقیق توسط مجموعه‌ی نرم‌افزاری GAUSSIAN09W انجام شده است [۲۱]. بهینه‌سازی ساختار هندسی برای تمام ترکیب‌ها در فاز گازی و فاز حلال (آب) در سطوح محاسباتی B3LYP و MP2 و همچنین سری‌های پایه‌ی استاندارد 6-31++G* انجام شده است [۲۲]. محاسبات مربوط به فاز حلال با کمک مدل پیوستار قطبیده، محاسبات Polarizable Continuum Model (PCM) [۲۲-۲۶] انجام شده است. در مدل PCM، مولکول مورد نظر داخل یک حفره با شعاع ثابت قرار می‌گیرد و از محیط بیرون یک ثابت دی‌الکتریک به اندازه ثابت دی‌الکتریک حلال مورد نظر به حفره و به تبع آن، به مولکول مورد مطالعه اعمال می‌گردد که با تقریب خوبی می‌توان اثر حلال روی مولکول را بررسی کرد. پس از به دست آوردن پایدارترین ساختار هندسی این ترکیبات، برای بررسی رفتار بازدارندگی، شاخص‌هایی نظیر گاف انرژی (ΔE)، ممان دو قطبی (μ)، الکترونگاتیوی (χ)، سختی (η) و همچنین کسری از الکترون‌ها که از مولکول بازدارنده به اتم فلزی منتقل می‌شوند (ΔN)، محاسبه شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- محاسبات الکتروشیمیایی

از آن جایی که بازدارنده‌ی مورد نظر به روی سطح مس به صورت فیزیکی جذب شده است، برای بررسی اثر ساختار ایمیدازول‌ها بر میزان بازدارندگی از خوردگی می‌توان به نتایج شیمی کوانتومی مراجعه نمود. این محاسبات با فرض عدم تغییر قابل توجه در ساختار مولکول در طی فرآیند جذب فیزیکی انجام شده است.

ساختار هندسی بهینه شده توسط روش B3LYP/6-31++G* برای سه ترکیب بازدارنده در شکل ۲ آمده است. تمام نتایج به دست آمده برای فاز گازی و فاز حلال در حالت مولکول خنثی در جدول ۱ و در حالت مولکولی پروتونه شده در جدول ۲ آورده شده است. مقادیر انرژی‌های HOMO و LUMO محاسباتی برای سایر شاخص‌ها می‌باشد. نظریه کلاسیک اسید و باز سخت و نرم (HSAB) بیان می‌دارد که مولکول‌های سخت دارای گاف انرژی زیاد در بین سطوح انرژی HOMO و LUMO و مولکول‌های نرم دارای گاف انرژی کم هستند. از طرفی فلزات به عنوان اسیدهای نرم (پذیرنده‌ی الکترون) شناخته می‌شوند و مولکول بازدارنده به عنوان یک باز نرم (دهنده‌ی الکترون) روی سطح فلز مس جذب فیزیکی می‌گردد. مقدار منفی پتانسیل شیمیایی به عنوان الکترونگاتیوی مطرح می‌گردد [۲۷]:

$$\chi = -\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) \quad (1)$$

همچنین بر اساس مطالعات انجام گرفته [۲۸]، مشتق دوم انرژی نسبت به تعداد الکترون‌ها را متناسب با مقدار سختی کل معرفی کردند:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) \quad (2)$$

و نیز میزان نرمی هم بر اساس تعریف‌های کلاسیک کوانتومی به صورت زیر با مقادیر سختی در ارتباط است:

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (3)$$

در صورت وجود وابستگی درجه دوم انرژی سیستم به تعداد الکترون‌ها و در غیاب پدیده‌ی همپوشانی اوربیتال‌های ظرفیتی، می‌توان الکترونگاتیوی و سختی کل را بر اساس انرژی یونیزاسیون (I) و انرژی الکتروخواهی (A) تعریف کرد:

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

جریان پیدا می‌کنند. با توجه به نزدیکی الکترونگاتیوی‌های اتمی آهن و مس، می‌توان در رابطه‌ی شاخص ΔN ، مقدار الکترونگاتیوی سطح مس را با تقریب مناسب برابر با مقدار الکترونگاتیوی سطح آهن در نظر گرفت ($\chi_{Cu} = 4.48 \text{ eV.mol}^{-1}$)^[۳۰]. همچنین مقدار سختی برای سطح مس هم $\eta_{Cu} = 0$ تعیین می‌شود [۳۱]. برای محاسبه شاخص ΔN از رابطه‌ی زیر بهره گرفته شد:

$$\Delta N = \frac{(\chi_{Cu} - \chi_{inh})}{2(\eta_{Cu} + \eta_{inh})} \quad (۸)$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (۵)$$

مقادیر I و A براساس شاخص‌های بنیادی انرژی HOMO و LUMO به دست می‌آیند [۲۹]:

$$I = -E_{HOMO} \quad (۶)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (۷)$$

بر اساس تقریب‌های مذکور، کسری از الکترون‌های منتقل شده از مولکول بازدارنده به اتم فلزی (ΔN)، محاسبه می‌گردد. مکانیزم پیشنهادی به این صورت است که الکترون‌ها از هترو اتم‌های مولکول بازدارنده به سمت اوربیتال‌های خالی فلز

جدول (۱): خلاصه تمام محاسبات کوانتومی در حالت خنثی

Method	Inhibitor	Phase	μ (debye)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	χ	η	ΔN
B3LYP/6-31++G*	PMI	G	4.088	-6.079	-0.966	5.113	3.523	2.556	0.1873
		A	5.399	-6.287	-0.823	5.464	3.555	2.732	0.1693
	o-TMI	G	3.733	-6.142	-0.872	5.270	3.507	2.635	0.1846
		A	5.052	-6.333	-0.801	5.532	3.567	2.766	0.1651
	p-TMI	G	4.594	-6.025	-0.863	5.162	3.444	2.581	0.2007
		A	5.996	-6.370	-0.730	7.100	3.550	2.820	0.1649
MP2/6-31++G*	PMI	G	3.869	-8.334	0.972	9.306	3.681	4.653	0.0858
		A	5.095	-8.522	1.143	9.665	3.689	4.832	0.0818
	o-TMI	G	3.869	-8.338	0.984	9.322	3.677	4.661	0.0862
		A	5.125	-8.554	1.122	9.677	3.716	4.838	0.0789
	p-TMI	G	4.360	-8.249	0.979	9.228	3.635	4.614	0.0916
		A	5.669	-8.445	1.132	9.577	3.657	4.789	0.0860

مقدار شاخص ΔN کمی افت می‌کند، که این نتیجه را می‌توان به دهندگی الکترون از بازدارنده به مولکول حلال شبیه سازی شده در مدل PCM نسبت داد. در این جدول بازدارنده‌ای که دارای ممان دوقطبی بزرگتری هست، مقدار شاخص ΔN بزرگتری هم دارد که این نتیجه گیری با هندسه‌ی مولکول در توافق کامل است.

مطلب قابل تأمل در نتایج موجود در جدول ۲، مقادیر منفی ΔN برای تمام حالت‌های پروتونه گازی است که نشانگر خطا در

مقادیر الکترونگاتیوی و سختی سطح فلزی مس از روی محاسبات کوانتومی و معادلات (۴) و (۵) به دست می‌آیند. با توجه به جداول ۱ و ۲، مقادیر ΔN به طور اکید تابع روش محاسباتی است. اصطلاح ΔN به معنای توانایی اهدای الکترون از بازدارنده به فلز است و به هیچ عنوان به معنای تعداد الکترون‌هایی که بازدارنده را ترک می‌کنند، نیست. طبق جدول ۱، مقادیر ΔN همواره در روش B3LYP/6-31++G* بزرگتر از روش MP2/6-31++G* بوده است. همچنین در حالت حلال

محاسبات MP2 و B3LYP است. به طور کلی حالت پروتونه گازی را معیار مناسبی برای قضاوت در مورد میزان بازدارندگی نمی‌باشد. در فاز حلال در حالت پروتونه (جدول ۲) سایر نتایج

جدول (۲): خلاصه تمام محاسبات کوانتومی در حالت پروتونه

Method	Inhibitor	Phase	μ (debye)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	χ	η	ΔN
B3LYP/6-31++G*	PMI	G	5.324	-10.70	-5.097	5.606	7.900	2.803	-0.6100
		A	6.903	-7.527	-1.279	6.248	4.403	3.124	0.0123
	o-TMI	G	5.797	-10.37	-5.119	5.248	7.743	2.624	-0.6217
		A	7.547	-7.310	-1.352	5.958	4.331	2.979	0.0250
	p-TMI	G	6.536	-10.28	-5.166	5.110	7.721	2.555	-0.6343
		A	8.458	-7.175	-1.573	5.603	4.374	2.801	0.0189
MP2/6-31++G*	PMI	G	5.500	-12.82	-2.103	10.719	7.463	5.360	-0.2782
		A	7.158	-9.607	1.038	10.645	4.284	5.323	0.0184
	o-TMI	G	5.927	-12.46	-2.082	10.374	7.269	5.187	-0.2689
		A	7.669	-9.441	1.031	10.472	4.205	5.236	0.0263
	p-TMI	G	6.843	-12.43	-2.062	10.372	7.248	5.186	-0.2668
		A	8.678	-9.347	1.035	10.382	4.156	5.191	0.0312

شاخص ΔN در جدول ۳ آمده است. چون مطالعات تجربی در فاز حلال و بعد از پروتونه شدن رخ داده بود پس در جدول ۳ فقط مقادیر شاخص ΔN محاسبه شده در این حالت قرار گرفت. همان طور که ملاحظه می‌شود، در هر دو روش محاسباتی MP2 و B3LYP، بین روش نظری و تجربی توافق بسیار خوبی برقرار است و با کمک روش محاسباتی می‌توان داده‌های به دست آمده از روش امیدانس را پیش‌گویی کرد. برای روش محاسباتی MP2/6-31++G تطابق بسیار مناسب‌تری بین مقادیر شاخص ΔN و $\log R_f$ مشاهده می‌گردد. همچنین در شکل‌های (۳) و (۴) رابطه‌ی میان شاخص ΔN و $\log R_f$ برای تمام حالت‌های پروتونه و خنثی به ترتیب در فاز گازی و حلال نشان داده شده است. هر دو روش نظری بازدارنده P-TMI را بهترین بازدارنده معرفی می‌کنند.

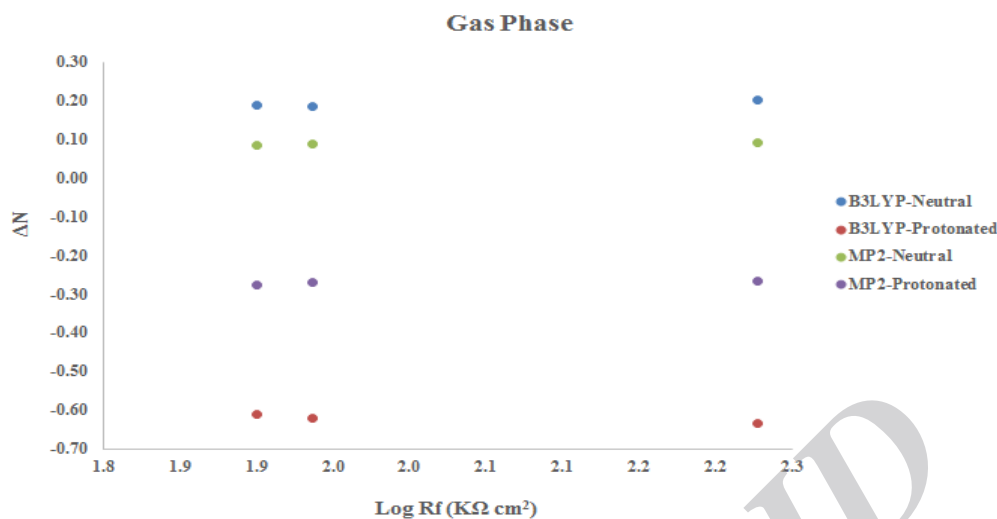
محاسبات در حالت خنثی می‌تواند یک معیار از لحظات اولیه برهم‌کنش بازدارنده - فلز باشد و از آن جایی که محیط خورنده یک اسید قوی است، پس از مدتی بسیار کوتاه، مولکول بازدارنده پروتونه خواهد شد به همین منظور برای انجام محاسباتی منطقی‌تر، حالت پروتونه هم در نظر گرفته شد. به طور کلی هر چقدر میزان ΔN بزرگتر باشد، توانایی بازدارندگی از خوردگی هم بیشتر می‌شود.

۳-۲- مقایسه نتایج محاسبات و داده‌های تجربی

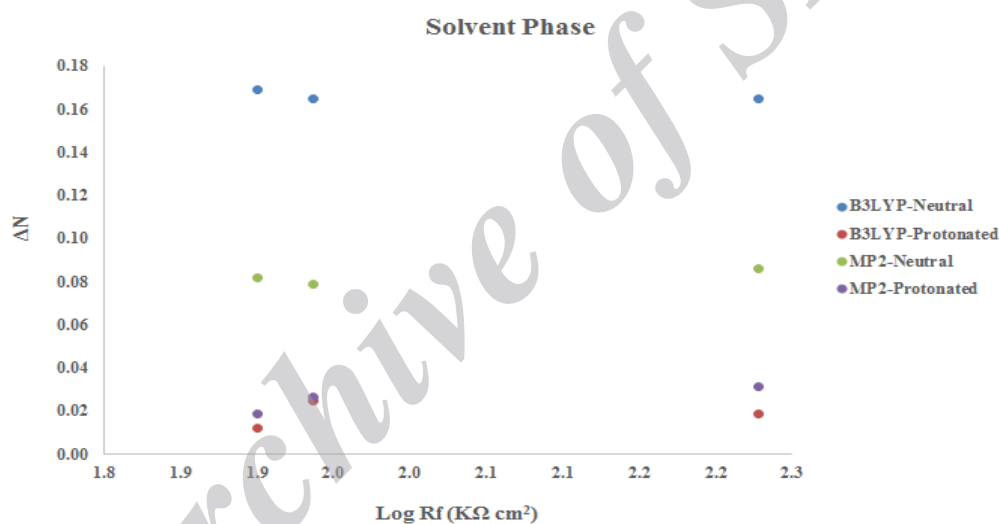
با توجه به نتایج تجربی به دست آمده توسط Otmacic و همکارانش، مطالعات امیدانس الکتروشیمیایی، مقادیر R_f که نمادی از میزان بازدارندگی در محیط خورنده‌ی کلرید سدیم برای ترکیبات PMI، O-TMI و P-TMI به همراه مقادیر

جدول (۳): مقایسه مقادیر شاخص ΔN و مقادیر $\log R_f$ برای حالت پروتونه‌ی حلال.

Inhibitor	Log Rf (K Ω cm ²)	ΔN	
		B3LYP/6-31++G*	MP2/6-31++G*
PMI	1.9004	0.0123	0.0184
O-TMI	1.9365	0.0250	0.0263
P-TMI	2.2279	0.0189	0.0312



شکل (۳): همبستگی بین مقادیر شاخص ΔN در فاز گازی و Log Rf



شکل (۴): همبستگی بین مقادیر شاخص ΔN در فاز حلال و Log Rf

بازدارنده معرفی می‌کند. در مجموع نتایج به دست آمده از محاسبات حلال پروتونه، داده‌های تجربی به دست آمده از اسپکتروسکوپی امیدانس الکتروشیمیایی را توجیه می‌کند.

۵- تشکر و قدردانی

هزینه‌های این پژوهش با کمک مالی معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب تأمین شده است.

۶- مراجع

[1] W. Li, Q. He, C. Pei, & B. Hou, "Experimental

۴- نتیجه گیری

با استفاده از شیمی محاسباتی، شاخص‌های گاف انرژی (ΔE)، ممان دو قطبی (μ)، الکترون‌گاتیوی (χ)، سختی (η) و کسری الکترون‌های منتقل شده از مولکول بازدارنده به اتم فلزی (ΔN)، برای ترکیبات PMI، O-TMI و P-TMI در دو حالت خنثی و پروتونه و در دو فاز محاسبه شده است. سطح محاسباتی MP2 مقادیر ΔN کمتری را نشان می‌دهد. مقادیر ΔN برای حالت پروتونه گازی منفی بود که غیر قابل قبول می‌باشد. همچنین مقادیر ΔN مولکول P-TMI را به عنوان بهترین

- [11] H. P. Wang, Q. Wu, C. M. Li & N. Gu, "Copper corrosion inhibition by polyaspartic acid and imidazole", *Materials and Corrosion*, Vol. 64, pp. 347–352, 2013.
- [12] M. M. Antonijevic & M. B. Petrovic, "Copper Corrosion Inhibitors". A review, Vol. 3, pp. 1-28, 2008.
- [13] E. Stupnišek-Lisac, A. Gazivod & M. Madžarac, "Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid", *Electrochimica Acta*, Vol. 47, pp. 4189–4194, 2002.
- [14] Z. Zhang, S. Chen, Y. Li, S. Li & L. Wang, "A study of the inhibition of iron corrosion by imidazole and its derivatives self-assembled films", *Corrosion Science*, Vol. 51, pp. 291–300, 2009.
- [15] H. Otmacic, J. Telegdi, K. Papp & E. Stupnisek-Lisac, "Protective properties of an inhibitor layer formed on copper in neutral chloride solution", *J. Appl. Electrochem.* Vol. 34, pp. 545-550, 2004.
- [16] H. Otmacic & E. Stupnisek-Lisac, "Copper corrosion inhibitors in near neutral", media, *Electrochim. Acta*, Vol. 48, pp. 985-991, 2003.
- [17] H. Otmacic, E. Stupnisek-Lisac & H. Takenouti, "Electrochemical quartz crystal microbalance and electrochemical impedance spectroscopy study of copper corrosion inhibition by imidazoles", *Corrosion Science* Vol. 51 pp. 2342–2348, 2009
- [18] N. López & F. Illas, "Ab initio modeling of the metal-support interface: the interaction of Ni, Pd, and Pt on MgO (100)", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 102, pp. 1430-1436 1998.
- [19] T. Arslan, F. Kandemirli, E. E. Ebenso & I. Love H. Alemu, "Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium". *Corrosion Science*, Vol. 51, pp. 35-47, 2009.
- [20] Kokalj, S. Peljhan, M. Finsgar & I. Milosev, "What Determines the Inhibition Effectiveness of ATA, BTAH, and BTAOH Corrosion Inhibitors on Copper?" *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, pp. 16657-16668, 2010.
- [21] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. and theoretical investigation of the adsorption behavior of new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acid media," *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 6386–6394, 2007.
- [2] R. M. Issa, M. K. Awad & F. M. Atlam, "Quantum chemical studies on the inhibition of corrosion of copper surface by substituted uracils", *Appl. Surf. Sci.* Vol. 255, pp. 2433–2441, 2008.
- [3] P. C. Okafor & Y. Zheng, "Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H₂SO₄ solutions," *Corrosion Science*, Vol. 51, pp. 850–859, 2009.
- [4] K. F. Khaled, "Experimental and atomistic simulation studies of corrosion inhibition of copper by a new benzotriazole derivative in acid medium", Vol. 54, pp. 4345–4352, 2009.
- [5] E. Ebenso, H. Alemu, S. A. Umoren & I. B. Obot, "Inhibition of Mild Steel Corrosion in Sulphuric Acid Using Alizarin Yellow GG Dye and Synergistic Iodide Additive "Int. J. Electrochem. Sci. Vol. 3, pp. 1325-1333, 2008.
- [6] D. Q. Zhang, Q. R. Cai, L. X. Gao & K. Y. Lee, "Effect of serine, threonine and glutamic acid on the corrosion of copper in aerated hydrochloric acid solution," *Corrosion Science*, Vol. 50, pp. 3615–3621, 2008.
- [7] S. Martinez, "Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms", Vol. 77, pp. 97–102, 2003.
- [8] B. Gómez, N. V. Likhanova, M. A. Domínguez-Aguilar, R. Martínez-Palou, A. Vela & J. L. Gázquez, "Quantum chemical study of the inhibitive properties of 2-pyridyl-azoles," *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, pp. 8928–8934, 2006.
- [9] J. Fang & J. Li, "Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides", *J. Mol. Struct. (Theochem)*, Vol. 593, pp. 179-185, 2002.
- [10] H. Otmacic, E. Stupnisek-Lisac & H. Takenouti, "The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper", *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 398-405, 2010.

- [28] R. G. Parr, R. G. Pearson & J. Am. Chem. Soc. "Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory" Vol. 105, pp. 7512-7516, 1983.
- [29] R. G. Pearson, "Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry", Inorganic Chemistry, Vol. 27, pp. 734-740, 1988.
- [30] R. G. Pearson, "Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry" Inorg. Chem, Vol. 27, pp. 734-740, 1988.
- [31] S. Martinez, "Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms", Mater. Chem. Phys, Vol. 77, pp. 97-102, 2002.
- [22] 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. Vol. 37, pp. 785-792, 1988.
- [23] J. P. Mendes, T. L. Silva, A. J. Palace Carvalho & J. P. Prates Ramalho, "DFT studies on thiophene acetylide Ru (II) complexes for nonlinear optics: Structure-function relationships and solvent effects" J. Mol. Struct. (Theochem.), Vol. 946, pp. 33-42, 2010.
- [24] M. Branca, V. Alezra, C. Kouklovsky & P. Archirel, "Accurate conformation analysis in solution: NMR and DFT/PCM study of the S - 3-(1-naphthoyl) - 4 - isopropyl - 2, 2 - dimethyloxazolidin - 5- one in CDCl₃" Tetrahedron. Vol. 64, pp. 1743-1752, 2008.
- [25] J Kongsted, K Aidas & KV. Mikkelsen, "On the accuracy of density functional theory to predict shifts in nuclear magnetic resonance shielding constants due to hydrogen bonding" Vol. 4, pp. 267-277, 2008.
- [26] B. Z. Chowdhry, T. J. Dines, S. Jabeen & R. Withnall, "Vibrational spectra of alpha-amino acids in the zwitterionic state in aqueous solution and the solid state: DFT calculations and the influence of hydrogen bonding." J. Phys. Chem. A. Vol. 112, pp. 10333-10347, 2008.
- [27] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy & W. E. Palke, "Electronegativity: the density functional viewpoint." J. Chem. Phys. Vol. 68, pp. 3801-3807, 1978.
- Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, J. A, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski & D. J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.