

Estudo de primeiros princípios de derivados da 2-metilimidazolina: modelo de inibidor de corrosão

*

Vitor de Oliveira Arantes¹
Lilian Weitzel Coelho Paes²

Resumo

Os problemas de corrosão são freqüentes nas mais variadas atividades como, por exemplo, na indústria química, petrolífera, naval, de construção civil e em obras de arte como monumentos históricos. Neste trabalho foram realizados cálculos computacionais, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (TFD) com os funcionais B3LYP, BPW91, B3PW91 e BP86 e com o conjunto de bases LANL2DZ para avaliação do substrato e 6-31G(d) para os átomos leves, visando obter parâmetros eletrônicos e estruturais com a finalidade de associar propriedades moleculares à estrutura geométrica dos compostos 2-metilimidazolina (MIMD) e N-metil-2-metilimidazolina (MMIMD). Neste trabalho foram analisados os parâmetros: energias do HOMO, que está relacionado com a facilidade de transferência eletrônica sendo que um acréscimo na energia deste orbital implica em aumento da eficiência de inibição, o momento de dipolo que quanto maior mais eficiente será o inibidor e a diferença HOMO-LUMO, pois quanto menor for esta diferença maior será seu potencial de inibição. Os cálculos computacionais permitiram estabelecer que o composto N-metil-2-metilimidazolina (MMIMD) se mostrou mais eficiente que o composto 2-metilimidazolina (MIMD).

Palavras-chave: Imidazolina, Inibidor de corrosão, Compostos orgânicos, Adsorção, TFD, Corrosão

Study of first principles of 2-methyl imidazoline derivatives: corrosion inhibitor model

Abstract

Corrosion problems are frequent in a wide variety of activities, such as in the chemical, petroleum, naval, civil construction, and art works as historical monuments. In this work computational calculations were performed using the Density Functional Theory (DFT) with the functional B3LYP, BPW91, B3PW91 and BP86 and with the set of bases LANL2DZ for evaluation of the substrate and 6-31G (d) for the light atoms, (MIMD) and N-methyl-2-methyl imidazoline (MMIMD) compounds. The aim of this study was to obtain molecular and structural parameters with the aim of associating molecular properties with the geometric structure of 2-methyl imidazoline (MIMD) and N-methyl-2-methyl imidazoline (MMIMD). In this work the parameters were analyzed: HOMO energies, which is related to the ease of electron transfer and an increase in the energy of this orbital implies an increase of the inhibition efficiency, the dipole moment that the greater the more efficient the inhibitor and the difference HOMO-LUMO, because the smaller this difference, the greater its potential for inhibition. Computational computations showed that N-methyl-2-methyl imidazoline compound (MMIMD) was more efficient than the 2-methyl imidazoline compound (MIMD)..

Keywords: Imidazoline, Corrosion inhibitor, Organic compounds, Adsorption, DFT, Corrosion.

¹ Engenheiro Metalúrgico, Pós Graduando, PPGEM, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda e Brasil.

² Química Inorgânica, Doutora, Professora Associada, Departamento de Ciências Exatas, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda e Brasil..

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo químico que acarreta vários problemas ambientais e econômicos[1]. A corrosão se tornou um problema de importância mundial pois afeta direta ou indiretamente diversas atividades do setor industrial gerando perda de valiosos recursos.

A corrosão metálica é um tema tecnológico atual, uma vez que as perdas econômicas das empresas e governos na reposição das peças metálica corroídas são bastante significativas. Frente a este problema é de fundamental importância o desenvolvimento de métodos cada vez mais eficazes de combate à corrosão, sendo essencial o conhecimento dos diferentes meios agressivos responsáveis pelas reações químicas e eletroquímicas que provocam a deterioração dos materiais. A maioria das técnicas utilizadas promove o isolamento do metal dos agentes corrosivos, diminuindo a possibilidade de haver corrosão. Estas técnicas são os revestimentos, a proteção anódica e catódica e os inibidores de corrosão[2]. O processo de inibição ocorre na maioria dos casos pela formação de uma película sobre a superfície metálica que isola o substrato do meio agressivo.

Dentre os inibidores de corrosão, têm se destacado o uso dos inibidores orgânicos[3-6] possuidores de insaturações e/ou grupamentos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre, cuja estrutura geralmente possui partes hidrofóbicas e hidrofílicas ionizáveis. Os inibidores orgânicos atuam formando um filme protetor na interface metal/meio corrosivo, cuja eficiência depende da qualidade do filme formado, o que torna de fundamental importância o conhecimento de propriedades físicas e químicas, como também, o mecanismo de ação dos inibidores e a natureza do meio e do metal a ser protegido. Deste modo, é possível relacionar eficiência do inibidor com parâmetros estruturais visando identificar e explicar quais são os responsáveis pela eficiência de um composto, tornando viável o desenho de estruturas com elevado potencial inibidor.

Os inibidores orgânicos, em geral, são classificados como inibidores de adsorção, pois tem como fator primordial a sua adsorção na superfície do material com o objetivo de protegê-lo da corrosão[7]. Estes inibidores normalmente promovem a formação de um quelato na superfície do metal, ocorrendo a transferência de elétrons de um composto orgânico inibidor para a superfície metálica (processo de adsorção química).

Muitas pesquisas têm apresentado aminas como eficientes inibidores de corrosão em metais, utilizando-se desde aminas primárias a sais quaternários de amônio com cadeias hidrocarbônicas simples, ramificadas ou cíclicas, ou ainda, aromáticas, variando de 4 a mais de 8 átomos de carbono na cadeia ou contendo o átomo de enxofre[8]. Os compostos orgânicos que apresentam pelo menos um grupo funcional são os responsáveis pelo processo de adsorção entre o inibidor e a superfície metálica, sendo que a força de ligação depende da densidade eletrônica do átomo doador de elétrons e da polarizabilidade do grupo funcional.

Diversas abordagens teóricas têm sido estudadas com a finalidade de encontrar correlações entre a eficiência dos inibidores com suas propriedades estruturais e eletrônicas[9-11]. As propriedades estruturais como por exemplos os fatores estéricos, grupos funcionais e propriedades eletrônicas podem influenciar na eficiência de um composto orgânico inibidor[12]. A densidade eletrônica está diretamente envolvida no processo de adsorção química. As análises das diferenças de energias HOMO-LUMO, da energia do HOMO e do momento de dipolo também revelam aspectos importantes a serem considerados.

Assim, o objetivo deste trabalho é investigar através de cálculos quânticos a eficiência de inibição dos compostos 2-metilimidazolina (MIMD) e *N*-metil-2-metilimidazolina (MMIMD) que são derivados da imidazolina.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Metodos

Para realização dos cálculos foi utilizado o método da Teoria do Funcional de Densidade (TFD), com os funcionais B3LYP, BPW91, B3PW91 e BP86 e com um conjunto de bases LANL2DZ para o substrato (ferro tetraédrico) e 6-31G(d) para os átomos leves (moléculas orgânicas, derivadas da Imidazolina, usadas como inibidor), através dos programas *Gaussian 09 W* [13] e *GausView 5.0.9* [13]. Todos os cálculos foram realizados com a otimização completa da geometria.

A fim de obter parâmetros eletrônicos e estruturais com a finalidade de associar propriedades anticorrosivas moléculas orgânicas 2-metil imidazolina (MIMD) e *N*-metil-2-metil imidazolina (MMIMD) estudados como inibidor, foram determinados o potencial de Ionização (I), o potencial de Afinidade eletrônica (A), calculados respectivamente pelas equações 2.1 e 2.2:

$$I = -E_{HOMO} \text{ (Equação 2.1)}$$

$$A = -E_{LUMO} \text{ (Equação 2.2)}$$

A energia *HOMO* elevada corresponde à molécula mais reativa nas reações com eletrófilos (espécie que possui afinidade com a outra espécie doadora, receptor), enquanto que menor energia do *LUMO* é essencial para reações moleculares com nucleófilos (possui par de elétrons disponível para a doação, doador) [14]. A diferença de energia *HOMO* - *LUMO*, indica que quanto menor a diferença energética do *HOMO/LUMO*, maior a eficiência de inibição de corrosão.

A eletronegatividade (χ) é estimada usando a equação 2.3:

$$\chi = \frac{I+A}{2} \text{ (Equação 2.3)}$$

A dureza química (η), que é definido por Ralph Person [15], como sendo um parâmetro para avaliar se uma espécie é menos polarizável é obtida a partir da equação 2.4:

$$\eta = \frac{I-A}{2} \text{ (Equação 2.4)}$$

A fração de elétrons transferidos (ΔN) a partir da molécula de inibidor para o átomo metálico pode ser calculada de acordo com a teoria de Pearson [15]. Para uma reação de dois sistemas com diferentes eletronegatividades (como uma superfície metálica e uma molécula inibidora) o seguinte mecanismo acontecerá: o fluxo eletrônico ocorrerá a partir da molécula com a eletronegatividade menor para a de maior valor, até que os potenciais químicos sejam os mesmos. Para este cálculo utiliza-se a equação 2.5 [16]:

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_h}{2(\eta_{Fe} + \eta_h)} \text{ (Equação 2.5)}$$

Onde χ_{Fe} e χ_{inh} denotam a eletronegatividade absoluta do ferro e da molécula inibidora, respectivamente. η_{Fe} e η_{inh} denotam a dureza absoluta do ferro e da molécula inibidora, respectivamente. De modo a calcular a fração de elétrons transferidos, o valor teórico para a

eletronegatividade da massa de ferro foi de $\chi_{\text{Fe}} = 7,0$ eV[16] e uma dureza global de $\eta_{\text{Fe}} = 0$, assumindo, para um volume metálico, $I = A$ [17]. A diferença de eletronegatividade dirige a transferência de elétrons e a soma dos parâmetros de dureza atua como uma resistência [15].

De acordo com o modelo de transferência de carga simples para doação e retro doação de cargas proposto recentemente por Gomez et al. [18], um processo de retro doação eletrônica pode estar ocorrendo e rege a interação entre a molécula inibidora e a superfície do metal. O conceito estabelece que, se ocorrerem ambos os processos, ou seja, transferência de carga para a molécula e retro doação da molécula, a variação de energia é diretamente proporcional ao grau de dureza da molécula, tal como indicado na equação 2.6:

$$\Delta E_{\text{Back-donation}} = \frac{-\eta}{4} \text{ (Equação 2.6)}$$

O $\Delta E_{\text{retrodoação}}$ implica que quando $\eta > 0$ e $\Delta E_{\text{retrodoação}} < 0$ a transferência de carga para uma molécula, seguido de uma retro doação da molécula, é favorecida energeticamente. Neste contexto, é possível comparar a estabilização entre as moléculas inibidoras, uma vez que haverá uma interação com o mesmo metal. É esperado que irá diminuir à medida que a dureza aumenta.

Eletronegatividade, dureza e maciez têm provado ser muito úteis quantitativamente na teoria de reatividade química.

A energia de adsorção é calculada através da diferença entre a energia do complexo, e a energia das moléculas em separação [22], conforme equação 2.7:

$$E_{\text{ADS}} = E_{\text{inibidor/Aglomerado}} - (E_{\text{inibidor}} + E_{\text{Aglomerado}}) \quad \text{(Equação 2.7)}$$

2.1 Resultados e Discussões

2.2.1 - Aglomerados Metálicos

Os primeiros resultados obtidos foram através do cálculo *single point*, o qual, possibilitou relacionar a multiplicidade de spin com maior estabilidade do aglomerado metálico, ou seja, a menor energia. Na figura 1 é apresentado a estrutura do Ferro tetraédrico, o substrato estudado.

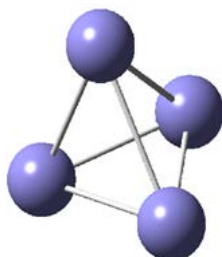


Figura 1: Modelo atômico do substrato estudado – Ferro Tetraédrico.

Com base nos resultados obtidos com cálculo single point apresentado no gráfico 1 é verificado que a multiplicidade que possui mais estabilidade, ou seja menor energia absoluta, não é a mesma para todos os funcionais. Sendo para os funcionais BP86, B3PW91 e BPW91 multiplicidade 15 e para o B3LYP multiplicidade 3. Com base nos resultados obtidos com cálculo do single point na tabela 1 e apresentado os valores otimizados da menor energia absoluta, obtida para os funcionais em cada aglomerado de Ferro, o funcional de densidade adotado para realizar a otimização do aglomerado foi o BPW91, com a multiplicidade de spin 15, pois apresentou a menor energia absoluta.

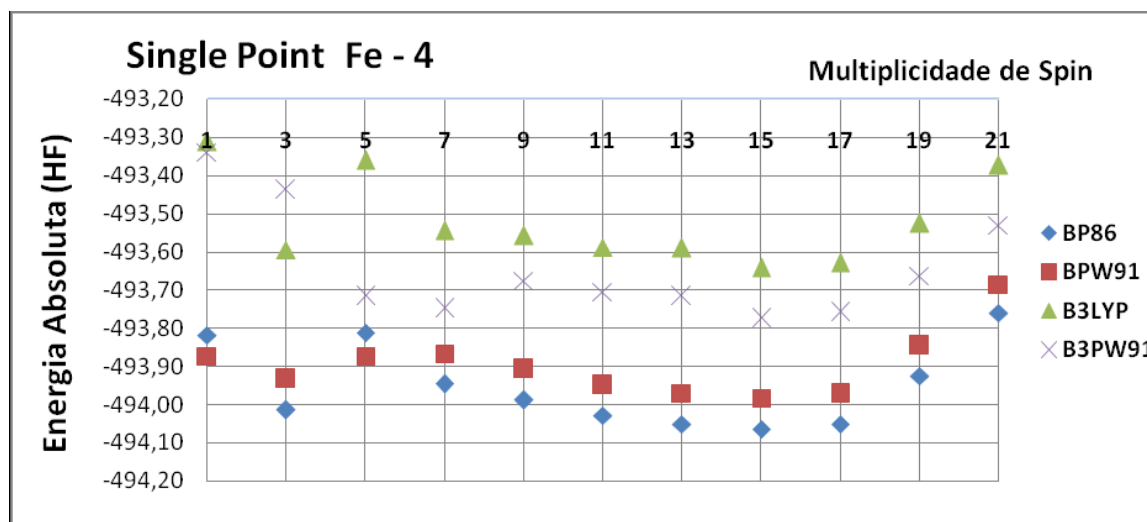


Gráfico 2: Gráfico single point do Fe_4

Tabela 1: Energia absoluta (hartree) otimizadas para os aglomerados de Ferro.

Funcional	Substrato $_{Fe_4}$
BP86	-494,067
B3PW91	-493,765
BPW91	-493,986
B3LYP	-493,609

2.2.2 - Análise dos Inibidores Orgânicos

Analisando as moléculas orgânicas, com base nos aglomerados construídos que são apresentados figura 2, foi calculado a energia absoluta já otimizada.

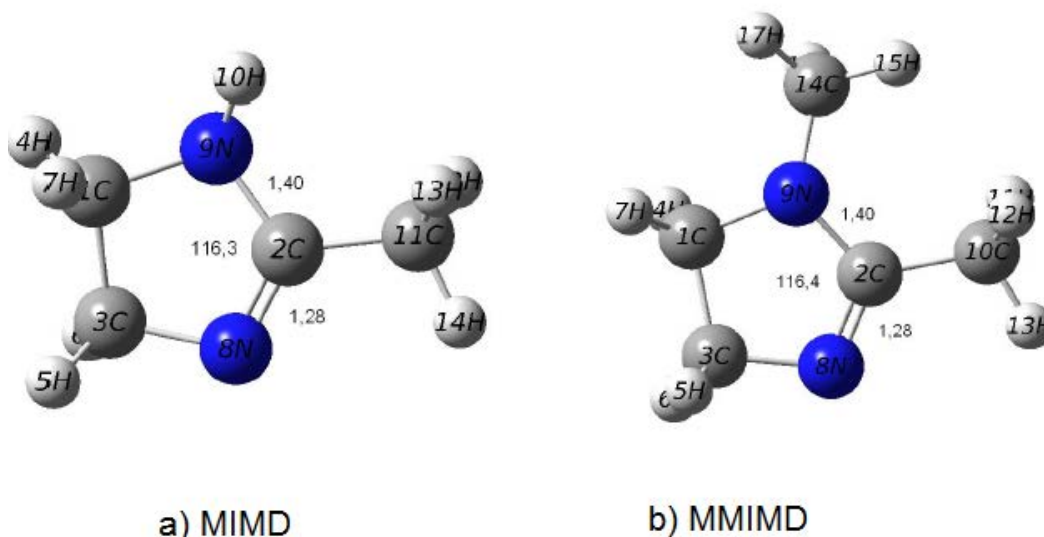


Figura 2: Modelo dos compostos orgânicos estudados como inibidor. A figura (a) 2-metilimidazolina (MIMD) e na figura (b) *N*-metil-2-metilimidazolina (MMIMD).

Na tabela 2 é apresentado os resultados obtidos para o cálculo das energias absolutas para as estruturas otimizadas dos compostos MIMD, MMIMD.

Tabela 2: Energias absolutas (hartree) das estruturas do Inibidor otimizadas

Funcional	MIMD	MMIMD
BP86	-266,733	-306,040
BPW91	-266,701	-306,002
B3LYP	-266,734	-306,046
B3PW91	-266,630	-305,935

Observa-se que não existem diferenças significativas quando se compara as energias de todos os funcionais. Com base nos resultados apresentados acima pode-se observar que o funcional B3LYP é o que apresenta melhor resultado, porém o funcional BPW91 será o utilizado para as análises da interação entre o substrato e o inibidor, devido a afinidade do funcional com o substrato estudado (ferro tetraédrico).

Na figura 2 é apresentada as estruturas otimizadas dos compostos orgânicos estudados MIMD e MMIMD. Os parâmetros estruturais calculados apresentam boa concordância com os resultados experimentais e teóricos [19-21], os comprimentos de ligação N9-C2 e N8-C2 calculados são respectivamente 1,40 Å e 1,28 Å, indicando uma ligação simples e uma dupla ligação. Os ângulos de ligação são similares para ambos compostos apresentando o valor de aproximadamente 116°, indicativo que este centro apresenta uma hibridação **sp²**. As cargas de Mulliken calculadas mostram que ambos os átomos de nitrogênio (**N8 e N9**) da imidazolina têm densidades de elétrons em excesso em relação ao os outros átomos. A análise de densidade de carga mostra que o nitrogênio da imina possui mais elétrons quando comparado com o nitrogênio terciário devido ao

grupo **CH3** presente, ocorrendo desta forma, uma aumento da densidade no nitrogênio **N9**, esta fato revela que os efeitos estérico e indutivo desempenham um papel importante na adsorção química sobre superfícies metálicas.

De acordo com a teoria de orbitais de fronteira de Fukui'sa reatividade de um inibidor está relacionada com os orbitais de fronteira *HOMO* e *LUMO*, sendo que uma elevada energia do *HOMO* faz com que o composto apresente uma elevada habilidade de doação de densidade eletrônica, enquanto que uma baixa energia do *LUMO* é indicativa de uma boa habilidade em aceitar densidade eletrônica. Outro parâmetro analisado foi a diferença de energia *HOMO/LUMO* (*Gap*). Na Tabela 3 é apresentado as energias do *HOMO*, a diferença de energia *HOMO-LUMO* (*Gap*) calculado para as estruturas MIMD e MMIMD, estudadas como inibidor de corrosão com o funcional BPW91.

Tabela 3: Parâmetros eletrônicos quânticos calculados (eV)

<i>Parâmetros quânticos</i>	<i>Molécula</i>	<i>Energia (eV)</i>
HOMO	MIMD	-4,76
	MMIMD	-4,50
<i>HOMO – LUMO</i> FASE GÁS	MIMD	4,84
	MMIMD	4,63
<i>HOMO – LUMO</i> SOLVENTE (água)	MIMD	4,82
	MMIMD	4,58

Analisando a Tabela 3 pode-se atribuir que os dois compostos 2-metil imidazolina (MIMD) e *N*-metil-2-metil imidazolina (MMIMD) apresentam propriedades semelhantes para agir como inibidor de corrosão, mas sendo a *N*-metil-2-metil imidazolina ligeiramente mais eficiente para inibição.

2.2.3 - Análises da interação substrato/inibidor

Inicialmente a análise realizada para molécula orgânica avaliada como inibidor foi realizada em fase gasosa, porém o processo de corrosão não ocorre em estado gasoso, sendo uma análise do inibidor adicionando água como solvente foi realizada.

A análise dos resultados das interações entre substrato/inibidor foi possível observar que os valores das energias absolutas são menores para os solventes, pois isto é uma característica dos solventes. Porém em ambos o estado gasoso (sem solvente) e com solvente apresentam energias absolutas próximas. Devido as moléculas apresentarem comportamento parecido em ambos os estados, outros parâmetros eletrônicos e quânticos foram necessários para esta análise da interação metal com inibidor.

2.2.4. - Cálculo dos parâmetros eletrônicos quânticos

Formam calculados para o substrato e para o inibidor os parâmetros de potencial de ionização (I), potencial de afinidade eletrônica (A) usando as equações 2.1 e 2.2, em seguida foi estimado a eletronegatividade (χ) usando a equação 2.3 e a dureza química (η) obtida pela equação 2.4. Na tabela 4 são apresentados os resultados obtidos para os cálculos realizados para o substrato (ferro tetraédrico) e o inibidor (molécula orgânica). Todos cálculos foram realizados com o funcional BPW91 .

Tabela 4: Parâmetro eletrônicos quânticos calculados para o substrato e a molécula orgânica com o funcional BPW91 com e sem solvente (estado gasoso).

Substrato fase gás				
Substrato	I	A	χ_{Fe}	η_{Fe}
Fe_4	3,97	3,73	7,00	0,00
Substrato com solvente água				
Substrato	I	A	χ_{Fe}	η_{Fe}
Fe_4	2,03	0,20	7,00	0,00
Inibidor fase gás				
Moléculas	I	A	χ_{inb}	η_{inb}
MIMD	4,76	-0,08	2,34	2,42
MIMDH+	2,06	-1,53	0,27	1,79
MMIMD	4,51	-0,13	2,19	2,32
MMIMDH+	1,89	-1,73	0,08	1,81
Inibidor com solvente água				
Moléculas	I	A	χ_{inb}	η_{inb}
MIMD	4,87	-0,05	2,41	2,46
MIMDH+	2,21	-1,64	0,29	1,92
MMIMD	4,60	-0,02	2,29	2,31
MMIMDH+	2,09	-1,79	0,15	1,94

Com base nos resultados apresentados na tabela 4 foi calculado o parâmetro fração de elétrons transferidos (ΔN). Este índice mede o fluxo eletrônico, quando o sistema adquire uma carga eletrônica adicional a partir do meio. Sendo que quanto maior este índice melhor o potencial de inibição da molécula. Na tabelas 5 e 6 são apresentado os resultado do ΔN obtido para a interação entre substrato/inibidor nos estados gasoso (sem solvente) e solvente.

Tabela 5: Parâmetro quânticos calculados para interação substrato/inibidor em fase gás.

Substrato/Inibidor (sub/inb)			
Moléculas	$\chi_{Fe} - \chi_{inb}$	$2(\eta_{Fe} + \eta_{inb})$	$\Delta N(eV)$
MIMD	4,66	4,85	0,96
MIMDH+	6,73	3,58	1,88
MMIMD	4,81	4,63	1,04
MMIMDH+	6,92	3,62	1,91

Tabela 6: Parâmetro eletrônicos quânticos calculados para interação substrato/inibidor com solvente água.

Substrato/Inibidor (sub/inb)			
Moléculas	$\chi_{Fe} - \chi_{inb}$	$2(\eta_{Fe} + \eta_{inb})$	$\Delta N(eV)$
MIMD	4,59	4,92	0,93
MIMDH+	6,71	3,85	1,74
MMIMD	4,71	4,62	1,02
MMIMDH+	6,85	3,89	1,76

Pode-se observar que existe uma diferença no tratamento do sistema estado gasoso (sem solvente) e com solvente. A tendência observada é que a molécula do inibidor MMIMD apresenta uma transferência de carga (ΔN) maior que o MIMD, e desta forma um melhor inibidor.

2.2.5 - Análise da energia adsorção

Com base na equação 2.7 foi calculada a energia de adsorção substrato/inibidor. Nas tabelas 9 e 10 é apresentado os resultados obtidos para interação entre o substrato e o inibidor. Vale ressaltar que com base nos resultados obtidos anteriores o derivado *N*-metil-2-metilimidazolina (MMIMD) apresentou o melhor comportamento inibidor em suas formas normal e protonada (com carga H⁺ adicionada). Vale ressaltar que não foram realizados cálculos de correção de base para os cálculos das energias de adsorção.

Tabela 9: Energia de adsorção calculada para o sistema Fe₄+In em fase gás

Substrato/molécula orgânica	E_{I+Fe}	E_I	E_{Fe}	$E_{ad\ gasoso}\ (eV)$
$Fe_4/MMIMD$	- 799,99	- 306,02	- 493,91	1,69
$Fe_4/MMIMDH +$	- 800,59	- 306,54	- 493,99	1,58

Tabela 10: Energia de adsorção calculada para o sistema Fe₄+In com solvente água

Substrato/molécula orgânica	E_{I+Fe}	E_I	E_{Fe}	$E_{ad\ gasoso}\ (eV)$
$Fe_4/MMIMD$	- 800,50	- 306,44	- 494,00	1,54
$Fe_4/MMIMDH +$	- 800,59	- 306,54	- 493,99	1,58

Pode-se observar analisando as tabelas 9 e 10 que a energia de adsorção muda significativamente quando utilizamos solvente nos cálculos, pois assim se aproxima o modelo ao fenômeno real. No estado gasoso, os valores calculados para as energias de adsorção seguem a mesma tendência observada na literatura [22], onde o inibidor MMIMD apresenta o maior valor de energia de adsorção comparado com a outra molécula em estudo (MIMD) sendo conseqüentemente, o melhor inibidor composto *N*-metil-2-metilimidazolina (MMIMD).

Quando o modelo é tratado com solvente o MMIMD e o MIMD os valores das energias de adsorção são muito próximos. Dados experimentais mostram que a eficiência de inibição da molécula MMIMD é maior quando comparada a molécula MIMD [21].

3 CONCLUSÃO

O uso da simulação computacional aliada a Teoria do Funcional de Densidade constituiu uma ferramenta útil para o estudo dos fenômenos de superfície no estudo da corrosão. Sendo possível por meio de esta ferramenta determinar um modelo de inibidor de corrosão.

A capacidade de inibição dos compostos 2-metil imidazolina (MIMD) e *N*-metil-2-metil imidazolina (MMIMD), foi estudada utilizando quatro tipos de funcionais de densidade, BP86, B3LYP, BPW91 e B3PW91. Onde foi possível determinar pelo cálculo que o melhor funcional é o B3LYP, porém para o substrato estudado (ferro) este funcional não é bom, sendo utilizado o funcional BPW91.

Quanto a análise dos comportamentos dos compostos MIMD e MMIMD em estado gasoso e com adição de solvente foi possível concluir que ambos os compostos apresentam energia absoluta com valores próximos em ambos os estados.

As energias absolutas calculadas quando comparadas apresentam os desvios médios relativamente pequenos. Pela análise das energias do HOMO, da energia de adsorção juntamente com a fração de elétrons transferidos (ΔN) e diferença HOMO-LUMO (Gap), foi possível concluir que os compostos 2-metil imidazolina (MIMD) e *N*-metil-2-metil imidazolina (MMIMD) apresentam potencial para atuarem como inibidor de corrosão, tendo o composto MMIMD um inibidor ligeiramente melhor que o composto MIMD.

REFERÊNCIAS

- 1 Coutinho, C.B. *Materiais Metálicos para Engenharia*. Belo Horizonte, M.G.Fundação Cristiano Ottoni, 1992.
- 2 Gentil, V. *Corrosão 5a ed.* RJ. LTC-Livros Técnicos e Científicos S. A,2007.
- 3 Kuznetsov, Y. I. *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*. 1ª ed. New York. Plenum Press, 1996.
- 4 Prabhu, R.A. et al. *Inhibition effects of some Schiff's bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution*. *Corr. Sci.*, 50, 3356, 2008. [1] Xxxxx (last name), Y.; Axxxx (last name), T. U.; Bxxx, A. H. *Journal name*year, vol., first page. [CrossRef] or [Link]
- 5 Ashassi, H. S., Nabavi-Amri, S. A. *Polarization and impedance methods in corrosion inhibition study of carbon steel by amines in petroleum–water mixtures*. *Electrochim. Acta*, 47, 2239, 2002.
- 6 Zucchi, F. et al. *Tetrazole derivatives as corrosion inhibitors for copper in chloride solutions*. *Corros. Sci*, 38, 11, 2019, 1996.
- 7 Breston, J. N. *Corrosion Control with Organic Inhibitors*. *Ind. Eng. Chem.* 44 (8), 1755, 1952.
- 8 Yurko, D. et al. *Corrosion inhibitors: design, performance, and computersimulations*J. *Phys. Chem. B*, 109, 22674, 2005.
- 9 Montiel, E. J. et al. *Fe n Clusters (n = 2–7) Interaction with Furan Ring: DFT Studies over Iron Surface Suitability for Furan Adsorption*. *J Clust Sci.* 22, 459, 2011.
- 10 Fatma K., Seda, S. *Theoretical study of corrosion inhibition of amides andthiosemicarbazones*. *Corr. Sci.*, 49, 2118, 2007.
- 11 Khaled, K. F. *Molecular simulation, quantum chemical calculations andelectrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles*. *EletrochimicaActa*, 53, 3484, 2008. [1] Xxxxx (last name), Y.; Axxxx (last name), T. U.; Bxxx, A. H. *Journal name*year, vol., first page. [CrossRef] or [Link]
- 12 Bouayed, M.et al. *Corr .Sci.*, 41, 501, 1999.
- 13 Foresman, J. B. Frisch, *Æ. Exploring Chemistry Electronic Structure Methods*. 2 ed. USA: Gaussian, Inc. 1996.
- 14 Rauk A *Orbital interaction Theory of Organic Chemistry*, 2nd Edn (John Wiley & Sons: Newyork, 2001) p. 34.
- 15 Pearson R G, *InorgChem*, **1988**; 27: 734-740. [1] Xxxxx (last name), Y.; Axxxx (last name), T. U.; Bxxx, A. H. *Journal name*year, vol., first page.
- 16 Sastri V S and Perumareddi J R, *CorrosSci*, **1997**; 53: 617-622.
- 17 Dewar M J S and Thie W, *J Am Chem Soc.*, **1977**; 99: 4899-4907.
- 18 Gomez B, Likhanova N V, Dominguez-Aguilar M A, Martinez-Palou R Vela A andGasquez J, *J PhyChem.*, **2006**; B 110: 8928-8934
- 19 Barbara H. et al. Crystal and Molecular Structure Analysis of 2-Methylimidazole. **J. of Chem. Cryst.** 40(3), 201, 2010.
- 20 Ramachandran, S. et al. Atomistic Simulations of Oleic Imidazolines Bound to Ferric Clusters. **J. Phys. Chem A.** 101, 83, 1997.
- 21 Turcio-Ortega, D. et al. Interaction of Imidazoline Compounds with Fen (n) 1-4 Atoms) as a Model for Corrosion Inhibition: DFT and Electrochemical Studies. **J.Phys. Chem. C.** 111, 9853, 2007.
- 22 Aranda, D. A. G.; Carneiro, J. W. M.; Oliveira, C. S. B.; passos, f. B.; Souza P.R.N.;