

Cu ve Fe Metalleri için tiyadiazol türevi bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamaları ve korozyon inhibisyon aktiviteleri

Quantum chemical calculations and corrosion inhibition activities of thiadiazole derivative compounds for Cu and Fe metals

Tuncay KARAKURT*^{1,a}

¹Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya ve Proses Mühendisliği, Kırşehir

• Geliş tarihi / Received: 22.01.2021 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 25.03.2021 • Kabul tarihi / Accepted: 31.03.2021

Öz

Bu çalışmada, Tiyadiazol türevi bileşiklerin (L1, L2, L3 ve L4) Cu ve Fe metal atomları üzerindeki korozyon inhibisyonu etkisini araştırmak için teoriksel hesaplama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Tüm bileşiklerin moleküler modellemeleri, Gaussian 09 programı ile Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi DFT/B3LYP ve 6-311G (d) baz seti kullanılmıştır. İnhibitör adayları olan bileşiklerin inhibisyon etkinliği, Fe ve Cu metalleri için; L3>L1>L4>L2 sırası gözlemlendi. Tiyadiazol türevi bileşiklerin inhibe edici etkisinin, bu bileşiklerde bulunan fonksiyonel grupların elektronik doğasına bağlı olduğu görülmüştür. Tüm bileşiklerin kuantum kimyasal parametreleri olan; HOMO ve LUMO yörünge enerjileri, bazı kuantum kimyasal parametreleri; elektron afinitesi (EA), iyonizasyon potansiyeli (IP), elektronegatiflik (χ), mutlak sertlik (η), mutlak yumuşaklık (S) ve kimyasal potansiyel (μ) değerleri hesaplandı. Bu parametreler kullanılarak, tüm bileşiklerin inhibitörden metale olan yük transferini ifade eden elektron transferlerinin kesri (ΔN) hesaplanmıştır. Son olarak bileşiklerin hesaplanan korozyonu önleme etkileri birbirleriyle karşılaştırıldı.

Anahtar kelimeler: Elektron transfer kesri, Gaussian 09, HOMO-LUMO, Korozyon inhibisyon etkisi, Yoğunluk fonksiyonel teorisi

Abstract

In this study, theoretical computational studies were carried out to investigate the corrosion inhibition effect of Thiadiazole derivative compounds on Cu and Fe metal atoms. Molecular modeling of all compounds was used with Gaussian 09 program, DFT/B3LYP theorem and 6-311G (d) base set. Inhibition activities of the compounds which are inhibitor candidate for Fe and Cu metals were observed in the order L3> L1> L4> L2. It has been found that the inhibitory effect of the Thiadiazole derivative compounds depends on the electronic nature of the functional groups present in these compounds. Quantum chemical parameters of all compounds; HOMO and LUMO orbital energies, some quantum chemical parameters; electron affinity (EA), ionization potential (IP), electronegativity (χ), global hardness (η), global softness (S) and chemical potential (μ) values were calculated. Using these parameters, the electron transfers fraction (ΔN) of all compounds expressing the charge transfer from the inhibitor to the metal was calculated. Finally, the calculated anti-corrosion effects of the compounds were compared with each other.

Keywords: Electron transfer fraction, Gaussian 09, HOMO-LUMO, Corrosion inhibition effect, Density functional theory

*a Tuncay KARAKURT; tuncaykarakurt@gmail.com, Tel: (0386) 280 60 62, orcid.org/0000-0001-6944-9883

1. Giriş

İnhibitörler, metallerin çözünme hızını azaltmak için çok etkilidir. Azot, kükürt ve oksijen içeren bileşikler inhibitör olarak rapor edilmiştir (Shukla ve Quraishi 2009; Singh vd., 2011; Athar vd., 2002; Quraishi ve Ansari, 2003; Quraishi ve Khan, 2006; Quraishi vd., 2008). Organik inhibitörler genellikle metal yüzeyinde bir film oluşturarak metali korozyondan korur. Bir molekülün inhibisyon etkinliği kimyasal bileşimine, moleküler yapısına ve metal yüzeye olan afinitesine bağlıdır. En etkili organik inhibitörler, yapılarında π bağları olan organik bileşiklerdir. Bu bileşiklerin adsorpsiyonu, elektronik yapı, donör bölgesindeki sterik etki, aromatiklik, elektron yoğunluğu ve fonksiyonel gruplar (-CHO, -N=N, R-OH vb.) gibi faktörlerden etkilenir (Singh ve Quraishi, 2010; Lukovits vd., 1995; Ayers Jr ve Hackerman, 1963; Shukla vd., 2008; Quraishi ve Shukla, 2009; Shukla vd., 2009). Deneysel yöntemler korozyon inhibisyonu mekanizmasını açıklamakta yararlıdır, ancak pahalı ve zaman alıcı oldukları için, korozyon inhibisyonu araştırmalarında teorik hesaplamalı kimya yöntemlerini kullanmak daha da önemli hale gelmektedir (Obi-Egbedi vd., 2011).

Bu çalışmada, literatürde daha önce sentezlenmiş olan Tiyadiazol türevi L1 (N-(5-(2-kloro-6-florobenzil)-1,3,4-tiyadiazol-2-yl)benzamid), L2 (N-(5-(2-kloro-6-florobenzil)-1,3,4-tiyadiazol-2-yl)-4-nitrobenzamid), L3 (N-(5-(2-kloro-6-florobenzil)-1,3,4-tiyadiazol-2-yl)-4-(metiltiyo)benzamid) ve L4 (3,4-dikloro-N-(5-(2-kloro-6-florobenzil)-1,3,4-tiyadiazol-2-yl)benzamid) dört adet bileşiğin (Er vd., 2018) temel durumdaki yapıları modellenerek moleküler geometrileri teorik yöntemlerle elde edildi. Bileşiklerin kararlı yapılarına ait inhibisyon aktiviteleri, E_{HOMO} , E_{LUMO} , iyonizasyon potansiyeli (IP), elektron afinite (EA), mutlak yumuşaklık (S), kimyasal potansiyel (μ) ve mutlak elektronegatiflik (χ) gibi kuantum kimyasal tanımlayıcılarına bağımlı olarak hesaplanmıştır.

2. Materyal ve metod

2.1. Teorik hesaplama yöntemleri

Bileşiklerin moleküler modellemesinde, 6-311G(d) (Foresman ve Frisch, 1996) baz setini

kullanan yoğunluk fonksiyonel teorisi DFT/B3LYP (Hohenberg ve Kohn, 1964; Becke, 1992) ve PM3 (Stewart, 1989) yarı deneysel metod kullanılmıştır. Tüm hesaplamalarda Gaussian 09 (Frisch vd., 2009) programı ve elde edilen sonuçları görselleştirmek için de GaussView 5 (Dennington vd., 2009) programı kullanılmıştır.

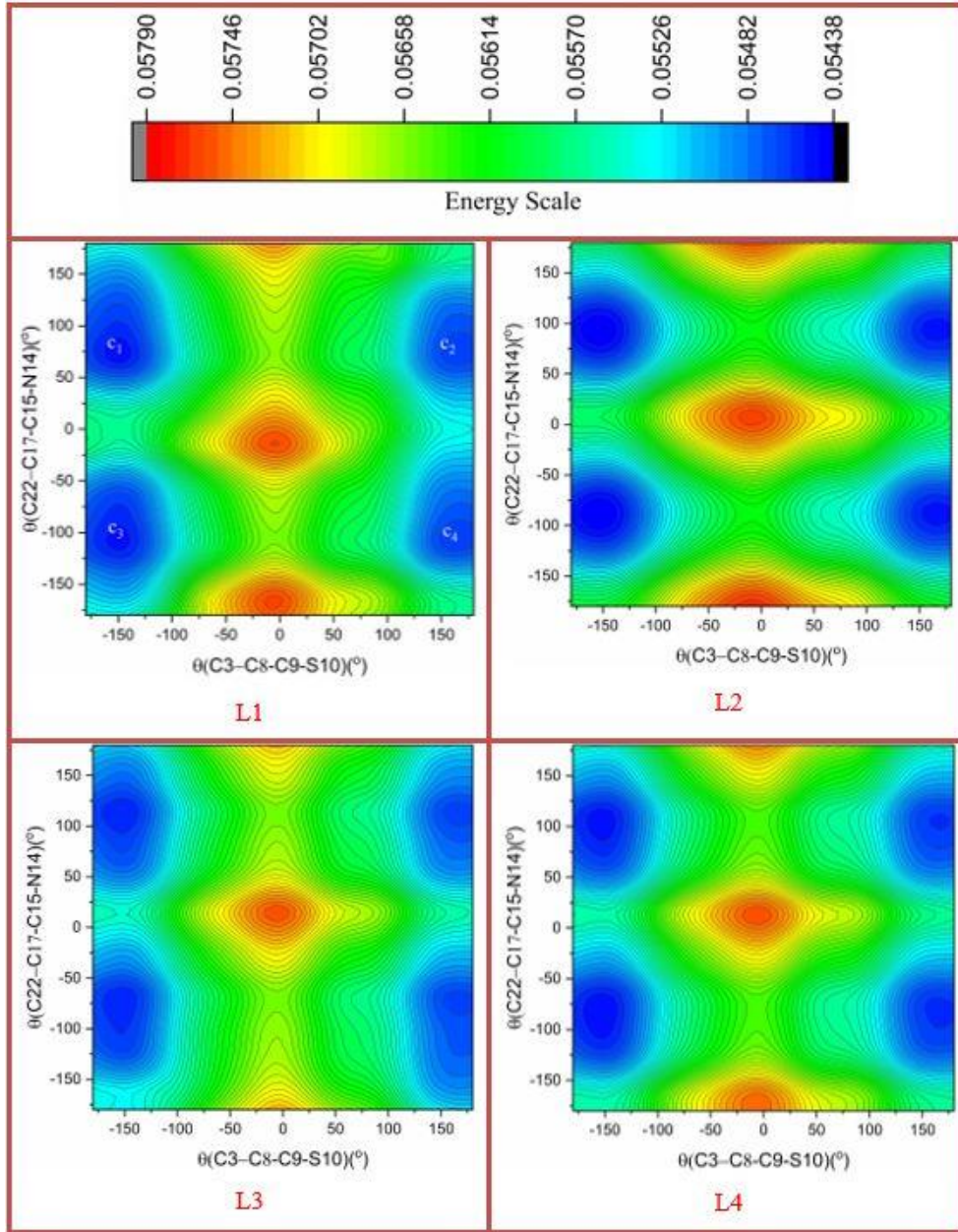
2.2. PES analizi

Tüm bileşiklerin kararlı yapıları, enerji yüzeyi taraması (PES) analizi ve yarı deneysel hesaplama metodu olan PM3 kullanılarak elde edilmiştir. Bu hesaplama bileşiklere ait θ_1 (C3-C8-C9-S10) ve θ_2 (C22-C17-C15-N14) dihedral açıları seçilerek yapılmıştır. Her bir açı $+180^\circ/-180^\circ$ aralığında 20° 'lik açılarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjileri hesaplanmıştır. PES analizi sonucu üç molekülde de 0° 'de simetrik 4 minimum enerjiye karşılık gelen konformasyonlar (c1-4) elde edildi (Şekil 1). 16 konformasyonun yeniden DFT/B3LYP/6-311G(d) yöntemi kullanılarak optimize işlemleri sonucunda, L1, L2, L3 ve L4 moleküllerine ait en kararlı yapılar elde edildi (Şekil 2). Tüm hesaplamalarda bu kararlı yapılar kullanılmıştır.

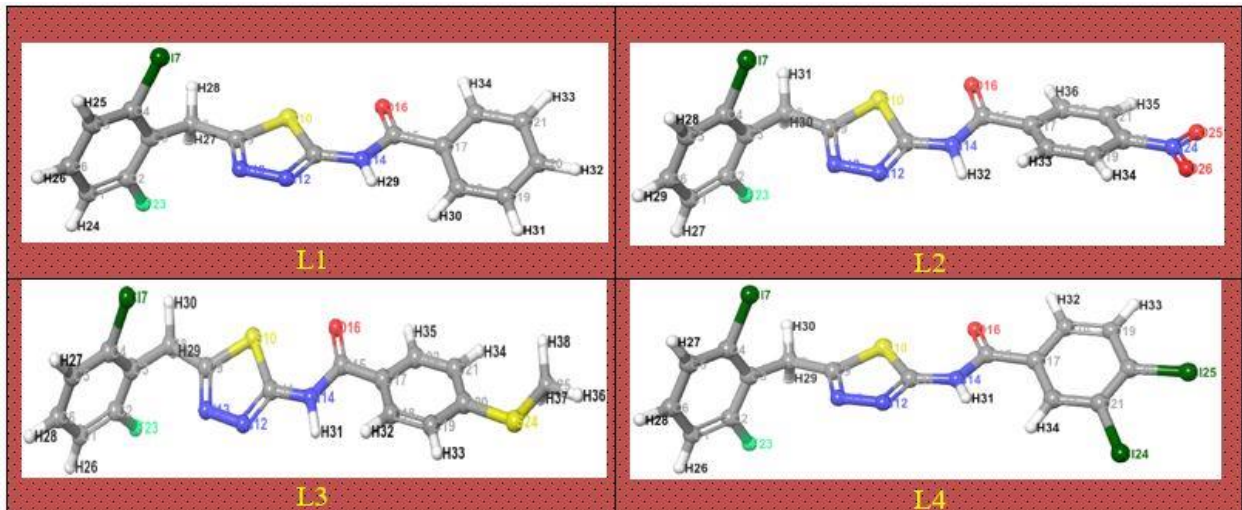
3. Bulgular ve tartışma

3.1. Frontier orbitaller ve MEP haritası

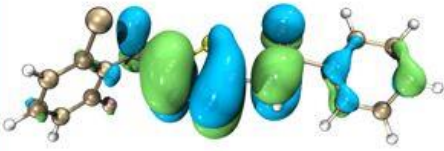
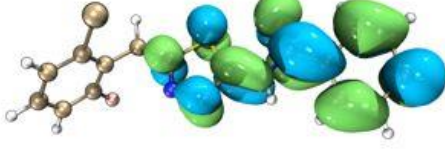
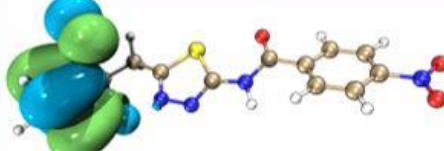
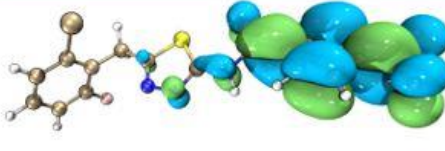

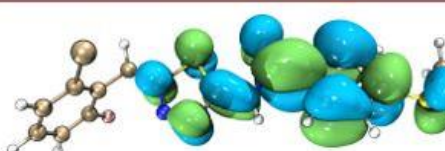
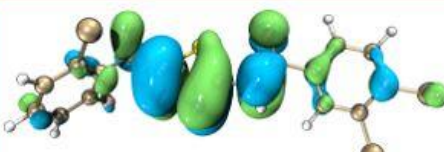
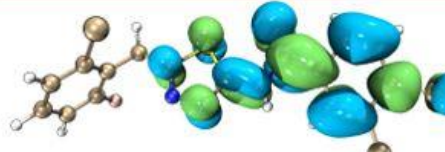
Elektronlarca işgal edilen en yüksek enerjiye sahip moleküler orbital HOMO ve işgal edilmemiş en düşük enerjiye sahip moleküler orbital ise LUMO olarak isimlendirilir. Bu orbitaller sınır moleküler orbital (FMO) olarak isimlendirilir. HOMO ve LUMO orbitalleri elektron verici ve alıcı gruplar olarak da adlandırılabilir (Fukui, 1982; Buyukuslu vd., 2010). Moleküler arası yük transferlerinin belirlenmesinde kullanılan bu orbitaller, iyonlaşma potansiyeli, elektron afinitesi, kimyasal reaktivite, elektronegatiflik ve elektrofiliklik endeksi gibi moleküler özelliklerin hesaplanmasında da kullanılır (Parr ve Pearson, 1983; Parr vd., 1978; Parr vd., 1999). Bileşiklerin HOMO ve LUMO orbitallerinin dağılımları Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 1. Bileşiklerin 3D PES analizi haritası



Şekil 2. Bileşiklerin kararlı yapıları

Mol.	HOMO	LUMO
L1		
L2		
L3		
L4		

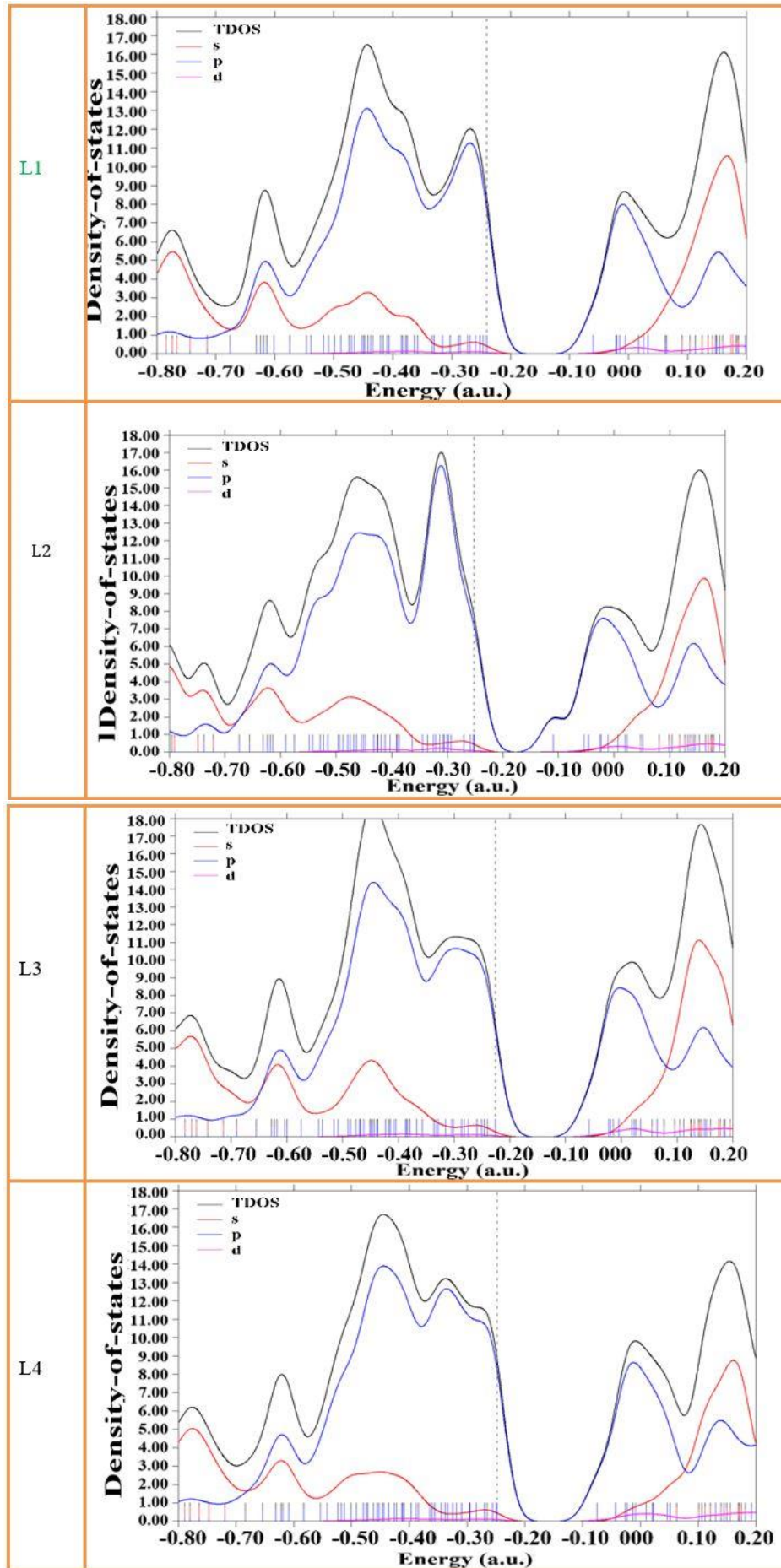
Şekil 3. Moleküllere ait Frontier orbitallerin gösterimi

Bu orbitallere en yüksek 5 atomun atomik katkısı; L1 bileşiği için LUMO: C15(%16)+ O16(%13)+ C20(%12)+ C18(%8)+ C19(%4), HOMO: N12(%19)+ N14(%17)+ C9(%16)+ N13(%12)+ C11(%12), L2 bileşiği için LUMO: N24(%16)+ O25(%15)+ O24(%15)+ C17(%10)+ C20(%9), HOMO: C5(%21)+ C1(%20)+ C2(%15)+ C17(%14)+ F23(%7), L3 bileşiği için LUMO: C15(%15)+ O16(%13)+ C20(%12)+ C17(%11)+ C22(%8), HOMO: S24(%42)+ C17(%10)+ C20(%8)+ C19(%7)+ C21(%6) ve L4 bileşiği için LUMO: N12(%18)+ N14(%16)+ C9(%16)+ N13(%12)+ C11(%12), HOMO: C33(%12)+ N29(%11)+ N25(%11)+ C34(%10)+ C39(%10) olarak hesaplanmıştır.

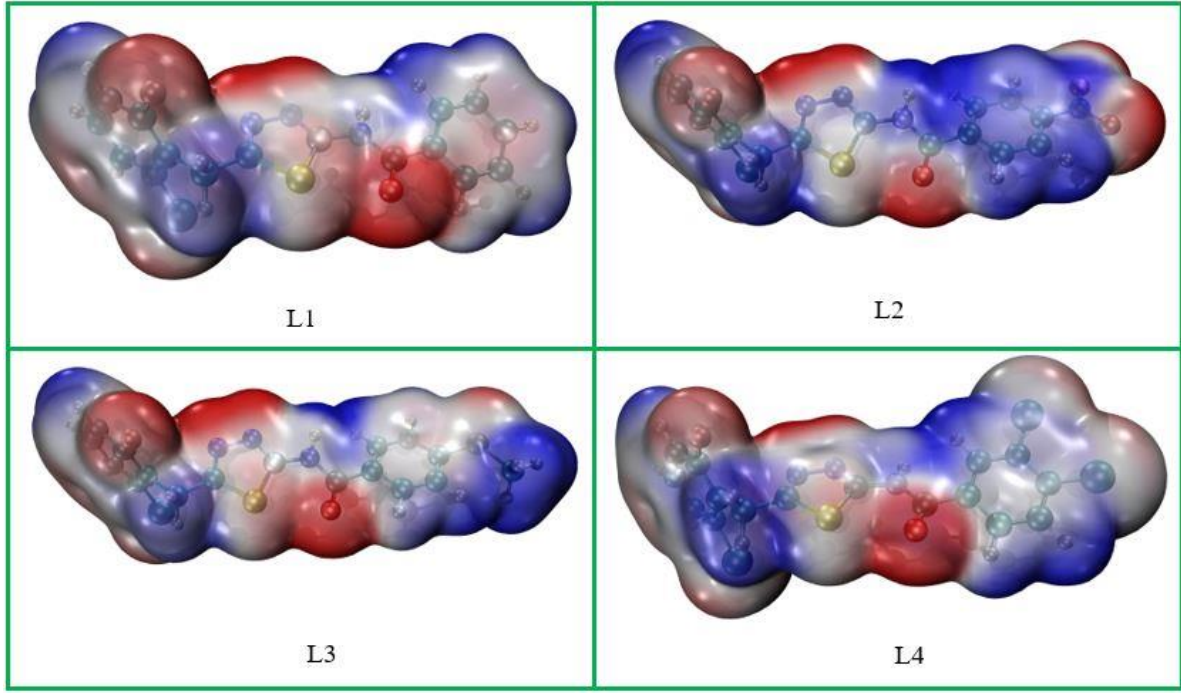
Durum Yoğunluğu (DOS), katı hal fiziği için önemli bir kavramdır, birim enerji aralığında durum sayısını temsil eder. Şekil 4'te molekülleri oluşturan s, p, d atomik orbitaller ve Toplam Durum Yoğunluğu (TDOS) gösterilmiştir. Şekilde

atomik orbitallerin daha çok s ve p orbitallerden oluştuğu görülmektedir.

Moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP) tanımlamak için renk kodlama sistemi kullanılır. MEP haritasından türetilmiş bileşiklerin moleküler yüzey haritalarına (Şekil 5) bakıldığında kırmızı renk kısmen negatif yük veya elektron bakımından zengin, mavi renk ise kısmen pozitif yük veya elektron eksikliği olan bölgelerini temsil eder. Şekil 5'te görüldüğü gibi moleküllerin en negatif bölgeleri, O16, O25, O26 N18, N12 ve N43 atomları etrafında bulunurken en pozitif bölgeler N14 atomuna bağlı H atomu ve halkalar üzerindeki H atomları üzerinde bulunmaktadır. Sonuç olarak, O ve N atomlarının herhangi bir ligant-reseptör etkileşimde diğer atomlara göre daha güçlü etkileşimler göstereceği söylenebilir.



Şekil 4. Bileşiklerin TDOS, s, p ve d orbitalleri (Dikey kesik çizgiler, her bir bileşiğin HOMO enerji seviyesine karşılık gelir)



Şekil 5. Elektron yoğunluğundan türetilmiş MEP yüzeyleri

3.2. Kimyasal Reaktivite Tanımlayıcıları

Bir bileşiğin HOMO orbital enerjisi doğrudan iyonlaşma potansiyel enerjisi (IP) ile LUMO orbital enerjisi ise elektron afinitesi (EA) ile ilişkilidir ve aşağıdaki gibi verilir;

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

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

Aynı şekilde elektronegativite (χ), mutlak sertlik (η), kimyasal potansiyel (μ) ve global sertlik (S)

indeksleri (Parr vd., 1978; Yang ve Parr, 1985) aşağıdaki denklemlerle verilir.

$$\chi = IP + EA/2 \quad (3)$$

$$\eta = IP - EA/2 \quad (4)$$

$$\mu = -\chi \quad (5)$$

$$S = \eta/2 \quad (6)$$

Tablo 1'de tüm bileşiklere ait hesaplanan bu değerler verilmiştir. En kararlı yapı, toplam enerjisi -2733.53598 a.u. olan L4 bileşiğine aittir.

Tablo 1. Bileşiklerin kimyasal reaktivite belirleyicileri

Mol.	$E_{HOMO}(a.u.)$	$E_{LUMO}(a.u.)$	$\Delta E(a.u.)$	$\eta(a.u.)$	$S(a.u.)$	$\mu(a.u.)$	$\chi(a.u.)$	$E_{top}(a.u.)$
L1	-0.2486	-0.06874	-0.17986	0.08993	5.55988	-0.15867	0.15867	-1814.29705
L2	-0.26081	-0.11884	-3.86323	0.070985	7.043742	-0.18983	0.189825	-2018.85112
L3	-0.23286	-0.06737	-4.50325	0.082745	6.042661	-0.15012	0.150115	-2251.83174
L4	-0.25655	-0.08449	-4.68203	0.08603	5.811926	-0.17052	0.17052	-2733.53598

Bu parametreler, tüm bileşiklere ait elektron transfer kesri (ΔN) değerlerini elde etmek için kullanılmıştır. ΔN , inhibitörden metal yüzeye geçen elektronların sayısını ifade eder (Sulaiman ve Onawole, 2016) ve aşağıdaki denklem ile hesaplanır.

$$\Delta N = \frac{\chi_B - \chi_A}{2(\eta_B + \eta_A)} \quad (7)$$

Denklemdaki, χ_B ve η_B metal atomlara ait sırasıyla elektronegativite ve mutlak sertlik iken χ_A ve η_A ise L1-L4 bileşiklerine ait değerlerdir. Eğer $\Delta N < 3.6$ ise metal yüzeyinde verilen elektronların artmasıyla birlikte korozyon önleme etkisi de artmaktadır (Lukovits vd., 2001). Bu çalışmada Cu ve Fe metal atomları üzerindeki korozyon etkisi incelenmiş olup, $\chi_{Cu} = 4.48$ eV/mol (Pearson,

1988), $\eta_{Cu} = 0$ eV/mol (Martinez, 2003), $\chi_{Fe} = 7$ eV/mol ve $\eta_{Fe} = 0$ eV/mol (Gece ve Bilgiç, 2010) alınarak hesaplamalar yapıldı.

Tablo 2'deki verilere göre tüm bileşiklerin Fe metal atomu için korozyon önleme etkisi Cu metaline göre daha fazla çıkarken, L3 bileşiği hem Fe hem de Cu metalleri için daha yüksek değerlere sahip olduğu görüldü. Elde edilen bu bulgular, Fe ve Cu metalleri için korozyon inhibitörü olarak L3 bileşiğinin diğer üç bileşiğe göre daha iyi sonuç vereceğini gösterir.

Tablo 2. Bileşiklerin inhibisyon değerleri

İnhibitör	$\delta - Fe$	$\delta - Cu$
L1	0.5481	0.0332
L2	0.4749	-0.1774
L3	0.6474	0.0878
L4	0.5041	-0.0342

4. Sonuçlar

Literatürde sentezlenmiş olan Tiyadiazol türevi organik bileşik L1, L2, L3 ve L4'ün Fe ve Cu metalleri için korozyon inhibisyon etkinliği davranışını belirleyebilmek için, 6-311G(d) temel seti ile B3LYP fonksiyonel teoremi kullanılarak bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri ile, elektron afinite (EA), iyonizasyon potansiyeli (IP), elektronegatiflik (χ), mutlak sertlik (η), kimyasal potansiyel (μ), mutlak yumuşaklık (S) gibi bazı kuantum kimyasal parametreleri hesaplandı. Bu parametreler kullanılarak, tüm bileşiklerin inhibitörden metale olan yük transferini belirleyen elektron transfer kesri (ΔN) katsayıları hesaplandı. SCH₃ fonksiyonel grubu bağlı olan L3 bileşiğinin hem Fe hem de Cu metalleri için en aktif bileşik olurken en az etki ise NO₂ fonksiyonel grubu bağlı olan L2 bileşiğinde görülmüştür.

Kaynaklar

- Athar, M., Ali, H. and Quraishi M. (2002). Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid by organic compounds containing heteroatoms. *British Corrosion Journal*, 37 (2), 155-158. <https://doi.org/10.1179/000705902225002376>
- Ayers, Jr R.C. and Hackerman, N. (1963). Corrosion inhibition in HCl using methyl pyridines. *Journal of the Electrochemical Society*, 110 (6), 507. <https://doi.org/10.1149/1.2425802>
- Becke, A.D. (1992). Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. *The Journal of chemical*

physics, 96 (3), 2155-2160. <https://doi.org/10.1063/1.462066>

- Buyukuslu, H., Akdogan, M., Yildirim, G. and Parlak, C. (2010). Ab initio Hartree-Fock and density functional theory study on characterization of 3-(5-methylthiazol-2-ylidiazonyl)-2-phenyl-1H-indole. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75 (4), 1362-1369. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.01.003>
- Dennington, R., Keith T. and Millam, J. (2009). GaussView, version 5.
- Er, M., Abounakhla, A.M., Tahtaci, H., Bawah, A.H., Çınaroğlu, S.S., Onaran, A. and Ece, A. (2018). An integrated approach towards the development of novel antifungal agents containing thiadiazole: synthesis and a combined similarity search, homology modelling, molecular dynamics and molecular docking study. *Chemistry Central Journal*, 12 (1), 121. <https://doi.org/10.1186/s13065-018-0485-3>
- Foresman, J. and Frisch, A. (1996). Exploring chemistry with electronic structure methods: A guide to using Gaussian, Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc.
- Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B. and Petersson, G. (2009). Gaussian 09, Revision d. 01, Gaussian, Inc, Wallingford CT, 201
- Fukui, K. (1982). Role of frontier orbitals in chemical reactions. *Science*, 218 (4574), 747-754
- Gece, G. and Bilgiç, S. (2010). A theoretical study of some hydroxamic acids as corrosion inhibitors for carbon steel. *Corrosion science*, 52 (10), 3304-3308. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.06.005>
- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136 (3B), B864. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- Lukovits, I., Kalman, E. and Palinkas, G. (1995). Nonlinear group-contribution models of corrosion inhibition. *Corrosion*, 51 (3), 201-205. <https://doi.org/10.5006/1.3294362>
- Lukovits, I., Kalman, E. and Zucchi, F. (2001). Corrosion inhibitors—correlation between electronic structure and efficiency. *Corrosion*, 57 (1), 3-8. <https://doi.org/10.5006/1.3290328>
- Martinez, S. (2003). Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms. *Materials Chemistry and Physics*, 77 (1), 97-102. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00569-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00569-7)

- Obi-Egbedi, N., Obot, I., El-Khaiary, M., Umoren, S. and Ebenso, E. (2011). Computational simulation and statistical analysis on the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular structure of some phenanthroline derivatives on mild steel surface. *Int J Electrochem Sci*, 6 (5649), e5675
- Parr, R.G., Donnelly, R.A., Levy, M. and Palke, W.E. (1978). Electronegativity: the density functional viewpoint. *The Journal of Chemical Physics*, 68 (8), 3801-3807. <https://doi.org/10.1063/1.436185>
- Parr, R.G. and Pearson, R.G. (1983). Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American chemical society*, 105 (26), 7512-7516. <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>
- Parr, R.G., Szentpaly L.V. and Liu, S. (1999). Electrophilicity index. *Journal of the American Chemical Society*, 121 (9), 1922-1924. <https://doi.org/10.1021/ja983494x>
- Pearson, R.G. (1988). Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorganic chemistry*, 27 (4), 734-740. <https://doi.org/10.1021/ic00277a030>
- Quraishi, M., Ahamad, I., Singh, A.K., Shukla, S.K., Lal, B. and Singh, V. (2008). N-(Piperidinomethyl)-3-[(pyridylidene) amino] isatin: A new and effective acid corrosion inhibitor for mild steel. *Materials chemistry and physics*, 112 (3), 1035-1039. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.011>
- Quraishi, M. and Ansari, F. (2003). Corrosion inhibition by fatty acid triazoles for mild steel in formic acid. *Journal of applied electrochemistry*, 33 (3-4), 233-238. <https://doi.org/10.1023/A:1024106123577>
- Quraishi, M. and Khan, S. (2006). Inhibition of mild steel corrosion in sulfuric acid solution by thiadiazoles. *Journal of applied electrochemistry*, 36 (5), 539-544. <https://doi.org/10.1007/s10800-005-9087-6>
- Quraishi, M. and Shukla, S.K. (2009). Poly (aniline-formaldehyde): a new and effective corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 113 (2-3), 685-689. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.08.028>
- Shukla, S.K. and Quraishi, M. (2009). Ceftriaxone: a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39 (9), 1517-1523. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9834-1>
- Shukla, S.K., Quraishi, M. and Prakash, R. (2008). A self-doped conducting polymer "polyanthranilic acid": An efficient corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution. *Corrosion Science*, 50 (10), 2867-2872. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.07.025>
- Shukla, S.K., Singh, A.K., Ahamad, I. and Quraishi, M. (2009). Streptomycin: A commercially available drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *Materials Letters*, 63 (9-10), 819-822. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.01.020>
- Singh, A.K. and Quraishi, M. (2010). Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 52 (1), 152-160. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.050>
- Singh, A.K., Shukla, S.K., Singh, M. and Quraishi, M. (2011). Inhibitive effect of ceftazidime on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Materials Chemistry and Physics*, 129 (1-2), 68-76. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.03.054>
- Stewart, J.J. (1989). Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications. *Journal of computational chemistry*, 10 (2), 221-264. <https://doi.org/10.1002/jcc.540100209>
- Sulaiman, K.O. and Onawole, A.T. (2016). Quantum chemical evaluation of the corrosion inhibition of novel aromatic hydrazide derivatives on mild steel in hydrochloric acid. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1093, 73-80. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.08.014>
- Yang, W. and Parr, R.G. (1985). Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 82 (20), 6723-6726. <https://doi.org/10.1073/pnas.82.20.6723>