

Benzimidazole corrosion inhibition performance: A DFT Study

Farid Wajdi¹, Saprizal Hadisaputra^{1*}, Iwan Sumarlan¹

¹Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and natural Science, University of Mataram, Indonesia

²Chemistry Education Division, Faculty of Teacher Training and Science Education, University of Mataram. Indonesia

*Email: rizal@unram.ac.id

Received December 03, 2018; Accepted June 10, 2018

ABSTRACT

The corrosion inhibition performance of benzimidazole and its derivatives have been studied by density functional theory DFT in aqueous medium. For this investigation, the corrosion inhibition efficiencies of the protonated and non-protonated species of benzimidazole and its derivatives were investigated. The ionization potential of the inhibitors has a strong influence on the efficiency of corrosion inhibitors. The linear correlation was shown between electronic properties and corrosion inhibition efficiency. Electron donating substituents increase the corrosion inhibition efficiency, whereas electron withdrawing substituents give the opposite effect. The NH₂ substituent contributes highest, whereas NO₂ provides the weakest contribution to the corrosion inhibition efficiency for both non-protonated and protonated species of inhibitors.

PENDAHULUAN

Terjadinya korosi tidak dapat dihindari, namun laju korosi ini dapat dikurangi. Pengurangan laju dari proses korosi dapat dilakukan dengan proteksi katodik, proteksi anodik, pelapisan (*coating*) dan penambahan inhibitor [1-2]. Penggunaan inhibitor merupakan salah satu cara yang paling efektif untuk mencegah korosi karena biayanya murah dan prosesnya sederhana [3-4]. Inhibitor korosi terdiri dari inhibitor anorganik dan inhibitor organik. Inhibitor anorganik antara lain silikat, borat, tungstat, fostat, kromat, dikromat, dan arsenat yang merupakan jenis bahan kimia yang berbahaya, mahal dan tidak ramah lingkungan [5-6]. Oleh karena itu, saat ini banyak dikembangkan penggunaan bahan organik yang lebih alami untuk dijadikan bahan inhibitor korosi yang lebih aman [7-8]. Salah satu inhibitor korosi organik yang memiliki potensi adalah senyawa Benzimidazol.

Benzimidazol merupakan senyawa organik heterosiklik aromatik, kebanyakan benzimidazol ditemukan di alam dalam bentuk N-ribosyl-dimethylbenzimidazole yang tersedia sebagai ligan untuk kobalt dalam vitamin B12. Benzimidazol merupakan gabungan dari benzena dan imidazol yang terdiri dari atom C,H,N. Dua atom Nitrogen pada senyawa benzimidazol masing-masing memiliki pasangan elektron. Keberadaan pasangan elektron bebas dan ikatan terkonjugasi pada senyawa benzimidazol dapat meningkatkan efisiensi inhibitor [9-10].

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. Adanya gugus fungsional yang sesuai akan membantu pembentukan kompleks antara senyawa organik dengan permukaan logam secara ikatan kovalen koordinasi/adsorpsi atau secara elektrostatis/adsorpsi fisika. Molekul organik akan melekat pada permukaan logam secara teratur membentuk lapisan seragam yang dapat mencegah permukaan logam mengalami kontak dengan medium yang bersifat korosif [11-15].

Uji korosi benzimidazol dan turunannya terhadap baja ringan dalam larutan HCL 1 M telah dikaji menggunakan variasi konsentrasi inhibitor 50,100,150,200,250 ppm dengan menggunakan 2 turunan senyawa benzimidazol yaitu 2-mercaptobenzimidazol dan 2-metilbenzimidazol. Data impedansi pada konsentrasi inhibitor 250 ppm menunjukkan efisiensi inhibitor senyawa benzimidazol sebesar 73,8 %, 2-metilbenzimidazol sebesar 76,3 % dan 2-merkaptobenzimidazol sebesar 90,4 %. Selain itu, kajian teoritis senyawa benzimidazol, 2-metilbenzimidazol dan 2-merkaptobenzimidazol sebagai inhibitor korosi juga telah dilakukan [16].

Berdasarkan data pada fase larutan menunjukkan nilai efisiensi inhibitor benzimidazol sebesar 73,8 %, 2-

metilbenzimidazol sebesar 76,3 % dan 2-merkaptobenzimidazol sebesar 90,1 % .Oleh karena itu nilai IE dari kajian eksperimen dan teoritis menunjukkan hasil yang sama yaitu 2-merkaptobenzimidazol > 2-metilbenzimidazol > benzimidazol. Hal ini didukung oleh penelitian Wang et.,al (2010) bahwa tingkat efesiensi inhibitor secara berturut P > S >N >O [17].

Penelitian ini akan difokuskan pada senyawa benzimidazol dan turunannya guna mengetahui pengaruh substituen terhadap efisiensi inhibitor korosi. Pengkajian senyawa benzimidazol dan turunannya sebagai inhibitor korosi akan dilakukan menggunakan komputasi. Pengkajian secara teoritis menggunakan komputasi karena memiliki keunggulan diantaranya lebih efisien, cepat, mengurangi *trial and error*, penelitian lebih terarah dalam memprediksikan substituen yang berpotensi menaikkan efisiensi inhibitor. Pada penelitian ini digunakan metode DFT pada tingkatan teori B3LYP yang telah terbukti memiliki akurasi dan “biaya komputasi” yang efisien terutama untuk memodelkan sistem yang memiliki elektron banyak. Penggunaan metode DFT pada tingkatan teori B3LYP telah banyak dilakukan oleh peneliti. Salah satu contohnya penelitian Hadisaputra *et al.* [18] meneliti tentang optimasi sifat inhibitor korosi senyawa Thiaamida Pirazolindol berdasarkan teori fungsional kerapatan, pengaruh ukuran cincin makrosiklik pada senyawa eter mahkota terhadap efisiensi inhibitor korosi menggunakan metode teori fungsional kerapatan, dan lain-lain.

Kajian komputasi ini belum dikaji secara komprehensif dan penggunaan besi sebagai logam yang berinteraksi dengan inhibitor yang belum pernah dikaji secara teoritis. Dalam penelitian ini senyawa benzimidazol ini perlu lebih dimodifikasi untuk mengetahui dan menaikkan efisiensinya sebagai inhibitor korosi. Peneliti kali ini menggunakan modifikasi substituen CH₃, C₂H₃, OH, CH₂OH, OCH₃, CHO, Cl, COOH, COOCH₃, NH₂, NO₂.

METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan metode DFT pada tingkatan teori B3LYP/6-31G++(2d,p). Perhitungan ini dilakukan dengan menggunakan aplikasi Gaussian 09W [19]. Secara teoritis perhitungan parameter kuantum seperti potensial ionisasi (I) dan afinitas elektron (A) menggunakan teorema dari Koopman [20]. Teorema Koopman dapat menjelaskan hubungan antara potensial ionisasi (I), afinitas elektron (A) dengan tingkatan energi (HOMO

dan LUMO) dengan persamaan (1) (2) sebagai berikut:

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

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

Elektronegativitas (χ) dapat dihitung dengan persamaan (3) sebagai berikut [21]:

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

Hardness (η) dapat dihitung berdasarkan persamaan (4) sebagai berikut [21]:

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

Jumlah transfer elektron (ΔN) dapat dihitung berdasarkan persamaan (5) sebagai berikut [21]:

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{Inh}}}{2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{Inh}})} \quad (5)$$

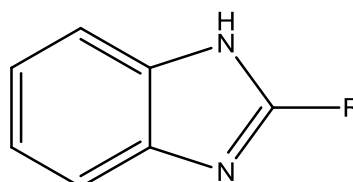
Efisiensi inhibisi korosi secara teoritis telah dihitung menggunakan persamaan (6), (7), 8) sebagai berikut[22]:

$$I_{\text{add}} \% = \frac{I_{\text{Inh}} - I_x - I_{\text{Inh}}}{I_{\text{Inh}}} \times 100 \quad (6)$$

$$IE_{\text{add}} \% = I_{\text{add}} \% - I_{e\text{Inh}} \% \quad (7)$$

$$IE_{\text{teori}} \% = I_{e\text{Inh}} \% + IE_{\text{add}} \% \quad (8)$$

dengan $I_{\text{add}} \%$ adalah persentase potensial ionisasi, I_{Inh} adalah potensial ionisasi senyawa induk, I_x adalah potensial ionisasi senyawa turunan, $IE_{\text{add}} \%$ adalah persentase efisiensi inhibitor, $I_{e\text{Inh}} \%$ adalah efisiensi inhibitor, $IE_{\text{teori}} \%$ adalah persentase efisiensi inhibitor secara teori.



Gambar 1 Struktur molekul senyawa imidazol dan turunan. R= -CHO, -COOH, -F, -Cl, -NO₂ (Penarik elektron); R = CH₃, -CHCH₂, -OH, -CH₂OH, -NH₂ (Pendonor elektron)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sebagai konsekuensi penggunaan metode struktur elektronik DFT maka perlu dilakukan penentuan akurasi metode dalam perhitungan. Uji metode terutama pemilihan basis set dilakukan dengan membandingkan akurasi perhitungan teoritis dengan struktur X-

ray dari senyawa imidazole [23]. Tabel 1 menunjukkan kesesuaian yang baik antara parameter struktur hasil perhitungan teoritis dengan data hasil eksperimen. Hal ini dibuktikan dengan selisih panjang ikatan dan sudut ikat yang relatif kecil rata-rata 0,01 Å dan

1,5° antara kajian teoritis dan eksperimen. Ini menunjukkan bahwa metode DFT pada tingkatan teori B3LYP/6-31G++(2d,p) memberikan akurasi yang baik untuk sistem yang dikaji.

Table 1. Parameter struktur kompleks 18C6 dan kation logam menggunakan B3LYP

Distance	DFT (Å)	Exp (Å)	Angle	DFT	Exp
N1-C2	1,3720	1,347	C2-N1-C5	107,7108	107,40
N1-C5	1,3823	1,370	N3-C2-N1	110,8038	111,46
N1-H1	1,0096	0,870	C2-N3-C4	105,8083	105,02
N3-C2	1,3190	1,327	C5-C4-N3	110,7803	109,89
N3-C4	1,3787	1,384	C4-C5-N1	104,8966	106,22
C4-C5	1,3703	1,356	N3-C2-C21	125,8661	125,50
C2-C21	1,4951	1,487	N1-C2-C21	123,3300	123,03

Table 2. Pengaruh substituen terhadap efisiensi inhibisi senyawa benzimidazol dan turunannya

Substituen	% IE _{teori}	% IE _{eksperimen}
Substituen Pendorong Elektron		
BI	73,80	73,8
CH ₃ -BI	75,62	76,3
C ₂ H ₃ -BI	77,34	
OH-BI	77,46	
OCH ₃ -BI	77,95	
NH ₂ -BI	83,44	
Substituen Penarik Elektron		
CHO-BI	71,00	
COOH-BI	70,43	
COOCH ₃ -BI	70,77	
NO ₂ -BI	67,65	

Efisiensi inhibisi dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya kerapatan elektron, adanya ikatan π dan yang terpenting adanya gugus fungsi (O, N, S and P). Adanya gugus yang sesuai (gugus pendorong) akan meningkatkan interaksi antara senyawa organik dengan permukaan logam yang berdampak pada meningkatnya efisiensi inhibisi senyawa tersebut [25-26]. Tabel 2 menunjukkan perbedaan substituen pada senyawa benzimidazol menyebabkan peningkatan atau penurunan efisiensi inhibisi senyawa tersebut, dimana substituen pendorong elektron (CH₃,

C₂H₃, OH, OCH₃, NH₂) dapat meningkatkan efisiensi inhibisi senyawa benzimidazol sedangkan substituen penarik elektron (CHO, COOH, COOCH₃, NO₂) menurunkan efisiensi senyawa benzimidazol.

Parameter kuantum berfungsi untuk menentukan sifat struktur senyawa benzimidazol dan turunannya berdasarkan data komputasi sehingga dapat memprediksikan efisien inhibisi senyawa tersebut berdasarkan parameter E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_{gab} (Selisih $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$), IP (Potensial Ionisasi), A (Afinitas elektron), χ (Keelektronegatifan), ΔN (Transfer Elektron). Urutan efisiensi inhibisi berdasarkan parameter kuantum yaitu BI-NH₂ > BI-OCH₃ > BI-OH > BI-C₂H₃ > BI-CH₃ > BI > BI-CHO > BI-COOCH₃ > BI-COOH > BI-NO₂. Hasil efisiensi inhibisi ini dijelaskan menggunakan parameter kuantum.

Berdasarkan data Tabel 2 yang didapat dapat dilihat bahwa penambahan NH₂ sebagai gugus pendonor menaikkan efisiensi menjadi 5 %, sedangkan penambahan NO₂ justru menurunkan efisiensi inhibisi yaitu sebesar 5 %. Table 3 menunjukkan parameter kuantum elektronik dan efisiensi inhibisi korosi dari senyawa benzimidazole dan turunannya. Parameter kuantum ini berfungsi sebagai penentuan sifat struktur yang diperoleh sehingga dapat memprediksikan senyawa mana yang lebih efisien digunakan sebagai inhibitor. Hal ini berkaitan dengan energi HOMO dan LUMO yang dihasilkan. Energi HOMO (E_{HOMO}) menunjukkan sifat molekul untuk mendonasikan elektron yang dimilikinya

sedangkan energi LUMO (ELUMO) menunjukkan sifat molekul untuk menerima electron [22]. Semakin besar EHOMO atau semakin kecil ELUMO maka semakin kuat

suatu molekul organik untuk melekat pada permukaan logam. Oleh sebab itu, molekul organik tersebut akan memiliki efisiensi anti korosi yang tinggi.

Tabel 3 Parameter kuantum turunan benzimidazol dan besi (Fe) menggunakan metode DFT basis set 6-311G (d,p) dan LANL2DZ.

Substituen	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{Gap} (eV)	I (eV)	A (eV)	χ (eV)	ΔN	% IE _{teo}
Substituen Pendorong Elektron								
BI	-6,48	-0,79	5,68	6,48	0,79	3,63	0,59	73,80
CH ₃ -BI	-6,32	-0,73	5,58	6,32	0,73	3,52	0,62	75,62
C ₂ H ₃ -BI	-6,16	-1,54	4,62	6,16	1,54	3,85	0,67	77,34
OH-BI	-6,15	-0,48	5,67	6,15	0,48	3,32	0,64	77,46
OCH ₃ -BI	-6,11	-0,48	5,62	6,11	0,48	3,30	0,65	77,95
NH ₂ -BI	-5,63	-0,28	5,35	5,63	0,28	2,96	0,75	83,44
Substituen Penarik Elektron								
CHO-BI	-6,72	-2,40	4,32	6,72	2,40	4,56	0,56	71,00
COOH-BI	-6,72	-2,03	4,68	6,72	2,03	4,37	0,55	70,43
COOCH ₃ -BI	-6,69	-1,95	4,73	6,69	1,95	4,32	0,57	70,77
NO ₂ -BI	-6,93	-3,18	3,75	6,93	3,18	5,06	0,52	67,65

Fe	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{Gap} (eV)	I (eV)	A (eV)
	-5,40	-3,82	1,58	5,40	3,82

Energi gap merupakan selisih antara E_{LUMO} dan E_{HOMO} . Pengkajian energi gap membantu mengkararakteristik transport molekuler elektron dan reaktifitas kimia. Molekul dengan energi gap yang rendah umumnya berhubungan dengan tingginya reaktifitas kimia dan rendahnya kestabilan molekul, begitupun sebaliknya [27]. Reaktifitas senyawa berhubungan dengan nilai efisiensi inhibisi, semakin reaktif senyawa maka semakin mudah berikatan dengan besi dan meningkatkan efisiensi inhibisi. Energi gap yang kecil antara senyawa inhibitor dengan besi menunjukkan mudahnya terjadi interaksi. Energi gap pada senyawa benzimidazol dan turunannya menunjukkan energi perpindahan elektron dari orbital HOMO ke orbital LUMO dan tidak memiliki pengaruh signifikan terhadap efisiensi inhibisi. Sedangkan energi gap antara senyawa benzimidazol dan turunannya dengan besi menunjukkan energi untuk terjadinya interaksi antara dua molekul tersebut dan sangat berpengaruh terhadap efisiensi inhibisi. Berdasarkan data, energi gap senyawa NH₂-BI cukup besar yaitu 5,35 eV yang mengindikasikan perpindahan elektron dari orbital HOMO ke LUMO pada senyawa NH₂-BI itu sendiri cukup sulit. Namun energi gap antara senyawa NH₂-BI dengan besi cukup kecil yaitu

1,80 eV yang mengindikasikan perbedaan tingkat energi orbital HOMO-LUMO senyawa NH₂-BI dan besi hampir mirip atau selevel menyebabkan kereaktifan senyawa NH₂-BI cukup besar terhadap besi sehingga meningkatkan efisiensi inhibisinya.

Nilai dari E_{HOMO} NH₂ berdasarkan B3LYP/6-31G++(2d,p) adalah -5.6341 eV lebih besar dari pada NO₂ -6.9389 eV. Adanya substituen nitro memperlambat reaktifitas ring benzene sehingga berkurangnya reaktifitas benzene tersebut akan menyebabkan kurangnya ikatan ring benzene dengan logam [28]. Hal ini mengindikasikan penambahan substituen nitro NO₂ tidak baik untuk efisiensi inhibitor. Visualisasi HOMO, LUMO orbital dan elektrostatis potensial molekul benzimidazole and its derivatives is depicted in Gambar 2. Visualisasi ini dapat membantu menjelaskan mengapa reaktifitas cincin benzene menurun secara drastic ketika penambahan gugus NO₂ dilakukan pada kerangka BI. Adanya gugus NO₂ menghalangi kereaktifan ring benzene yang ditandai dengan tidak berwarna kuningnya cincin benzene pada senyawa BI-NO₂.

Potensial ionisasi (I) dapat digunakan untuk mengukur reaktifitas atom atau molekul. Nilai potensial ionisasi tinggi menunjukkan molekul memiliki reaktifitas yang tinggi

sedangkan nilai potensial ionisasi rendah menunjukkan molekul memiliki reaktivitas yang rendah. Tabel 1 juga menunjukkan pola kenaikan potensial ionisasi yang mengikuti pola kenaikan EHOMO. Nilai potensial ionisasi substituent NH₂ adalah 5.6341 eV dan lebih rendah dibandingkan nilai potensial ionisasi untuk senyawa TP-NO₂, -6.9389 eV. Berdasarkan data ini kembali dapat diprediksi bahwa senyawa NH₂ akan memiliki efisiensi anti korosi (IE%) lebih tinggi dibandingkan senyawa NO₂. Kajian eksperimen menunjukkan bahwa potensial ionisasi BI adalah sebesar 8.46 eV [29] yang berarti BI akan memiliki energy HOMO pada kisaran 8 eV. Hasil metode DFT menunjukkan nilai potensial ionisasinya 2.0 eV lebih rendah dibandingkan data eksperimental. Sehingga dapat disimpulkan bahwa penerapan metode DFT kurang bagus untuk menentukan performa inhibisi korosi dari molekul organik terutama jika itu dihubungkan dengan parameter elektroniknya.

Nilai elektronegativitas kecil menyebabkan molekul mudah mencapai kesetimbangan electron sehingga molekul menjadi lebih reaktif. Nilai elektronegativitas besar menunjukkan sebaliknya [30]. Tabel 1 juga menunjukkan urutan kenaikan nilai elektronegativitas NH₂ < OCH₃ < OH < C₂H₂ < CH₂OH < CH₃ < CHO < H < COOCH₃ < COOH < NO₂. Nilai elektronegativitas senyawa NH₂ adalah 2.1449 eV dan lebih rendah dibandingkan nilai elektronegativitas untuk senyawa NO₂ adalah 4.2719 eV. Berdasarkan data elektronegativitas ini kembali dapat diprediksi bahwa senyawa NH₂ akan memiliki efisiensi anti korosi lebih tinggi dibandingkan senyawa NO₂.

KESIMPULAN

Penelitian teoritis terhadap kemampuan inhibisi korosi senyawa benzimidazole terhadap besi menggunakan metode DFT pada tingkatan teori B3LYP/6-31G++(2d,p) telah dilakukan. Berdasarkan data parameter kuantum yang diperoleh maka dapat disimpulkan bahwa adanya gugus pendonor elektron pada kerangka benzimidazole dapat meningkatkan efisiensi inhibisi korosi. Sedangkan penambahan gugus penarik elektron menyebabkan hasil yang berbeda.

Daftar Pustaka

- [1] X. Wang, H. Yang, F.i Wang, An Zhang, D., Wang, L., Qian, H., & Li, X. (2016). Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions. *Journal of Coatings Technology and Research*, 13(1), 11-29.
- [2] Ates, M. (2016). A review on conducting polymer coatings for corrosion protection. *Journal of adhesion science and Technology*, 30(14), 1510-1536.
- [3] Grundmeier, G., Schmidt, W., & Stratmann, M. (2000). Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2515-2533.
- [4] Antonijevic, M. M., & Petrovic, M. B. (2008). Copper corrosion inhibitors. A review. *Int. J. Electrochem. Sci*, 3(1), 1-28.
- [5] Sanyal, B. (1981). Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments—a review. *Progress in Organic Coatings*, 9(2), 165-236.
- [6] An, S., Lee, M. W., Yarin, A. L., & Yoon, S. S. (2018). A review on corrosion-protective extrinsic self-healing: Comparison of microcapsule-based systems and those based on core-shell vascular networks. *Chemical Engineering Journal*, 344, 206-220.
- [7] Chigondo, M., & Chigondo, F. (2016). Recent natural corrosion inhibitors for mild steel: an overview. *Journal of Chemistry*, 2016.
- [8] Raja, P. B., & Sethuraman, M. G. (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review. *Materials letters*, 62(1), 113-116.
- [9] Aljourani, J., Raeissi, K., & Golozar, M. A. (2009). Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution. *Corrosion science*, 51(8), 1836-1843.
- [10] Popova, A., Christov, M., Raicheva, S., & Sokolova, E. (2004). Adsorption and inhibitive properties of benzimidazole derivatives in acid mild steel corrosion. *Corrosion Science*, 46(6), 1333-1350.
- [11] Bereket, G., Hür, E., & Öğretir, C. (2002). Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 578(1-3), 79-88.
- [12] Zhang, Z., Chen, S., Li, Y., Li, S., & Wang, L. (2009). A study of the inhibition of iron corrosion by imidazole and its

- derivatives self-assembled films. *Corrosion Science*, 51(2), 291-300.
- [13] Lece, H. D., Emregül, K. C., & Atakol, O. (2008). Difference in the inhibitive effect of some Schiff base compounds containing oxygen, nitrogen and sulfur donors. *Corrosion science*, 50(5), 1460-1468.
- [14] Mahdavian, M., & Ashhari, S. (2010). Corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution. *Electrochimica Acta*, 55(5), 1720-1724.
- [15] Guo, L., Obot, I. B., Zheng, X., Shen, X., Qiang, Y., Kaya, S., & Kaya, C. (2017). Theoretical insight into an empirical rule about organic corrosion inhibitors containing nitrogen, oxygen, and sulfur atoms. *Applied Surface Science*, 406, 301-306.
- [16] Garcia-Ochoa, E., Guzmán-Jiménez, S. J., Hernández, J. G., Pandiyan, T., Vásquez-Pérez, J. M., & Cruz-Borbolla, J. (2016). Benzimidazole ligands in the corrosion inhibition for carbon steel in acid medium: DFT study of its interaction on Fe₃₀ surface. *Journal of Molecular Structure*, 1119, 314-324.
- [17] Ramya, K., Mohan, R., & Joseph, A. (2014). Interaction of benzimidazoles and benzotriazole: its corrosion protection properties on mild steel in hydrochloric acid. *Journal of materials engineering and performance*, 23(11), 4089-4101.
- [18] Hamdiani, S., Arduha, J., Purwoko, A. A., & Hadisaputra, S. (2016). Optimasi Sifat Inhibitor Korosi Senyawa Thiaamida-Pirazolindol Berdasarkan Teori Fungsional Kerapatan. *Jurnal Pijar Mipa*, 11(1).
- [19] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Kudin, K.N., Strain, M.C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G.A., Ayala, P.Y., Ui, Q., Morokuma, K., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Cioslowski, J., Ortiz, J.V., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I.R., Gomperts, R., Martin, L., Fox, D.J., Keith, T., AlLaham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Gonzalez, C., Challacombe, M.P., Gill, M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Andres, J.L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E.S., and Pople. J.A., 2004, *Gaussian 03: Gaussian, Inc.* Wallingford., CT, 6492.
- [20] Koopmans, T., 1934, Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms, *Physica*, 1 (1-6), 104–113.
- [21] Foresman, J.B., and Frisch, A., 1995, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc., Pittsburg, PA (USA), 365
- [22] Obayes, H. R., Alwan, G. H., Alobaidy, A. H. M., Al-Amiery, A. A., Kadhum, A. A. H., & Mohamad, A. B. (2014). Quantum chemical assessment of benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors. *Chemistry Central Journal*, 8(1), 21.
- [23] McMullan, R. K., Epstein, J., Ruble, J. R., & Craven, B. M. (1979). The crystal structure of imidazole at 103 K by neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 35(3), 688-691.
- [24] Ju, H., Kai, Z. P., & Li, Y. (2008). Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: a quantum chemical calculation. *Corrosion Science*, 50(3), 865-871.
- [25] Ouchrif, A., Zegmout, M., Hammouti, B., El-Kadiri, S., & Ramdani, A. (2005). 1, 3-Bis (3-hydroxymethyl-5-methyl-1-pyrazole) propane as corrosion inhibitor for steel in 0.5 M H₂SO₄ solution. *Applied surface science*, 252(2), 339-344.
- [26] 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. *Corrosion science*, 48(9), 2831-2842.
- [27] Hegazy, M. A., Badawi, A. M., El Rehim, S. A., & Kamel, W. M. (2013). Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy) ethyl)-N, N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling. *Corrosion Science*, 69, 110-122.
- [28] Dutta, A., Saha, S. K., Adhikari, U., Banerjee, P., & Sukul, D. (2017). Effect of substitution on corrosion inhibition properties of 2-(substituted phenyl) benzimidazole derivatives on mild steel in

- 1 M HCl solution: a combined experimental and theoretical approach. *Corrosion Science*, 123, 256-266.
- [29] Politzer, P., Abrahmsen, L., & Sjoberg, P. (1984). Effects of amino and nitro substituents upon the electrostatic potential of an aromatic ring. *Journal of the American Chemical Society*, 106(4), 855-860.
- [30] Pauling, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. (Vol. 260, pp. 3175-3187). Ithaca, NY: Cornell university press.