

ALÜMİNYUM İÇİN KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK KULLANILAN
BAZI PROTON PUMP İNHİBİTÖRLERİNİN KUANTUM KİMYASAL
OLARAK İNCELENMESİ

Emre TOPAL

Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler A.B.D. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

DOÇ. DR. E. Gökhan GECE



T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM İÇİN KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK
KULLANILAN BAZI PROTON PUMP
İNHİBİTÖRLERİNİN KUANTUM KİMYASAL OLARAK
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emre TOPAL

İleri Teknolojiler A.B.D. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

BURSA

ŞUBAT 2016

YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU

“EMRE TOPAL” tarafından “DOÇ. DR. E. GÖKHAN GECE” yönetiminde hazırlanan “Aluminyum İçin Korozyon İnhibitörü Olarak Kullanılan Bazı Proton Pump İnhibitörlerinin Kuantum Kimyasal Olarak İncelenmesi” başlıklı tez, kapsamı ve niteliği açısından incelenmiş ve Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Unvanı,Adı SOYADIİmza.....

(Kurumu,Bölümü)

Unvanı,Adı SOYADIİmza.....

(Kurumu,Bölümü)

Unvanı,Adı SOYADIİmza.....

(Kurumu,Bölümü)

Unvanı,Adı SOYADIİmza.....

(Kurumu,Bölümü)

Unvanı,Adı SOYADIİmza.....

(Kurumu,Bölümü)

Tez Savunma Tarihi:...../...../.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

... (Unvanı,Adı SOYADI)...

...Tarih/İmza...

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı :

İmzası :

TEŐEKKÜR

Tüm eğitim hayatım boyunca benim yanımnda olup desteklerini eksik etmeyen sevgili aileme, vaktini ayırıp bu çalışmanın tamamlanmasında emeği olan değerli tez danıőmanım Doç. Dr. Gökhan Gece'ye çok teőekkür ederim.

Bu çalışmada kullanılan hesaplama kaynakları Ulusal Yüksek Başarımlı Hesaplama Uygulama ve Araştırma Merkezi'nin (UHeM) tarafından 4003572015 numaralı desteğiyle sađlanmıőtır.

Ç İNDEK İLER

1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZET	3
2.1. Korozyon Tanımı, Mekanizması ve Türleri.....	3
2.1.1. Korozyon Tanımı.....	3
2.1.2. Korozyon Mekanizması.....	4
2.1.3. Korozyon Türleri.....	7
2.1.4. Korozyon Ölçme Teknikleri.....	9
2.1.5 Korozyon Kontrolü ve Önleme Yöntemleri.....	10
2.1.5.1. Koruyucu Kaplamalar.....	11
2.1.5.2. Katodik Koruma.....	11
2.1.5.3. Anodik Koruma.....	12
2.1.5.4. İnhibitörler.....	12
2.2. Teorik Metodlar.....	14
2.2.1. Ab Initio Kuantum Kimyasal Metodları.....	16
2.2.1.1 Schrödinger Denklemi.....	16
2.2.1.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	17
2.2.1.3. Hartree-Fock Yaklaşımı.....	18
2.2.1.4. Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (LCAO) Yaklaşımı.....	19
2.2.1.5. Roothaan-Hall Denklemleri.....	19
2.2.1.6. Korele Modeller.....	21
2.2.1.6. 1. Kohn-Sham Denklemleri ve Yoğunluk Fonksiyonel Modeller.....	21
2.2.1.6. 2. Konfigürasyon Etkileşim Modelleri.....	23

2.2.1.6. 3. Møller-Plesset Modelleri.....	24
2.2.1.7. Baz Setler.....	24
2.2.2. Yarı-Deneysel Kuantum Kimyasal Modelleri.....	26
2.2.3. Moleküler Mekanik Modeller.....	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
4. ARA TIRMA BULGULARI VE TARTI MA.....	32
5. SONUÇ VE ÖNER LER.....	53
KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇM	59

EK L L STES

ekil 2.1: Metalin korozyon çevrimi.....	4
ekil 2.2: Korozyon prosesinde rol oynayan elektro kimyasal reaksiyon mekanizmasını.....	5
ekil 2.3: Bir elektro kimyasal korozyon hücresinde gerçekleşen korozyon prosesi.....	7
ekil 2.4: Korozyon türlerinin sınıflandırılması.....	9
ekil 2.5: Teorik metodların genel sınıflandırması.....	14
ekil 3.1: Hesaplamaların yapılmasında kullanılan programlar: a) Gaussian 09W arayüzü b) GaussView 5.0 arayüzü.....	31
ekil 4.1: Azol sınıfı bileşiklerin genel kimyasal yapıları.....	32
ekil 4.2: Benzimidazol bileşiklerinin kimyasal yapısı.....	32
ekil 4.3: Tüm PPI'ların yapısında ortak olarak bulunan farmakofor.....	33
ekil 4.4: PPI sınıfının genel yapısı ve bu sınıfa dahil olan ilçaların kimyasal yapıları.....	34
ekil 4.5: PPI'ların genel aktiflenme mekanizması.....	35
ekil 4.6: Adsorbsiyon mekanizmasının belirlenmesine ve kompleks yapıların oluşmasına yönelik ortaya konan senaryolar.....	38
ekil 4.7: PPI türevinin protonlanma halleri kullanılarak B3LYP/6-311G++(d,p) seviyesinde elde edilen optimize yapılar.....	40
ekil 4.8: Moleküllerin optimize edilmiş denge geometrilerinde atomlar üzerindeki Mulliken yükleri.....	45
ekil 4.9: Protonlanma prazol bileşikleri için optimize edilmiş sıvulu faz geometrilerinin orbital kontur grafikleri.....	48

ÇİZELGELİSTESİ

Çizelge 4.1: 0,1 M'lık HCl çözeltisi içerisinde alüminyumun korozyonu için hidrojen çıkışı, kütle kaybı, galvanostatik polarizasyon tekniği ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak belirlenmiş olan PPI'ların korozyon inhibisyonu etkinliği değerleri.....	37
Çizelge 4.2: B3LYP/6-311G++(d,p) seviyesinde hesaplanılarak optimize edilen yapıların HOMO, LUMO, enerji boşlukları (E) ve dipol momenti (μ) değerlerine karşı olarak deneysel inhibisyon etkinliği değerleri.....	49
Çizelge 4.3: DFT B3LYP/6-311G++(d,p) baz seti seviyesinde hesaplanmış kuantum kimyasal parametrelerinin deneysel inhibisyon etkinliği değerleri ile karşılaştırılması.....	51

SEMBOLELER

E_{HOMO} En yüksek dolu molekül orbitali enerjisi (Highest occupied molecular orbital energy)

E_{LUMO} En düşük boş molekül orbitali enerjisi (Lowest unoccupied molecular orbital energy)

E $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ enerji boşluğu

μ Dipol momenti

Sertlik

I İyonlaşma potansiyeli

A Elektron ilgisi

N Transfer edilen elektron kesri

KISALTMALAR

AM1	Austin Model 1
CNDO	Diferansiyel örtü menin tamamıyla ihmal edilmesi (Complete Neglect of Differential Overlap)
DFT	Yo nülük fonksiyonu teorisi (Density Functional Theory)
EHM	Geni letilmi Hückel yöntemi (Extended Hückel Method)
GGA	Genelle tirilmi gradyent yakla tırmaları (Generalized Gradient Approximation)
HF-SCF	Hartree-Fock öz uyumlu alan (Hartree-Fock Self-Consistent Field)
INDO	Diferansiyel örtü menin yarı yarıya ihmal edilmesi (Intermediate Neglect of Differential Overlap)
LCAO	Atomik orbitallerin lineer kombinasyonları (Linear Combination of Atomic Orbitals)
LDA	Yerel yo nülük yakla tırmaları (Local Density Approximation)
MINDO/3	Düzeltilmi diferansiyel örtü menin yarı yarıya ihmal edilmesi, sürüm 3 (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap-version 3)
MM	Moleküler mekanik
MNDO	Düzeltilmi diferansiyel örtü menin ihmal edilmesi (Modified Neglect of Differential Overlap)
MP	Møller-Plesset pertürbasyonu
PM3	Parametrizasyon modeli, sürüm 3 (Parameterized Model number 3)
PPI	Proton Pompa nhibitörü

ÖZET

ALUMİNYUM ÇİFT KOROZYON ENERJİ BİLİMİ OLARAK KULLANILAN BAZİ PROTON PUMPLERİN ENERJİ BİLİMİ KİMYASAL OLARAK İNCELENMESİ

Emre TOPAL

Bursa Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Bilimleri Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Doç. Dr. E. Gökhan GECE

25.02.2016, 58

Alüminyum ve alaşımları, düşük maliyetlerinin yanı sıra gösterdikleri yüksek termal iletkenlik ve elektriksel iletkenlik ve hafiflik gibi önemli özellikler sayesinde endüstriyel teknolojinin temelini oluşturan malzemelerin başında gelmektedir. Bu önemli malzeme ayrıca yüzeyinde oluşan sıkıca tutunmuş halde bulunan görünmez bir koruyucu oksit film tabakasının oluşmasından dolayı korozyon direncine sahiptir. Alüminyum metalinin HCl çözeltisi içerisinde korozyonunu azaltan ya da önleyen bu tür tabakalar belirli ortamlarda kararlı bir biçimde kalabilmesine karşın endüstriyel çalışma ortamlarında daha ekstrem koşullarda kullanılabilmesi için çeşitli inhibitörlerin kullanılması tercih edilmektedir. Ancak bu geleneksel inhibitörlerin çevreye verdikleri zararlar düşünüldüğünde yeni yeni inhibitörlerin geliştirilmesi önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Özellikle ilaçlar içerdikleri azot, oksijen, fosfor ve kükürt atomlarının fazla olması nedeniyle bu bağlamda ilgi çekici bir aday olarak düşünülmektedir. PPI grubu olarak adlandırılan ve anti-ülser ilacı olarak kullanılmakta olan prazolol bileşiklerinin çok iyi korozyon inhibisyonu özelliği sergilediği deneysel olarak ortaya konmakla beraber bu inhibisyon mekanizması hakkında bir açıklama getirilmemiştir. Bu çalışmada, bu mekanizmayı açıklamak için kuantum kimyasal hesaplama yöntemi kullanılmış ve hesaplamalar yarı iletken fonksiyonel teorisi kullanılarak B3LYP/6-311G++(d,p) baz seti seviyesinde gerçekleştirilerek molekül yapısı ve inhibisyon etkinliği arasındaki korelasyon incelenmiştir. En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}), en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}), enerji boşluğu (E), dipol momenti (μ), elektronegativite (χ) ve sertlik (σ) gibi kuantum kimyasal parametreler hesaplanmış ve teorik datalar ile deneysel sonuçlar arasında iyi bir korelasyon olduğu bulunmuştur.

Anahtar sözcükler: kuantum kimyasal hesaplama, korozyon, yarı iletken fonksiyonel teorisi, prazolol

ABSTRACT

QUANTUM CHEMICAL STUDIES OF SOME PROTON PUMP INHIBITORS AS CORROSION INHIBITORS FOR ALUMINUM

Emre TOPAL

Bursa Technical University

Graduate School of Natural and Applied Science

Advanced Tehnologies Program

Master of Science Thesis

Assoc. Prof. Dr. E. Gökhan GECE

25.02.2016, 58

Aluminum and its alloys one of the essential materials for industrial technology due to their low cost as well as excellent properties such as high thermal and electrical conductivity and lightness. This critical material also exhibits good corrosion resistance property under favour of forming ability of a tightly adhered, invisible protective oxide layer. This kind of layers that prevents or decelerates corrosion of aluminum in HCl solution are stable in certain medium conditions, however, they have to be used with inhibitors in extreme conditions of industrial applications. On the other hand, in regard to these traditional inhibitors normally includes environmentally hazardous substances, development of novel green inhibitor class becomes an important research subject. Especially, the drugs that contain surplus nitrogen, oxygen, phosphorus and sulfur atoms considered as interesting candidate as green inhibitor. According to experimental results, prazole compounds that so called PPI's and using as anti-ulcer drugs exhibit excellent corrosion inhibition for aluminum in HCl solution, however there is no any explanation for inhibition mechanism. In this work, quantum chemical calculation approach was deployed and the density functional theory at the B3LYP/6-311G++(d,p) basis set level calculations were performed on prazole derivatives used as corrosion inhibitors for the purpose of investigate the correlation between their molecular structure and the corresponding inhibition efficiency. Quantum chemical parameters such as the highest occupied molecular orbital energy (E_{HOMO}), the lowest unoccupied molecular orbital energy (E_{LUMO}), energy gap (E), dipole moment (μ), electronegativity (χ) and hardness (η) were calculated and a good correlation between the theoretical data and the experimental results was found.

Keywords: corrosion, density functional theory, prazole, quantum chemical calculation

1. GİRİŞ

Alüminyum ve alaşımları, düşük maliyetlerinin yanı sıra gösterdikleri yüksek termal iletkenlik ve elektriksel iletkenlik ve hafiflik gibi önemli özellikler sayesinde endüstriyel teknolojinin temelini oluşturan malzemelerin başında gelmektedir. Ayrıca endüstride yaygın biçimde kullanılan çoğu metalin aksine alüminyum, çeşitli korozif ortamlarda bile yüksek bir korozyon direnci sergileyebilmektedir. Alüminyum ve çelik örneğinde olduğu gibi genel anlamda metallerin korozyon direnci çoğunlukla korozif ortamlarda metal yüzeyinde oluşan sıkıca tutunmuş halde bulunan görünmez bir koruyucu oksit film tabakasının oluşmasından dolayı kaynaklandığı ifade edilebilir. Alüminyum metalinin korozyonunu azaltan ya da önleyen bu tür tabakalar genellikle pH 4,5 ile pH 8,5 aralığındaki çözeltilerde kararlı bir biçimde kalabilmektedir [1]. Buna karşın, kuvvetli asidik ya da bazik çözeltilerde bu filmlerin çözünmesi nedeniyle bu tür koşullarda yüksek bir oranda korozyon ve ayrışma görülmektedir. Bu nedenle hem metal korozyonunu hem de asit tüketimini kontrol etmek amacıyla inhibitörler kullanılması gerekmektedir. Alüminyumun kuvvetli bazik ve asidik ortamlarda çözünme oranının düşürebilmek için inhibitör olarak şimdiye kadar sentetik polimerler, organik ve inorganik, bileşiklerin kullanımı üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde azot, oksijen ve sülfür atomlarını içeren fonksiyonel gruplar ile pi bağları içeren bileşiklerin metal korozyonunu önlemede oldukça etkili olduğu görülmüştür [2].

Korozyonun doğurabileceği ekonomik kaybın büyüklüğü göz önüne alındığında inhibitörlerin kullanımı endüstriyel açıdan bir gerekliliktir. Ancak inhibitörleri endüstriyel uygulamalarda rakipsiz kılan tüm üstün özelliklerine rağmen inhibitör olarak kullanılan çoğu bileşiğin çevreye olan zararlı etkisi kullanımlarının sorgulanmasına yol açmıştır. Geleneksel inhibitörlerin yerini alması için çevre zararı minimum seviyede olup efektif inhibisyon özelliği sergileyebilecek yeni bileşikler araştırılmaya başlanmıştır. Bu noktada toksik olmamaları ve korozyonun önlenmesinde önemli rol oynayan azot, oksijen ve sülfür atomlarını içeren fonksiyonel grupları bünyesinde barındırmalarından dolayı ilaçların geleneksel korozyon inhibitörlerinin yerini alabilecek ideal bir aday olduğu düşünülmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar kompleks bileşiklerden meydana

gelen ilaçların inhibitör olarak kullanılmasının oldukça olumlu sonuçlar verebileceğini ortaya koymuştur. Obot ve arkadaşları, alüminyum için 0,1 M HCl çözeltisi içerisinde antimantar ilaçları olan clotrimazol ve fluconazolün korozyon inhibisyonu özellikleri üzerinde çalışmış ve clotrimazol için %88'lik bir inhibisyon etkinliği değerine ulaştığını gözlemlemiştir [3]. Alüminyum için yapılan bir diğer çalışmada Abdallah antibakteriyel ilaçlar üzerinde durmuş ve amfisilin, kloksasilin, fluksasilin ve amoksisilin için %52 ile %88 arasında değişen inhibisyon etkinliğini değerleri bildirmiştir [4].

Dünyada en yaygın olarak tüketilen ilaçlar arasında yer alan PPI (Proton Pump İnhibitörü) grubu ilaçların yüksek saflıkta kolaylıkla üretilebilmesi ve verici atomlar bakımından zengin olmaları bakımından inhibitör olarak kullanılmaya oldukça uygun bir aday olarak öne çıkmaktadır. PPI grubu ilaçlardan olan omeprazol [5], rabeprazol [6], esomeprazol [7], ve pantaprazolün [8] düşük karbonlu yani yumuşak çelikler için korozyon inhibitörü olarak performansları incelenmiş ve %90'ın üzerindeki oranlar ile yüksek inhibisyon etkinliği gösterebildikleri ortaya konmuştur. Alüminyum için Hazazi ve Abdallah'ın yaptığı bir çalışmada ise omeprazol, pantaprazol ve rabeprazol ilaçlarının 0,1 M HCl çözeltisi içerisindeki korozyon etkinlikleri incelenmiştir [9].

Bu tez çalışmasında, mevcut olan tüm PPI grubu ilaçların alüminyum için korozyon inhibisyonu etkinliği üzerinde yapılan deneysel çalışmaların verdiği sonuçların derinlemesine açıklayabilmek amacıyla yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

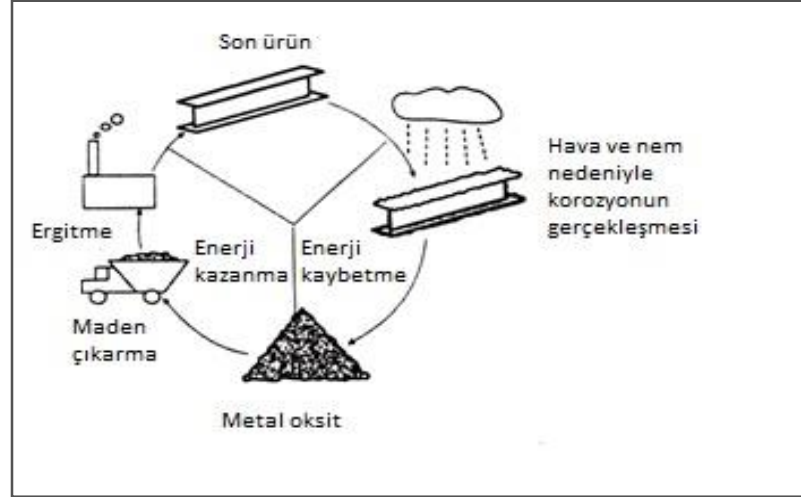
2.1. Korozyon Tanımı, Mekanizması ve Türleri

2.1.1. Korozyon Tanımı

Tüm malzemeler ya da daha genel bir ifade ile malzemeler kullanılarak yapılmış olan her türlü ürün ve yapı, kullanımları süresinde genellikle fiziksel olarak bir aşınmaya maruz kalır. Bu aşınmanın altında yatan sebep mekanik, termal, kimyasal, elektro kimyasal ya da mikrobiyolojik kaynaklı olabilmektedir. Metaller açısından bu aşınma probleminin temel nedeni ise korozyondur. DIN EN ISO 8044'e göre korozyon, metallerin buldukları ortam ile girdikleri fizikokimyasal etkileşimin bir sonucu olarak metallerin, ortamın ya da parçası oldukları teknik sistemlerin fonksiyonlarını önemli ölçüde yitirmeleri olarak tanımlanmıştır [10]. Bu etkileşim genellikle elektro kimyasal olarak gerçekleşmektedir.

Metallerin normal çalışma ortamlarında bile kolaylıkla korozyona uğrayabilmelerinin altında yatan temel neden, metallerin karşı konulamaz biçimde kararlı hallerine geri dönme eğiliminde olmalarıdır. Metallerin hemen hemen hepsi doğada düşük enerjili oksit bileşikleri halinde yani kararlı halde bulunmaktadır. İnsanoğlunun ilk örnekleri tarih öncesi dönemlere dayanan metal madenciliği sayesinde doğadaki metal madenlerini işleyerek onları doğada olmadığı biçimlerde elde etmeyi başararak birlikte korozyon probleminin de temeli atılmıştır. Madenlerden çıkarılmış olan metal oksitlere yüksek fırınlarda oksijenlerden ayrılmaları için büyük miktarlarda ısı enerjisi aktararak metaller termodinamik açıdan kararsız bir halde bulunmaya zorlanır. Bu aktarılan fazla enerji daha sonralarda çeşitli korozyon reaksiyonlarının başlamasındaki itici gücü oluşturmaktadır. Korozyon reaksiyonu tamamlandığında fazla enerji serbest kalarak metal tekrardan kararlı yani oksitli haline dönerek Şekil 2.1'de de gösterilmiş olan çevrimi tamamlamış olur.

Her yıl metallerin korozyonunun sebep olduğu ekonomik kaybın dünya genelindeki faturasının trilyon dolarlar seviyesinde olduğu ve dünyanın gayrisafi milli hasılasının yani GDP'sinin yüzde üçünden fazla olduğu düşünülmektedir [11]. Bu devasa ekonomik maliyetin yanısıra korozyon hem insan hem de çevre için ciddi risk teşkil etmektedir. 1992 yılında Guadalajara'da yaşanan doğrudan korozyon nedeniyle gerçekleşmiş olan patlamada binlerce evin hasar görüp yüzlerce insanın hayatını kaybetmesi bu riskin büyüklüğünü gözler önüne seren en büyük örneklerden bir tanesidir. 2006 yılında Prudhoe körfezindeki BP'ye ait olan transit boru hattında meydana gelen sızıntı sonucunda beş gün boyunca yaklaşık 267 bin galon ham petrolün çevreye yayılması da korozyonun yol açabileceği çevresel riskin büyüklüğünü gözler önüne sermiştir. Bu iki örnekten anlaşıldığı üzere korozyonun sebep olabileceği kazalar ve devasa ekonomik kayıp düşünüldüğünde korozyonu önleyecek ya da yavaşlatabilecek yeni ürün ve tekniklerin geliştirilmesi oldukça büyük bir önem teşkil etmektedir.



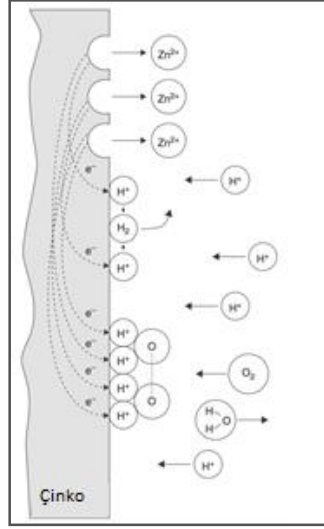
Şekil 2.1 Metalin korozyon çevrimi

2.1.2. Korozyon Mekanizması

Korozyon temelde elektrokimyasal bir proses olduğundan dolayı korozyon mekanizmasını açıklayabilmek için öncelikli olarak elektrokimyasal reaksiyonları ele almak gerekmektedir. Elektrokimya, bir elektrot ile elektrolitin ara yüzeyinde gerçekleşen elektrik yüklerinin aktarımını da içeren kimyasal reaksiyonlar ile ilgilenen fiziksel

kimyanın bir alt disiplindir. Tipik bir elektrokimyasal reaksiyon yükseltgenme ve indirgenme olmak üzere iki ayrı reaksiyondan oluşmaktadır. Bir atom ya da molekülün ortama elektron verdiği reaksiyonlar yükseltgenme reaksiyonları olarak ifade edilirken, bir atom ya da molekülün ortamdan elektron aldığı reaksiyonlar ise indirgenme reaksiyonları olarak bilinmektedir.

Genel olarak bir metalin korozyon mekanizması çinko örneği üzerinden Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Metal iyonları katodik bölgelerde gerçekleşen indirgenme reaksiyonuna kimyasal olarak eşit olacak miktarlarda anodik bölgeden çözeltiliye geçerler.



Şekil 2.2 Korozyon prosesinde rol oynayan elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi

Genel olarak anodik bölgede gerçekleşen metallerin yükseltgenme reaksiyonu Denklem 2.1’deki gibidir:



Bu reaksiyon çoğu ortam için oldukça hızlı biçimde gerçekleşmekte olup, metal korozyona uğradığında reaksiyon hızı genellikle çok daha yavaş olan indirgenme reaksiyonu tarafından kontrol edilmektedir. Havası alınmış çözeltilerde indirgenme reaksiyonu Denklem 2.2’deki gibidir:



Bu reaksiyon asidik ortamlarda hızlı gerçekleşirken, bazik ya da nötr ortamlarda yavaş gerçekleşmektedir. Örneğin, demirin oda sıcaklığındaki havası alınmış nötr su içerisindeki korozyon hızı yılda beş mikrometreden daha azdır. Belirli bir pH değerinde hidrojenin çıkış hızı metaldeki düşük-hidrojen yüksek gerilim safsızlıklarının olup olmamasına bağlıdır. Saf bir metal için, metal yüzeyinin kendisi H₂ çıkışı için yer sağlayabildiğinden dolayı asit içerisinde yüksek saflıktaki metaller de korozyona uğramaya devam etmekle birlikte bunun gerçekleşme hızı ticari metallere kıyasla oldukça yavaş bir biçimde gerçekleşmektedir. İndirgenme reaksiyonu, Denklem 2.3’de verilen, depolarizasyon olarak ifade edilen bir proses ile çözülmüş oksijenin indirgenmesiyle hızlanabilmektedir.



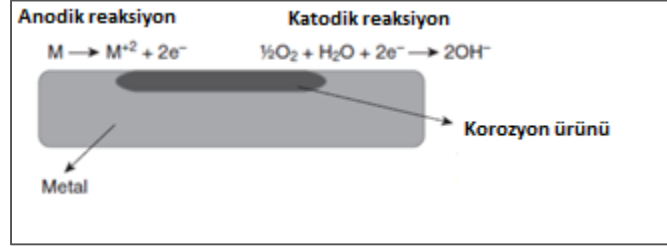
Çözülmüş oksijen, metalde safsızlık olup olmamasından bağımsız olarak, metal yüzeyindeki rastgele olarak adsorblanmış hidrojen atomları ile reaksiyona girer. Yükseltgenme reaksiyonu, oksijen metal yüzeyine ulaşması kadar çabuk gerçekleşmektedir [12].

Yaşamın temelini de oluşturan su, ısı alışverişi ve atık taşınımı gibi temel endüstriyel sistemlerde de kritik bir rol oynamaktadır. Bu tarz endüstriyel sistemlerde kullanılan malzemeler metaller olduğundan dolayı sulu ortam korozyonunu açıklamak için metallerin su ile olan reaksiyonlarına odaklanılmalıdır. Sulu ortam korozyonu prosesinin gerçekleşebilmesi için üç önemli unsur gerekmektedir: anodik reaksiyon, katodik reaksiyon ve elektrolit çözeltisi. Denklem 2.4’de verilen anodik reaksiyon yani metalin yükseltgenmesi, metalin çözünerek ortama Mⁿ⁺ iyonlarının ve elektronların transferi biçiminde gerçekleşmektedir. Denklem 2.5’de verilen katodik reaksiyon yani indirgenme ise ortamdaki elektronların oksijen tarafından alınması biçiminde gerçekleşmektedir. Oksijenin indirgenmesi, deniz suyu, toprak ve atmosfer gibi doğal ortamlar için baskın olan katodik reaksiyondur.





Bu proses, yüklerin birikimi olmadan bir elektrik devresi oluşturur. Yükseltgenme reaksiyonu ile ortama bırakılan elektronlar metal boyunca iletilerek katoda transfer edilir ve indirgenme reaksiyonunda tüketilirler. Bu elektrokimyasal prosesin gerçekleşebilmesi için metal ile temas halinde olan iyonik olarak iletken bir sıvıya yani elektrolite gerek duyulmaktadır. Elektrokimyasal devre iyonların elektrolit boyunca iletilmesiyle tamamlanır. Şekil 2.3’de de gösterildiği üzere, genellikle M^{+n} iyonları OH^- iyonlarına doğru iletilir ve bu iyonlar bir araya gelerek metal yüzeyi üzerinde biriken bir metal hidroksit meydana getirmiş olur.



Şekil 2.3 Bir elektrokimyasal korozyon hücresinde gerçekleşen korozyon prosesi

Korozyonun meydana gelmesi için tüm korozyon reaksiyonunun toplam hücre potansiyeli, $E_{hücre}$, değerinin pozitif olması yani Gibbs serbest enerjisinin azalması gerekmektedir. Hücre potansiyeli, denge halinde anodik yarı-reaksiyon potansiyeli ile katodik yarı-reaksiyon potansiyeli arasındaki farktır. Hücre potansiyeli değeri reaksiyonun termodinamik açıdan mümkün olup olmadığını belirtmektedir. Korozyon hızları hakkında bilgi edinmek için korozyon reaksiyonunun kinetiği üzerinde durulması gerekmektedir [13].

2.1.3. Korozyon Türleri

Genel olarak korozyon tespit edilebilme yöntemlerine göre 3 ana grupta incelenebilmektedir ve bu gruplandırma Şekil 2.4’de gösterilmiştir.

Görsel inceleme ile tespit edilebilen korozyon türleri;

Uniform korozyon: Metal kaybının tüm yüzey boyunca hemen hemen aynı hız ile gerçekleştiği korozyon türü.

Lokal korozyon (çukur korozyonu, çatlak korozyonu): Metal kaybının belirli bölgelerde gerçekleştiği korozyon türü.

Galvanik korozyon: Bir elektrolit içersinde benzer olmayan iletkenler arasındaki elektriksel temasın sebep olduğu korozyon türü.

Özel inceleme aletleri kullanılarak tespit edilebilen korozyon türleri;

Taneler arası korozyon (sıyırılma korozyonu): Metal yapısındaki tane sınırlarında gerçekleşen korozyon türü

Seçici korozyon: Bir alaşımdaki bileşenlerden bir ya da daha fazlasının seçici olarak çözünmesi sonucu ortaya çıkan korozyon türü.

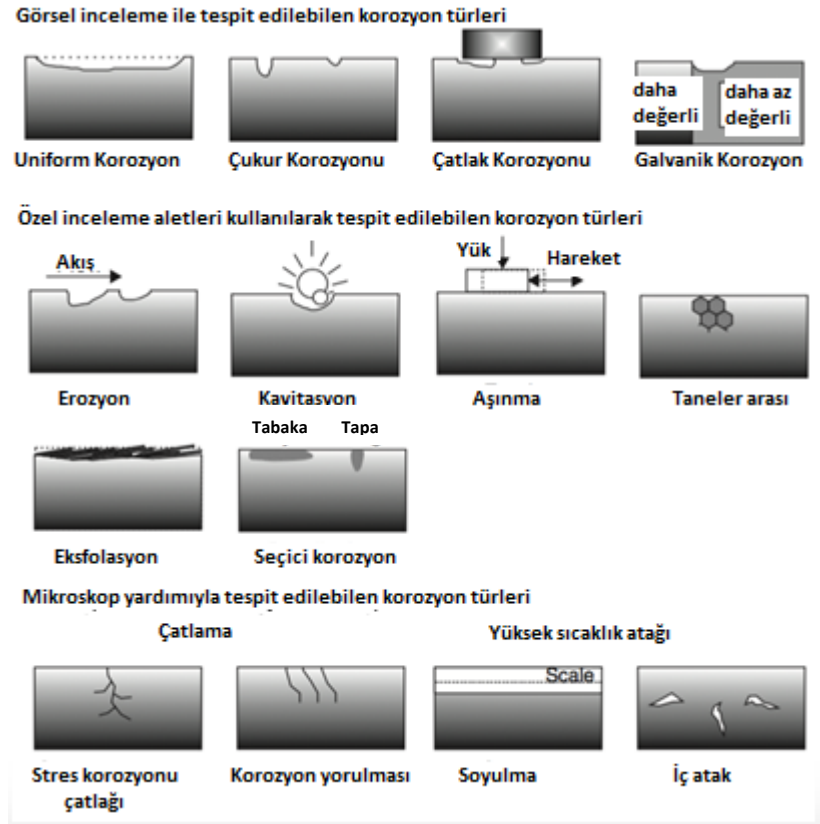
Hız etkili korozyon (erozyon-korozyon, kavitasyon, yenim): Yüksek hızlı akışın sebep olduğu erozyon-korozyon, daha yüksek hızlı akışta oluşan kavitasyon, yük altında yakın temastaki ile yüzeyin titreşimsel hareketinin sebep olduğu yenim.

Mikroskop yardımıyla tespit edilebilen korozyon türleri;

Çatlama olayı (gerilme korozyonu, çatlama, yorulma): Mekanik olaylara sebep olan korozyon türleri

Yüksek sıcaklık korozyonu (iç ataklar, kalsifikasyon): Yüksek sıcaklığın yol açtığı korozyon türleri

Mikrobiyal korozyon: Belirli bakteri ya da mikrop türlerinin sebep olduğu korozyon türleri.



Şekil 2.4 Korozyon türlerinin sınıflandırılması [13]

2.1.4. Korozyon Ölçme Teknikleri

Korozyon davranışının ölçülmesinde kullanılan yöntemler yaygın olarak elektrokimyasal ve elektrokimyasal olmayan teknikler olmak üzere iki temel grupta ele alınabilmektedir. Elektrokimyasal olmayan teknikler kütle kaybı, çukurlaşma ve çatlak oluşum hızı, yüzey ölçümleri, analitik metotlar ve mekanik testlerdir. Kütle kaybı testleri en basit ve en yaygın biçimde kullanılan korozyon ve inhibitör test yöntemi olup inhibitör konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak toplam metal incilmesi ve lokal korozyon türlerinin takibinde kullanılmaktadır. Korozyon test çubuğu yöntemi, belirlenmiş standart bir ağırlık, boyut ve şekildeki test çubuklarının korozif bir ortama inhibitörlü ve inhibitörsüz olarak 14 günlük periyotlar boyunca maruz bırakılarak bu süre sonundaki korozyon gelişimini görsel, mikroskobik, ya da kütle kaybı gibi yöntemler kullanarak

korozyon hasarının takip edilmesi prensibini takip etmektedir. Bu yöntem ile korozyonun gerçekleşme hızına bağlı olarak güvenli kullanım süresi öngörülebilme olmasına karşın belirlenen periyotta gerçekleşen toplam korozyon hasarına yol açan spesifik olaylar hakkında çok az bir bilgi sunabilmektedir.

Korozyon temelde elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının dahil olduğu bir proses olduğundan dolayı korozyon testleri için elektrokimyasal ölçüm metotlarının kullanılması çok daha pratik olmakla beraber daha detaylı bilgiler veriler de sağlayabilmektedirler [14]. Korozyon testlerinde kullanılan elektrokimyasal ölçüm teknikleri potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, elektrokimyasal empedans ölçümleri, elektrokimyasal gürültü ölçümü, taramalı Kelvin probu ve taramalı-titreşimli elektrot tekniği (SVET) olarak öne çıkmaktadır.

2.1.5 Korozyon Kontrolü ve Önleme Yöntemleri

Korozyonun kontrolü, üç temel yöntem ile metalin fonksiyonunu yitirmesini önlemeyi amaçlayan dinamik bir prosestir. Bu üç yöntem; çevrenin değiştirilmesi, malzemenin değiştirilmesi ve çevre ile malzeme arasında bir bariyer yerleştirilmesi olarak ifade edilebilmektedir. Malzemenin ve çevrenin değiştirilmesinin mümkün olmadığı durumlarda, metal yüzeyinin korunması için genel olarak iki yol izlenmektedir ve bunlar metalin alaşımlanması ya da uygun bir organik/inorganik bir kaplama kullanılmasıdır. Korozif ortamda uygun bir korozyon inhibitörünün kullanımı anodik ve/veya katodik reaksiyon hızını düşürebilmektedir. Elektrokimyasal koruma, katodik ya da anodik akımın metal içerisine geçirilmesiyle veya çinko, alüminyum ya da magnezyum gibi kurban anotların kullanılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Korozyon önleme metotları temel olarak izlenen yollara göre dört başlık altında sınıflandırılabilir:

-Elektrik bağlantısının kullanımı

-Elektrolitin değiştirilmesi (inhibitör eklenmesi ya da oksitleyici ajanın ortamdan kaldırılması gibi)

-Katot, katot-elektrot arayüzeyi ya da katodik reaksiyonun değiştirilmesi

-Anot, anot-elektrot arayüzeyi ya da anodik reaksiyonun değiştirilmesi.

En temel korozyon koruma yöntemi ortamın korozif etkisinden etkilenmeyecek uygun bir malzeme seçimi ve doğru malzeme tasarımının kullanılmasıdır. Örneğin asidik bir ortamda nikel, bakır ya da bunların alaşımları tercih edilirken, oksidatif bir ortam için krom, titanyum ya da bunların alaşımları tercih edilmektedir. Ayrıca soy metaller diğer metallere kıyasla çok daha yüksek korozyon direncine sahiptirler. Bunların yanı sıra doğal ve sentetik polimerler, seramikler, karbon esaslı malzemeler ve kompozitler de korozyonu azaltmak için metallerin yerine tercih edilebilmektedir.

Malzemenin korozyon nedeniyle özelliklerini yitirmesi, kullanımı sırasında kullanılan önleyici metotlar yardımıyla yavaşlatılabilmekte ve hatta tamamen önlenmektedir. Bu metotlar: koruyucu kaplamaların kullanımı, katodik koruma, anodik koruma ve inhibitörlerin kullanımı olarak sıralanabilir.

2.1.5.1. Koruyucu Kaplamalar

Metal, metal olmayan inorganikler ve organik malzemelerin metal yüzeyine kaplama olarak uygulanması korozyon hasarını metal ile çevre arasında bir bariyer oluşturarak minimize etmek için kullanılan en yaygın yöntemlerden bir tanesi olarak öne çıkmaktadır. Koruyucu kaplamalar boyama, toz kaplama ve sol-gel gibi yöntemler kullanılarak uygulanmaktadır. Tam anlamıyla bir korozyon koruması sağlanması için koruyucu tabakaların homojen, gözeneksiz ve metal yüzeyine iyi tutunmuş olması gerekmektedir.

2.1.5.2. Katodik Koruma

Katodik koruma, metalin potansiyelinin ölçülen açık devre potansiyelinden daha negatif potansiyel değerlerine çekilmesiyle sağlanan bir koruma yöntemidir. Elektrokimyasal

hücreden net bir akım geçtiğinde anotta yükseltgenme reaksiyonu gerçekleşirken, katotta buna kimyasal olarak eşdeğer olacak biçimde indirgenme reaksiyonu devam etmektedir. Nötr ya da nötre yakın ortamlarda, korunmak istenen metale göre daha aktif bir metal ile bağlantı kurularak ya da dışarıdan bir gerilim uygulanmasıyla metalin anodik bölgeler katodik bölge haline dönüştürülebilir ve böylelikle metal korozyondan korunmuş olunur.

2.1.5.3. Anodik Koruma

Anodik koruma, metalleri anodik potansiyel değerlerinde yani korozyon akımının düşük olduğu pasif bir durumda tutulmasıyla sağlanmaktadır. Diğer bir deyişle, anodik koruma elektrokimyasal bir pasifleştirme prosesidir.

2.1.5.4. İnhibitörler

Eklendikleri ortamdaki anodik ve/veya katodik reaksiyonun tepkime hızına etki ederek ortamda gerçekleşen korozyonun hızını yavaşlatan ya da tamamen durduran maddeler inhibitör olarak adlandırılmakta olup ekonomik, yüksek verimli ve kolay uygulanabilir olması nedeniyle endüstriyel anlamda en yaygın kullanılan korozyondan korunma yöntemlerinin başında gelmektedirler. İnhibitör olarak polimerlerin [15], organik ve inorganik [16-20] bileşiklerin kullanımı üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Asidik bir ortamlarda, azot-esaslı malzemeler ve onların türevleri, kükürt içeren bileşikler, aldehytler, asetilenik bileşikler ve çeşitli alkaloidler tercih edilirken, nötr ortamlarda benzoat, nitrit, kromat ve fosfat iyi korozyon inhibisyonu sergilemektedir [21]. Azot, oksijen, fosfor ve kükürt atomlarını içeren fonksiyonel gruplar ile π bağları içeren bileşiklerin metal korozyonunu önlemede oldukça etkili olduğu düşünülmektedir [17]. Genellikle inhibisyon mekanizması ise fiziksel ve/veya kimyasal adsorbsiyon ile metal yüzeyinde bir film oluşumuyla açıklanmaktadır. Korozyon koruması genellikle büyük ölçüde inhibitörlerin adsorbsiyonuna ve yüzey ile inhibitör arasındaki etkileşimlere bağlıdır [22]. İnhibitörlerin π orbitalleri ile yüzey atomlarının d orbitallerinin olası etkileşimleri metal yüzeyi üzerine inhibitör moleküllerinin adsorbsiyonuna neden olup metal yüzeyinden

korozyon koruyucu bir filmin oluşmasına yol açar. Koruyucu film oluştuktan sonra, inhibitörün verdiği elektronlar koordine kovalent bağlar oluşturur ve dahası anti-bağ orbitallerini kullanarak metal yüzeyinden serbest elektronları kabul ederek geri bağlar oluşturabilmektedir [23]. Tüm bunlara karşın korozyon inhibisyonu mekanizmasının nasıl işlediği hala daha tam olarak açıklanamamış durumda değildir.

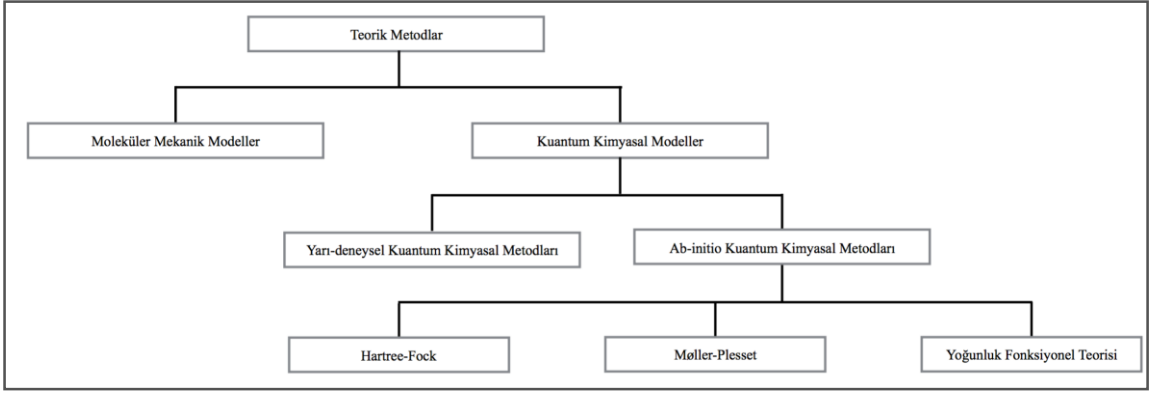
Endüstride inhibitör olarak kullanılan çoğu bileşiğin çevreye ve insana olan zararlı etkisi kullanımlarının sorgulanmasına yol açmıştır [24]. Korozyon korumasının gerekliliği göz önüne alındığında çevre zararı minimum, biyo-bozunur ve efektif inhibisyon özelliği sergileyebilecek yeni bileşikler araştırılması çok önemli bir çalışma konusu haline gelmiştir. Genellikle toksik olmayan karakteristikleri ve doğa kökenli olmalarının yanı sıra sulu ortamlardaki göz ardı edilebilecek oranda az negatif etkileri olması nedeniyle ilaçların korozyon inhibitörü olarak kullanılması geleneksel toksik inhibitörlerin yerini alabilecek bir opsiyon olarak öne çıkmış ve bu alanda çeşitli çalışmalar yapılmıştır [25].

Yeni inhibitörlerin geliştirilmesi için ekonomik ve çevresel ihtiyacının giderek artmasıyla yapılan çalışmaları hızlandıracak yeni yollar üzerinde çalışılmaya başlanmıştır. Geleneksel olarak inhibisyon performansının belirlenmesi kütle kaybı değerlendirmesi, elektrokimyasal potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi deneysel yöntemler ile gerçekleştirilmektedir. Ancak bu deneysel metotlar maliyetli, uzun zaman almakta ve sıklıkla inhibisyon mekanizmasını açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Bilgisayar donanımı ve yazılımlarının gelişmesiyle birlikte, bilgisayar simülasyonları korozyon olayında olduğu gibi kompleks sistemlerin incelenmesinde önemli bir yardımcı haline gelmiştir [26]. 1971 yılında Vosta, korozyon inhibisyonunun incelenmesi için kuantum kimyasal metotları kullanmasıyla kuantum korozyon elektrokimyası alanı oluşmuştur [27]. Daha sonralarda, kuantum kimyasal metotların odağı molekül yapıları ve inhibisyon etkinliği arasındaki ilişkinin kurulması üzerine kaymış ve 1990'larda araştırmacılar ilgilerini kuantum kimyasal teknikleri kullanarak metal yüzeyleri ve inhibitör molekülleri arasındaki ilişkilerin belirlenmesine çevirmişlerdir [28, 29]. Metal yüzeyleri ve inhibitör molekülleri arasındaki ilişkilerin

ortaya konmasının ardından kuantum kimyasal metotlar korozyon inhibisyonu performansının değerlendirilmesinde giderek artan bir şekilde tercih edilmeye başlanmıştır [30].

2.2. Teorik Metotlar

Moleküler yapıları ve enerjileri hesaplama amacıyla birbirinden oldukça farklı olan, geniş bir çeşitlilikte yaklaşım ya da modeller geliştirilmiştir. Bunlar genel olarak moleküler mekanik modeller ve kuantum kimyasal modeller olmak üzere iki kategori altında toplanabilir.



Şekil 2.5 Teorik metotların genel sınıflandırması

Kuantum kimyasal modellerin tamamı, temel olarak ilk kez 1920'lerin sonunda ortaya atılmış olan ünlü Schrödinger denkleminin dayanmaktadır. Bu denklem molekülleri kimyasal bağlardan bağımsız olarak, elektronların ve çekirdeğin birleşimi olarak kabul etmektedir. Schrödinger denkleminin elektronların hareketi bağlamında çözümü, doğrudan moleküler yapı, enerji ve bağlanma hakkında bilgi vermektedir. Ancak bununla birlikte Schrödinger denklemi tek-elektronlu sistem yani hidrojen atomu dışında gerçek anlamda çözülememektedir ve bu nedenle de bazı yaklaşımların yapılmasını gerektirmektedir. Kuantum kimyasal modeller de bu yaklaşımların türüne, yapabilirliğine, güvenilirliğine ve maliyetine göre farklılık göstermektedirler. Kuantum kimyasal modellerin alternatifi olarak gösterilebilecek olan moleküler mekanik modeller,

Schrödinger denklemi gibi belirli bir teoriyi referans noktası almak yerine basit ancak kimyasal olarak anlamlı biçimde moleküler yapının resminden yola çıkmaktadır. Bu resimde, moleküller çekirdek ve elektronların aksine atom ve bağlardan oluşmaktadır ve atom pozisyonları bilinen yapısal data yani bağ uzunlukları ve açıları olduğu kadar bağlı olmayan etkileşimleri de barındırmaktadır. Bu Schrödinger denkleminin elektron hareketleri için çözülmesinden çok daha basit olmasına karşın, moleküllerin yapısına ilişkin büyük miktarda bilginin yanı sıra net bir kimyasal bağlanma tanımlamasına ihtiyaç duymaktadır.

Moleküler mekanik ve kuantum kimyasal modellerin kullanımı sonrasında elde edilen veriler kimyasal reaksiyon sıcaklığı gibi rakamlar ya da denge yapıları gibi basit diyagramlar biçiminde olmaktadır. Özellikle kuantum kimyasal modellerden elde edilen bazı veriler bu iki biçimde iyi ifade edilemediğinden elektronların moleküldeki dağılımı gibi grafikler biçiminde de olabilmektedir.

Yapılan çalışmanın amacına göre ilgilenilen parametreler değişkenlik göstermektedir. Korozyon ile ilişkili olan çalışmalarda ilgilenilen kuantum kimyasal parametreler ise atomik yükler, molekül orbital enerjileri, dipol momentleri ve enerji olarak öne çıkmaktadır [31]. Atomik yük parametresi, moleküllerdeki elektron yük yoğunluğu hakkında bilgi vermektedir. Kimyasal reaksiyonlar ve fizikokimyasal özellikler doğrudan elektron yoğunluklarıyla önemli ölçüde ilişkilidir [31]. Bir moleküldeki bölgesel elektrik yük dağılımları kimyasal reaktivite indisi ya da molekül içi zayıf etkileşim ölçümünde yaygın olarak kullanılmaktadır. Moleküldeki yük yoğunluğunun hesaplanmasında en yaygın biçimde kullanılan yöntem Mulliken popülasyon analizidir [32]. En yaygın biçimde bilinen kuantum kimyasal parametrelerden olan en yüksek dolu molekül orbitali (HOMO) ile en düşük boş molekül orbitali (LUMO) enerjileri, çoğu kimyasal reaksiyonda önemli bir rol oynayan sınır orbitalleri hakkında bilgi vermektedir. Elektronları taşıyan en dıştaki orbital olduğundan dolayı HOMO bir elektron verici orbital olarak, LUMO ise elektronları alabileceği boşluklara sahip en içteki orbital olduğundan, elektron alıcı orbital olarak davranmaktadır. Bu iki sınır orbitalinin enerjilerinin farkı molekülün kararlılığı

hakkında önemli bir bilgi vermektedir [33]. Bu farkın artması kimyasal reaksiyonun reaktifliğinin düştüğü yani molekülün kararlılığının arttığı anlamına gelmektedir [34]. Dipol momenti, polar bir kovalent bağın polaritesinin birbirine bağlı olan iki atom arasındaki uzaklık ile bu atomlar üzerindeki yükün çarpımı olarak ifade edilmesidir [35]. Bir diğer parametre olan toplam enerji ise sistemin iç enerjisi, potansiyel enerjisi ve kinetik enerjisinin toplamı biçiminde ifade edilmektedir [36]. Sistemin temel haldeki enerjisi, toplam enerji fonksiyonunun en düşük değeridir ve bu en düşük değeri sağlayan elektronik yük yoğunluğu da tek bir tanenin temel hal enerjisidir.

2.2.1. Ab Initio Kuantum Kimyasal Metotları

Ab initio kuantum kimyasal metotları, diğer iki yönteme kıyasla en doğru ve tutarlı sonuçları vermekte olan metot olarak öne çıkmaktadır. Ab initio terimi, hesaplamaların yalnızca kuantum mekaniği yasalarına, atom çekirdeği ile elektronların yüklerine ve kütlelerine ve ışığın hızı ($c = 2.998 \times 10^8$ m/s) ya da Planck sabiti ($h = 6.626 \times 10^{-34}$ J.s) gibi temel fiziksel sabitlere bağımlı olduğunu ve yaklaşım içermediğini ifade etmektedir. Ab initio kuantum kimyasal metotları, bir kimyasal sistem için, bir dizi ayrıntılı matematiksel yaklaşımları karşılayan fonksiyonların bir “baz setini” kullanarak Schrödinger denklemini çözerler.

2.2.1.1 Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniği, molekülleri çekirdek ve elektronlar aralığındaki etkileşimlerle ve moleküler geometriyi de çekirdeğin minimum enerji düzeni olarak ifade etmektedir [37-39]. Tüm kuantum mekaniği metotları temel olarak Schrödinger denklemine dayanmaktadır.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

Burada, köşeli parantez içerisindeki nicelik, Z yükündeki bir çekirdekten bir r mesafesi uzaklıktaki bir elektronun kinetik ve potansiyel enerjisini ifade etmektedir. E elektronik enerji, ψ elektron koordinatlarının bir fonksiyonu ve r elektronun hareketini ifade eden dalga fonksiyonudur. Dalga fonksiyonunun karesi ile küçük bir hacmin çarpımı bu hacim

içerisindeki elektron bulunma ihtimalini verir. Bu toplam elektron yoğunluğu ya da daha basit ifadeyle elektron yoğunluğu olarak ifade edilir ve X-ray difraksiyonu deneyiyle ölçülen elektron yoğunluğuna karşılık gelmektedir. Schrödinger denklemi çoklu çekirdekli, çoklu elektron sistemleri için aşağıdaki biçimde genelleştirilebilir:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.7)$$

Burada, ψ çok-elektronlu dalga fonksiyonu ve \hat{H} ise Hamiltonian operatörüdür.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.8)$$

Burada, Z çekirdek yükü, M_A A çekirdeğinin kütesinin elektron kütesine oranı, R_{ab} A çekirdeği ile B çekirdeği arasındaki mesafe, r_{ij} i ve j elektronları arasındaki mesafe ve r_{iA} i elektronu ile A çekirdeği arasındaki mesafedir.

Çok elektronlu Schrödinger denklemi, helyum atomu ya da hidrojen molekülü gibi basit iki elektronlu sistemler için bile tam olarak çözülememektedir ve yaklaşımların yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

2.2.1.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Schrödinger denkleminin molekül sistemleri için basitleştirilmesinin bir yolu çekirdeğin hareket etmediğini varsaymaktır. Çekirdek aslında tabiki hareket etmektedir ancak bu hareket elektronların hareket hızına yani ışık hızına kıyasla oldukça yavaş olduğundan dolayı bu varsayım yapılabilir. Bu Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak adlandırılır ve elektronik Schrödinger denklemini ortaya çıkarır:

$$\hat{H}^{el}\Psi^{el} = E^{el}\Psi^{el} \quad (2.9)$$

$$\hat{H}^{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.10)$$

Çekirdek hareketsiz olduğundan dolayı, Denklem 2.8'deki ifadedeki çekirdek kinetik enerjisi, Denklem 2.10 için sıfırdır ve yine Denklem 2.8'deki çekirdek-çekirdek Coulomb ifadesi sabittir. Sistemin toplam enerjisi ise:

$$E = E^{el} + \sum_{A < B} \sum \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.11)$$

Ayrıca, elektronik Schrödinger denkleminde çekirdek kütlesi de yer almamaktadır. Bu Born-Oppenheimer yaklaşımı geçerli olduğu sürece, molekül özellikleri ve kimyasal reaksiyonların üzerindeki kütle etkisinin kökeninin farklı olduğu anlamına gelmektedir.

2.2.1.3. Hartree-Fock Yaklaşımı

Elektronik Schrödinger denklemi hala daha yetersiz gelmekte olduğundan dolayı, daha ileri yaklaşımlara gerek duyulmaktadır. Pratikte, bir moleküldeki her bir elektronun diğer elektronlar ve çekirdekler tarafından oluşturulan ortalama elektrik alanında hareket ettiği kabul edilerek belirlenen moleküler orbitaller ile belirlenmiş fonksiyonlarla sınırlanmıştır. Toplam dalga fonksiyonu, bir tekli determinant ya da bir diğer deyişle Slater determinanı, olarak yazılabilir. Bu elektron koordinatlarının değişimine göre anti-simetrik olduğu anlamına gelmektedir. Anti-simetri Schrödinger denkleminin kabul edilebilir bir çözümünün gerekliliğidir.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_n(N) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

Burada χ_i bir spin orbitali olarak ifade edilir.

İstikrarlı-alan ya da SCF prosedürü olarak ifade edilen bir proses ile elde edilen molekül orbital seti en düşük enerjiyi verir. Prototipik SCF prosedürü bir Hartree-Fock prosedürü olmakla birlikte, SCF metotları yoğunluk fonksiyonel prosedürlerini de içerirler. Tüm SCF prosedürleri aşağıdaki denklemin oluşmasını sağlar:

$$f(i) \chi(\mathbf{x}_i) = \epsilon \chi(\mathbf{x}_i)$$

$$f(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v^{\text{eff}}(i) \quad (2.13)$$

Buradaki Fock operatörü, $f(i)$:

χ_i spin ve i elektronun uzaysal koordinatları, χ spin orbitalleri ve v^{eff} i elektronu tarafından görülen efektif potansiyeldir. Efektif potansiyelin türü SCF metodolojisine bağlıdır.

2.2.1.4. Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (LCAO) Yaklaşımı

Hartree-Fock yaklaşımı sonucunda her biri tek bir elektronun koordinatlarının dahil olduğu bir dizi bağışık diferansiyel denklem ortaya çıkar. Hartree-Fock denklemleri olarak da bilinen bu denklemler numerik olarak çözülebilir olsa da ilave yaklaşımları devreye katarak Hartree-Fock denklemlerini cebirsel denklemlere dönüştürmenin avantajları bulunmaktadır.

Tüm moleküller doğal olarak atomlardan oluştuklarından dolayı tek-elektronlu çözümden yola çıkarak atomik çözümlerden oluşan bir moleküler çözüme gitmek oldukça mantıklı bir yaklaşımdır. Pratikte, molekül orbitalleri baz fonksiyonlar olarak da bilinen sonlu bir fonksiyon setinin lineer kombinasyonları biçiminde ifade edilmektedirler.

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.14)$$

Burada c genellikle molekül orbitalleri olarak da adlandırılan molekül orbital katsayılarıdır, ve ϕ da baz fonksiyonlardır. ϕ çekirdek pozisyonlarının genel olarak merkezinde olduğundan atomik orbitaller olarak ifade edilirler ve Denklem 2.14 atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ya da kısaca LCAO olarak adlandırılır.

2.2.1.5. Roothaan-Hall Denklemleri

Hartree-Fock ve LCAO yaklaşımlarının elektronik Schrödinger denkleminde birlikte uygulanması sonucunda Roothaan-Hall denklemleri ortaya çıkar [40-43].

$$\mathbf{Fc} = \varepsilon \mathbf{Sc} \quad (2.15)$$

Burada, ε orbital enerjileri, S örtüşme matrisi, ve F Schrödinger denklemindeki Hamiltonian'a yakın olan Fock matrisidir ve denklemini aşağıdaki gibidir:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu} \quad (2.16)$$

Burada, $H_{\mu\nu}$ çekirdek Hamiltonian'dır ve denklemini aşağıdaki gibidir:

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r} \right] \phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.17)$$

Coulomb ve yer değiştirme bileşenleri ise Denklem 2.18 ve 2.19'da ifade edilmiştir:

$$J_{\mu\nu} = \sum_\lambda \sum_\sigma P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (2.18)$$

$$K_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_\lambda \sum_\sigma P_{\lambda\sigma} (\mu\lambda | \nu\sigma) \quad (2.19)$$

Burada, P yoğunluk matrisi olarak adlandırılan, tüm dolu molekül orbitalleri iki molekül orbital katsayısının çarpımının toplamının 2 katı olarak ifade edilmektedir:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i c_{i\lambda} c_{i\sigma} \quad (2.20)$$

İki elektron integralleri çok sayıda olduğundan dolayı değerlendirilmeleri ve işlenmeleri önemli zaman tüketen adımlardır. Roothaan-Hall denklemlerinin çözülmesiyle sonuçlanan metotlar Hartree-Fock modelleri olarak ifade edilirler. Sonsuz bir baz sete karşılık gelen enerji Hartree-Fock enerjisi olarak ifade edilir. Ab Initio yani “en baştan” modelleri ifadesi genellikle Hartree-Fock modellerini ifade etmekte kullanılırlar da daha

genel anlamda Schrödinger denkleminin empirik-olmayan çözüm denemelerinden doğan modellere de uygulanmalıdırlar.

Hartree-Fock modelleri iyi tanımlanmışlardır ve eşsiz özellikler sağlarlar. Hem boyut tutarlıdırlar hem de değışkendirler. Yalnızca enerjileri ya da dalga fonksiyonları saf analitik metotlardan değerdendirildiğinden değil, ayrıca çok fazla sayıda birinci ve ikinci enerji türevi söz konusudur. Bu genellikle birinci türevlerin gerektiğii geometri optimizasyonu ve ikinci türevlerin gerektiğii titreşim frekansı için önemli rol oynamaktadır. Hartree-Fock modelleri ve mevcut uygulanabilir moleküller 50 ya da 100 atoma kadardır.

2.2.1.6. Korele Modeller

Hartree-Fock modelleri her bir elektronun hareketinin bir diğerdinden bağımsız olduğunu kabul eder. Bunu yapmak için Hartree-Fock modelleri her bir elektron arasındaki anlık etkileşimleri, belirli bir elektron ile diğerd elektronlar tarafından yaratılan ortalama alan arasındaki etkileşim ile değıştirirler. Bunun yüzünden de elektronlar yapmaları gerektiğinden çok daha büyük miktarda birbirlerinin yoluna çıkarlar. Bu elektron-elektron itme enerjisinin olduğundan fazla tahmin edilmesine ve dolayısıyla çok yüksek bir toplam enerjiye sebep olur. Elektron korelasyonu, ifade edildiğii gibi, elektron hareketlerinin korele edilmesidir ve elektron-elektron itme enerjisinin ve dolayısıyla toplam enerjinin düşmesini sağlar. Korelasyon enerjisi Hartree-Fock enerjisi ve deneysel enerji arasındaki fark olarak tanımlanır. Çok sayıda farklı korele model olmasına karşın genel olarak üç tanesi yaygın olarak kullanılmaktadır [44]. Yoğunluk fonksiyonel modeller yaklaşık korelasyon ifadesi kullanırlar. Bu sayede Hartree-Fock modellerinden önemli ölçüde daha maliyetli olmaktan kurtulurlar. Yoğunluk fonksiyonel modellerin kalitesi doğrudan bu ifadenin seçimine bağımlıdır. Konfigürasyon etkileşim modelleri ve Møller-Plesset modelleri temel hal ve uyarılmış hal dalga fonksiyonlarını karıştırmak Hartree-Fock modellerinin esnekliğini genişletirler ancak bunlar Hartree-Fock modellerinden önemli ölçüde daha pahalıdırlar.

2.2.1.6. 1. Kohn-Sham Denklemleri ve Yoğunluk Fonksiyonel Modeller

Yoğunluk fonksiyonel modelleri merkezlerinde çok-elektronlu dalga fonksiyonu ($\Psi(r_1, r_2, \dots)$) yerine elektron yoğunluğunun ($\rho(r)$) bulundurlar. Geleneksel dalga fonksiyonu temelli yaklaşımlara göre elektron yoğunluğu temelli metodolojilerin hem bazı benzerlikleri hem de belirli bazı farklılıkları vardır. Çok elektronlu dalga fonksiyonunun temel yapı birimleri tek-elektron orbitalleri ve bunun yoğunluk fonksiyonel metodolojilerindeki karşılığı orbitallerdir. Hem elektron yoğunluğu hem de çok-elektronlu dalga fonksiyonu neredeyse aynı matris bileşenlerine ihtiyaç duyan bir SCF yaklaşımı üzerine kurulmuşlardır. Hohenberg, Kohn ve Sham'ın yoğunluk fonksiyonel teorisi, yalnızca yoğunluklarının tam olarak bilinmesiyle hesaplanabilen bir uniform elektron gazının korelasyon enerjilerinin ve yerdeğiştirme enerjilerinin toplamına dayanmaktadır [35, 45-48]. Walter Kohn bu çalışmasıyla uygulanabilir yoğunluk fonksiyonel modellerinin geliştirilmesini sağladığından 1998 yılında Nobel Kimya ödülünü kazanmıştır.

Kohn-Sham biçimciliğinde temel-hal elektron enerji (E), kinetik enerji (E_T), elektron-çekirdek etkileşim enerjisi (E_V), Coulomb enerjisi (E_J) ve yerdeğiştirme/korelasyon enerjisinin (E_{xc}) toplamı olarak yazılabilir:

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{xc} \quad (2.21)$$

$$E_T = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \int \phi_{\mu}(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \phi_{\nu}(r) dr \quad (2.22)$$

$$E_V = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \sum_A \int \phi_{\mu}(r) \left| \frac{Z_A}{|r-R_A|} \right| \phi_{\nu}(r) dr \quad (2.23)$$

$$E_J = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (2.24)$$

$$E_{xc} = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r), \dots) dr \quad (2.25)$$

Burada E_T kinetik enerji dışındaki tüm diğer bileşenler toplam elektron yoğunluğuna bağlıdır. Mevcut olarak üç tip yerdeğiştirme/korelasyon fonksiyoneli kullanılmaktadır

- i. Yerel spin yoğunluğu yaklaşımına dayanan fonksiyonelle
- ii. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımına dayanan fonksiyoneller
- iii. Bir bileşen olarak kesin Hartree-Fock yer değişimini kullanan fonksiyoneller

Yoğunluk fonksiyonel modeller iyi tanımlanmışlardır ve eşsiz sonuçlar verirler. Bu modeller ne boyut tutarlıdır ne de deşışkendirler. Hartree-Fock modellerinde olduğu gibi Yoğunluk fonksiyonel modelleri 50-100 atoma kadar olan moleküllere uygulanabilmektedirler.

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin çoğu modern uygulamasında problemi iki parçaya ayrılmaktadır. İlk bölümde yerdeğiştirme/korelasyon fonksiyoneli dışındaki herşey Hartree-Fock modellerinde uygulanan aynı analitik prosedürler ile tamamlanır. BP, BLYP ve EDF1 modelleri gibi lokal yoğunluk modelleri ve lokal olmayan modellerini de kapsayan saf yoğunluk fonksiyonel metotları yalnızca Hartree-Fock Coulomb ifadesine (Denklem 2.18) ihtiyaç duymaktadır ve Hartree-Fock modellerinden oldukça hızlıdır. Oldukça popüler olan B3LYP modeli gibi hibrit yoğunluk fonksiyonel modelleri, Hartree-Fock yerdeğiştirme ifadesi kullanılarak oluşturulmuştur ancak Hartree-Fock modellerinin bilgisayar hızı anlamında geçememektedirler. İkinci bölümde ise yerdeğiştirme/korelasyon fonksiyoneli ile ilgili hesaplamalar gerçekleştirilir

2.2.1.6. 2. Konfigürasyon Etkileşim Modelleri

Teoride, yoğunluk fonksiyonel modelleri tam korelasyon enerjisini yakalayabilme kapasitesine sahiptirler. Ancak pratikte, mevcut metotların reaksiyon enerjitiğı açısından bazı önemli eksiklikleri vardır ve korelasyon enerjisinin hesaplanması için dalga fonksiyonu-bazlı yaklaşımlar hala daha gereklidir. Bunlar genellikle uyarılmış hal dalga fonksiyonları ile temel hal Hartree-Fock dalga fonksiyonlarının birleştirilmesiyle sağlanır.

Bir molekülün bir Hartree-Fock dalga fonksiyonunun bir determinanı vardır; dolayısıyla bir moleküldeki sadece bir elektronik konfigürasyon tanımlanabilir. Konfigürasyon etkileşim yöntemleri, orijinal Hartree-Fock determinantından yeni determinantlar kurarak dalga fonksiyonuna uyarılmış hal konfigürasyonlarını dahil ederek yeni determinantlar bir ya da daha fazla dolu orbitalin yüksek enerjili boş orbitallerle yer değiştirilmesiyle oluşturulur. Determinantlara bağlı olarak yapılan yer değiştirmelerin sayısı CI seviyesini belirler. Örneğin, tek yer değiştirme (CIS) bir çift dolu ve boş orbitali haline dönüştürülür ve bir tek elektronun uyarılmasına eşittir. İki orbital çiftinin çevrildiği determinantları oluşturan çift yer değiştirmeleri (CID), tek ve çift yer değiştirme determinantların eklendiği CISD ve tek, çift ve üçlü uyarılmaları içerdiğide ise CISD(T) olarak ifade edilir.

Konfigürasyon etkileşim modelleri iyi tanımlanmış olmalarına karşın denklemler içerisindeki ifadelerin sayısı çok fazla olduğundan dolayı çok küçük sistemler dışında pratik değildirler.

2.2.1.6. 3. Møller-Plesset Modelleri

Tipik moleküller için temel hal enerjisinin çoğu, tek elektron Hartree-Fock katkılarından kaynaklanmaktadır. Møller-Plesset pertürbasyon teorisi, elektron korelasyonu etkisinin az olduğunu varsayarak Hartree-Fock çözümü için pertürbasyon adı verilen küçük düzeltmelerle tanımlanabilmektedir.

Møller-Plesset modelleri iyi tanımlanmış olup emsalsiz sonuçlar sağlamaktadır. MP2 boyut tutarlı olmasına karşın değişken değildir. Boyut tutarlılığı değişkenlik özelliğinden çok daha önemli bir nitelik olduğundan dolayı Møller-Plesset modelleri konfigürasyon etkileşim modellerinin önünde tercih edilmektedirler.

2.2.1.7. Baz Setler

Baz seti bir kısmi denklemi çözmek için kullanılan bir matematiksel fonksiyonlardır. Kuantum kimyasal hesaplamalarda, “baz seti” terimi bir sistemin istenilen kimyasal özelliklerini oluşturmak için optimize edilen atomik orbitalleri temsil eden bir gaussian toplamı olarak ifade edilebilir.

Hartree-Fock, yoğunluk fonksiyonel, Møller-Plesset ve konfigürasyon etkileşim hesaplamalarında Gaussian-tipi fonksiyonlardan faydalanılmaktadır. Gaussian fonksiyonları tek-elektronlu hidrojen atomu için tam çözümler biçimindeki üstel fonksiyonlar ile yakından ilişkilidir ve kartezyen koordinatları biçiminde bir polinomial ve r^2 biçiminde bir üstel ifade içermektedirler.

En minimal baz setleri her bir atomu tanımlamak için gereken (örneğin, H ve He için 1s; Li'den Ne'ye kadar olanlar için 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) en az sayıdaki atomik orbital baz fonksiyonlarını içerirler. Slater türü atomik orbitallere yaklaştırmak için baz fonksiyonu başına üç gaussian türü orbital (3G) kullanan STO-3G, minimal baz setine bir örnek olarak verilebilir. Molekül enerjilerinin tutarlı ve doğru tahminleri için en düşük baz setleri önerilmemekteyse de, basitlikleri kimyasal bağlanmanın nitel görünüşlerini göstermek için iyi bir araçtır. En düşük baz setleri üzerinde yapılan iyileştirmeler aşağıda açıklanmıştır.

Split valans baz setleri, her bir valans atomik orbitaline fazladan baz fonksiyonlarının eklenmesiyle oluşturulmuşlardır. Son lineer kombinasyon verilen bir moleküler ortam için atomik orbitallerin bağımsız olarak ayarlanmasına imkan tanır. Split valans baz setleri valans orbitallere ayrılan fonksiyonların sayısı ile karakterize edilirler. “Çift zeta” baz setleri valans elektronları tanımlamak için iki baz fonksiyonu, “üçlü zeta” üç fonksiyonu kullanırlar. İç ve dış kabuk elektronlarını tanımlamak için kullanılan gaussian fonksiyonlarının sayısı ile gösterilmektedir. Bundan dolayı “6-21G”, altı primitif gaussiandan oluşan bir kısaltmış gaussianlı bir iç kabuk atomik orbitali, iki primitiften

oluşan bir kısalmış gaussianlı iç valans kabuğu ve bir primitifli bir dış valans kabuğunu ifade etmektedir. Diğer split valans setleri ise 3-21G, 4-31G ve 6-311G'dir.

Baz setlerine, atom çekirdeğinden düzensiz yük değişmelerinin uzaklaşmasına ve dolayısıyla kimyasal bağın türünün düzeltilmesine olanak veren polarizasyon fonksiyonları eklenebilmektedir ve bunlar polarize baz setleri olarak ifade edilirler. Polarizasyon fonksiyonları izole atom için gerekenlerden (örneğin, H and He için p-tipi fonksiyonlar ve $Z > 2$ olan atomlar için d- tipi fonksiyonlar) başka yüksek açısız momentum kuantum sayılı orbitalleri tanımlarlar ve valans elektron kabuklarına eklenirler. Örneğin, 6-31G(d) baz seti her bir hidrojen harici atomun 6-31G tanımına altı d-tipi gaussian primitifi ekleyerek oluşturulur. Ağır atomlar için 6-31G(d,p) 6-31G(d) ye benzerdir ancak hidrojen ve helyum atomlarına bir p-tipi gaussian fonksiyon kümesi ekler.

Çekirdek merkezlerinden uzaklaştırılmış önemli elektron yoğunluğuna sahip olan anyonlar, ortaklanmamış elektron çiftleri ve uyarılmış haller gibi türler merkezden en uzaktaki zayıf bağlı elektronları hesaba katan difüz fonksiyonlarına ihtiyaç duyarlar. Difüz baz setleri elektron ilgileri, proton ilgileri, inversiyon bariyerleri ve anyonlardaki bağ açılarının hesaplamaları için önerilirler. Hidrojen harici atomlara s- ve p-tipi gaussian fonksiyonların eklenmesi bir artı işareti ile, örneğin "3-21G+" ya da 3-21G* şeklinde gösterilmektedirler. Hem hidrojene hem de büyük atomlara difüz fonksiyonlarının eklenmesi durumunda ise çift artı olarak ifade edilmektedir.

Standart ab initio yazılım paketleri genelde hem farklı atomik orbitallerdeki elektronların tanımlanmasında hem de büyüklüklerinde çeşitlilik gösteren pek çok baz seti içermektedir. Bu yüzden, setler en doğru molekül dalga fonksiyonuna yaklaşımı sağlamakla birlikte bunu yapmak için daha güçlü bilgisayar kaynaklarına ihtiyaç duymaktadırlar.

2.2.2. Yarı-Deneysel Kuantum Kimyasal Modelleri

Yarı deneysel modeller, deneysel verilere uygun hale getirilmiş ab initio tekniklerinin yaklaşımlarını kullanarak problemin boyutunu küçülterek hesaplama hızını artırırılar [49]. Çoğu molekül ab initio yöntemler ile modellenemeyecek kadar büyük olduklarından dolayı teorik ön hazırlık çalışmalar yarı deneysel teknikler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Ancak, yarı deneysel yöntemler tipik organik ve biyolojik sistemler için düzenlenmiştir ve hidrojen bağı ve kimyasal geçişler için doğru olmama eğilimleri vardır.

Çok yaygın yarı deneysel yöntemlerden bazıları elektron-elektron etkileşimlerini analiz biçimlerine göre birbirinden ayrılırlar. Bu yöntemlerden ilki genişletilmiş Hückel yöntemi (EHM)'dir. Genişletilmiş Hückel hesaplamaları bütün elektron-elektron etkileşimlerini göz ardı ederek hesaplama açısından hızlandırmakla birlikte çok doğru sonuçlar vermezler. Yinede molekül orbitallerinin bağıl enerjileri ve şekilleri hakkında nitel bir tahmin sağlarlar. Genişletilmiş Hückel modelleri kimyasal gösterimler açısından iyidirler ve kimyasal reaktifliğin "sınır orbital" analizleri için uygulanabilmektedirler. Diğer bir yöntem olan diferansiyel örtüşmenin ihmal edilmesi (NDO) yöntemleri de bu grupta yer almaktadır. NDO modelleri elektron-elektron etkileşimlerinin yalnızca bir kısmını ihmal etmektedir. Çeşitli yaklaşımlarla Schrödinger denklemini çözmek için Hartree-Fock SCF yöntemini kullanmaktadırlar. Farklı atomlardaki iki atomik orbitalin çarpımı her yerde sıfır olacak şekilde ayarlanmasıyla diferansiyel örtüşmenin tamamıyla ihmal edildiği CNDO modelleri ortaya çıkar. Bu durumda, farklı orbitallerdeki elektronlar arasındaki itme belirli orbitallerde değil sadece ilgili atomların türüne bağımlı olur. CNDO hemen hemen her tür elektron yerdeğiştirme özelliğini ihmal ettiğinden aynı elektronik konfigürasyonlu ancak farklı değerlerde elektron spinleri olan haller arasında ayırım gerçekleştiremez. Diferansiyel örtüşmenin yarı yarıya ihmal edilmesi yani INDO modelinde elektron-elektron itme türünde aynı atom üzerindeki orbitaller arasındaki diferansiyel örtüşme dikkate alınmakla birlikte farklı atomlardaki orbitaller arasındaki diferansiyel örtüşmeyi ihmal etmektedirler. MINDO/3 modeli kimyasal sistemler, özellikle kükürt içeren bileşikler, karbokasyonlar ve polinitro organik bileşikler için

oluşum entalpileri ve uygun molekül geometrilerini öngörmek için iyi hale getirilmiş INDO'nun yeniden parametrize edilmiş sürümüdür. ZINDO/1 ve ZINDO/S, Florida Üniversitesi'nden Michael Zerner'in INDO sürümleri, geçiş metallerini içeren moleküler sistemlerde kullanılmak üzere geliştirilmiştir. ZINDO/1 molekül geometrilerini, ZINDO/S ise UV spektrumlarını öngörmek için kullanılmaktadır. Bu grup içinde yer alan bir diğer yöntem olan iki atomlu diferansiyel örtüşmenin ihmal edilmesi yani NDDO modeli, aynı ya da farklı atom üzerindeki iki orbital arasındaki örtüşme yoğunluğuyla etkileşen bir atom üzerindeki iki orbital arasındaki örtüşme yoğunluğunu içeren INDO modeli üzerine kurulmuştur. INDO/3 yöntemiyle ilgili bazı sorunları düzeltmek için ortaya konan bir yöntem olan MNDO modeli, sterik yönden kalabalık moleküller, dörtlü halkalar, hidrojen bağı, hipervalent bileşikler (genişlemiş kabuklar), nitro grupları ve peroksitler için çok başarılı değildir. Austin modeli, yani AM1, MNDO'nun yeniden parametrize edilmiş, çekirdek itme terimlerindeki değişimleri içeren bir sürümüdür. MNDO yönteminden daha doğru olmasına karşın, AM1 yöntemi fosfor-oksijen bağlarını, nitro bileşikleri ve peroksit bağlarını hesaplayamamaktadır. İşlev açısından AM1'e benzer bir yöntem olan PM3 bazı düzeltmeler içermektedir.

2.2.3. Moleküler Mekanik Modeller

Moleküler mekanik modeller, genellikle proteinler ya da polimerler gibi çok büyük ve simetrik olmayan kimyasal sistemleri modellemek için kullanılan tek uygun yöntemdirler. Moleküler mekanik modeller, elektronlar ve elektronların etkileşimi yerine temeline moleküllerin kimyasal özelliklerini öngörmek için klasik fizik yasalarıyla ölçülebilen nicelikleri alır. Kuantum kimyasal hesaplamalar için kimyasal bağlanma önemsizken moleküler mekanik modellerin referans noktasını atomlar arasındaki bağlar oluşturmaktadır. Kimyasal bağ, iki karşılıklı atom arasındaki etkileşimin potansiyel enerjisiyle belirlenen karakteristik bir kuvvet sabiti ve bir "yay" olarak temsil edilir. Potansiyel enerji fonksiyonları molekül içi bağ gerilmesi, bağ eğilmesi ve bağ burkulması, elektrostatik etkileşimler ya da van der Waals kuvvetleri gibi moleküller arası zayıf etkileşimleri açıklayabilir. Potansiyel enerji fonksiyonları deneylerden ya da diğer hesaplamalardan elde edilerek ampirik parametrelere dayanmaktadır. Mevcut moleküler

mekanik modelleri, kimyasal kuvvetleri tanımlamak için kullanılan potansiyel enerji fonksiyonları setleriyle karakterize edilmektedirler.

Yaygın kullanımda olan MM kuvvet alanı örnekleri şunlardır [50]:

Enerji İslahıyla Yardımcı Model Kurma (AMBER): Proteinler ve nükleotitler gibi biyomoleküllerin hakkınca çalışılması için tasarlanmıştır.

Harvard Moleküler Mekaniğinde Kimya (CHARMM): Esasen biyolojik ve farmosötik çalışmalar için tasarlanmıştır ancak miçeller ve kendiliğinden birleşen makromoleküllere de uygulanmaktadır.

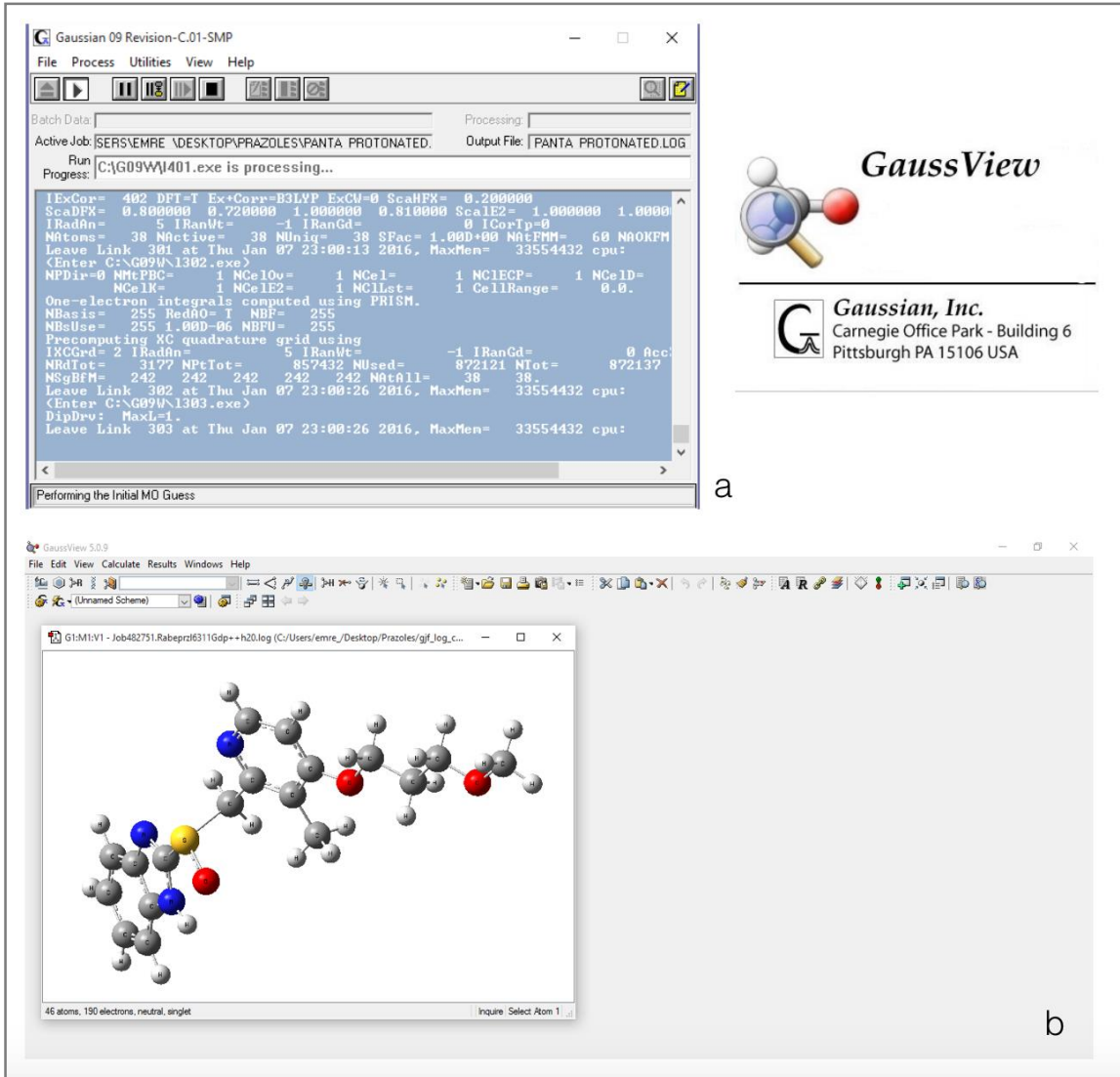
MMx (MM2, MM3 vb.) : Polar olmayan küçük moleküllerin yapısal ve termodinamik çalışmaları için optimize edilmiştir. Çeşitli MMx sürümleri temel olarak parametrizasyonlarında farklılık gösterirler.

Sıvılardaki Simülasyonlar için Optimize Edilmiş Potansiyeller (OPLS): Sıvı çözeltilerdeki biyomoleküllerin fiziksel özelliklerini oluşturmak amacıyla optimize edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada yer alan moleküllerin incelenmesi için gerçekleştirilen hesaplamaların tümü bir elektronik yapı modelleme yazılımı olan Gaussian 09W [51] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gaussian 09W yazılımı kullanılarak atom ve moleküllerin temel ya da uyarılmış halleri için gaz fazında ya da çözelti içerisinde, enerji hesaplamaları, geometrik optimizasyonları gerçekleştirebilmesinin yanında, IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikler, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiper-polarizasyon, elektrostatik potansiyel, enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri, elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin hesaplanmasını mümkün kılmaktadır. GaussView 5.0, Gaussian 09W'de gerçekleştirilecek hesaplamalar için girdi yani "gjf" uzantılı dosyalarının hazırlanmasını ve "log" uzantılı hesaplama sonuçlarını görselleştirilmesinde kullanılan bir grafik arayüz programıdır. Her iki programın da arayüzü Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

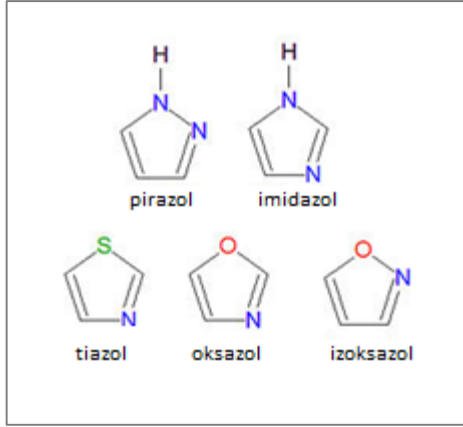
Bu çalışmada incelenen PPI grubu ilaçların etken bileşeni olan prazole türevleri; omeprazol, rabeprazol, pantaprazol, esomeprazol ve lansoprazoldür. Molekül optimizasyonu için DFT metodu kullanılmış olup optimizasyon hesaplamaları temel halde B3LYP seviyesinde 6-311G d, p, ++ baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



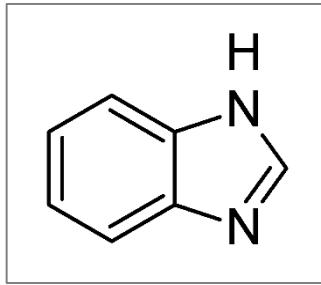
Şekil 3.1 Hesaplamaların yapılmasında kullanılan programlar: a) Gaussian 09W arayüzü b) GaussView 5.0 arayüzü

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada; PPI grubu ilaçlar olan omeprazol, rabeprazol, pantaprazol, esomeprazol ve lansoprazol olmak üzere yaygın olarak kullanılan beş farklı bileşik, kuantum kimyasal yöntemler kullanılarak incelenmiştir. PPI'lar, benzimidazol türevleridirler. Kimyasal yapısı Şekil 4.1'de gösterilen azol, en az bir adet azot, kükürt ya da oksijen içeren beşli bir azot hetero halkalı bileşik sınıfının genel adıdır. Azoller içerdikleri atomlara göre sınıflandırılırlar. Çoğu ilaçta bulunan bir bileşik olan ve azol sınıfının da bir üyesi olan imidazole ($(CH)_2N(NH)CH$ kimyasal formülüne sahip hetero halkalı bir organik bileşiktir ve kimyasal yapısı Şekil 4.1'de görülmektedir. Benzimidazol, benzen ve imidazolden oluşan çift halkalı bir bileşiktir ve kimyasal yapısı şekil 4.2'de gösterilmiştir.



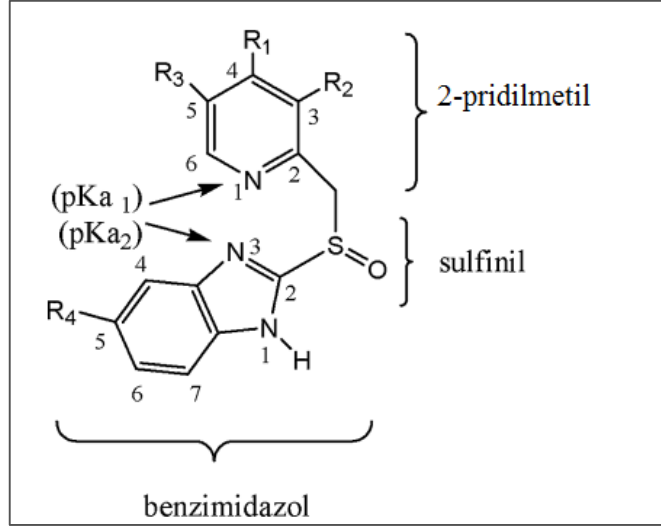
Şekil 4.1 Azol sınıfı bileşiklerin genel kimyasal yapıları



Şekil 4.2 Benzimidazol bileşiğinin kimyasal yapısı

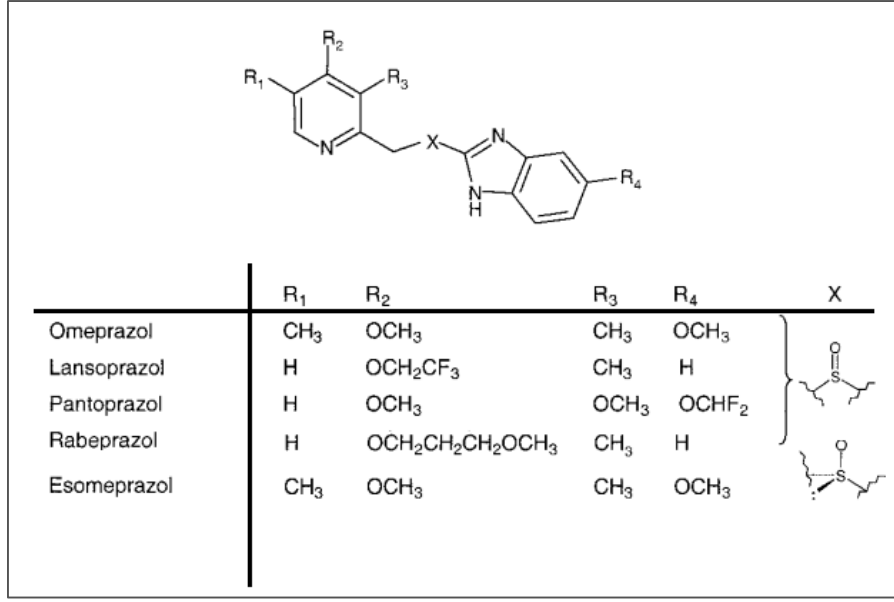
PPI'lar gastrit asit salgısıyla ilişkili bozuklukların tedavisinde yaklaşık 20 yıldır yaygın biçimde kullanılmakta olan asit inhibitör ajanlarıdır [52]. Terapötik grup olarak, PPI'lar gastroözofajeal reflü hastalığının semptomlarının bastırılmasında ve tedavisinde, helicobakter-pilori enfeksiyonun yok edilmesinde, gastritik ve duedonal ülserin önlenmesinde ve tedavisinde, Zollinger-Ellison sendromu gibi hipersekresyon durumlarının kontrol altında tutulmasında oldukça faydalı olmaktadır.

Tüm PPI'lar, temel olarak Şekil 4.3'de de gösterilmiş olan 2-pridilmethylsülfenilbenzimidazol yapısını farmakofor olarak paylaşmakla beraber, pridin ya da benzimidazol molekül parçalarında çeşitli değişiklikler görülebilmektedir.



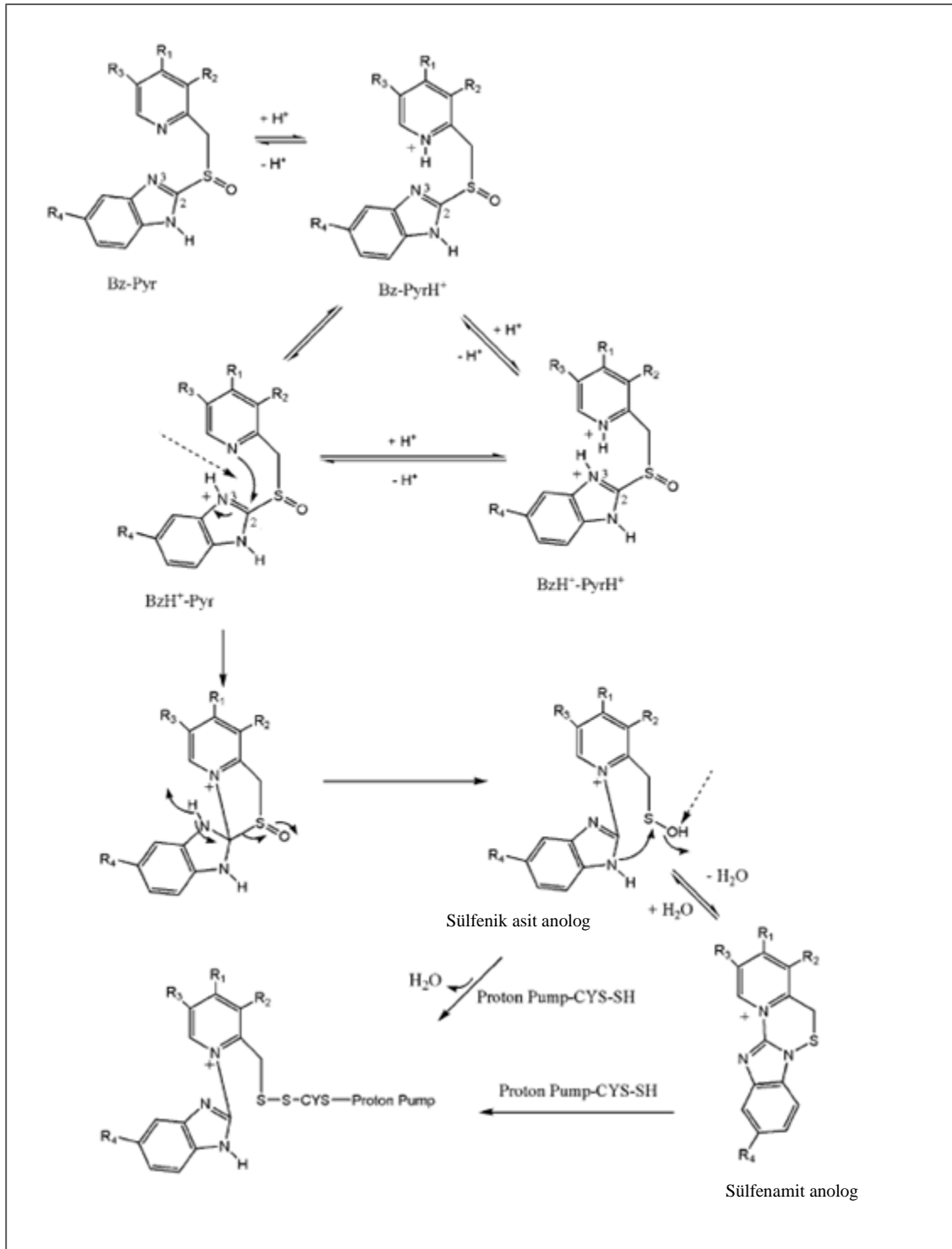
Şekil 4.3 Tüm PPI'ların yapısında ortak olarak bulunan farmakofor

Mevcut olarak satılmakta olan 5 farklı PPI ilacı bulunmaktadır ve bunların kimyasal yapıları Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4 PPI sınıfının genel yapısı ve bu sınıfa dahil olan ilaçların kimyasal yapıları [53]

Asit içinde bozunur olan benzinidazollerin yer değiştirilmiş hali olan PPI'lar mide içerisinde asit bozulmasından korunurlar ve bağırsaklardan adsorblanarak kana akışına karışarak gastrik bazollateral paryetal hücre yüzeyi boyunca yerleşirler. PPI'ların metabolizmaları değişerek H⁺K⁺ATPase (proton pump) içerisindeki sülfidril gruplarıyla reaksiyona giren bir halkalı sülfenamide dönüşürler. Halkalı sülfamidin reaksiyon yolu kalıcı bir katyon ve sülfidril reaktifidir. PPI'lar zayıf bazik ilaçlardır ve protonlanmamışlardır, dolayısıyla nötr pH'lı kanda yüksüzdürler. Aktifleşmiş yani salgılanmış paryetal hücrenin tübovesiküler sistemi içerisindeki asidik bölümde PPI'lar protonlanmış hale gelirler. PPI'ların bu aktivasyon mekanizması Şekil 4.5'de genel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.5 PPI'ların genel aktiveşme mekanizması [53]

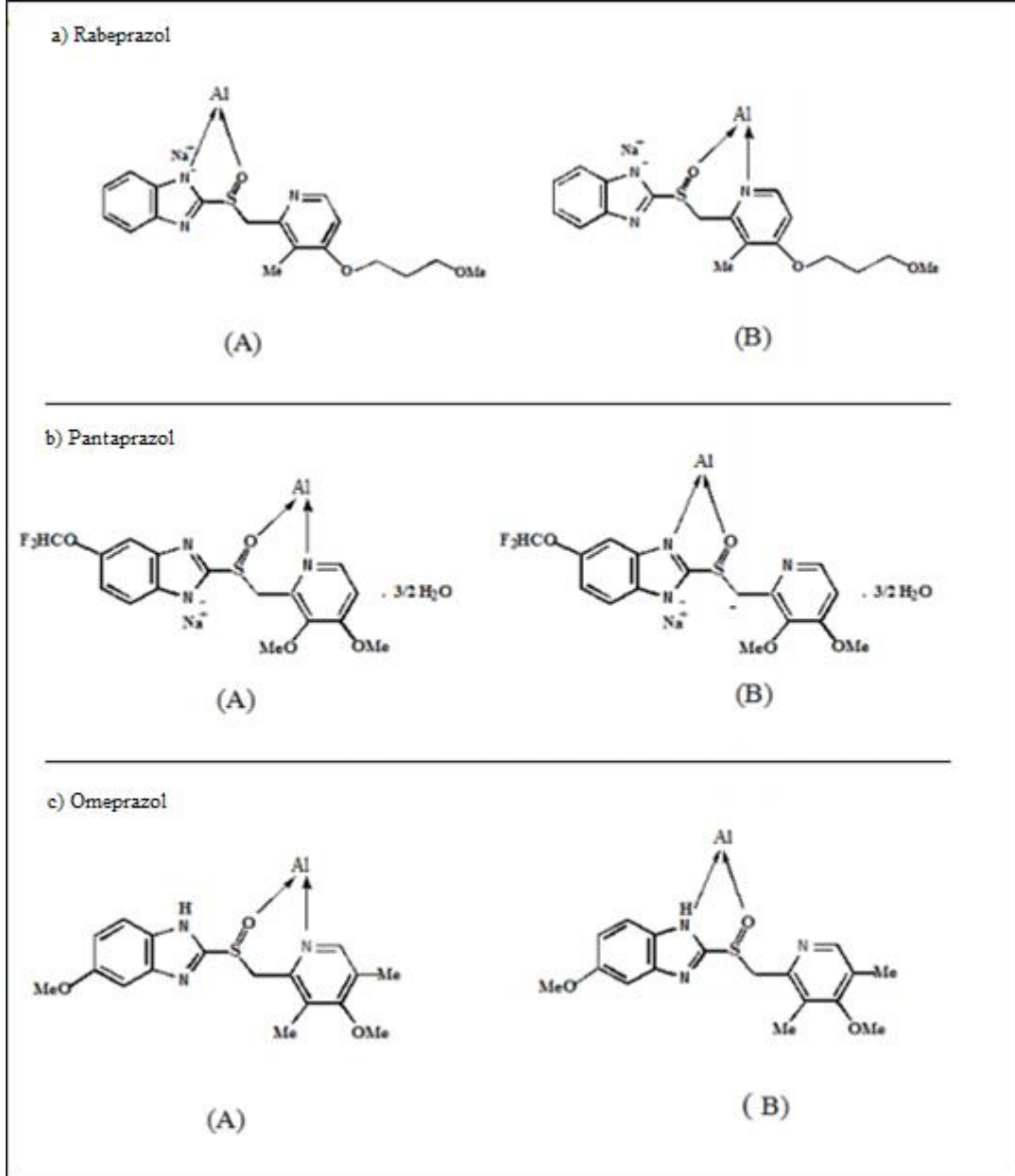
Dünyada en yaygın olarak tüketilen ilaçlar arasında yer alan PPI türevlerinin yüksek saflıkta kolaylıkla üretilebilmesi, toksik olmamaları ve azot, oksijen ve kükürt gibi donör atomlar bakımından oldukça zengin olmaları PPI'ları metal korozyonunu önlemede inhibitör olarak kullanılmaya oldukça uygun bir aday olarak öne çıkarmaktadır. Prazoller ile ilgili olarak Hazazi ve Abdallah tarafından alüminyumun korozyonu için 0,1 M HCl içerisinde yapılan bir çalışmada omeprazol, rabeprazol ve pantaprazol için inhibisyon etkinliği farklı konsantrasyon ve sıcaklıklar için kütle kaybı, hidrojen çıkışı, galvanostatik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak deneysel olarak belirlenmiştir ve Denklem 4.1'e göre hesaplanarak sonuçlar Tablo 4.1'de derlenerek verilmiştir [9]. Bu çalışmaya göre, 30°C'de 0,1 M HCL çözeltisi içerisindeki rabeprazol, pantaprazol ve omeprazol için konsantrasyon 100 ppm seviyesindeyken yapılan kütle kaybı ölçümleri sonucunda inhibisyon etkinliği sırasıyla %72.40, %76.85 ve 81.11 olarak belirlenmişken, konsantrasyon artırılarak 500 ppm seviyesine çıkarıldığında inhibisyon etkinliğinin %91.66, %92.59 ve %93.88'e yükseldiği gözlemlenmiştir. 500 ppm konsantrasyon ile rabeprazol, pantaprazol ve omeprazolün inhibisyon etkinliğinin sıcaklık ile olan değişimi ise kütle kaybı ölçümleri ile belirlenmiş ve sıcaklığın artmasıyla birlikte inhibisyon etkinliğinin düştüğü gözlemlenmiştir. Galvanostatik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak yapılan ölçümler kütle kaybı ve hidrojen çıkışı ölçümleriyle paralel sonuçlar ortaya koymuştur. İncelenen dört deneysel ölçüm yönteminin sonuçlarının ortalaması alınarak her bir bileşim için ortalama bir inhibisyon etkinliği değeri elde edilmiştir ve bu ortalama değerler rabeprazol, pantaprazol ve omeprazol için 500 ppm konsantrasyonunda sırasıyla %90.54, %91.39 ve %93.11'dir. Bu çalışmada alüminyum için prazol ilaçları tarafından sağlanan inhibisyon etkisinin mekanizmasının temel olarak adsorbsiyon ile ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. Adsorbsiyon prosesi temelde molekül boyutları, kimyasal yapı içerisindeki aktif merkezlerin varlığı, yük yoğunluğu ve kompleks yapılar oluşturabilme yeteneği gibi parametrelere bağlıdır. PPI bileşiklerinde kimyasal yapılarında bulunan hetero atomların varlığı, alüminyum yüzeyi ile koordine bağların oluşmasını sağlayarak adsorbsiyonu sağlamaktadır.

$$\%i.E = \frac{\text{Inhibitörsüz ölçülen korozyon parametresi} - \text{Inhibitörlü ölçülen korozyon parametresi}}{\text{Inhibitörsüz ölçülen korozyon parametresi}} \times 100 \quad (4.1)$$

Tablo 4.1 0,1 M'lık HCl çözeltisi içerisinde alüminyumun korozyonu için hidrojen çıkışı, kütle kaybı, galvanostatik polarizasyon tekniği ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak belirlenmiş olan PPI'ların korozyon inhibisyonu etkinliği değerleri [9]

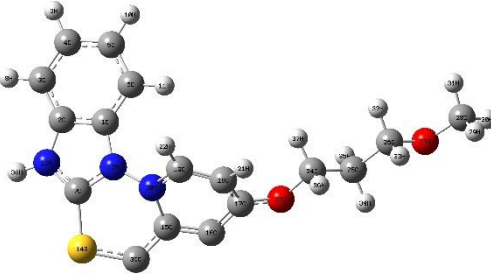
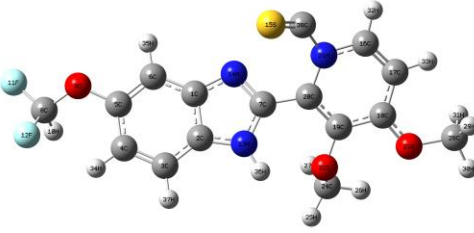
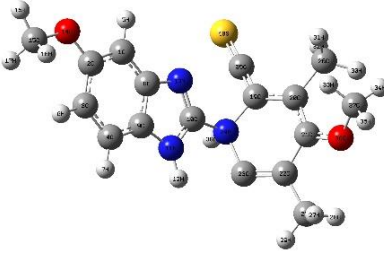
Inhibitör	Konsantrasyon (ppm)	İnhibisyon Etkinliği % (Kütle Kaybı)	İnhibisyon Etkinliği % (Hidrojen Çıkışı)	İnhibisyon Etkinliği % (Galvanostatik polarizasyon tekniği)	İnhibisyon Etkinliği % (Elektrokimyasal empedans spektroskopisi)	Ortalama
Rabeprazol	100	72.40	73.45	74.89	55.94	69.17
	200	80.92	78.88	76.85	73.64	77.57
	300	82.59	81.28	81.87	84.67	82.60
	400	86.66	86.14	86.89	88.20	86.97
	500	91.66	90.15	90.17	90.19	90.54
Pantaprazol	100	76.85	77.12	77.72	57.28	72.24
	200	80.00	80.15	80.56	75.39	79.02
	300	84.44	83.12	85.15	85.96	84.66
	400	89.81	90.22	88.64	88.99	89.41
	500	92.59	91.01	91.48	90.51	91.39
Omeprazol	100	81.11	80.08	79.03	64.10	76.08
	200	83.70	84.78	82.96	78.35	82.44
	300	86.48	86.21	87.77	86.37	86.70
	400	92.4	91.18	90.17	89.45	90.80
	500	93.88	94.09	93.49	90.98	93.11

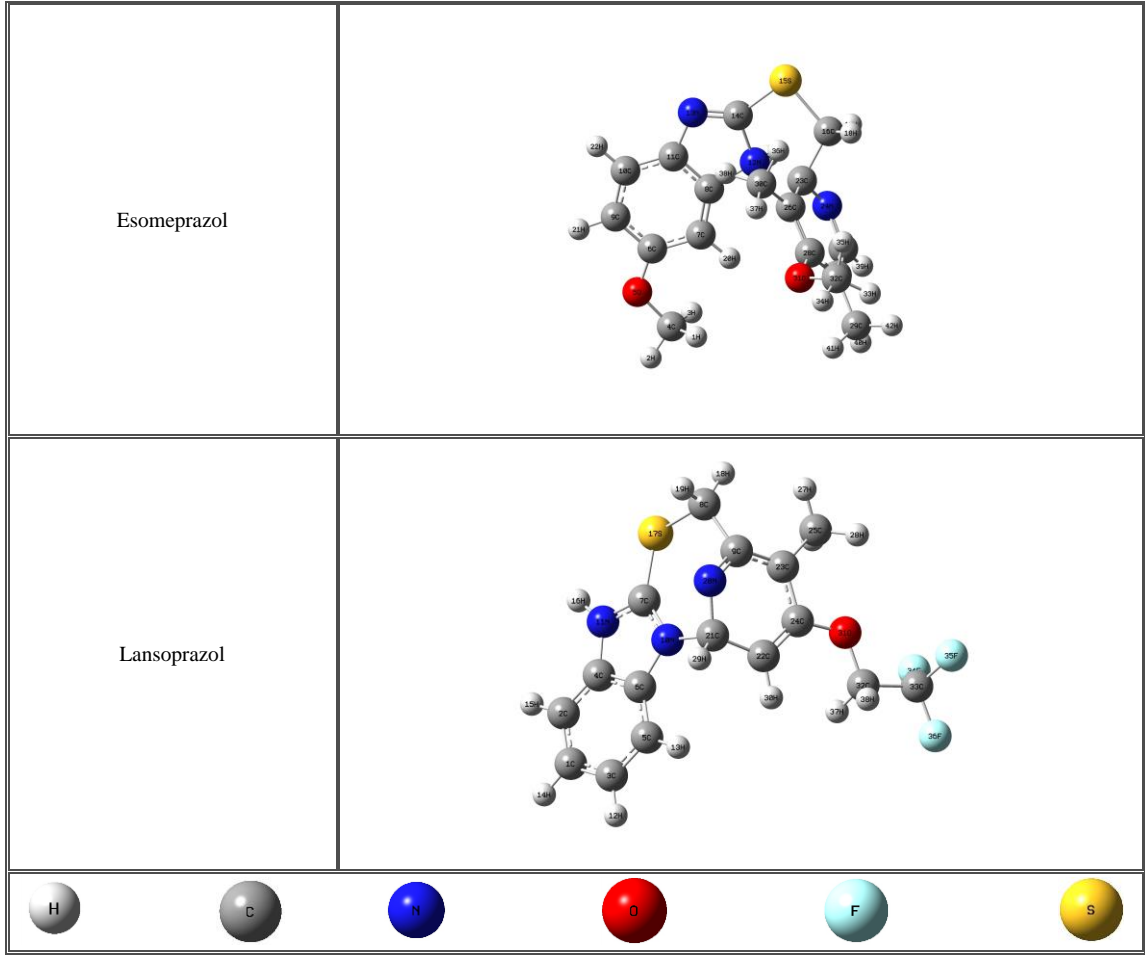
Hazazi ve Abdallah tarafından yapılan çalışmada adsorbsiyon mekanizmasının işlemesine ve kompleks yapıların oluşmasına yönelik olarak, Şekil 4.6’da da gösterilen, alüminyum iyonları ile altılı ve beşli halkaların oluşturulmasını içeren iki olası senaryo üzerinde durulmuştur. Bu tez çalışmasında, alüminyum ile prazol bileşikleri arasında gerçekleşen inhibisyon mekanizması kuantum kimyasal metotları kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır.



Şekil 4.6 Adsorbsiyon mekanizmasının işlemesine ve kompleks yapıların oluşmasına yönelik ortaya konan senaryolar [9]

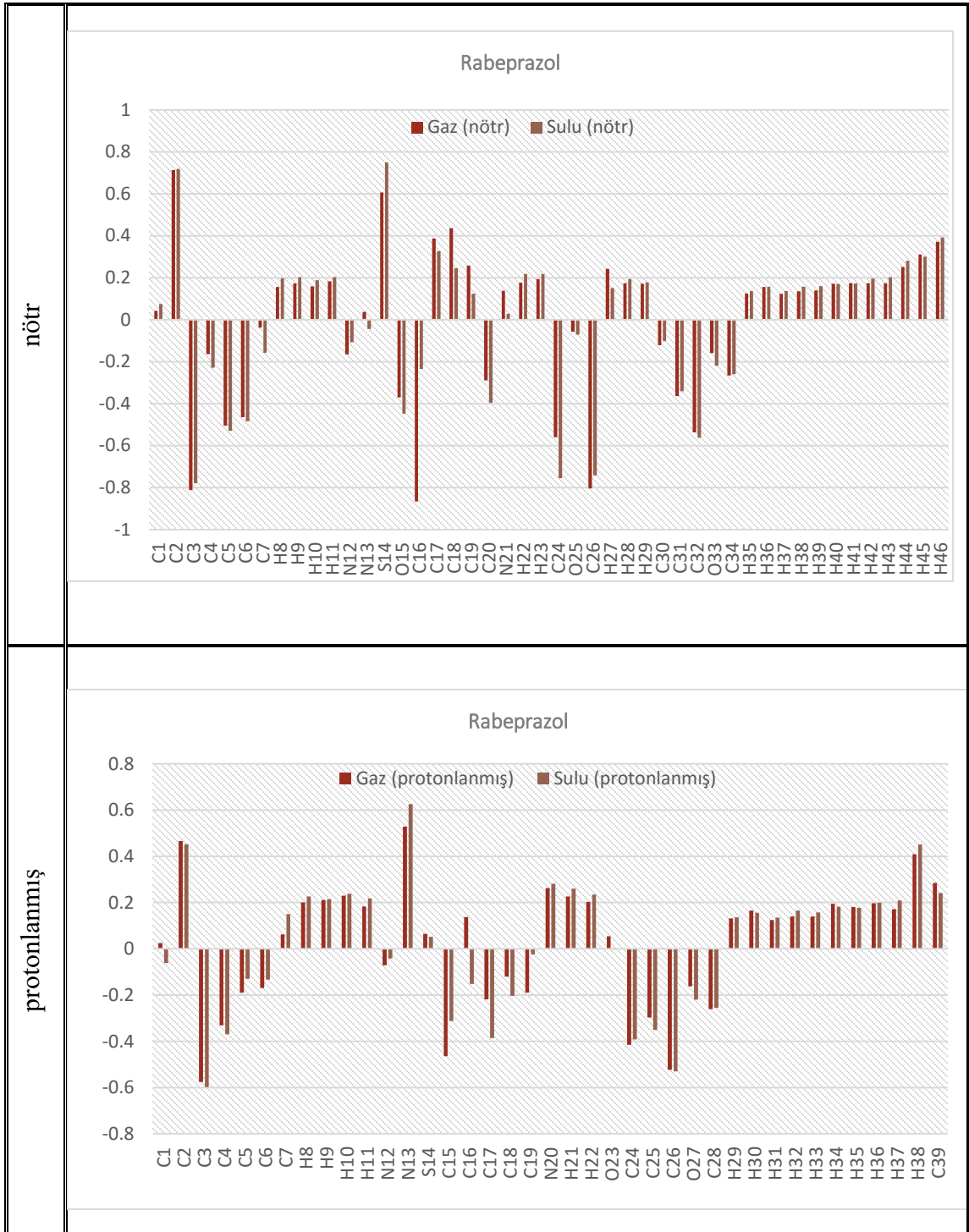
Bu senaryoları değerlendirmek amacıyla kuantum kimyasal hesaplamalar için bu bileşiklerin ve geriye kalan diğer iki PPI türevinin protonlanmış halleri kullanılmıştır. B3LYP/6-311G++(d,p) seviyesinde elde edilen optimize yapılar Şekil 4.7’de verilmiştir.

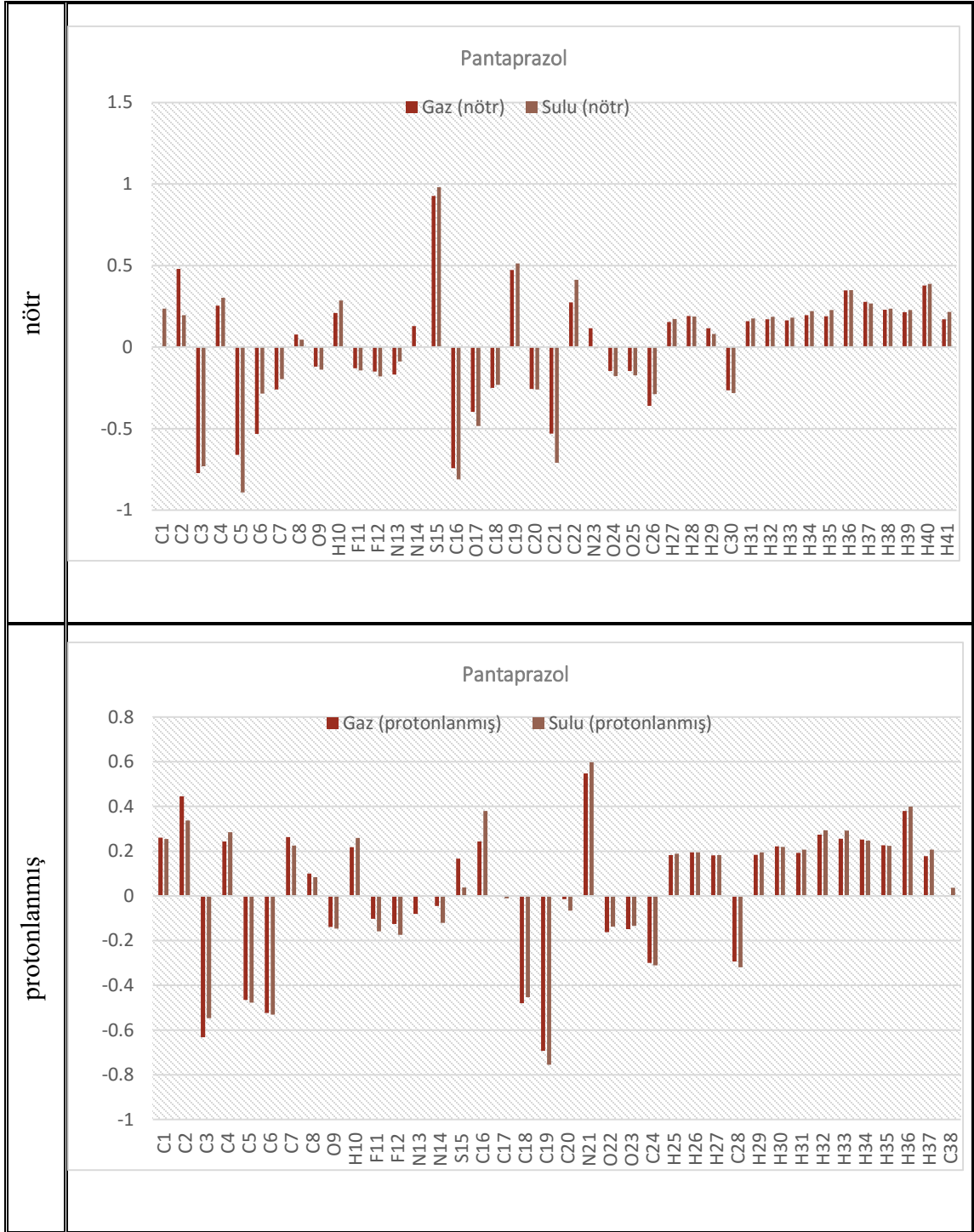
Rabeprazol	 A 3D ball-and-stick model of the Rabeprazol molecule. The structure features a benzimidazole ring system with a thiazole ring fused to it. A propyl chain is attached to the benzimidazole ring, and a methyl group is attached to the thiazole ring. The atoms are color-coded: carbon (grey), nitrogen (blue), oxygen (red), sulfur (yellow), and hydrogen (white).
Pantaprazol	 A 3D ball-and-stick model of the Pantaprazol molecule. The structure features a benzimidazole ring system with a thiazole ring fused to it. A propyl chain is attached to the benzimidazole ring, and a methyl group is attached to the thiazole ring. The atoms are color-coded: carbon (grey), nitrogen (blue), oxygen (red), sulfur (yellow), and hydrogen (white).
Omepezol	 A 3D ball-and-stick model of the Omepezol molecule. The structure features a benzimidazole ring system with a thiazole ring fused to it. A propyl chain is attached to the benzimidazole ring, and a methyl group is attached to the thiazole ring. The atoms are color-coded: carbon (grey), nitrogen (blue), oxygen (red), sulfur (yellow), and hydrogen (white).

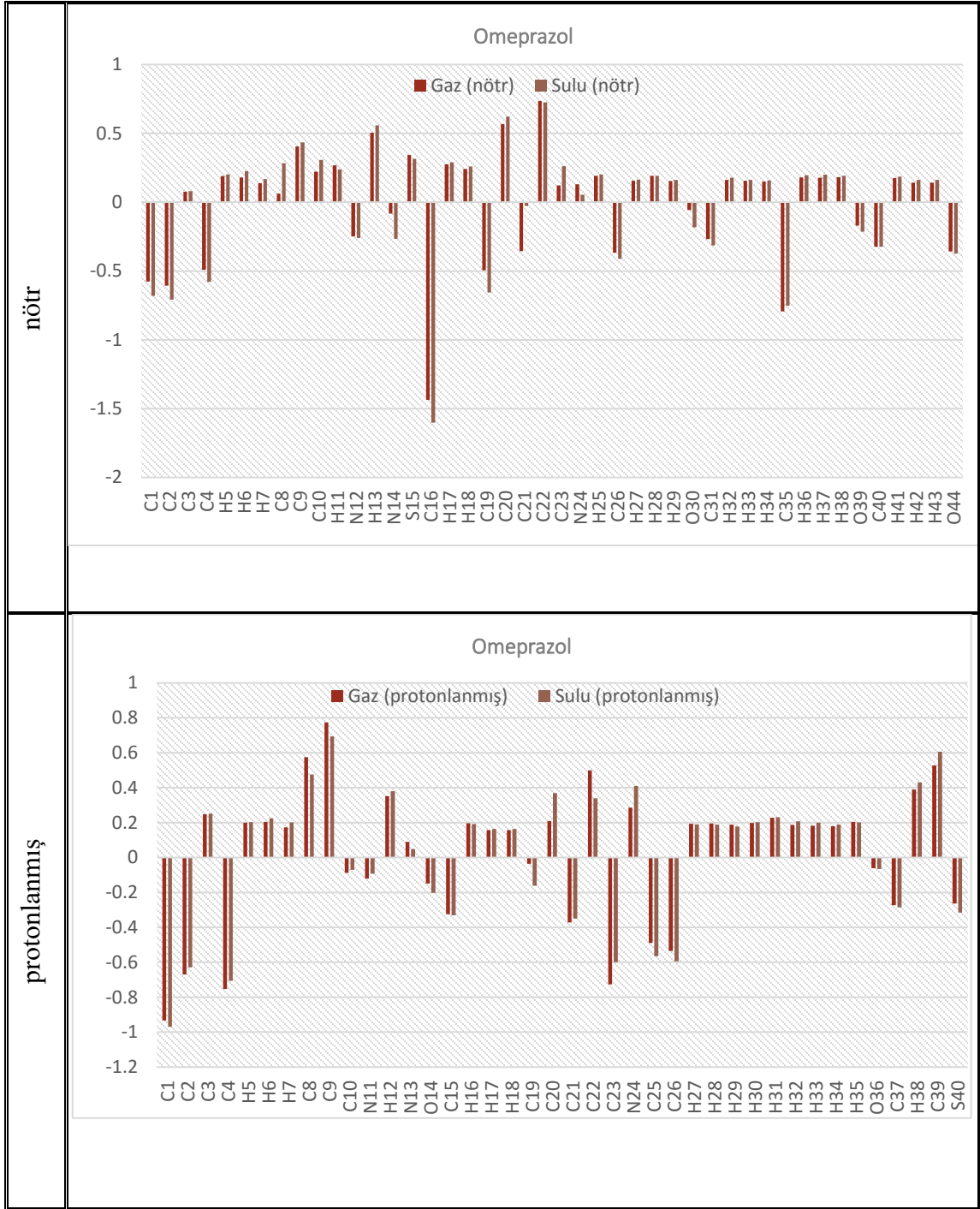


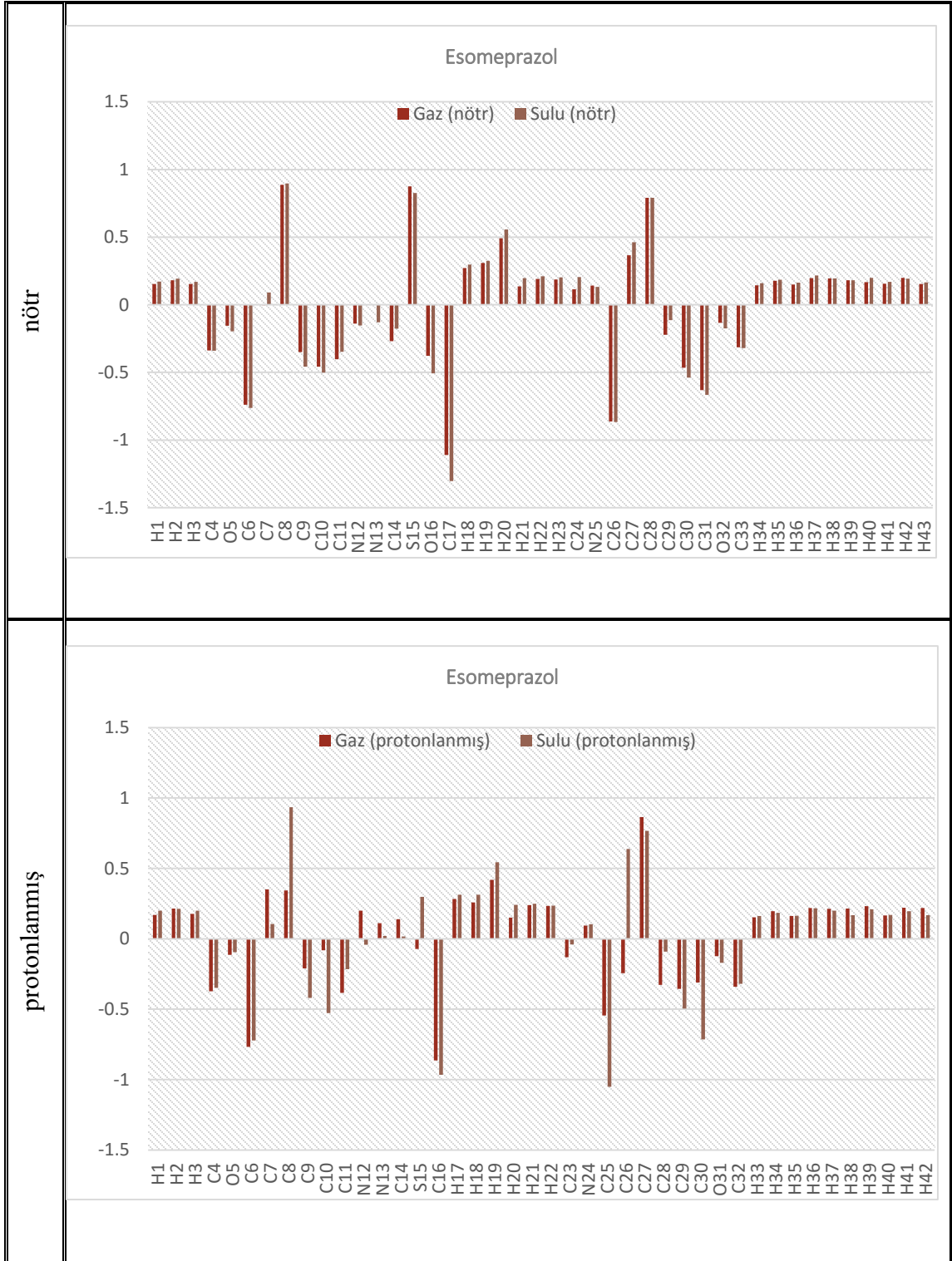
Şekil 4.7 PPI türevinin protonlanmış halleri kullanılarak B3LYP/6-311G++(d,p) seviyesinde elde edilen optimize yapılar

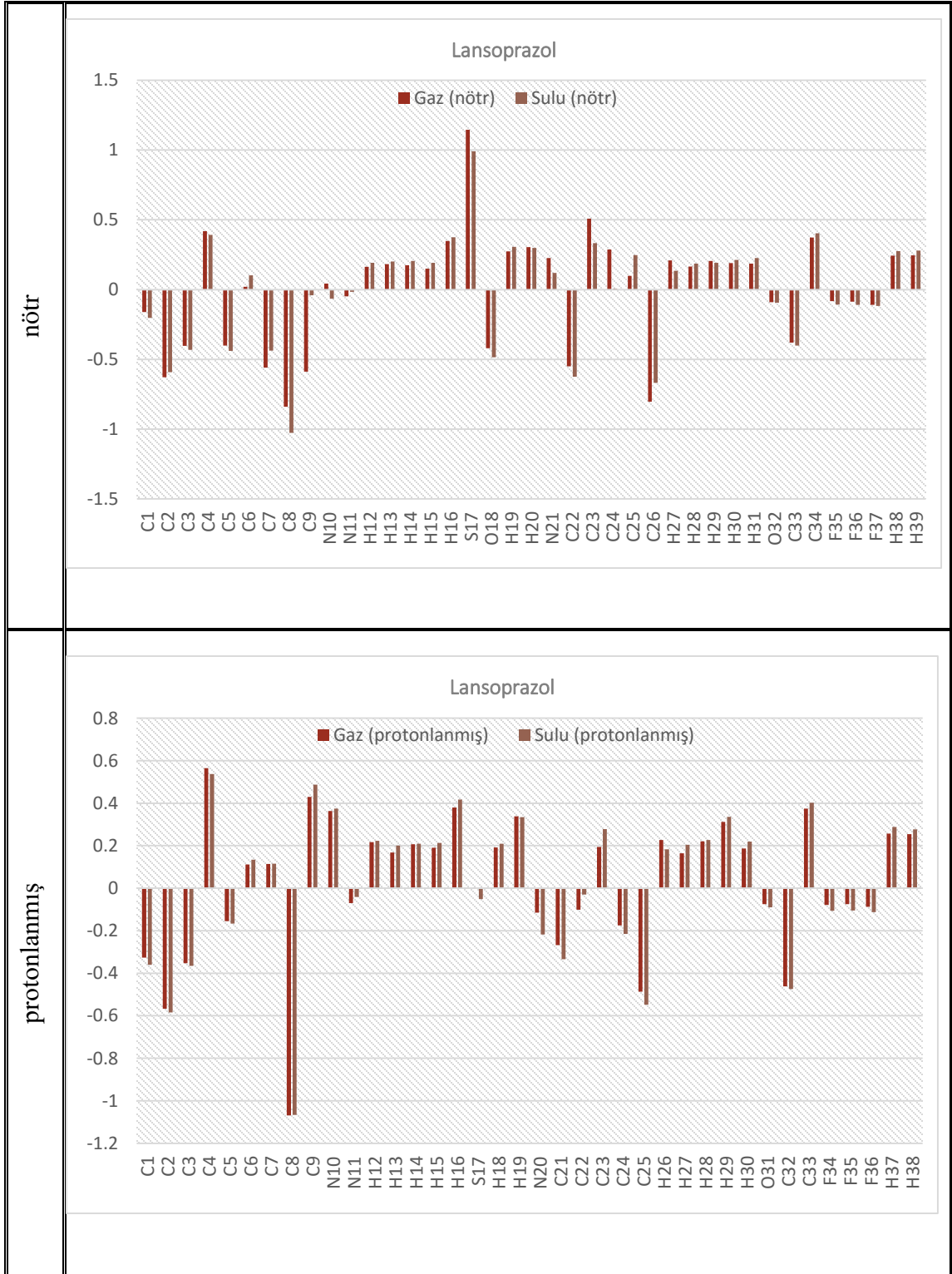
Gerçekleşen tüm bu geometrik modifikasyonların kökeninde yatan sebep yakın atomlar arasında gerçekleşen elektrostatik itme kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır ve her ne kadar uygulanan baz setine göre oldukça değişkenlik gösterse de Mulliken analizi bu konuda önemli bilgiler sağlayabilmektedir. Popülasyon analizleri, molekülleri oluşturan her bir atomun içerisindeki elektronların dağılımından yola çıkarak molekülün özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yaygın bir biçimde kullanılmaktadır [54, 55]. Şekil 4.8’de sıvı faz hesaplamaları ile moleküllerin optimize edilmiş denge geometrilerinde atomlar üzerindeki net Mulliken yükleri verilmiştir.



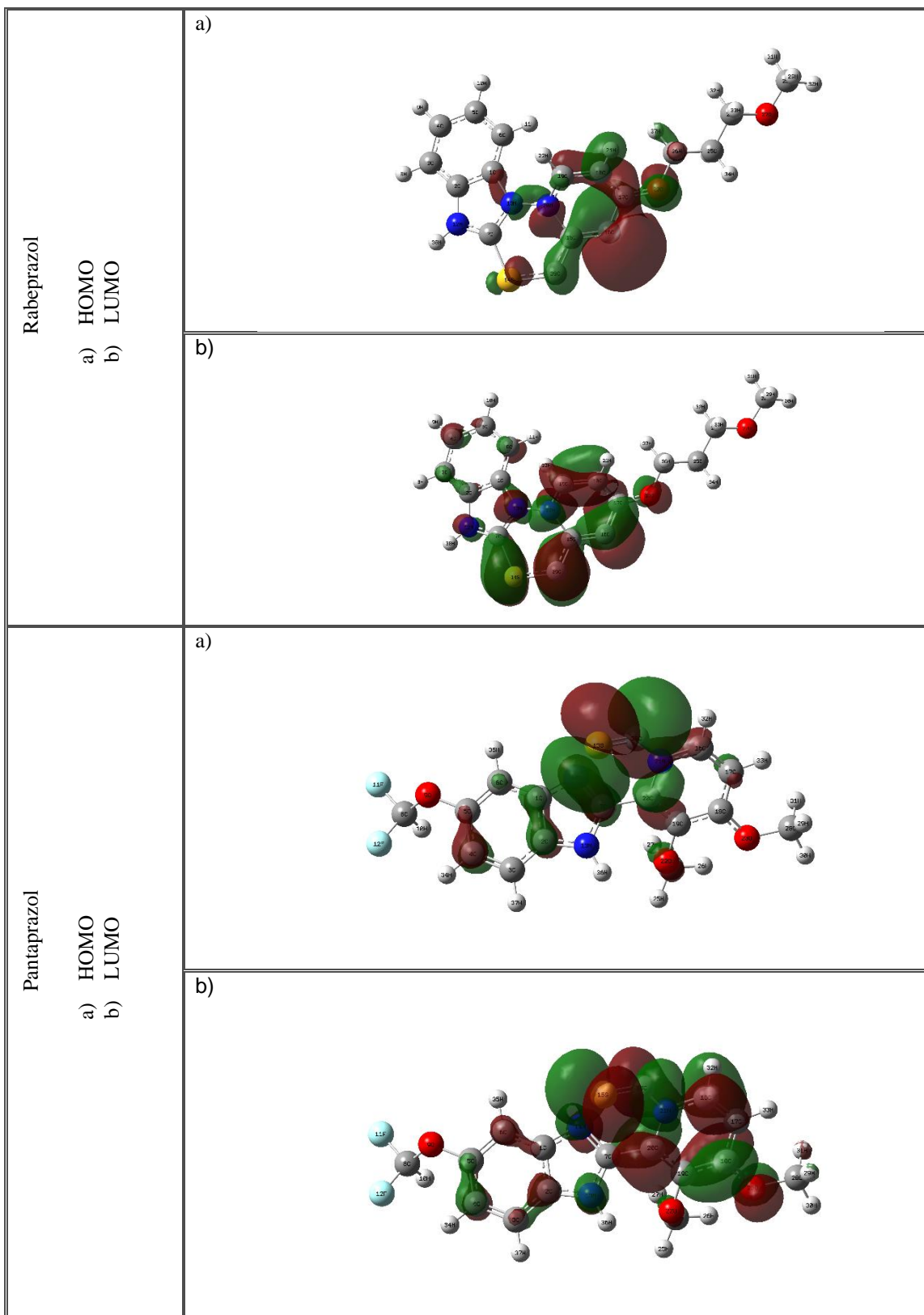


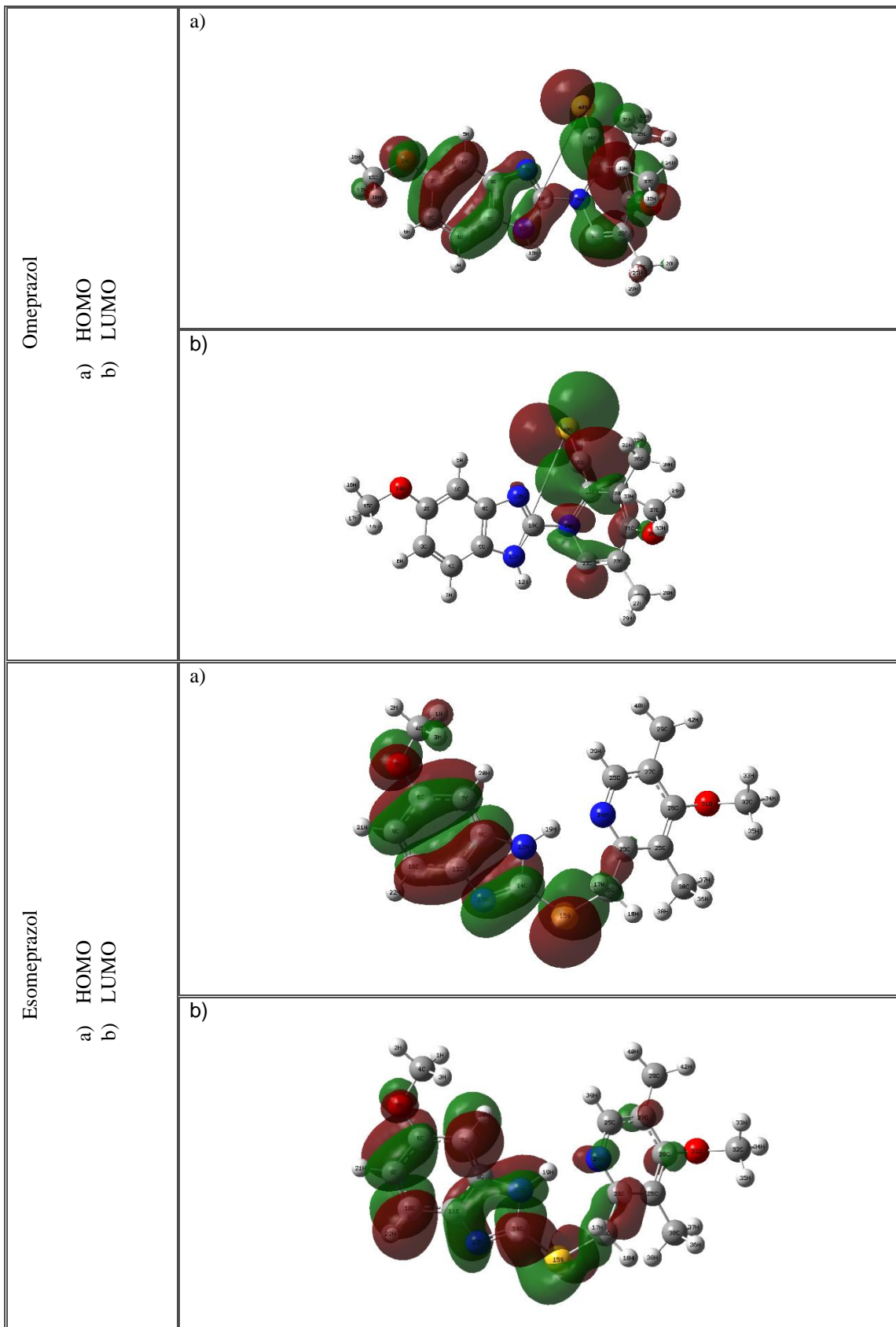


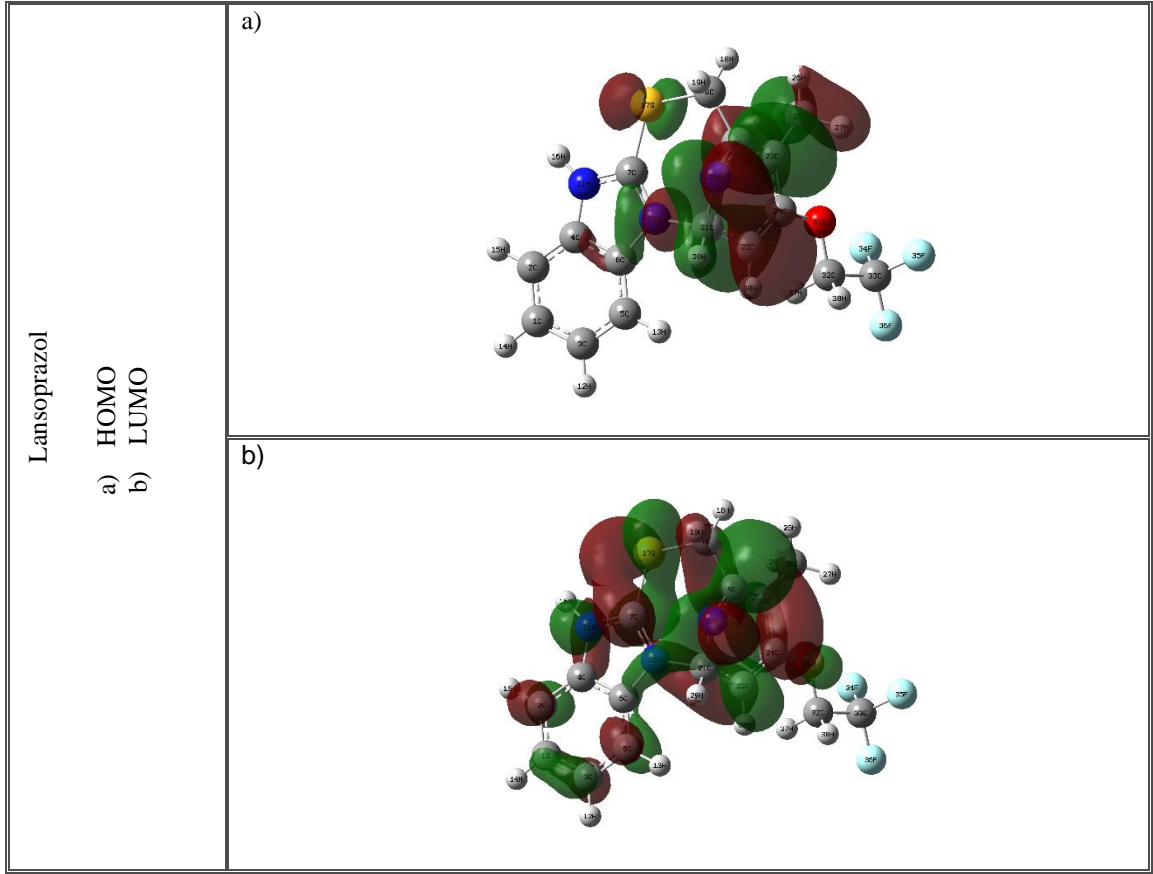




Şekil 4.8 Moleküllerin optimize edilmiş denge geometrilerinde atomlar üzerindeki Mulliken yükleri







Şekil 4.9 Protonlanmış prazol bileşikleri için optimize edilmiş sulu faz geometrilerinin orbital kontur grafikleri

İnhibitör moleküllerinin hangi özelliklerinin inhibisyon etkinliğini belirlediğine yönelik literatürde çok sayıda çalışma yer almaktadır. Molekül orbital teorisi çerçevesinde, efektif elektronik etkileşimin gerçekleşme imkanı, her ne kadar ikisi arasında üst üste binmeler olmak zorunda olsa da, molekülün karşıt taraflarındaki en yüksek enerjili orbitallerinin (HOMO) ve en düşük enerjili orbitallerinin (LUMO) bir kısmı uzaysal yerleşmesiyle ilişkilidir. Molekülün verici ve alıcı özelliklerini değerlendirmek açısından HOMO ve LUMO enerjilerinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Artan HOMO enerjileri moleküler yükün metale aktarılmasına ve düşen LUMO değerleri ise verilen yükün metalden tekrardan moleküle geri aktarılmasına yardımcı olmaktadır. Bu her iki etki de metal-molekül etkileşimine katkı sağlamaktadır. Bu nedenle artan HOMO ve düşen LUMO değerleri iyi inhibisyon etkinliği özelliği ile ilişkilendirilmiştir [56, 57]. Protonlanmış moleküller için optimize edilmiş sulu faz geometrilerinin HOMO-LUMO kontur

grafikleri Şekil 4.9’da gösterilmiştir. HOMO ve LUMO yoğunluğunun tüm bileşiklerde sülfenil ve 2-pridilmetil bölgesinde olduğu gözlemlenmiş ve en yüksek inhibisyon etkinliği sergileyen omeprazolün HOMO yoğunluğunun diğer bileşiklere kıyasla benzimidazole kısmını da içermesi omeprazolün diğerlerinden daha fazla elektron donör noktasına sahip olmasından dolayı daha iyi bir inhibisyon özelliği göstermesine neden olmaktadır.

Tablo 4.2 B3LYP/6-311G++(d,p) seviyesinde hesaplanılarak optimize edilen yapıların HOMO, LUMO, enerji boşlukları (ΔE) ve dipol momentini (μ) değerlerine karşılık olarak deneysel inhibisyon etkinliği değerleri (^a datalar referans çalışmadan [9] alınmıştır)

	<i>inhibitör</i>	<i>Faz</i>	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (eV)	μ (D)	%İ.E. ^a	
Nötr	Rabeprazol	gaz	-6.406	-1.398	5.007	4.144	-	
		sulu	-6.611	-1.561	5.050	5.541	90.542	
	Pantaprazol	gaz	-6.616	-1.687	4.928	5.106	-	
		sulu	-6.739	-1.674	5.065	6.916	91.397	
	Omeprazol	gaz	-5.429	-1.505	3.923	7.213	-	
		sulu	-5.966	-1.293	4.673	12.414	93.110	
	Esomeprazol	gaz	-5.773	-1.732	4.041	10.796	-	
		sulu	-6.076	-1.558	4.517	15.284	-	
	Lansoprazol	gaz	-6.453	-1.632	4.820	3.164	-	
		sulu	-6.596	-1.609	4.987	4.932	-	
	Protonlanmış	Rabeprazol	gaz	-9.208	-6.602	2.605	12.354	-
			sulu	-6.614	-3.769	2.845	19.024	90.542
Pantaprazol		gaz	-9.237	-6.914	2.322	16.904	-	
		sulu	-6.448	-3.911	2.537	23.467	91.397	
Omeprazol		gaz	-8.575	-6.942	1.632	5.416	-	
		sulu	-6.247	-3.851	2.395	7.659	93.110	
Esomeprazol		gaz	-9.301	-5.298	4.002	4.750	-	
		sulu	-6.654	-1.807	4.846	6.649	-	
Lansoprazol		gaz	-9.629	-5.242	4.387	8.528	-	
		sulu	-6.530	-2.025	4.504	9.788	-	

B3LYP/6-311G++(d,p) seviyesinde hesaplanılarak optimize edilen yapıların HOMO, LUMO, enerji boşlukları (ΔE) yani LUMO ve HOMO enerjileri arasındaki fark ve dipol momentini değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir. LUMO elektron alma yeteneğini temsil

ederken, HOMO ise elektron verme yeteneğini belirtmektedir. LUMO enerjisi düştükçe elektron almak kolaylaşırken, HOMO enerjisi arttıkça elektron vermek kolaylaşmaktadır. ΔE değerinin düşük olması moleküldeki son dolu orbitaldeki elektronu uyarmak için daha az enerji gerektireceğinden oluşan kompleksin daha kararlı olacağı anlamına gelmektedir. Teorik korozyon inhibisyonu çalışmalarında yaygın biçimde kullanılan diğer bir parametre olan dipol momenti ise korozyon inhibisyonun bileşiğin toplam dipol momentiyile olan ilişkisi açısından değerlendirilmektedir ve genel olarak bileşiğin toplam dipol momentinin artmasıyla inhibitör etkinliğinin arttığı düşünülmektedir.

Nötr ve protonlanmış sulu fazlı bileşikler için deneysel inhibisyon etkinliği yüzdesi, kuantum kimyasal hesaplamaların sonuçlarıyla büyük bir paralellik göstermektedir. Protonlanmış bileşikler arasında -6.247 eV ile en büyük E_{HOMO} değerine ve -3.911 eV ile en küçük E_{LUMO} değerine sahip olan omeprazol, deneysel sonuçlara göre de %93.11 ile en yüksek inhibisyon etkinliği sergilemektedir. Aynı trend nötr bileşikler arasında da geçerlidir. Moleküldeki son dolu orbitaldeki elektronu uyarmak için gerekli olan minimum enerji değeri olan ΔE açısından bileşikler kıyaslandığında sıralama omeprazol (2.395 eV) < pantaprazol (2.537 eV) < rabeprazol (2.845 eV) biçiminde olmaktadır ve bu da deneysel inhibisyon etkinliği değerleri olan %90.54 (rabeparazol), %91.39 (pantaprazol) ve %93.11 (omeprazol) ile hesaplama sonuçlarının tam bir korelasyon içinde olduğunu ifade etmektedir. Dipol momenti açısından genel yargı inhibisyon etkinliği dipol momenti değerler ile doğru orantılı bir ilişki olduğu yönünde olmakla beraber literatürde inhibisyon etkinliği ile dipol momenti arasında düzenli bir korelasyon olmadığını işaret eden çalışmalar da mevcuttur [58, 59]. Bu çalışmada da en yüksek inhibisyon etkinliği gösteren omeprazolün dipol momenti büyük fark ile diğer iki bileşiğin gerisinde kalmaktadır.

Tablo 4.3 DFT B3LYP/6-311G++(d,p) baz seti seviyesinde hesaplanmış kuantum kimyasal parametrelerinin deneysel inhibisyon etkinliği değerleri ile karşılaştırılması (^a datalar referans çalışmadan [9] alınmıştır)

	<i>İnhibitör</i>	<i>Faz</i>	<i>I</i>	<i>A</i>	χ	η	ΔN^*	<i>%İ.E.</i> ^a	
Nötr	Rabeprazol	gaz	6.406	1.398	3.902	2.503	-0.134	-	
		sulu	6.611	1.561	4.086	2.525	-0.169	90.542	
	Pantaprazol	gaz	6.616	1.687	4.152	2.464	-0.187	-	
		sulu	6.739	1.674	4.207	2.532	-0.192	91.397	
	Omeprazol	gaz	5.429	1.505	3.467	1.961	-0.060	-	
		sulu	5.966	1.293	3.629	2.336	-0.085	93.110	
	Esomeprazol	gaz	5.773	1.732	3.753	2.020	-0.129	-	
		sulu	6.076	1.558	3.817	2.258	-0.130	-	
	Lansoprazol	gaz	6.453	1.632	4.042	2.410	-0.168	-	
		sulu	6.596	1.609	4.102	2.493	-0.174	-	
	Protonlanmış	Rabeprazol	gaz	9.208	6.602	7.905	1.302	-1.794	-
			sulu	6.614	3.769	5.191	1.422	-0.689	90.542
Pantaprazol		gaz	9.237	6.914	8.076	1.161	-2.086	-	
		sulu	6.448	3.911	5.179	1.268	-0.768	91.397	
Omeprazol		gaz	8.575	6.942	7.758	0.816	-2.773	-	
		sulu	6.247	3.851	5.049	1.197	-0.759	93.110	
Esomeprazol		gaz	9.301	5.298	7.300	2.001	-1.016	-	
		sulu	6.654	1.807	4.231	2.423	-0.206	-	
Lansoprazol		gaz	9.629	5.242	7.435	2.193	-0.958	-	
		sulu	6.530	2.025	4.277	2.252	-0.232	-	

Koopman teoremi [60] kullanılarak hesaplanmış olan iyonlaşma potansiyeli (I) ve elektron ilgisi (A) değerleri diğer kuantum kimyasal tanımlayıcılarla birlikte Tablo 4.3’de verilmiştir. Hartree-Fock teoremine göre, elektron ilgisi ve iyonlaşma potansiyeli sınır orbital enerjileri olarak $A = -E_{LUMO}$ ve $I = -E_{HOMO}$ biçiminde ifade edilmektedir. Bu ilişki Yoğunluk fonksiyonel teorisi içerisinde kanıtlanmamış olsa da genel olarak doğru kabul edilmektedir. X (elektronegatiflik) ve η (sertlik) ise yaklaşık olarak sırasıyla $(I+A)/2$ ve $(I-A)/2$ biçiminde tanımlanmıştır. İnhibitör ve cluster sistemleri bir araya getirildiğinde, kimyasal potansiyeller dengelenene kadar elektronlar düşük χ değerinden yüksek olan χ değerine doğru transfer edilecektir. ΔN ile gösterilen transfer edilen elektronların kesri ise Pearson formülüne göre $(\chi_{cluster} - \chi_{inhibitör}) / 2(\eta_{cluster} + \eta_{inhibitör})$ olarak ifade edilmektedir.

Bu formülün arkasındaki temel düşünce farklı elektronegatifliğe sahip iki sistemin reaksiyonunda kimyasal potansiyeller eşitlenene kadar düşük elektronegatif değerli olandan yüksek elektronegatifliği olan moleküle doğru elektron akışının gerçekleşeceği'dir. Dolayısıyla ΔN değerleri trendi göstermesine karşın, donörden çıkıp akseptöre giden elektron kesin sayısını ifade etmemektedir. Bulk alüminyum için bildirilmiş olan teorik χ_{Al} değeri 3.23 eV [61] ve η_{Al} değeri de nötr metalik atomların karakteristiğinden dolayı I=A olacağından 0 olarak kabul edilmektedir. ΔN değeri 3.6'dan daha küçük ise inhibisyon etkinliği metal yüzeyine elektron verme yeteneğinin artmasıyla beraber artmaktadır [62]. Hesaplanan ΔN değerlerinin işaretinin negatif olması elektron transferinin metalden inhibitöre doğru gerçekleştiği anlamına gelmektedir ve bu da geri elektron transferinin gerçekleşmiş olabileceği anlamına gelmektedir [63].

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kuantum kimyasal parametreler ve inhibisyon etkinliği arasındaki korelasyon ilişkisi PPI grubu bileşikleri için yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak 6-311G(d,p)++ baz seti seviyesinde hesaplanılarak incelenmiştir. İnhibisyon etkinliği nötr ve protonlanmış inhibitörler için E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE , μ , χ , η ve ΔN kuantum kimyasal parametreleri ile oldukça ilişkili olduğu görülmüştür. Adsorbsiyon mekanizması, alüminyumun korozyonu için inhibitör olarak kullanılan elektron donör merkezleri üzerinden gerçekleşmektedir. En aktif elektron donör merkezleri benzimidazol kısmındaki N atomları, fonksiyonel grupların bağlandığı 2-pridilmetil kısmında bulunan N atomu ve sülfenil grubundaki S atomudur. En yüksek inhibisyon etkinliği sergileyen omeprazol için ayrıca benzimidazol grubu etkin bir donör noktası olarak hareket etmesinden dolayı diğer bileşiklerden daha etkili bir adsorbsiyon gerçekleşebilmekte ve dolayısıyla daha iyi bir inhibisyon etkinliği sergileyebilmekte ve kararlı bir yapı oluşturabilmektedir. Ayrıca ΔN değerlerinin negatif olması geri elektron transferinin gerçekleştiği yani inhibitör tarafından anti-bağlanma orbitallerini kullanarak alüminyum yüzeyinden serbest elektronları kabul ederek geri bağlar oluşturulduğu anlamına gelmektedir. Hesaplamaların sonucunda elde edilen korelasyon dikkate alındığında 0,1 M HCl çözeltisi içerisindeki alüminyum korozyonu için deneysel olarak henüz doğrulanmamış inhibisyon etkinliği değerlerinin esomeprazol için %90.5'in altında, lansoprazol için ise %90.5 ile %91.39 arasında olacağı öngörülmektedir.

Bu çalışmada elde edilen deneysel bulgular ile teorik çalışmaların sonuçları arasındaki korelasyonun oldukça güçlü olduğunu ve kuantum kimyasal metotların inhibitör olarak kullanılan çeşitli bileşiklerin korozyon inhibisyon etkinliklerinin açıklanmasında ve/veya önceden tahmin edilmesinde oldukça güvenilir sonuçlar verebileceğini ortaya koymuştur.

KAYNAKLAR

- [1] J.D. Minford, Handbook of Aluminum Bonding Technology and Data, M. Dekker, New York, 1993; p. 110.
- [2] Shukla, S.K., Singh, A.K., Ahamad, I., and Quraishi, M.A., "Streptomycin: A commercially available drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution", Materials Letters, vol. 63, pp. 819–822, 2009.
- [3] Obot, I. B., Obi-Egbedi, N. O., & Umoren, S. A. (2009). Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl. Corrosion Science, 51(8), 1868-1875.
- [4] Abdallah, M. (2004). Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminium in hydrochloric solution. Corrosion Science, 46(8), 1981-1996.
- [5] Sudheer, A., & Quraishi, M. A. (2011). Effect of pharmaceutically active compound Omeprazole, on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. J. Chem. Pharm. Res, 3(5), 82-92.
- [6] Pavithra, M. K., Venkatesha, T. V., Kumar, M. P., & Tondan, H. C. (2012). Inhibition of mild steel corrosion by Rabeprazole sulfide. Corrosion Science, 60, 104-111.
- [7] Karthik, G., & Sundaravadivelu, M. (2013). Inhibition of Mild Steel Corrosion in Sulphuric Acid Using Esomeprazole and the Effect of Iodide Ion Addition. ISRN Electrochemistry, 2013.
- [8] Espinoza-Vázquez, A., Negrón-Silva, G. E., Angeles-Beltrán, D., Herrera-Hernández, H., Romero-Romo, M., & Palomar-Pardavé, M. (2014). EIS evaluation of pantoprazole as corrosion inhibitor for mild steel immersed in HCl 1 M. Effect of [pantoprazole], hydrodynamic conditions, temperature and immersion times. Int. J. Electrochem. Sci, 9, 493-509.
- [9] Hazazi, O. A., & Abdallah, M. (2013). Prazole compounds as inhibitors for corrosion of aluminum in hydrochloric acid. Int. J. Electrochem. Sci, 8, 8138-8152.
- [10] Corrosion of metals and alloys - Basic terms and definitions (ISO 8044:2015); Trilingual version EN ISO 8044:2015; publication date: 2015-07-01; ics: 77.060, 01.040.77.
- [11] Thompson, N. G., Yunovich, M., & Dunmire, D. (2007). Cost of corrosion and corrosion maintenance strategies. Corrosion Reviews, 25(3-4), 247-262.
- [12] Roberge, P.R., 1999: Aqueous corrosion, in Handbook of Corrosion Engineering, Chapter 1, p.14; McGraw Hill, New York, USA.
- [13] Hihara, L.H., 2014: Electrochemical Aspects of Corrosion-Control Coatings, in Intelligent Coatings for Corrosion Control, Chapter 1, p.1-15, Butterworth-Heinemann, United Kingdom.
- [14] Princeton Applied Research, 1997: Electrochemistry and Corrosion: Overview and Techniques, Application Note CORR-4, EG&G Princeton Applied Research Corp., USA.

- [15] David Ebuka Arthur, Achika Jonathan, Paul Ocheje Ameh, Crystal Anya: A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys *International Journal of Industrial Chemistry*, 2013, Volume 4, Number 1, Page 1.
- [16] R. Hausler, Corrosion Inhibition and inhibitors, in: G.R. Brubaker, P.B.P. Phipps (Eds.), *Corrosion Chemistry*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, 1979, p. 262.
- [17] H.D. Leçe, K.C. Emregül, O. Atakol, Difference in the inhibitive effect of some Schiff base compounds containing oxygen, nitrogen and sulfur donors, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1460–1468.
- [18] E. Samiento-Bustos, J.G. González Rodriguez, J. Uruchurtu, G. Dominguez- Patiño, V.M. Salinas-Bravo, Effect of inorganic inhibitors on the corrosion behavior of 1018 carbon steel in the LiBr + ethylene glycol + H₂O mixture, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2296–2303.
- [19] A.C. Bastos, M.G. Ferreira, A.M. Simões, Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1500–1512.
- [20] B. Sanyal, Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments -A review, *Progress in Organic Coatings*, Volume 9, Issue 2, 28 August 1981, Pages 165-236
- [21] B. E. Amitha Rani and Bharathi Bai J. Basu, “Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview,” *International Journal of Corrosion*, vol. 2012, Article ID 380217, 15 pages, 2012. doi:10.1155/2012/380217
- [22] B. Obot, E.E. Ebenso, M.M. Kabanda, Metronidazole as environmentally safe corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M HCl: experimental and theoretical investigation, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 431–439.
- [23] K.F. Khaled, Corrosion control of copper in nitric acid solutions using amino acids-a combined experimental and theoretical study, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3225–3234.
- [24] G. Broussard, O. Bramantit, F.M. Marchese, Occupational risk and toxicology evaluations of industrial water conditioning, *Occup. Med.* 47 (1997) 337–340.
- [25] G. Gece, Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors, *Corrosion Science* 53 (12) (2011), 3873-3898
- [26] K.F.Khaled,M.A.Amin,Dryandwetlabstudiesforsomebenzotriazole deriva- tives as possible corrosion inhibitor for copper in 1.0 M HNO₃ , *Corros. Sci.* 51 (2009) 2098–2106.
- [27] J. Vosta, J. Eliasek, Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry, *Corros. Sci.* 11 (1971) 223–229.
- [28] I. Lukovits, I. Bako, A. Shaban, E. Kalman, Polynomial model of the inhibition mechanism of thiourea derivatives, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 131–136.

- [29] Ramachandran, S.B.I. Tsai, M. Blanco, H. Chen, W.C. Tang, W.A. Goddard, Atomistic simulations of oleic imidazolines bound to ferric clusters, *J. Phys. Chem. A* 101 (1996) 83–89.
- [30] G. Gece, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, Volume 50, Issue 11, November 2008, Pages 2981–2992
- [31] Karelson, M. and Lobanov, V.S. 1996. Quantum-chemical descriptors in QSAR/QSPR studies. *Chemical Reviews*, 96, 1027-1043.
- [32] Murrell, J.N., Kettle, S.F. and Tedder, J.M. 1985. *The Chemical Bond*. John Wiley & Sons, p.242, Chichester.
- [33] Fukui, K. 1975. *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer-Verlag, p.420, New York.
- [34] Pearson, R.G. 1989. Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry. *Journal of Organic Chemistry*, 54, 1423–1430.
- [35] Kikuchi, O. 1987. Systematic QSAR procedures with quantum chemical descriptors. *Quantitative Structure-Activity Relationships*, 6, 179-184.
- [36] Hohenberg, P. and Kohn, W. 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical Reviews*, 136, B864-871.
- [37] P.W. Atkins and R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd Ed., Oxford, 1997.
- [38] I.N. Levine, (*Quantum Chemistry*, 5th Ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2000.
- [39] D.A. McQuarrie, *Quantum Chemistry*, University Science Books, Sausalito, CA, 1983.
- [40] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69 (1951)
- [41] G.G. Hall, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A205, 541 (1951).
- [42] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer and J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1985.
- [43] A.R. Leach, *Molecular Modeling*, 2nd Ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2001.
- [44] Helgaker, P. Jorgensen and J. Olsen, *Molecular Electronic Structure Theory*, Wiley, New York, 2000.
- [45] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.*, A140, 1133 (1965).
- [46] R.G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1988.
- [47] J.K. Labanowski and J.W. Andzelm, eds., *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer-Verlag, New York, 1991.

- [48] J.M. Seminario and P. Politzer, eds., *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [49] M.C. Zerner, Semiempirical molecular orbital methods. *Reviews in computational chemistry*, 1991, 2: 313-365.
- [50] W.J. Hehre, *A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations*, 2003 (p. p19). Irvine, CA: Wavefunction.
- [51] Gaussian 09, Revision E.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; 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.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [52] Lindberg, P., Nordberg, P., Alminger, T., Braendstroem, A., & Wallmark, B. (1986). The mechanism of action of the antiseecretory agent omeprazole. *Journal of medicinal chemistry*, 29(8), 1327-1329.
- [53] Li, X. Q., Andersson, T. B., Ahlström, M., & Weidolf, L. (2004). Comparison of inhibitory effects of the proton pump-inhibiting drugs omeprazole, esomeprazole, lansoprazole, pantoprazole, and rabeprazole on human cytochrome P450 activities. *Drug metabolism and disposition*, 32(8), 821-827.
- [54] Roche, V. F. (2006). The chemically elegant proton pump inhibitors. *American journal of pharmaceutical education*, 70(5).
- [55] Bruhn, G., Davidson, E. R., Mayer, I., & Clark, A. E. (2006). Löwdin population analysis with and without rotational invariance. *International journal of quantum chemistry*, 106(9), 2065-2072.
- [56] Lert, P. W., & Trindle, C. (1971). Molecular orbital and mapping study of the allowed Diels-Alder reactions of furan, thiophene, and thiophene dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 93(24), 6392-6395.
- [57] Hosseini, S. M. A., Bahrami, M. J., & Dorehgirae, A. (2012). Inhibition investigation and determination of some quantum chemical parameters of 1-(4-(dimethylamino) benzylidene) thiosemicarbazide on steel alloys in sulfuric acid medium. *Materials and Corrosion*, 63(7), 627-635.
- [58] K.F. Khaled, N.K. Babic-Samardzija, N. Hackerman, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2515.

- [59] G. Bereket, E. Hur, C. Oğretir, J. Mol. Struct. (Theochem.) 578 (2002) 79.
- [60] Koopmans, T. (1933). Ordering of wave functions and eigenenergies to the individual electrons of an atom. Physica, 1(1), 104-113.
- [61] Ralph G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, Inorganic Chemistry 1988 27 (4), 734-740.
- [62] Lukovits, E. Kálmán, and F. Zucchi (2001) Corrosion Inhibitors—Correlation between Electronic Structure and Efficiency. Corrosion: January 2001, Vol. 57, No. 1, pp. 3-8.
- [63] B. Gomez, N.V. Likhhanova, M.A. Dominguez-Aguilar, R. Martinez-Palou, A.Vela, J.L. Gazquez, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 8928.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı SOYADI : Emre TOPAL

Doğum Tarihi ve Yeri : 13.09.1991 / Fatih, İstanbul

Yabancı Dili : İngilizce / Fransızca

E-posta : topal.emre@icloud.com

ÖĞRENİM DURUMU

<u>Derece</u>	<u>Alan</u>	<u>Üniversite</u>	<u>Mezuniyet Yılı</u>
Lisans	Malzeme Bilimi ve Mühendisliği	Afyon Kocatepe Üniversitesi	2013

İŞ TECRÜBESİ

<u>Yıl</u>	<u>Firma/Kurum</u>	<u>Görevi</u>
2015-	Rexroth Bosch Group	Üretim Mühendisi