



T.C.

SIVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**6,7-DİHİDROKSİ-4-METİL-8-(ARILAZO) KUMARİN
TÜREVLERİNİN KOROZYON İNHİBİSYON
ETKİNLİKLERİNİN HESAPLAMALI KİMYA YÖNTEMLERİYLE
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NEBİLE NAZLI TUTAR
(201392050041)**

Kimya Anabilim Dalı

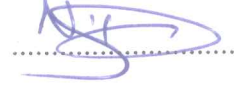
Tez Danışmanı: Doç. Dr. NİHAT KARAKUŞ

**SIVAS
Ağustos 2019**

Nebile Nazlı TUTAR'ın hazırladığı ve “**6,7-DİHİDROKSİ-4-METİL-8-(ARİLAZO) KUMARİN TÜREVLERİNİN KOROZYON İNHİBİTÖR ETKİNLİKLERİNİN HESAPLAMALI KİMYA YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Nihat KARAKUŞ
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Hülya YEKELER
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Adem ÖNAL
Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Özlem Pelin CAN
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.





Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© NEBİLE NAZLI TUTAR, 2019

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

23.08.2019

Nebile Nazlı TUTAR

TEŐEKKÜR

Çalışma sırasında bana destek olan canım oğlum ve eőim Burak TUTAR' a,
danışman hocam **Doç. Dr. Nihat KARAKUŞ**'a teőekkür ederim.



ÖZET

6,7-DİHİDROKSİ-4-METİL-8-(ARILAZO) KUMARİN TÜREVLERİNİN KOROZYON İNHİBİSYON

ETKİNLİKLERİNİN HESAPLAMALI KİMYA YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ

Nebile Nazlı TUTAR

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nihat KARAKUŞ

2019, 76+xv sayfa

Bu çalışmada, 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarinden türeyen mono azo boyaların azo tautomerlerinin korozyon inhibitör etkinlikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) ve Hartree-Fock Teori (HF) yöntemleri kullanılarak teorik olarak incelendi. Hesaplamalar B3LYP/6-31++G(d,p), B3LYP/6-31++G(d,p), B3LYP/sdd, HF/6-31++G(d,p), HF/6-31++G(d,p) ve HF/sdd seviyelerinde gerçekleştirildi. Çözücü faz ile ilgili hesaplamalarda Polarizable Continuum Model (PCM) yöntemi dikkate alındı. En yüksek dolu molekül orbital enerjisi (E_{HOMO}), en düşük boş molekül orbital enerjisi (E_{LUMO}), enerji farkı ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), dipol moment (μ), elektronegatiflik (χ), sertlik (η) ve yumuşaklık (σ) gibi kuantum kimyasal parametreler hesaplandı. Fenil halkasındaki bağlı grupların etkisi tüm yapılar için incelendi. İncelenen 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(Arilazo) kumarin türevlerinin inhibitor etkinlikleri ve kuantum kimyasal parametreler arasında iyi bir korelasyon bulundu.

Elde edilen sonuçlara göre, en yüksek HOMO ve en düşük LUMO ve ΔE değerlerine sahip olan 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevlerinin iyi inhibitor etkinlikleri gösterdiği bulundu. 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevlerinin inhibitor etkinliklerinin fenil halkasındaki bağlı grupların türüne göre değiştiği belirlendi. Fenil halkasındaki elektron salıcı grupların varlığı korozyon inhibitor etkinliğini artırırken, elektron çekici grupların azalttığı gözlemlendi. Gaz fazında olduğu gibi su fazında hesaplanan kuantum kimyasal parametrelerde önemli farklılıklar gözlemlenmedi.

Anahtar Kelimeler: Korozyon İnhibitör, 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevleri, Yoğunluk Fonksiyonel Teori



ABSTRACT

INVESTIGATION OF CORROSION INHIBITION EFFICIENCIES OF 6,7-DIHYDROXY-4-METHYL-8-(ARYLAZO) COUMARIN DERIVATIVES BY COMPUTATIONAL CHEMISTRY METHODS

Nebile Nazlı TUTAR

Master of Science Thesis, Department of Chemistry

Danışman: Doç. Dr. Nihat KARAKUŞ

2019, 76+xv pages

In this study, the corrosion inhibitory activities of azo tautomers of mono azo dyes derived from 6,7-Dihydroxy-4-methyl-8-(arylazo) coumarin were examined theoretically using Density Functional Theory (DFT) and Hartree-Fock Theory (HF). Calculations, B3LYP/6-31++G(d, p), B3LYP/ 6-31G(d,p), B3LYP/sdd, HF/6-31++G(d, p), HF/6-31G(d,p) and HF/sdd levels were performed. Polarizable Continuum Model (PCM) method was used for solvent phase calculations. Highest filled molecule orbital energy (E_{HOMO}), lowest empty molecule orbital energy (E_{LUMO}), energy difference ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), dipole moment (μ), electronegativity (χ), hardness (η) and softness (σ) such as quantum chemical parameters were calculated. The effect of the attached groups on the phenyl ring was examined for all structures. There was a good correlation between the quantum chemical parameters B3LYP/6-31++G(d,p) and the experimental inhibitor efficiencies of azo tautomers of 6,7-Dihydroxy-4-methyl-8-(arylazo) coumarin derivatives studied. Therefore, calculations of hydrazone tautomers were carried out at the level of B3LYP/6-31++G(d,p). According to the results, 6,7-Dihydroxy-4-methyl-8-(arylazo) coumarin derivatives having the highest HOMO, lowest LUMO and ΔE values showed good inhibitor efficiencies. It was determined that the inhibitor efficiencies of 6,7-Dihydroxy-4-methyl-8-(arylazo) coumarin derivatives differed according to the type of bound groups in the phenyl ring. It was observed that the presence of electron releasing groups in the phenyl ring increased the corrosion inhibitor efficiency while the electron withdrawing groups decreased. No significant differences were observed in the quantum chemical parameters calculated in the water phase as in the gas phase. The results obtained were consistent with the experimental results of azo tautomers available in the literature.

Keywords: Corrosion Inhibitor, 6,7-Dihydroxy-4-methyl-8-(aryloxy) coumarin derivatives, Density Functional Theory



İÇİNDEKİLER

ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
İÇİNDEKİLER	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.2. Azo Kumarin Boyaları	4
1.3. Korozyon İnhibitör Etkinliklerinin Belirlemede Hesaplamalı Kimyanın Yeri	6
1.4. Bu Konuda Daha Önce Yapılmış Çalışmalar	7
1.5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	9
2. YÖNTEM VE TEKNİKLER	10
2.1. Moleküler Orbital (MO) Kuramı	10
2.2. Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri	13
2.2.1. Møller-Plesset Pertürbasyon Teori (MP)	16
2.2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DensityFunctionalTheory,DFT).....	17
2.3. Temel Setler	20
2.3.1. Minimal Temel Setler	20
2.3.2. Split Valans Temel Setler	21
2.3.3. Polarize Temel Setler	21
2.3.4. Diffuse Fonksiyonları İçeren Temel Setler	22
2.4. Çözücü Fazı Hesaplamalarında Kullanılan Yaklaşımlar	22
2.5. Hesaplama Yöntemi	24
3. BULGULAR	26
3.1. Bu Çalışmada İncelenen 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) Kumarin Türevleri	26
3.2. Gaz Fazındaki Azo Tautomerlerine Ait Bulgular	28
3.3. Gaz ve Su Fazındaki Hidrazon Tautomerlerine Ait Bulgular	62
TARTIŞMA VE SONUÇ	64

KAYNAKLAR	74
ÖZ GEÇMİŞ	76



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1.	6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevlerinde numara sistemi (X:-H, o-OCH ₃ , o-OH, o-NO ₂ , o-COOH)	27
Şekil 3.2.	6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevlerinin azo tautomerlerine ait optimize yapılar ve HOMO-LUMO Moleküler orbitalleri	28
Şekil 3. 3.	HF/6-31G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile E _{HOMO} , E _{LUMO} , ΔE değerleri arasındaki korelasyon	35
Şekil 3. 4.	HF/6-31G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile Sertlik, Yumuşaklık değerleri arasındaki korelasyon	36
Şekil 3. 5.	HF/6-31G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile Elektronegatiflik, dipol moment değerleri arasındaki korelasyon	37
Şekil 3. 6.	HF/6-31++G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile E _{HOMO} , E _{LUMO} , ΔE değerleri arasındaki korelasyon	38
Şekil 3. 7.	HF/6-31++G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile Sertlik, Yumuşaklık değerleri arasındaki korelasyon	39
Şekil 3.8.	HF/6-31++G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile Elektronegatiflik, dipol moment değerleri arasındaki korelasyon	40
Şekil 3.9.	HF/sdd seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile E _{HOMO} , E _{LUMO} , ΔE değerleri arasındaki korelasyon	41
Şekil 3.10.	HF/sdd seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile Sertlik, Yumuşaklık değerleri arasındaki korelasyon	42
Şekil 3.11.	HF/sdd seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile Elektronegatiflik, dipol moment değerleri arasındaki korelasyon	43
Şekil 3.12.	B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile E _{HOMO} , E _{LUMO} , ΔE değerleri arasındaki korelasyon	44
Şekil 3.13.	B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile sertlik, yumuşaklık değerleri arasındaki korelasyon	45
Şekil 3.14.	B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile elektronegatiflik, dipol moment değerleri arasındaki korelasyon	46
Şekil 3. 15.	B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile E _{HOMO} , E _{LUMO} , ΔE değerleri arasındaki korelasyon	47
Şekil 3.16.	B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile sertlik, yumuşaklık değerleri arasındaki korelasyon	48
Şekil 3.17.	B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile elektronegatiflik, dipol moment değerleri arasındaki korelasyon	49
Şekil 3.18.	B3LYP/sdd seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile E _{HOMO} , E _{LUMO} , ΔE değerleri arasındaki korelasyon	50
Şekil 3.19.	B3LYP/sdd seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile sertlik, yumuşaklık değerleri arasındaki korelasyon	51

Şekil 3.20. B3LYP/sdd seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile elektronegatiflik, dipol moment değerleri arasındaki korelasyon	52
Şekil 3.21. B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde solvent fazda deneysel inhibisyon etkinliği ile E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE değerleri arasındaki korelasyon	53
Şekil 3.22. B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde solvent fazda deneysel inhibisyon etkinliği ile sertlik, yumuşaklık değerleri arasındaki korelasyon	54
Şekil 3.23. B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde solvent fazda deneysel inhibisyon etkinliği ile elektronegatiflik, dipol moment değerleri arasındaki korelasyon	55
Şekil 3.24. B3LYP/sdd seviyesinde solvent fazda deneysel inhibisyon etkinliği ile E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE değerleri arasındaki korelasyon	56
Şekil 3.25. B3LYP/sdd seviyesinde solvent fazda deneysel inhibisyon etkinliği ile sertlik, yumuşaklık değerleri arasındaki korelasyon	57
Şekil 3.26. B3LYP/sdd seviyesinde solvent fazda deneysel inhibisyon etkinliği ile elektronegatiflik, dipol moment değerleri arasındaki korelasyon	58
Şekil 3.27. HF/6-31G(d,p) seviyesinde solvent fazda deneysel inhibisyon etkinliği ile E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE değerleri arasındaki korelasyon	59
Şekil 3.28. HF/6-31G(d,p) seviyesinde solvent fazda deneysel inhibisyon etkinliği ile sertlik, yumuşaklık değerleri arasındaki korelasyon	60
Şekil 3.29. HF/6-31G(d,p) seviyesinde solvent fazda deneysel inhibisyon etkinliği ile elektronegatiflik, dipol moment değerleri arasındaki korelasyon	61
Şekil 3.30. 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevlerinin hidrazon tautomerlerine ait optimize yapılar ve HOMO-LUMO Moleküler orbitalleri	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3. 1. Gaz fazında azo tautomerlere ait HF/6-31G(d,p) temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler	29
Çizelge 3. 2. Gaz fazında azo tautomerlerine ait HF/6-31++G(d,p) temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler	29
Çizelge 3. 3. Gaz fazında azo tautomerlerine ait HF/sdd temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler	30
Çizelge 3. 4. Gaz fazında azo tautomerlerine ait B3LYP/6-31G(d,p) temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler	30
Çizelge 3. 5. Gaz fazında azo tautomerlerine ait B3LYP/6-31++G(d,p) temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler	31
Çizelge 3. 6. Gaz fazında azo tautomerlerine ait B3LYP/sdd temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler	31
Çizelge 3. 7. Sulu fazda azo tautomerlerine ait HF/6-31G(d,p) temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler	32
Çizelge 3. 8. Sulu fazda azo tautomerlerine ait HF/6-31++G(d,p) temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler	32
Çizelge 3. 9. Sulu fazda azo tautomerlerine ait HF/sdd temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler	33
Çizelge 3. 10. Sulu fazda azo tautomerlerine ait B3LYP/6-31G(d,p) temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler	33
Çizelge 3. 11. Sulu fazda azo tautomerlerine ait B3LYP/sdd temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler	34
Çizelge 3. 12. Sulu fazda azo tautomerlerine ait B3LYP/6-31++G(d,p) temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler	34
Çizelge 3.13. Su fazında hidrazon tautomerlerine ait B3LYP/6-31++g(d,p) temel setindeki kuantum kimyasal parametreler	63
Çizelge 3.14. Gaz fazında hidrazon tautomerlerine ait B3LYP/6-31++g(d,p) temel setindeki kuantum kimyasal parametreler	63

1. GİRİŞ

Korozyon, latince “corrosus” kelimesinden türeyen ve çevre koşullarına bağlı olarak aşınma anlamına gelen bir ifadedir. Korozyon elektrokimyasal bir süreçtir ve ekonomide, endüstride, insan yaşamında ve metallerin korunmasında önemlidir. Metalin bulunduğu ortamda kimyasal ve fiziksel etkileşimler sonucunda aşınması ve metalik özelliğinin kaybolması korozyon olarak tanımlanabilmektedir. Bu nedenle, korozyon olayının önlenmesi ekonomik yönden önemlidir. Literatürde bir çok korozyon önleme yöntemlerinden bahsedilmiş ve en çok tercih edilen yöntemin korozyon önleyici inhibitörlerin belirlenmesi olduğu sonucuna varılmıştır[1-4]. Uzun yıllardır korozyon önleyici bileşiklerin (inhibitör) belirlenmesi için çok sayıda deneysel çalışma yapılarak ne tür bileşiklerin korozyon önleyici özellikte oldukları belirlenmiştir. Son zamanlarda bilgisayar teknolojinin gelişmesi ile korozyon inhibitörlerinin belirlenmesinde hesaplamalı kimya yöntemlerinin de kullanıldığı çok sayıda araştırma yapılmıştır. Hem deneysel hem de hesaplamalı kimya yöntemleri ile yapılan araştırmalarda azot (N), kükürt (S), oksijen (O) gibi ortaklaşmamış elektron çifti, konjuge bağ ve aromatik halka içeren çok sayıda organik bileşiğin korozyon inhibitörü olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır[5-8].

1.1. Genel Bilgiler

Korozyon, metalik malzemelerin ve alaşımların buldukları ortamda meydana gelen kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonların sonucunda metalik özelliklerinin kaybolması olarak tanımlanabilir. Korozyonun meydana geldiği ortama korozif ortam adı verilir. Metal ve alaşımların gaz ortamında oksitlenmesi olarak tanımlanırken, sulu ortamdaki bozunmaları ise elektrokimyasal korozyon olarak tanımlanır. Metalin ve alaşımlarının bulunduğu ortamın, bu ortamda meydana gelen kimyasal süreçlerin türüne, korozyon mekanizmasına ve metalin cinsine göre çok sayıda korozyon çeşidi mevcuttur[9].

Metallerin en önemli özelliklerinden birisi de buldukları ortam şartlarından hemen etkilendikleri için hassas kimyasal özelliklere sahip olan elementlerdir. Buna bağlı olarak metaller doğada genellikle bileşik halinde bulunan kimyasal türlerdir. Metalik bileşikler, metal bulunduğu ortamlardaki diğer kimyasal türlerle etkileşerek kolaylıkla yükseltgenerek iyon haline dönüşür ve iyon halindeki metalin ortamda bulunan başka

elementlerle birleşmesi sonucu oluşurlar. Kimyasal anlamda korozyon metallerin buldukları ortamlarda kimyasal yolla bozunması ya da fiziksel yolla aşınmaya uğraması süreci olarak tanımlanabilir. Başka bir deyişle, korozyon metallerin buldukları ortamlarda diğer kimyasal türlerle elektron alışverişi sonucunda kimyasal ve özellikle elektrokimyasal tepkimeler nedeniyle metal özelliğini kaybetmesidir. Metallerin hızlı bir şekilde ve kolaylıkla korozyona maruz kalmalarının asıl nedeni atomik halde kararlı olmayışlarından ileri gelmektedir. Bileşik haline dönüşen metal kütle kaybına uğradığından kullanılamaz hale gelmektedir. Bilindiği gibi çok sayıda malzeme metal kullanılarak yapıldığından metalik malzemeler korozyona neden olan çevre koşullarından kolaylıkla etkilenerek zarar görmektedir. Korozyonun engellenmesi yani önlenmesi ekonomik kayıpları en aza indirmek ve malzemelerin korunması için oldukça önemli bir konu haline gelmiştir.

Son yıllarda çoğu malzeme metaller kullanılarak yapılması nedeniyle korozyondan önemli derecede etkilenerek kullanılmaz hale gelmektedir. Korozyonun önlenmesi ekonomik kayıpları en aza indirmek için önemli hale gelmiştir. Uzun yıllardır korozyonun neden olduğu zararları azaltmak için birçok yöntem başvurulmuştur. Bu yöntemler dayanıklı malzeme kullanmak, ortama uygun inhibitör eklemek, korozyona dayanıklı malzeme ile metal yüzeyini kaplamak, katodik ve anodik koruma uygulamak şeklinde özetlenebilir. Yapılan araştırmalar sonucunda en tercih edilen yöntemin korozyona uğrayan metalin bulunduğu ortama uygun inhibitörün eklenmesi olduğu belirlenmiştir. Bu inhibitörler korozyon önleyici inhibitörler olarak tanımlanmaktadır ve korozyon olayının gerçekleştiği ortama eklendiklerinde metal ile çevresi arasındaki meydana gelen tepkimeyi kontrol ederler ve buna bağlı olarak korozyonu azaltan veya önleyen bileşikler olarak bilinirler. Bu şekilde inhibitörlerin korozyon hızını azaltmasına inhibitör ya da inhibisyon etkinliği (IE) adı verilir. İnhibitör etkinliği belirlenirken, korozyon hızı inhibitörlü ortamda elde edilir. Korozyon hızı asit varlığında metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Korozyon hızı matematiksel olarak, birim alan ve birim zamandaki metalin korozyon ortamında kütledeki azalma ile doğru orantılıdır. Korozyon hızı aşağıdaki eşitlik ile kolaylıkla hesaplanabilmektedir.

$$\text{Korozyon hızı} = \frac{\text{Kütle azalması}}{\text{Metalin yüzey alanı} \times \text{Zaman}}$$

IE, inhibitörün korozyonu ne kadar önlediğini gösteren sayısal bir parametredir ve genellikle yüzde inhibitör etkinliği olarak (%IE) hesaplanmaktadır. Deneysel olarak inhibisyon etkinliği ise inhibitörlü ($I_{inh.}$) ve inhibitörsüz (I_0) ortamdaki korozyon hızlarına bağlı olarak aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$\%IE = \frac{I_{inh.} - I_0}{I_{inh.}} \times 100$$

Korozyon inhibitörleri genellikle organik bileşiklerdir ve bu nedenle organik inhibitörler olarak ifade edilmektedirler. İnhibitörler metal yüzeyine iyi adsorbe oldukları için adsorpsiyon inhibitörleri olarak da bilinmektedirler. İnhibitörler korozyon ortamında çok fazla değişime maruz kalmazlar. Bu inhibitörlerin temel işlevi metal yüzeyini kaplayarak metal ile korozyon ortamı arasında oluşan ara yüzeyin direncini arttırmaktır. Organik inhibitörlerin korozyonu önlemedeki etkileri diğer bileşiklerden daha fazladır ve bu nedenle inhibitör seçiminde genellikle organik bileşikler tercih edilir. Organik inhibitörler metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleşmesine izin vermezler. Başka bir ifadeyle, korozyon olayı gerçekleşirken inhibitörler ortamda meydana gelen elektrokimyasal süreçlerdeki anodik ve katodik olayları engellemeye çalışarak korozyonun gerçekleşmemesine sebep olurlar. Bu inhibitörler temel olarak üç grupta incelenebilir:

- 1- kükürt içeren organik bileşikler,
- 2- azot içeren organik bileşikler,
- 3- Hem kükürt hem azot içeren organik bileşikler,

Organik inhibitörlerin metallere karşı inhibitör etkinlikleri inhibitör olarak kullanılacak organik bileşiğin birçok yapısal özelliğine ve içerdiği atom türüne bağlıdır. Bu yapısal özellikler bileşiğin hacmi, karbon zincirinin uzunluğu, metale bağlanma kuvveti, içerdiği bağ türü, aromatik veya konjuge bağlar, fonksiyonel grupların sayısı gibi sıralanabilir. N, S veya O gibi heteroatom ve konjuge bağ içeren aromatik yapıdaki organik bileşiklerin inhibitör etkinliklerinin yüksek olduğu literatürde ifade edilmiştir. Özellikle elektron yoğunluğu fazla olan fonksiyonel grupların inhibitör etkinliğini artırdığı ifade edilmiştir. Bilindiği gibi çok sayıda organik bileşik N, S, O, Se, P gibi atomları içeren fonksiyonel grupları yapılarında bulundurlar ve yüksek elektronegatifliğe sahip olduklarından polarlaşmaya neden olurlar. Bu nedenle adsorpsiyona katkıları şu şekildedir: $Se > S > N > O$ şeklindedir.

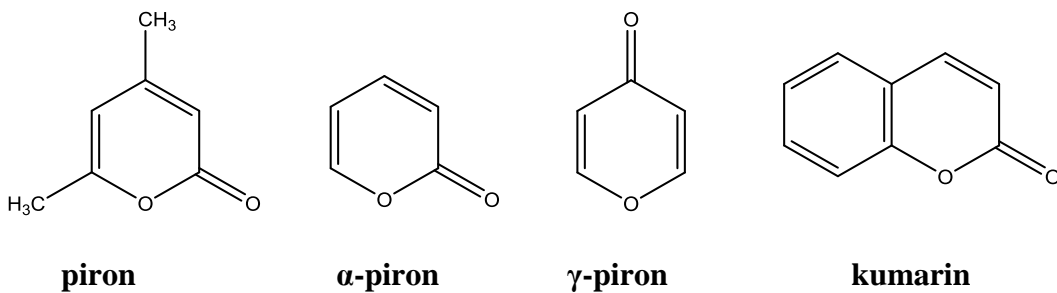
Organik inhibitörler içinde en fazla tercih edilen azot atomu içeren inhibitörlerdir. Özellikle amin grubu içeren halkalı yapılar ya da halka da N grubu içeren yapıların yüzeyde çoğu zaman etkin bir polimerik film oluşturarak yüzeyde etkili bir koruma sağladıkları belirlenmiştir[10-17].

1.2. Azo Kumarin Boyaları

Organik boyar maddelerin en önemli sınıfını azo boyar maddeler oluşturur. Boyalar cisimlerin yüzeyinin çevre koşullarından korunması ya da güzel görünmesi için kullanılan kimyasal maddelerdir. Azo boyar maddeler farklı bir çok özelliğe sahip olmalarından dolayı en çok incelenen organik bileşikler arasındadır. Bu azo bileşikler ve azo benzen türevleri çeşitli özelliklerinden dolayı endüstrinin değişik alanlarında sıkça kullanılan organik bileşiklerdir. Azo boyaların en önemli özelliklerinden birisi de korozyon önleyici olmalarıdır[18]. Yukarıda da ifade edildiği gibi çevre koşullarına bağlı olarak korozyon metalik malzemelere zarar veren bir kavramdır.

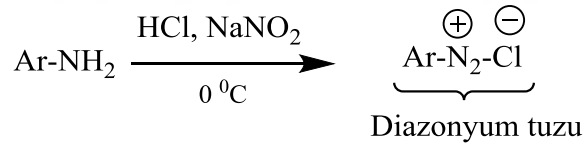
Kumarin türevlerinin ana iskelet yapısı 1,2-Benzopiron bileşiğidir. Kumarin, Vogel tarafından, 1822'de, Tonka baklası (*Semen Tonca*) adı verilen drogtan izole edilen bir organik bileşiktir. Kumarin bir piron halkasına benzen halkasının bağlı olduğu benzopironlar olarak bilinen bir organik bileşiktir. IUPAC ismi 2H-Kromen-2-on'dur.

Kumarinlerde oksijen atomunun halkadaki pozisyonuna göre α - ve γ - pironlar şeklinde iki tane yapı izomerisi söz konusudur. Kumarin bileşikleri benzo- α -pironlar olarak da bilinirler. Kumarin ve türevleri yaygın olarak bulunan doğal organik bileşiklerdir. Sentetik kumarin türevleri de mevcuttur. Doğal ve sentetik kumarinden oluşan organik bileşikler kimya, biyoloji, tıp ve fizik alanında farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin, kumarin türevleri gıda, parfüm, kozmetik ve ilaç alanlarında lazer boyalarında, optoelektronik materyal alanında vs. çok geniş kullanım alanına sahip olan bir bileşik grubudur[19-22].

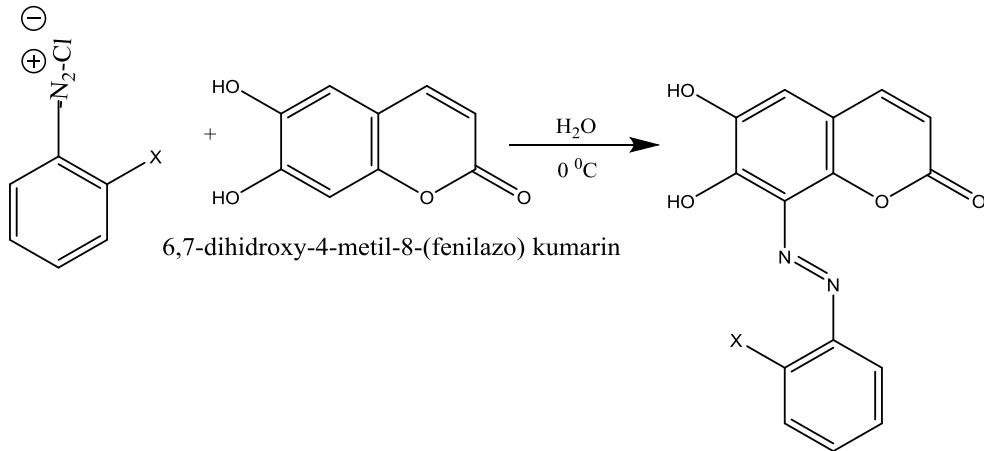


Azo boyar maddeler birçok farklı yöntemle elde edilirler. Bu yöntemlerden en önemli kenetlenme tepkimeleridir. Azo grubunu oluşturmak için yapılan kenetlenme tepkimelerine ‘‘azo kenetlenmesi’’ tepkimesi de denilmektedir. Bu tepkimelerde genellikle aromatik birincil aminden elde edilen diazonyum tuzları ile farklı türde sübstitüent içeren aromatik kenetleme bileşikleri kullanılmaktadır. Sentez diazolama ve kenetleme olmak üzere iki aşamada gerçekleşir. Diazolama tepkimesi sulu ortamlarda gerçekleştirilir. Diazolama aşamasında, aromatik aminler suda çözünmediğinden, sulu asitte çözülerek 0 °C’de doymuş NaNO₂ çözeltisi ile diazonyum tuzlarına dönüştürülürler. Tez kapsamında incelenen 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin azo boyar madde türevlerinin sentezi 1968 yılında Katyal, M.,ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarinler hidroksi kumarinler olarak da bilinirler. Aromatik birincil amin olarak anilin, orto-aminofenol, orto-amino benzoik asit, orto-nitro anilin ve orto-metoksi anilin kenetlenme bileşiği olarak 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin kullanılmıştır. Sentez tepkimesi aşağıdaki gibidir.

Diazolama Tepkimesi

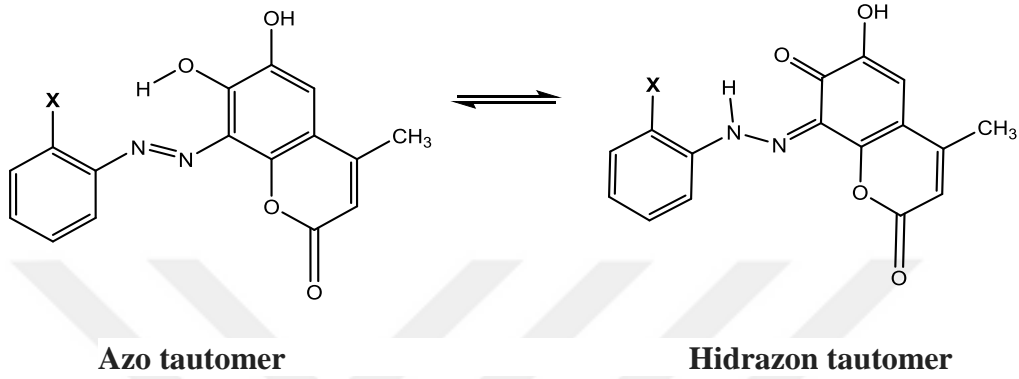


Kenetlenme Tepkimesi



X= -H, -OH, -OCH₃, -NO₂, -COOH

Bilindiği gibi azo boyar maddelerin en belirgin özelliği molekül içi proton transferi sonucu azo ve hidrazon tautomerleri şeklinde bulunmalarıdır. Bilindiği gibi tautomeri özel bir yapı izomerisidir ve bu nedenle azo-hidrazon tautomerleri farklı kimyasal ve fiziksel özellik gösterirler. 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevlerinde azo-hidrazon tautomerisi gösteren azo bileşikleridir. 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevlerinin tautomerleri aşağıdaki gibidir[23-26]:



1.3. Korozyon İnhibitör Etkinliklerinin Belirlemede Hesaplamalı Kimyanın Yeri

Deneysel olarak, korozyon inhibitör etkinliğini belirlemek için kullanılan parametreleri elde etmek için yani korozyon önleyici bileşikleri tasarlamak için galvanostatik yöntem, potansiyostatik yöntem ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri kullanılmaktadır. Genellikle potansiyostatik yöntemler tercih edilen bir yöntemdir. Potansiyostatik yöntemler tafelekstrapolasyonu, katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ve çizgisel polarizasyon veya polarizasyon direnci şeklinde üçe ayrılmaktadır. Bu yöntemlerde genellikle korozyon ortamında metalin kütle kaybı ölçülmektedir.

Son yıllarda korozyon önleyici bileşiklerin tasarlanmasında hesaplamalı kimya yöntemleri deneysel yöntemler kadar önemli hale gelmiştir. Deney yapmadan bir bileşiğin korozyon inhibitörün etkinliği hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılarak elde edilen çeşitli kuantum kimyasal parametrelerden yararlanılarak belirlenmekte ve yorumlanabilmektedir. Bu parametreler yardımıyla organik moleküller arasında korozyon inhibitörü olarak davranabilecek bileşikler tasarlanabilmektedir. Korozyon çalışmalarında en çok kullanılan kuantum kimyasal parametreler; atomik yükler,

molekül orbital enerjileri (HOMO ve LUMO enerjileri), dipol moment ve enerji gibi ana başlıklar altında verilebilir[27]. Bu parametreler belirlendikten sonra korozyon inhibitörünün korozyonun gerçekleştiği ortamda elektrokimyasal olarak nasıl davranış gösterdiği kolaylıkla yorumlanabilir ve belirlenebilir. Deneysel olarak belirlenen korozyon inhibitör etkinliği bu parametrelerle yakından ilişkilidir ve son yıllarda korozyon inhibitörü özelliği taşıyan bileşikler tasarlanırken deneysel çalışmalara ek olarak hesaplamalı kimya yöntemlerinden de yararlanmaya başlanmıştır.

HOMO ve LUMO enerji değerleri (E_{HOMO} ve E_{LUMO}) bilinen bir molekülün bu değerleri kullanılarak Koopman teoremine göre molekülün iyonlaşma potansiyeli (I) ve elektron afinitesi (A) aşağıdaki eşitliklerle kolaylıkla hesaplanır:

$$I = -E_{\text{HOMO}}$$

$$A = -E_{\text{LUMO}}$$

İyonlaşma potansiyeli ve elektron afinitesi hesaplandıktan sonra molekülün mutlak elektronegatifliği (χ), mutlak sertliği (η) ve mutlak yumuşaklığı (σ) aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanabilmektedir[28].

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

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

$$\sigma = \frac{1}{\eta}$$

1.4. Bu Konuda Daha Önce Yapılmış Çalışmalar

Bu konuda yapılan literatür taramasında, korozyon önleyici (inhibitör) bileşiklerin tasarlanması için yapılan çok sayıda deneysel ve hesaplamalı kimya çalışmalarına rastlanmıştır. Bu çalışmalarda, değişen çevre koşullarında metalin korozyonunu önleyecek uygun inhibitörlerin belirlenmesi ve etki mekanizmaları üzerine araştırmalar yapıldığı görülmektedir. Literatürde hesaplamalı kimya yöntemlerinin korozyon inhibitör bileşiklerinin belirlenmesinde ve deneysel çalışmaları destekleyici ilave bir yöntem olarak kullanışlı olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, aromatik heterohalkalı bileşiklerdeki heterohalkaya bağlı grupların elektron salıcı ve çekici özelliklerinin korozyon önleyici bileşiğin belirlenmesinde önemli derecede etkilerinin

olduğu ifade edilmiştir. Literatürde 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevlerinin korozyon önleyici özelliklerinin belirlenmesine ait az sayıda hem teorik hem de deneysel çalışmaya rastlanmıştır.

Birkaç deneysel çalışmada, 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevlerinin korozyon önleyici bileşikler olduğu belirlenmiştir. Son zamanlarda korozyon önleyici organik bileşiklerin belirlenmesinde hesaplamalı kimya yöntemleri geniş bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Konuyla ilgili son zamanlarda yapılan bir kaç benzer çalışmadan aşağıda bahsedilmiştir.

2008 yılında Abdallah M. ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan deneysel çalışmada beş farklı 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevinin 2.0 M hidroklorik asit (HCl) çözeltisinde çeşitli derişimlerde galvanostatik polarizasyon ve kütle kaybı teknikleri kullanılarak inhibitör etkileri karbon çeliğinin çözünmesine bağlı olarak korozyon inhibitör etkinlikleri belirlenmiştir. Derişim artıkça inhibitör etkinliklerinin artığı görülmüştür. Çalışmada, arilazo grubuna bağlı elektron salıcı grupların incelenen kumarin türevlerinin korozyon inhibitör etkinlikleri artırdığı sonucuna varılmıştır. Çalışmanın sonucunda, arilazo grubuna orto konumundan bağlı hidroksi (-OH) grubu içeren 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(hidroksiarilazo) kumarin türevinin iyi bir korozyon önleyici bileşik olduğu belirlenmiştir[29].

Literatürde 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin azo boyar maddeleri ile ilgili teorik korozyon çalışmasının sınırlı sayıda olduğu görülmüştür. Bu çalışmalardan anlaşılacağı gibi hesaplamalı kimya yöntemleri yardımıyla elde edilen sonuçların deneysel olarak elde edilen sonuçlarla uyumlu olması hesaplamalı kimya yöntemlerinin korozyon çalışmalarında çok önemli bir yere sahip olduğunu göstermektedir. Hesaplamalı kimya çalışmalarında deneysel olarak belirlenen % IE değerleri ile HOMO enerjileri (E_{HOMO}), LUMO enerjileri (E_{LUMO}), HOMO ve LUMO enerji farkları (ΔE), dipol moment (μ), elektronegatiflik (χ), sertlik (η) ve yumuşaklık gibi kuantum kimyasal parametreler arasında paralellik olduğu görülmüştür. Konuyla ilgili literatüre genel bakıldığında, bir molekülün yukarıda ifade edilen parametreleri hesaplanarak deney yapmadan molekülün korozyon inhibitör etkinliği hakkında fikir edilebileceği görülmektedir.

1.5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada, literatürde deneysel olarak incelenen fakat hesaplamalı kimya yöntemleriyle incelenmeyen bazı mono azo boyar maddelerin korozyon inhibisyon etkinlikleri incelenecektir. Tez kapsamında belirlenen 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevlerinin korozyon inhibisyon etkinliklerinin gaz ve su fazda Hatree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory, DFT) yöntemi kullanılarak incelenmesi amaçlanmıştır. Çözücü fazında yapılan hesaplamalarda Polarized Continuum Model (PCM) yöntemi kullanılmıştır. 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevleri belirlenirken fenil halkasının azo grubuna göre (-N=N-) orto konumundaki hidrojen atomu yerine elektron salıcı grup olarak metoksi (-OCH₃) , hidroksil (-OH); elektron çekici grup olarak karboksil(-COOH) ve nitro (-NO₂) grupları seçilmiştir. Hesaplamalar HF/6-31++G(d,p), HF/6-31G(d,p), HF/sdd, B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-31++G(d,p) ve B3LYP/sdd seviyesinde gerçekleştirilmiştir.

Seçilen her bir 6,7-Dihidroksi-4-metil-8(arilazo) kumarin türevine ait korozyon inhibisyonu etkinliklerini belirlemek için kuantum kimyasal parametreler her bir hesaplama seviyesinde elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, korozyon inhibitör etkinliği üzerine arilazo halkasındaki bağlı grup etkisinin görülmesi amaçlanmıştır. Bununla birlikte, azo tautomerlere ait deneysel inhibitör etkinlikleri ile hesaplamalı olarak elde edilen kuantum kimyasal parametreler arasında korelasyona bağlı olarak incelenen azo tautomerlere ait en uyumlu yöntemin B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesi olduğu görülmüş ve hidrazon tautomerlerine ait hesaplamalar B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde gerçekleştirilmiş, deneysel olarak incelenmeyen hidrazon tautomerlerinin korozyon inhibitör etkinlikleri hesaplamalı olarak elde edilmiştir. Bu çalışmanın ileriki yıllarda 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevler ile ilgili yapılacak deneysel korozyon çalışmalarına ve özellikle hidrazon tautomerlerinin korozyon inhibitör etkinliklerine ait literatürde eksik olan bilgilere katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

Günümüzde, kimya biliminde kuantum mekaniği ve bilgisayara dayalı teorik hesaplamaları kapsayan teorik kimya ve hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılmaya başlanmıştır. Teorik kimya kimyasal süreçleri matematiksel yöntemleri kullanarak ifade eder ve temel fizik kanunlarına dayanarak açıklamaya çalışır. Hesaplamalı kimya ise teorik kimyacılar tarafından geliştirilen bir yöntemdir ve bu yöntemde matematiksel yöntemler uygulanır ve elde edilen sonuçları yorumlayarak deneysel ve teorik kimya arasında ilişki kurmaya çalışır.

Hesaplamalı kimyanın deneysel yöntemlere göre avantajı deneysel yöntemlerle sonuç alınamayan kimyasal olayları açıklamasıdır. Hesaplamalı yöntemler deneysel verilerin analizi ve deney öncesi moleküler bir model oluşturmak amacıyla kullanılır. Bunun yanında, deneysel verilerin yetersiz oluşu ve veri alınamadığı durumlarda molekül yapı analizi, moleküler enerjiler, konformasyon durumları, dipol momentleri, titreşim frekansları ve termodinamik özellikler hakkında teorik hesaplama yöntemleriyle bilgi sahibi olunabilir. Hesaplamalı kimya deneysel çalışmalarını desteklemek veya deneysel çalışma yapmadan elde edilecek sonuçları önceden tahmin etmek için kullanılan bir yöntemdir. Hesaplamalı kimyanın temeli moleküler orbital (MO) yöntemine dayanır.

2.1. Moleküler Orbital (MO) Kuramı

Moleküler orbital (MO) teoriye göre atomlar, bir molekül oluşturarak daha kararlı duruma geçtiklerinde elektronlar yepyeni bir dizilişle oluşan moleküler orbitallere yerleşirler. Moleküler orbitallerin sayısı, onları oluşturmak üzere bir araya gelen atomik orbitallerin sayısına eşittir. Molekülün toplam dalga fonksiyonu da, moleküler orbital dalga fonksiyonlarının bir araya gelmesinden oluşur. MO kuramına göre; moleküler orbitallerin, atomik orbitallerin çizgisel bileşimden meydana geldiği ve atomik orbitallerin özelliklerini yitirdikleri varsayılır. Moleküler orbitaller dalga fonksiyonlarıyla tanımlanır ve farklı enerji değerlerine, farklı şekillere sahip olabilirler. Moleküler orbitallerin sayısı kendilerini oluşturan atomik orbitallerin sayısına eşittir. Orbitallerin enerjilerini ve etkileşimlerini matematiksel olarak tanımlar. Teorik olarak bir molekülün enerjisi ve diğer ilgili özellikleri, matematiksel olarak ifade edilen Schrödinger eşitliğinin çözümünden elde edilir. Schrödinger eşitliği kısaca aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$H\Psi = E\Psi$$

2.1)

Eşitlik (2.1)'deki H; moleküler sisteminin Hamiltonian işlemcisi (kinetik ve potansiyel enerji işlemcisi), Ψ ; sistemin dalga fonksiyonu, E ise elektronik enerjisidir. Tek elektronlu sistemler dışında Schrödinger denklemi çok zor bir denklem olduğundan yaklaşımlar yapılmadan tam çözümü mümkün değildir. Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denkleminin çözümünde çeşitli ihmaller ve yaklaşımlar yapılmaktadır. Örneğin, en basit M.O. yöntemi olan Hückel yöntemi, sadece konjuge sistemlere ve π -elektronu içeren sistemlere uygulanır. Bu nedenle Hückel moleküler yöntemindeki bu sınırlamalardan dolayı Schrödinger denklemini çözmek kolaydır. Günümüzde, bilgisayar teknolojisinin gelişmesi sayesinde, çok büyük moleküler sistemler için bile Schrödinger denkleminin tam çözümü gerçekleştirilebilmektedir.

Moleküler orbital kuramında, moleküler orbitaller elektron davranışını belirtmede kullanılan Ψ dalga fonksiyonlarıyla ifade edilir. Ψ matematiksel olarak atomik orbitallerin (Φ_v) doğrusal bileşimi olarak yazılır (LCAO-atomik orbitallerin doğrusal bileşimi).

$$\Psi = \sum_v c_v \Phi_v \quad (2.2)$$

Çeşitli yaklaşımlar kullanılarak Schrödinger denkleminin çözümü gerçekleştirilir. Tek elektronlu sistemler için Schrödinger eşitliğinin tam çözümü kolaydır. Çok elektronlu sistemler için Schrödinger denkleminin çözümü çok zordur. Bu nedenle çözüm yapılırken bazı yaklaşımlar kullanılır. Kuantum mekaniğinde moleküler sistem çözümlenmeye çalışılırken yapılan ilk yaklaşım çekirdek ve elektronların hareketlerinin ayrı olarak ifade edildiği Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Alman fizikçi M.Born ve Amerikalı fizikçi J.Robert Oppenheimer tarafından öne sürülen bu yaklaşıma göre, çekirdekler elektronlara göre daha yavaş hareket ederler ve bu nedenle Schrödinger denklemi çekirdek koordinatlarına bağlı bir denklemle, elektron koordinatlarına bağlı bir denkleme ayrılabilir. Moleküldeki çekirdekler (α, β), elektronlar ise (i,j) ile gösterilirse, molekülün tam Hamiltonian işlemcisi atomik birimlerde aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{\mu_{\alpha}} - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta>0} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

(2.3) nolu eşitlikteki ilk terim çekirdeğin kinetik enerji (T_{ζ}) işlemcisidir. İkinci terim elektronun kinetik enerji (T_e) işlemcisidir. Üçüncü terim atom numarası Z_{α} ve Z_{β} olan, $r_{\alpha\beta}$ α ve β çekirdeği arasındaki uzaklığı göstermek üzere çekirdekler arasındaki itme potansiyel enerji ($V_{\zeta\zeta}$) işlemcisidir. Dördüncü terim, i elektronu ile α çekirdeğinin arasındaki uzaklık r_{ij} olmak üzere çekirdek ve elektronlar arasındaki çekme potansiyel enerji ($V_{e\zeta}$) işlemcisidir. Son terim, i ve j elektronları arasındaki uzaklık r_{ij} , olmak üzere elektronlar arasındaki itme potansiyel enerji (V_{ee}) işlemcisidir [30]. Tam hamiltonian kısaca aşağıdaki gibi gösterilir.

$$H = T_{\zeta} + T_e + V_{\zeta\zeta} + V_{e\zeta} + V_{ee} \quad (2.4)$$

Çok elektronlu sistem için, tam elektronik hamiltonian çekirdeğin kinetik enerji işlemcisi ve çekirdekler arasındaki itme potansiyel enerji işlemcisi ihmal edilerek atomik birimlerde aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

Tam hamiltonian'nın çözümü karmaşık ve zordur. Bu nedenle son yıllarda MO yöntemleri ile yapılan kimyasal hesaplamalar MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM ve GAUSSIAN gibi bilgisayar paket programları yardımıyla gerçekleştirilir. Bilgisayar programları kullanılarak yapılan ve Schrödinger eşitliğinin çözümüne dayanan kimyasal işlemler hesaplamalı kimyanın temel konularıdır. Hesaplamalı yöntemleri kullanacak araştırmacılar için üç temel yöntem vardır. Bunlar moleküler mekanik (MM), elektronik yapıya dayalı yöntemleri içeren semiempirical (yarı deneysel) MO ve ab initio MO yöntemleridir.

MM yöntemlerinde bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimler klasik fizik kuralları ile ifade edilir ve moleküler sistemdeki elektronlara uygulanamaz. Bu nedenle MM yöntemleriyle yapılan hesaplamalarda elektronik bağlı özellikler elde edilemez. Bu yöntemler oldukça hızlıdır. Moleküler mekanik yöntemlerini içeren değişik MM1, MM2, MM+, CHARM, MMFF gibi paket programları geliştirilmiştir.

Elektronik yapıya dayalı yöntemler kuantum mekaniğine dayanır, hesaplama süresi MM yöntemlerine göre çok fazladır ve çözüme matematiksel yaklaşımlarla ulaşmaya çalışır. Elektronik yapıya dayalı yöntemlerin her ikisi de aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir.

Bunlar;

i) Belli bir molekül yapısının enerjisini hesaplama

ii) Geometri optimizasyonu gerçekleştirme

iii) Molekül içinde atomlar arası hareketten meydana gelen titreşim frekanslarını hesaplama

Kuantum mekaniği, bir molekülün enerjisinin ve enerji ile ilişkili diğer özelliklerinin Schrödinger denkleminin çözülmesiyle elde edilebilen değerleri ifade eder. Semiempirical (yarı deneysel) MO yöntemlerinde hesaplamayı kolaylaştırmak için deneysel parametreler kullanılır. Başka bir deyişle, bu yöntemde moleküler özelliklerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Çok küçük sistemler için kullanılacağı gibi büyük moleküler sistemler içinde kullanılabilir. CNDO, INDO, MINDO/3, AM1, PM3 gibi birçok hesaplama yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemler çok büyük moleküllere pratik olarak uygulanabilir. Ab initio MO yöntemleri semiempirical (yarı deneysel) MO yöntemlerinden daha ayrıntılı bir yöntemdir.

2.2. Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri

Ab initio terimi Latince kökenlidir ve “ baştan, başlangıçtan” anlamına gelir; fiziksel anlamda sistemin sahip olduğu tüm elektronları göz önüne alındığını belirtir. Ab initio MO yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemler ile yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir [31-32]. Semiempirical yöntemlerden farklı olarak, hesaplamalarda deneysel parametreler kullanılmaz. Ab initio MO yöntemlerinde, zor matematiksel hesaplamaların bir serisini kullanarak, Schrödinger eşitliğini çözmeye

çalışır ve doğrudan teorik prensiplere dayalı hesaplamalar gerçekleştirilir. Hesaplama süresi diğer yöntemlere göre binlerce kez daha fazladır. Buna karşılık gerçek değerler ile doğruluk hassasiyeti kıyaslandığında güvenilirliği oldukça yüksek bir yöntemdir. Bu yöntemde hem gaz fazı hem de sıvı faz hesaplamaları yapılabilmektedir.

Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger eşitliğinin tam çözümünü gerçekleştirmek için Born-Oppenheimer yaklaşımının dışında kendisiyle uyumlu alan yöntemi SCF (Self Consistent Field) olarak bilinen yaklaşım geliştirilmiştir. Bu yöntemde serbest tanecik yöntemi esas alınır ve incelenen sistemdeki her elektronun, diğer elektronların ve çekirdeğin yarattığı bir elektrostatik alan içerisinde hareket ettiği kabul edilir. Bu yaklaşımın da uygulanması çok zordur; çünkü incelenen elektronlar dışındaki diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilinmesi gerekir. 1928 yılında Hartree bu zorluğu yenmek için değişim (variation) yöntemine dayandırılan Hartree-Fock(HF) teorisini geliştirmiştir.

Değişim yönteminde moleküler orbitaller matematiksel olarak eşitlik (2.2)'deki gibi atomik orbitallerin doğrusal bileşimi olarak ifade edilir (LCAO).

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.6)$$

(2.6) nolu denklemde $c_{\mu i}$ atomik orbital dalga fonksiyonlarının katsayılarını, χ_{μ} ise bu atomik orbitallerin dalga fonksiyonlarını ifade etmektedir. Her bir moleküler orbital için uygun $c_{\mu i}$ katsayılarının belirlenmesi için değişim (variation) yönteminden yararlanılır. Gaussian ve diğer elektronik yapı programları moleküler orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Bir molekül içindeki moleküler orbitallerin (ψ_i) matematiksel gösterimi temel setler olarak tanımlanır. (2.6) nolu eşitlikte χ_{μ} ile ifade edilen atomik orbitaller ise temel fonksiyonlar olarak bilinir. Ab initio programlarında slater tipi (STO) ve gaussian tipi olarak iki temel fonksiyon kullanılır. Gaussian tipi temel fonksiyonlar g ile gösterilir ve bu fonksiyonlar normalize şeklindedir.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g^2 d\tau = 1 \quad (2.7)$$

Örneğin; s , p_y ve d_{xy} gibi temel fonksiyonların gaussian tipi temel fonksiyonları matematiksel olarak aşağıdaki eşitliklerle tanımlanır.

$$g_s(\alpha, \bar{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}$$

$$g_y(\alpha, \bar{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} e^{-\alpha r^2} \quad (2.8)$$

$$g_{xy}(\alpha, \bar{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} e^{-\alpha r^2}$$

Bu Gaussian tipi temel fonksiyonlar ilkel (primitive) Gaussianlar olarak da tanımlanır. Örneğin p-tipi temel fonksiyon, p-tipi Gaussianların doğrusal birleşiminden ibarettir.

$$\chi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.9)$$

Bu tip temel fonksiyonlar kısaltılmış (contracted) Gaussianlar olarak adlandırılır. Sonuç olarak bu eşitlikler birleştirildiğinde bir temel set matematiksel olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır [19].

$$\psi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \chi_\mu = \sum_\mu c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2.10)$$

Hartree-Fock yaklaşımları kullanarak elektronların hareketleri ayrıştırılır ve Çok elektronlu dalga fonksiyonu tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamları halinde yazılır. Elektron-elektron itmesi bir orbitaldeki bir elektronun, moleküldeki diğer bütün elektronların oluşturacağı ortalama potansiyel tarafından itilmesi olarak hesaplanır. Bu hesaplamalar için “Self-Consistent Field” (SCF) metodu kullanılarak döngüsel işlemler gerçekleştirilir. Bu işlemler, orbitalleri her döngüde geliştirerek, sonunda enerji sabit bir minimum değere ulaşana kadar devam eder. Bu hesaplamalar döngüsel yani tekrarlanarak devam eder ve ardı ardına yapılan hesaplamalar arasında önemli bir uyumsuzluk yoksa işlem tamamlanmış olur. Eğer bir

uyumsuzluk varsa, $C_{\mu i}$ katsayılarına bağlı olarak fonksiyonlar arasında uyumluluk sağlanana kadar işleme devam edilir. Sonuca fonksiyonların uyumuyla ulaşıldığı için bu yönteme kendisiyle uyumlu alan yöntemi (Self-Consistent Field, SCF) denir.

HF teorisi, SCF ve değişim yöntemlerini içeren ve ab initio yöntemlerinin başlangıç noktasını oluşturan bir yöntemdir ve bu nedenle HF-SCF teorisini olarak da ifade edilir. HF-SCF teorisi ile Schrödinger eşitliğindeki dalga fonksiyonu (Ψ) ve hamiltonian işlemcisi (H) bulunur. Buna bağlı olarak, ab initio hesapları yapabilen bilgisayar programları HF-SCF teorisini kullanarak Schrödinger denklemini çözerler. Bu yöntemde, (2.3) nolu eşitlikteki son terim elektron-elektron itmesi başlangıçta hesaplamalara özellikle alınmaz. Bu itmenin net etkisi daha sonra düzeltme olarak hesaba katılmaktadır. Birçok ab-initio hesaplamaları, HF hesaplamalarıyla baslar, daha sonra korelasyon olarak adlandırılan elektron-elektron itmesini hesaba katan düzeltmelerle devam eder. Bu korelasyon metodları, Møller-Plesset Pertürbasyon Teori (MPN, N burada düzeltme derecesidir.) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory, DFT)'dir.

2.2.1. Møller-Plesset Pertürbasyon Teori (MP)

Møller ve Plesset, 1934 yılında elektron korelasyon probleminin çözümü için MP yöntemini geliştirmiştir. MP hesaplamaları zaman olarak çok uzun olduğundan genellikle daha düşük teori kullanılarak elde edilen bir geometri ile 'single-point' hesaplamalarla sınırlandırılır. Møller-Plesset pertürbasyon teorisi bir elektronik korelasyon yöntemidir. Bu yöntemde Hartree-Fock(HF) teorisinde tanımlanan Hamiltonian'a λV düzeltmesi eklenerek Hamiltonian iki kısımdan oluşur. V düzensizlik işlemcisi olarak bilinir.

$$H_{\lambda} = H_0 + \lambda V \quad (2.11)$$

λV terimi H_0 'a sistemdeki elektronlar tarafından uygulanan düzensizliği ifade eder. λ 'ya bağlı olarak elektronlar arasındaki ilişkileri içine alan bir sistemin enerjisi E_{λ} ve dalga fonksiyonu ψ_{λ} yeniden tanımlanır ve Schrödinger eşitliğinde yerine yazılırsa, aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\Psi_{\lambda} = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots$$

$$E_{\lambda} = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (2.12)$$

$$(H_0 + \lambda V)(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots)$$

Yeterli küçük perturbasyonlar için sadece $\Psi^{(0)}$ (Hartree-Fock dalga fonksiyonu) ve $\Psi^{(1)}$ (ilk düzenlenen dalga fonksiyonu) çok önemlidir. Daha büyük perturbasyonlar için, $\Psi^{(2)}$, $\Psi^{(3)}$, mutlaka hesaba katılmalıdır. λ 'ya bağlı olarak Møller-Plesset Pertürbasyon teorisi MP2,MP3,MP4 şeklinde tanımlanır. Bununla birlikte Møller-Plesset pertürbasyon teorisi değişim yöntemi değildir ve bazen doğru enerjiden daha düşük enerjiler verebilir.

2.2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory, DFT)

DFT, son yıllarda geniş bir şekilde kullanılmaya başlanan popüler bir elektron korelasyon yöntemidir. Bu metot ab initio metotlarla birçok yönden benzerlik gösterir. DFT hesapları, bir ab initio metodu olan Hartree-Fock teorisi ile yaklaşık aynı miktarda hesaplama kaynakları gerektirir. DFT yöntemleri, HF teoriden çok daha doğru sonuçlar verir. Alışılmış korelasyon yöntemlerinden daha az bilgisayar gücü gerektirir. DFT diğer ab initio yöntemlere kıyasla daha kısa sürede hesaplama yaptığından çok fazla atoma sahip sistemlerde yaygın olarak tercih edilmektedir [31,33]. Hartree-Fock hesapları elektronlar arasındaki etkileşimleri sadece ortalama bir etki olarak hesaba katarken DFT hesaplamalarında, toplam elektron yoğunluğu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarından meydana gelen tek elektronlu yoğunluklara ayrıştırılır. DFT zıt spinli elektron çiftlerinin anlık etkileşimlerini de hesaba katar. Hartree-Fock yönteminde sistemin elektronik enerjisi dalga fonksiyonu Ψ 'ya bağlı iken DFT yönteminde enerji elektron olasılık yoğunluğu ρ 'ya bağlıdır. 1964 yılında Hohenberg ve WalterKohn toplam elektronik enerjisiyi elektron olasılık yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyonu olarak matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade etmişlerdir. Bu ifade Hohenberg-Kohn teoremi olarak bilinir.

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{\text{ce}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.13)$$

Hohenberg- Kohn teoremi toplam elektronik enerjiyi, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade eder. Bu eşitlikteki birinci terim, birbirleriyle etkileşime girmeyen elektronlara ait kinetik enerji terimidir. İkinci terim, i elektronu ile çekirdek arasındaki etkileşme sonucu meydana gelen dış potansiyel olarak tanımlanır. Üçüncü ve dördüncü terim elektron korelasyon katkısını içeren terimlerdir; tüm elektron-elektron etkileşimlerini içine alır. Bu terimler 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından ileri sürülen ve Kohn–Sham (KS) teoremi olarak bilinen teoriye göre tanımlanır. Üçüncü terim, elektronlar arasındaki etkileşmeler kaynaklanan Coulomb itme terimini, dördüncü terim ise elektronlar arasındaki etkileşmelerin geriye kalan kısmını içeren ve değiş-tokuş korelasyon terimini ifade eder. Sonuçta 2.13 nolu eşitlikteki tüm terimler elektron olasılık yoğunluğunun bir fonksiyonudur[34-35]. Toplam elektronik enerjiye en fazla katkı ilk üç terimden kaynaklanır. E_{XC} , değiş-tokuş (E_x) ve korelasyon (E_c) enerjisi şeklinde iki terime ayrışır; bu iki terimin toplamı şeklinde aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E_{XC} = E_x + E_c = \int \rho(r) \varepsilon_x[\rho(r)] dr + \int \rho(r) \varepsilon_c[\rho(r)] dr \quad (2.14)$$

Bu eşitlikteki ε_x ve ε_c tanecik başına düşen enerjiyi ifade etmektedir. E_{XC} 'in tanımlanabilmesi için üç farklı yaklaşım geliştirilmiştir.

1. Lokal yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA)
2. Genelleştirilmiş gradient yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA)
3. Hibrit yaklaşımı

LDA yaklaşımında elektron yoğunluğu sabit kabul edilir. ve yük yoğunluğunun bir molekülde son derece yavaş değiştiği kabul edilir. GGA yaklaşımında ise değiş-tokuş korelasyon enerjisi hem elektron yoğunluğuna hem de elektron yoğunluğunun değişimine bağlı olarak tanımlanmıştır. . Bu yaklaşım lokal olmayan yoğunluk yaklaşımı olarak ta ifade edilir. Genellikle GGA, LDA üzerine yapılan iyileştirmelerle oluşturulmaktadır. Hibrit yaklaşımlarında ise E_{XC} 'in tanımlanması için LDA ve GGA'daki tanımlamalara ek olarak elektronların kendi aralarındaki Coulomb etkileşimlerinden kaynaklanan ve Hartree-Fock yöntemiyle hesaplanan değiş-tokuş

enerjisini de (HF-değiş-tokuş, E_X^{HF}) hesaba katar. Bu nedenle değiş-tokuş enerjisi hibrit yaklaşımında tam olarak ifade edilmiş ve E_{XC} E_{XC}^{DFT} ile E_X^{HF} enerjisinin lineer kombinasyonundan oluşmuştur. E_{XC} genel olarak aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$E_{XC} \approx \frac{1}{2}(E_X^{HF} + E_{XC}^{DFT}) \quad (2.15)$$

2.15 nolu eşitlikteki E_{XC}^{DFT} terimi LDA ve GGA yaklaşımlarında ifade edilen elektron yoğunluğuna bağlı değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini ifade eder. Hibrit yaklaşımı değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini (E_{XC}) daha iyi hesaplar ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT yaklaşımları yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma modeller üretilmiştir. Bu modeller kombinasyon seçimine bağlı olarak değişik sembollerle ifade edilir. Bir karma model de E_{XC} için enerji ifadeleri birleştirilerek farklı şekilde enerji ifadeleri elde edilebilir.

Örneğin, hibrit yaklaşımında, BLYP sembolü ile gösterilen modelde E_{XC} , Becke tarafından tanımlanan değiş-tokuş ile Lee, Yang ve Parr (LYP) tarafından tanımlanan korelasyon terimlerinin lineer kombinasyonundan oluşur. Hibrit yaklaşımında en popüler model B3LYP sembolü ile gösterilen Becke tipi üç parametrelili değiş-tokuş ile LYP korelasyon terimlerinden oluşur ve aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^{B88} + (1-c)E_C^{LDA} + c\Delta E_C^{LYP} \quad (2.16)$$

(2.16) nolu eşitlikteki a, b, c parametreleri değiş-tokuş ve korelasyon terimlerinin B3LYP hibrit terimlerinin oluşumundaki katkılarını ifade eder. Becke, a, b, c parametrelerinin değerini atomizasyon enerjisi, iyonlaşma potansiyeli proton ilgisi gibi deneysel verilere göre ayarlamış ve değerlerini sırayla 0.20, 0.72 ve 0.81 olarak bulmuştur. Örneğin, B3LYP hibrit fonksiyonelinin oluşumunda en fazla katkı LYP korelasyon terimidir. Bu şekilde farklı hibrit fonksiyonelleri (B3PW91 gibi) tanımlanmıştır.

2.3. Temel Setler

Temel setler, teorik hesaplamalarda 2.10 nolu eşitlikte bir sistemdeki moleküler orbitalleri matematiksel olarak ifade ederler. Slater tipi orbitallerin (STO) ya da Gaussian tipi orbitallerin (GTO) doğrusal bileşiminden temel setler elde edilir. Moleküler orbitallerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için moleküldeki her atoma bir grup temel fonksiyonu karşılık getirilerek temel setler oluşturulur. Temel setler çeşitli sembollerle ifade edilir. Teorik bir hesaplama, teorik bir yöntem ve bir temel set kombinasyonundan oluşur. Elektronik yapı hesaplamalarında temel setler bir moleküldeki moleküler orbitalleri oluşturmak için gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarını kullanır. Gaussian programı, içerdikleri fonksiyonların tipi ve sayısına göre sınıflandırılabilen birçok temel seti bünyesinde bulundurur. Temel setler, bir molekül içindeki her bir atom için bir grup temel fonksiyonu tanımlar. Bir temel fonksiyon, gaussian tipi atomik fonksiyonların (ilkel) doğrusal bileşiminden oluşur ve bu tip fonksiyonlar kısaltılmış (contracted) gaussianlar olarak adlandırılır.

Temel setler, temel fonksiyonların sayısına ve türüne göre STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-311+G(d,p)... gibi çeşitli sembollerle gösterilir. Bir temel setteki temel fonksiyon sayısı ne kadar fazla ise yapılan hesaplamalarda o derece doğruya yakın sonuçlar elde edilir. Bununla birlikte temel fonksiyon sayısı artıka daha güçlü bilgisayarın kullanılması gerekmektedir. Temel setler aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır:

Minimal temel setler

Split valans temel setler

Polarize temel setler

Diffuse fonksiyonları içeren temel setler

2.3.1. Minimal Temel Setler

Minimal temel setler, moleküler bir sistemdeki her bir atom için gerekli olan temel fonksiyonların en az sayısını içerir. STO-2G, STO-3G sembollerıyla gösterilen temel setler minimal temel setlerdir. STO slater tipi orbitallerin kullanıldığını ifade eder. 2G ve 3G ise temel fonksiyon başına iki ve üç tane ilkel gaussian fonksiyonunun kullanıldığını ifade eder. STO-3G temel seti her bir slater orbitalinin 3 gaussian fonksiyonunun lineer kombinasyonundan oluştuğunu belirtir.

Örneğin etan molekülünde, STO-3G temel seti kullanılarak yapılan bir hesaplamada, 4 hidrojen atomunun her biri için 1 temel fonksiyon, karbon atomu için 5 tane temel fonksiyon kullanılacağından toplam temel fonksiyon sayısı 14 tanedir. STO-3G temel seti, her temel fonksiyon 3 tane ilkel Gaussian fonksiyonundan oluştuğu için ilkel Gaussian fonksiyon sayısı 42 tanedir. Bu temel setler değerlik orbitallerini küresel ve küresel olmayan olarak iki şekilde tanımlar. Yani s ve p orbitalleri için birer tane temel fonksiyon tanımlar.

2.3.2. Split Valans Temel Setler

Bu temel setler değerlik orbitallerinin sayısı kadar temel fonksiyonu hesaba katar. Yani minimal temel setlerdeki temel fonksiyon sayısı iki katına çıkarılır ve bu nedenle bu tür temel setler split valans çift zeta (doublezeta) temel setler (3-21G, 4-21G, 6-31G, 6-311G...vb) olarak ifade edilir. Split valans çift zeta temel setlerin oluşumunda, bir atomun iç kabuk orbitalleri bir temel fonksiyon, değerlik orbitalleri iki temel fonksiyonla tanımlanır. Örneğin 3-21G temel seti, iç kabuk orbitallerinin üç ilkel gaussian fonksiyonunun kombinasyonundan oluştuğunu, valans orbitallerinin her biri için iki temel fonksiyonunun ve bu temel fonksiyonlarından birinin 2 diğerinin 1 ilkel gaussian fonksiyonundan oluştuğunu ifade eder.

Benzer şekilde triple split valans temel setler (6-311G gibi) de valans orbitallerinin her biri için üç temel fonksiyonun tanımlandığını ifade eder. Böyle temel setler elektron korelasyon metotlarında, elektronlar arasındaki etkileşimlerin tanımlanmasında yararlıdır.

2.3.3. Polarize Temel Setler

Polarize temel setler, ağır atomlara (C, N, O,.....) d-fonksiyonlarını, geçiş metallerine f-fonksiyonlarını ve hidrojen atomlarına ise p-fonksiyonlarını eklemek suretiyle oluşturulur. Örneğin, 6-31G(d) temel seti polarize bir temel settir ve ağır atomlara d-fonksiyonlarının eklendiğini belirtir. Bu temel set aynı zamanda 6-31G* sembolü ile de gösterilir ve orta boyutlu sistemleri içeren hesaplamalar için çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Başka bir popüler polarize temel set 6-31G(d,p) (6-31G**)’dir. Bazı büyük temel setler de atomların periyodik tabloda buldukları yerlere bağlı olarak farklı polarizasyon fonksiyonlarını kullanır. Örneğin 6-311G (3df,2df,p) temel seti, periyodik tabloda ikinci ve daha yüksek sıradaki ağır atomlara 3d fonksiyonu ve 1f

fonksiyonu, ilk sıradaki ağır atomlara 1f ve 2d fonksiyonları, hidrojen atomlarına ise 1p fonksiyonu eklendiğini ifade eder.

2.3.4. Diffuse Fonksiyonları İçeren Temel Setler

Diffuse fonksiyonlu temel setler, genellikle elektronların çekirdekten uzak olduğu sistemler için (ortaklaşmamış elektronları olan moleküller, negatif yük içeren sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler, radikaller, düşük iyonizasyon potansiyeline sahip sistemler vb.) önemlidir. Temel setlere diffuse fonksiyonların dahil edilmesi “+” işaretiyle gösterilir ve diffuse fonksiyonların eklendiğini ifade eder. Özellikle polarize temel setlere "diffuse" fonksiyonların dahil edilmesi "+" veya "++" işaretleriyle temsil edilir. "+" işareti hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için diffuse fonksiyonlarının dahil edildiğini, "++" işareti ise hem ağır atomlar için hem de hidrojen atomu için diffuse fonksiyonlarının dahil edildiğini gösterir. Bizim hesaplamalarımızda kullandığımız 6-31++G(d,p) (6-31++G**) temel seti diffuse fonksiyonları içeren bir temel settir.

2.4. Çözücü Fazı Hesaplamalarında Kullanılan Yaklaşımlar

Şimdiye kadar anlatılan teorik bilgilerin hepsi gaz fazındaki sistemler için geçerlidir. Moleküler bir sistemin enerjisi ve diğer parametreleri gaz fazında ve çözücü fazında farklılık gösterir. Hesaplamalı kimyada çözücü fazında yapılan hesaplamalar kendi içinde uyumlu tepkime alanı (Self-Consistent Reaction Field, SCRF) yöntemleri olarak ifade edilir. Kimyasal olayların birçoğu sıvı fazda gerçekleşir. Bu nedenle gaz fazında yapılan hesaplamalar yetersiz kalır.

Çözünen molekül ile çözücü arasındaki etkileşimleri hesaplamak için dört farklı SCRF yöntemi geliştirilmiştir. Bu dört tane SCRF yöntemi çözücüyü her yerde aynı olan dielektrik sabitine bağlı olarak tanımlar. Dielektrik sabitinin her yerde aynı olduğu sistem tepkime alanı olarak ifade edilir. SCRF yöntemlerinde çözünen çözücü içinde bir boşluğa yerleştirilir. Bu yöntemlerde boşluk ve tepkime alanı farklı tanımlanmıştır.

Bu yöntemlerden birincisi ve en basiti olan Onsager Tepkime Alan yaklaşımıdır. Onsager yaklaşımında çözünenin, çözücü içerisinde yarıçapı a_0 olan küresel bir kovukta bulunduğu kabul edilir. Çözünen molekülünün dipolü çözücüde de bir dipol indükler ve sonrada çözücü dipol tarafından uygulanan elektriksel alan moleküler dipolle etkileserek net bir kararlılık sağlar. Bu model sınırlı sayıdaki model için geçerlidir ve

dipol momenti sıfır olan moleküllerde herhangi bir etkileşim hesaplanamaz. Onsager modeli çok basit bir yaklaşımdır ve nicel olarak doğru sonuçlar vermez. Genellikle büyük biyolojik moleküller için kullanılır.

İkincisi ise Tomasi ve çalışma arkadaşları tarafından önerilen 'Polarized Continuum Model' (PCM) yaklaşımıdır. PCM yaklaşımı çözücü fazında yapılan hesaplamalarda en çok kullanılanıdır. Bu yaklaşım çözücü içinde molekülün kapladığı boşluğu birbirine kenetlenmiş atomik küreler olarak tanımlar. Çözücünün tepkime alanındaki polarizasyonu sayısal olarak ifade edilir. Bu yaklaşım çözünen molekül için bir molekül yüzey tanımlar ve çözücü ile etkileşimini hesaplar. PCM yaklaşımı üzerine yeni yaklaşımlar kullanılarak farklı hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir ve çözücü dielektrik ortam ya da bir iletken olarak kabul edilir. Yani, hesaplama yapılırken çözücü molekülleri değil çözücünün dielektrik sabiti, yüzey gerilimi ve yoğunluğu gibi özelliklerinin ortalama etkisi göz önüne alınır ve çözücü uç küreleri tanımlanır. Küreler çok küçük hayali uçlardır ve çözünenle bu uçların etkileşime girdikleri kabul edilir[36-37].

Üçüncüsü ise Foresman tarafından önerilen Isodensity PCM (IPCM) yaklaşımıdır. IPCM yaklaşımı çözücü içinde çözünen molekülünün kapladığı boşluğu molekülün eş yoğunluk yüzeyi olarak ifade eder. Eş yoğunluk tekrarlanan SCF (değişim) işlemleriyle belirlenir. SCF işleminden sonra bulunan uygun eş yoğunluğa bağlı olarak belirlenen yoğunluk yüzeyi tepkime alanında çözünen molekülünün kapladığı boşluğa karşılık gelir ve bu boşluk kullanarak hesaplama gerçekleşir. SCF işlemi ile bulunan dalga fonksiyonu daha iyi bir eş yoğunluk yüzeyi bulmak için kullanılır ve SCF işlemi boşluğun şeklinin değişmediği duruma kadar devam eder.

Dördüncüsü ise Self-Consistent Isodensity PCM (SCIPCM) yaklaşımıdır. Bu yaklaşım IPCM'e benzer. IPCM yaklaşımı çözünen molekülün elektron yoğunluğunu hesaplar ve çözücü etkisi için sabit parametreler kullanır, bu yaklaşıma statik eş yoğunluk-PCM de denir. SCIPCM yaklaşımı ise aynı biçimde elektron yoğunluğunu hesaplar ve çözücünün çözünen molekül üzerindeki polarizasyon etkisini SCF yöntemini kullanarak hesaba dahil eder. Başka bir ifadeyle, SCIPCM yaklaşımında eş yüzey ve elektron yoğunluğunun birlikte kullanıldığı bir boşluk tanımlamıştır. SCIPCM çözünme enerjisini içine alan ve enerjiyi minimize eden elektron yoğunluğunu hesaba katar [40]. Her iki metotta oldukça iyi sonuçlar vermelerine karşın hesaplama süreleri çok uzundur ve makro moleküller için kullanılması zordur. Bu zorluk son yıllarda mega

bilgisayarların kurulduğu hesaplamalı kimya laboratuvarları sayesinde çözümlenerek makro moleküller için hesaplamalar gerçekleştirilmektedir.

2.5. Hesaplama Yöntemi

Bu çalışmada, 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevlerinin azo ve hidrazon tautomerlerine ait hesaplamalar DFT (Density Functional Theory) ve HF (Hartree-Fock Theory) yöntemleri kullanılarak gaz ve su fazında gerçekleştirilmiştir. DFT yöntemindeki hesaplamalar B3LYP (Becke tipi üç parametrelili hibrit fonksiyoneli) düzeyinde yapılmıştır ve her iki yöntemde temel set olarak 6-31++G(d,p), 6-31G(d,p) ve sdd temel setleri kullanılmıştır. Tüm hesaplamalar Linux tabanlı Gaussian 09 AML64L-Revision-C.01 paket programı ile gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalarda tübitak yüksek kapasiteli TR-Grid bünyesinde bulunan bilgisayarlar kullanılmıştır. Moleküllerin başlangıç geometrilerini ve elde edilen sonuçları görsel elde etmek için GaussView 5.0.8 paket programından yararlanılmıştır [38-39]. Ayrıca optimize yapılar için geometrik şekiller GaussView 5.0.8 paket programı kullanılarak elde edilmiştir. Çözücü fazı hesaplamalarında Polarizable Continuum Modeli (PCM) yönteminden yararlanılmıştır [40].

Yapılan hesaplamalarda, ilk önce her bir 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevine ait azo tautomerleri gaz fazında optimize edilmiştir. Daha sonra gaz fazındaki optimize yapıardan yararlanarak azo tautomerler su fazında PCM yöntemi kullanılarak tekrar optimize edilmiştir.

Azo tautomerlerin korozyon inhibitör etkinliğinin belirlenmesinde kullanılan HOMO (E_{HOMO}), LUMO (E_{LUMO}), $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (ΔE), sertlik (η), yumuşaklık (σ), elektronegatiflik (χ) değerleri her iki fazda hesaplanmıştır. Bu değerler bir molekülün elektronik yapısını açıklamada kullanıldığı için elektronik yapı parametreleri olarak ifade edilmektedir[69]. Azo tautomerlerin deneysel inhibitör etkinlikleri ile elde edilen elektronik yapı parametreleri arasındaki en iyi korelasyonunun B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde olduğu belirlenmiş ve bu nedenle hidrazon tautomerlerine ait hesaplamalar bu seviyede gerçekleştirilmiştir.

HOMO ve LUMO enerji değerlerini kullanarak aşağıdaki eşitlikler yardımıyla moleküllerin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan parametreler hesaplanmıştır.

$$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$$

İyonlaşma potansiyeli, $I = -E_{\text{HOMO}}$,

Elektron ilgisi, $A = -E_{\text{LUMO}}$

$$\eta = \frac{I-A}{2}$$

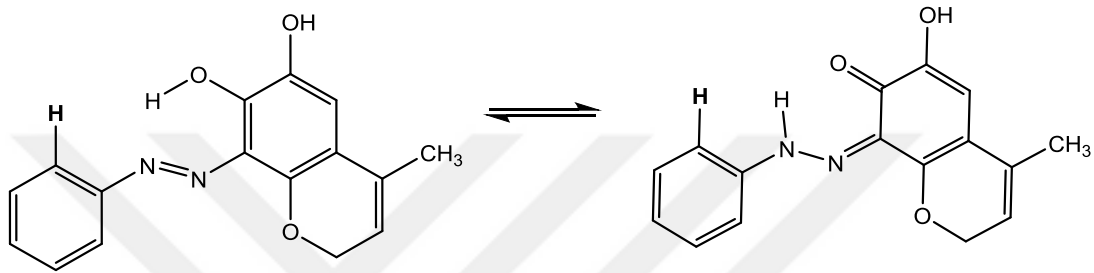
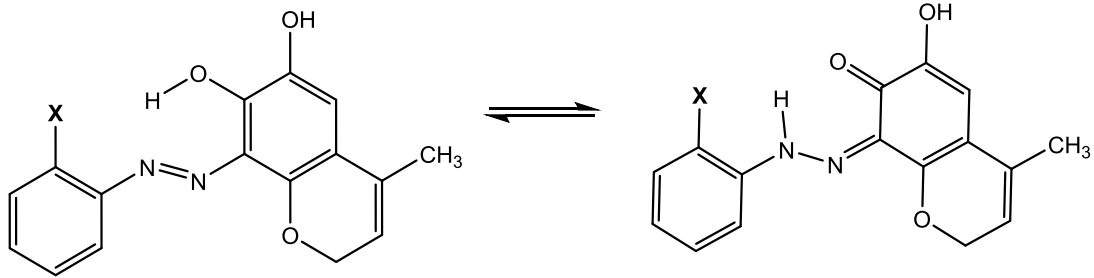
$$\sigma = \frac{1}{\eta}$$

$$\chi = \frac{I+A}{2}$$

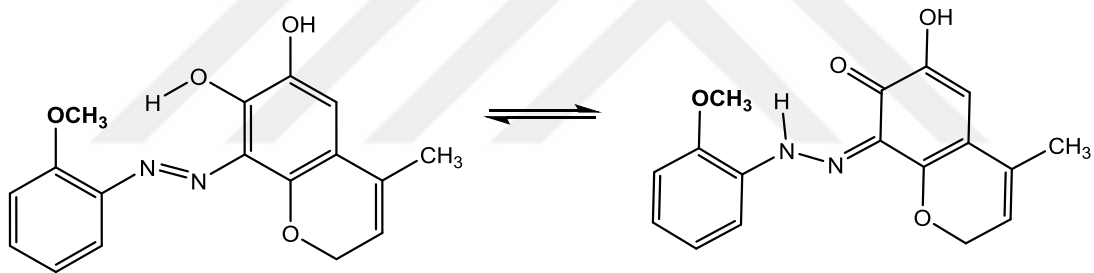


3. BULGULAR

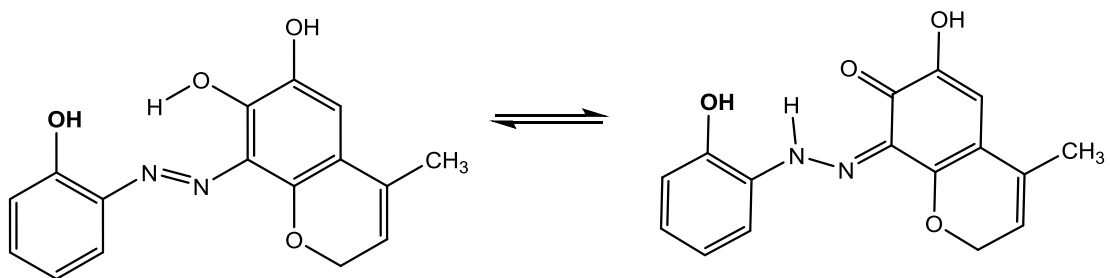
3.1. Bu Çalışmada İncelenen 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) Kumarin Türevleri



X= -H (6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) kumarin)



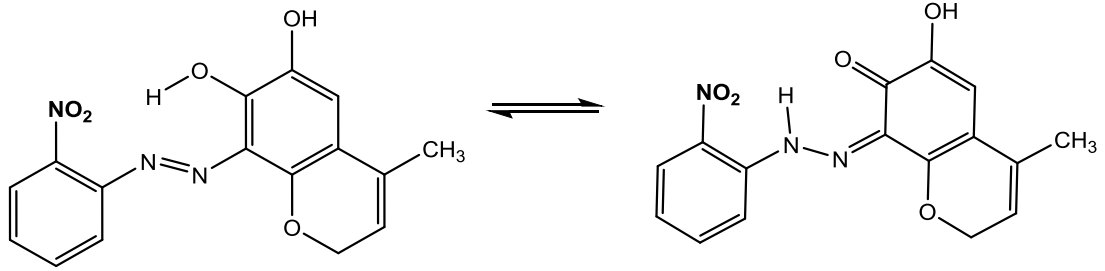
X= -OCH₃(6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(o-metoksifenilazo) kumarin)



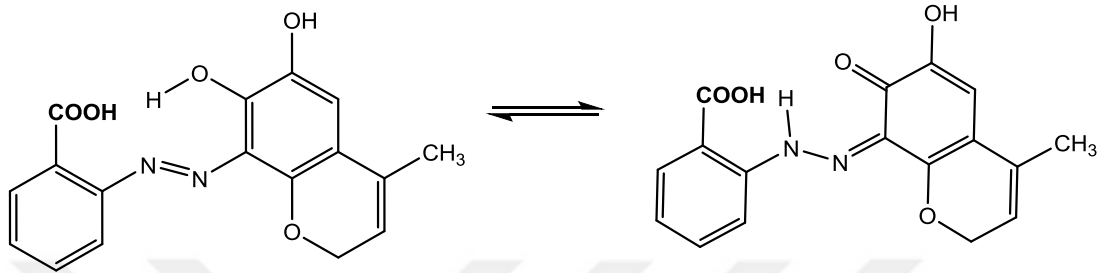
X= -OH (6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(o-hidroksifenilazo) kumarin)

Azo Tautomer

Hidrazon Tautomer



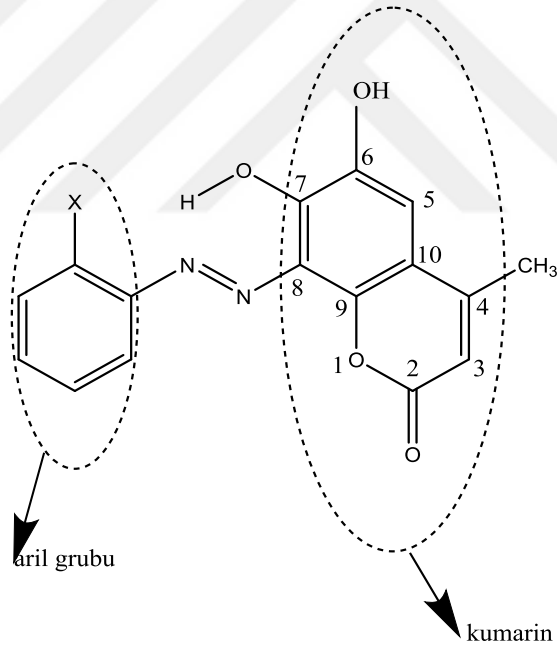
X= -NO₂ (6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(o-nitrofenilazo) kumarin)



X= -COOH (6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(o-karboksilfenilazo) kumarin)

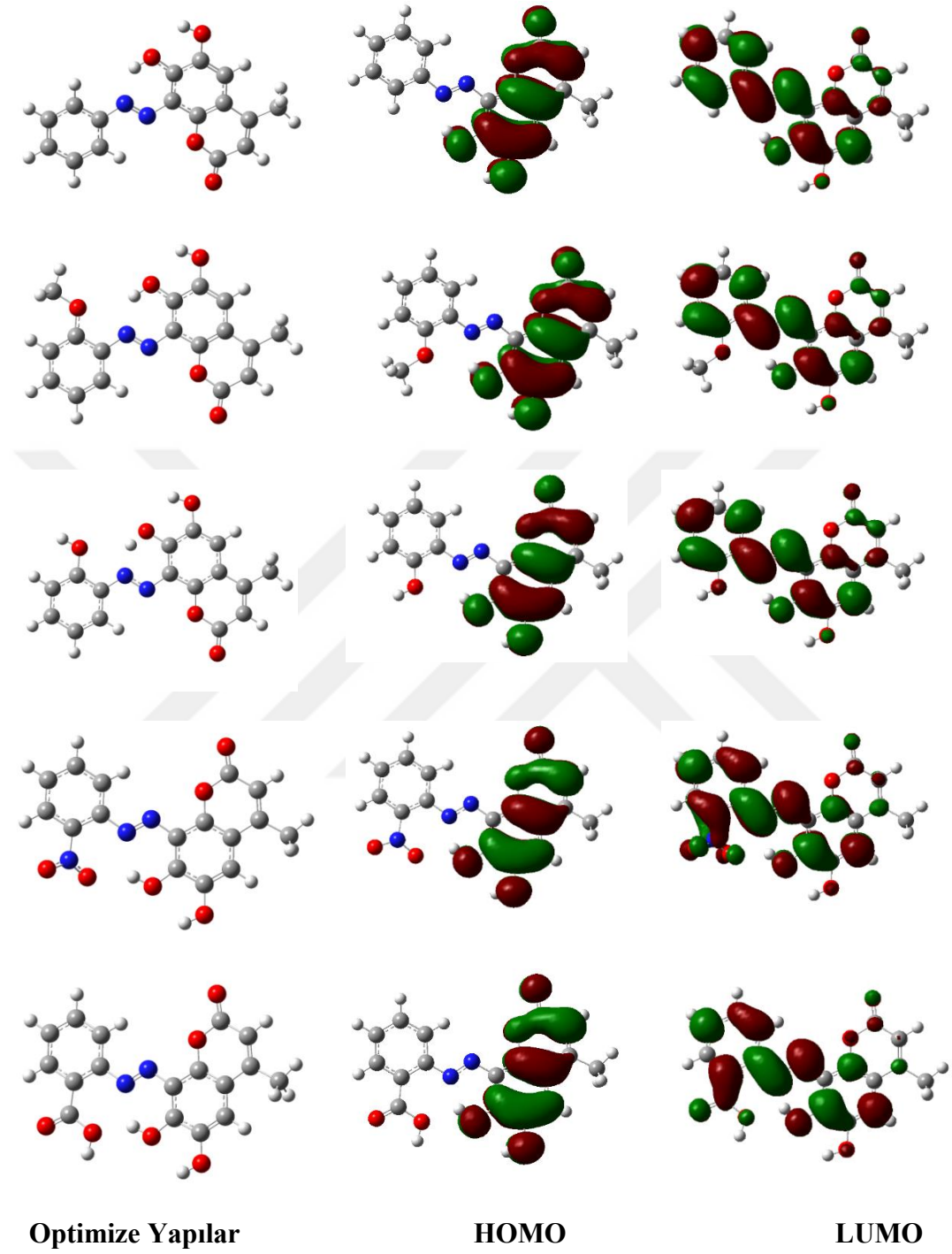
Azo Tautomer

Hidrazon Tautomer



Şekil 3.1. 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevlerinde numara sistemi (X:- H, o-OCH₃, o-OH, o-NO₂, o-COOH)

3.2. Gaz Fazındaki Azo Tautomerlerine Ait Bulgular



Şekil 3.2. 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevlerinin azo tautomerlerine ait optimize yapılar ve HOMO-LUMO Moleküler orbitalleri

Çizelge 3.1. Gaz fazında azo tautomerlere ait HF/6-31G(d,p) temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler

Bağlı grup	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	η	σ	χ	Deneysel İnh. Etk.(%)
-H	-8,16956	1,211162	9,380722	3,4002	4,69036	-0,2132	3,479198	65,18
-OCH ₃	-8,00711	1,360278	9,367388	4,9242	4,683693	-0,21351	3,323415	71,63
-OH	-8,02371	1,328441	9,352151	4,4342	4,676074	-0,21385	3,347633	68,95
-NO ₂	-8,2482	0,710207	8,958407	0,9242	4,479203	-0,22325	3,768996	55,37
-COOH	-8,19759	0,956739	9,154329	2,6348	4,577162	-0,21848	3,620424	61,4

Tüm çizelgelerde dipol moment değerleri Debye (D), E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE , sertlik (η), elektronegatiflik (χ) değerleri elektrovolt (eV) ve yumuşaklık ise (eV^{-1}) biriminde verilmiştir. Bundan sonraki çizelgelerde de aynı birimlerde ifade edilmiştir.

Çizelge 3.2. Gaz fazında azo tautomerlerine ait HF/6-31++G(d,p) temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler

Bağlı grup	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	η	σ	χ	Deneysel İnh. Etk.(%)
-H	-8,37663	0,840276	9,216906	3,4917	-4,60845	-0,21699	3,768177	65,18
-OCH ₃	-8,21527	0,911296	9,126566	5,0370	-4,56328	-0,21914	3,651987	71,63
-OH	-8,23541	0,856602	9,092012	4,4435	-4,54601	-0,21997	3,689404	68,95
-NO ₂	-8,44902	0,385852	8,834872	0,9248	-4,41744	-0,22638	4,031584	55,37
-COOH	-8,41065	0,611703	9,022353	2,7443	-4,51118	-0,22167	3,899474	61,4

Çizelge 3.3.Gaz fazında azo tautomerlerine ait HF/sdd temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler

Bağlı grup	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	η	σ	χ	Deneysel İnh. Etk.(%)
-H	-8,26752	1,193202	9,46072	5,1716	4,730361	0,2114	3,537159	65,18
-OCH ₃	-8,21772	1,2264	9,444122	6,664	4,72206	0,211772	3,49566	71,63
-OH	-8,22888	1,223679	9,452557	6,1091	4,726279	0,211582	3,502601	68,95
-NO ₂	-8,31378	0,804085	9,117862	1,3314	4,558933	0,21935	3,754848	55,37
-COOH	-8,26888	1,001093	9,269971	4,3344	4,634986	0,21575	3,633894	61,4

Çizelge 3.4.Gaz fazında azo tautomerlerine ait B3LYP/6-31G(d,p) temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler

Bağlı grup	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	η	σ	χ	Deneysel İnh. Etk.(%)
-H	-5,79105	-2,69307	3,09798	3,4163	1,54899	0,645582	4,24206	65,18
-OCH ₃	-5,62887	-2,53552	3,09335	5,3232	1,546675	0,646582	4,08219	71,63
-OH	-5,649	-2,56355	3,08545	4,864	1,542725	0,648204	4,106175	68,95
-NO ₂	-5,93227	-3,19702	2,73525	0,7759	1,367625	0,731195	4,564645	55,37
-COOH	-5,85417	-2,89879	2,95538	2,6961	1,47769	0,676732	4,37648	61,4

Çizelge 3.5. Gaz fazında azo tautomerlerine ait B3LYP/6-31++G(d,p) temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler

Bağlı grup	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	η	σ	χ	Deneysel İnh. Etk.(%)
-H	-6,17771	-3,05144	3,12627	3,4882	1,563135	0,63974	4,614575	65,18
-OCH ₃	-6,01935	-2,90151	3,11783	5,4057	1,558915	0,64147	4,46043	71,63
-OH	-6,04764	-2,94369	3,10395	4,7734	1,551975	0,644340	4,495665	68,95
-NO ₂	-6,32438	-3,55648	2,7679	1,0714	1,38395	0,72257	4,94043	55,37
-COOH	-6,25282	-3,26695	2,98587	2,6973	1,492935	0,669821	4,759885	61,4

Çizelge 3.6. Gaz fazında azo tautomerlerine ait B3LYP/sdd temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler

Bağlı grup	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	η	σ	χ	Deneysel İnh. Etk.(%)
-H	-6,23431	-3,19675	3,037564	3,4323	1,518782	0,658422	4,71553	65,18
-OCH ₃	-6,03567	-3,01226	3,023414	5,7794	1,511707	0,661504	4,523965	71,63
-OH	-6,07867	-3,06777	3,010897	2,8403	1,505449	0,664254	4,573217	68,95
-NO ₂	-6,39295	-3,87104	2,521915	1,4941	1,260958	0,793048	5,131995	55,37
-COOH	-6,28656	-3,39267	2,89389	2,4568	1,446945	0,691111	4,839612	61,4

Çizelge 3.7.Sulu fazda azo tautomerlerine ait HF/6-31G(d,p) temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler

Bağlı grup	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	η	σ	χ	Deneysel İnh. Etk.(%)
-H	-8,45827	0,85116	9,309427	5,5187	4,654714	0,214836	3,803555	65,18
-OCH₃	-8,40085	0,873201	9,274053	7,0217	4,637027	0,215655	3,763825	71,63
-OH	-8,42099	0,865038	9,286026	6,3202	4,643013	0,215377	3,777976	68,95
-NO₂	-8,49936	0,4729271	8,972283	0,658	4,486142	0,222909	4,013217	55,37
-COOH	-8,46398	0,704493	9,168474	4,8604	4,584237	0,218139	3,879744	61,4

Çizelge 3.8.Sulu fazda azo tautomerlerine ait HF/6-31++G(d,p) temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler

Bağlı grup	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	η	σ	χ	Deneysel İnh. Etk.(%)
-H	-8,74153	0,578778	9,320308	3,4323	4,660156	0,214585	4,081376	65,18
-OCH₃	-8,52902	0,759187	9,288207	5,7794	4,644101	0,215327	3,884917	71,63
-OH	-8,55922	0,699867	9,259087	2,8403	4,629543	0,216004	3,929677	68,95
-NO₂	-8,78317	-0,1132	8,66997	1,4941	4,334984	0,230681	4,448185	55,37
-COOH	-8,71432	0,291158	9,005478	2,4568	4,50274	0,222087	4,211581	61,4

Çizelge 3.9.Sulu fazda azo tautomerlerine ait HF/sdd temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler

Bağlı grup	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	η	σ	χ	Deneysel İnh. Etk.(%)
-H	-5,89363	-2,72736	3,16627	5,2708	1,583136	0,63166	4,310495	65,18
-OCH ₃	-5,8403	-2,66858	3,17172	7,4571	1,585857	0,630574	4,25444	71,63
-OH	-5,84683	-2,67022	3,17661	6,9659	1,588306	0,6296	4,258522	68,95
-NO ₂	-5,96547	-3,1875	2,77797	0,891	1,388985	0,71995	4,576482	55,37
-COOH	-5,91567	-2,89226	3,02341	4,3839	1,511707	0,661504	4,403964	61,4

Çizelge 3.10.Sulu fazda azo tautomerlerine ait B3LYP/6-31G(d,p) temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler

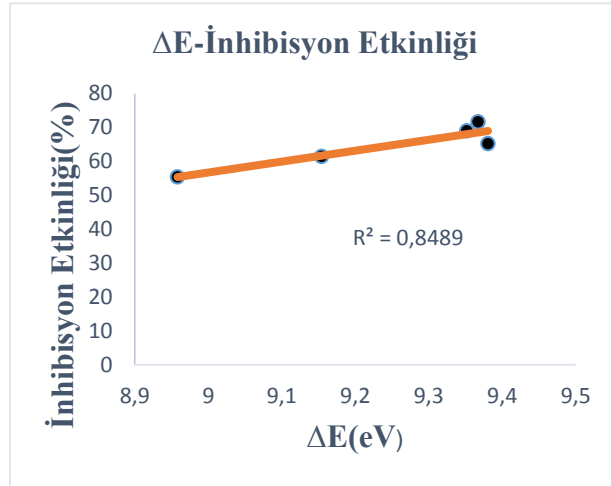
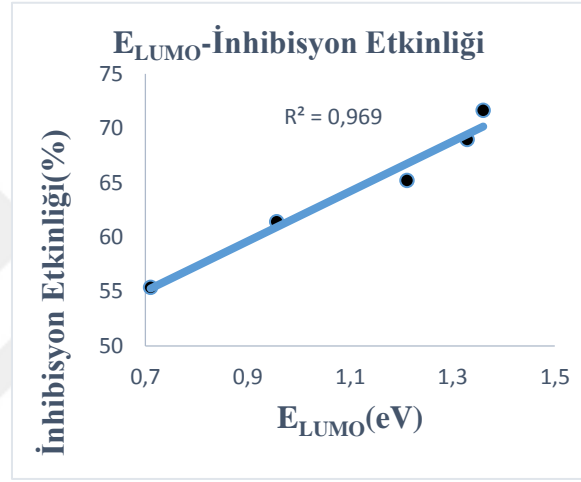
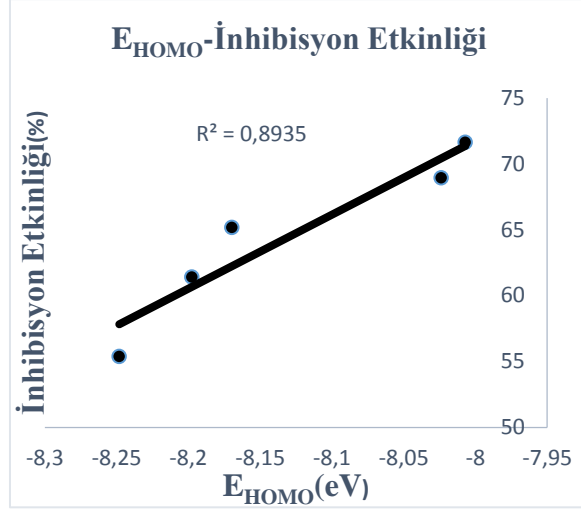
Bağlı grup	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	η	σ	χ	Deneysel İnh. Etk.(%)
-H	-8,82616	0,583948	9,410108	5,5868	4,705054	0,212537	4,121106	65,18
-OCH ₃	-8,68058	0,617962	9,298543	7,4003	4,649271	0,215087	4,031309	71,63
-OH	-8,75242	0,598914	9,351332	6,4627	4,675666	0,213873	4,076715	68,95
-NO ₂	-8,85528	-0,05252	8,02759	1,5484	4,401379	0,227202	4,4539	55,37
-COOH	-8,7984	0,361906	9,160311	4,2832	4,580156	0,218333	4,218247	61,4

Çizelge 3.11.Sulu fazda azo tautomerlerine ait B3LYP/sdd temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler

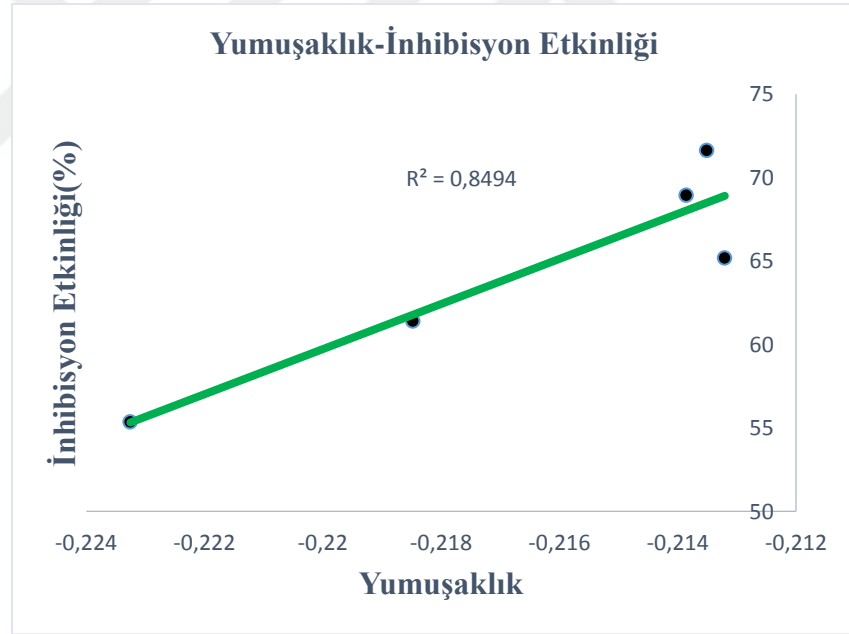
Bağlı grup	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	η	σ	χ	Deneysel İnh. Etk.(%)
-H	-8,82616	0,583948	9,410108	5,5868	4,705054	0,212537	4,121106	65,18
-OCH ₃	-8,68058	0,617961	9,298543	7,4003	4,649271	0,215087	4,031309	71,63
-OH	-8,75242	0,598914	9,351332	6,4627	4,675666	0,213873	4,076715	68,95
-NO ₂	-8,85528	-0,05252	8,802759	1,5484	4,401379	0,227202	4,4539	55,37
-COOH	-8,7984	0,361906	9,160311	4,2832	4,580156	0,218333	4,218247	61,4

Çizelge 3.12.Sulu fazda azo tautomerlerine ait B3LYP/6-31++G(d,p) temel setinde elde edilen kuantum kimyasal parametreler

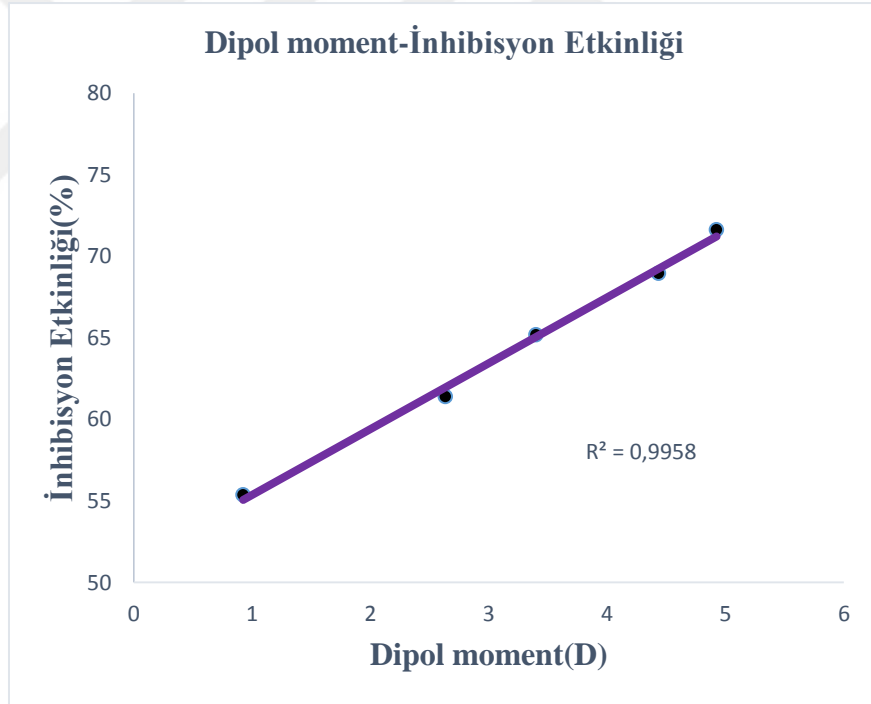
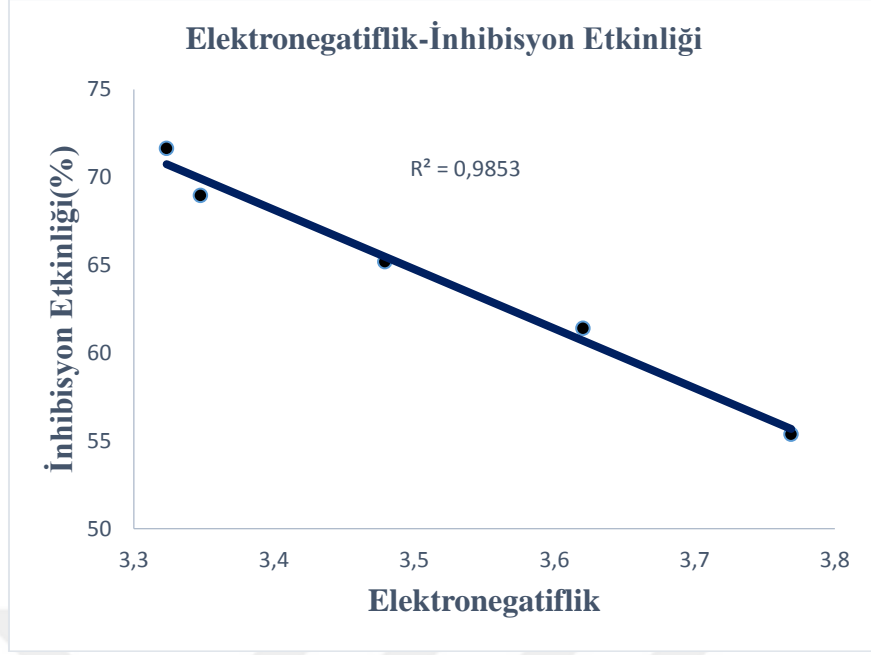
Bağlı grup	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	η	σ	χ	Deneysel İnh. Etk.(%)
-H	-6,26397	-3,05335	3,210626	5,6952	1,60531	0,6229	4,65866	65,18
-OCH ₃	-6,21608	-3,00872	3,207361	7,8240	1,60368	0,623566	4,6124	71,63
-OH	-6,30887	-3,10559	3,203279	5,5817	1,60164	0,62436	4,70723	68,95
-NO ₂	-6,33744	-3,5377	2,79974	1,5742	1,39987	0,714352	4,93757	55,37
-COOH	6,292	-3,21552	3,076476	4,7985	1,53824	0,650094	4,75376	61,4



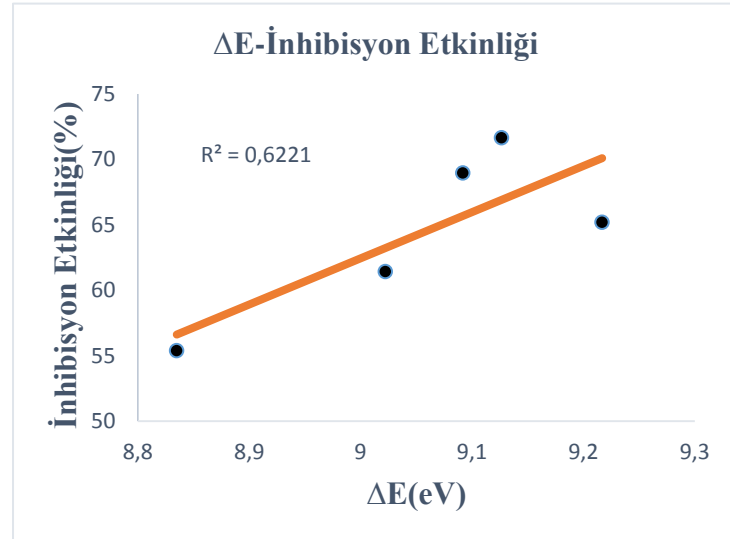
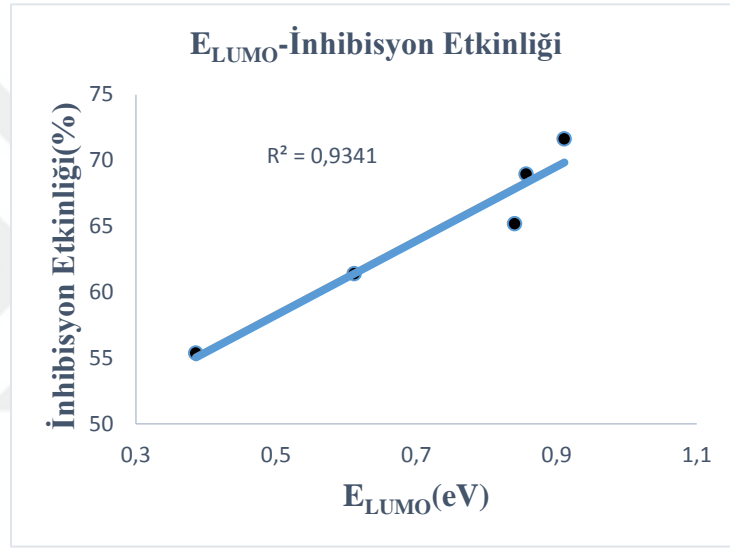
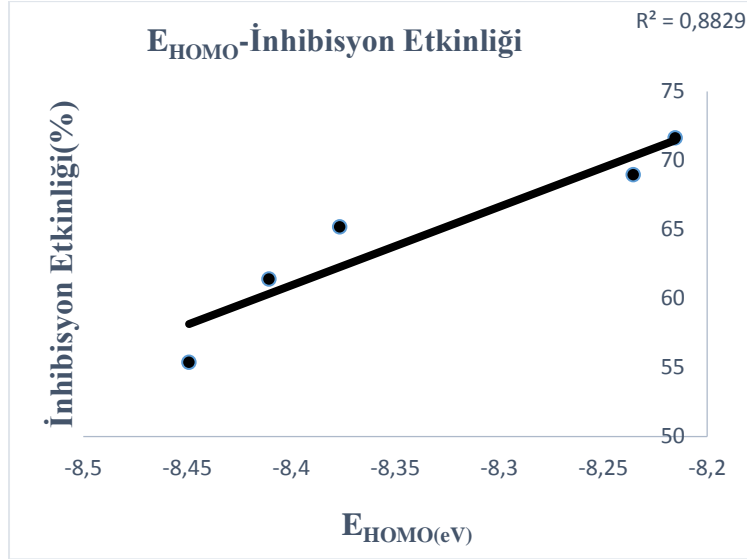
Şekil 3.3. HF/6-31G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE değerleri arasındaki korelasyon



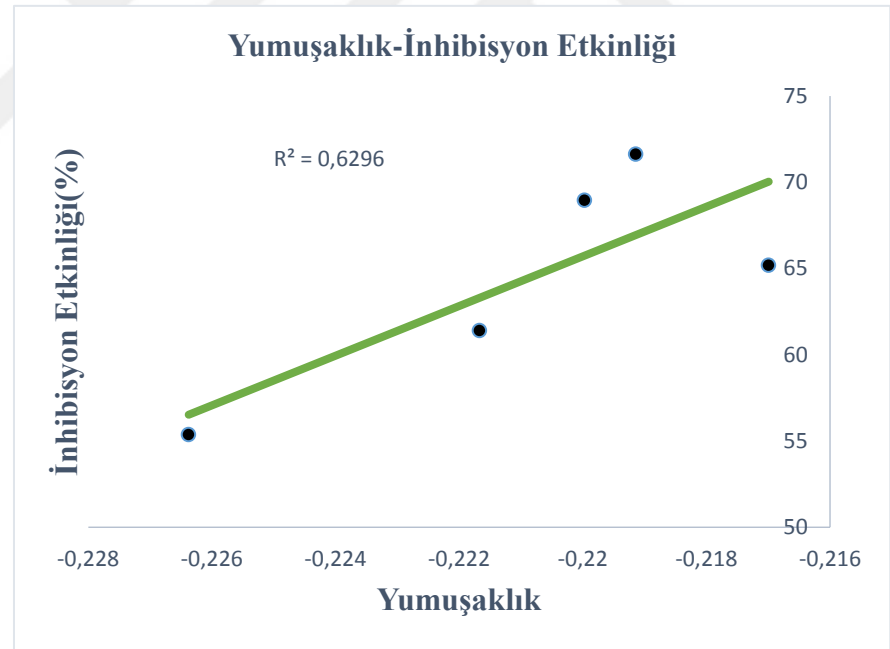
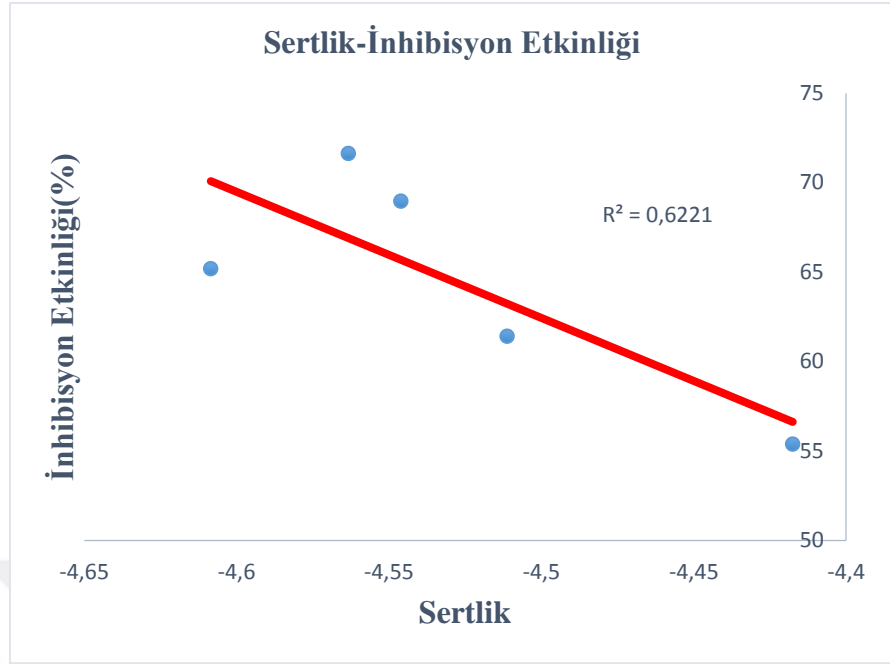
Şekil 3.4. HF/6-31G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile Sertlik, Yumuşaklık değerleri arasındaki korelasyon



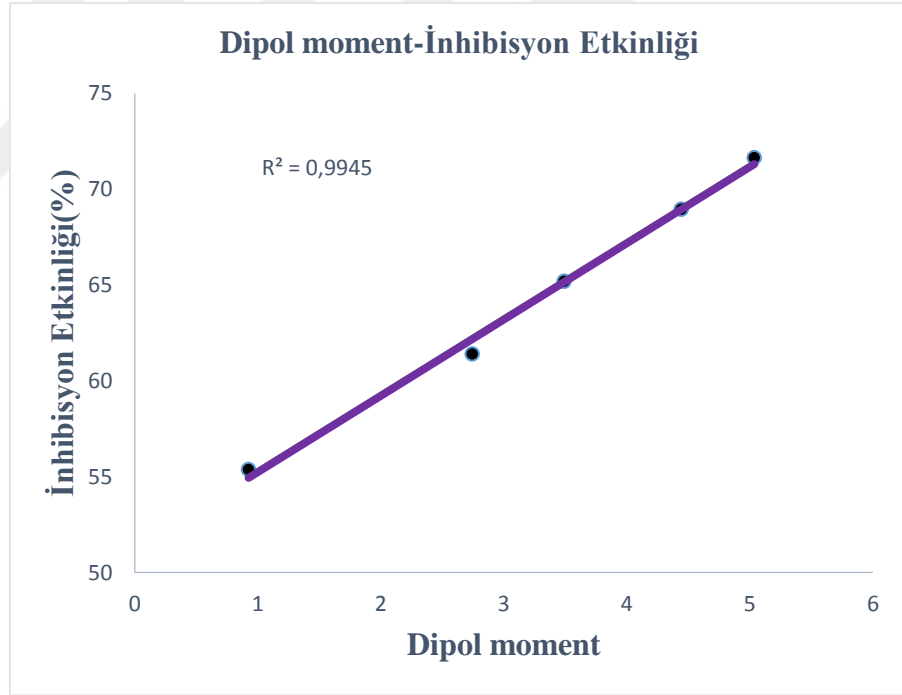
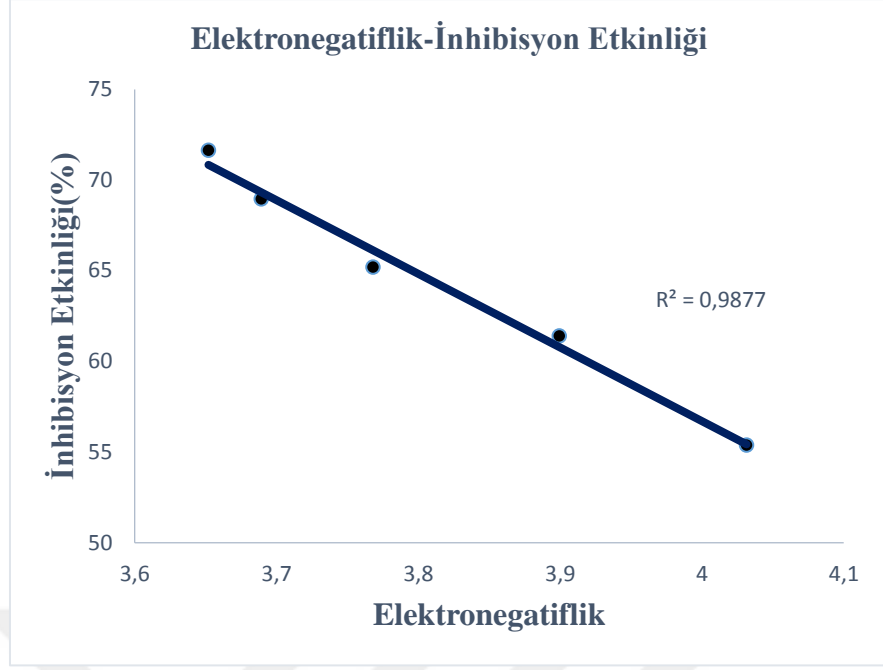
Şekil 3.5. HF/6-31G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile Elektronegatiflik, dipol moment değerleri arasındaki korelasyon



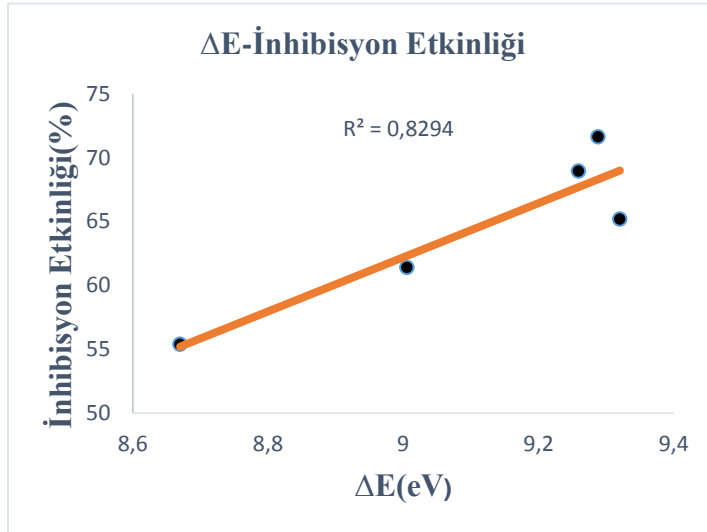
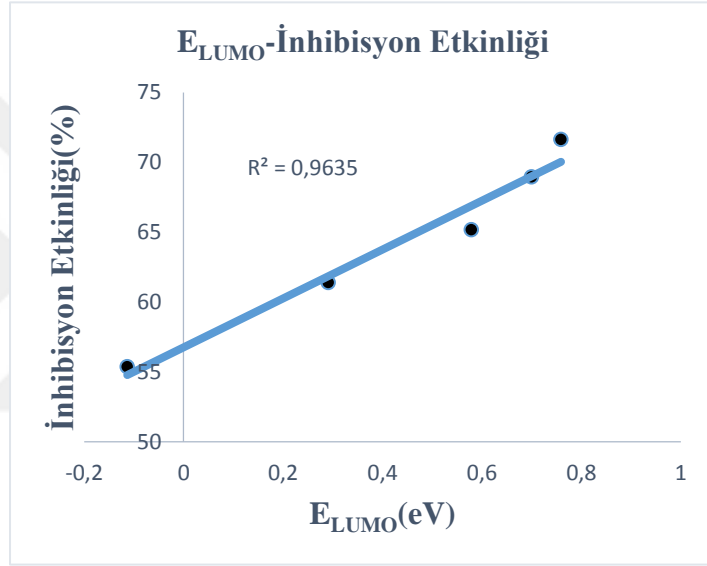
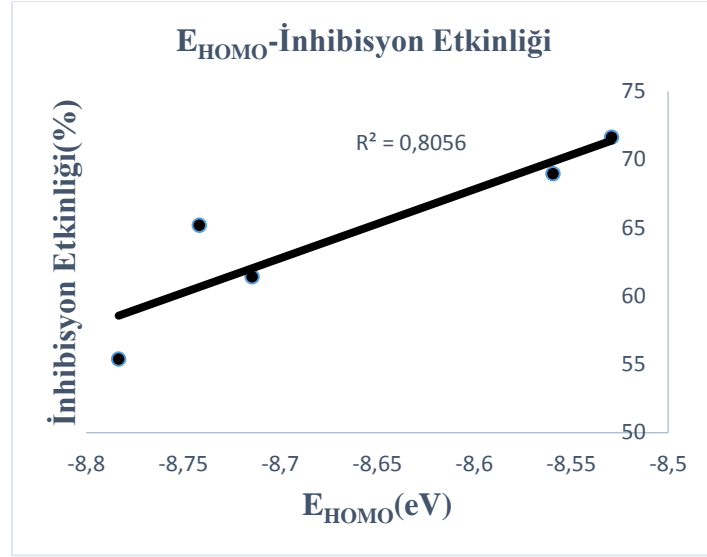
Şekil 3.6. HF/6-31++G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE değerleri arasındaki korelasyon



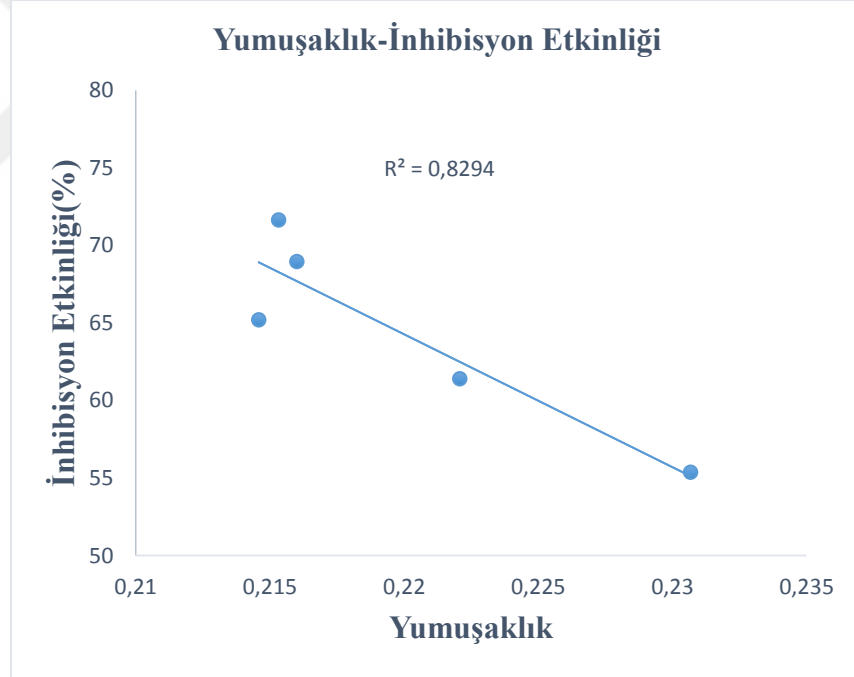
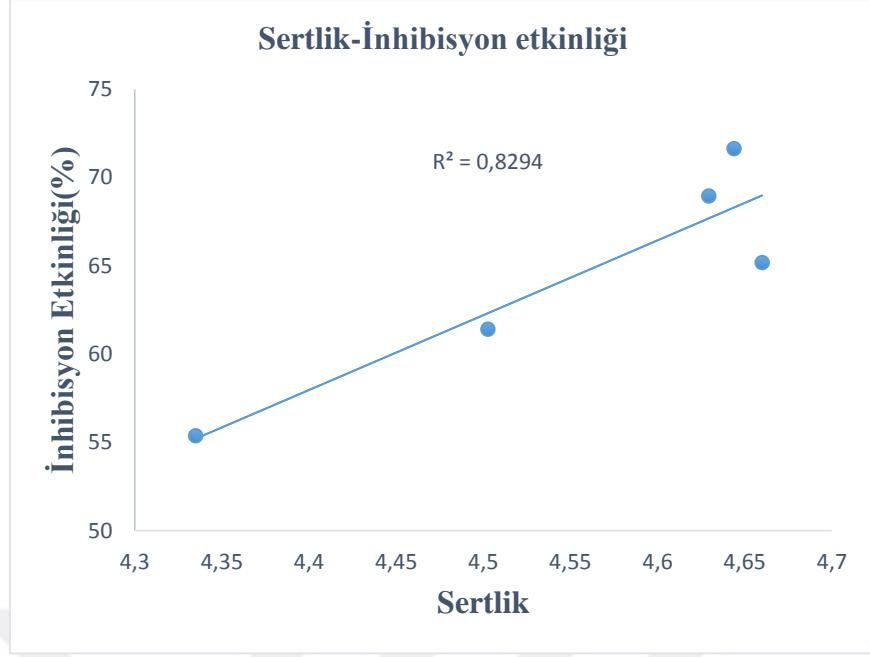
Şekil 3.7. HF/6-31++G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile Sertlik, Yumuşaklık değerleri arasındaki korelasyon



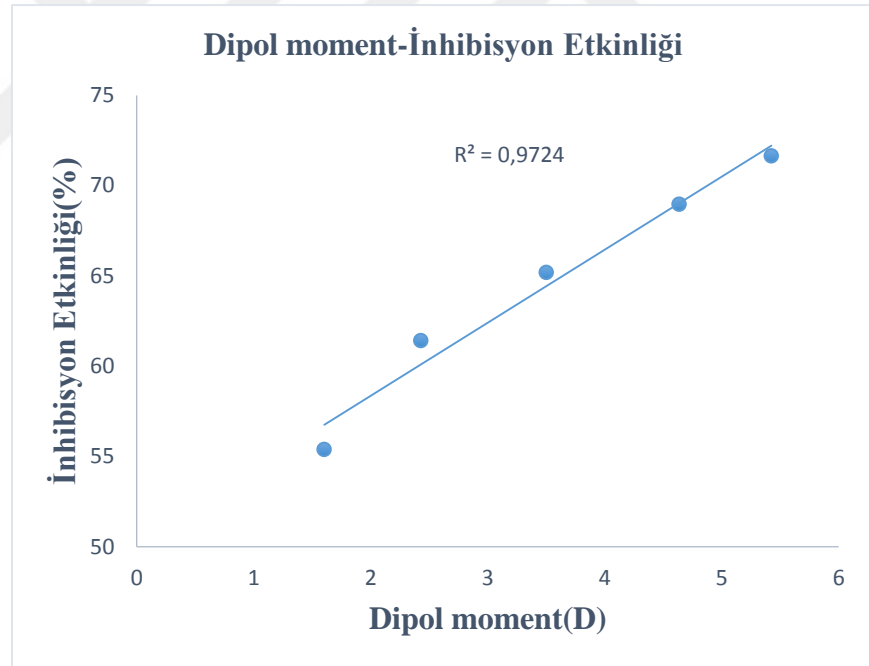
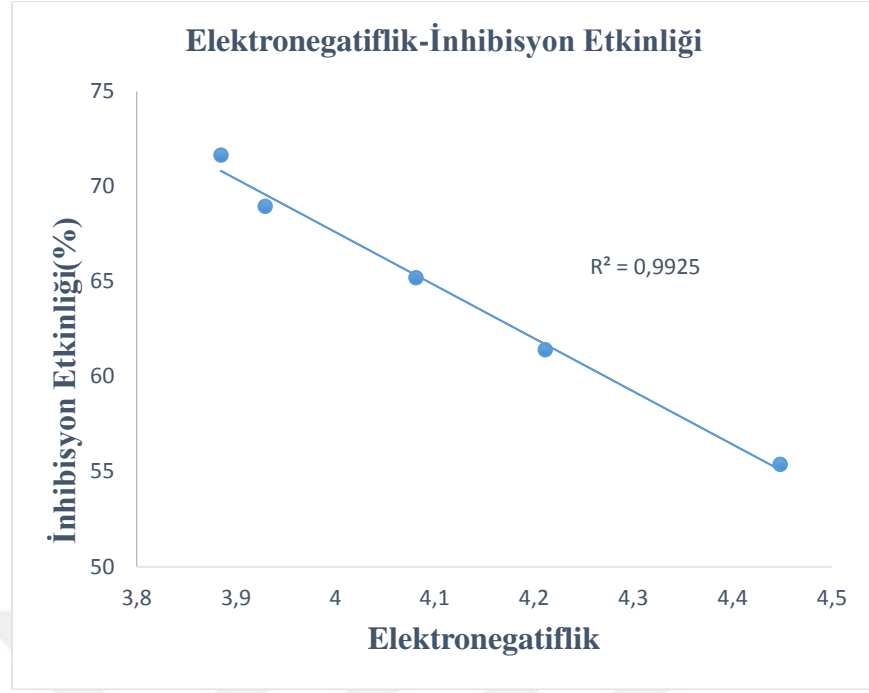
Şekil 3.8. HF/6-31++G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile Elektronegatiflik, dipol moment değerleri arasındaki korelasyon



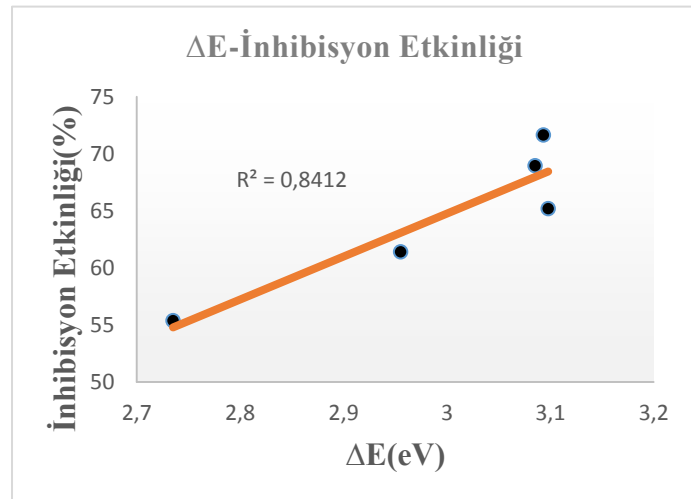
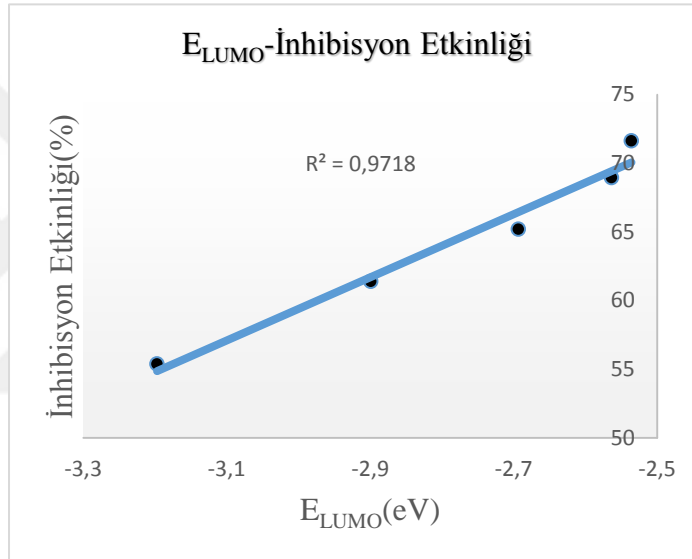
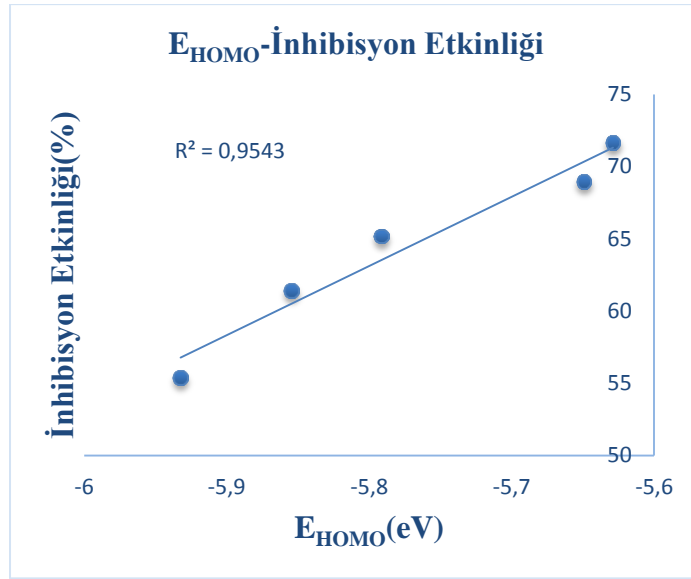
Şekil 3.9. HF/sdd seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE değerleri arasındaki korelasyon



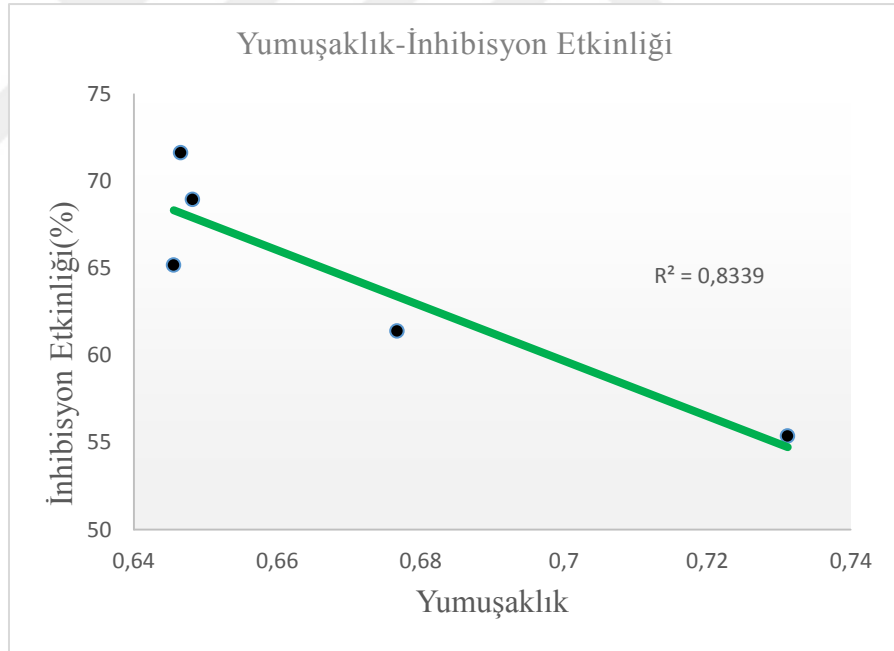
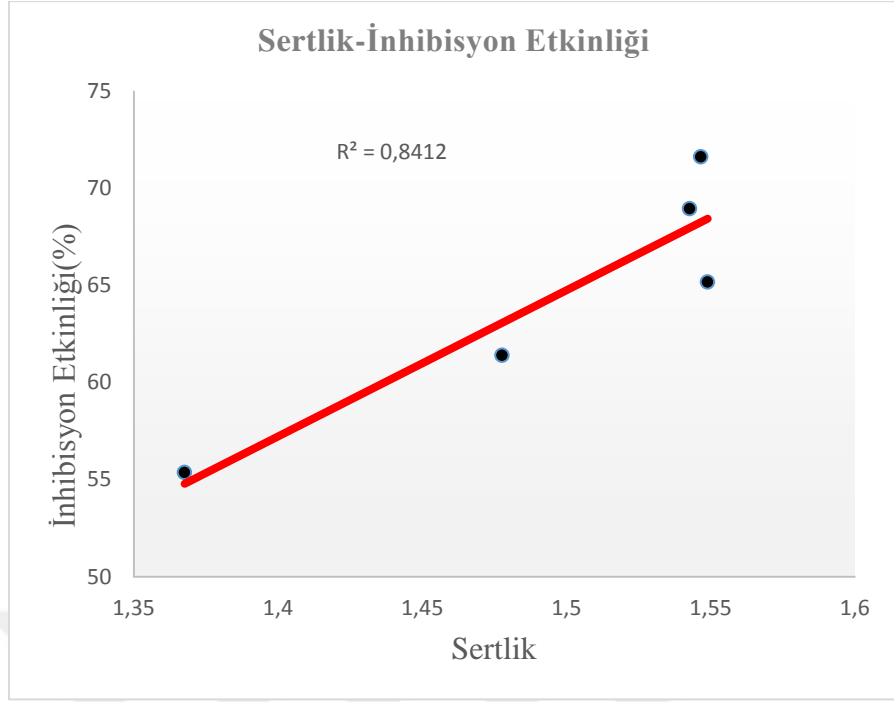
Şekil 3.10. HF/sdd seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile Sertlik, Yumuşaklık değerleri arasındaki korelasyon



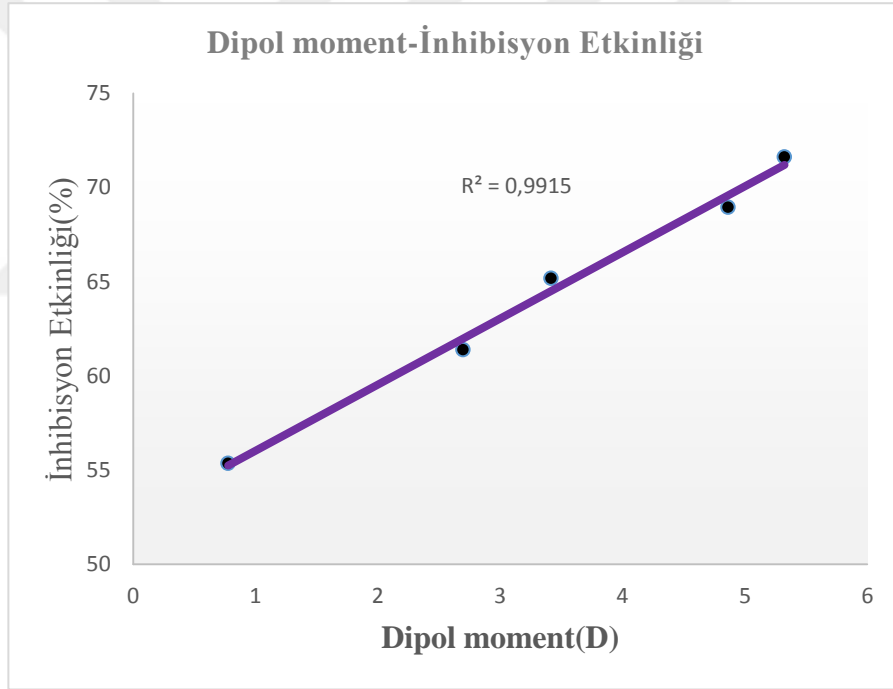
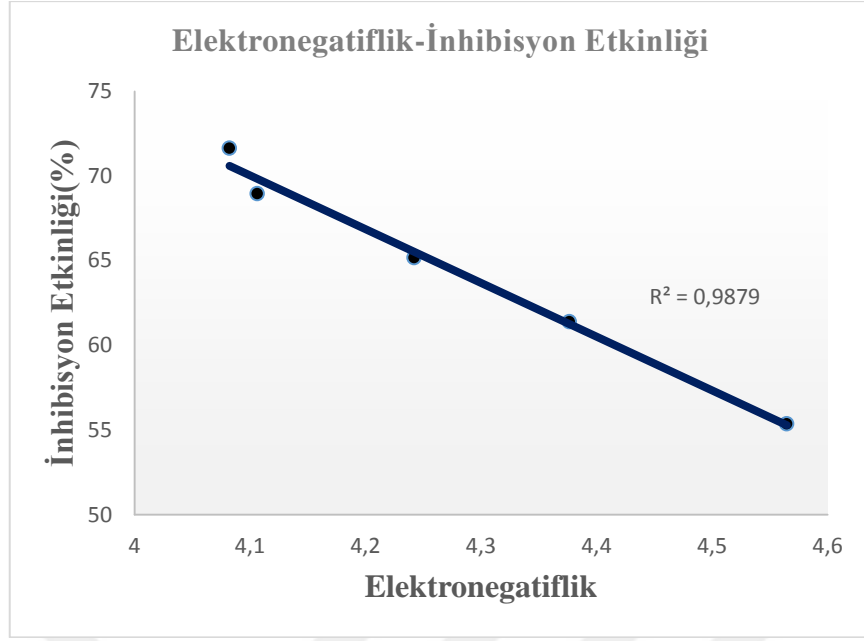
Şekil 3.11. HF/sdd seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile Elektronegatiflik, dipol moment değerleri arasındaki korelasyon



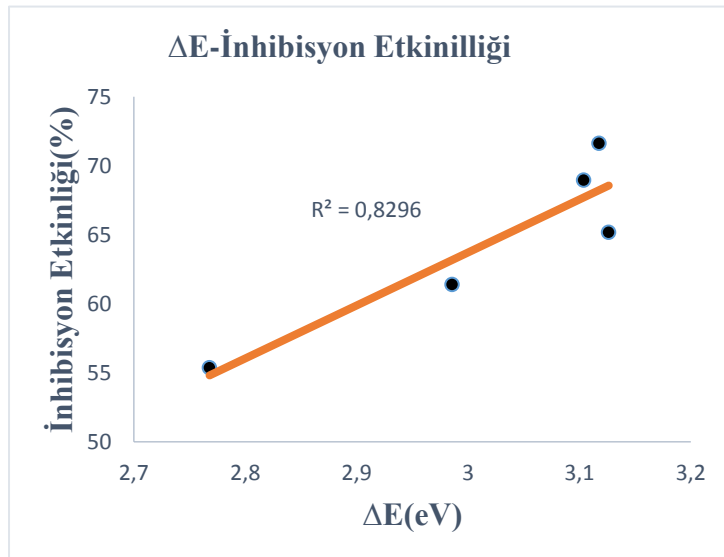
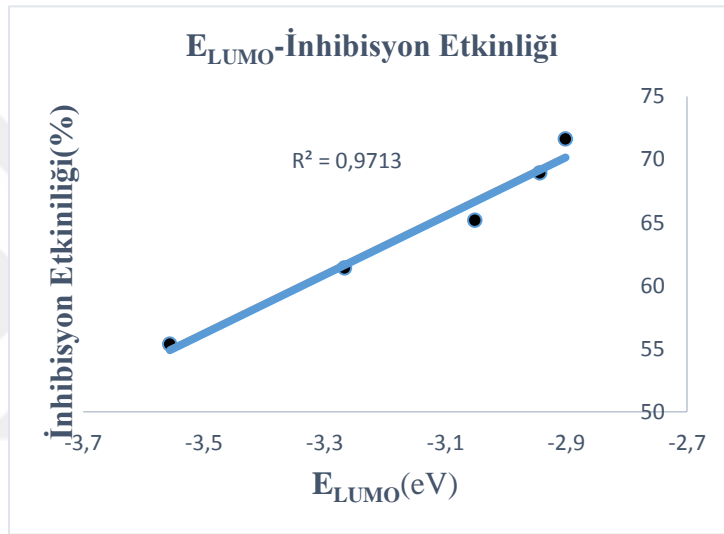
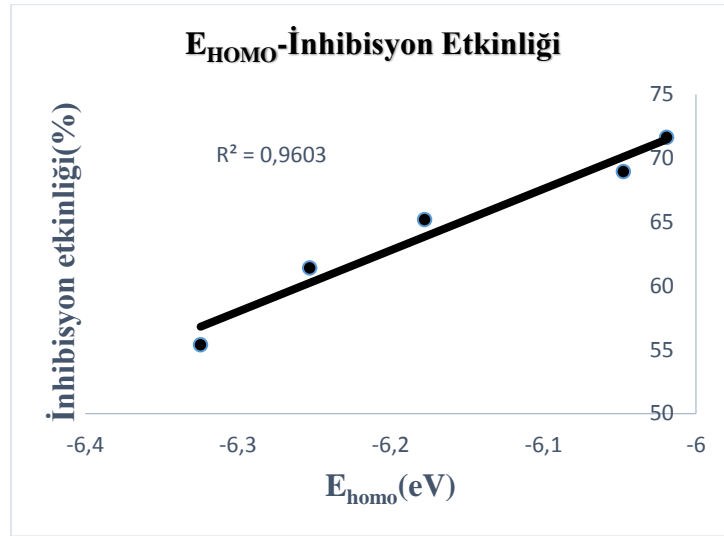
Şekil 3.12. B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE değerleri arasındaki korelasyon



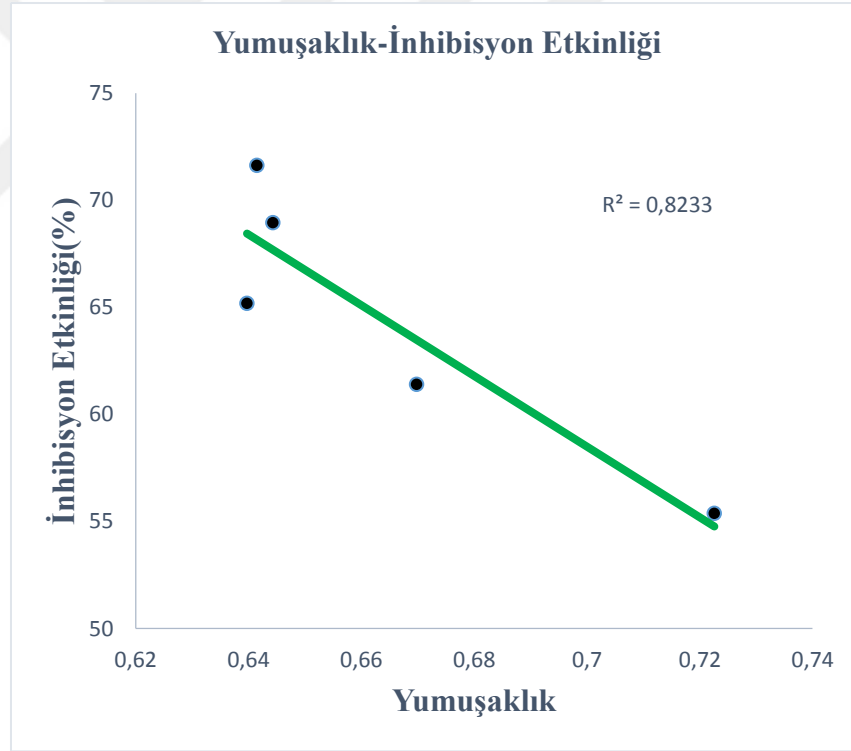
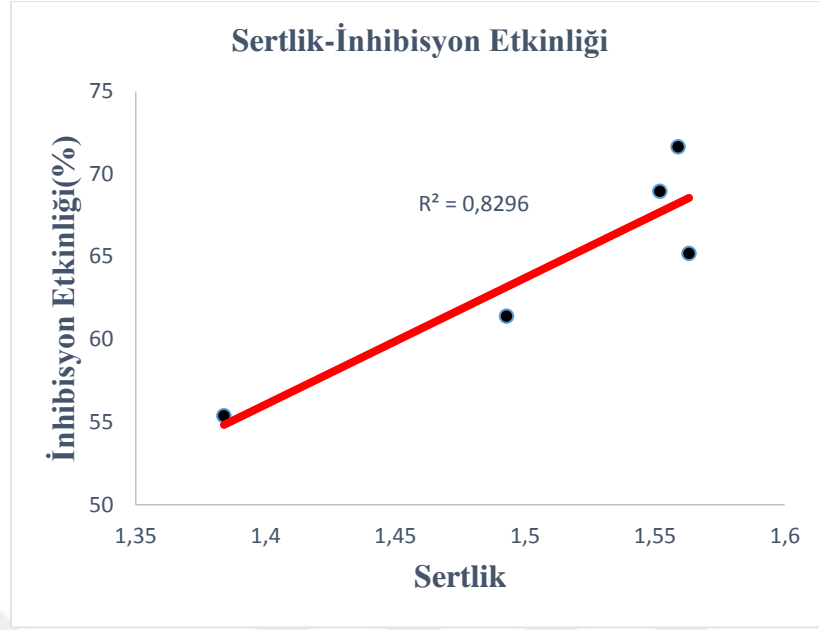
Şekil 3.13. B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile sertlik, yumuşaklık değerleri arasındaki korelasyon



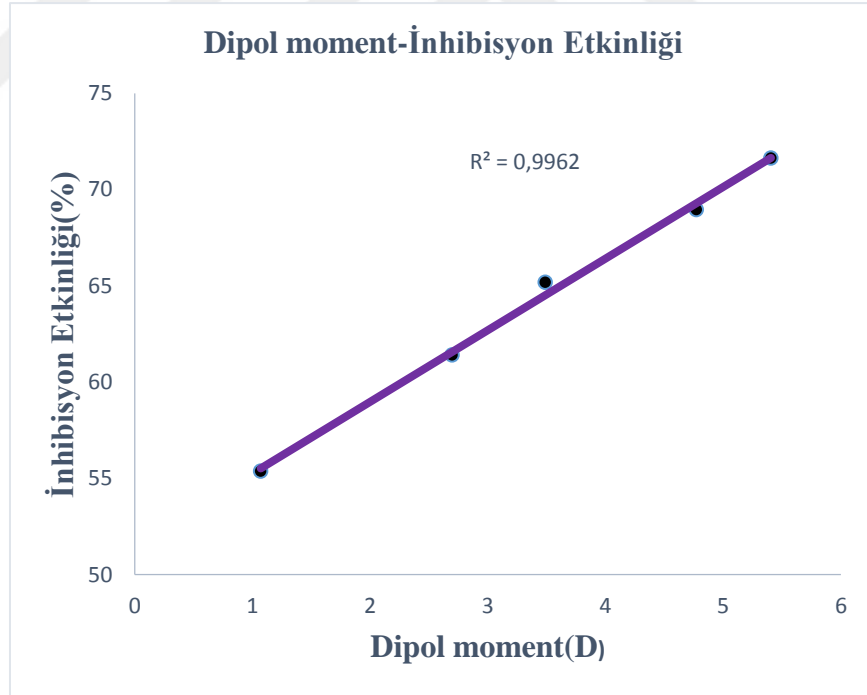
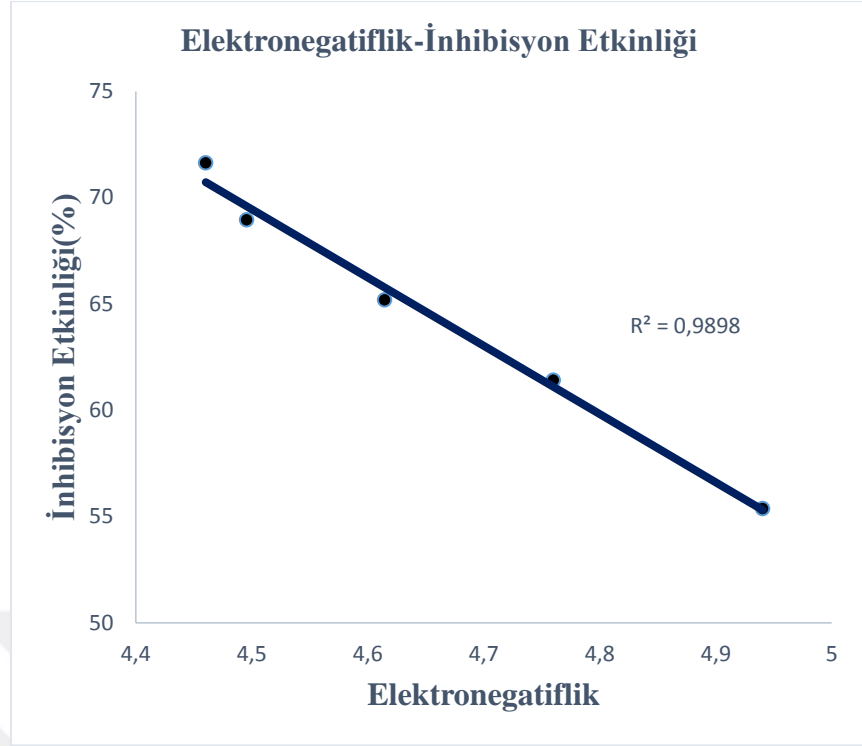
Şekil 3.14. B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile elektronegatiflik, dipol moment değerleri arasındaki korelasyon



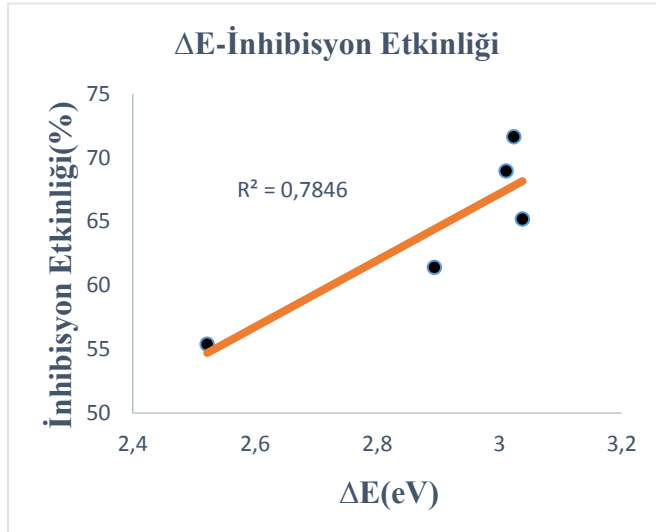
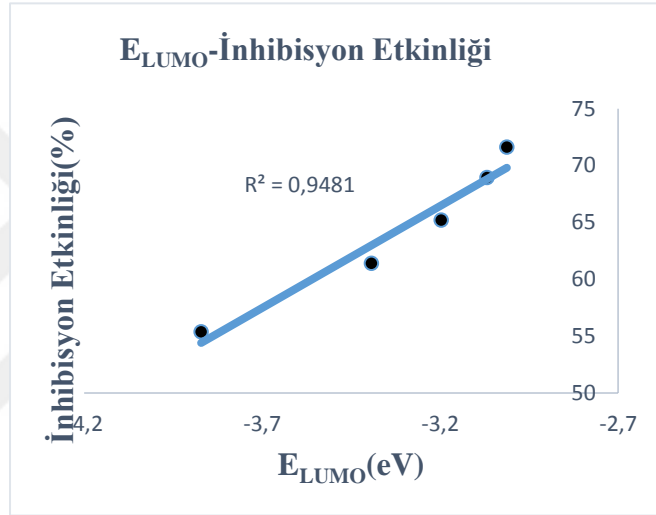
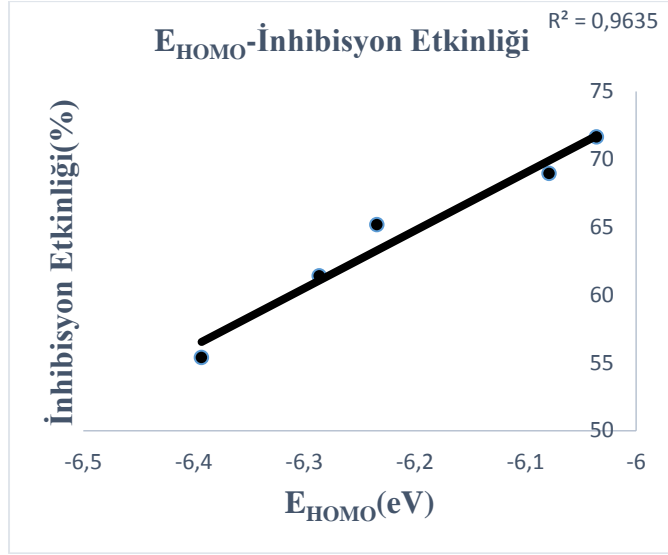
Şekil 3.15. B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE değerleri arasındaki korelasyon



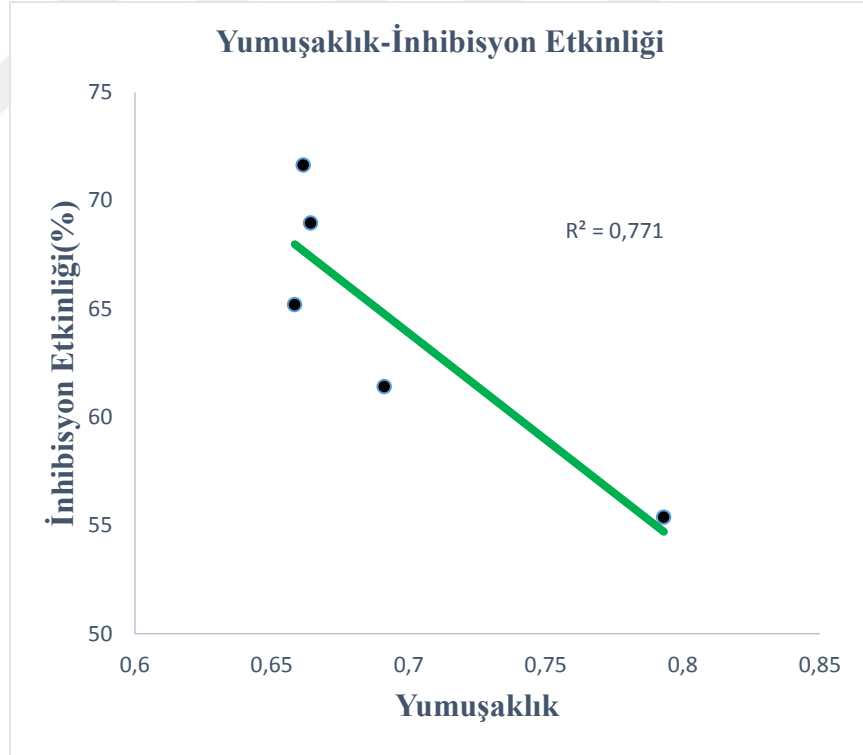
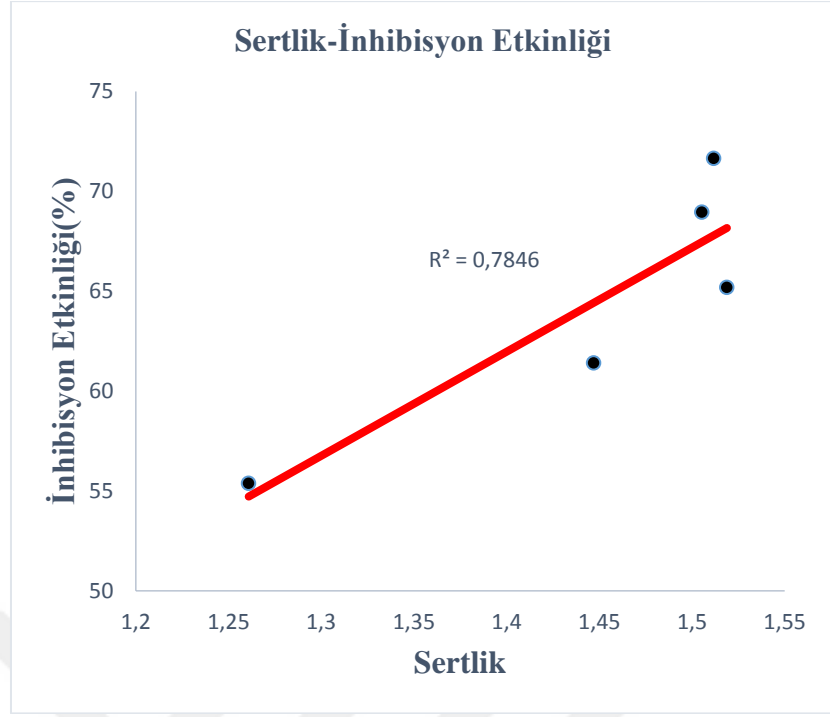
Şekil 3.16. B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile sertlik, yumuşaklık değerleri arasındaki korelasyon



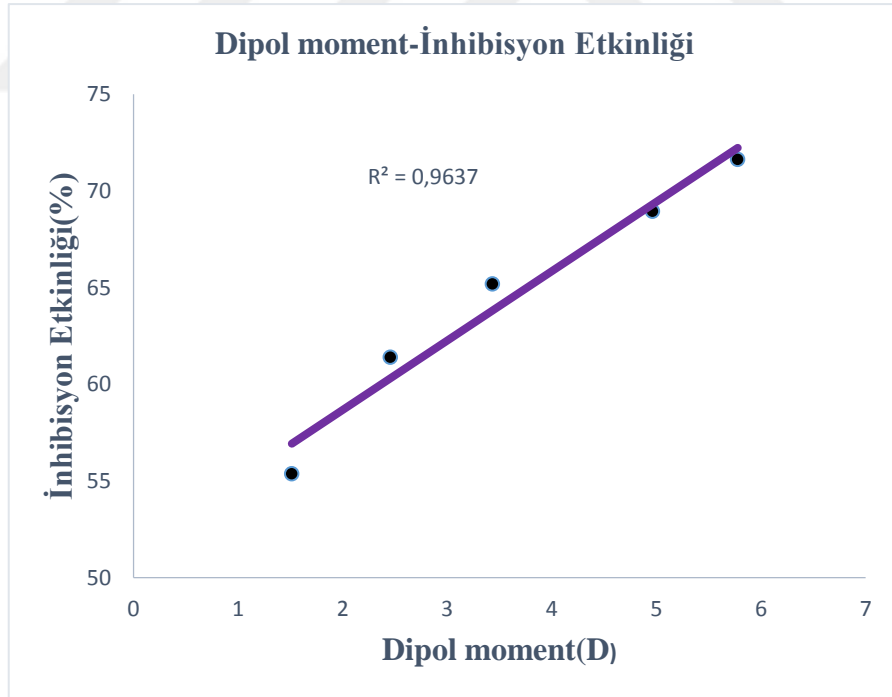
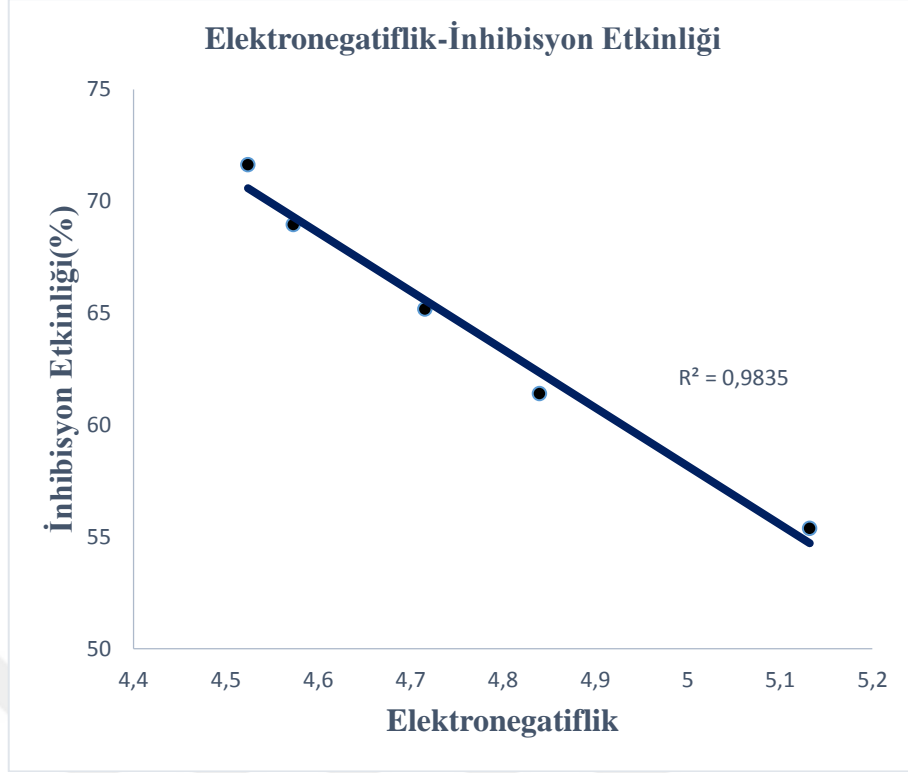
Şekil 3.17. B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile elektronegatiflik, dipol moment değerleri arasındaki korelasyon



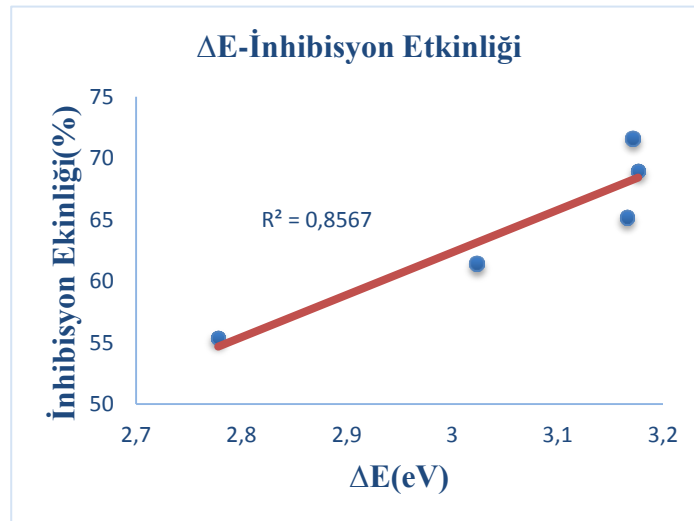
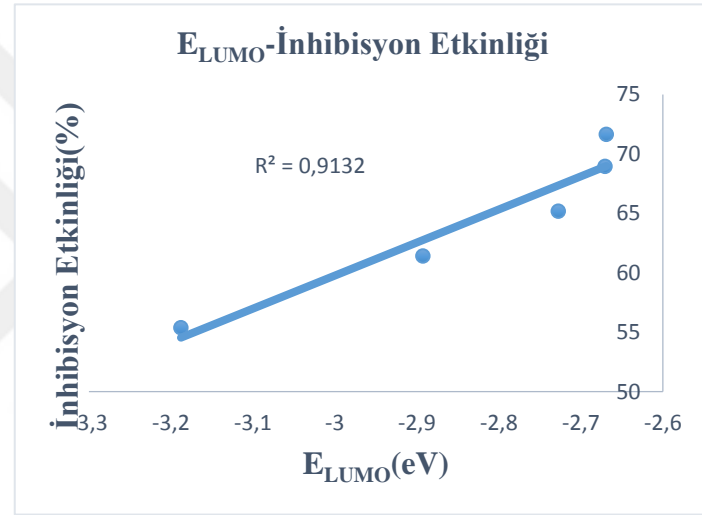
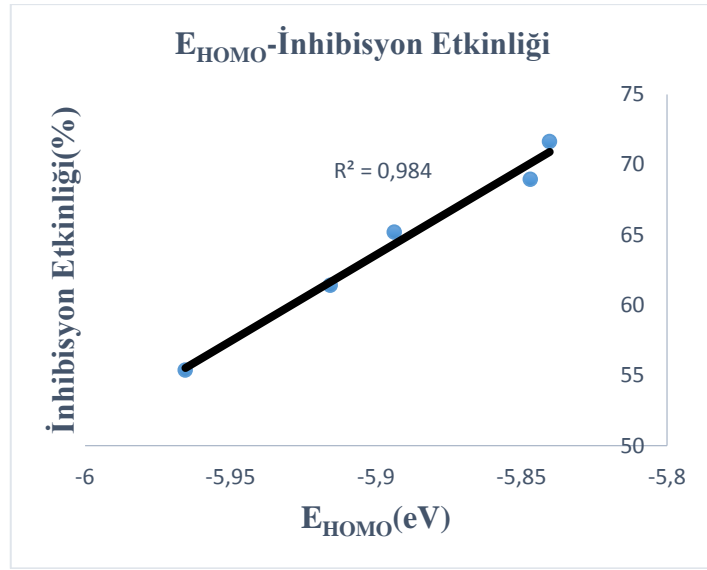
Şekil 3.18. B3LYP/sdd seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE değerleri arasındaki korelasyon



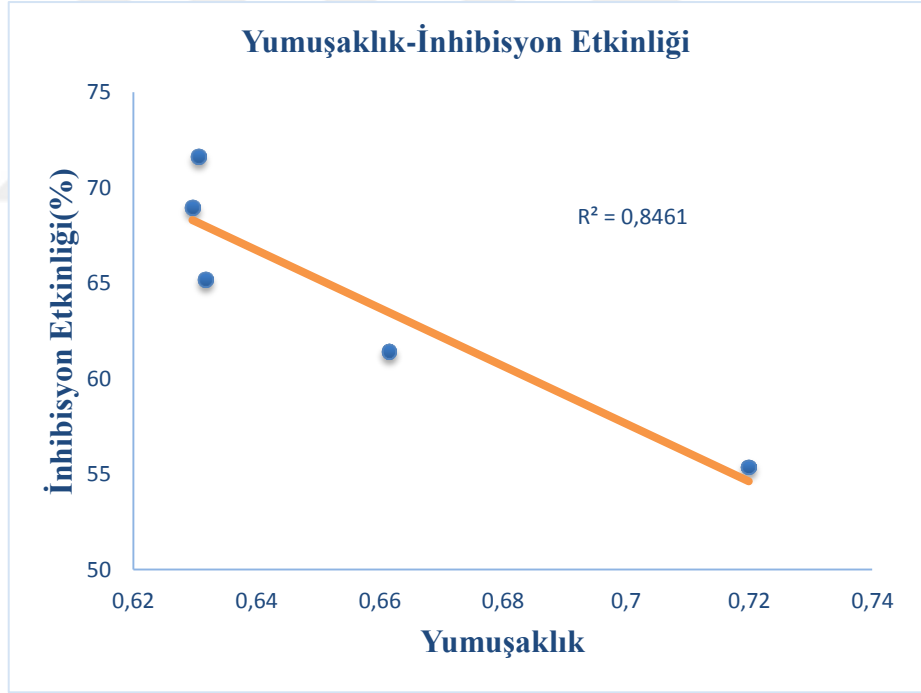
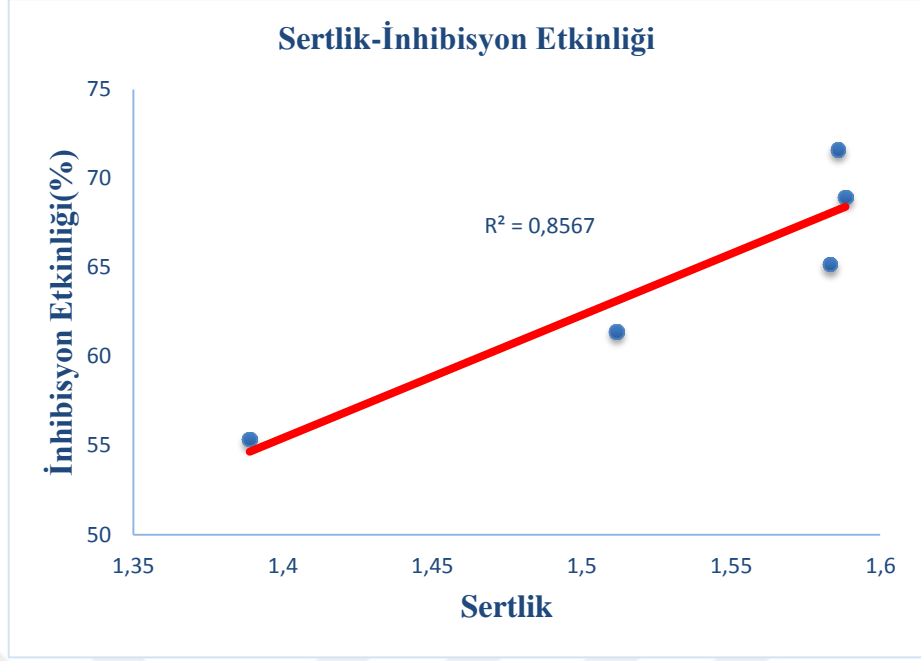
Şekil 3.19. B3LYP/sdd seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile sertlik, yumuşaklık değerleri arasındaki korelasyon



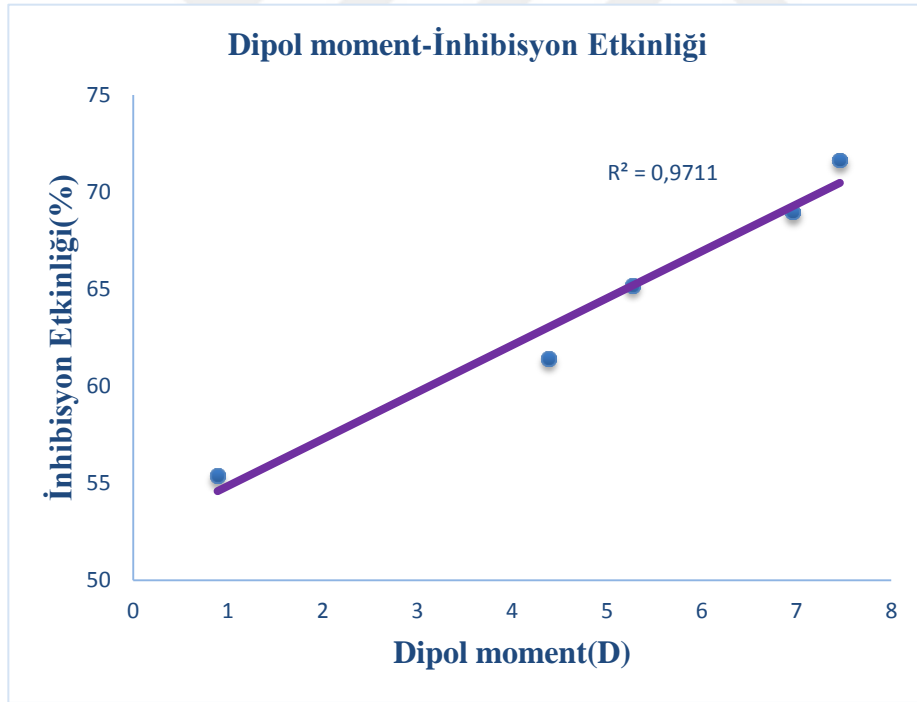
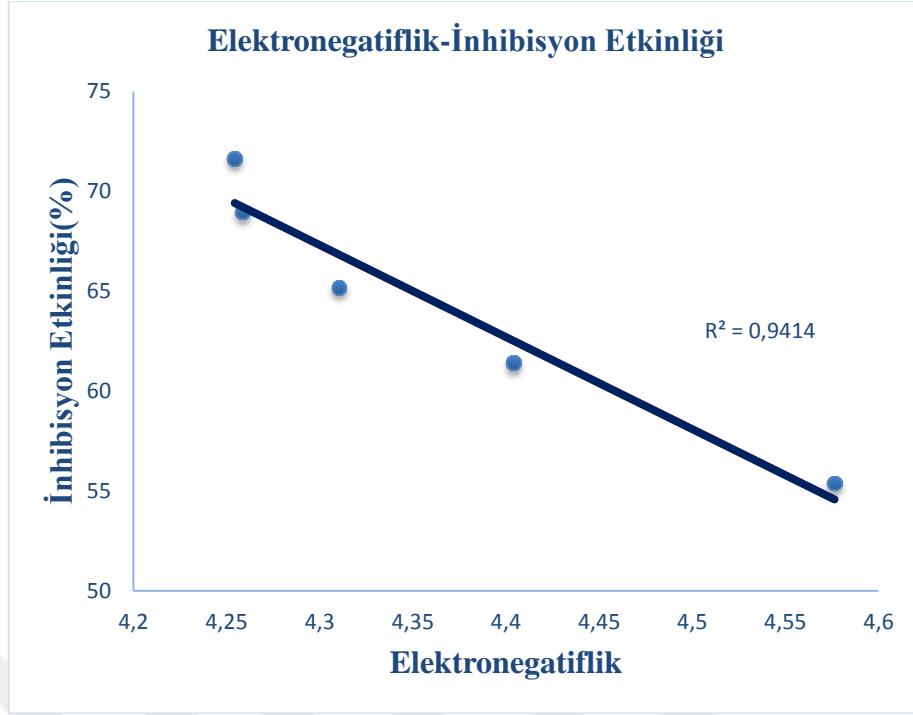
Şekil 3.20. B3LYP/sdd seviyesinde deneysel inhibisyon etkinliği ile elektronegatiflik, dipol moment değerleri arasındaki korelasyon



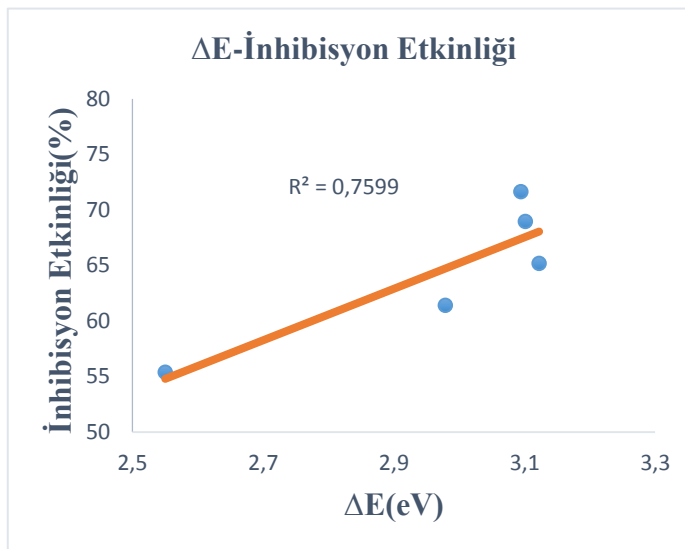
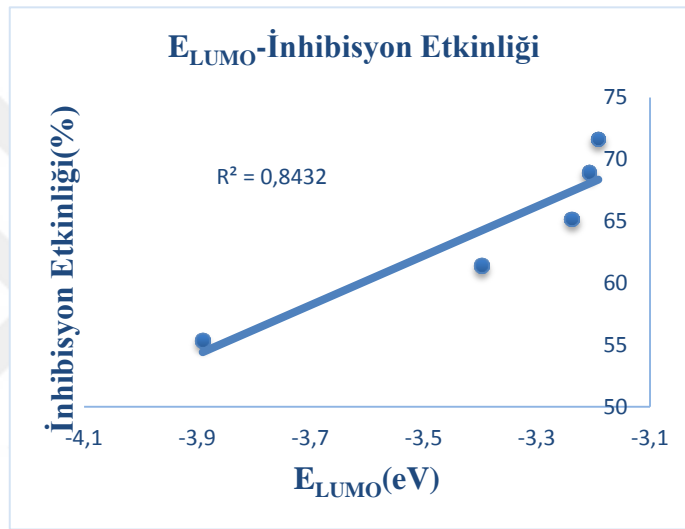
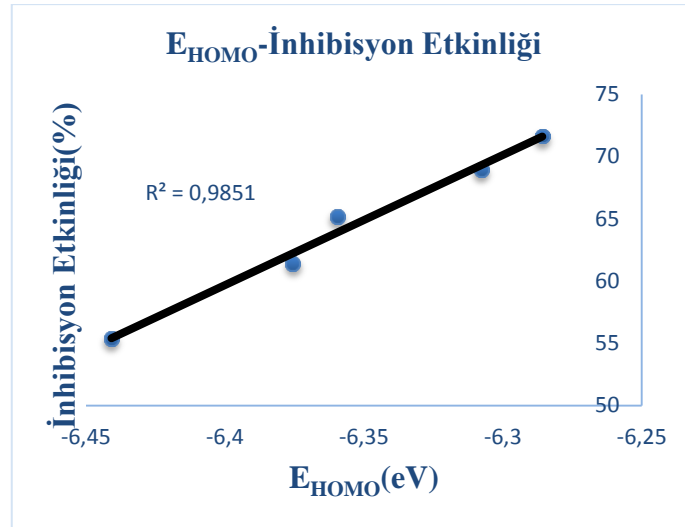
Şekil 3.21. B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde su fazda deneysel inhibisyon etkinliği ile E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE değerleri arasındaki korelasyon



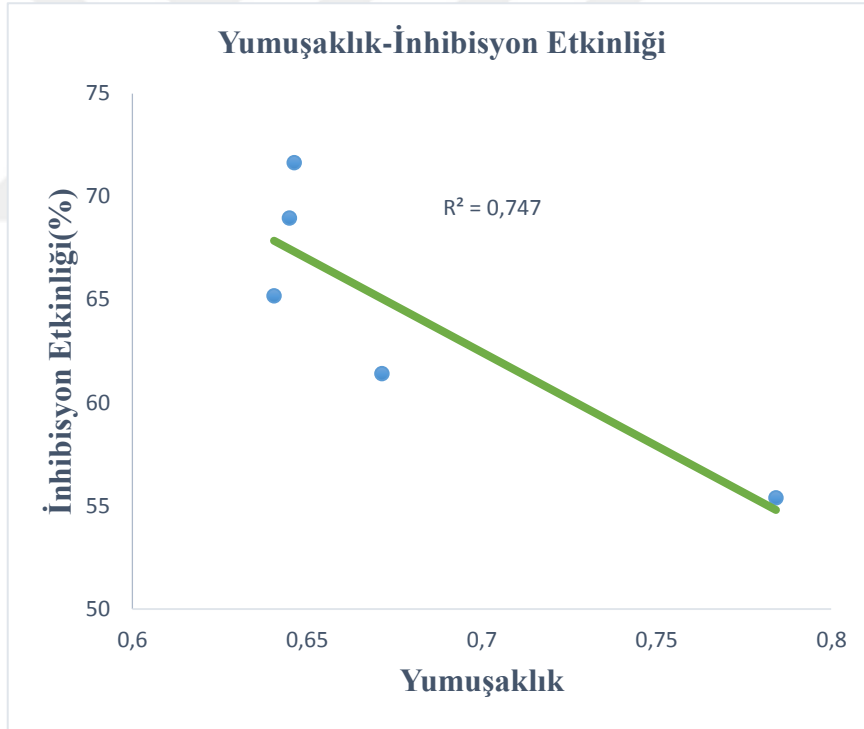
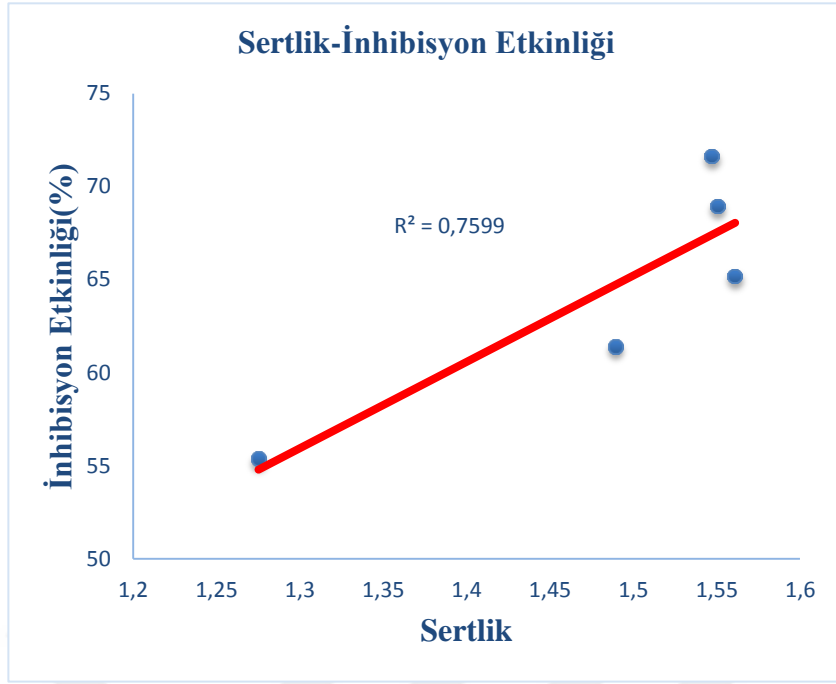
Şekil 3.22. B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde su fazda deneysel inhibisyon etkinliği ile sertlik, yumuşaklık değerleri arasındaki korelasyon



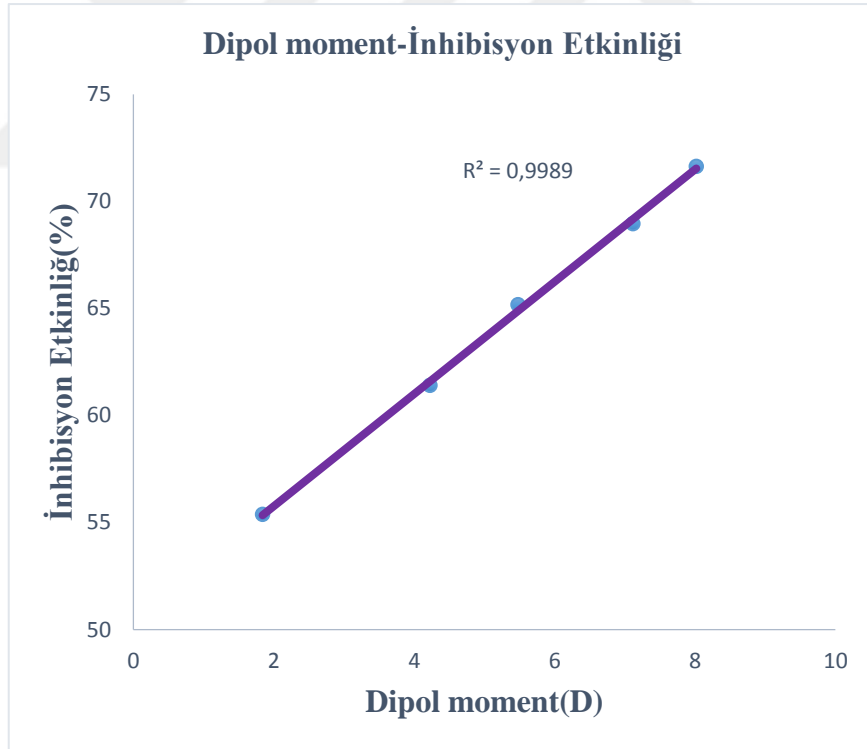
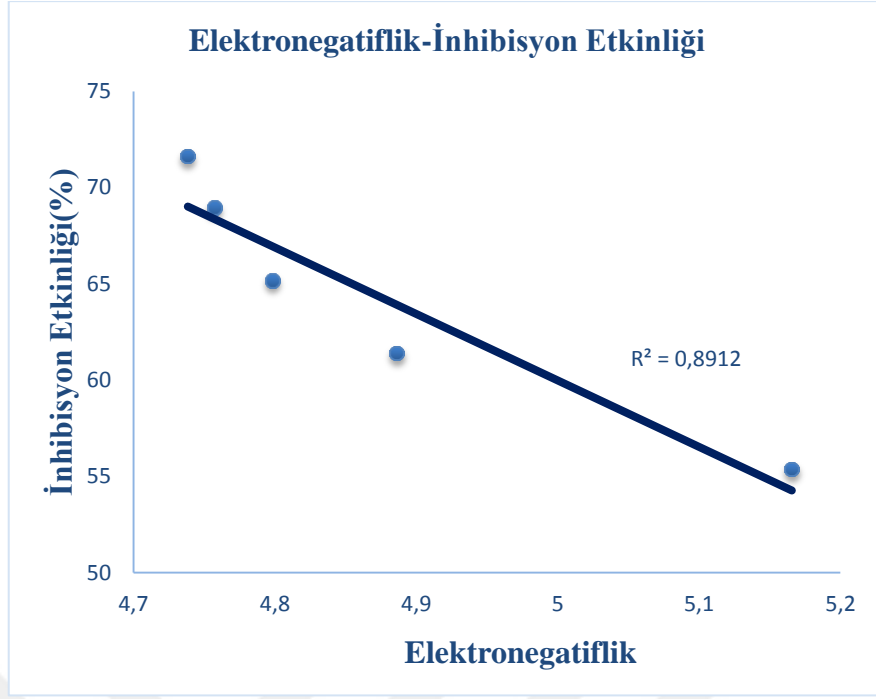
Şekil 3.23. B3LYP/6-31G(d,p) seviyesinde su fazda deneysel inhibisyon etkinliği ile elektronegatiflik, dipol moment değerleri arasındaki korelasyon



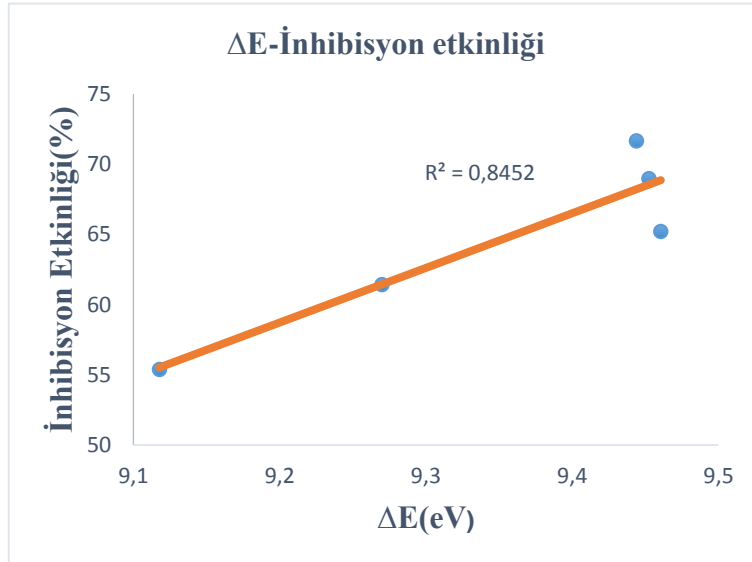
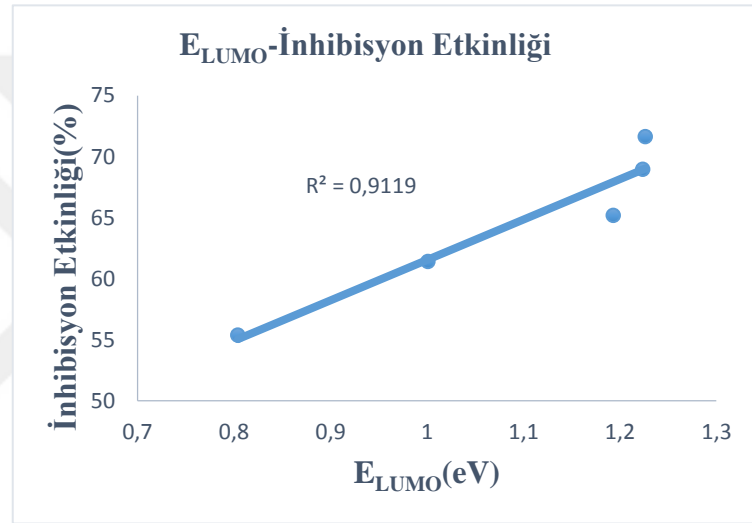
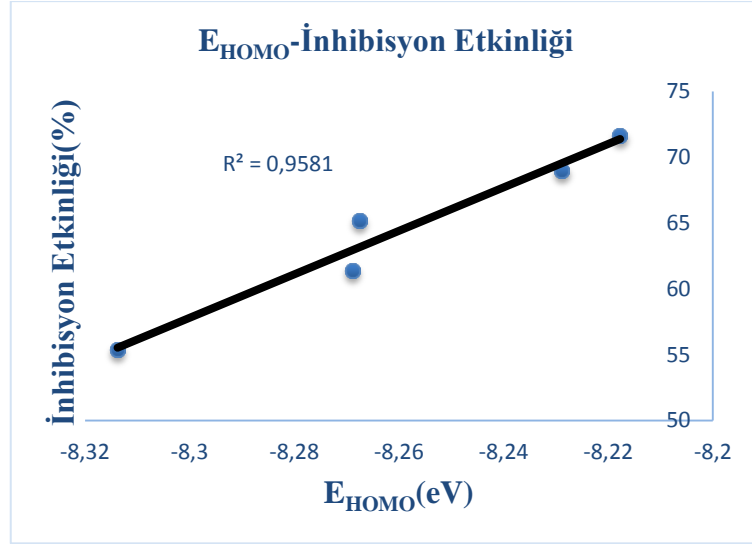
Şekil 3.24. B3LYP/sdd seviyesinde su fazda deneysel inhibisyon etkinliği ile E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE değerleri arasındaki korelasyon



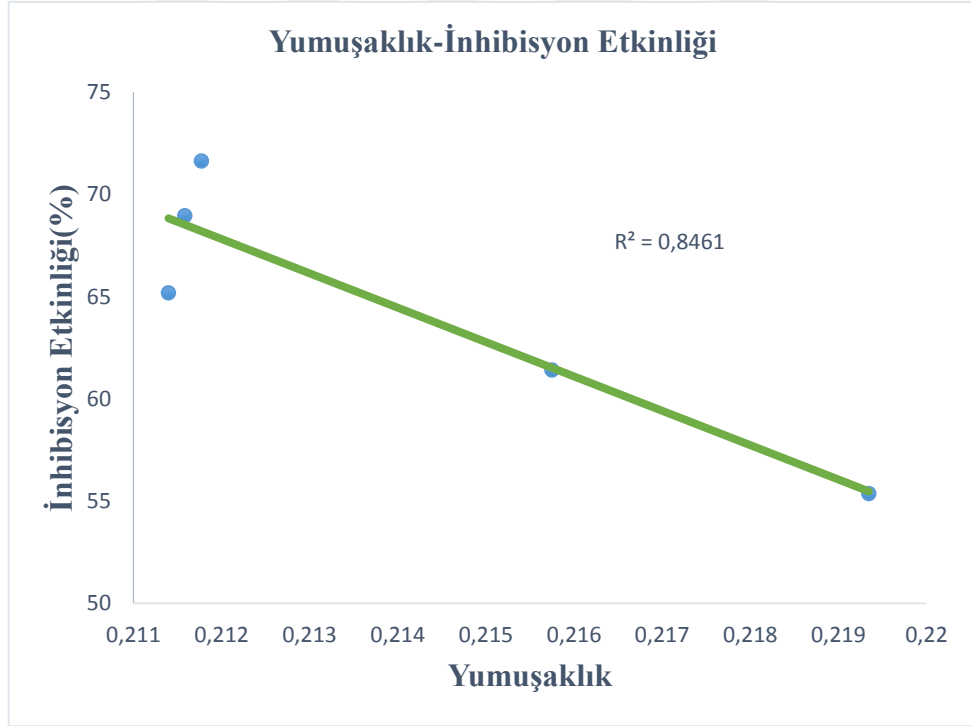
Şekil 3.25. B3LYP/sdd seviyesinde su fazda deneysel inhibisyon etkinliği ile sertlik, yumuşaklık değerleri arasındaki korelasyon



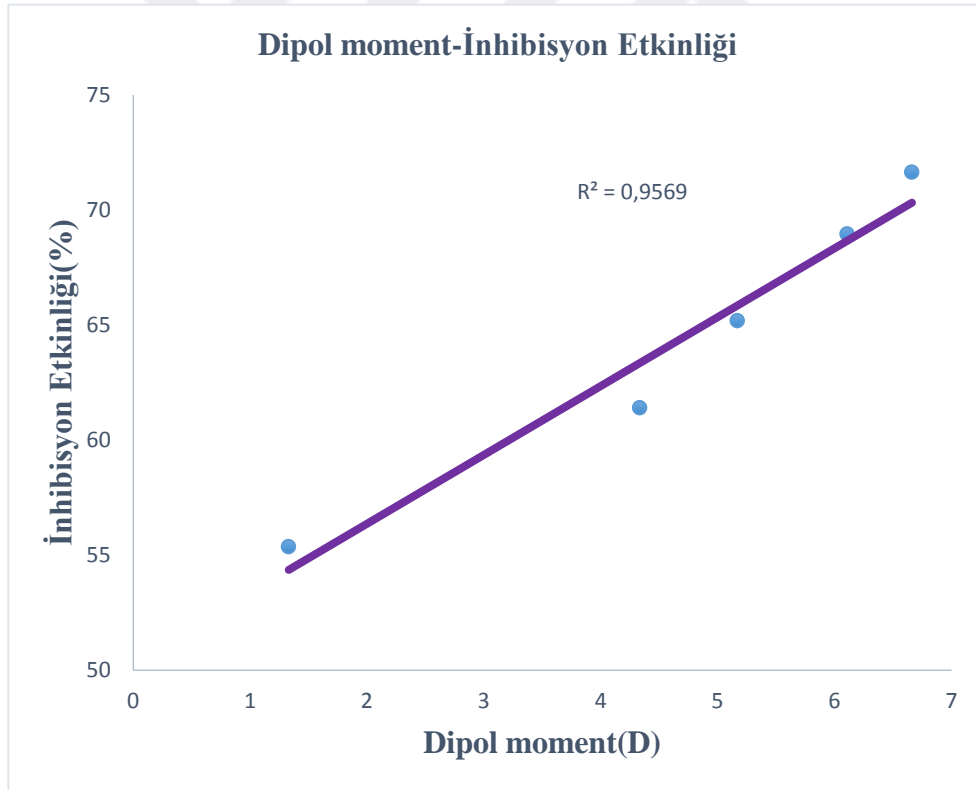
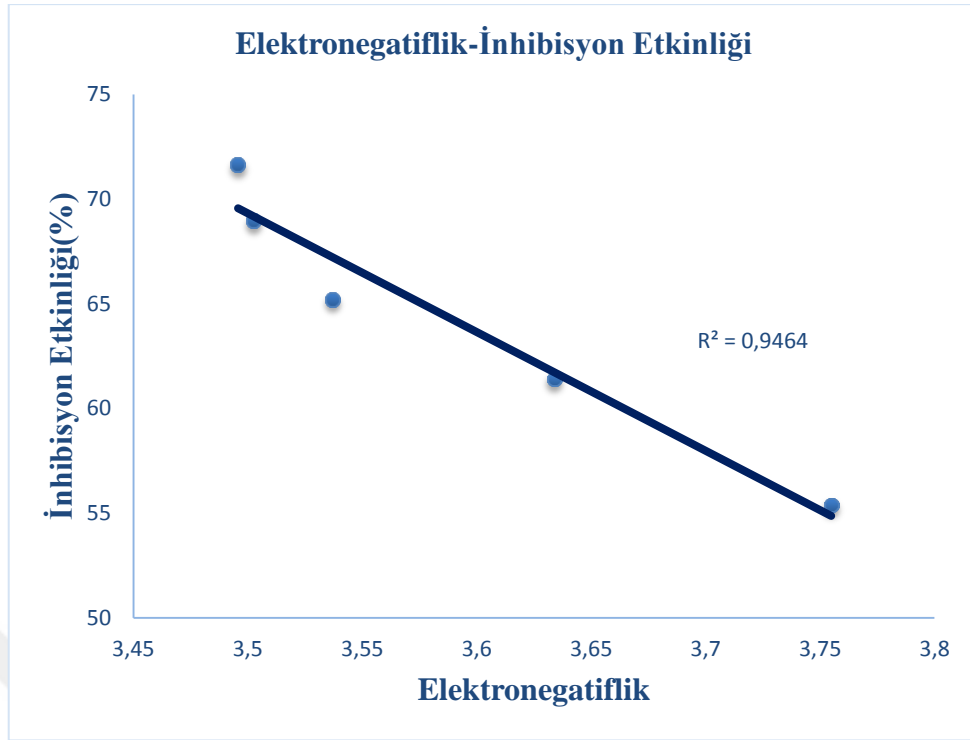
Şekil 3.26. B3LYP/sdd seviyesinde su fazda deneysel inhibisyon etkinliği ile elektronegatiflik, dipol moment değerleri arasındaki korelasyon



Şekil 3.27. B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde su fazda deneysel inhibisyon etkinliği ile E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE değerleri arasındaki korelasyon

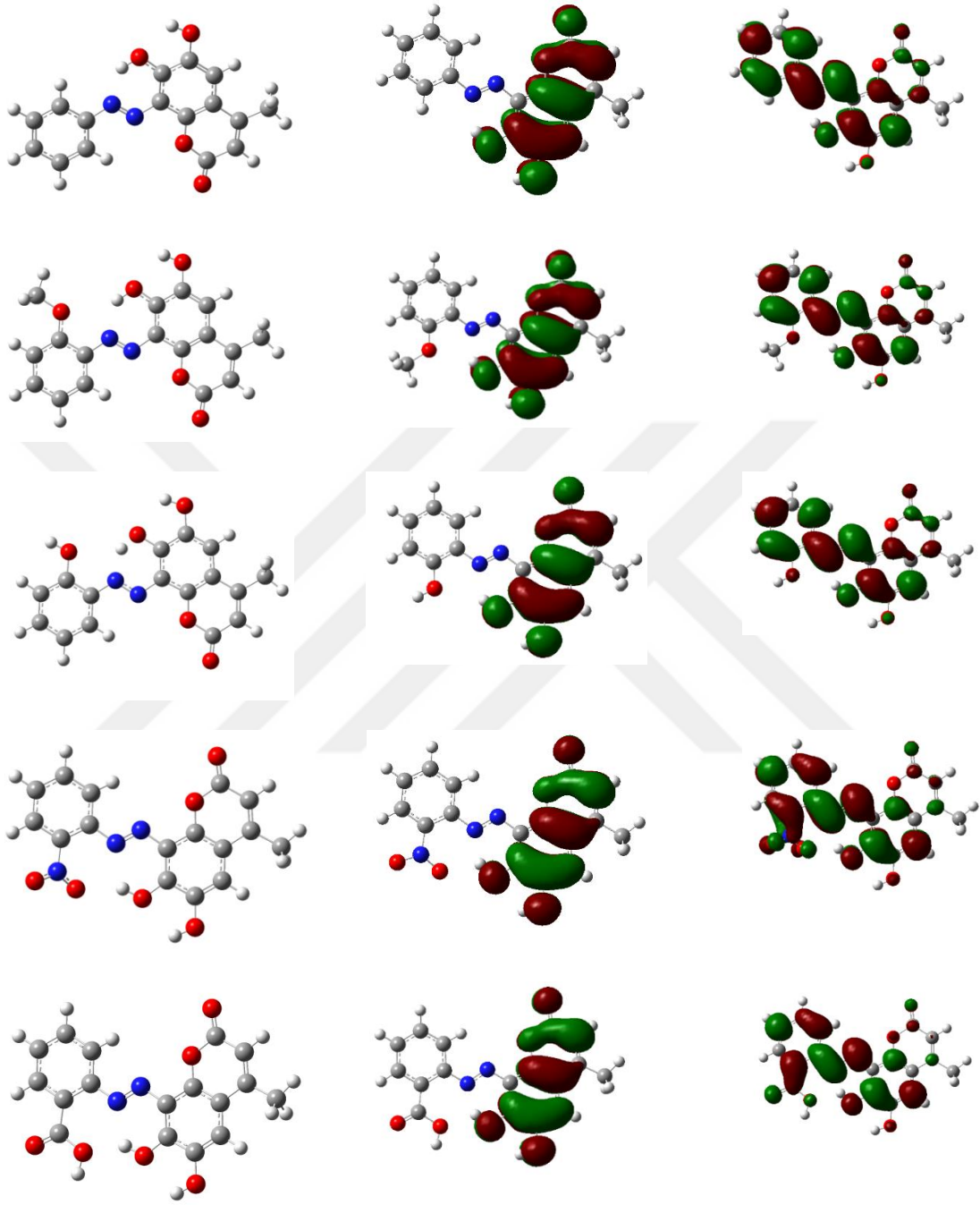


Şekil 3.28. B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde su fazda deneysel inhibisyon etkinliği ile sertlik, yumuşaklık değerleri arasındaki korelasyon



Şekil 3.29. B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde su fazda deneysel inhibisyon etkinliği ile elektronegatiflik, dipol moment değerleri arasındaki korelasyon

3.3. Gaz ve Su Fazındaki Hidrazon Tautomerlerine Ait Bulgular



Optimize Yapılar

HOMO

LUMO

Şekil 3.30. 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevlerinin hidrazon tautomerlerine ait optimize yapılar ve HOMO-LUMO Moleküler orbitalleri

Çizelge 3.13. Su fazında hidrazon tautomerlerine ait B3LYP/6-31++g(d,p) temel setindeki kuantum kimyasal parametreler

Bağlı grup	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	η	σ	χ
-H	-5,95839	-3,34559	2,6128	4,8542	1,3064	0,765462	4,65199
-OCH₃	-5,90016	-3,30233	2,597834	5,5821	1,298915	0,769873	4,601245
-OH	-6,30887	-3,10586	3,203007	7,3187	1,601505	0,624413	4,707365
-NO₂	-6,08656	-3,75648	2,330078	1,8618	1,16504	0,85834	4,92152
-COOH	-6,00492	-3,47185	2,533072	3,0739	-1,26653	0,789556	4,738385

Çizelge 3.14. Gaz fazında hidrazon tautomerlerine ait B3LYP/6-31++g(d,p) temel setindeki kuantum kimyasal parametreler

Bağlı grup	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	η	σ	χ
-H	-5,772318	-3,27689	2,4954	3,1730	1,27567	0,78115	4,4317
-OCH₃	-5,71268	-3,20872	2,503956	5,3213	1,25198	0,798735	4,4607
-OH	-6,29799	-3,18015	3,117836	3,1618	1,55892	0,64147	4,73907
-NO₂	-6,0822	-3,79702	2,28518	1,5625	1,14259	0,875205	4,93961
-COOH	-5,96356	-3,52818	2,435385	1,7745	1,21769	0,821227	4,74587

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez kapsamında incelenen 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevlerinin azo ve hidrazon tautomerlerinin korozyon inhibitör etkinlikleri belirlenmiştir. Literatürde birçok azo boyar maddelerinin korozyon inhibitör etkinlikleri hem deneysel hem de hesaplamalı kimya yöntemleriyle ele alınmıştır. 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevlerinin korozyon inhibitör etkinliklerine ait yeterli bilgiye literatürde rastlanmamıştır. Literatürdeki çalışmalarda deney yapmadan hesaplamalı kimya yöntemleriyle yapılan çalışmalarda, korozyon inhibitörü olarak davranan bileşiklerin korozyon inhibitör etkinliği ile bazı kuantum kimyasal parametreleri (HOMO, LUMO enerjileri; dipol moment, proton afinitesi, sertlik, yumuşaklık.....gibi) arasında paralellik olduğu ifade edilmiştir.

Literatürdeki bilgiler ışığında hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılarak bir organik bileşiğin inhibitör etkinliği bazı kuantum kimyasal parametrelere bağlı olarak belirlenmektedir. Bu çalışmada, tez kapsamında belirlenen 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevlerinin inhibitör etkinlikleri hesaplamalı kimya yöntemlerinden yararlanılarak incelenmiştir. 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(arilazo) kumarin türevlerine ait elde edilen sonuçlarda fenil halkasına bağlı grupların inhibitör etkinliklerini önemli derecede etkilediği görülmüştür.

Yapılan çalışmalarda korozyon inhibitör etkinliği belirlenecek bileşiğin sınır orbitallerine ait enerji değerlerinin (HOMO (E_{HOMO}) ve LUMO (E_{LUMO}) enerjileri) önemli bir parametre olduğu ifade edilmiştir. Bilindiği gibi bir bileşiğin HOMO ve LUMO enerji değerleri çoğu kimyasal tepkimenin yürütülmesinde önemli bir rol oynayan kuantum kimyasal parametrelerdir. Bu nedenle sınır orbitallerine ait enerji değerleri reaktifliğin bir ölçüsü olarak ifade edilmektedir. HOMO enerji değeri yüksek olan bileşiklerin elektron verme eğilimi fazla iken, LUMO enerji değeri düşük olan bileşiklerin elektron alma eğilimi fazladır. HOMO enerjisi doğrudan iyonlaşma potansiyeli ile LUMO enerjisi ise doğrudan elektron ilgisiyle ilişkili parametrelerdir. Bu durumda HOMO ve LUMO enerji değerleri arasında enerji farkı az olan bileşiklerin reaktiflikleri yüksektir. Birçok çalışmada korozyon inhibitörü olarak kullanılacak bileşiklerin inhibitör etkinlikleri reaktifliğin bir ölçüsü olarak ifade edilmiştir. Sınır orbitallerine ait enerji değerlerine bağlı olarak elde edilen diğer kuantum kimyasal parametrelerin de (sertlik, yumuşaklık, mutlak elektronegatiflik, elektron transfer kesri

gibi....) bir bileşiğin korozyon inhibitör etkinliği hakkında bilgiler vermektedir. Şimdi 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) kumarin türevleri için elde edilen sonuçları değerlendirelim:

Azo boyar maddeler azo (-N==N-) grubu içerdiğinden azot içeren organik bileşiklerin iyi korozyon inhibitörü oldukları uzun zamandır bilinmektedir. Bu tür bileşiklerin inhibitör etkinliklerinin yüksek oluşu molekül yapılarındaki ortaklanmamış elektron çiftlerinden ve π elektronlarından kaynaklanmaktadır. Yapılan çalışmada, 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) kumarin türevlerinde fenil halkasının orto konuma bağlı grupların elektron alıcı ve elektron verici olmalarına bağlı olarak inhibitör etkinliğinde önemli rol oynayan kuantum kimyasal parametreleri etkilediği görülmüştür.

Korozyon olayında bir organik bileşiğin metali koruması organik bileşiğin metal yüzeyine adsorbsiyonu ile gerçekleşir. İnhibitör olarak seçilen organik bileşiğin metal yüzeyi üzerine adsorbsiyonu fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon şeklinde gerçekleşir. Fiziksel adsorbsiyon, inhibitor bileşiğindeki yüklü merkezler ile yüklü metal yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşmeler sonucunda meydana gelir. Kimyasal adsorbsiyon ise inhibitor bileşiğindeki π elektronları ile metalin d-orbitalleri arasındaki etkileşimler sonucu meydana gelmektedir. Bir anlamda kimyasal adsorbsiyon metal ile inhibitor bileşiği arasında koordine kovalent bağ oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bağ yapmak için elektronlar tek atom tarafından veriliyorsa bu tür kovalent bağlara koordine kovalent bağ denir. Koordine kovalent bağ oluşumu inhibitor bileşiğinden metale elektron çifti aktarılması (inhibitor bileşiğinin donör olarak davranması) veya metalin d orbitallerinden inhibitor bileşiğine elektron çifti aktarılması (inhibitor bileşiğinin akseptör olarak davranması) ile gerçekleşmektedir. İnhibitör etkinliği, metal ile inhibitor bileşiği arasında oluşan koordine kovalent bağın kararlılığı ile artmaktadır. Kimyasal adsorbsiyon metal yüzeyi ile inhibitor bileşiği arasındaki en önemli etkileşimdir. Bu nedenle tez kapsamında incelenen korozyon inhibitor bileşikleri ile metal yüzeyi arasındaki etkileşimler kimyasal adsorbsiyon boyutunda değerlendirilmiştir.

Azo tautomerler için elde edilen sonuçlar incelendiğinde, elektron salıcı grupların (-OH ve -OCH₃) inhibitör etkinliğinde önemli parametrelerden biri olan HOMO enerji değerini yükselttiği ve buna bağlı olarak azo tautomerlerin elektron verme eğiliminin elektron salıcı gruplarla arttığı görülmüştür. Bu durum beklenen bir sonuçtur. Çünkü -OH ve -OCH₃ grupları fenil halkasındaki π elektron yoğunluğunun artmasına neden olmaktadır. Örneğin, Çizelge 3.1'de HF/6-31G(d,p) seviyesindeki fenil halkasının orto

konumuna bağılı $-OH$ ve $-OCH_3$ gruplarını içeren 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) kumarin türevlerine ait HOMO enerji değerleri sırasıyla -8.02371 eV ve -8.00711 eV olarak bulunmuştur. $-OCH_3$ grubunun bağılı olduğu 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(o-metoksiazo) kumarin bileşiğinde HOMO enerjisinin en yüksek olmasının nedeni $-OCH_3$ grubunun $-OH$ grubuna göre daha fazla elektron salıcı özelliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Benzer yönelmeler tüm hesaplama seviyelerinde görülmüştür. HOMO enerji değerleri yüksek olan inhibitörlerin LUMO enerji değerlerinin de yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle, elektron salıcı grupları içeren 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) kumarin türevlerinin metale karşı donör davranarak reaktif oldukları ve buna bağılı olarak inhibitör etkinliklerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu bileşikler içinde inhibitör etkinliği en yüksek olan bileşiğin $-OCH_3$ grubunu içeren 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(o-metoksiazo) kumarin bileşiği olduğu görülmüştür. Bu durum HOMO şekillerinden de anlaşılmaktadır. Elektron salıcı grup içeren azo tautomerlerde yük yoğunluğu fenil halkası üzerinde daha yoğunlaşmıştır. Ayrıca $-OCH_3$ (metoksi) grubunu içeren 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(o-metoksiazo) kumarin bileşiğinin dipol moment değeri diğer incelenen 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) kumarin türevlerinin dipol moment değerlerinden daha yüksektir.

Elektron çekici grupları içeren 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) kumarin türevlerinde ise HOMO enerji değerlerinin azaldığı belirlenmiştir. Bu durumda beklenen bir sonuçtur. Çünkü elektron çekici gruplar fenil halkasındaki π elektron yoğunluğunun azalmasına neden olmaktadır. Sonuçlardan da görüleceği gibi elektron çekici gruplar içerisinde elektron çekme yeteneği en fazla olan nitro ($-NO_2$) grubu içeren 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) kumarin türevinin HOMO enerji değeri en düşüktür. Bu durum LUMO şekillerinden de anlaşılmaktadır. Elektron çekici grup içeren azo tautomerlerde yük yoğunluğu fenil halkasından çok kumarin halkası üzerinde daha yoğunlaşmıştır. HOMO enerji değerleri düşük olan inhibitörlerin korozyondan korunacak metale karşı reaktifliği azaldığından korozyon inhibitör etkinliği de azalır. Sonuç olarak, elektron salıcı grupların inhibitör etkinliğini genellikle artırdığı, elektron çekici grupların ise azalttığı görülmektedir. Bu sonuçların literatürdeki bilgilerle uyumlu olduğu görülmüştür.

Sınır orbitallerinin enerji seviyeleri arasındaki fark ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) inhibitör etkinliği hakkında bilgi veren bir diğer önemli parametredir. ΔE değerinin azalması genellikle HOMO enerjisinin artmasına ve LUMO enerjisinin azalmasına bağılıdır. Elde

edilen sonuçlara bakıldığında, elektron salıcı grupları içeren 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) kumarin türevlerinde HOMO enerjisi yüksek, elektron çekici grupları içeren 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) kumarin türevlerinde ise LUMO enerjisi düşüktür. Bu şekilde bağlı grubun türüne göre HOMO ve LUMO enerji değerlerindeki artma ve azalma inhibitör bileşiğinin ΔE değerini önemli derecede etkilemektedir. Bu sonuçlar bize elektron salıcı grupların HOMO enerji değerlerini, elektron çekici grupların ise LUMO enerji değerlerini daha fazla etkilediklerini göstermektedir. Korozyon inhibitörleri olarak düşünülen bileşiklerde ΔE değerinin düşük olması LUMO enerji değerinden ziyade HOMO enerji değerine bağlıdır. Bu nedenle, elektron salıcı grupları (-OH ve -OCH₃) içeren 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) kumarin türevlerinde HOMO enerjisi yüksek, LUMO enerjisi düşük ve ΔE değeri düşük olan 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) kumarin türevlerinin iyi birer korozyon inhibitörü olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Mutlak sertlik (η) ve mutlak yumuşaklık (σ) bir inhibitörün kararlılığı, reaktifliği ve inhibitör etkinliğini hakkında bilgi veren diğer önemli kuantum kimyasal parametrelerdir. Sert bir inhibitörün ΔE değeri büyük, yumuşak inhibitörün ise ΔE değeri küçüktür. Buna bağlı olarak yumuşak inhibitörler sert inhibitörlere göre daha reaktifirler yani daha iyi korozyon inhibitörü olarak davranırlar. Korozyon sisteminde inhibitör olarak seçilen organik bileşik lewis bazı olarak davranırken, metaller ise lewis asidi olarak davranırlar. Başka bir deyişle, korozyon inhibitörü olarak seçilen bileşikler elektron verme (donör) eğiliminde iken, metaller elektron alma (akseptör) eğilimindedirler. Bu bilgi ışığında yumuşaklığı yüksek olan 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) kumarin türevleri iyi bir inhibitör olarak davranabilirler. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde elektron salıcı grup içeren 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) kumarin türevlerinin elektron çekici grup içeren türevlere göre yumuşaklıklarının daha yüksek, sertliklerinin ise daha düşük olduğu görülmüştür. Bir inhibitörün η ve σ değerleri giriş bölümünde de ifade edildiği gibi HOMO ve LUMO enerji değerlerine bağlı olarak hesaplanmaktadır. Bu nedenle η ve σ değerleri için yapılan değerlendirmelerin HOMO, LUMO ve ΔE değerleri için yapılan değerlendirmelerle paralellik gösterdiği belirlenmiştir.

Hesaplamalı kimya yöntemleriyle korozyon inhibitör etkinliğinin belirlenmesinde kullanılan diğer bir kuantum kimyasal parametre inhibitör etkinliği belirlenecek molekülün elektronegatiflik (χ) değeridir. Elektronegatiflik molekülün elektron alma

isteğinin bir ölçüsüdür. Yapılan hesaplamalar sonucunda elektron salıcı (-OH ve OCH₃) gruplarını içeren 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) kumarin türevlerinin azo tautomerlerinin elektronegatifliklerinin düşük, elektron çekici (-COOH ve -NO₂) gruplarını içerenlerin ise yüksek olduğu görülmüştür. Elektronegatifliği düşük olan azo tautomerlerinin korozyona maruz kalan metale daha fazla elektron vererek iyi bir korozyon inhibitörü olacağı açıkça görülmektedir.

Korozyon inhibitörü olarak kullanılan bileşiklerinin dipol moment (μ) değerleri de inhibitör etkinliği ile ilgili bilgiler verebilmektedir. Fakat dipol moment ile inhibitör etkinliği arasında literatürde henüz net bir değerlendirme mevcut değildir. Bazı araştırmacılar yüksek bir dipol momente sahip olan bileşiklerin yüksek inhibitör etkinliği gösterdiğini, bazı araştırmacılar ise tam tersine düşük dipol momente sahip olan bileşiklerin yüksek inhibitör etkinliği gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu tez kapsamında yapılan hesaplamalar sonucunda elektron salıcı grup içeren 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) kumarin türevlerinin azo tautomerlerinin elektron çekici olanlara göre dipol momentlerinin yüksek olduğu görülmüştür. Dipol moment deki bu farklılık azo tautomerlerindeki elektron delokalizasyonu ile ilişkilendirilebilir. Elektron çekici -COOH ve -NO₂ gruplarının 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) kumarin türevlerinin azo tautomerlerindeki elektron delokalizasyonunu artırarak dipol moment değerlerinin düşmesine neden olmaktadır. Elektron delokalizasyonun artması sonucu elektron çekici grup içeren azo tautomerlerinin elektron vermesini zorlaştırarak korozyon inhibitör etkinliğinin azalmasına neden olmaktadır. Dipol momentteki düşüş -NO₂ grubu içeren azo tautomerlerinde daha belirgindir. Dipol momenti yüksek olan azo tautomerlerde elektron delokalizasyonun düşük olanlara göre daha az olduğu anlamına gelmektedir.

6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) türevlerine ait yukarıda yapılan değerlendirmeler çerçevesinde inhibitör bileşiklerine ait HOMO, LUMO, ΔE , η ve σ parametreleri beraber ele alındığında kimyasal adsorbsiyon sürecinde inhibitör bileşiklerinin mi yoksa metallerin mi donör ya da akseptör davrandığı belirlenebilir. Yukarıda yapılan değerlendirmelerde, elektron salıcı grupların 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) türevlerinin elektron donör davranma yeteneğini artırdığı, elektron çekici grupların ise azaldığı görülmüştür. Bir inhibitörün elektron verme yeteneği arttıkça, korozyona maruz kalan metalle etkileşimi arttığından korozyon inhibitör özelliği fazladır. Aksine bir inhibitörün elektron verme yeteneği azaldıkça, korozyona maruz kalan metalle etkileşimi azalacağından korozyon inhibitör özelliği azdır. Sonuç olarak,

korozyon inhibitörü olarak kullanılacak bir bileşik ne kadar kolay elektron verme yeteneğine sahipse yani ne kadar lewis bazı özelliği taşıyorsa o inhibitör iyi bir korozyon önleyici inhibitör özelliğine sahiptir.

Çalışmada hesaplama yönteminde açıklandığı gibi farklı yöntem ve temel setlerden yararlanılmıştır. Hangi yöntemin ve temel setin uygun olduğuna 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) türevlerinin azo tautomerlerine ait literatürdeki deneysel % inhibitör etkinliği değerlerinden yararlanılarak karar verilmiştir. 2008 yılında Abdallah M. ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan deneysel çalışmada 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) türevlerinin azo tautomerlerine ait elde edilen deneysel % inhibitör etkinliği ile hesaplamalı yöntemleriyle elde edilen kuantum kimyasal parametreler arasında lineer regrasyon yöntemi kullanılarak R^2 korelasyon değerleri belirlenmiş ve en yüksek R^2 korelasyon değerlerine sahip yöntemin B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde olduğu belirlenmiştir ve bu nedenle, en uyumlu hesaplama yöntemi olduğuna karar verilmiştir. B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde, deneysel % inhibisyon etkinliği ile hesaplanan kuantum kimyasal parametrelerde en yüksek yani en uyumlu R^2 korelasyon değerlerinin E_{HOMO} ($R^2= 0.9603$), E_{LUMO} ($R^2= 0.9713$), elektronegatiflik ($R^2= 0.9898$) ve dipol moment ($R^2= 0.9962$) olduğu belirlenmiştir. Bu dört parametre azo tautomerlerinin korozyon inhibitör etkinliğinin belirlenmesi ve yorumlanmasında en etkin parametrelerdir. Korozyon inhibitörlerinin belirlenmesinde elektron verme kolaylığı önemli olduğu için elektron korelasyonunu hesaba katan DFT/B3LYP yönteminin uygun olması beklenen bir sonuçtur.

6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) türevlerinin hidrazon tautomerlerine ait korozyon inhibitör etkinliği hakkında bilgiye rastlanmamıştır. Hidrazon tautomerlerinin hesaplamalı olarak korozyon inhibitör etkinliklerini belirlemek hesaplamalar için en uyumlu yöntem olan B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde gerçekleştirilmiştir. Buna bağlı olarak, azo ve hidrazon tautomerlerinin korozyon inhibitör etkinliklerinin karşılaştırılması için her iki tautomer için B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Hidrazon tautomerler için azo tautomerlerde olduğu gibi aynı kuantum kimyasal parametreler elde edilmiştir.

Gaz fazında B3LYP/6-31++G(d,p) seviyesinde elde edilen sonuçlar incelendiğinde, hidrazon tautomerlerinin azo tautomerlere göre genellikle HOMO enerji seviyelerinin daha yüksek enerjili yani elektron verme eğilimlerinin daha fazla olduğu, ΔE değerlerinin daha düşük olduğu, mutlak sertliklerinin düşük, mutlak yumuşaklıklarının

yüksek, elektronegatifliklerin biraz düşük ve dipol moment değerlerinin ise düşük olduğu görülmüştür. Tautomerler bilindiği gibi genellikle molekül içi proton transferi sonucu oluşan özel yapı izomerleridir. Bu farklılığın görülmesi doğaldır. Çünkü her iki tautomer yapısı farklı bileşiklerdir ve her birindeki elektronların davranışını farklılık gösterir. Azo tautomerlerinin sertliğinin hidrazon tautomerlerine göre daha büyük olması azo tautomerlerinin elektron verme eğiliminin düşük elektron alma eğiliminin ise yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Başka bir ifade ile azo tautomerlerinin reaktifliği hidrazon tautomerlerine göre daha azdır. Bu sonuç ΔE ve elektronegatiflik değerlerinden de anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) türevlerinin hidrazon tautomerlerinin korozyon inhibitör etkinliklerinin azo tautomerlere göre daha fazla olduğunu göstermektedir.

Korozyon olayı sulu çözeltilerde gerçekleştiği için korozyon inhibitörü olarak kullanılacak organik bileşiklerin sulu fazdaki davranışlarının da değerlendirilmesi ve yorumlanması gerekmektedir. İnhibitörler ile metaller arasındaki etkileşim elektron alışverişi ile gerçekleştiği için inhibitör-metal etkileşimi aynı zamanda elektrokimyasal bir süreçtir. Elektrokimyasal tepkimeler genellikle sulu çözeltilerde gerçekleştiği için inhibitör-metal etkileşimlerinde sulu ortamın etkisi de değerlendirilmelidir. Bu nedenle sıvı fazdaki hesaplamalar sulu fazda gerçekleştirilmiştir. Sulu fazda elde edilen kuantum kimyasal parametrelerin gaz fazına göre fazla değişime uğramadığı görülmüştür. Literatürde de sulu faz için benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Sulu fazda genellikle gaz fazına göre her iki tautomerin HOMO enerji değerlerinin LUMO enerji değerlerine göre daha fazla düştüğü ve her iki tautomerin su fazında elektron verme eğilimlerinin azaldığı, elektron alma eğilimlerinin ise arttığı görülmüştür. Elektron alma eğiliminin su fazında gaz fazına göre artması LUMO enerji değerlerinin de düşmesine neden olmaktadır. Bu durum su molekülleri ile tautomerler arasındaki dipol-dipol etkileşimlerinden ve meydana gelen hidrojen bağından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle su fazında her iki tautomerinde de korozyon inhibitör etkinlikleri gaz fazına göre azalmıştır. Benzer yönelmeler diğer kuantum kimyasal parametrelerde de görülmektedir. Su fazında elektron salıcı $-OH$ ve $-OCH_3$ gruplarını içeren her iki tautomerin HOMO enerji değerlerindeki azalma elektron çekici $-NO_2$ ve $-COOH$ gruplarını içeren tautomerlerden daha fazla olmasının nedeni su moleküllerinin elektron salıcı gruplarla daha güçlü hidrojen hidrojen bağı yapmasından kaynaklanmaktadır. Elektron çekici gruplarla su molekülleri arasındaki hidrojen bağı çok zayıftır. Bu

nedenle su fazında elektron çekici grupları içeren tautomerlerin korozyon inhibitör etkinlikleri gaz fazına göre fazla değişim göstermemiştir. Sulu fazdan daha çok elektron salıcı grup içeren tautomerler etkilenmiş ve elektron verme yetenekleri su molekülleri ile yaptıkları güçlü hidrojen bağı nedeniyle azaldığından korozyon inhibitör etkinlikleri düşmüştür.

Sonuç olarak bu çalışmada, elektron salıcı grup içeren 6,7-Dihidroksi-4-metil-8-(fenilazo) kumarin türevlerinin hidrazon tautomerlerin korozyon inhibitör etkinliklerinin azo tautomerlere göre daha fazla olduğu ve hidrazon tautomerlerinin korozyon inhibitörü olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.



KAYNAKLAR

1. **Bereket, G., Öğretir, C., ve Özşahin, Ç.** (2003). Quantum chemical studies on the inhibition efficiencies of some piperazine derivatives for the corrosion of steel in acidic medium. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 663(1-3), 39-46.
2. **El Ashry, E. S. H., El Nemr, A., Esawy, S. A., ve Ragab, S.** (2006). Corrosion inhibitors-Part II: Quantum chemical studies on the corrosion inhibitions of steel in acidic medium by some triazole, oxadiazole and thiadiazole derivatives. *Electrochimica Acta*, 51(19), 3957-3968.
3. **Li, Y., Zhao, P., Liang, Q., ve Hou, B.** (2005). Berberine as a natural source inhibitor for mild steel in 1 M H₂SO₄. *Applied Surface Science*, 252(5), 1245-1253.
4. **Sastri, V. S.** (1998). Corrosion inhibitors: principles and applications (No. Sirsi i9780471976080). New York: Wiley.
5. **Hasanov, R., Sadıkoğlu, M., ve Bilgiç, S.** (2007). Electrochemical and quantum chemical studies of some Schiff bases on the corrosion of steel in H₂SO₄ solution. *Applied Surface Science*, 253(8), 3913-3921.
6. **Karakus, N., ve Sayin, K.** (2015). The investigation of corrosion inhibition efficiency on some benzaldehyde thiosemicarbazones and their thiole tautomers: Computational study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 48, 95-102.
7. **Obi-Egbedi, N. O., Obot, I. B., ve El-Khaiary, M. I.** (2011). Quantum chemical investigation and statistical analysis of the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular structure of xanthene and its derivatives on mild steel in sulphuric acid. *Journal of Molecular Structure*, 1002(1-3), 86-96.
8. **Tao, Z., Zhang, S., Li, W., ve Hou, B.** (2009). Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by some oxo-triazole derivatives. *Corrosion science*, 51(11), 2588-2595.
9. **Trabanelli, G.** (1987). Chemical industries: corrosion mechanism. *Corrosion Inhibitors*, 28-120.
10. **Alet, E.** (2012). 4-Piperidin Karboksilli asitin Asidik Ortamda Bakırın Korozyon Davranışlarına Etkisinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova
11. **Erbil, M.,** (1984). Korozyon İnhibitörleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması. Segem, Ankara, 67.

12. **Kokalj, A.** (2010). Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance, *Electrochim. Acta*, Vol. 56, 745–755.
13. **Obot, I.B. ve Obi-Egbedi, N.O.** (2010). 2,3-Diphenylbenzoquinoxaline: A new corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid, *Corrosion Science*, Vol. 52, 282-285.
14. **Ebenso, E.E., Alemu, H., Umoren, S.A. ve Obot, I.B.** (2008). Inhibition of Mild Steel Corrosion in Sulphuric Acid Using Alizarin Yellow GG Dye and Synergistic Iodide Additive, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol 3, 1325-1339.
15. **El-Naggar, M.M.** (2007). Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by some sulfa drugs compounds, *Corrosion Science*, Vol. 49, 282-285.
16. **Lebrini, M., Bentiss, F., Vezin, H. ve Lagrenee, M.** (2006). The inhibition of mild steel corrosion in acidic solutions by 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: Structure–activity correlation, *Corrosion Science*, Vol. 48, 1279- 1291.
17. **Mahmoud, S.S.** (2007). Corrosion Inhibition of Iron by Amphoteric Surfactants in Hydrochloric Acid Solutions, *Journal of Materials Science*, Vol. 42, 989–997.
18. **Madkour, L. H., Kaya, S., Kaya, C., ve Guo, L.** (2016). Quantum chemical calculations, molecular dynamics simulation and experimental studies of using some azo dyes as corrosion inhibitors for iron. Part 1: Mono-azo dye derivatives. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68, 461-480.
19. **Keating, G. J.** (1997). In Coumarins: Biology, Applications and Mode of Action; O’Kennedy, R., Thornes, R. D., Eds.
20. **Ibrahim, D. M., ve Abdel-Latif, S. A.** (2013). Complexation, spectroscopic, thermal, magnetic and conductimetric studies on some 8-(aryloxy) coumarins with divalent transition metal ions. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 5, 40-50.
21. **Abdel-Latif, S. A., ve Mohamed, A. A.** (2017). Synthesis, structure, spectroscopic properties and DFT studies on some 7-hydroxy-4-methyl-8-(aryloxy)-2H-1-benzopyran-2-one and their complexes with some divalent transition metal ions. *Journal of Molecular Structure*, 1134, 307-318.
22. **Çamur, M.,** (2005.) Bazı 4-Hidroksifenilasetikasit Türevi Ftalosiyenin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle Aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

23. **Katyál, M., ve Singh, H. B.** (1968). Analytical applications of hydroxy coumarins. St. Stephen's Coll., Delhi.
24. **Moustafa, M. E., Issa, Y. M., El-Hawary, W. F., ve Refaat, M.** (1999). Synthesis and analytical application of the complexes of 4-methylesculetin azo compounds with some transition metal ions. *Spectroscopy Letters*, 32(5), 829-840.
25. **Kondratova, N. A., Solov'eva, N. P., Akchurin, I. O., ve Traven, V. F.** (2010). Structure and solvatochromic properties of the azo coupling products of 2, 3-dihydrofuro [3, 2-c] coumarin-3-one. *Russian Chemical Bulletin*, 59(5), 967-973.
26. **Yazdanbakhsh, M. R., Ghanadzadeh, A., ve Moradi, E.** (2007). Synthesis of some new azo dyes derived from 4-hydroxy coumarin and spectrometric determination of their acidic dissociation constants. *Journal of Molecular Liquids*, 136(1-2), 165-168.
27. **Karelson, M. ve Lobanov, V.S.** (1996.) Quantum-chemical descriptors in QSAR/QSPR studies. *Chemical Reviews*, 96, 1027-1043.
28. **Hehre, W.J., Radom, L., Schleyer, P.v.R. ve Pople, A.J.** (1986). Ab Initio Molecular Orbital Theory, *Wiley-Interscience*, New York.
29. **Abdallah, M., Fouda, A. S., Shama, S. A., ve Afifi, E. A.** (2008). Azo dyes as corrosion inhibitors for dissolution of c-steel in hydrochloric acid solution. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 2(9), 083-091.
30. **Karakuş, N.** (1999) Bazı Enaminlerin Molekül Geometrileri ve E/Z İzomer Dengesi Üzerine Çözücü Etkileri, *Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sivas, 69s.
31. **Frisch A, Nielsen AB., ve HolderAj.** (2000). Gauss ViewUsers Reference, Version 2.0 GaussianInc., USA.
32. **Foresman, J.B. ve Frisch, A.,** (1996). Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods, GaussianInc., Pittsburgh.
33. **Hinchliffe, A.** (1997). Modelling Molecular Structures, John Wiley&Sons, New York.
34. **Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., ve Frisch M.J.** (1996) Solvent Effects. 5. Influence of CavityShape, Truncation of Electrostatics, and Electron Correlation on ab Initio Reaction Field Calculations, *The Journal of Physical Chemistry*. Vol. 100, 16098-16104.

35. **Özdemir, M.** (2007). Benzen sülfanikası Hidrazit'in Konformasyon Analizi, Titreşim ve Kimyasal Kayma Değerlerinin DFT Metodu ile Hesaplanması, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 92s.
36. **Hohenberg, W., ve Kohn, P.** (1964). *Physical Review B.*, 136, 864.
37. **Parr, R. G., ve Yang. W.** (1989)., *Density Functional Theory in Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York.
38. **R.D. Dennington II, T.A. Keith, ve J.M. Millam, GAUSSVIEW 5.0.8,** Wallingford, CT, (2009).
39. **M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox,** Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2010).
40. **Tomasi, J.; Mennucci, B., ve Camm, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. Chemical Reviews,** (2005), 105, 2999–3094.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi: 30.07.1991

Doğum Yeri : Ankara

Uyruğu :T.C.

Medeni Hali :Evli

Lise :Çubuk Anadolu Lisesi Ankara/2005-2009

Lisans :Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Sivas/ 2009-2013

Yüksek Lisans:Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim dalı