

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK BAZI TETRAZOL TÜREVLERİNİN
İNHİBİSYON ETKİNLİKLERİNİN TEORİK YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

Nurettin Mete KALELİ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2022**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK BAZI TETRAZOL TÜREVLERİNİN İNHİBİSYON ETKİNLİKLERİNİN TEORİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Nurettin Mete KALELİ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Pınar ACAR BOZKURT

Bu çalışmada 1-fenil-1*H*-tetrazol, 4-(1*H*-tetrazol-1-il)fenol ve 1-(4-metoksifenil)-1*H*-tetrazol moleküllerinin korozyon inhibisyon etkinlikleri teorik hesaplama yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla, tetrazol türevlerinin nötr haldeki özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için, elektronik yapıları ile ilgili, kimyasal etkileşimlerin analizinde sıklıkla kullanılan molekül orbital analiz yöntemi kullanılmıştır. Kimyasal reaktivite en yüksek dolu moleküler orbitali (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) incelenerek belirlenmiştir. Yöntem olarak yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak, B3LYP/6-311G baz seti seviyesinde, tetrazol bileşiklerinin molekül yapıları ve inhibisyon etkinlikleri arasındaki ilişki incelenmiştir. En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}), en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}), enerji boşluğu (ΔE), dipol moment (μ), elektronegativite (χ) ve sertlik (η) gibi çeşitli kuantum kimyasal parametreler değerlendirilmiştir. Elde edilen teorik veriler ile 1-(4-metoksifenil)-1*H*-tetrazol ve 4-(1*H*-tetrazol-1-il)fenol moleküllerinin daha iyi inhibisyon etkisi gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Ocak 2022, 43 sayfa

Anahtar Kelimeler: korozyon, teorik hesaplama, inhibitör, tetrazol, DFT

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF THE INHIBITION EFFICIENCIES OF SOME TETRAZOLE DERIVETIVES AS CORROSION INHIBITORS WITH THEORIC METHODS

Nurettin Mete KALELİ

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Pınar ACAR BOZKURT

In this study 1-phenyl-1*H*-tetrazole, 4-(1*H*-tetrazole-1-yl)phenol and 1-(4-methoxyphenyl)-1*H*-tetrazole molecules investigated as a corrosion inhibitor via theoretical calculations methods. The chemical reactivity was determined by examining the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). Calculations were performed in order to examine the relationship between molecular structures and inhibition efficiencies of the corresponding compounds at the level of B3LYP/6-311G basis set using density functional theory with Gaussian09w. Quantum chemical parameters such as the highest filled molecular orbital energy (E_{HOMO}), the lowest empty molecular orbital energy (E_{LUMO}), energy vacancy (ΔE), dipole moment (μ), electronegativity (χ) and hardness (η) have been considered. It has been concluded that experimental inhibition efficiencies could be explained by the obtained theoretical data.

January 2022, 43 pages

Keywords: corrosion, theoretical calculation, inhibitor tetrazole, DFT

TEŞEKKÜR

İlk eğitimimi veren annem Fatıma Nuray METE ve ablalarım Ayşe Zeycan KALELİ ve Leyla Nur ÖZALP'e,

Her anımda yanımda olan ve tüm kahrımı çeken danışman hocam Doç. Dr. Pınar ACAR BOZKURT'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı),

Desteklerini esirgemeyen meslektaşım Mesutcan ŞAHİN ve eşi Duygu ÖZEN ŞAHİN'e
Ekibimizin nadide parçası Meral YAŞAR'a

Her zaman yanımda olan, desteklerini esirgemeyen patronum Özlem GÜMRAH'a

Uzakta olsa bile yanımızda hissettiğimiz Dr. Öğr. Üyesi Gizem KALELİ CAN (İzmir Demokrasi Üniversitesi Biyomedikal Mühendisliği Anabilim Dalı) ve kardeşi Çiğse KALELİ'ye

Tüm destekleri için Prof. Dr. Orhan ATAKOL (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) ve Prof. Dr. Kaan Cebesoy EMREGÜL'e (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)

Yaşamıma dahil olan kız arkadaşım Mine ATA'ya

Sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ankara, Ocak 2022

Nurettin Mete KALELİ

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI

ETİK.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR	iv
KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1 Korozyon Nedir?	2
2.2 Korozyon Çeşitleri	3
2.3 Korozyonun Engellenmesi.....	4
2.4 Korozyon İnhibitörleri	5
2.5 Teorik Kimya.....	7
2.5.1 Hartee-Fock yaklaşımı.....	8
2.5.2 Baz setler	9
2.5.3 Yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory-DFT)	9
2.6 Hesaplamalı Kimya Temeli	9
2.7 Literatür Araştırması	11
2.8 Korozyon Çalışmalarında İncelenen Tanımlayıcılar.....	14
2.8.1 HOMO - LUMO	15
2.8.2 İyonlaşma Enerjisi – Elektron İlgisi.....	15
2.8.3 Elektronegatiflik.....	16
2.8.4 Sertlik - Yumuşaklık	16

2.8.5 Elektrofillik.....	16
2.8.6 Fukui fonksiyonu.....	16
3. MATERYALLER VEYÖNTEM.....	19
3.1 Çalışılan Tetrazoller.....	19
3.2 Hesaplama Yöntemleri	19
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	21
4.1 Optimizasyon Sonuçları.....	21
4.2 Teorik Veriler	23
5. SONUÇLAR	38
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ.....	42

KISALTMALAR DİZİNİ

HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbital
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
I	İyonizasyon Potansiyeli
A	Elektron İlgisi
χ	Elektronegatiflik
η	Sertlik
σ	Yumuşaklık
E_{HOMO}	HOMO orbitallerinin enerji seviyeleri
E_{LUMO}	LUMO orbitallerinin enerji seviyeleri
$\Delta E_{\text{Backdonation}}$	Geri bağlanma enerjisi
ΔN	Elektron transfer farksiyonu
ΔE	LUMO – HOMO enerji farkı
ω	Elektrofillik indisi
f_k^-	Elektrofillik
f_k^+	Nükleofillik
FT	1-fenil-1 <i>H</i> -tetrazol
4FT	4-(1 <i>H</i> -tetrazol-1-il)fenol
MT	1-(4-metoksifenil)-1 <i>H</i> -tetrazol

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 a) 2-(1H-Tetrazole-5-yl)-3-(4- hydroxyphenyl acrylonitrile) (1), b) 2-(1H-Tetrazole-5-yl)-3-(4-nitrophenylacrylonitrile) (2), c) 2-(1H-Tetrazole-5-yl)-3-phenylacrylonitrile (3).....	12
Şekil 2.2 1- Phenyl-1H-tetrazole-5-thiol (PTZ)	12
Şekil 2.3 a) 5-phenyl-1H-tetrazole (Ph-T), b) 5-p-tolyl-1H-tetrazole (Me-Ph-T), c) 5-(4-methoxyphenyl)-1H-tetrazole (MeO-Ph-T), d) 5-(4-chlorophenyl)-1H-tetrazole (Cl-Ph-T)	13
Şekil 2.4 a) Phenyl disulfide (PDF), b) 2,2'-dithiodipyridine (DDP), c) 5,5-dithiobis(1-phenyl-1H-tetrazole) (DPT)	14
Şekil 3.1 Çalışılan Moleküller.....	19
Şekil 4.1 Moleküllerin Nötral Halde Optimizasyon Sonuçları	21
Şekil 4.2 Moleküllerin Protonlu Hallerinin Optimizasyon Sonuçları.....	22
Şekil 4.3 İncelenen moleküllerin nötral halde moleküler elektrostatik potansiyel haritaları	24
Şekil 4.4 İncelenen moleküllerin protonlu halde moleküler elektrostatik potansiyel haritaları	26
Şekil 4.5 Protonsuz halde FT molekülünün A) HOMO ve B) LUMO yüzey alanları....	30
Şekil 4.6 Protonsuz halde 4FT molekülünün A) HOMO ve B) LUMO yüzey alanları..	31
Şekil 4.7 Protonsuz halde MT molekülünün A) HOMO ve B) LUMO yüzey alanları ..	32
Şekil 4.8 Protonlu halde FT molekülünün A) HOMO ve B) LUMO yüzey alanları.....	33
Şekil 4.9 Protonlu halde 4FT molekülünün A) HOMO ve B) LUMO yüzey alanları....	34
Şekil 4.10 Protonlu halde MT molekülünün A) HOMO ve B) LUMO yüzey alanları ..	35

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Nötral Hal Teorik Korozyon Verileri Sonuçları	23
Çizelge 4.2 Protonlu Hal Teorik Korozyon Verileri Sonuçları.....	27
Çizelge 4.3 Nötral hal Mulliken atomik yük sonuçları	28
Çizelge 4.4 Protonlu hal Mulliken atomik yük sonuçları	29
Çizelge 4.5 FT molekülü protonsuz hal Fukui sonuçları	36
Çizelge 4.6 4FT molekülü protonsuz hal Fukui sonuçları	36
Çizelge 4.7 MT molekülü protonsuz hal Fukui sonuçları.....	37

1. GİRİŞ

Malzemeler çevreye göre değişen koşullarda fiziksel bir aşınmaya maruz kalarak aşınır veya bozulurlar. Korozyon olayı en genel anlamı ile metal ve metal alaşımlarının bulundukları çevre ile etkileşim haline geçerek elektrokimyasal veya diğer kimyasal etkilerle yapısının bozulması şeklinde tanımlanmaktadır. Bir diğer tanımlama ise, metal ve alaşımları doğadaki kararsız formlarından dolayı ilk halleri olan kararlı hale geçme isteğindedirler. Bu isteğin gerçekleştiği elektrokimyasal ve kimyasal tepkimelerin sürecine korozyon adı verilmektedir (Wen 2015).

Korozyon sonucu metal ve alaşımları geri dönüştürülemez hale gelerek ülkelerin ekonomisine ciddi hasarlar vermektedir. Bunun yanı sıra insan ve canlı sağlığına tehdit oluşturmaktadır. Ayrıca çalışma sahalarında ve dışında güvenliğin azalmasına neden olarak geri dönülemez kayıplara neden olmaktadır.

Korozyon günümüzün ve geleceğin en önemli sorunları arasında yer almaktadır. Metal ve metal alaşımları endüstrinin her bölümünde kullanılmaktadır. Bu malzemeler gerekli önlemler alınmadığı takdirde atmosferik ortamda, suda ve kimyasallarla tepkimelere girerek korozyona uğramaktadır (Peng 2015). İş makineleri, gemiler, yeraltı boru hatları, demir yolları, iskeleler, tanklar gibi yapılar korozyona maruz kalarak ekonomi ve çevreye oldukça büyük zarar vermektedirler. Bunun yanı sıra malzemelerin korozyona uğraması nedeniyle kullanılamaz hale gelmesi, yeni malzemelerin üretiminde kullanılacak enerji, zaman ve sermayenin de kaybına neden olmaktadır.

Endüstride kullanılan metal malzemelerin korozyona karşı dayanıklılığını arttırmak için çeşitli yöntemlere başvurulmaktadır. Bu yöntemler içinde anodik veya katodik koruma, organik-inorganik kaplamalar, ortama uygun metalin seçilmesi ve inhibitör kullanımı yer almaktadır.

Korozyon dünya genelinde ekonomik ve sağlık açısından direkt veya dolaylı olarak büyük kayıplara yol açmaktadır (Schweitzer 2010). Bu nedenle korozyonu önleme ve yavaşlatma teknikleri geliştirilmesi endüstriyel ve bilimsel çalışmalarda büyük bir önem taşımaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Korozyon Nedir?

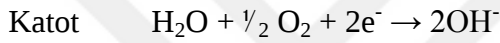
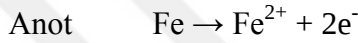
Korozyon, metallerin içinde bulundukları ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlara girerek metalik özelliklerini kaybetmeleri olayıdır. Metallerin büyük bir kısmı su ve atmosfer etkisine dayanıklı olmayıp normal koşullar altında bile korozyona uğrayabilir. Bütün metaller doğada mineral olarak bulundukları hale dönüşme eğilimindedir. Doğada bulunan mineraller, söz konusu metalin en düşük enerji taşıyan bileşiği yani en kararlı halidir. Bu mineraller özel metalürjik yöntemlerle ve enerji harcanarak metal haline getirilir. Ancak metallerin çoğu element halinde termodinamik olarak kararlı değildir. Uygun bir ortamın bulunması halinde üzerinde taşımış oldukları kimyasal enerjiyi geri vererek yeniden minimum enerji taşıyan haline dönüşmek isterler. Bu nedenle korozyon olayları enerji açığa çıkararak kendiliğinden yürür.

Endüstriyel alanda kullanılan metaller işlenmelidir. İşlenmiş metaller doğada bulundukları hallerinden uzaklaşırlar ve kararsız hallerine dönüşürler. İşlenmiş metaller kararsız halleriyle çevrenin etkisiyle veya kendiliğinden kolaylıkla doğadaki formlarına dönme eğilimindedirler. Bu olaylar sonucunda korozyon denilen kavram metallerde ortaya çıkar.

Korozyon olayı yaşamımızın hemen hemen her alanında karşımıza çıkmaktadır. Devletler için korozyonun ekonomik maliyetleri oldukça pahalıdır. Korozyon olayı malzemelere doğal afetlerden daha fazla hasar vermektedir. Her yıl altyapılar, su yolları, limanlar, demiryolları, karayolları, inşaat alanları, madenler, otomobiller, gemiler, uçaklar, petrol arıtım tesisleri, petrokimya endüstrisi, gıda, elektronik, savunma sanayi, ev aletleri, petrol, su, doğalgaz iletim boru hatları, köprüler gibi pek çok sektör ve çalışma alanı korozyona bağlı hasarlar almaktadır. Bu devasa endüstri korozyondan meydana gelen kayıplar nedeniyle milyarlarca dolar zarara uğramaktadır. Ekonomik faktörlerin yanında bir diğer önemli faktörde güvenlik faktörüdür. İşletim sistemleri ekipmanlarının güvenliği, basınçlı kaplar, kazanlar, reaktörler, zehirli malzemeler için yapılan kaplar, nükleer santraller için ekipmanlar ve nükleer santrallerin atıklarının bertarafındaki ekipmanların korozyona uğraması çok büyük bir güvenlik zafiyetine neden olmaktadır.

Korozyon olayı mühendislik alanının vazgeçilmez bir parçasıdır. Gemiler, otomobiller ve uçaklar tasarlanırken korozyon önleme mekanizmalarına başvurulmaktadır. Korozyonu önlemek veya korozyona karşı önlem almak sivil ve askeri uçakların düşmesini, denizcilikte gemilerin batmasını ve gemilerin ömrünün kısılmasını, petrol doğalgaz boru hatlarının ve tankların patlamasını, köprüler, güverteler, sondaj platformlarının arızalanmasını ve yıkılmasını azaltacaktır (Paul 2016). İnsan vücudu için implant tasarımlarının yapılmasına imkan sağlayacaktır. Ayrıca hava, su ve toprak kirliliğinin azalmasına katkı sağlayacaktır.

Korozyonun elektrokimyasal mekanizması için verilebilecek en basit örnek demirin oksitlenme reaksiyonudur.



Demirin oksitlenme reaksiyonu yukarıdaki tepkimelerle gerçekleşir.

2.2 Korozyon Çeşitleri

Korozyon çok farklı şekillerde ortaya çıkabilir. Korozyona uğrayan materyalin kütlesini tek boyutlu olarak düşünmek mümkün değildir, metallerde gerçekleşen korozyon sadece metalin hava ile temas ettiği yerde değil birden fazla noktada görülen hasar sonucu bu noktalarda korozyon meydana gelebilir. Metal sadece hava ile değil elektrokimyasal veya kimyasal olarakta bozunur.

Sastri (1998) korozyon çeşitlerini; genel korozyon, galvanik korozyon, çatlak korozyonu, çukur korozyonu, tanecikler arası korozyon, seçici korozyon, erozyonlu korozyon, boşluk korozyonu, stres korozyonu, korozyon aşındırması ve sürtünme korozyonu olarak sıralamıştır.

2.3 Korozyonun Engellenmesi

Korozyon, kararlı hale dönmek isteyen metallerde gerçekleşir. Enerjisi yükselen madde daima kararlı hale dönme eğilimi gösterir, kimyasal müdahale etmeden bu dönme eğilimini engellemek mümkün değildir. Metalin kararlı hale dönme eğilimi tamamen engellenemez ancak çeşitli uygulamalarla korozyon hasarı en aza indirgenebilir (Clayton 1995).

Korozyonu önlemek için uygulanan çeşitli işlemler;

- √ Metal ve element seçimi
- √ Alaşım katılması
- √ Isıl işlem görmesi
- √ Kaplama yapılması
- √ Uygun tasarım
- √ Ortam şartlarının iyileştirilmesi
- √ Anodik koruma
- √ Katodik koruma
- √ İnhibitör kullanımı

Korozyonun kontrol edilebilmesiyle metallerin fonksiyonlarının yitirilmesinin önüne geçilebilmektedir. Korozyon kontrolünü temelde çevre koşullarına uygun malzeme seçimi, malzemenin uygun çevre koşullarında kullanımı ve eğer bu ikisi mümkün değilse de malzemenin yüzey özelliklerinin değişimi veya malzeme ile korozyona neden olan çevre arasında koruyucu bariyer konulması şeklinde ifade edebiliriz. Metallerin yüzey özelliklerinin değişimi alaşımlanmasıyla sağlanabilmektedir. Bunun haricinde metal ile çevre arasına organik veya inorganik kaplama yapılması suretiyle korozyon kontrol edilebilmektedir. Korozyon inhibitörlerinin çalışma yapısı temelde korozif ortam ile metal yüzeyi ile arasındaki anodik veya katodik reaksiyonlarının hızını düşürme veya tamamen engellenmesi şeklindedir.

2.4 Korozyon İnhibitörleri

Korozyon inhibitörü, genellikle düşük konsantrasyonlarda korozif ortama eklendiğinde, ortamın bileşenleri ile önemli bir reaksiyon vermeden korozyonu etkili bir şekilde önleyen veya azaltan kimyasal bir madde veya maddeler kombinasyonu olarak adlandırılmaktadır. Korozyon inhibitörlerinin kullanımı metalleri korozyona karşı korumada en pratik yöntemlerden biridir. Metallerin bulunduğu ortamın şartlarına uygun olarak inhibitör seçimi yapmak mümkündür. Korozyon inhibitörleri kısa süreli bir çözümdür. Belirli bir zaman aralığında uygulanan bu yöntem metali kaplama ile gerçekleştirilir ve metali değiştirmeye gerek kalmadan korozyon önlenabilir.

Temelde işlevi eklendiği ortamdaki anodik ve katodik reaksiyonların hızına etki ederek korozyon hızını kontrol etme şeklindedir. Korozyon inhibitörleri inhibisyon mekanizmalarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler.

- Anodik veya katodik polarizasyon davranışını artıranlar (Tafel eğimleri).
- İyonların metal yüzeyine olan hareketini veya difüzyonunu azaltanlar.
- Metalik yüzeyin elektriksel direncini artıranlar.

İnhibitörler organik veya inorganik bileşikler olabilir ve genellikle sulu ortamlarda çözülebilmektedir. En etkili inorganik inhibitörlerden bazıları kromatlar, nitritler, silikatlar, karbonatlar, fosfatlar ve arsenatlardır. Organik inhibitörler arasında aminler, heterosiklik azot bileşikleri, tioeterler, tioalkoller, tioamidler, tiyoüre ve hidrazin gibi kükürt bileşikleri bulunmaktadır. Kromatlar ve çinko tuzları toksisiteleri nedeniyle giderek daha az kullanılmaktadır ve günümüzde büyük ölçüde yerlerini organik inhibitörlere bırakmışlardır.

Organik inhibitörler metal yüzeyinde adsorbe edilir ve N, S, O ve P atomlarında serbest elektronlu organik inhibitörlerin CN, CS, CO ve CP gibi polar grupların varlığı metalik yüzeylerde adsorpsiyonunu artırmaktadır. Adsorpsiyon mekanizması fiziksel veya kimyasal olabilmektedir. İnhibitörlerin atomları ile metalik atomlar arasında zayıf Coulomb kuvvetleri oluştuğunda, adsorpsiyon fizikseldir. İnhibitörlerin atomları ile metalik atomlar arasında güçlü kimyasal bağlar oluşursa, kimyasal adsorpsiyon meydana gelmektedir. Metallerin korozyon potansiyeli üzerinde neredeyse hiçbir etkileri bulunmamaktadır

Çoklu bağlar, tercihen üçlü bağlar içeren organik bileşikler etkili inhibitörler olarak bilinmektedir. Etkili inhibitörlerin seçimi, etki mekanizmalarına ve elektron verme yeteneklerine dayanmaktadır. İnhibitörün inhibe etme kabiliyeti sülfür, oksijen, fosfor ve azot atomları içeren heterosiklik halkalar gibi p orbitalleri olan adsorpsiyon aktif bölgelerinin moleküler yapısı ile desteklenmektedir.

Organik korozyon inhibitörleri toksik olmayan yapısı sayesinde endüstriyel ve bilimsel çalışmalarda çevreye zararsız korozyon önleme olanakları sağlamaktadır. Toksik etkili korozyon inhibitörlerinin çevreye ve yaşam alanlarına olan kötü etkisi sebebiyle araştırmacılar organik korozyon inhibitörlerinin etkileri hakkında çalışmalar yapmaya başlamışlardır (Ehsan 2018).

İnhibitörlerin sınıflandırması, korozyon işleminde yer alan elektrokimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkilerine dayanarak üç sınıfta yapılmaktadır.

Katodik inhibitörler: elektrokimyasal korozyon hücresinin indirgeme reaksiyon hızını yavaşlatarak korozyonu azaltmaktadır. Katodik inhibitörler katodik reaksiyon hızını yavaşlattıklarında etkilidir. Katodik zehirler olarak adlandırılan arsenik, bizmut ve antimon, hidrojen indirgeme reaksiyon hızını azaltır ve böylece toplam korozyon hızını düşürmektedir. Diğer katodik inhibitörler indirgenebilir türleri ortamdan uzaklaştırmaktadır. Oksijenin korozif ortamdan uzaklaştırılması korozyon oranını önemli ölçüde azaltmaktadır.

Anodik İnhibitörler: kromatlar, fosfatlar, tungstatlar ve yüksek oksijen içeriğine sahip geçiş elementlerinin diğer iyonları gibi anodik inhibitörler, bir metal iyonu ile az çözünür bir bileşik oluşturarak anotta meydana gelen korozyon reaksiyonunu bastırmaktadır. Metal bir yüzeye adsorbe edilerek koruyucu bir film veya bariyer oluşturmakta ve böylece korozyon oranını azaltmaktadırlar. Anodik inhibitörler, anot boyunca ince bir koruyucu film oluşturur ve metalin potansiyelini artırarak korozyon reaksiyonunu yavaşlatır.

Karma İnhibitörler: bazı maddeler, korozyon sürecine dahil olan anodik ve katodik reaksiyonların oranını aynı anda azaltarak korozyonu inhibe eder ve bu nedenle karışık inhibitörler olarak adlandırılmaktadır. Tipik olarak, hem anodik hem de katodik bölgeleri dolaylı olarak bloke eden yüzeyde çökelti oluşumuna neden olan film

oluşturucu bileşiklerdir. Anodik inhibitörler, özellikle konsantrasyonları çok daha azsa, çoğunlukla tehlikeli inhibitörlerdir. Ancak katodik inhibitörler genellikle güvenlidir. Karışık inhibitörler saf anodik inhibitörlerden daha az tehlikelidir ve bazı durumlarda korozyon yoğunluğunu artırmamaktadır. Bu kategorinin en yaygın inhibitörleri silikatlar ve fosfatlardır.

Bir inhibitöre tek bir genel etki mekanizması atamak çok zordur çünkü mekanizma deneysel koşullar ile değişebilmektedir (Oguzie 2011). Bu nedenle, bir inhibitörün etkisi, konsantrasyonuna, ortamın pH'ına, asit anyonunun doğasına, çözeltideki diğer türlerin varlığına, ikincil inhibitörleri oluşturmak için reaksiyonun derecesine ve metalin doğasına bağlıdır. Aynı fonksiyonel gruba sahip inhibitörlerin etki mekanizması ayrıca moleküler yapının etkisi ve elektron yoğunluğu gibi faktörlerle farklılık gösterebilmektedir. İnhibisyon genellikle aşağıdaki mekanizmaların bir veya daha fazlasından kaynaklanmaktadır .

2.5 Teorik Kimya

İnhibisyon veriminin ve performansının belirlenmesi araştırmacılar tarafından yapılan deneysel çalışmalarla sağlanmaktadır. Söz konusu deneysel faaliyetler uzun süreçlerin beraberinde yüksek maliyetler gerektirmekte ve değişebilen ortam koşullarından dolayı istenen sonuçları sağlamakta yetersiz kalabilmekte veya güvensiz sonuçlar verebilmektedir. Bilgisayar ve yazılım sistemlerinin çok hızlı gelişmesiyle birlikte birçok alanda olduğu gibi korozyon inhibisyon etkinliğinin ölçülmesinde kullanılan paket kuantum kimya programları geliştirilmiştir. Deneysel çalışmaların öncesinde teorik anlamda fikir verme ve kullanışlılığı sayesinde akademik çalışmalarda giderek artan bir şekilde tercih edilip zaman ve maliyet kazancı sağlamıştır (Obot 2013).

Deneysel çalışmaların öncesinde teorik anlamda fikir verme amaçlı olarak moleküler yapıları ve enerjileri hesaplama amacıyla bir çok yaklaşım ve modeller geliştirilmiş olup kuantum mekaniksel yöntem bunlardan biridir. Kuantum mekaniksel yöntemler kendi arasında yarı-deneysel kuantum mekaniksel yöntemler ve Ab-initio kuantum mekaniksel yöntemler olarak iki kategori altında değerlendirilebilirler.

Kuantum mekaniksel yöntemlerin temeli Schrödinger denkleminde dayanmaktadır. Temelde araç dalga fonksiyonu olan denklem bizlere kuantum sisteminde moleküler yapı, enerji ve bağlanma hakkında bilgi verir. Schrödinger denklemi tek elektronlu sistemler haricinde çözülememektedir dolayısıyla farklı yaklaşımlar gerektirebilir.

Ab-initio kuantum mekaniksel yöntem Ab-initio kuantum mekaniksel yöntemleri molekül yapısı ve buna bağlı tüm özelliklerin hesaplanmasında kullanılır. Moleküllerin kararlılıkları, farklı yapılar arasındaki geçiş halleri veya bir tepkimenin mekanizmasının yapısına ulaşılabilir. Deneysel parametreler içermemeleri ve teorik ilkeler üzerine kurulu olması sayesinde deneysel çalışmalar öncesi teoriksel olarak fikir edinmede en doğru ve tutarlı sonuçları verdiği için kullanışlı olup yaygın olarak kullanılır (Young 2002). Fakat uzun hesaplama süresi ve karmaşık yapısı ise dezavantajıdır. Bu yöntemlerin temel dayanağı Schrödinger denkleminin çözüm aşamalarında fakat bunu tek elektronlu sistemde çözmek mümkün olmaktadır. Çok elektronlu sistemde ise çözüm içinden çıkılamayacak derecede karmaşık olduğundan HartreeFock yöntemi (Hartree-Fock-Self Consistent Field, HF-SCF) ve Fonksiyonel Yoğunluk Teorisi (Density Functional Theory, DFT) gibi farklı matematiksel fonksiyonlardan yararlanır.

2.5.1 Hartree-Fock yaklaşımı

En yaygın olarak kullanılan Ab-initio kuantum mekaniksel yöntemi olan temel Hartree-Fock (HF) yaklaşımında en önemli avantaj çok elektronlu Schrödinger denklemini çok daha basit tek elektronlu denklemlere dönüştürmesidir. Merkezi alan yaklaşımında, elektronların potansiyellerinin sadece çekirdekten uzaklıklarına göre değiştiği varsayılır. Bu yaklaşımdan dolayı HF’de hesaplanan değerler, gerçek değerlerden her zaman daha fazla çıkar. Sistem içindeki tüm elektronlar, yaklaşık yörüngelerin bir setiyle tanımlandıktan sonra bir elektron seçilir ve potansiyel diğer elektronların dağılımının sabit olarak alınır ve hesaplanır. Schrödinger denklemi bu potansiyel için çözülür böylelikle bu onun için yeni bir yörünge vermiş olur. Bu işlem sistemdeki diğer tüm elektronlar için tekrarlanır. Sabitlenmiş yörüngeler içindeki elektronların hareketi potansiyel kaynağı olarak kullanılır. Başlangıç setinden yeni yörüngeler bir döngünün sonunda oluşur. İşlemler yörüngeler içinde değişim olmadığı veya çok küçük olduğu duruma kadar tekrar edilir.

2.5.2 Baz setler

Kuantum mekaniksel yöntemlerde belirlenen bir baz, modelin kısmi diferansiyel denklemlerini dönüştürmek için HF’de ya da DFT’de elektronik dalga fonksiyonunu temsil etmek için kullanılan bir dizi fonksiyon (temel fonksiyonlar olarak adlandırılır) kümesidir (Jensen 2013).

2.5.3 Yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory-DFT)

Yoğunluk fonksiyon teorisi çok elektronlu sistemlerde temel özellikleri hakkında fikir edinmek amacıyla ortaya çıkarılmış olan faydalı bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Temelleri 1960’larda ortaya çıkarılan Hohenberg-Kohn teoremi ve onun devamı olan Kohn-Sham teoremi üzerine dayanmaktadır (Hohenberg 1964).

Yoğunluk fonksiyonel teorisi, sadece kitle malzemelerde değil, proteinler ve karbon nano tüpler gibi daha karmaşık malzemelere de uygulanabilmektedir. Bir dış potansiyelden elektron yoğunluğunu değerlendiren bir yöntem tanımlamak istendiğinde, sistemdeki Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Tek elektronlu sistemde Schrödinger denkleminin çözümü basit ve kullanışlı olsa da çok elektronlu sistemlerin serbestlik derecesi büyük olduğundan bu denklemin çözümü oldukça karmaşık olacaktır. DFT, Schrödinger denkleminin çözümü dışında, temel özellikler hakkında fikir edinebilmek için de oldukça iyi ve kullanışlı bir teoriksel yöntemidir.

2.6 Hesaplamalı Kimya Temeli

Hesaplama programları kullanılarak maddelerin sahip olduğu çeşitli özelliklerin matematiksel ve kuantum denklemleri ile öngörülmesi işlemine hesaplamalı kimya denir. Elde edilen bu sonuçların değerlendirilmesi işlemine ise teorik kimya adı verilir. Denklemlerde, değişkenler yerine konulması gereken veriler için molekülün uzayda bulunduğu 3 boyutlu yapı, ortam şartları (çözücü, sıcaklık, basınç v.b.) ve istenilen sonuca bağlı olarak gerekli kuantum yaklaşım çeşidi seçilmesi gerekmektedir.

Bilgisayar ve program kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda; molekülün uzayda bulunduğu en kararlı dizilimi, HOMO-LUMO enerjileri, spektrum değerleri, orbital

şekilleri, bağ uzunlukları ve açıları, titreşimler, dipol moment, atomik yükler gibi maddeye ait çeşitli nicelik hesaplanabilir. Görsel programlar sayesinde molekülün uzaydaki dizilimi kuantum denklemlerine uygulanıp kimyasal parametreler elde edilmesi için sayısal veri olarak sisteme girilmesi gerekmektedir. Molekül yapısı çizildikten sonra hata aralığı geniş en basit hesaplama yöntemi olan “Moleküler Modelleme” adı verilen hesaplama yöntemi uygulanır. İstenilen sonuca göre, ab-initio, yarı deneysel ve moleküler mekanik olarak üç ana yöntemle göre hesaplanır.

Ab-initio, kuantum fiziğinden faydalanır ve ışığın hızı ($c = 2,998 \times 10^8$ m/s) ya da Planck sabiti ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s) gibi kesin matematiksel ifadelerle hesaplama yapar (Gece 2010).

Yarı deneysel yöntem, ab-initio gibi matematiksel veriler kullanır ancak bu verilerin yanında var olan deneysel parametrelerin ve yaklaşımların kullanımı hesaplama içerisine katar. Doğruluğu ab-initio kadar olmasa da hesaplama süresinin kısa olması bu yöntemin büyük moleküller için uygunluğu uygulamacılar tarafından gösterilmiştir.

Moleküler mekanik yöntemi ise, klasik fizik formülleri ve deneysel parametrelerden faydalanır. Hesaplama ayrıntı olmaması süreyi çok kısaltır ancak sonuçlarda doğruluk payı düşüktür. DNA, polimerler, enzimler, proteinler gibi makromoleküller için kullanımı uygundur.

Hesaplama yöntemleri, orbitalin uzayda bulunduğu şekli tanımlatan basis set adı verilen parametre kullanılarak denklemlerde bulunan dalga fonksiyonu değişkenini tanımlatır. Moleküler orbitaller ve tüm dalga fonksiyonları linear kombinasyon ve açılal fonksiyon kullanılarak oluşturulur.

Korozyon inhibitörleri ile ilgili hesaplamalarda çok sık kullanılan parametreler; molekül orbital enerjileri, atomik yükler, moleküler polarlanabilirlik ve enerji başlıkları altında toplanabilir (Karelson 1996). Korozyon inhibitörlerinde molekülün aktifliği, yapısı, yükleri gibi parametreleri hesaplamak gerekmektedir. Kullanılması düşünülen molekülün bulunduğu ortamın çözücüsü molekülün yapısını değiştirdiği için düşünülmesi gereken ilk parametre ortam şartlarıdır. Uygulanacak metalin cinsi ve düzlemsel yapısı molekül davranışını etkileyen diğer bir faktördür. Bu durumların düşünülmesi sonucu elde edilen

matematiksel veriler korozyon aktifliği için gerekli tanımlayıcı formülleri sayesinde inhibitörün durumu teorik olarak öğrenilebilir.

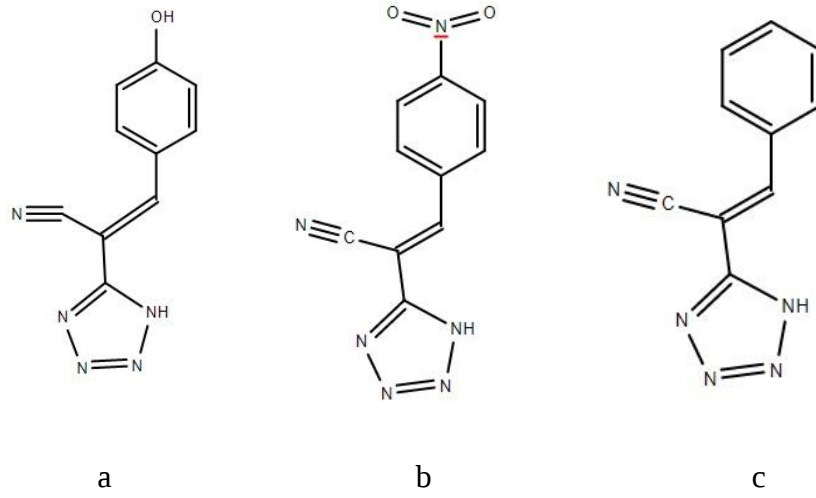
İnhibitörün aktifliği için gerekli tanımlayıcılar; inhibitörün sınır molekül orbitalleri (MO), HOMO (highest occupied molecular orbital), LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), sertlik (hardness), yumuşaklık (softness), iyonlaşma potansiyeli (ionization potential), elektron ilgisi (electron affinity), elektronegatiflik gibi molekülün davranışını açıklayan parametrelerdir (Obot, 2014).

İnhibitörlerin büyüklükleri ve istenilen tanımlayıcılar göz önüne alındığında moleküler modellemede yarı deneysel yöntem, yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) ve B3LYP/6-31G, B3LYP/6-311G ve B3LYP/6-311G (d,p) basis setleri tercih edilmiştir. Tez çalışmasında kullanılmış olan Gaussian 09W programı birden fazla moleküler modelleme ve basis seti bir arada bulunduran kapsamlı bir programdır. Bu programa veri girişı için gerekli görsel program GaussView 5.0 yardımcı program olarak kullanılmıştır.

2.7 Literatür Araştırması

2000’li yılların ortalarından itibaren çalışılmaya başlanan tetrazoller günümüzde hala korozyon inhibitörü olarak çalışılmaya devam etmektedir. Bir korozyon inhibitörü için gerekli görülen pi bağları ve heteroatom varlığını sağlayan tetrazollerin metal yüzeylerine tutunarak korozyonu geciktirebilecek kapasitede oldukları düşünülmektedir. Heteroatom olarak azot içermesi ve heterohalkalı yapılarda olmaları dolayısıyla tetrazollerin özellikle asidik ortamda korozyona karşı üstün bir başarı sağlanacağı savunulmuştur (Bentiss 2000). Özellikle teorik alanda yapılan çalışmalar sonucu elde edilen en yüksek dolu orbital ve en düşük boş orbital, yumuşaklık, sertlik, HOMO-LUMO farkı vb. tanımlayıcılar ile seçilen molekülün korozyon inhibitörü olarak özelliği incelenmiştir.

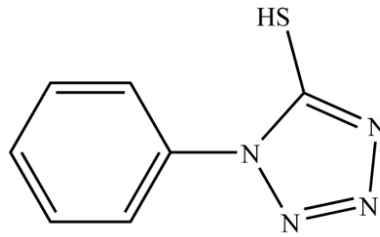
Elusta vd. (2019) yayınlanan çalışmasında Şekil 2.1’deki moleküllerin teorik çalışmayla asitli ortamda çelik üzerinde korozyon inhibitörü olarak etkilerini belirlemişlerdir.



Şekil 2.1 a) 2-(1H-Tetrazole-5-yl)-3-(4- hydroxyphenyl acrylonitrile) (1), b) 2-(1H-Tetrazole-5-yl)-3-(4-nitrophenylacrylonitrile) (2), c) 2-(1H-Tetrazole-5-yl)-3-phenylacrylonitrile (3)

Hem nötral hem sulu faz ortamında yapılan çalışmada üç molekülün teorik hesaplamaları sonucu elde edilen tanımlayıcı veriler ile 1 molekülünün en güçlü inhibitör olduğu tespit edilmiştir. 1>2>3 inhibisyon sırası belirlenmiştir.

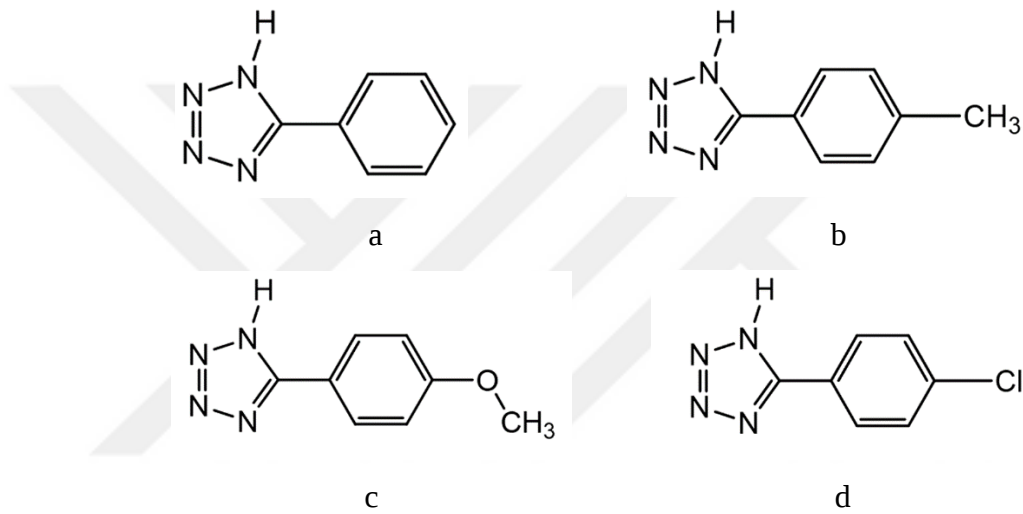
Liu vd. (2020) çalışmasında Şekil 2.2’de gösterilen molekülün 1M hidroklorik asit ortamında Q235 çeliği üzerinde korozyon etkisini hem deneysel hem de teorik olarak incelemiştir.



Şekil 2.2 1- Phenyl-1H-tetrazole-5-thiol (PTZ)

Yaptıkları teorik çalışma sonucu, PTZ molekülünün paralel pozisyonda geniş bir alanda metal yüzeyini kapladığını gözlemlemişlerdir. Bu sayede molekülün düzlemsel olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

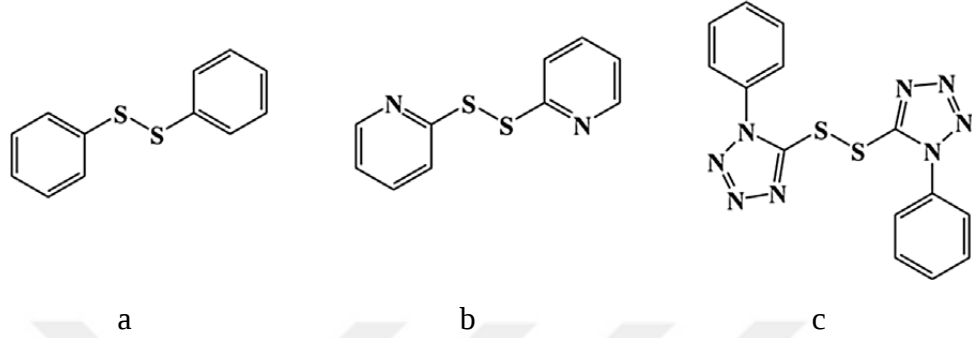
El Hassani vd. (2020) yaptıkları çalışmada Şekil 2.3’de gösterilen moleküllerinin inhibisyon etkisini teorik olarak hesaplamışlardır. Kullandıkları DFT B3LYP/6-31G (d,p) yöntemi ile korozyon tanımlayıcılarının sonuçlarını elde edip ilgili molekülü korozyon inhibitörü olarak incelemişlerdir.



Şekil 2.3 a) 5-phenyl-1H-tetrazole (Ph-T), b) 5-p-tolyl-1H-tetrazole (Me-Ph-T), c) 5-(4-methoxyphenyl)-1H-tetrazole (MeO-Ph-T), d) 5-(4-chlorophenyl)-1H-tetrazole (Cl-Ph-T)

Teorik hesaplama sonucu elde ettikleri HOMO ve LUMO enerji sonuçları ile iyonlaşma enerjisi, sertlik-yumuşaklık, elektron ilgisi, elektronegatiflik vb. tanımlayıcıları hesaplayarak moleküller arasında en iyi inhibitör özelliğine sahip olanın Cl-Ph-T molekülü olduğuna karar vermişlerdir. Tanımlayıcılar dışında kullanılan teorik yöntem ile belirlenen molekül yapıları, bağ uzunluğu ve bağ açıları moleküllerin düzlemsel özellik gösterdiğini kanıtlamıştır. Bu sayede moleküllerin metal yüzeyinde daha geniş bir alan kapladıkları tahmin edilmiştir.

Tan vd. (2019) yayınladıkları çalışmada Şekil 2.4'te gösterilen üç farklı gruba ait moleküllerin 0,5 M sülfürik asit ortamında bakır yüzeyinde korozyon inhibitörü davranışlarını deneysel ve teorik olarak incelemişlerdir.



Şekil 2.4 a) Phenyl disulfide (PDF), b) 2,2'-dithiodipyridine (DDP), c) 5,5-dithiobis(1-phenyl-1H-tetrazole) (DPT)

Yaptıkları inceleme sonucunda hem deneysel hem teorik olarak en iyi sonucu DPT molekülünün verdiğini bulmuşlardır. İnhibisyon sırası DPT>DDP>PDF olarak bulunmuştur. PDF molekülünde kükürt atomu, DDP molekülünde ise hem kükürt hem de azot bulunmasına rağmen tetrazol grubuna ait olan DPT molekülü daha iyi bir inhibisyon özelliği göstermiştir.

2.8 Korozyon Çalışmalarında İncelenen Tanımlayıcılar

Korozyon ile ilişkili olan çalışmalarda ilgilenilen parametreler değişken olmakla birlikte incelenen kuantum kimyasal parametreler genellikle atomik yükler, molekül orbital enerjileri, dipol momentler ve enerjiden oluşmaktadır (Grinter 2005). Moleküldeki yük yoğunluğunun hesaplanması kuantum mekaniksel sistemde önemli rol oynar ve en yaygın kullanılan ve eski yöntem olan Mulliken popülasyon analizidir. İki atom arasındaki toplam yük, atom tipi ve elektronegatiflik gibi özelliklerine bakılmaksızın atomlar arasında eşit olarak paylaşılır. Mulliken yükleri baz set ile çok fazla değişik sonuçlar vermesine rağmen hesaplama açısından daha kolay olması yaygın biçimde kullanılmasında büyük etkindir.

2.8.1 HOMO – LUMO

E_{HOMO} olarak adlandırılan en yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (highest occupied molecular orbital energy) molekülün elektron bağışlama yeteneğini gösterir. E_{HOMO} değerinin artmasıyla inhibisyon etkisi artar.

E_{LUMO} olarak adlandırılan en düşük boş moleküler orbital enerjisi (lowest unoccupied molecular orbital energy) molekülün elektron kabul etme yeteneğini gösterir. E_{LUMO} değerinin artmasıyla inhibisyon etkisi azalır.

Sınır orbitalleri korozyon reaksiyonlarını da içeren çoğu kimyasal reaksiyonda önemli bir rol oynar ve bu sınır orbitalleri hakkında fikir edinebilmek amacıyla kuantum kimyasal parametrelerden olan en yüksek dolu molekül orbitali (HOMO) ile en düşük boş molekül orbitali (LUMO) enerjileri incelenir.

Elektron verici orbital olan HOMO bu özelliğini elektron taşıyan en dıştaki orbital olmasına borçludur. LUMO ise elektron alıcı orbital olarak görev yapmaktadır ve bu özelliğini elektronları alabileceği boşluklara sahip en içteki orbital olmasından almaktadır. HOMO ve LUMO'nun farkı hesaplanarak dolaylı yoldan molekül kararlılığı belirlenerek deneysel çalışmalar öncesinde kuantum mekaniksel yöntemler sonucunda teoriksel anlamda fikir edinilmesine yardımcı olur (Aihara 2000)

2.8.2 İyonlaşma Enerjisi – Elektron İlgisi

İyonlaşma enerjisi, atomik orbitallerin en dışında bulunan bir elektronu kopartmak gerekli enerjiyi tanımlar.

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

Elektron ilgisi, atoma eklenecek bir elektron için gerekli olan enerjiyi tanımlar. Atomdan elektrona ne kadar yüksek çekim uygulanırsa o kadar yüksek enerji açığa çıkar.

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

2.8.3 Elektronegatiflik

Elektronegatiflik, bağ yapımında kullanılan elektronların bağı oluşturan atomlar tarafından çekilme gücüdür. Elektronegatifliğin artması inhibisyon kabiliyetinin artmasını sağlar.

$$\chi = (I + A)/2$$

2.8.4 Sertlik – Yumuşaklık

Sertlik, atomun yük transferine karşı gösterdiği dirençtir.

$$\eta = (I - A)/2$$

Yumuşaklık, yük transferi sırasında inhibitör molekülünün gösterdiği aktivitedir.

$$\sigma = 1/\eta = 2/(I - A)$$

Korozyon olayında metal genel olarak sert molekül olarak davranır ve inhibitör molekülünün yumuşak olması istenir. Yumuşaklığın artması inhibitör veriminin yüksek olduğu anlamına gelir.

2.8.5 Elektrofillik

İki molekül birbirleri ile etkileşim gösterdiğinde biri elektrofil olarak davranırken diğeri nükleofil olarak davranır. Elektrofillik değerinin yüksek çıkması durumunda molekülün yüksek elektrofil olarak davrandığı, tersi durumda ise düşük elektrofil olarak davrandığı söylenebilir.

2.8.6 Fukui fonksiyonu

Korozyon araştırmalarında Fukui değeri metal yüzeyi ve inhibitör molekülü arasında gerçekleşen etkileşimi açıklamak için çok önemli bir parametre haline gelmiştir.

İnhibitör molekülü için elektron verme kapasitesini (nükleofilik f_k^+) ve elektron kabul etme kabiliyetini (elektrofillik f_k^-) anlamamıza yardımcı olan bir teorik hesaplama yöntemidir. Fukui fonksiyonu olarak kullanılan bu yöntemde molekül içinde bulunan her atom için bir adet Fukui fonksiyonu üretilmiştir

Fukui fonksiyonunu hesaplarken hesaplanan molekülü doğal elektron sayısı ile (N), doğal elektron sayısına bir elektron ekleyerek (N+1) ve doğal elektron sayısından bir elektron çıkartarak (N-1) hesap yapılır. Bu hesaplamalar sonucu elde edilen yük dağılımından her atomun yükleri çıkartılır ve aşağıda yazılı olan denkleme göre her atom için elektrofillik ve nükleofilik sonuçları elde edilir.

$$f_{\alpha}^+ = n_{\alpha}[\rho_{N+1}] - n_{\alpha}[\rho_N]$$

$$f_{\alpha}^- = n_{\alpha}[\rho_N] - n_{\alpha}[\rho_{N-1}]$$

Fukui fonksiyonu hesaplarken molekül geometrisinde herhangi bir değişiklik yapılmaz bu sayede atomik yüklerde bir değişiklik gerçekleşmez ve dış potansiyel değişmez. Bu olay sonucu “yoğun” atomik yük kavramı açığa çıkmıştır (Fuentealba, 2010).

$$f_{\alpha}^+ = q[\rho_N] - q[\rho_{N+1}]$$

$$f_{\alpha}^- = q[\rho_{N-1}] - q[\rho_N]$$

Mulliken popülasyon analizi yaklaşımı ile atomların yaklaşık Fukui fonksiyonları k ile gösterilerek aşağıdaki denklemler türetilmiştir (Yang 1986)

$$f_k^+ = q_k[N] - q_k[N+1]$$

$$f_k^- = q_k[N-1] - q_k[N]$$

$q(N + 1)$, $q(N)$ ve $q(N-1)$ sırasıyla anyonik, nötral ve katyonik yapıları temsil etmektedir. Dondurulmuş orbital yaklaşımına bağlı olarak bu yöntem sadece nötral yapıdaki elektronik sistemler için geçerlidir. (Ayers 2002)

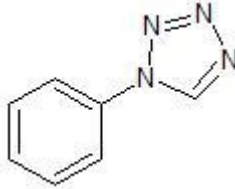
Molekül elektron kabul ettiği zaman nükleofilik atak olarak isimlendirilir ve f_k^+ olarak gösterilir, elektron verdiği zaman ise elektrofillik atak olarak isimlendirilir ve f_k^- olarak gösterilir. En yüksek f_k^- sonucu elektrofillik atak için en uygun bölgeyi gösterirken, en yüksek f_k^+ sonucu nükleofilik atak için en uygun bölgeyi gösterir.



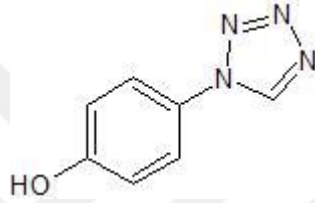
3. MATERYALLER VE YÖNTEM

3.1 Çalışılan Tetrazoller

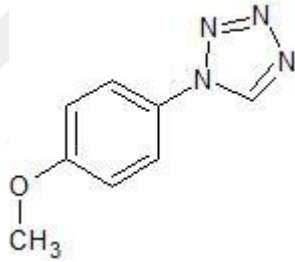
Bu çalışmada kullanılan tetrazol bileşikleri aşağı gösterilmiştir.



1-fenil-1*H*-tetrazol (FT)



4-(1*H*-tetrazol-1-il)fenol (4FT)



1-(4-metoksifenil)-1*H*-tetrazol (MT)

Şekil 3.1 Çalışılan moleküller

Bu moleküllerin seçilme sebebi heteroatom varlığının çok olması (4 azot ve 1 oksijen), çift bağların bulunması, düzlemsel yapıda bulunmaları ve halka sisteminin bulunmasıdır. Korozyon inhibitörü seçiminde öncelikli olarak düşünülen bu seçenekler metal yüzeyini kapatma olanağını kullanarak inhibisyon verimini artırır.

3.2 Hesaplama Yöntemleri

Bu çalışmada 1-fenil-1H-tetrazol, 4-(1H-tetrazol-1-il)fenol ve 1-(4-metoksifenil)-1H-tetrazol moleküllerinin inhibisyon etkisi Gaussian 09w programı ile DFT/B3LYP

yönteminin altında 6-31G, 6-311G ve 6-311G (d,p) basis setleri kullanılarak, yoğunluk fonksiyonel teorisi yaklaşımıyla incelenmiştir

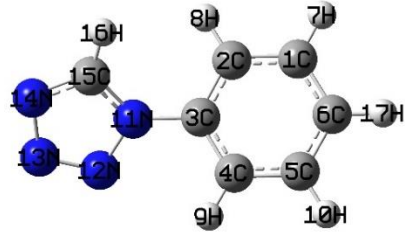
Bu çalışmada tetrazol moleküllerinin incelenmesi için yapılan hesaplamaların tamamı bir elektronik yapı modelleme yazılımı olan Gaussian 09W kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Gaussian 2009). Gauss View 5.0.9 yardımıyla da hesaplama ve inceleme yapılan moleküllerin geometrileri hazırlanmıştır. Fukui sonuçları Multiwfn 3.5 hesaplama programı ile elde edilmiştir. Hesaplamalarda, Intel® Core™ i7-4790K işlemci, 16GB DDR3 1600MHz bellek ve 64 bit Windows 10 Pro işletim sistemine sahip bir masaüstü bilgisayar kullanılmıştır.

Gaussian elektronik yapı programlarının en sonucusu olan Gaussian 09W, çok çeşitli koşullar altında moleküler sistemleri modellemek için tasarlanmıştır. Gaussian 09W kuantum mekaniğinin temel yasalarını kullanır ve bununla birlikte hesaplamalar yapar. Böylelikle kimyacılar, fizikçiler ve mühendisler tarafından, kimya ile ilgili mevcut veya yeni gelişmekte olan ilgi alanlarında araştırmalar yaparak, moleküller üzerinde ve deneysel olarak incelenmesi çok zor olan bileşikler üzerinde çalışmalar için yaygın olarak kullanılmaktadır.

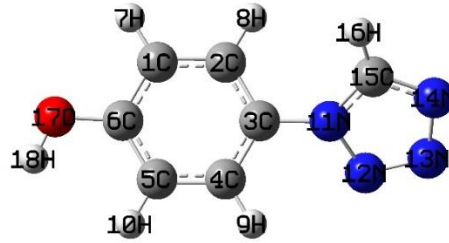
Atom ve moleküllerin temel ya da uyarılmış halleri için gaz fazında ya da çözelti içerisindeki hallerinde, enerji hesaplamaları, geometrik optimizasyonları Gaussian 09W yazılımı kullanılarak gerçekleştirebilmektedir. Bununla birlikte, IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikler, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperpolarizasyon, elektrostatik potansiyel, enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri, elektron yoğunluğu gibi birçok özelliğin hesaplanması mümkün olabilmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

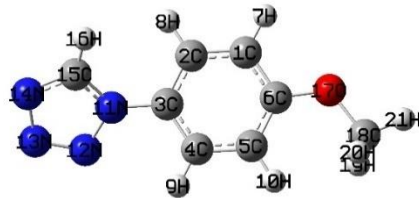
4.1 Optimizasyon Sonuçları



1-fenil-1*H*-tetrazol (FT)



4- (1*H*-tetrazol-1-il)fenol (4FT)

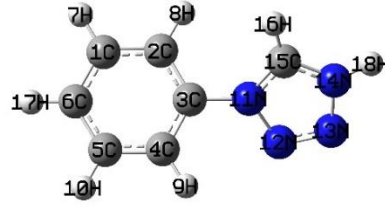


1-(4-metoksifenil)-1*H*-tetrazol (MT)

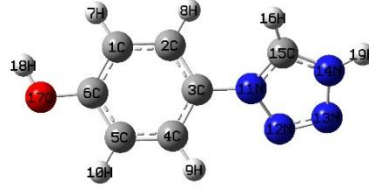
Şekil 4.1 Moleküllerin nötral halde optimizasyon sonuçları

Uygulanan hesaplama yöntemleri sonrası en doğru kesinliği DFT B3LYP/6-311G basis seti vermiştir. Bu yöntem sonucu elde edilen en kararlı yapılar, molekülün en düşük enerjili yani en optimize halleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

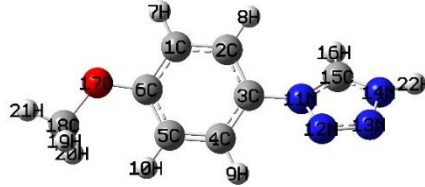
Aynı sonuçlar molekülün bulunduğu çözücü ortamı su içerisinde proton alarak gelebileceği en kararlı yani en düşük optimize halleri ise Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



1-fenil-1*H*-tetrazol (H-FT)



4-(1*H*-tetrazol-1-il)fenol (H-4FT)



1-(4-metoksifenil)-1*H*-tetrazol (H-MT)

Şekil 4.2 Moleküllerin protonlu hallerinin optimizasyon sonuçları

4.2 Teorik Veriler

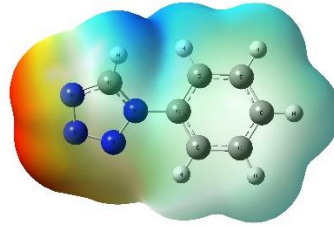
Çizelge 4.1’de elde edilen sonuçlara göre, nötral halde E_{HOMO} değeri en yüksek olan moleküllerin MT (-6,612 eV) ve 4FT (-6,742 eV) olduğu görülmektedir. E_{LUMO} değerinin en düşük olduğu molekül ise FT (-1,769 eV) molekülüdür. İyonlaşma enerjisi ve elektron affinitesi en düşük olan moleküllerin ise MT (6,612 – 1,644) ve 4FT (6,742 – 1,652) olarak görülmektedir. Yumuşaklık sonucu en yüksek olan moleküller MT(0,403) ve 4FT (0,393) molekülleridir. Elektronegativitesi en yüksek olan molekül FT (4,571) olarak elde edilse bile diğer sonuçlarla değerlendirilmesi ile en iyi inhibitörlerin MT ve 4FT molekülleri olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1 Nötral hal teorik korozyon verileri sonuçları

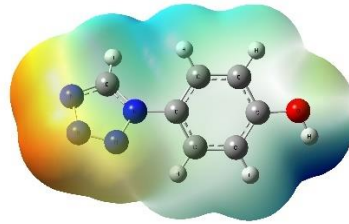
DFT 6-311	MOLEKÜLLER		
Tanımlayıcılar	MT	4-FT	FT
I	6,612	6,742	7,373
A	1,644	1,652	1,769
χ	4,128	4,197	4,571
η	2,484	2,545	2,802
σ	0,403	0,393	0,357
E_{HOMO} (eV)	-6,612	-6,742	-7,373
E_{LUMO} (eV)	-1,644	-1,652	-1,769
$\Delta E_{\text{Backdonation}}$	-0,621	-0,636	-0,701
ΔN	3,566	3,567	3,404
Dipole Moment (debye)	8,758	8,020	8,398
ΔE	4,968	5,089	5,604
ω	3,431	3,461	3,728

Moleküler elektrostatik potansiyel haritası, molekülde bulunan elektronegatif ve elektropozitif atomları gösteren bir sonuçtur (Kotan 2019).

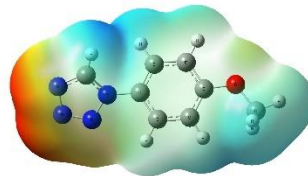
İncelenen moleküllerde elektronegatif ve elektropozitif bölgeler belirlendikten sonra metal atomlarında bulunan d-orbitallerindeki elektronlarla etkileşime girecek atomların varlığı tahmin edilerek, molekülün metal yüzeyi ile etkileşiminin ne kadar etkin olduğu incelenmiştir.



1-fenil-1*H*-tetrazol (FT)



4-(1*H*-tetrazol-1-il)fenol (4FT)

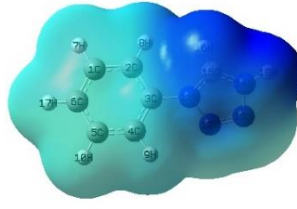


1-(4-metoksifenil)-1*H*-tetrazol (MT)

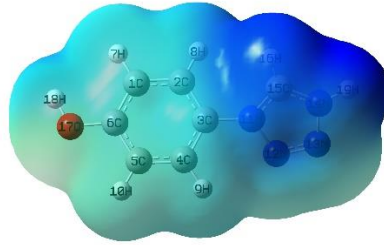
Şekil 4.3 İncelenen moleküllerin nötral halde moleküler elektrostatik potansiyel haritaları

Şekil 4.3'te bulunan haritalara göre kırmızı bölge elektronegatif atomların yoğun olduğu bölgeleri, mavi bölge ise elektropozitif atomların yoğun olduğu bölgeyi gösterir. Moleküllerde bulunan tetrazol grubu kırmızı olarak görülmektedir. Azot atomları metal atomlarının d-orbitallerinden elektronları kendine çekerek bir etkileşim gerçekleştirmektedir. Bu sayede metal yüzeyinde etkili bir tutunma meydana gelmektedir. Bunun yanında kısmen olsa da 4FT ve MT moleküllerinde bulunan Oksijen atomlarında elektronegatiflik söz konusudur. Azot atomları gibi Oksijen atomları da aynı şekilde metal atomlarında bulunan d-orbitallerinden kendilerine elektron çekerek bir etkileşim oluşturmaktadır.

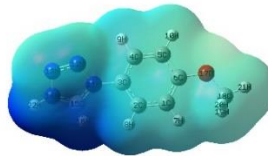
Moleküllerin protonlu halde hesaplanmaları sonucu elde edilen moleküler elektrostatik potansiyel haritaları Şekil 4.4'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre nötral halden farklı olarak moleküllerdeki elektronegatif bölgeler değişmiştir. H-FT molekülünde bulunan tetrazol grubu elektropozitif olarak davranarak metal atomlarında bulunan boş d-orbitallerine elektron vererek bir geri bağlanma oluşturmaktadır.



1-fenil-1*H*-tetrazol (H-FT)



4-(1*H*-tetrazol-1-il)fenol (H-4FT)



1-(4-metoksifenil)-1*H*-tetrazol (H-MT)

Şekil 4.4 İncelenen moleküllerin protonlu halde moleküler elektrostatik potansiyel haritaları

Çizelge 4.2 Protonlu hal teorik korozyon verileri sonuçları

DFT 6-311	MOLEKÜLLER		
Tanımlayıcılar	H-MT	H-4FT	H-FT
I	7,139	7,319	8,025
A	3,594	3,603	3,648
χ	5,366	5,461	5,836
η	1,773	1,858	2,188
σ	0,564	0,538	0,457
E_{HOMO} (eV)	-7,139	-7,319	-8,025
E_{LUMO} (eV)	-3,594	-3,603	-3,648
$\Delta E_{\text{Backdonation}}$	-0,443	-0,464	-0,547
ΔN	1,448	1,430	1,273
Dipole Moment (debye)	2,131	2,817	1,697
ΔE	3,545	3,716	4,377
ω	8,122	8,026	7,783

Çizelge 4.2 elde edilen verilere göre E_{HOMO} verileri en yüksek olan moleküllerin H-MT (-7,139 eV) ve H-4FT (-7,319 eV) olduğu görülmektedir. E_{LUMO} değeri en düşük olan ise H-FT (-3,648 eV) moleküldür. İyonlaşma enerjisi ve elektron affinitesi en düşük olan moleküller ise H-MT (7,139– 3,594) ve H-4FT (7,319 – 3,603) olarak görülmektedir. Yumuşaklık sonucu en yüksek olan moleküller H-MT (0,564) ve H-4FT (0,538) molekülleridir. Elektronegativitesi en yüksek olan molekül H-FT (5,836) olarak elde edilse bile diğer sonuçlarla birlikte kıyaslanması ile en iyi inhibitörlerin H-MT ve H-4FT moleküllerin olduğu görülmüştür.

Nötral ve protonlu hal teorik korozyon verileri sonucunda MT ve 4FT moleküllerinin inhibitör olarak seçilmesinin uygun olduğu gözlenmiştir.

Bunlar yanında hesaplanan Mulliken atomik yük sonuçlarına göre, molekül içerisinde en düşük yüke sahip olan atom yönünden metal yüzeyine tutunma gerçekleştirilebileceği tahmin edilmiştir (Shokry, 2017).

Çizelge 4.3 Nötral hal Mulliken atomik yük sonuçları

FT		MT		4FT	
ATOM	YÜK (a.u.)	ATOM	YÜK (a.u.)	ATOM	YÜK (a.u.)
1C	-0,182	1C	-0,201	1C	-0,194
2C	-0,114	2C	-0,102	2C	-0,101
3C	0,299	3C	0,296	3C	0,293
4C	-0,112	4C	-0,107	4C	-0,108
5C	-0,177	5C	-0,182	5C	-0,177
6C	-0,130	6C	0,267	6C	0,273
7H	0,183	7H	0,189	7H	0,191
8H	0,210	8H	0,208	8H	0,209
9H	0,200	9H	0,199	9H	0,200
10H	0,183	10H	0,210	10H	0,200
11N	-0,694	11N	-0,693	11N	-0,693
12N	0,0123	12N	0,008	12N	0,008
13N	-0,136	13N	-0,139	13N	-0,138
14N	-0,318	14N	-0,320	14N	-0,319
15C	0,316	15C	0,313	15C	0,314
16H	0,278	16H	0,276	16H	0,276
17H	0,183	17O	-0,539	17O	-0,645
		18C	-0,303	18H	0,412
		19H	0,204		
		20H	0,204		
		21H	0,212		

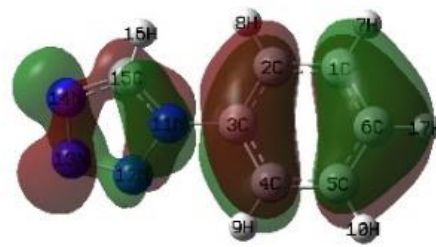
Çizelge 4.3'ten verileri göre FT molekülünde bulunan en düşük yüke sahip olan 11N (-0,694 a.u.) kodlu azot atomunun demir yüzeyine yaklaşacağı ve bu atom üzerinden bir etkileşim yapacağı düşünülebilir. Aynı durumdan yola çıkarak MT molekülü için 11N (-0,693 a.u.) ve 17O (-0,539 a.u.) atomlarının, 4FT molekülü için ise 11N (-0,693 a.u.) ve 17O (-0,645 a.u.) atomlarının demir molekülleri ile etkileşim gerçekleştirileceği öngörülebilir.

Bu sonuçların incelenmesiyle MT ve 4FT moleküllerinin düzlemsel yapıda demir yüzeyine yaklaşarak yüzeyi kaplayacakları tahmin edilmiştir.

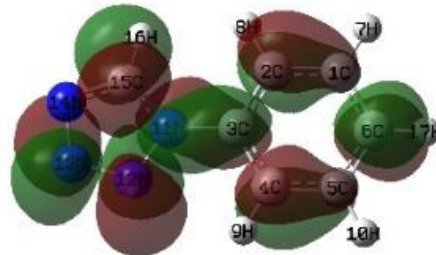
Çizelge 4.4 Protonlu Mulliken atomik yük sonuçları

H-FT		H-MT		H-4FT	
ATOM	YÜK (a.u.)	ATOM	YÜK (a.u.)	ATOM	YÜK (a.u.)
1C	-0,181	1C	-0,185	1C	-0,152
2C	-0,090	2C	-0,089	2C	-0,102
3C	0,296	3C	0,303	3C	0,306
4C	-0,087	4C	-0,081	4C	-0,093
5C	-0,177	5C	-0,194	5C	-0,141
6C	-0,113	6C	0,280	6C	0,293
7H	0,192	7H	0,218	7H	0,185
8H	0,223	8H	0,221	8H	0,198
9H	0,216	9H	0,214	9H	0,197
10H	0,192	10H	0,198	10H	0,178
11N	-0,689	11N	-0,692	11N	-0,666
12N	0,068	12N	0,064	12N	0,059
13N	0,080	13N	0,077	13N	0,072
14N	-0,519	14N	-0,520	14N	-0,522
15C	0,581	15C	0,575	15C	0,608
16H	0,350	16H	0,347	16H	0,342
17H	0,192	17O	-0,531	17O	-0,635
18H	0,466	18C	-0,304	18H	0,414
		19H	0,209	19H	0,459
		20H	0,209		
		21H	0,216		
		22H	0,465		

Çizelge 4.4'te elde edilen verilere göre protonlu halde bulunan moleküllerde yer alan atomların en düşük Mulliken atom yüklerinin H-FT için 11N (-0,689 a.u.) ve 14N (-0,519 a.u.) olduğu görülmektedir. H-MT ve H-4FT için ise sırasıyla, 11N (-0,692 a.u.), 17O (-0,531 a.u.) ve 11N (-0,666 a.u.), 14N (-0,522 a.u.), 17O (-0,635 a.u.) olduğu görülmektedir. Bu atomların metal atomları ile etkileşmesi sonucu protonlu halde bulunan moleküllerin korozyon inhibitörü olarak metal yüzeyine paralel bir pozisyonda durmasının mümkün olduğu öngörülmektedir.



A



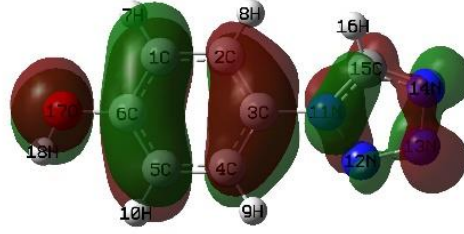
B

Şekil 4.5 Protonsuz halde FT molekülünün A) HOMO ve B) LUMO yüzey alanları

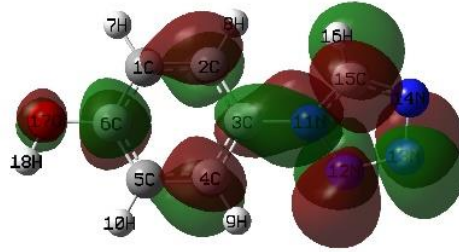
Şekil 4.5'te gösterilen yüzey alanlarına göre FT molekülü üstünde HOMO elektron yoğunluğu benzen halkası ve tetrazol grubu üstünde gözükmektedir. Kırmızı renk elektronca yoğun bölgeyi yeşil renk ise elektron kabul edeceği bölgeleri göstermektedir.

LUMO sonucunda ise yoğun bölgeler eşit olarak tetrazol grubu ve benzen halkası üzerinde yayılmış olsa bile Azot atomlarının elektron kabul etme

olasılığının benzen halkasından daha yüksek olduğu varsayılarak elektron kabul edecek bölgenin tetrazol grubu olduğu gözlemlenmiştir.



A

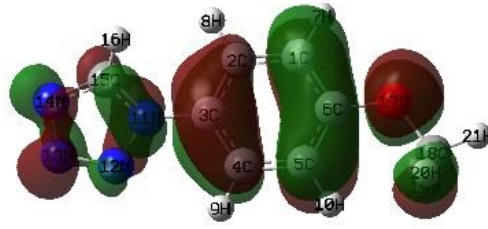


B

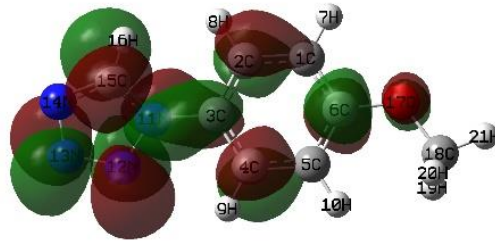
Şekil 4.6 Protonsuz halde 4FT molekülünün A) HOMO ve B) LUMO yüzey alanları

Şekil 4.6'da gösterilen 4FT molekülünde ise HOMO bölgesi tetrazol grubu ve Oksijen atomu üstünde yoğunlaşmıştır. Molekül demir atomları ile etkileşim yaptığı zaman Oksijen ve Azot atomlarından elektron verebileceği düşünülmektedir.

LUMO bölgesi ise yine HOMO bölgesi gibi aynı atomlar üzerinde toplanmıştır. Bu sonuçlara dayanarak 4FT molekülünün metal yüzeyi üstünde paralel pozisyonda bağlanabileceği düşünülmektedir.



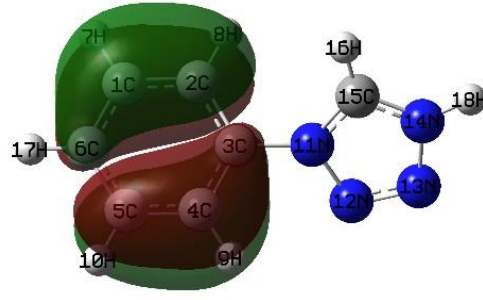
A



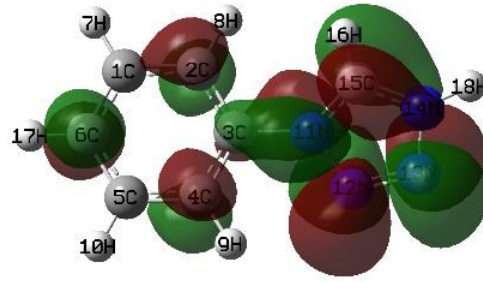
B

Şekil 4.7 Protonsuz halde MT molekülünün A) HOMO ve B) LUMO yüzey alanları

Şekil 4.7’de gösterilen MT molekülü için HOMO bölgesi Oksijen ve tetrazol grubu üzerinde yoğunlaşmıştır. Ancak LUMO bölgesinde bulunan yoğunluk HOMO bölgesine göre daha fazladır. Bu sonuca göre bu molekülün elektron kabul etme özelliğinin daha ön planda olduğu görülmektedir.



A

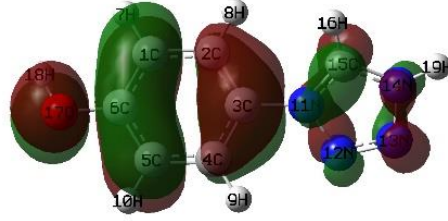


B

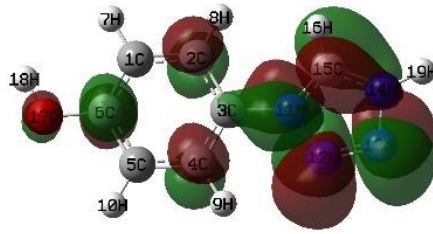
Şekil 4.8 Protonlu halde FT molekülünün A) HOMO ve B) LUMO yüzey alanları

Şekil 4.8’de elde edilen H-FT molekülünün HOMO yoğunluğunun benzen halkası üzerinde olmasının sebebi benzen halkasında bulunan rezonans etkisinden kaynaklıdır. Tetrazol grubu üzerinde HOMO bölgesi olmamasının sebebinin protonlanan tetrazol grubunda bulunan pozitif yükün rezonans yapısı ile dengelenmesi sırasında elektron eksikliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bunun yanında LUMO bölgesinin tetrazol grubu üzerinde toplanmasının sebebi yine protonlama sonucu pozitif yükten kaynaklı bir yoğunluk olduğu düşünülmektedir.



A

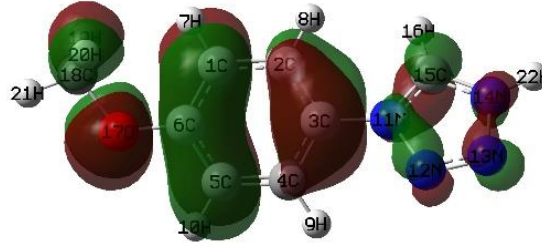


B

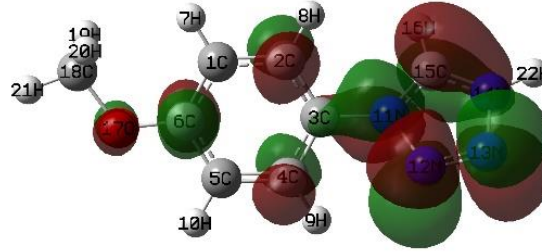
Şekil 4.9 Protonlu halde 4FT molekülünün A) HOMO ve B) LUMO yüzey alanları

Şekil 4.9’da HOMO ve LUMO yüzey alanları gösterilen H-4FT molekülünde HOMO bölgesinin yoğunluğu Oksijen atomu ve tetrazol grubu üzerindedir. OH grubunun benzen halkasının rezonans yapısına katılması ile tetrazol üzerine yan grup bağlı olmayan kararlı benzen halkasına göre, yan grup bağlı daha az kararlı benzen halkasının elektronlarının tüm molekül sisteminde bulunan rezonansa katılması sonucunda elektronların pozitif yüklü tetrazol grubuna kayması bu grup üzerinde HOMO bölgesinin oluşmasını sağlamıştır. Oksijen atomu üzerinde bulunan HOMO bölgesi ise Oksijen atomunun ortaklanmamış elektron çiftlerinden gelmektedir.

LUMO bölgesinde tahmin edilebileceği üzere protonlanan tetrazol grubu üzerinde elektron ihtiyacından kaynaklı bir yoğunluk gözlenmektedir.



A



B

Şekil 4.10 Protonlu halde MT molekülünün A) HOMO ve B) LUMO yüzey alanları

Şekil 4.10'da gösterilen H-MT molekülünün HOMO ve LUMO yüzey alanları, Şekil 4.9'da gösterilen H-4FT molekülünün HOMO ve LUMO yüzey alanları ile yaklaşık aynı sonucu vermektedir. H-4FT molekülü için verilen HOMO ve LUMO yüzey alanları yorumu H-MT molekülü HOMO ve LUMO yüzey alanları için geçerli kabul edilebilir.

FT, 4FT ve MT moleküllerinin protonsuz hal Fukui sonuçları Çizelge 4.5-7'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 FT molekülü protonsuz hal Fukui sonuçları

DFT 6-311					
ATOM	q_{N-1}^A	q_N^A	q_{N+1}^A	f^+	f^-
1C	0,0411	-0,0280	-0,0642	0,0362	0,0691
2C	0,0284	-0,0364	-0,0892	0,0527	0,0648
3C	0,1531	0,0410	0,0054	0,0357	0,1121
4C	0,0330	-0,0378	-0,0937	0,0559	0,0708
5C	0,0332	-0,0280	-0,0644	0,0364	0,0612
6C	0,1072	-0,0286	-0,0967	0,0681	0,1357
11N	0,0749	0,0467	-0,0220	0,0687	0,0282
12N	-0,0091	-0,0833	-0,2416	0,1582	0,0742
13N	-0,0364	-0,1181	-0,2620	0,1439	0,0817
14N	-0,1273	-0,1880	-0,2515	0,0635	0,0607
15C	0,1176	0,0681	-0,0421	0,1102	0,0494

Çizelge 4.6 4FT molekülü protonsuz hal Fukui sonuçları

DFT 6-311					
ATOM	q_{N-1}^A	q_N^A	q_{N+1}^A	f^+	f^-
1C	0,0306	-0,0469	-0,0753	0,0283	0,0775
2C	0,0186	-0,0315	-0,0792	0,0477	0,0501
3C	0,1337	0,0289	0,0010	0,0280	0,1047
4C	0,0225	-0,0323	-0,0865	0,0542	0,0548
5C	0,0186	-0,0514	-0,0800	0,0285	0,0700
6C	0,1814	0,0823	0,0293	0,0530	0,0991
11N	0,0634	0,0463	-0,0287	0,0750	0,0171
12N	-0,0282	-0,0868	-0,2521	0,1653	0,0586
13N	-0,0594	-0,1205	-0,2726	0,1521	0,0610
14N	-0,1452	-0,1897	-0,2553	0,0656	0,0445
15C	0,1053	0,0661	-0,0458	0,1119	0,0393
17O	-0,0747	-0,2095	-0,2462	0,0368	0,1348

Çizelge 4.7 MT molekülü protonsuz hal Fukui sonuçları

DFT 6-311					
ATOM	q_{N-1}^A	q_N^A	q_{N+1}^A	f^+	f^-
1C	0,0158	-0,0474	-0,0705	0,0232	0,0631
2C	0,0208	-0,0334	-0,0832	0,0499	0,0541
3C	0,1273	0,0279	0,0044	0,0235	0,0994
4C	0,0090	-0,0337	-0,0880	0,0544	0,0427
5C	0,0261	-0,0545	-0,0707	0,0162	0,0806
6C	0,1655	0,0784	0,0196	0,0588	0,0870
11N	0,0610	0,0463	-0,0226	0,0690	0,0147
12N	-0,0333	-0,0872	-0,2423	0,1551	0,0539
13N	-0,0656	-0,1211	-0,2627	0,1417	0,0554
14N	-0,1499	-0,1900	-0,2515	0,0614	0,0402
15C	0,1016	0,0656	-0,0423	0,1079	0,0360
17O	-0,0409	-0,1618	-0,2131	0,0513	0,1210
18C	0,0571	0,0165	-0,0005	0,0170	0,0406

Çizelge 4.5'te FT molekülü için verilen Fukui sonuçlarına göre, en yüksek f^+ bölgeleri 12N (0,1582) ve 13N (0,1439) bölgeleridir. FT molekülü bu iki atomuna demir yüzeyinden elektron almaktadır. En yüksek f^- bölgeleri ise 3C (0,1121) ve 6C (0,1357) bölgeleridir. FT molekülü bu iki atom üzerinden demir yüzeyine elektron vermektedir.

Çizelge 4.6'da 4FT molekülü için verilen Fukui sonuçlarına göre, en yüksek f^+ bölgeleri 12N (0,1653) ve 13N (0,1521) bölgeleridir. 4FT molekülü bu iki atomuna demir yüzeyinden elektron almaktadır. En yüksek f^- bölge ise 17O (0,1348) bölgesidir. 4FT molekülü Oksijen atomu üzerinden demir yüzeyine elektron vermektedir.

Çizelge 4.7'de MT molekülü için Fukui sonuçlarına göre, en yüksek f_k^+ bölgeleri 12N (0,1551) ve 13N (0,1417) bölgeleridir. MT molekülü bu iki atomuna demir yüzeyinden elektron kabul etmektedir. En yüksek f_k^- bölge ise 17O (0,1210) bölgesidir. MT molekülü Oksijen atomu üzerinden demir yüzeyine elektron vermektedir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, kuantum mekaniksel hesaplamalar kullanılarak metal korozyonuna farklı tetrazol moleküllerinin inhibisyon etkisinin daha iyi anlaşılması amacıyla teorik çalışma gerçekleştirilmiştir.

Yapılan teorik hesaplamalar sonucu HOMO ve LUMO enerji verileri elde edilerek korozyon tanımı için geçerli olan iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, elektronegatiflik, sertlik, yumuşaklık, geri bağış enerjisi, elektron transferinin fraksiyonu, HOMO-LUMO enerji farkı, fillik ve elektrofillik tanımlayıcıları 1-fenil-1H-tetrazol, 4-(1H-tetrazol-1-il)fenol ve 1-(4-metoksifenil)-1H-tetrazol molekülleri için değerlendirilmiştir.

Tanımlayıcılar yanında moleküler elektrostatik potansiyel haritası ve mulliken yükleri hesaplamalar sonucu elde edilip değerlendirilmiştir.

Sonuçlar ışığında üç molekül arasında en iyi korozyon inhibisyon etkisini gösterecek moleküllerin 1-fenil-1H-tetrazol ve 1-(4-metoksifenil)-1H-tetrazol olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Aihara, J. 2000. Correlation found between the HOMO–LUMO energy separation and the chemical reactivity at the most reactive site for isolated-pentagon isomers of fullerenes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(14), 3121-3125.
- Ayers P.W.,Morrison R.C.,Roy R.K. 2002. Variational principles for describing chemical reactions: condensed reactivity indices. *J. Chem. Phys.*, 116, 8731–8744.
- Bentiss F., Lagrene M. and Traisnel M. 2000. 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-oxadiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media. *Corrosion*, 56 (7), 733-742.
- Clayton C. R., Olefjord I. P., Marcus J., Dekker M. 1995. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. McGraw-Hill, 10-12, New York.
- Ehsan N., Mahmoud H., Ali K., Mahla T., Saman H., Ali D. 2018. Inhibitive effect of Clopidogrel as a green corrosion inhibitor for mild steel; statistical modeling and quantum Monte Carlo simulation studies. *Journal of Molecular Liquids*, 269, 193-202.
- Elusta M.I, Başaran M.A., Kandemirli F. 2019. Theoretical Studies on Mild Steel Corrosion Inhibition by 5-Substituted 1H-Tetrazoles in Acidic Media. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 14, 2743-2756.
- El Hassani A.A., El Adnani Z., Benjelloun A.T., Sfaira M., Benzakour M., Mcharfi M., Hammouti B., Emran K.M. 2020. DFT Theoretical Study 5-(4-R-Phenyl)-1H-tetrazole (R=H; OCH₃; CH₃; Cl) as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid. *Metals and Materials International*, 26, 1725-1733.
- Fuentealba P. Florez E, Tiznado W. 2010. Topological analysis of the Fukui function, *J. Chem. Theory Comput.*, 6, 1470–1478.
- Gaussian 09, Revision C.01, (2009). Frisch, M. J. Trucks, G. W. Schlegel, H. B. Scuseria, G. E. Robb, M. A. Cheeseman, J. R. Scalmani, G. Barone, V. Mennucci, B. Petersson, G. A. Nakatsuji, H. Caricato, M. Li, X. Hratchian, H. P. Izmaylov, A. F. Bloino, J. Zheng, G. Sonnenberg, J. L. Hada, M. Ehara, M. Toyota, K. Fukuda, R. Hasegawa, J. Ishida, M. Nakajima, T. Honda, Y. Kitao, O. Nakai, H. Vreven, T. Montgomery, J. A. Jr. Peralta, J. E. Ogliaro, F. Bearpark, M. Heyd, J. J. Brothers, E. Kudin, K. N. Staroverov, V. N. Kobayashi, R. Normand, J. Raghavachari, K. Rendell, A. Burant, J. C. Iyengar, S. S. Tomasi, J. Cossi, M. Rega, N. Millam, J. M. Klene, M. Knox, J. E. Cross, J. B. Bakken, V. Adamo, C. Jaramillo, J. Gomperts, R. Stratmann, R. E. Yazyev, O. Austin, A. J. Cammi, R. Pomelli, C. Ochterski, J. W. Martin, R. L. Morokuma, K. Zakrzewski, V. G. Voth, G. A. Salvador, P. Dannenberg, J. J. Dapprich, S. Daniels, A. D. Farkas, Ö. Foresman, J. B. Ortiz, J. V. Cioslowski, J. & Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT.

- Gece, G. Bilgic, S. & Turksen, O. 2010. Quantum chemical studies of some amino acids on the corrosion of cobalt in sulfuric acid solution, *Materials and Corrosion*, 61(2), 141–146.
- Grinter, R. (2005). *The Quantum Chemistry: An experimental view*, Wiley, 29-40.
- Hohenberg, P., Kohn, W. 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical Reviews*, 136, 864-871.
- Jensen F. 2013. Atomic orbital basis sets. *WIREs computational molecular science*, 3, 273–295.
- Ju H., Li X., Cao N., Wang F., Liu Y., Li Y. 2018. Schiff-base derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel materials in acid media: quantum chemical calculations, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 53 (1), 36-43.
- Karelson, M., Lobanov, V.S., Katritzky A.R. 1996. Quantum-Chemical Descriptors in QSAR/QSPR Studies. *Chem. Rev.* 96, 1027-1043.
- Kotan G., Yüksek H. 2019. 3-Fenil-5-(4-pridil)-1,2,4-triazol Molekülünün DFT(B3LYP/B3PW91)/HF ile Spektroskopik, Geometrik, Termodinamik ve Elektronik Analizi. *European Journal of Science and Technology*, 17, 933-943.
- Liu J., Zhou Y., Zhou C., Lu H. 2020. 1-Phenyl-1H-tetrazole-5-thiol as corrosion inhibitor for Q235 steel in 1 M HCl medium: Combined experimental and theoretical researches. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 15, 2499-2510.
- Lu T., Chen F. 2012. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.*, 33, 580–592.
- Obot I.B., Ebenso E.E., Kabanda M. M. 2013. Metronidazole as environmentally safe corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M HCl: Experimental and theoretical investigation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (3), 431-439.
- Obot I.B., Gasem Z.M. 2014. Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of some pyrazine derivatives. *Corrosion Science*, 83, 359-366.
- Oguzie E. E., Li Y., Wang S. G., Wang F. 2011. Understanding corrosion inhibition mechanisms-experimental and theoretical approach. *Royal Society of Chemistry*, 1, 866–873.
- Paul L., Machunda R. 2016. Investigation of Aloe lateritia Gel as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 2 M HNO₃ and 1 M H₂SO₄ Media. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 4, 33-39.
- Peng S., Zeng Z. 2015. An experimental study on the internal corrosion of a subsea multiphase pipeline. *Petroleum*, 1, 75-81.

- Schweitzer P. A. 2010. Fundamentals of Mechanisms, Causes, and Preventative Methods. Taylor and Francis Group, LLC, 1-369.
- Shorkry H., Mabrouk E.M. 2017. Computational and electrochemical investigation for corrosion inhibition of nickel in molar sulfuric acid by dihydrazide derivatives, Part III. Arabian Journal of Chemistry, 10, S3402-S3411.
- Tan B., Zhang S., Li W., Zuo X., Qiang Y., Xu L., Hao J., Chen S. 2019. Experimental and theoretical studies on inhibition performance of Cu corrosion in 0.5 M H_2SO_4 by three disulfide derivatives. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 77, 449-460.
- Yang W., Mortier W.J. 1986. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines, J. Am. Chem. Soc., 108, 5708–5711.
- Young D. C. 2002. Computational Chemistry: A Practical Guida for Aplying Tecniques to Real-World Problems. A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, 19-31, New York.
- Wen C., Li J., Wang S., Yang Y. 2015. Experimental study on stray current corrosion of coated pipeline steel. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 27, 1555-1561.