

127374

**KOROZYON İNHİBİTÖRLÜK ÖZELLİĞİ
OLAN BAZI ORGANİK MOLEKÜLLER
ÜZERİNDE KUANTUM KİMYASAL
ÇALIŞMALAR**

SEVGÜL ÇALIS **TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
HAZİRAN 2002**

127374

**KOROZYON İNHİBİTÖRLÜK ÖZELLİĞİ
OLAN BAZI ORGANİK MOLEKÜLLER
ÜZERİNDE KUANTUM KİMYASAL
ÇALIŞMALAR**

SEVGÜL ÇALIŞ

**QUANTUM CHEMICAL STUDIES ON SOME
ORGANIC MOLECULES WHICH BEHAVE AS
CORROSION INHIBITORS**

**TC YÖNEKÖCERİN KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

SEVGÜL ÇALIŞ

Ph.D. Thesis

CHEMISTRY DEPARTMENT

JUNE 2002

**KOROZYON İNHİBİTÖRLÜK ÖZELLİĞİ OLAN BAZI
ORGANİK MOLEKÜLLER ÜZERİNDE KUANTUM
KİMYASAL ÇALIŞMALAR**

Sevgül ÇALIŞ

**Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır**

**Y. C. YÜSEF ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Danışman : Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR

Haziran-2002

Sevgül Çalış' ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "KOROZYON İNHİBİTÖRLÜK ÖZELLİĞİ OLAN BAZI ORGANİK MOLEKÜLLER ÜZERİNDE KUANTUM KİMYASAL ÇALIŞMALAR" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

28. / 6. / 2002

Üye : Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR

Üye : Prof. Dr. Lale ZOR

Üye : Prof. Dr. Gözen BEREKET

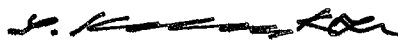
Üye : Yard. Doç. Dr. Devrim ÖZÖĞÜT

Üye : Yard. Doç. Dr. Halil BERBER

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun...23...7...2002...gün ve
2002-9/3...sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. M. Selami KILIÇKAYA



ÖZET

Bazı imidazol türevlerinin gaz ve sıvı fazda proton alma ve tautomerik dengeleri yarı deneysel (semi empirik) kuantum kimyasal bilgisayar hesaplama yöntemleri ile tam geometri optimizasyonu yapılarak incelenmiştir. İncelenen moleküllerin sıvı fazda oluşum ısıları ve entropi değerleri teorik olarak hesaplanmıştır. Elde edilen verilerden hesaplanan asitlik sabitleri (pK_a) ile, deneysel olarak bulunan asitlik sabitleri arasındaki uyum incelenmiş ve en iyi korelasyonun PM3 yöntemi ile olduğu görülmüştür. Tautomerik denge çalışmalarında, PM3, AM1 ve MNDO yöntemlerinin tümü incelenen moleküllerin, 3H (b) formunu tercih ettiğini göstermiştir.

Çinko metalinin asidik çözeltideki korozyonu için inhibitör özelliği gösteren bazı imidazol türevlerinin PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yarı deneysel yöntemleri kullanarak gaz ve sıvı fazlarında hesaplanan bileşiklerin aktif merkezlerinin negatif yükü (Z_n), işgal edilmiş en yüksek moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}), en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}), bu iki enerji arasındaki fark ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) ve dipol moment (D) ile deneysel olarak bulunan inhibasyon yüzdeleri (P) arasındaki korelasyonlar araştırılmıştır. PM3 metodu ile yapılan hesaplamaların deneysel verilerle uyumlarının daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

SUMMARY

The protonation behaviour and tautomeric equilibria of some imidazole derivatives in the gaseous and liquid phases were investigated with semiempirical quantum mechanical calculation methods by the full geometry optimization. The heats of formation and entropy values in the liquid phase were calculated theoretically and the correlations between the calculated and the experimentally obtained acidity constants (pK_a 's) were investigated and the PM3 method was found as the most suitable one to get the highest correlations. The tautomeric form of 3H(b) was found as the most preferred one with PM3, AM1 and MNDO methods.

Some computational studies on imidazole, derivatives which behave as corrosion inhibitors for zinc in hydrochloric acid were carried both in gas and liquid phases using semiempirical methods such as PM3, AM1, MNDO and MINDO/3. Possible correlations between experimentally obtained inhibition efficiencies and calculated highest occupied molecular energy level (E_{HOMO}), lowest unoccupied molecular energy level (E_{LUMO}), the differences between highest occupied molecular orbital energies and lowest unoccupied molecular orbital energies ($E_{LUMO}-E_{HOMO}$) were searched. Correlation between inhibition efficiencies and negative charges of active centers of molecules were also investigated. The most satisfactory correlation were obtained by PM3 method.

TEŞEKKÜR

Korozyon inhibitörlük özelliği olan bazı organik moleküller üzerinde kuantum kimyasal çalışmalar konulu tez, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR'in danışmanlığında yürütülmüştür.

Bu çalışmada, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendiren Danışman Hocam, Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR'e minnet ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarımı yürütmem esnasında yardımlarını esirgemeyen Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr.Gözen Bereket'e minnet ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımı yürütmem esnasında manevi desteğini esirgemeyen Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr Lale ZOR'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmamdaki teorik hesaplamaların bilgisayar ortamında gerçekleşmesini sağlayan, tezin tüm aşamasında yardımını ve sabrını esirgemeyen, güç veren Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yard.Doç.Dr.Halil BERBER'e ve çalışmalarım esnasında beni destekleyen Yard.Doç.Dr.Ülkü Dilek UYSAL'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım esnasında sabırla beni destekleyen EŞİME, OĞLUMA, AİLEME ve ABLAMA teşekkür ederim.

Sevgül Çalış

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
SUMMARY.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
 1. GİRİŞ.....	 1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1.Korozyon.....	4
2.1.1. Korozyon çeşitleri.....	5
2.1.2. Korozyon hızı.....	5
2.1.3. Korozyonun önlenmesi.....	6
2.2. İnhibitörler	6
2.2.1. İnhibitör etkinliği.....	7
2.2.2. İnhibitörlerin sınıflandırılması.....	7
2.2.2.1. Heteroaromatik bileşiklerde tautomerizm.....	10
2.2.3. Organik bileşiklerin inhibitör etkinliklerinin teorik yaklaşımlarla incelenmesi.	13
2.3. Asitlik ve Bazlık tanımları.....	14
2.3.1. Asitlik dengesi.....	15
2.3.2. Asitlik fonksiyonları.....	19
2.2.3. Asitlik sabitlerinin saptanmasında kullanılan yöntemler.....	23
2.3.3.1. Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometrik yöntem.....	23
2.3.3.2. Potansiyometrik titrasyon yöntemi.....	24

2.3.3.3. Raman ve nükleer manyetik rezonans spektroskopi yöntemi..	24
2.3.3.4. Çözünürlük ölçülmesi.....	24
2.3.3.5. Asitlik sabitleri ölçümlerinde tautomerlerin model bileşiklerle karşılaştırmalarına dayanan yöntem.....	24
2.3.3.6. Moleküler orbital yöntemi.....	25
2.3.4. Asitlik sabitlerinin kullanım alanları.....	25
2.4. Kuantum Kimyasal Hesaplamaların Korozyon İnhibitörlerine Uygulanması..	26
2.4.1. Moleküler orbital hesaplama yöntemleri.....	27
2.4.1.1. Moleküler mekanik.....	27
2.4.1.2. Elektronik yapı yöntemleri.....	28
2.4.2. Mopac7 paketprogramının özellikleri.....	31
3. SEMİEMİRİK YÖNTEMLERLE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	34
3.1. İmidazol Türevlerinin Semiempirik Yöntemlerle Hesaplamaları.....	34
3.1.1. İmidazol türevlerinin semiempirik yöntemlerle gaz fazı hesaplamaları..	34
3.1.2. İmidazol türevlerinin ve model maddelerin semiempirik yöntemlerle sıvı faz hesaplamaları.....	59
3.2. İmidazolin Türevlerinin Semiempirik Yöntemlerle Hesaplamaları.....	76
3.2.1. İmidazolin türevlerinin semiempirik yöntemlerle gaz fazı hesaplamaları..	76
3.2.2. İmidazolin türevlerinin semiempirik yöntemlerle sıvı faz hesaplamaları	85
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	91
4.1. Oransal Kararlılıklar, Tautomerizm, pK_T İlişkileri.....	91
4.1.2. İmidazol türevi çalışmaları.....	91
4.2. Proton alma çalışmaları.....	99
4.3. İnhibitör Etkinliklerinin İncelenmesi.....	121
4.3.1. İmidazol türevlerinin inhibitör etkinliklerinin incelenmesi.....	121
4.3.1.1. İmidazol türevlerinin gaz fazında inhibitör etkinliklerinin incelenmesi.....	121
4.3.1.2. İmidazol türevlerinin sıvı fazda inhibitör etkinliklerinin incelenmesi.....	150

4.3.2. İmidazolin türevlerinin inhibitör etkinliklerinin incelenmesi.....	168
5. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	178



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Tautomerizmtürleri.....	12
Şekil 2.2. Annular ve yan zincir tautomerizmi.....	13
Şekil2.3. Asitlik fonksiyonlarının karşılaştırma grafiği ($H_x - H_o$).....	23
Şekil3.1. İmidazol türevi moleküllerinin formülleri ve isimleri.....	35
Şekil 3.2. İmidazol Türevlerinin tautomerik dengeleri	36
Şekil 3.3.İmidazol türevlerinin protonlanmış formlarının tautomerik dengeleri	37
Şekil 3.4. İmidazol türevlerinin a(1H) formlarına 3 numaralı N atomundan Zn metali bağlanması durumunda oluşabilecek yapılar.....	38
Şekil 3.5. İmidazol türevlerinin a(1H) formlarına 1 numaralı N atomundan Zn metali bağlanması durumunda oluşabilecek yapılar.....	38
Şekil 3.6. İmidazol türevlerinin b(3H) tautomerik formlarına 3 numaralı N atomundan Zn metali bağlanması durumunda oluşabilecek yapılar	39
Şekil 3.7. İmidazol türevlerinin b(3H) tautomerik formlarına 1 numaralı N atomundan Zn metali bağlanması durumunda oluşabilecek yapılar.....	39
Şekil 3.8. İmidazol türevlerinin a(1H) formlarının protonlanmış hallerine Zn metali bağlanması durumunda oluşabilecek yapılar.....	40
Şekil 3.9. İmidazol türevlerinin b(3H) tautomerik formlarının protonlanmış hallerine Zn metali bağlanması durumunda oluşabilecek yapılar.....	40
Şekil 3.10. İmidazol türevlerinin a(1-CH ₃) ve b(3-CH ₃) model formları.....	60
Şekil 3.11 İmidazol türevi moleküllerin protonlanmış hallerinin model formları.....	61
Şekil 3.12. İmidazolin türevlerinin formülleri, isimleri.....	76
Şekil3.13. İmidazolin türevlerinin 3N' den protonlanmış yapıları.....	76
Şekil3.14. İmidazolin türevlerinin 1N' den protonlanmış yapıları.....	77
Şeki3.15. İmidazolin türevlerinin 1N ve 3N' den protonlanmış yapılar.....	77

Şekil 3.16. Nötr imidazolin türevlerinin Zn metali ile 1N konumundan bağlanması.....	77
Şekil 3.17. Nötr imidazolin türevlerinin Zn metali ile 3N konumundan bağlanması.....	77
Şekil 3.18. Nötr imidazolin türevlerinin Zn metali ile 1N ve 3N konumlarından bağlanma.....	78
Şekil 3.19. 1N konumundan protonlanmış imidazolin türevlerinin Zn metali ile bağlanması.....	78
Şekil 3.20. 3N konumundan protonlanmış imidazolin türevlerinin Zn metali ile bağlanması.....	78
Şekil 3.21. 1N ve 3N konumlarından protonlanmış imidazolin türevlerinin Zn metali ile bağlanması (T=301K).....	78
Şekil 4.1. Çalışılan imidazol türevlerinin metal kompleksi oluşturmaları, proton almaları	93
Şekil 4.2. İmidazol türevi moleküllerin PM3 modunda $pK_{a(deney)}-pK_{a(hesap)}$ grafiği.	109
Şekil 4.3. İmidazol türevi moleküllerin AM1 modunda $pK_{a(deney)}-pK_{a(hesap)}$ grafiği	110
Şekil 4.4. İmidazol türevi moleküllerin MNDO modunda $pK_{a(deney)}-pK_{a(hesap)}$ grafiği.....	111
Şekil 4.5. PM3 Modunda deneysel pK_a -PA ilişkisi.....	120
Şekil 4.6. AM1 Modunda deneysel pK_a -PA ilişkisi.....	120
Şekil 4.7. MNDO Modunda deneysel pK_a -PA ilişkisi.....	120
Şekil 4.8. Çalışılan imidazolin türevlerinin metal kompleksi oluşturmaları ve proton almalarının şeması.....	169
Şekil 4.9. İmidazol türevlerinin 293K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-Yük ($Z_{n(3N)}$) grafikleri.....	132
Şekil 4.10. İmidazol türevlerinin 313K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-Yük ($Z_{n(3N)}$) grafikleri.....	133

Şekil 4.11. İmidazol türevlerinin 333K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-Yük ($Z_{n(3N)}$) grafikleri.....	134
Şekil 4.12. İmidazol türevlerinin 293 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-D grafikleri.....	136
Şekil 4.13. İmidazol türevlerinin 313 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-D grafikleri.....	137
Şekil 4.14. İmidazol türevlerinin 333 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-D grafikleri.....	138
Şekil 4.15. İmidazol türevlerinin 293 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{LUMO} grafikleri.....	140
Şekil 4.16. İmidazol türevlerinin 313 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{LUMO} grafikleri.....	141
Şekil 4.17. İmidazol türevlerinin 333 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{LUMO} grafikleri.....	142
Şekil 4.18. İmidazol türevlerinin 293 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{HOMO} grafikleri.....	143
Şekil 4.19. İmidazol türevlerinin 313 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{HOMO} grafikleri.....	144
Şekil 4.20. İmidazol türevlerinin 333 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{HOMO} grafikleri.....	145
Şekil 4.21. İmidazol türevlerinin 293 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{LUMO} - E_{HOMO} grafikleri.....	147
Şekil 4.22. İmidazol türevlerinin 313 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{LUMO} - E_{HOMO} grafikleri.....	148
Şekil 4.23. İmidazol türevlerinin 333 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{LUMO} - E_{HOMO} grafikleri.....	149
Şekil 4.24. İmidazol türevlerinin 293 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- $Z_{n(3N)}$ grafikleri.....	151
Şekil 4.25. İmidazol türevlerinin 313 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- $Z_{n(3N)}$ grafikleri.....	152

Şekil 4.26 İmidazol türevlerinin 333 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-Z _{n(3N)} grafikleri.....	153
Şekil 4.27. İmidazol türevlerinin 293 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-D grafikleri.....	154
Şekil 4.28. İmidazol türevlerinin 313 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-D grafikleri.....	155
Şekil 4.29. İmidazol türevlerinin 333 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-D grafikleri.....	156
Şekil 4.30. İmidazol türevlerinin 293 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-E _{LUMO} grafikleri.....	158
Şekil 4.31. İmidazol türevlerinin 313 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-E _{LUMO} grafikler.....	159
Şekil 4.32. İmidazol türevlerinin 333 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-E _{LUMO} grafikleri.....	160
Şekil 4.33. İmidazol türevlerinin 293 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-E _{HOMO} grafikleri.....	161
Şekil 4.34. İmidazol türevlerinin 313 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-E _{HOMO} grafikleri.....	162
Şekil 4.35. İmidazol türevlerinin 333 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-E _{HOMO} grafikleri.....	163
Şekil 4.36. İmidazol türevlerinin 293 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-E _{LUMO-HOMO} grafikleri.....	165
Şekil 4.37. İmidazol türevlerinin 313 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-E _{LUMO-HOMO} grafikleri.....	166
Şekil 4.38. İmidazol türevlerinin 333 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-E _{LUMO-HOMO} grafikleri.....	167
Şekil 4. 39. İmidazolin türevlerinin 301 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yarı deneysel yöntemlerine göre %P-Z _{n(3N)} grafikleri.....	172
Şekil 4.40. İmidazolin türevlerinin 301 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yarı deneysel yöntemlerine göre %P-Z _{n(1N)} grafikleri.....	173

Şekil 4.41. İmidazolin türevlerinin 301 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yarı deneysel yöntemlerine göre %P-D grafikleri.....	174
Şekil 4.42. İmidazolin türevlerinin 301 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yarı deneysel yöntemlerine göre %P-E _{LUMO} grafikleri.....	176
Şekil 4.43. İmidazolin türevlerinin 301 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yarı deneysel yöntemlerine göre %P-E _{LUMO-HOMO} grafikleri.....	177



ŞEKİLLER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Semi empirik (yarı deneysel) hesaplamalarda kullanılan yöntemler...	31
Çizelge 3.1. İmidazol türevlerinin a ve b formlarının gaz fazı hesaplamaları (ΔH_f , kkal/mol).....	41
Çizelge 3.2. İmidazol türevlerinin a ve b formlarının protonlanmış hallerinin gaz fazı hesaplamaları (ΔH_f , kkal/mol)	42
Çizelge 3.3. İmidazol türevlerinin a ve b formlarının Zn metali ile bağ oluşturması durumunda gaz fazı hesaplamaları (ΔH_f , kkal/mol)	43
Çizelge 3.4. İmidazol türevlerinin protonlanmış a ve b formlarının Zn metali ile bağ oluşturması durumunda gaz fazı hesaplamaları (ΔH_f , kkal/mol).....	45
Çizelge 3.5. İmidazol türevlerinin a ve b tautomerlerinin gaz fazında T= 293K hesaplanan (PM3, AM1, MNDO) termodinamik değerleri.....	47
Çizelge 3.6. İmidazol türevlerinin a formlarına gaz fazında Zn metali bağlandığı durumda T= 293K hesaplanan (PM3, AM1, MNDO) termodinamik değerleri.....	50
Çizelge 3.7. İmidazol türevlerinin b tautomer formlarına gaz fazında Zn metali bağlandığı durumda T= 293K hesaplanan (PM3, AM1, MNDO) termodinamik değerleri.....	53
Çizelge 3.8. İncelenen imidazol türevlerinin protonlanmış a ve b formlarına gaz fazında Zn metali bağlandığı durumda T= 293K hesaplanan (PM3, AM1, MNDO) termodinamik değerleri.....	56
Çizelge 3.9. İmidazol türevlerinin a ve b tautomerlerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, T=293K).....	62
Çizelge 3.10. İmidazol türevlerinin a ve b tautomerlerinin protonlanmış hallerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, T=293K).....	63

Çizelge 3.11. İmidazol türevlerinin a ve b tautomerlerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=313K$).....	64
Çizelge 3.12. İmidazol türevlerinin a ve b tautomerlerinin protonlanmış hallerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=313K$).....	65
Çizelge 3.13. İmidazol türevlerinin a ve b tautomerlerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=333K$)	66
Çizelge 3.14. İmidazol türevlerinin a ve b tautomerlerinin protonlanmış hallerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=333K$).....	67.
Çizelge 3.15. İmidazol türevlerinin model moleküllerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293K$)	68
Çizelge 3.16. İmidazol türevlerinin protonlanmış model moleküllerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293K$)	69
Çizelge 3.17. İmidazol türevlerinin a ve b tautomerlerinin sıvı fazda $T= 293K$ hesaplanan (PM3, AM1, MNDO) termodinamik değerleri.....	70
Çizelge 3.18. İmidazol türevlerinin a ve b tautomerlerinin protonlanmış hallerinin sıvı fazda $T= 293K$ hesaplanan (PM3, AM1, MNDO) termodinamik değerleri... ..	73
Çizelge 3.19. Nötr imidazolin türevlerinin gaz fazında PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 termodinamik değerleri ($T=301K$)	79
Çizelge 3.20. Nötr imidazolin türevlerinin gaz fazında 1N'den Zn metali bağlandığı durumda PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 termodinamik değerleri ($T=301K$)	80
Çizelge 3.21. Nötr imidazolin türevlerinin gaz fazında 3N'den Zn metali bağlandığı durumda PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 termodinamik değerleri ($T=301K$))	81
Çizelge 3.22. İmidazolin türevlerinin gaz fazında 1N ve 3N'den Zn metali bağlandığı durumda PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 termodinamik değerleri ($T=301K$))	82

Çizelge 3.23. İmidazolin türevlerinin gaz fazında 1N'den protanlandığı ve 3N'den Zn metali bağlandığı durumda PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 termodinamik değerleri (T=301K))	83
Çizelge 3.24. İmidazolin türevlerinin gaz fazında 3N'den protanlandığı ve 1N'den Zn metali bağlandığı durumda PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 termodinamik değerleri (T=301K))	84
Çizelge 3.25 İmidazolin türevlerinin sıvı fazda PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 termodinamik değerleri (T=301K, $\epsilon=78,4$))	86
Çizelge 3.26. İmidazolin türevlerinin sıvı fazda 1N' den protonlandığı durumda PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 termodinamik değerleri (T=301K, $\epsilon=78,4$)....	87
Çizelge 3.27. İmidazolin türevlerinin sıvı fazda 3N' den protonlandığı durumda PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 termodinamik değerleri (T=301K, $\epsilon=78,4$)....	88
Çizelge 3.28. İmidazolin türevlerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, T=301 K).....	89
Çizelge 4.1. İmidazol türevlerinin 293K'de sıvı faz hesaplamaları ile elde edilen oransal kararlılıkları ($RS^{a,b}$, kcal mol)	94
Çizelge 4.2. İmidazol türevlerinin model formlarının sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, T=293 K)	95
Çizelge 4.3. İmidazol türevlerinin protonlanmış moleküllerin modellerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, T=293K)	96
Çizelge 4.4. İmidazol türevlerinin model molekülleri için sıvı fazda PM3 yönteminde hesaplanan protonlanma değerleri ($\epsilon=78,4$, T=293 K).....	97
Çizelge 4.5. İmidazol türevlerinin model molekülleri için sıvı fazda AM1 yönteminde hesaplanan protonlanma değerleri ($\epsilon=78,4$, T=293 K).....	97
Çizelge 4.6. İmidazol türevlerinin model molekülleri için sıvı fazda MNDO yönteminde hesaplanan protonlanma değerleri ($\epsilon=78,4$, T=293 K).....	97
Çizelge 4.7. İmidazol türevi modellerin asitlik sabitleri kullanılarak hesaplanan tautomerik denge sabitleri K_T^a ($\epsilon=78,4$, T=293 K).....	100

Çizelge 4.8. İmidazol türevlerinin 1H (a) ve 3H(b) tautomerlerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293$ K).....	101
Çizelge 4.9. İmidazol türevlerinin 1H (a) ve 3H(b) tautomerlerinin protonlanmış hallerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293$ K).....	102
Çizelge 4.10. İmidazol türevlerinin 1H (a) ve 3H(b) tautomerlerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=313$ K).....	103
Çizelge 4.11. İmidazol türevlerinin 1H (a) ve 3H(b) tautomerlerinin protonlanmış hallerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=313$ K)	104
Çizelge 4.12. İmidazol türevlerinin 1H (a) ve 3H(b) tautomerlerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=333$ K)	105
Çizelge 4.13. İmidazol türevlerinin 1H (a) ve 3H(b) tautomerlerinin protonlanmış hallerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=333$ K)	106
Çizelge 4.14. İmidazol türevlerinin “a” ve “b” formlarının sıvı fazda PM3 yönteminde hesaplanan proton alma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293$ K).....	109
Çizelge 4.15. İmidazol türevlerinin “a” ve “b” formlarının sıvı fazda AM1 yönteminde hesaplanan proton alma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293$ K)	110
Çizelge 4.16. İmidazol türevlerinin “a” ve “b” formlarının sıvı fazda MNDO yönteminde hesaplanan proton alma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293$ K)	111
Çizelge 4.17. İmidazol türevlerinin “a” ve “b” formlarının sıvı fazda PM3 yönteminde hesaplanan proton alma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=313$ K)	112
Çizelge 4.18. İmidazol türevlerinin “a” ve “b” formlarının sıvı fazda AM1 yönteminde hesaplanan proton alma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=313$ K)	113
Çizelge 4.19. İmidazol türevlerinin “a” ve “b” formlarının sıvı fazda MNDO yönteminde hesaplanan proton alma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=313$ K)	113
Çizelge 4.20. İmidazol türevlerinin “a” ve “b” formlarının sıvı fazda PM3 yönteminde hesaplanan proton alma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=333$ K)	113

Çizelge 4.21. İmidazol türevlerinin “a” ve “b” formlarının sıvı fazda AM1 yönteminde hesaplanan proton alma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=333K$)	114
Çizelge 4.22. İmidazol türevlerinin “a” ve “b” formlarının sıvı fazda MNDO yönteminde hesaplanan proton alma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=333K$)	114
Çizelge 4.23. İmidazol türevlerinin gaz fazında 293K ‘de “a” formlarının (3N)’den, “b” formlarının (1N)’den protonlanması için proton ilgileri (P_A , kcal).....	117
Çizelge 4.24. İncelenen imidazol türevlerinin gaz fazında 293K ‘de a ve b tautomerlerine Zn metali bağlanması durumunda oransal kararlılık değerleri (R.S ^a . kcal mol).....	123
Çizelge 4.25. İncelenen imidazol türevlerinin gaz fazında 313K ‘de a ve b tautomerlerine Zn metali bağlanması durumunda oransal kararlılık değerleri (R.S ^a . kcal mol)	124
Çizelge 4.26. İncelenen imidazol türevlerinin gaz fazında 333K ‘de a ve b tautomerlerine Zn metali bağlanması durumunda oransal kararlılık değerleri (R.S ^a . kcal mol)	125
Çizelge 4.27. İncelenen imidazol türevlerinin gaz fazında 293K ‘de protonlanmış a ve b tautomerlerine Zn metali bağlanması durumunda oransal kararlılık değerleri (R.S ^a . kcal mol)	127
Çizelge 4.28. İmidazol türevlerinin gaz fazında 313K ‘de protonlanmış a ve b tautomerlerine Zn metali bağlanması durumunda oransal kararlılık değerleri (R.S ^a . kcal mol)	128
Çizelge 4.29. İmidazol türevlerinin gaz fazında 333K ‘de protonlanmış a ve b tautomerlerine Zn metali bağlanması durumunda oransal kararlılık değerleri (R.S ^a . kcal mol)	129
Çizelge 4.30. Zn’nun 1M HCl içerisinde değişik sıcaklıklarda polarizasyon direnci yöntemi ile elde edilen korozyon hızı(I_{cor}) ve inhibitör etkinliği (P)% verileri.....	130

Çizelge 4.31 İmidazolin türevlerinin gaz fazında nötral halde PM3, AM1 ve MNDO metodu ile tesbit edilen bağ uzunluğu ve kararlılık enerjileri (T=301 K)

170



KISALTMALAR DİZİNİ

HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En Düşük Boş Moleküler Orbital)
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap (Differansiyel Örtüşmenin Tamamen İhmali)
MNDO	Modified Neglect of Diatomik Differentiat Overlap (Differansiyel Örtüşmenin Tamamen İhmali)
AM1	Austin Model1
MINDO	Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap
ΔH_f	Heat of Formation (kcal/mol)
E_T	Total Energy (EV)
D	Dipole (Deby)
MOPAC	General-Purpose Semi-Empirical Molecular Orbital Package
pK_{a1}	Birinci Proton Alma Asitlik Değeri

1. GİRİŞ

Korozyon, yaşamın bir çok alanında yer alan ve uçak endüstrisi, otomobil endüstrisi, kimya endüstrisi, elektrik üretimi ve dağılımı, elektronik endüstrisi, gaz ve sıvı yakıt üretimi ile rafineri gibi bir çok endüstri alanlarında önemli olan elektrokimyasal bir olaydır. Korozyon kısaca, metallerin çevreleriyle olan reaksiyonları sonucu aşınmaları olarak tanımlanabilir ve bir çok şekilde ortaya çıkabilir.

Endüstriyel işletmelerde duruşlar, korozyonun direk ve indirek sonuçlarından bir tanesidir. Maddi hasarlara neden olan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- Korozyona uğrayan malzemenin değiştirilmesi.
- Tasarım aşamasında, malzemelerde korozyon payları bırakılması.
- Koruyucu bakım (örneğin boyama işlemi).
- Ekipmanın devre dışı kalması
- Verim düşüşü (örneğin, korozyon ürünlerinin birikimi nedeni ile ısı transferinin azalması).
- Ürün kaybı (örneğin, korozyon nedeni ile oluşan kaçaklar).
- Kullanılacak malzeme türünün sınırlandırılması.
- Korozyon hasarının meydana geldiği ekipmana bağlı aksamın hasara uğraması.

Diğer maddi hasarlar ise;

- Güvenlik (ani hasarlar, yangın, patlama, zehirli ürünlerin salınması, yapıların çökmesi gibi sonuçlar doğurabilir).
- Sağlık (korozyona uğramış ekipmandan sızan ürünlerin sebep olduğu kirlilikler)
- Doğal kaynakların tükenmesi (metaller ve onların üretimi için gerekli yakıtlar)
- Görünüm (korozyona uğramış malzeme göze hoş görünmeyecektir).

O halde, korozyondan kaçınmayı gerektiren bir çok neden mevcuttur. Endüstride metalik yapılardaki kir, pas, kireç gibi birikintileri temizlemek amacı ile asit çözeltileri, özellikle HCl ve H₂SO₄ kullanılmaktadır. Pickling olarak isimlendirilen bu süreç sırasında metallerin daha fazla korozyona uğraması söz konusudur. Bunu önlemek amacı ile ortama inhibitör katılmaktadır.

Çesitli endüstriyel süreçlerin soğutucu sistemleri, nötral ortamlardaki metalik korozyon süreçlerine örnek oluşturmaktadır.

Sulu ortamdaki korozyon süreçleri asitliğe-bazlığa çok bağlıdır. Bu nedenle inhibitör seçimlerinde ortamın asitliği-bazlığı ve inhibitör olarak kullanılacak organik maddenin asitlik-bazlık kuvveti dikkate alınmalıdır.

Son otuz yılda korozyon inhibitörü (önleyici) olarak organik bileşiklerin kullanımı son derece yaygınlaşmıştır. Kullanılan organik bileşikler arasında en etkin inhibitör olan bileşiğin saptanması, bileşiğin fizikokimyasal özelliklerine dayanan deneysel yöntemlerle yapılmaktadır. Korozyon önlenmesi sürecinin kantitatif ve somut sonuçlar verecek şekilde kuantum mekaniksel hesaplamalarla teorik olarak incelenmesi mümkün değildir. Çünkü bu tür hesaplamalarda; metal yüzeyindeki atomların, inhibitör moleküllerin ve çözücü moleküllerinin etkileşiminin dikkate alınması gerekir ki, bu şekilde çok sayıda değişik türdeki atom ve moleküllerin etkileşiminin hesaplanması son derece karmaşıktır.

Kuantum mekaniksel yöntemler organik bileşiklerin inhibitör etkinlikleri ile ilgili kantitatif anlamda bir öngöründe bulunulmasına imkan vermemekle birlikte uygun şekilde kullanıldıkları zaman inhibasyon olayı hakkında kalitatif bazen de yarı kalitatif bilgiler verebilmektedir. Bu ise organik molekülün korozyon inhibitörü etkisinin mekanizmasının anlaşılmasına yardımcı olabilmektedir. Bunun da ötesinde kuantum mekaniksel hesaplamalar, organik moleküller arasında korozyon inhibitörü olarak davranabilecek bileşiklerin tasarlanmasına yardımcı olabilmektedir.

Organik bileşiklerin inhibasyon özellikleriyle ilgili kuantum kimyasal çalışmalarda genellikle inhibitör moleküllerinin kuantum kimyasal parametreleri dikkate alınmaktadır. Ancak son zamanlarda inhibitör moleküllerinin dışında , etkinleştiği

metalin kuantum kimyasal parametrelerini de dikkate alan çalışmalar bulunmaktadır (Sofuoğlu, 2001).

Bu çalışmada, bazı imidazol türevlerinin ve imidazolin türevlerinin literatürden alınan deneysel inhibitör etkinliklerinin MOPAC programına yerleştirilmiş semi empirik PM3, AM1, MNDO (ve MINDO/3 İmidazolin türevleri için) yöntemleriyle elde edilen kuantum kimyasal parametrelerle uygunluğu incelenmeye çalışılmıştır. Bazı imidazol türevlerinin gaz ve sıvı fazda proton alma ve tautomerik dengeleri yarı deneysel (semi empirik) kuantum kimyasal bilgisayar hesaplama yöntemleri ile tam geometri optimizasyonu yapılarak incelenmiştir. İncelenen moleküllerin sıvı fazda oluşum ısıları ve entropi değerleri teorik olarak hesaplanmıştır. Elde edilen verilerden hesaplanan asitlik sabitleri (pK_a) ile, deneysel olarak bulunan asitlik sabitleri arasındaki uyum incelenmiştir.

GENEL BİLGİLER

2.1.Korozyon

Metal ve alaşımlarının çevrenin etkisiyle kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonu sonucu aşınması korozyon olarak tanımlanabilir. Korozyon reaksiyonları Au, Pt, Ir, ve Pd gibi soy metaller dışındaki metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu veya dış akımların etkisiyle gerçekleşir. Metaller, cevherlerinden doğadaki temel reaksiyonları tersine çevirerek; indirgenme yoluyla elde edilirler. Dolayısıyla bu metaller bir çok ortamda kararlı değildirler ve yeniden kararlı bileşikler oluşturabilme eğilimi gösterirler. Bu eğilim de korozyona neden olmaktadır (Üneri, 1984; Aksüt, 1982).

Korozyon olgusunun temelini elektrokimyasal olarak yürüten reaksiyonlar oluşturur. Bu reaksiyonlar metal yüzeyinde veya metal-çözelti arayüzeyinde yürürler. Korozyon bir yüzey olayıdır ve yüzeyden başlayarak metalin içine doğru ilerler. Korozyon reaksiyonlarının elektrokimyasal yoldan yürüyebilmesi için aşağıdaki üç koşulun biraraya gelmesi gerekir:

1. Bir potansiyel farkı bulunmalıdır.
2. Elektronik ve elektrolitik iletkenler arasında yük transfer reaksiyonu olmalıdır.
3. Sürekli bir akım iletim yolu bulunmalıdır.

Bir korozyon olayındaki anodik ve katodik reaksiyonlar, reaksiyon veren bölgeler arasındaki serbest enerji farkı nedeni ile gerçekleşir. Korozyonun mekanizması bir elektrokimyasal pilin mekanizması ile aynıdır.

Korozyon reaksiyonlarında da diğer elektrokimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları birarada yürür. Bu iki reaksiyon aynı metalin farklı bölgelerinde veya aynı elektrolit içinde bulunan iki farklı metal yüzeyinde oluşur.

Korozyon olayının mekanizmasını belirleyebilmek için anot ve katot reaksiyonlarının ayrı ayrı incelenmesi ve enerji ilişkilerinin bilinmesi gerekmektedir.

Böylece reaksiyonun hızı, kendiliğinden yürüme yönünde istekli olup olmadığı ve nasıl denetlenebileceği konusunda fikir edinilebilir.

Termodinamik incelemeler sonucu metalin bağışıklık koşullarında olduğu saptanmışsa korozyon olayından söz edilemez. Metal pasif koşullarda ise, termodinamik olarak korozyon olanaklıdır ama korozyon hızı o kadar küçüktür ki korozyona uğramadığı varsayılabilir. Termodinamik uygulamalar sonucu, metalin aktif koşullarda bulunması metalin yeterli hızda korozyona uğrayacağını gösterir (Erbil,1984).

2.1.1. Korozyon çeşitleri

Korozyonun başlaması ve bitmesi tamamen pilde olduğu gibidir. Ancak başlaması ve sürmesi metal yüzeyinde değişik koşulların oluşmasına, örneğin çözelti içinde özel aktif iyonların bulunmasına , metalik yapının dizaynına, metalin metalurjik özelliklerine, alaşımları oluşturan metallerin birbirlerine göre aktiflik farklılıklarına ve daha bir çok nedene bağlıdır. Korozyona uğramış metal yüzeyi ve yan kesitinin görünüşüne bakılarak korozyon değişik sınıflara ayrılmıştır. Görünüşü, oluşum koşulları ve etki eden yan faktörlere bağlı olarak literatürde 47 tip korozyondan söz edilmektedir. Görünüşlerine göre korozyonu temelde üç ayrı gruba ayırmanın uygun olacağı düşünülmüştür.

1. Genel korozyon,
2. Bölgesel (lokal) korozyon,
3. Gerilim-çatlama korozyonu.

2.1.2. Korozyon hızı

Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbirleriyle karşılaştırabilmek için, her birinin korozyon hızı nicel olarak verilebilmelidir. Korozyon hızı, metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Metal yüzeyinin her yanında aynı hızla çözünmenin olduğu koşullarda korozyon hızı kütle azalması olarak verilebilir. Kütle

azalması yüzey alanı ile ilişkilidir. Bu nedenle birim alan ve birim zamandaki kütle azalması korozyon hızını verir.

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

Korozyon hızının bir diğer ifade şekli de akım yoğunluğu olarak verilmesidir. Korozyon hızının çok hızlı olarak ölçülebilmesi, elektrokimyasal yöntemlerle olanaklıdır. Bu yöntemlerle hız doğrudan akım yoğunluğu olarak verilir.

2.1.3. Korozyonun önlenmesi

Metallerin korozyonlarını önlemek için çeşitli yöntemler vardır. Bunların hangisinin ekonomik olduğu çalışma koşullarına göre değişeceğinden yöntem seçilirken bu koşullar göz önünde bulundurulur. Bu yöntemleri kısaca aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

1. Dayanıklı malzeme kullanmak,
2. Ortama uygun inhibitör eklemek,
3. Katodik koruma uygulamak
4. Anodik koruma uygulamak
5. Boya, plastik, metal gibi korozyona dayanıklı malzeme ile metal yüzeyini kaplamak.

2.2. İnhibitörler

İnhibitörler az miktarda ortama eklendiğinde metal ile çevresi arasındaki reaksiyonu kontrol eden; azaltan veya önleyen bileşikler olarak tanımlanmaktadır. İnhibitörler bir veya birkaç mekanizma aracılığı ile etki gösterirler. Başlıca inhibitörler dört farklı mekanizma ile korozyonu önlerler (Brasunas, 1984). Bunlar sırasıyla:

1. Metal yüzeyine adsorplanarak yüzeyde birkaç molekül kalınlığında film oluşturma,
2. Yüzeyde çökelek oluşturarak yüzeyi kaplama,
3. Metal ile reaksiyona girerek korozyona neden olup, oluşan korozyon ürünleriyle yüzeyde pasif film oluşturma,
4. Aşındırıcı iyonların etkisini ortadan kaldırma veya aşındırıcı iyonları ortamdan uzaklaştırma.

2.2.1. İnhibitör etkinliği

İnhibitör etkinliği inhibitörün korozyon hızını azaltma derecesidir. En yaygın olan etkinlik ifadesi korozyon hızını yüzde azaltma miktarıdır. Korozyon hızının kaç kat azaldığı belirtilerek de etkinlik verilebilir. İnhibitör etkinliklerinin belirlenmesinde esas olan korozyon hızının belirlenmesidir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda belirlenen korozyon hızları yardımıyla aşağıdaki bağıntı kullanılarak inhibitör etkinliği hesaplanabilir.

$$\% \text{ İnhibitör etkinliği} = \frac{i_0 - i_{inh}}{i_0} \times 100$$

Bu bağıntıda i_0 ve i_{inh} sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü koşullarda belirlenen korozyon hızlarıdır. İnhibitör etkinliği, metalin ağırlık azalmasının ölçümü ile aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır.

$$P = \frac{w_0 - w}{w_0} \times 100$$

P, % inhibitör etkinliği, w_0 ve w değerleri sırasıyla, inhibitörsüz ve inhibitörlü çözeltilerde metalin ağırlık azalmasını verir.

2.2.2. İnhibitörlerin sınıflandırılması

İnhibitörler, inhibasyon mekanizmalarına ve yapılarına göre değişik şekilde sınıflandırılabilirler:

1. Anodik(pasifleştirici) inhibitörler: Korozyon potansiyelini pozitif kaydırdığı için pasifleştirici inhibitörler olarak da isimlendirilirler.
2. Katodik inhibitörler: Katodik inhibitörler katodik reaksiyonu yavaşlatarak veya katodik bölgelerde seçimli olarak çökelti oluşturma yoluyla direnci arttırıp katotta indirgenebilecek maddelerin difüzyonunu önleyerek inhibasyon sağlarlar.
3. Ohmik inhibitörler: Anodik ve katodik bölgelerde koruyucu film tabakası oluşturarak elektrolitin ohmik direncini arttırmak suretiyle inhibasyon sağlarlar.
4. Çökelek oluşturan inhibitörler: Yüzeyde film oluşturan bileşikler olup hem katodik hem de anodik bölgelerde etkindir.
5. Buhar fazı inhibitörleri: Uçucu korozyon inhibitörleri olarak da isimlendirilen buhar fazı inhibitörleri ortamı bazikleştirerek korozyonu önlerler. Bu tür inhibitörler kapalı sistemlerde kullanılır.
6. Organik inhibitörler: Organik moleküllerde $-OH$, $-CHO$, $-COOH$, $-SN$, $-CO$, $-NH$, $-SO_3$ gibi gruplar yada çift bağ, üçlü bağ ve ortaklanmamış elektronlar varsa elektronların moleküler dağılımında meydana gelecek bir asimetri nedeniyle metal ile kolayca etkileşerek inhibasyon sağlayabileceği ileri sürülmektedir. Korozyon inhibitörlerinin büyük bir çoğunluğunu oluşturan organik inhibitörler genel olarak az miktarda ilave edildiğinde % 99' a yakın koruma sağlayabilirler. Organik inhibitörlerle sağlanan inhibasyon oranına etki eden faktörler şöyle sıralanabilir (Evans, 1967; Abdelaal, 1975).

- Organik bileşiğin kapladığı alan
- Karbon zincirinin uzunluğu

- Metale bağlanma kuvveti
- Fonksiyonel grupların sayısı ve bağ cinsi
- Metal yüzeyinde çözünmeyen katı kompleks oluşumu

Organik inhibitörlerin etkinliğinin derişim ile artması bu tür inhibitörlerin metal yüzeyine adsorplanarak inhibasyon sağladığını göstermektedir. Organik moleküllerin metal yüzeyine adsopsiyonu ile yüzeyde birkaç molekül kalınlığında ancak gözle görülemeyecek kadar ince bir film oluşmaktadır. Organik inhibitörlerin metal yüzeyine adsopsiyonu;

- İnhibitörün iyonik yüküne
- Metal yüzeyinin yüküne

bağlıdır. Aminler ve kuaterner amonyum grubu içeren bileşikler gibi katyonik inhibitörler (pozitif yüklü, +) veya sülfonatlar gibi anyonik inhibitörler (negatif, -) metalin pozitif veya negatif yüklü oluşuna bağlı olarak metal yüzeyine seçimli olarak adsorplanırlar. Çalışılacak potansiyel aralığında anyonik yada katyonik inhibitörlerin kullanılabilirliği metalin sıfır yük potansiyeline (pcz) göre belirlenir (Brasunas, 1984).

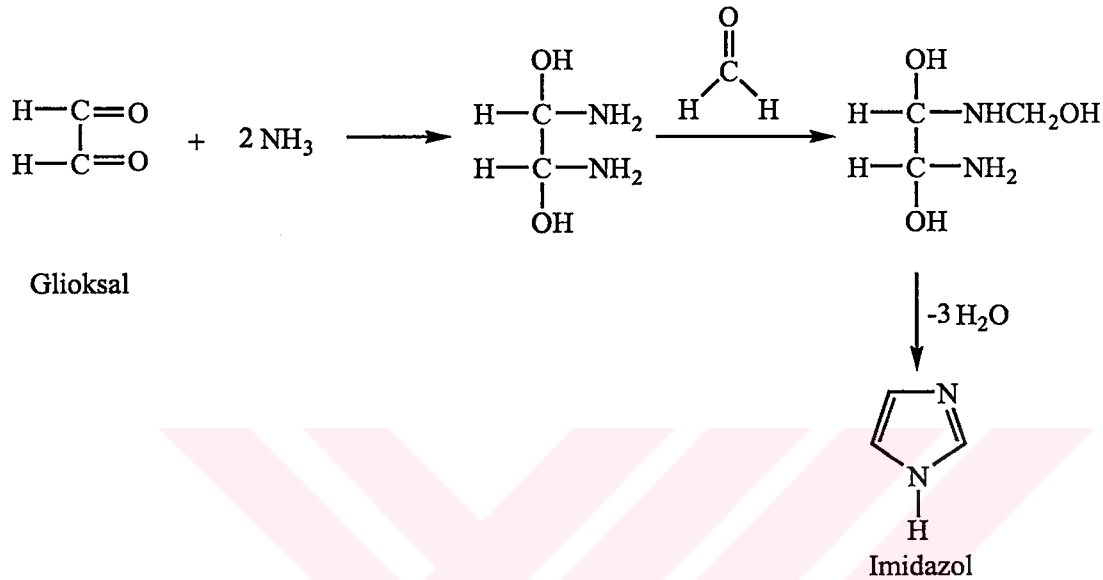
Organik inhibitörlere örnek olarak aminler, kuaterner amonyum tuzları, sülfonatlar, polimerler gibi makromoleküller ve yüzey aktif maddeler verilebilir.

Organik inhibitörler olarak bazı heterosiklik maddelerin kullanımı mümkün olabilmıştır. Özellikle azot atomu içeren moleküllerin farmasötik, biyolojik ve medikal kullanımları yanında teknolojik kullanımları da çok yaygındır. Ayrıca heterosiklik maddelerin pKa(asitlik sabitleri), kuantum kimyasal parametreler, hidrofobik özellikler gibi fizikokimyasal özelliklerinin sistematik olarak incelenmesiyle yeni organik korozyon inhibitörleri tasarımı için teorik temeller oluşturulabilmektedir.

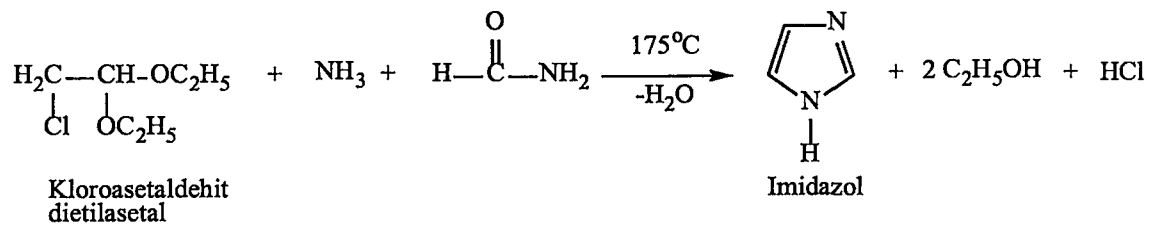
Bu çalışmada organik inhibitörler olarak bazı imidazol ve imidazolin türevleri incelenmiştir. İmidazol, iki farklı yapıdaki azot atomlarını içeren beşli bir halkadır.

Türevlerinin biyolojik aktifliği tıpta ve canlıların organizmasında yer aldığı saptandıktan sonra bu maddeler üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır.

İmidazol, ilk kez 1858 yılında glioksal, amonyak ve formaldehitten elde edilmiştir (Berber, 1997).



İmidazol'ün yüksek verimle sentezinde kullanılan bir yöntem kloroasetaldehit dietilasetal'in, NH_3 ve formamid ile ısıtılmasıdır.

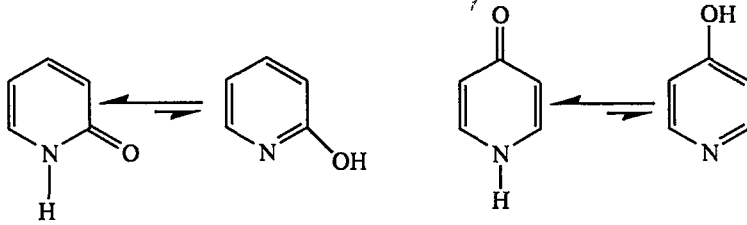


2.2.2.1. Heteroaromatik bileşiklerde tautomerizm

Tautomerizm, atomları farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına rağmen, birbirlerine hızlı bir şekilde dönüşebilen izomerlere denir (Zor, 1988). Tautomerizm gerçek anlamda daima bağların kırılıp, yeni bağların oluşmasıyla gerçekleşir ve altı tip tautomerizm vardır (Katritzky, 1991).

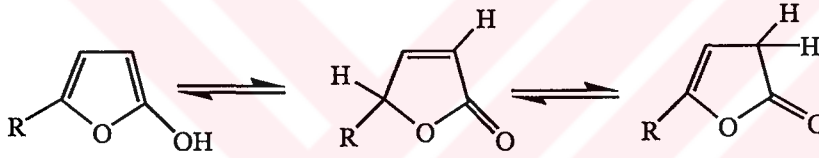
i) Halka Azotu ile Halkaya Doğrudan Bağlı Atomlar Arasındaki Prototropi

Bu duruma örnek olarak 2- ve 4- hidroksi piridinler verilebilir.



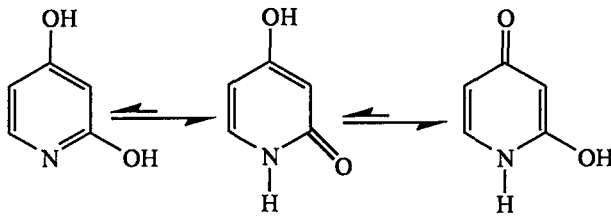
ii) Halka Karbonu ile Halkaya Doğrudan Bağlı Atomlar Arasındaki Prototropi

Bu duruma örnek olarak 5-substitute-2-hidroksi fûran verilebilir.



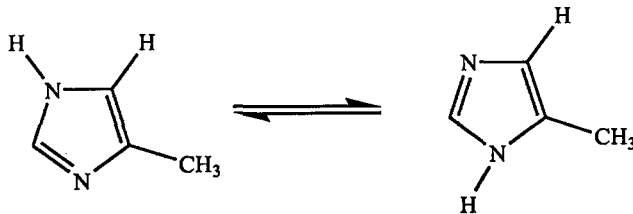
iii) Halkaya Doğrudan Bağlı İki Atom Arasındaki Prototropi

Bu duruma örnek olarak 2,4-dihidroksi piridin verilebilir.



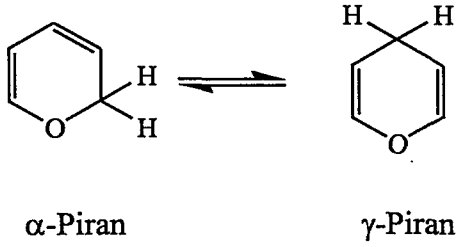
iv) Aynı halkadaki İki Azot Atomu Arasındaki Annular Prototropi

Bu duruma örnek olarak 4-metil-imidazol verilebilir.



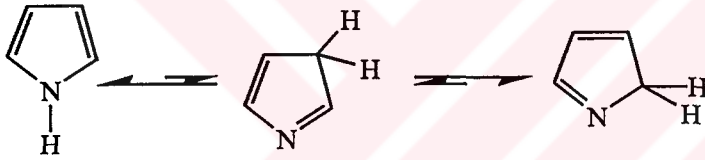
v) Aynı Halkadaki İki Karbon Arasındaki Annular Prototropi

Bu duruma örnek olarak Piran, verilebilir.



vi)) Halka Karbonu ve Halka Azotu Arasındaki Prototropi

Bu duruma örnek pirolün tautomerleri arasındaki prototropik denge verilebilir.

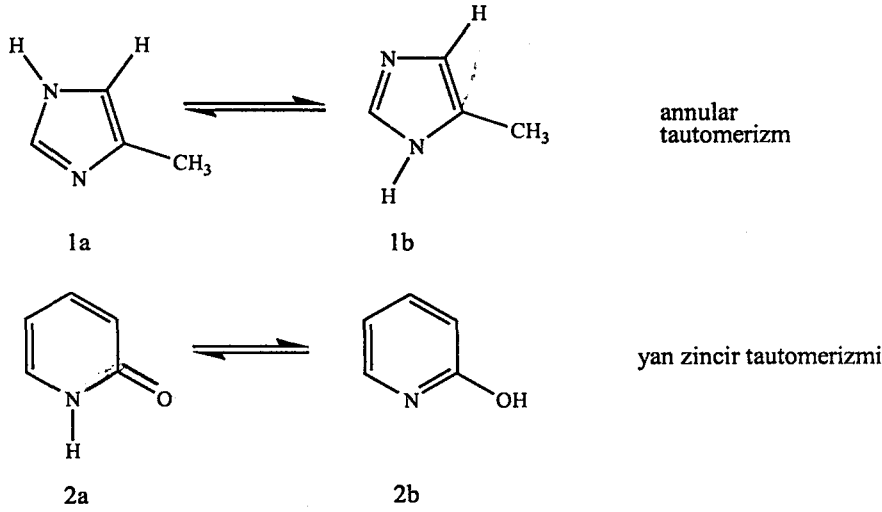


Şekil 2.1 Tautomerizm tipleri

Gerek teorik gerekse uygulama açılarından değerlendirildiklerinde, heteroaromatik bileşiklere özgü proton tautomerizminin (prototropik tautomerizm) önemi asla yadsınamaz. Bu alandaki çalışma ve araştırmaların baş döndürücü bir hızla arttığı belirtilmelidir. Proton tautomerizmi (prototropik tautomerizm), oynak hidrojenin farklı merkezlere göçü ile oluşur. Prototropik tautomerizm olarak bilinen bu olgunun doğal bir sonucu olarak da, farklı veya özdeş yapıda tautomerler ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.1.).

Heteroaromatik bileşiklerdeki tautomerizm, annular ve yan zincir olmak üzere ikiye ayrılır. Annular (halkasal) tautomerizmde oynak hidrojen atomu halka atomları

üzerinde yer değiştirir. Yan zincir tautomerizminde ise yer değiştirme bir halka veya yan zincir atomları arasında gerçekleşir.



Şekil 2.2. Annular ve yan zincir tautomerizmi

Beş üyeli heteroaromatik sistemlerde annular tautomerizm çok önemli olmasına rağmen, piridin ve diğer altı üyeli azinlerde durum farklıdır. Altı üyeli heteroaromatik bileşiklerde genel olarak annular tautomerizmin toplam prototropik tautomerizm içindeki payı önemsizdir.

2.2.3. Organik bileşiklerin inhibitör etkinliklerinin teorik yaklaşımlarla incelenmesi

Organik bileşiklerin metallerin korozyonunda inhibitör etkisi, metal yüzeyinde adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Metal yüzeyinde adsorbe olan organik bileşik metal ile koordine kovalent bağ oluşturabilir. Organik bileşiğin inhibitör etkinliği, metal ile oluşturduğu kelat bileşiğinin kararlılığı ile yakından ilişkilidir. İnhibitör molekül, metal ile elektron çifti transfer ederek bağ oluşturabilecek merkezler içermelidir. Metal elektrofil olarak davranırken, organik bileşik Lewis bazı olarak davranır. Dolayısıyla inhibitör olarak davranan organik bileşik metal arasındaki etkileşim HASB (Hard Asit-Soft Base) prensibi ile açıklanabilir (Aramaki, 1980; Aramaki, et al, 1988). Bunun dışında organik bileşiklerin inhibitör etkinlikleri ile yapıları arasındaki ilişki LFER veya

Hammett ilişkisi (Grigorijev V.P., et al.,1968) veya Free-Wilson ve Hansch ilişkisi (Duphin, P., et al, 1982) ile açıklanmaya çalışılmıştır.

Organik inhibitör araştırmalarına kuantum mekaniği hesaplama yöntemlerinin uygulanması bu tür araştırmalara kavramsal boyuttan başka moleküler ve elektronik boyutların getirilmesine yol açmıştır. Sınır orbitallerinin enerjisi kimyasal reaktivliğin önemli bir kuantum kimyasal ölçüsüdür. Fukui'nin Frontier Moleküler Orbital Teorisine (FMOT) göre moleküler sınır orbitallerinin etkileşimi diğer orbital etkileşimlerine kıyasla en baskın etkileşimdir. Dolayısıyla bağ oluşumlarıyla ilgili etkileşimlerdeki kararlılık enerjisi değişimleri için Klopman-Salem eşitliğinin (Klopman and Salem, 1968) basitleştirilmiş şekli olan aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\Delta E = \frac{-Q_D \cdot Q_A}{\epsilon_r R} + \frac{2(C_D C_A \beta)^2}{E_{HOMO(D)} - E_{LUMO(A)}}$$

Burada Q toplam yük, ϵ_r lokal oransal geçirgenlik, R etkileşime giren atomlar arasındaki uzaklık, C atomik orbitallerden moleküler orbital oluşturulmasında kullanılan katsayı, β rezonans integrali, E incelenen molekülün toplam enerjisidir. D ve A sırası ile elektron vericisinin ve elektron alıcısının indisleridir. $E_{HOMO(D)}$ elektron vericisinin işgal edilmiş en yüksek enerjili moleküler orbitalinin enerjisi, $E_{LUMO(A)}$ elektron alıcısının en düşük enerjili işgal edilmemiş moleküler orbitalinin enerjisidir. Bu eşitlikteki ilk terim elektrostatik etkileşimle ilgilidir, ikinci terim ise elektron vericisinin işgal edilmiş en yüksek enerjili moleküler orbitali (HOMO) ile elektron alıcısının en düşük enerjili işgal edilmemiş moleküler orbitalinin (LUMO) arasındaki etkileşimdir.

Frontier orbital yaklaşımı bileşiklerin HSAB kuramına göre nasıl sınıflandırıldığının ve HSAB yapısı ile inhibitör etkinliği arasındaki ilişkinin uygulamalarının nasıl olduğunun anlaşılmasına yardımcı olur. Genel olarak sert asitler düşük LUMO enerjisine ve yumuşak bazlar ise yüksek HOMO enerjisine sahiptirler. Ancak sert asitlerin ve yumuşak bazların düşük veya yüksek enerjili FMO' lere sahip olmaları gerekmezken, pozitif veya negatif yüke sahip olmaları gerekir.

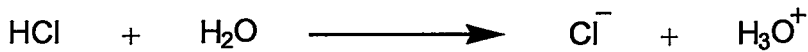
2.3. Asitlik ve Bazlık Tanımları

İlk asitlik ve bazlık tanımını Arrhenius yapmıştır. Tanıma göre proton veren maddeler asit, hidroksit veren maddeler bazdır. Tanım asit molekülünün kesinlikle proton taşıdığını, baz molekülünün ise kesinlikle hidroksit taşıdığını belirtmektedir. Ancak yapısında proton veya hidroksit taşımayan başka maddeler asit veya baz özelliği gösterirler. Bu tanımın yetersiz olduğu anlaşılmış ve 1923 yılında Brønsted ve Lowry, ikinci asitlik ve bazlık tanımı geliştirmişlerdir (Bronsted, 1923, Lowry, 1923). Buna göre sudaki çözeltilerinde proton veren maddeler asit, proton alan maddeler ise bazdır. Bu tanım Arrhenius tanımının benzeridir, sadece biraz daha genişletilerek amonyak ve su gibi proton alabilen maddelerin davranışlarını açıklayabilmiştir.

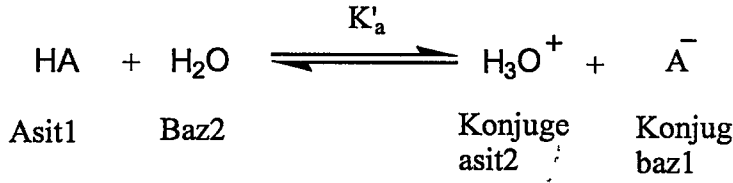
Asitlik ve bazlığın en geniş tanımı G. N. Lewis tarafından yapılmıştır. Tanıma göre bir çift elektron veren maddeler baz, bir çift elektron alan maddeler ise asittir. Bu tanım kapsamına giren asitlere Lewis asiti, bazlara ise Lewis bazı denmiştir. Aslında asitlik ve bazlığın göreceli bir özellik olduğu belirtilmelidir. Bir bileşik bir maddeye karşı asit, bir ikinci maddeye karşı baz görevi üstlenebilir. Lewis asitleri elektron alan maddeler oldukları için elektrofil, Lewis bazları da elektron veren maddeler oldukları için nükleofil olarak adlandırılmıştır.

2.3.1. Asitlik dengesi

Sulu ortamda tamamen iyonlaşan asit ve bazlar için iyonlaşma dengesi yazılamaz.



Buna karşın organik asit ve bazlar sulu ortamda bir denge içinde iyonlaşırlar. Asitlik dengesi, oynak hidrojen içeren bileşiklerin çözücü içerisinde iyonlarına ayrışma yatkınlıkları olarak ifade edilirler. Buna göre monoprotik bir asit HA olarak ifade edilirse, bu asitin su içindeki iyonlarına ayrışmasına ilişkin denge sabiti K'_a asitliğin bir ölçüsüdür.



$$K'_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]}$$

Su baz görevini üstlenen bileşik olmasının yanısıra, aynı zamanda çözücüdür. Bu nedenle suyun derişiminin (55,5M) sabit kaldığını varsaymak çok gerçekçi bir varsayım olacaktır. Buna göre bir organik bileşğin asitlik sabiti K_a , ayrışmaya ilişkin denge sabiti ile suyun derişimini içine alan bir sabittir.

$$K_a = K'_a \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Diğer taraftan organik bir asitin sudan başka bir çözücünde çözünmesi de göz önüne alınırsa, asitlik sabiti için aşağıdaki genel ifade daha uygun olacaktır.



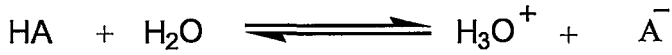
$$K_a = \frac{[\text{H}^+ \cdot \text{Çözücü}][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Bir asite ilişkin asitlik sabitinin (K_a) sayısal değeri ne denli büyükse, asitlik o denli fazladır. Bir asitin kuvveti pK_a ile de ifade edilebilir.

$$pK_a = -\log K_a$$

Bir asitin kuvveti çoğu kez pK_a ile ifade edilebilir. Bir asite ilişkin pK_a 'nın sayısal değeri ne kadar küçük ise asitlik o denli fazladır. Dolayısı ile bir asit için denge şu şekilde yazılır:

Asitlik için denge,

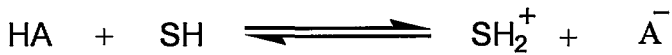


Bazın konjuge asiti için denge,



Bu iki dengeyi ortak bir şekilde yazabiliriz;

HA'yı asit, SH'ı ise çözücü olarak alırsak,



elde edilir.

$$K_a = \frac{a_{A^-} a_{SH_2^+}}{a_{HA}} \quad (2.3.1)$$

Burada a , aktiflik sabitidir ve eşiti $c \cdot \gamma$

c = konsantrasyon, γ = aktiflik katsayısı

$a = c \cdot \gamma$ eşitlikte yerine yazılırsa,

$$K_a = \frac{\left[A^- \right] \gamma_{A^-}}{\left[HA \right] \gamma_{HA}} \cdot a_{SH_2^+} \quad (2.3.2)$$

elde edilir.

$$\frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \cdot a_{SH_2^+} = \underline{H_X}$$

alınırsa (2.3.2) denkleğinden

$$K_a = \frac{\left[A^- \right]}{\left[HA \right]} \cdot \underline{H_X} \quad (2.3.3)$$

denkleğİ elde edilir

Seyreltik çözeltilerde aktiflik sabiti bire eşit alınabilir. Eşitlik (2.3.2) tekrar yazılırsa,

$$K_a = \frac{\left[A^- \right] \left[H^+ \right]}{\left[HA \right]} \quad (2.3.4)$$

şekline gelir ($SH_2^+ = H^+$ alınmıştır). Eşitlik 2.3.4'ün logaritması alınarak düzenlenirse,

$$\begin{aligned}
 -\log K_a &= -\log \left[H^+ \right] - \log \frac{\left[A^- \right]}{\left[HA \right]} \\
 pK_a &= pH - \log \frac{\left[A^- \right]}{\left[HA \right]}
 \end{aligned}
 \tag{2.3.5}$$

eşitlik 2.3.5 elde edilir. Buradan pK_a 'nın çözücüye bağlı olmayıp, termodinamik bir sabit olduğu anlaşılmaktadır.

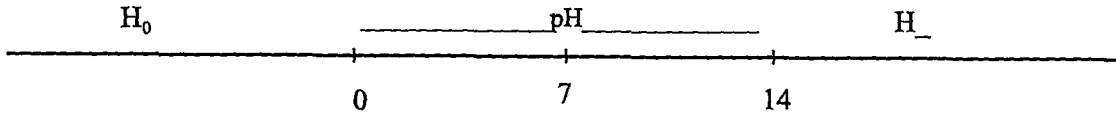
Böylece elde edilen pK_a değerleri maddelerin çeşitli pH'larda ne ölçüde iyonlaştıklarını hesaplamayı kolaylaştırır. İyonlaşma yüzdeleri ise aşağıdaki şekilde hesaplanabilir(Albert,1963).

$$\% \text{ İyonlaşma (asit)} = \frac{1}{1 + \text{Antilog}(pK_a - pH)} \cdot 100
 \tag{2.3.6}$$

$$\% \text{ İyonlaşma (baz)} = \frac{1}{1 + \text{Antilog}(pH - pK_a)} \cdot 100
 \tag{2.3.7}$$

2.3.2. Asitlik fonksiyonları

Seyreltik çözeltilerde asitlik ölçüsü olarak kullanılan pH değerleri, sıfır ile ondört arasındadır. Örneğin; 0,1N hidroklorik asit çözeltisinin pH değeri bir dir. Ancak daha derişik çözeltiler için pH değerlerinden söz edilemez. Aynı durum baz çözeltileri için de geçerlidir. pH dışında kalan bu bölgelerde, asitlik ve bazlık ölçüsü olarak bazı asitlik fonksiyonları geliştirilmiştir. Bunlardan en tanınmış olanları H_0 ve H_- fonksiyonlarıdır.



H_0 Fonksiyonu üzerinde ilk çalışmayı Hammett ve Deyrup yapmışlardır (Hammett and Deyrup, 1932 ve Hammett and Paul, 1934). Nitroanilinler gibi zayıf organik baz serisinin değişik asit çözeltilerindeki protonlanma derecelerinin spektroskopik olarak saptanması esasına dayanan bu yöntem, kısaca şöyle özetlenebilir.

$$K_a = \frac{[A^-]}{[HA]} \cdot H_x$$

eşitliği (Eşitlik 2.3.3) zayıf bir baz olarak, $[BH^+]$ 'nin iyonlaşması için yazılıp düzenlenirse eşitlik (2.3.8) şu şekilde elde edilir.



$$K_a = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]}$$

$$K_a = \frac{[B]}{[BH^+]} \cdot [H_3O^+]$$

eksi logaritması alınırsa,

$$-\log K_a = -\log \frac{[B]}{[BH^+]} - \log [H^+]$$

$$pK_a = \log \frac{[BH^+]}{[B]} - pH$$

$$pH = H_o$$

$$pK_a = \log \frac{[BH^+]}{[B]} - H_o \quad (2.3.8)$$

pK_a değeri bilinen p-nitroanilin'in artan asitliklerdeki protonlanması, yani $[BH^+]/[B]$ oranları saptanmış, oran çok yükselince aynı seriden daha az bazik bir diğer nitroanilin türevi önceki indikatörün yerini almıştır. Yeni indikatörün pK_a değeri bir önceki indikatör yardımı ile elde edilmiş olan H_o değerlerini veren çözeltilerde $[BH^+]/[B]$ oranlarının ölçülmesiyle elde edilmiştir. Kuvvetli bazik bölgedeki asitlik fonksiyonu H_- değerlerinin elde edilmesi için indikatör olarak indoller ve fluorenler kullanılmıştır (Paul and Long, 1957).

Asitlik fonksiyonlarını saptamak için yukarıda sözedilenlerden başka değişik yapıda daha bir çok indikatör kullanılmış, her indikatör serisi için farklı asitlik fonksiyonları elde edilmiştir. Triarilkarbinoller için H_R , tersiyer aromatik aminler için H_- , amidler için H_A , indoller H_I , asitlik fonksiyonları bilinmektedir (Bowwden, 1966; Schwarzenbach and Sulzberger, 1944; Yates and Stevens, 1965; Hinman and Lang, 1964)).

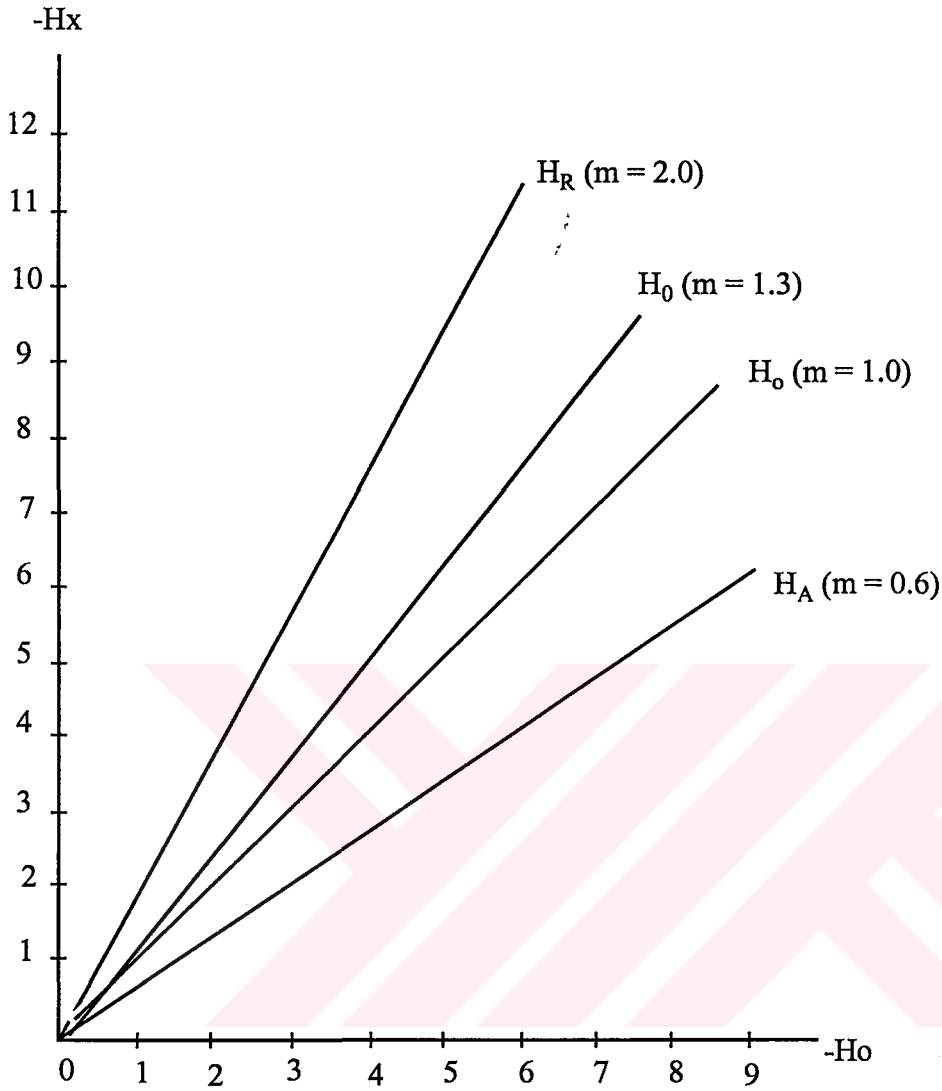
Eşitlik (2.3.8)'e göre $\log[BH^+]/[B]$ ile H_0 arasında çizilen grafiğin eğimi bir dir. $[BH^+]=[B]$ olan noktada $pK_a = H_0$ olacağından, herhangi bir maddenin pK_a 'sı hesaplanabilir.

Bu duruma uyan maddelere Hammett bazı adı verilir. Diğer asitlik fonksiyonları ile $[BH^+]/[B]$ grafiğinin eğimi birden küçük veya büyük olabilir. Yates, bütün diğer asitlik fonksiyonları ile H_0 arasında,

$$H_x = m \cdot H_0 \quad (2.3.9)$$

şeklinde bir ilişkinin bulunduğu ve bütün asitlik fonksiyonlarının $H_0 = 0$ noktasından geçtiği saptanmıştır (Yates and Clelland, 1967). Bu yüzden Hammett bazı dışında kalan bazlar, $\log[BH^+]/[B]$ değerlerine karşı çizilen H_0 grafiğinde $\log[BH^+]/[B]=0$ değerleri pK_a yerine yarı protonlanma değerleri verilir. Bu, $H_0^{1/2}$ ile gösterilir. Buna göre pK_a değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$pK_a = m \cdot H_0^{1/2} \quad (2.3.10)$$



Şekil 2.3. Asitlik fonksiyonlarının karşılaştırma grafiği ($H_x - H_o$)

2.3.3. Asitlik sabitlerinin saptanmasında kullanılan yöntemler

2.3.3.1. Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometrik yöntem

Spektrofotometrik yöntemler arasında az madde gerektirmesi nedeni ile en çok kullanılan ve en duyarlı olanı ultraviyole-görünür bölge spektrofotometre yöntemidir (Albert and Serjeant, 1971). Bu yöntem ile bütün pH alanında, -8'e kadar uzanan H_o ve

H₊ alanlarında rahatlıkla çalışılabilir. Ayrıca az çözünen maddelere uygulanabilmesi ve çok düşük pH ve çok yüksek pH değerleri arasında çalışılabilmesi büyük avantajdır.

2.3.3.2. Potansiyometrik titrasyon yöntemi

Bu yöntemde CO₂'ten arıtılmış KOH çözeltisi, cam elektrod ve referans elektrod olarak da kalomel elektrod kullanılır. Ancak duyarlı olarak kullanılabileceği pK_a aralığı 1,25 ile 11,00 arasındadır. Bu yöntem çok kısa zaman almasına rağmen çok madde gerektirmektedir (Berber, 1997).

2.3.3.3. Raman ve nükleer manyetik rezonans spektroskopisi yöntemi

Bu yöntemler çok madde gerektirmeleri ve duyarlılıklarının çok düşük olması nedeni ile fazla kullanılmamaktadır (Berber, 1997).

2.3.3.4. Çözünürlük ölçülmesi

Diğer yöntemlerin uygulanmadığı durumlarda maddenin çeşitli pH değerlerindeki çözünürlüğünün ölçülmesiyle yaklaşık pK_a değerlerini verir (Berber, 1997).

2.3.3.5. Asitlik sabitleri ölçümünde tautomerlerin model bileşiklerle karşılaştırmalarına dayanan yöntem

Model bir bileşiğin kullanımını gerektiren fiziksel yöntemlerde, tautomerlerden birine ilişkin moleküler bir özelliğin (P_H), sabit bir model bileşiğine ilişkin özellikle (P_{Me}) aynı veya orantılı olduğu varsayılır. Oynak hidrojen yerine herhangi bir alkil grubun yerleştirilmesi, mümkünse de sterik etkinin minimize edilmesi amacıyla, pratikte çoğu kez metil türevi tercih edilir. P_H = P_{Me} olarak kabul edilen bu varsayımın yanlış olduğu durumlarda söz konusudur. Model bileşikte metil grubunun hidrojene kıyasla daha büyük olması, kuşkusuz sterik kökenli bir etkileşim oluşturacaktır. Ayrıca

metil grubunun proton yerine bağlanmasıyla, esas tautomerde var olan olası bir hidrojen bağlanmasını ortadan kaldıracaktır. Bu iki etki birlikte ele alındığında esas tautomer ile en basit bir metil substitue türevinin bir çok özellikleri açısından tam olarak özdeş olmamalarının gerekçesi ortaya çıkmış olur.

$P_H = P_{Me}$ varsayımının geçerli olabilmesi için, seçilen model bileşikteki sterik etkinin çok az olması gerekmektedir.

2.3.3.5. Moleküler orbital yöntemi

Son zamanlarda asitlik sabitlerinin saptanmasında moleküler orbital yöntemi de kullanılmaktadır. Gaz fazında proton afiniteleri hesaplamalarına örnekler mevcuttur (Speranza,1985).Özellikle sıvı faz çalışmalarında direk pK_a 'yı hesaplamak mümkün olmaktadır ve literatürde bu tür hesaplamalara örnekler mevcuttur (Öğretir ve Kanışkan, 1991, 1992, 1993 ; Öğretir ve Yarlıgan, 1996, 1998; Öğretir ve Güven, 1998; Öğretir ve Yaman, 1999; Öğretir ve Cıvcır 2000; Öğretir vd., 2001; Öğretir ve Berber, 2002).

2.3.4. Asitlik sabitlerinin kullanım alanları

Asitlik sabitlerinin uygulandığı alanlar oldukça geniştir. Asitlik sabiti ile maddenin yapısı, özellikleri, tautomerik durumu, elde edilmesi ve girebileceği reaksiyonlar arasında yakın bir ilgi vardır. Asitlik sabitleri, bir molekülde bulunan iyonlaşabilen grupların varlığını ve özelliklerini saptamak için kullanılmış, fakat bu uygulama modern yapı aydınlatma yöntemlerinin yaygınlaşmasından sonra azalmıştır (Cookson, 1974). Asitlik sabitleri, asidik veya bazik özelliğe sahip bir molekülün steriokimyasal yapısının belirlenmesinde ve konformasyonel analizlerde kullanılmaktadır (Brown, Daniel and Hafliger, 1985; Chilton and Stenlake, 1962). Organik reaksiyonlarda elektrofilik ve nükleofilik atağın yönü ve kuvveti, ara ürünlerinin kararlılığı ve gerekli aktivasyon enerjisinin büyüklüğü hakkında yararlı bilgiler verirler (Johson, 1973). Biyokimyada, enzimlerin aktif merkezlerinin

saptanmasında kullanılan maddelerin proton alma ve verme sabitlerinden yararlanılmaktadır (Frey, Kokesh and Westheimer, 1971).

Sentez çalışmalarında, elde edilecek maddenin iyonlaşma sabiti biliniyorsa, yüksek verim elde edilmesi sağlanabilir. Sentez işlemleri sonunda maddeler çoğunlukla çözünmüş tuz halinde bulunur. Maddeyi baz şeklinde çöktürme işlemi sırasında ortamın pH değeri maddenin pK_a değerinin iki birim üzerinde ayarlanması ile en yüksek verim elde edilir.

İlaç olarak kullanılan maddelerin çoğu zayıf asit veya baz özelliği göstermesi ile, ilaç molekülünün zarlardan geçişi, dağılımı, taşınımı ve reseptörlere bağlanması olaylarında iyonlaşma sabitlerinin büyük etkisi vardır. Zayıf asit ve bazların sulu ortamda iyonize olma oranları, asitlik sabitleri ve ortamın pH'sı ile ilgilidir. Aynı durum vücut sıvıları için de geçerlidir. Bu ilişki, Handerson-Hasselbach denklemi ($pH = pK_a + \log C_T/C_A$) ile gösterilir.

2.4. Kuantum Kimyasal Hesaplamaların Korozyon İnhibitörlerine Uygulanması

Günümüzde moleküllerin bir çok özellikleri deney yapmaya gerek kalmadan hesaplanmaya başlanmıştır. Bir tek deneyle moleküler yapı, oluşum ısısı, dipol moment, iyonlaşma potansiyeli, elektron yükleri, elektron yoğunlukları, bağ uzunlukları, v.b. bir çok bilgiyi elde etmek zordur.

Bir alkanın perisiklik oluşum ısısının deneysel yöntem ile hesaplanması uzun ve oldukça zor bir iş olup büyük bir deneysel hassasiyet ve örnek saflığını gerektirir. En hassas deneysel çalışmalarda bile elde edilen değerlerin doğruluğunun kişinin gözlem ve hassasiyeti doğrultusunda olacaktır. Reaksiyon ortamında oluşabilecek yan ürünlerin varlığı sonuçların güvenilirliğini daha da azaltacaktır. Ayrıca böyle bir çalışmanın maliyeti kıyaslanacak olursa, bilgisayarla bir kaç dakika kompitür süresi ile data hazırlama ile sonuçlanacaktır. Bilgisayarla yapılan teorik hesaplamalarda bir çok paket program geliştirilmiş ve kullanıma sunulmuştur. Bu hesaplamalarla istenilen sonuçları almak oldukça kolaydır. Teorik veri her zaman deneysel çalışmayı yönlendirici ve aydınlatıcı olmakta ve genellikle teorik çalışma ile deneysel çalışma kıyaslamalı olarak

kullanılmaktadır. İki sonuç yorumlanarak deneysel çalışmaların veya bulguların güvenilirliği artmakta veya yöntem desteklenmektedir. Ayrıca deneysel çalışmada açıklanamayan veya soru işareti halinde bulunan bir sonuç teorik çalışma ile rahatlıkla yorumlanıp aydınlatılmaktadır.

Son yıllarda korozyon inhibitörü olarak organik bileşiklerin kullanımı son derece yaygınlaşmıştır (Bereket ve Yurt, 2000). Kuantum mekaniksel yöntemler organik bileşiklerin inhibitör etkinlikleri ile ilgili kantitatif anlamda bir öngöründe bulunulmasına imkan vermekle birlikte, uygun şekilde kullanıldıkları zaman yarı kalitatif bilgiler de verebilmektedir. Bu ise organik molekülün korozyon inhibitörü etkisinin mekanizmasının anlaşılmasına yardımcı olmaktadır. Bunun da ötesinde kuantum mekaniksel hesaplamalar organik moleküller arasında korozyon inhibitörü olarak davranabilecek bileşiklerin tasarlanmasına yardımcı olabilmektedir (Öğretir, Bereket ve Yurt, 2001; Öğretir, Bereket ve Hür, 2002).

2.4.1. Moleküler orbital hesaplama yöntemleri

Moleküler orbital hesaplama yöntemleri iki alanda incelenir (Bingham, Dewar ve Lo, 1975). Moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramı içerisinde yarı deneysel (semi-empirik) moleküler orbital yöntemleri ve ab-initio yöntemleri yer alır. Her ikisi de aynı temel hesaplamaları gerçekleştirir.

2.4.1.1. Moleküler mekanik

Moleküler mekanikte benzer moleküllerin özelliklerini ve yapısını tahmin etmek için klasik fiziğin kanunları kullanılır. Moleküler mekanik yöntemler bir çok bilgisayar paket programında mevcuttur. Örneğin, HYPERCHEM, QUATA, SYBYL, ALCHEM, MACMIMIC, PC MODEL, CHEM 3D, MACROMODEL. Her biri kendine özgü güç alanıyla karakterize edilir. Bu güç alanı şunlardan oluşur:

- i) Molekölü meydana getiren atomların yerleşimi ile bu molekülün potansiyel enerjisinin nasıl değiştiğini tanımlayan eşitlikler verir.
- ii) Kendine özgü kimyasal şartlar içinde bir elementin karakteristik özelliğini tanımlar. Atom tiplerini, hibritleşmeye, yüke ve atomun bağlı olduğu diğer atomların tipine göre oluşturur.
- iii) Bir veya daha fazla parametre seti içerir. Bu parametreler bağ uzunluğunu, bağ açıları, enerji bileşenleri ile ilişkili eşitliklerde kullanılan kuvvet sabitlerini tayin eder.

Ayrıca moleküler mekanik binlerce atomdan meydana gelmiş çok büyük sistemleri inceleme imkanı verir. Enzimler gibi büyük yapıli sistemler için bile tepkime ısısı ve konformasyon kararlılıkları gibi nicelikler hesaplanabilir. Fakat bu yöntemlerle elektronik yapıya bağlı olan özellikler yada elektronik yapı hakkında bilgi edinilemez. Bir tepkime sistemi modellenerek bağ oluşumu yada parçalanmasını içeren işlemler yapılamaz.

2.4.1.2. Elektronik yapı yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri klasik fizikten daha çok kuantum mekaniğinin kanunlarını kullanır. Kuantum mekaniği bir molekülün enerjisini ve enerji ile ilişkili diğer özelliklerini Schrödinger eşitliğinin çözülmesiyle elde edilebileceğini ifade eder.

$$H\Psi = E\Psi$$

Elektronik yapı yöntemleri bu eşitliği çeşitli matematiksel yaklaşımlar ile çözümlemeye çalışır ve iki grupta incelenir.

- a) Ab-initio yöntemler
- b) Yarı deneysel (semi –empirik) yöntemler

a)Ab-initio yöntemler: Temel prensipten türetilmiş ve parametreler kullanılmadan yapılan hesaplama uygulamalarıdır. Teoride bir çok basitleştirici yaklaşım ve ön kabuller içerir. Hesaplamalar daha doğru ve komplikedir.

Teoride Born-Openheimer yaklaşımı kullanılmaktadır. Bu yaklaşımda atom çekirdeğinin sabit olduğu ancak elektronların çekirdek etrafında hareket ettiği göz önüne alınır. Bu durum ise elektronik dalga fonksiyonlarının nükleer hareketlerden etkilenmediği anlamındadır.

Ab-initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır. Bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Teoride bir tepkime sistemi tam olarak modellenenebilir. Hesaplama süresi moleküler orbital yöntemlere göre binlerce kez daha fazladır. Hesaplama süresini kısaltmak için geometrilerde ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir.. Gerçek değerler ile doğruluk hassasiyeti kıyaslandığında güvenilirliği oldukça fazladır. Hatta doğru değerden sapmaları çok azdır. Bu yöntemde hem gaz fazı hemde sıvı fazı çalışmaları yapılmaktadır.

b)Yarı deneysel (semi-empirik)yöntemler: : Yarı deneysel moleküler orbital(SE-MO) yöntemleri, Ab-initio moleküler orbital yöntemleri gibi kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu yöntemlerde moleküler özelliklerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi, *Ab-initio* yöntemlerin hesaplama süresi ile karşılaştırılmayacak kadar azdır. Çok küçük sistemler için kullanılacağı gibi büyük kimyasal sistemler içinde kullanılabilir. SE-MO yöntemlerinden bazıları; AM1, PM3, MNDO, MINDO3, CNDO'dur. Bunlar MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM, HUCKEL, EXTENDET, HUCKEL, HONDO ve GAUSSIAN 92 gibi program isimleri ile bulunmaktadırlar. Bunlar Schrödinger eşitliğinin yaklaşık formunu çözmektedir (Bingham, Dewar and Lo, 1975; Dewar, 1977).

MINDO/3, INDO yönteminin geliştirilmiş halidir. Analitik olarak bir merkezli itme integrali geliştirmekten ziyade bunlara yakın parametreler kullanır. MINDO/3, MINDO yönteminin sonuncusudur. Otomatik geometrik optimizasyonu ile kullanımı kolay olan ilk paket programdır.

MNDO, MINDO/3 versiyonunun daha geliştirilmiş hali değildir, fakat NDDO yaklaşımdan daha bağımsız bir metottur. INDO'dan ziyade NDDO, moleküler için sistematik MINDO/3 hatalarından sakınmak için gereklidir.

Ab-initio hesaplamalarının yanında, MINDO/3 ve MNDO'nun avantajı hızlı olmasının yanı sıra (MINDO/3, MNDO'dan yaklaşık 1,5 kat hızlıdır) aynı zamanda büyük moleküllerin yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerle mümkün kılar. MINDO'nun MINDO/3 den en önemli avantajı her bir element için özel parametreler ihtiyaç duymasıdır. Örneğin azot-lityum bağı bileşiklerini hesaplamak için MNDO sadece lityum bileşik gruplarını parametrize etmeye ihtiyaç duyar. MINDO/3 ikinci sıra elementleri için yanlış sonuç verir. İyi sonuçlar verdiği alanlar ise karbokasyonlar, karbonil bileşiklerinin proton ilgisi ve basit primer aminlerdir. MINDO/3 floropiridinlerin yarı deneysel moleküler orbital yöntemi ile hesaplamalarında MNDO'ya tercih edilir. MNDO ve MINDO/3 eksik özelliği yeniden hidrojen bağı üretmede başarısız olmalarıdır. MNDO, MINDO/3'e kıyasla daha az dallanma hatası içerir. MINDO/3'ten en önemli avantajı daha polar moleküller için uygulanmasıdır.

Austin Model 1 adı verilen AM1 yöntemi, MNDO yönteminin geliştirilmiş halidir. (Dewar, 1985) Bu yöntem esas olarak moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklik yapılmasıyla oluşturulmuştur.

MNDO-PM olarak adlandırılan ve MNDO'nun üçüncü parametrizasyonu olduğunu göstermek için PM3 şeklinde gösterilen program ise en son geliştirilen yöntemlerden birisidir. Nitro türevleri ve yüksek değerli moleküller için AM1'da çok başarılıdır (Steward, 1989). MINDO/3, MNDO, AM1 ve PM3 gibi yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerindeki deneysel oluşum ısı ve deneysel olarak gözlenen geometrileri 25°C oluşturulmak üzere optimize edilmiştir. Kesinlikle denge ve dengedeki geometrisini oluşturmak için değildir.

Kısaltma	Tanım
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap. Özellikle singlet ve triplet yarılmalarında iyi sonuçlar verir.
MINDO/3	Modified INDO. Oluşum ısılarında doğruya yakın sonuçlar verir.
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap. Farklı atomlar üzerindeki orbitaller arasındaki örtüşmeyi ihmal eder.
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap. NDDO yaklaşımına benzer. Özellikle oluşum ısıları ve diğer moleküler özellikler hakkında iyi sonuçlar verir.
AM1	Austin Model1. MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklikle oluşturulmuştur.
PM3	MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonudur. En son geliştirilen yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerdendir.

Çizelge 2.1. Semi empirik (yarı deneysel) hesaplamalarda kullanılan yöntemler

2.4.2. Mopac 7 paket programının özellikleri

Son yıllarda moleküler orbital yöntemlerini yapısında bulunduran MOPAC, AMPAC ve MNDO 88 gibi paket programlar geliştirilmiştir. MOPAC, James J.P.Stewart tarafından geliştirilen paket programlarından. Daha sonra MOPAC6 ve MOPAC7 geliştirilmiştir. Bu programların hepsi benzer özelliklere sahiptir. MOPAC7 ise diğer üç paket programın önemli özelliklerini de bünyesinde toplamıştır.

MOPAC7, kimyasal yapıları ve tepkimeleri çalışmak için geliştirilmiş ve NNDO, MINDO/3, AM1 ve PM3 gibi yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerinden oluşmuş bir paket programdır. Bu programla moleküller, radikaller, iyonlar ve polimerler için oluşum ısıları gibi termodinamik özellikler, titreşim frekansı, kuvvet sabitleri, bağ dereceleri hesaplanabilir. Tepkimeler için geçiş hali yapıları ve bu yapılara ait özellikler

bulunabilir. Ayrıca MOPAC6'da yapılamayan sıvı faz hesaplamaları MOPAC7 ile yapılabilir.

Yarı deneysel moleküler orbital hesaplamaları en çok kullanılan fonksiyonu moleküler geometrileri optimize etmek ve bu optimize geometrilere karşı gelen ΔH_f (oluşum ısısı) gibi nicelikleri hesaplamaktır. Optimizasyondaki hesaplamalar molekültü tanımlayan kartezyen yada internal koordinatlarla (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar) verilmiş yaklaşık bir geometri optimize edilir ve enerji minimuma indirilir. Geometri enerji değeri değişmeyinceye kadar değiştirilir. Bunun ölçüsü de gradient norm değerinin sıfır olması durumudur. Gradient norm, atomik konumların bir fonksiyonu olarak moleküler sistemin enerjisinin değişim hızıdır. Sıfır gradient değeri geometrinin minimum enerjide olduğunu gösterir. MOPAC7 programında önerilen gradient norm değeri 0,4 ve alt değerleridir. Program çalıştıktan sonra oluşum ısısı, iyonlaşma enerjisi, yük dağılımı ve dipol momenti değerlerini vererek durur. Kullanıcının isteğine göre belirli opsiyonlar yazılarak istenilen özellikler hesaplanabilir.

MOPAC7 programı ayrıca tepkime şeklinin nasıl olacağı, kuvvet sabitinin hesabı, geçiş hali optimizasyonu, yarı deneysel yöntemle titreşim frekansının bulunmasını ve tautomerik dengelere ilişkin enerjilerin hesaplanmasını mümkün kılar (Pullman, 1971).

Yarı- deneysel yöntemle yapılan tautomerik denge sabiti hesaplamaları son yıllarda çok fazla çalışılmaktadır. Bu yöntemin dez avantajı ise tautomerler arasındaki enerji farkının birkaç kkal/mol mertebesinde çok küçük karşın, bu tautomerlerin hesaplanan enerjilerinin birkaç yüz volt ($1\text{eV} = 23,063\text{ kkal/mol}$) mertebesinde olmasıdır. Örneğin, oda sıcaklığında tautomerik denge sabitinin oldukça yüksek ($K_T = 100$) olduğu bir durumda, tautomerlerden birinin yüzde doksandokuzdan daha fazla oranda olmasına karşın, bu iki tautomer arasındaki fark 3 kkal/mol 'den daha az olacaktır. Bu fark tautomerlerin toplam enerjisi ile kıyaslandığında, molekülün toplam enerjisinin yüzde birinden bile düşük bir değer taşıdığı gerçeğini ortaya çıkarmaktadır. Tautomerik denge sabitinin güvenilir bir şekilde saptanabilmesinin, bütünüyle tautomerler arasındaki bu enerji farkına dayandığı göz önünde bulundurulduğunda söz konusu dezavantajın önemi artar.

Fakat yarı-deneysel yöntemle yapılan tautomerik denge sabitinin hesaplanması yönünde yapılan son dönem çalışmalarında; yarı-deneysel yöntemle bulunan tautomerik denge sabiti ile, deneysel olarak asitlik sabitinin karşılaştırılması yöntemiyle ilgili olarak önemli gelişmeler elde edilmiştir .



3. SEMİEMPİRİK YÖNTEMLERLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

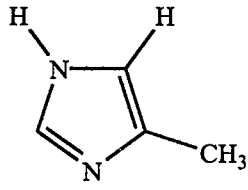
İmidazol ve imidazolin türevleri ve model molekülleri ile yapılan çalışmalarda çizimler ve data hesaplamaları (tam optimizasyon bağ açıları, bağ uzunlukları ve dihedral açıları) CsChem Office programında yapılmıştır. Bu veriler kullanılarak, semiempirik moleküler orbital hesaplama yapan Mopac7 paket programında ve PM3, AM1, MNDO yöntemlerinde hesaplamalar gaz ve sıvı fazda yapılmıştır. Bu hesaplamalar, Intel-Pentium IV, 400 MHz, 128Mb RAM özelliklerine sahip PC bilgisayarında gerçekleştirilmiştir. Tüm yapıların gradient normu 0,1-1,0 arası olacak şekilde optimize edilmiştir. Bu çalışmada tüm moleküllerin ΔH_f , ΔE_T , E_{HOMO} , E_{LUMO} , D , ΔH , ΔS ve elektron yükleri hesaplanmıştır.

3.1. İmidazol Türevlerinin Semiempirik Yöntemlerle Hesaplamaları

Bu çalışmada imidazol türevlerinin gaz ve sıvı fazda nötral ve asidik ortamda metalli (Zn) ve metalsiz semiempirik moleküler orbital hesaplamaları yapılmıştır.

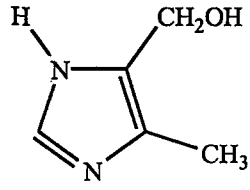
3.1.1. İmidazol türevlerinin semiempirik yöntemlerle gaz fazı hesaplamaları

Gaz fazında imidazol türevleri ve toutomerleri ile üç farklı sıcaklıkta ($T=20, 40$ ve $60\text{ }^{\circ}\text{C}$), nötral ve asidik ortamda, metalsiz ve Zn metali varlığında çalışmalar yapılmış olup, tüm moleküllere ait ΔH_f değerleri Çizelge (3.1-3.4), ΔE_T , E_{HOMO} , E_{LUMO} , $E_{LUMO} - E_{HOMO}$, IP, D ve Aktif merkezin yük yoğunluğu(Z_n), değerleri Çizelge (3.5-3.8) 'da verilmiştir.



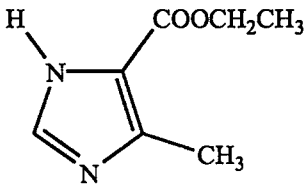
1a

4-methylimidazole

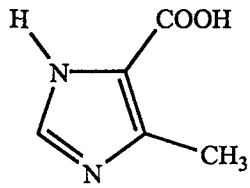


2a

(4-methylimidazol-5-yl)methan-1-ol

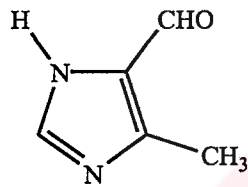


3a

ethyl 4-methylimidazole
-5-carboxylate

4a

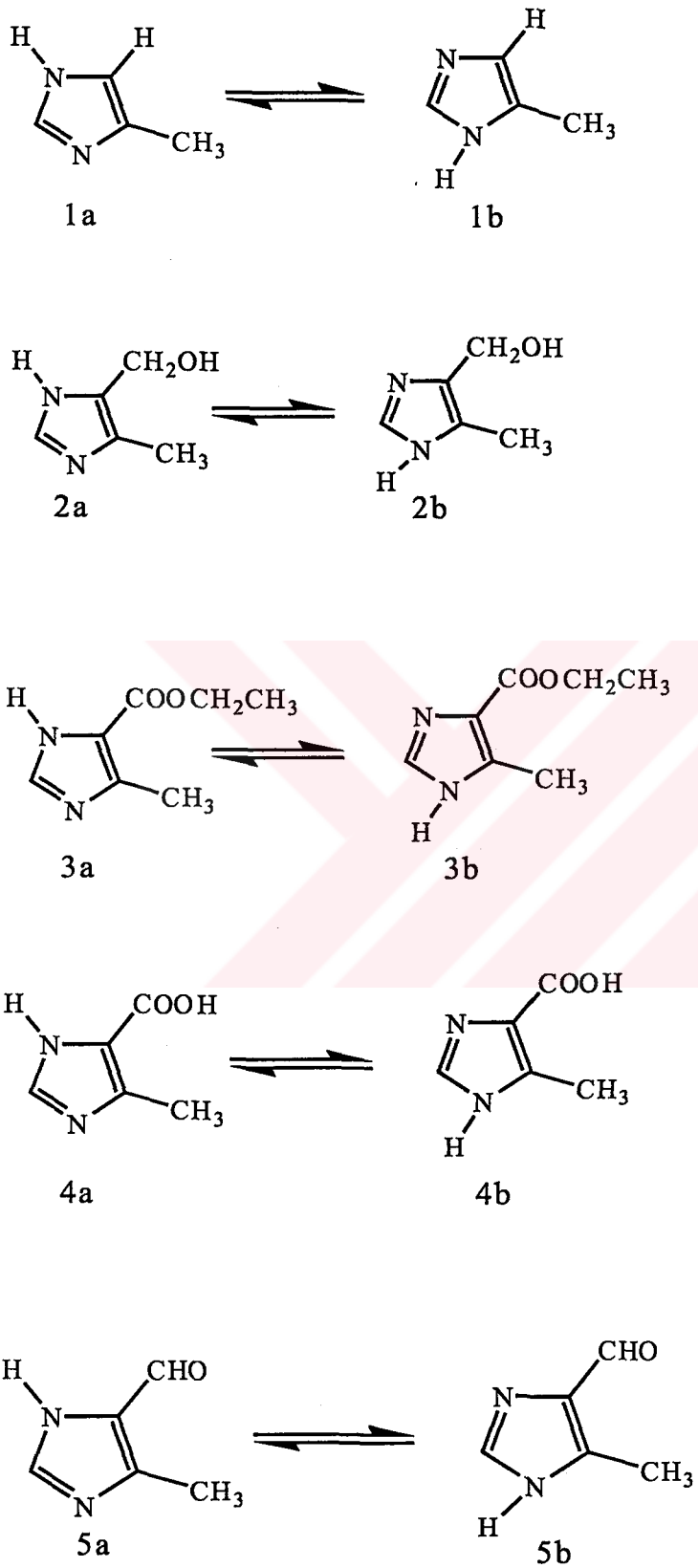
4-methylimidazole-5-carboxylic acid



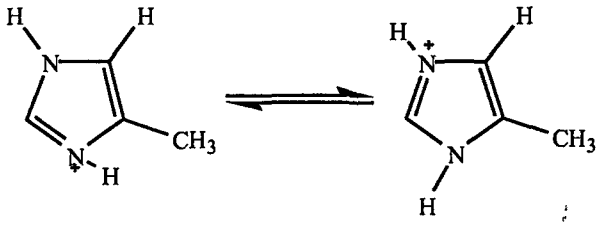
5a

4-methylimidazole-5-carbaldehyde

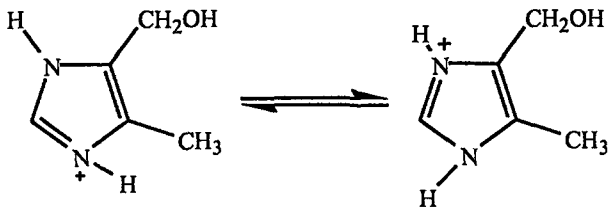
Şekil 3.1. İmidazol türevi moleküllerinin formülleri ve isimleri



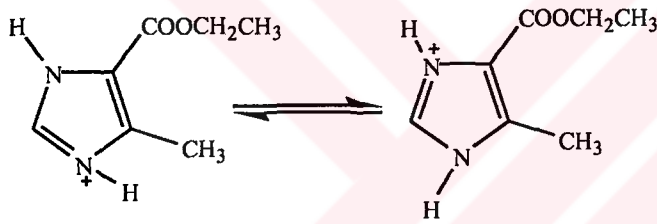
Şekil 3.2. İmidazol Türevlerinin tautomerik dengeleri



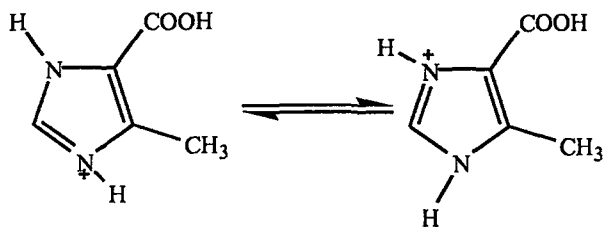
1a'nın protonlanmış hali 1b'nin protonlanmış hali



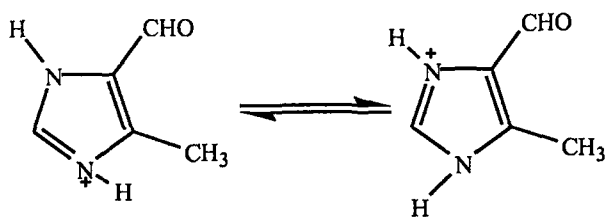
2a'nın protonlanmış hali 2b'nin protonlanmış hali



3a'nın protonlanmış hali 3b'nin protonlanmış hali

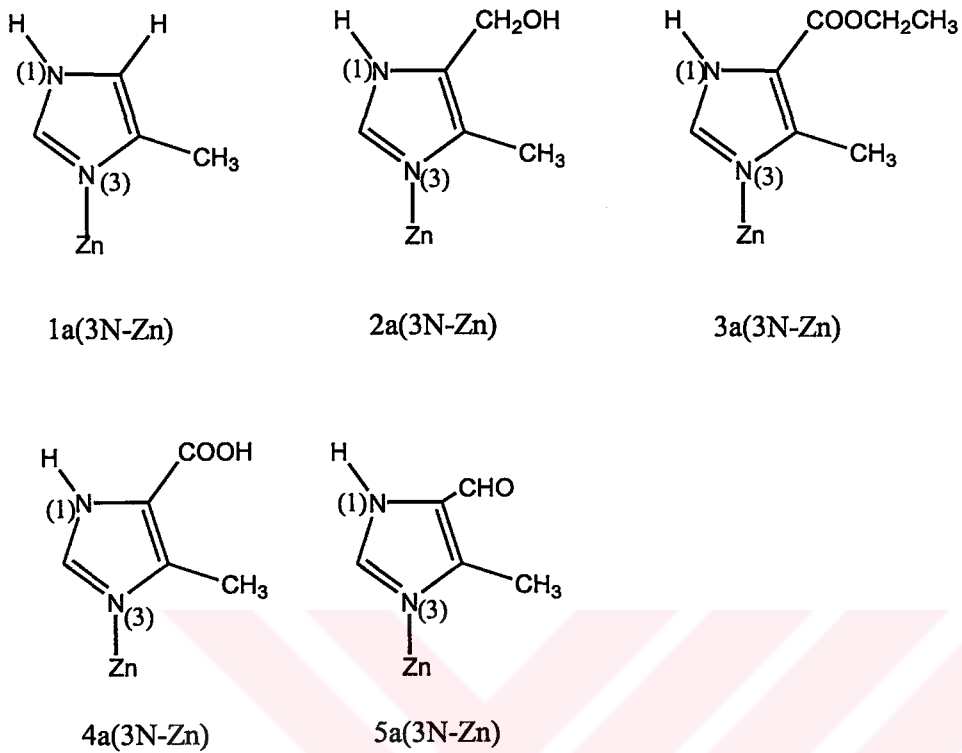


4a'nın protonlanmış hali 4b'nin protonlanmış hali

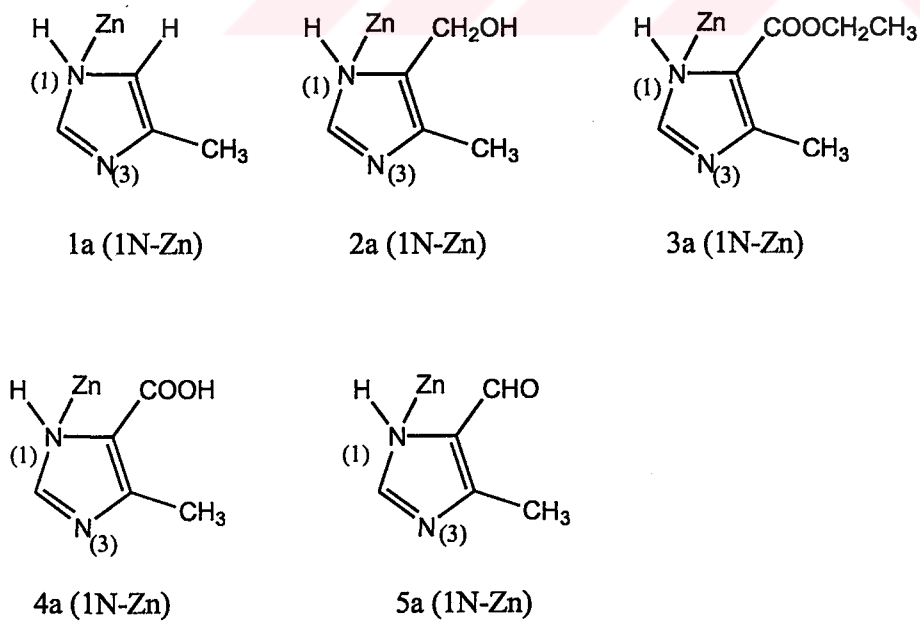


5a'nın protonlanmış hali 5b'nin protonlanmış hali

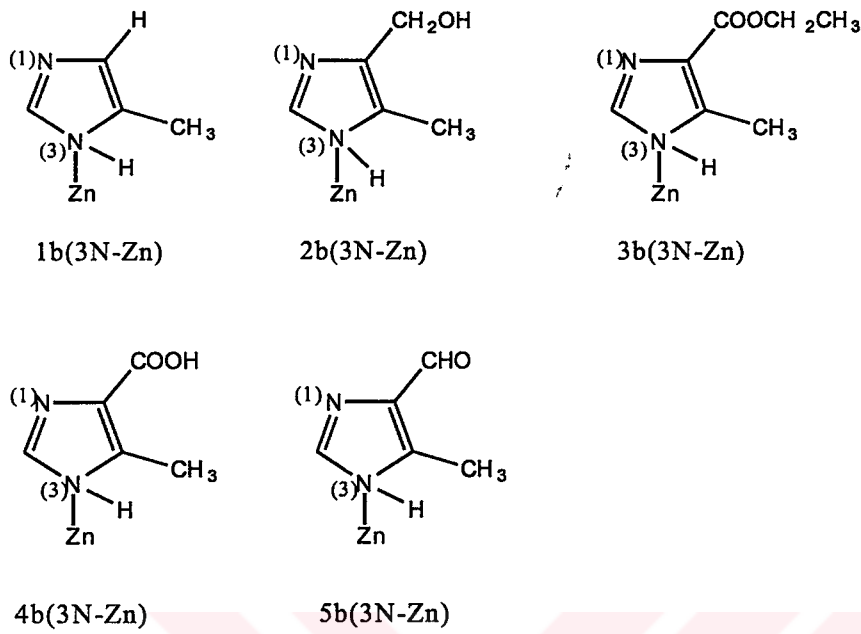
Şekil 3.3. İmidazol türevlerinin protonlanmış formlarının tautomerik dengeleri



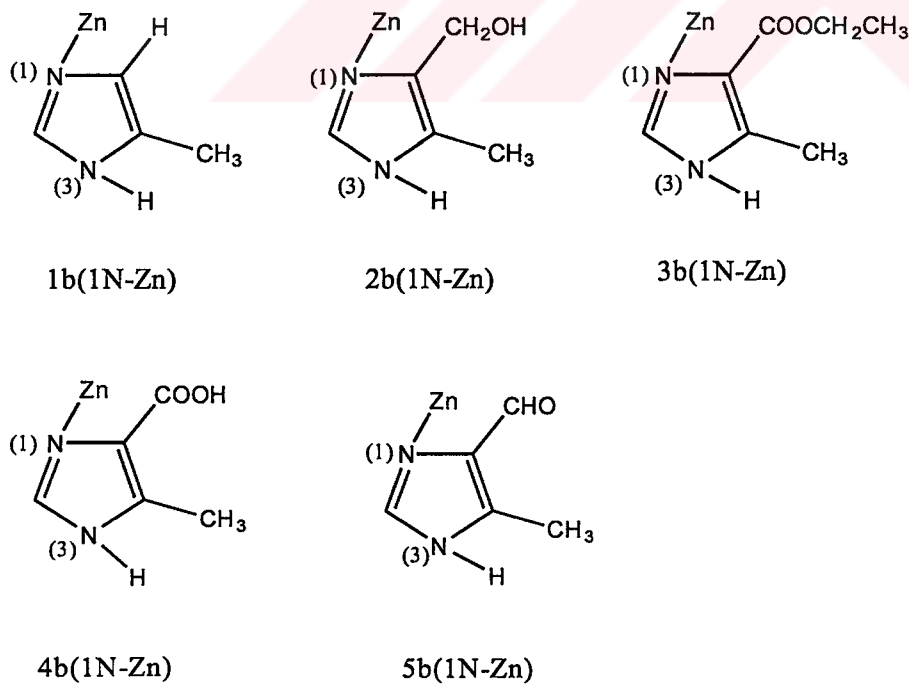
Şekil 3.4. İmidazol türevlerinin a(1H) formlarına 3 numaralı N atomundan Zn metali bağlanması durumunda oluşabilecek yapılar



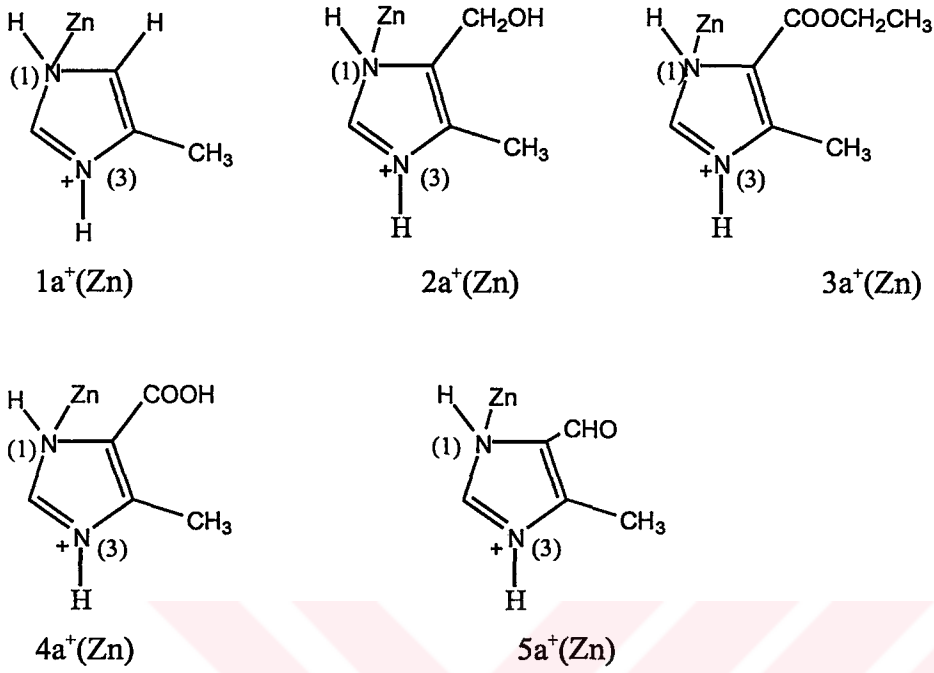
Şekil 3.5. İmidazol türevlerinin a(1H) formlarına 1 numaralı N atomundan Zn metali bağlanması durumunda oluşabilecek yapılar



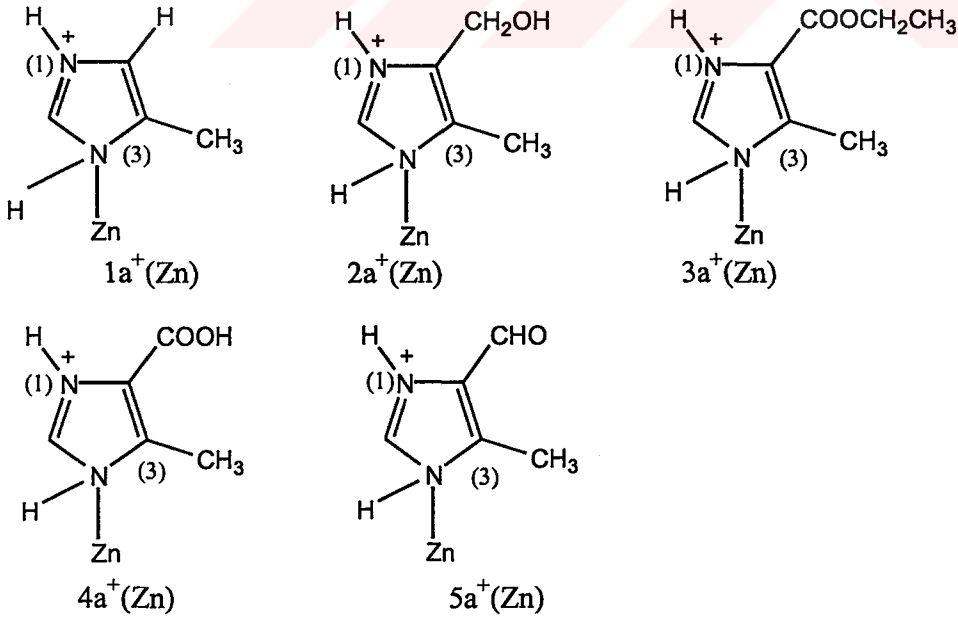
Şekil 3.6. İmidazol türevlerinin b(3H) tautomerik formlarına 3 numaralı N atomundan Zn metali bağlanması durumunda oluşabilecek yapılar



Şekil 3.7. İmidazol türevlerinin b(3H) tautomerik formlarına 1 numaralı N atomundan Zn metali bağlanması durumunda oluşabilecek yapılar



Şekil 3.8. İmidazol türevlerinin $a(1H)$ formlarının protonlanmış hallerine Zn metali bağlanması durumunda oluşabilecek yapılar



Şekil 3.9. İmidazol türevlerinin $b(3H)$ tautomerik formlarının protonlanmış hallerine Zn metali bağlanması durumunda oluşabilecek yapılar

Çizelge 3.1.İmidazol türevlerinin a ve b formlarının gaz fazı hesaplamaları (ΔH_f , kkal/mol)

Molekül	PM3	AM1	MNDO
T = 293K			
1a	21,669	42,829	21,533
2a	-28,981	-12,185	-33,086
3a	-67,066	-47,196	-67,559
4a	-70,339	-48,910	-69,319
5a	-16,500	8,653	-14,072
1b	20,992	42,157	21,437
2b	-28,733	-11,966	-33,384
3b	-65,513	-46,351	-68,010
4b	-70,350	-46,476	-68,589
5b	-14,599	9,235	-13,486
T = 313K			
1a	22,083	43,219	21,922
2a	-28,416	-11,659	-32,561
3a	-66,322	-46,490	-66,857
4a	-69,757	-48,364	-68,772
5a	-15,918	9,208	-13,557
1b	21,405	42,547	21,824
2b	-28,171	-11,441	-32,859
3b	-64,804	-45,684	-67,384
4b	-69,771	-45,928	-68,011
5b	-14,014	9,791	-12,971
T = 333K			
1a	22,524	43,634	22,334
2a	-27,818	-11,100	-32,006
3a	-65,534	-45,742	-66,116
4a	-69,142	-47,787	-68,195
5a	-15,306	9,792	-13,014
1b	21,844	42,962	22,235
2b	-27,575	-10,883	-32,304
3b	-64,052	-44,975	-66,719
4b	-69,159	-45,349	-67,394
5b	-13,439	10,376	-12,429

Çizelge 3.2. İmidazol türevlerinin a ve b formlarının protonlanmış hallerinin gaz fazı hesaplamaları (ΔH_f , kkal/mol)

Molekül	PM3	AM1	MNDO
T = 293K			
1a ⁺	166,377	185,485	174,420
2a ⁺	115,032	131,304	119,198
3a ⁺	83.101	101.944	91.805
4a ⁺	86.272	112.236	98.339
5a ⁺	137.268	160.809	148.324
1b ⁺	166.386	185.495	174.420
2b ⁺	115.032	130.723	119.198
3b ⁺	82.379	101.205	91.123
4b ⁺	85.647	111.627	97.766
5b ⁺	136.716	160.646	147.294
T = 313K			
1a ⁺	166.839	185.929	174.860
2a ⁺	115.613	131.304	119.780
3a ⁺	83.101	101.944	91.805
4a ⁺	86.272	112.236	98.339
5a ⁺	137.268	160.809	148.324
1b ⁺	166.809	185.900	174.860
2b ⁺	115.613	131.274	119.781
3b ⁺	83.102	101.973	91.804
4b ⁺	86.273	112.236	98.339
5b ⁺	137.238	161.145	147.827
T = 333K			
1a ⁺	167.330	186.401	175.327
2a ⁺	116.230	131.928	120.369
3a ⁺	83.873	102.718	92.530
4a ⁺	86.933	112.878	98.943
5a ⁺	137.863	161.338	148.889
1b ⁺	167.261	186.333	175.327
2b ⁺	116.230	131.860	120.396
3b ⁺	83.871	102.785	92.527
4b ⁺	86.933	112.878	98.943
5b ⁺	137.792	161.675	148.390

Çizelge 3.3. İmidazol türevlerinin a ve b formlarının Zn metali ile bağ oluşturma durumunda gaz fazı hesaplamaları (ΔH_f , kkal/mol)

Molekül	PM3	AM1	MNDO
T = 293K			
(3N-Zn)			
1a	40.704	79.620	73.712
2a	-1.345	25.809	21.663
3a	-40.300	-10.567	-13.162
4a	-42.451	-6.732	11.540
5a	13.760	48.260	42.154
(1N-Zn)			
1a	63.607	81.501	74.290
2a	13.024	26.773	19.740
3a	-25.472	-8.310	-14.804
4a	-29.048	-5.169	-13.721
5a	28.552	50.061	40.498
(3N-Zn)			
1b	62.964	80.960	74.217
2b	13.205	26.775	19.366
3b	-23.414	-7.779	-15.327
4b	-28.511	-80.036	-16.521
5b	27.188	47.850	39.193
(1N-Zn)			
1b	42.655	75.797	70.541
2b	-1.639	24.415	20.526
3b	-34.222	-5.327	-11.729
4b	-38.866	-5.985	-10.814
5b	12.586	46.023	40.718
T = 313K			
(3N-Zn)			
1a	41.334	80.161	74.287
2a	-0.641	26.490	22.228
3a	-39.413	-9.744	-12.390
4a	-41.743	-5.992	-10.838
5a	14.448	48.934	42.821

Çizelge 3.3. devam

Molekül	PM3	AM1	MNDO
(1N-Zn)			
1a	64.109	82.054	74.773
2a	13.639	27.349	20.323
3a	-24.716	-7.593	-14.045
4a	-28.393	-4.460	-13.073
5a	29.152	50.704	41.074
(3N-Zn)			
1b	63.464	81.513	74.699
2b	13.817	27.425	19.948
3b	-22.693	-6.987	-14.644
4b	-27.882	-7.326	-15.914
5b	27.746	48.452	39.767
(1N-Zn)			
1b	43.170	76.337	71.114
2b	-0.934	25.095	21.200
3b	-33.370	-4.504	-10.875
4b	-38.127	-5.246	-10.110
5b	13.272	46.692	41.385
T = 333K			
(3N-Zn)			
1a	41.997	80.731	74.889
2a	0.103	27.208	22.998
3a	-38.478	-8.875	-11.573
4a	-40.997	-5.215	-10.102
5a	15.171	49.640	43.520
(1N-Zn)			
1a	64.640	82.635	75.283
2a	14.291	27.961	20.938
3a	-23.913	-6.831	-13.244
4a	-27.702	-3.715	-12.393
5a	29.784	51.379	41.680

Çizelge 3.3. devam

Molekül	PM3	AM1	MNDO
(3N-Zn)			
1b	63.994	82.094	75.207
2b	14.466	28.111	20.563
3b	-21.925	-6.150	-13.919
4b	-27.217	-6.582	-15.275
5b	28.336	49.087	40.371
(1N-Zn)			
1b	43.717	76.908	71.716
2b	-0.189	25.812	21.909
3b	-32.469	-3.634	-9.977
4b	-37.352	-4.471	-9.371
5b	13.994	47.394	42.084

Çizelge3.4. İmidazol türevlerinin protonlanmış a ve b formlarının Zn metali ile bağ oluşturması durumunda gaz fazı hesaplamaları (ΔH_f , kkal/mol)

Molekül	PM3	AM1	MNDO
T = 293K			
(1N-Zn)			
1a ⁺	212.408	220.860	225.340
2a ⁺	154.054	168.338	170.151
3a ⁺	117.860	136.406	141.917
4a ⁺	121.384	146.462	148.380
5a ⁺	172.164	195.778	197.960
(3N-Zn)			
1b ⁺	202.065	220.860	225.339
2b ⁺	154.054	168.338	170.144
3b ⁺	117.849	136.386	141.763
4b ⁺	122.716	146.520	148.414
5b ⁺	172.164	195.778	197.960

Çizelge 3.4.devam

Molekül	PM3	AM1	MNDO
T = 313K			
(1N-Zn)			
1a ⁺	212.931	221.388	225.912
2a ⁺	154.234	169.006	170.842
3a ⁺	118.701	137.179	142.805
4a ⁺	122.174	147.190	149.084
5a ⁺	172.842	196.400	198.589
(3N-Zn)			
1b ⁺	202.645	221.388	225.911
2b ⁺	154.789	169.006	170.865
3b ⁺	118.730	137.237	142.538
4b ⁺	123.493	147.247	149.118
5b ⁺	172.842	196.400	198.589
T = 333K			
(1N-Zn)			
1a ⁺	213.487	221.947	226.513
2a ⁺	155.563	169.713	171.570
3a ⁺	119.593	138.001	143.739
4a ⁺	123.002	147.955	149.824
5a ⁺	173.556	197.056	199.251
(3N-Zn)			
1b ⁺	203.258	221.947	226.512
2b ⁺	155.564	169.713	171.622
3b ⁺	119.662	138.137	143.358
4b ⁺	124.310	148.012	149.858
5b ⁺	173.556	197.057	199.251

Çizelge 3.5. İmidazol türevlerinin a ve b tautomerlerinin gaz fazında T= 293K hesaplanan (PM3, AM1, MNDO) termodinamik değerleri

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı(ΔH_f)	Toplam enerji	İyonlaşma E_{Homo} potansiyeli	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment	
	(1N)	(3N)	(k cal)	(eV)	(eV)			(D)	
PM3									
1a	0,308	-0,113	21,669	-890,642	9,192	-9,192	0,738	9,930	3,639
2a	0,344	-0,118	-28,981	-1334,067	9,267	-9,267	0,514	9,781	2,107
3a	0,360	-0,140	-67,066	-1895,588	9,630	-9,630	-0,261	9,369	1,185
4a	0,367	-0,134	-70,339	-1597,120	9,703	-9,703	-0,355	9,348	3,778
5a	0,384	-0,131	-16,500	-1302,860	9,627	-9,627	-0,371	9,256	0,801
1b	-0,116	0,314	20,992	-890,671	9,225	-9,225	0,664	9,889	3,919
2b	-0,113	0,311	-28,733	-1334,056	9,257	-9,257	0,509	9,766	4,564
3b	-0,047	0,303	-65,513	-1895,521	9,588	-9,588	0,043	9,631	4,210
4b	-0,096	0,304	-70,350	-1597,120	9,845	-9,845	-0,126	9,719	6,753
5b	-0,078	0,296	-14,599	-1302,777	9,576	-9,576	-0,002	9,574	4,836

Çizelge 3.5. devam

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)	Oluşum ısı(ΔH_f) (k cal)	Toplam enerji (eV)	İyonlaşma potansiyeli (eV)	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment (D)		
	(1N)	(3N)							
AM1									
1a	-0,209	-0,138	42,829	-1007,594	8,907	-8,907	1,010	9,917	3,389
2a	-0,192	-0,142	-12,185	-1484,199	8,936	-8,936	0,757	9,693	1,871
3a	-0,177	-0,159	-47,196	-2088,161	9,409	-9,409	-0,157	9,252	0,868
4a	-0,173	-0,156	-48,910	-1777,162	9,519	-9,519	-0,292	9,227	3,347
5a	-0,169	-0,154	8,653	-1455,983	9,408	-9,408	-0,322	9,086	0,581
1b	-0,140	-0,206	42,157	-1007,623	8,898	-8,898	0,925	9,823	3,684
2b	-0,143	-0,206	-11,966	-1484,189	8,965	-8,965	0,746	9,711	4,393
3b	-0,080	-0,210	-46,351	-2088,125	9,364	-9,364	0,146	9,510	3,947
4b	-0,130	-0,210	-46,476	-1777,056	9,625	-9,625	-0,021	9,604	6,621
5b	-0,111	-0,213	9,235	-1455,958	9,322	-9,322	0,086	9,408	4,675

Çizelge 3.5. devam

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı(ΔH_f)	Toplam enerji (eV)	İyonlaşma E_{Homo} potansiyeli (eV)	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment (D)	
	(1N)	(3N)	(k cal)						
MNDO									
1a	-0,246	-0,219	21,533	-1010,633	9,005	-9,005	0,863	9,868	3,504
2a	-0,220	-0,225	-33,086	-1489,694	9,111	-9,111	0,589	9,700	1,905
3a	-0,213	-0,240	-67,559	-2095,791	9,485	-9,485	-0,233	9,252	0,907
4a	-0,211	-0,240	-69,319	-1783,385	9,545	-9,545	-0,293	9,252	3,720
5a	-0,207	-0,235	-14,072	-1460,538	9,477	-9,477	-0,327	9,150	0,852
1b	-0,232	-0,234	21,437	-1010,637	8,995	-8,995	0,756	9,239	3,352
2b	-0,229	-0,234	-33,384	-1489,707	9,113	-9,113	0,592	9,705	3,845
3b	-0,196	-0,233	-68,010	-2095,812	9,439	-9,439	0,301	9,740	4,536
4b	-0,123	-0,240	-68,598	-1783,353	9,697	-9,697	-0,121	9,576	6,625
5b	-0,207	-0,241	-13,486	-1460,513	9,420	-9,420	0,020	9,440	4,751

Çizelge 3.6. İmidazol türevlerinin a formlarına gaz fazında Zn metali bağlandığı durumda T= 293K 'de hesaplanan (PM3, AM1, MNDO) termodinamik değerleri

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı(ΔH_f) (k cal /mol)	Toplam enerji (eV)	İyonlaşma potansiyeli (eV)	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$	DipolMoment (D)
	(1N)	(3N)							
PM3									
1a(3N-Zn)	0,339	0,267	40,704	-949,218	10,251	-10,251	-0,574	9,677	10,585
2a(3N-Zn)	0,372	0,223	-1,345	-1392,271	10,429	-10,429	-0,737	9,692	9,720
3a(3N-Zn)	0,415	0,197	-40,300	-1953,830	10,694	-10,694	-1,232	9,462	7,957
4a(3N-Zn)	0,434	0,212	-42,451	-1655,313	10,912	-10,912	-1,468	9,444	4,987
5a(3N-Zn)	0,391	0,198	13,760	-1360,951	10,675	-10,675	-1,300	9,375	9,346
1a(1N-Zn)	0,310	-0,114	63,607	-948,226	9,146	-9,146	0,265	8,881	3,734
2a(1N-Zn)	0,346	-0,119	13,024	-1391,649	9,232	-9,232	0,337	9,569	2,149
3a(1N-Zn)	0,371	-0,367	-25,472	-1953,188	9,583	-9,583	-0,229	9,354	1,236
4a(1N-Zn)	0,389	-0,124	-29,048	-1654,733	9,908	-9,908	-0,433	9,475	2,040
5a(1N-Zn)	0,343	-0,136	28,552	-1360,311	9,531	-9,531	-0,278	9,253	4,547

Çizelge 3.6. devam

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı(ΔH_f)	Toplam enerji	İyonlaşma	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment
	(1N)	(3N)	(k cal /mol)	(eV)	potansiyeli				(D)
					(eV)				
AM1									
1a(3N-Zn)	-0,198	-0,147	79,620	-1064,940	9,657	-9,657	0,272	9,929	7,438
2a(3N-Zn)	-0,189	-0,165	25,809	-1541,493	9,586	-9,586	0,076	9,662	6,805
3a(3N-Zn)	-0,162	-0,177	-10,567	-2145,515	9,974	-9,974	-0,656	9,318	4,708
4a(3N-Zn)	-0,154	-0,170	-6,732	-1834,274	10,337	-10,337	-0,908	9,429	1,605
5a(3N-Zn)	-0,178	-0,176	48,260	-1513,207	9,935	-9,935	-0,777	9,158	6,443
1a(1N-Zn)	-0,205	-0,141	81,501	-1064,859	8,788	-8,788	1,116	9,904	3,716
2a(1N-Zn)	-0,189	-0,144	26,773	-1541,452	8,880	-8,880	0,817	9,679	1,945
3a(1N-Zn)	-0,173	-0,160	-8,310	-2145,418	9,343	-9,343	-0,098	9,245	0,980
4a(1N-Zn)	-0,158	-0,149	-5,169	-1834,206	9,651	-9,651	-0,304	9,347	2,345
5a(1N-Zn)	-0,189	-0,160	50,061	-1513,130	9,249	-9,249	-0,179	9,070	4,567

Çizelge 3.6. devam

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı(ΔH_f) (k cal /mol)	Toplam enerji (eV)	İyonlaşma E_{HOMO} potansiyeli (eV)	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment (D)	
MNDO									
1a(3N-Zn)	-0,231	-0,229	73,712	-1067,931	9,872	-9,872	-0,002	9,870	8,187
2a(3N-Zn)	-0,221	-0,237	21,663	-1546,882	9,946	-9,946	-0,229	9,717	7,947
3a(3N-Zn)	-0,201	-0,252	-13,162	-2152,994	10,245	-10,245	-0,870	9,375	5,828
4a(3N-Zn)	-0,200	-0,240	11,540	-1840,440	10,530	-10,530	-0,850	9,680	4,521
5a(3N-Zn)	-0,212	-0,248	42,154	-1517,660	10,221	-10,221	-0,943	9,278	7,223
1a(1N-Zn)	-0,244	-0,221	74,290	-1067,907	8,941	-8,941	0,932	9,873	3,632
2a(1N-Zn)	-0,218	-0,227	19,740	-1546,965	9,057	-9,057	0,648	9,705	1,974
3a(1N-Zn)	-0,211	-0,242	-14,804	-2153,065	9,426	-9,426	-0,170	9,256	1,094
4a(1N-Zn)	-0,208	-0,228	-13,721	-1840,535	9,703	-9,703	-0,136	9,567	3,049
5a(1N-Zn)	-0,223	-0,238	40,498	-1517,733	9,385	-9,385	-0,232	9,153	4,401

Çizelge 3.7. İmidazol türevlerinin b tautomer formlarına gaz fazında Zn metali bağlandığı durumda T= 293K’de hesaplanan (PM3, AM1, MNDO) termodinamik değerleri

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı (ΔH_f)	Toplam enerji	İyonlaşma E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment
	(1N)	(3N)	(k cal /mol)	(eV)	potansiyeli (eV)			(D)
PM3								
1b(3N-Zn)	-0,118	0,316	62,964	-948,254	9,187	-9,187	0,301	9,488
2b(3N-Zn)	-0,115	0,312	13,205	-1391,641	9,216	-9,216	0,246	9,462
3b(3N-Zn)	-0,063	0,312	-23,414	-1953,099	9,549	-9,549	0,216	9,765
4b(3N-Zn)	0,098	0,306	-28,511	-1654,709	9,796	-9,796	-0,076	9,720
5b(3N-Zn)	0,076	0,302	27,188	-1360,370	9,501	-9,501	-0,064	9,437
1b(1N-Zn)	0,250	0,360	42,655	-949,135	10,502	-10,502	-0,658	9,844
2b(1N-Zn)	0,244	0,352	-1,639	-1392,284	10,355	-10,355	-0,619	9,736
3b(1N-Zn)	0,243	0,369	-34,222	-1953,567	10,369	-10,369	-0,766	9,603
4b(1N-Zn)	0,230	0,345	-38,864	-1655,158	10,820	-10,820	-1,018	9,802
5b(1N-Zn)	0,263	0,335	12,586	-1361,002	10,529	-10,529	-0,929	9,600

Çizelge 3.7. devam

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı (ΔH_f)	Toplam enerji (eV)	İyonlaşma potansiyeli (eV)	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment (D)
	(1N)	(3N)	(k cal /mol)	(eV)	(eV)			
AMI								
1b(3N-Zn)	-0,143	-0,202	80,960	-1064,882	8,788	1,043	9,831	3,933
2b(3N-Zn)	-0,146	-0,202	26,775	-1541,451	8,859	0,862	9,721	4,707
3b(3N-Zn)	-0,083	-0,206	-7,779	-2145,394	9,253	0,253	9,506	4,362
4b(3N-Zn)	-0,133	-0,206	-8,036	-1834,331	9,507	0,095	9,602	7,037
5b(3N-Zn)	-0,113	-0,209	47,850	-1513,226	9,210	0,189	9,399	5,060
1b(1N-Zn)	-0,157	-0,195	75,797	-1065,106	9,635	0,204	9,839	7,741
2b(1N-Zn)	-0,153	-0,197	24,415	-1541,553	9,532	0,191	9,723	6,616
3b(1N-Zn)	-0,116	-0,199	-5,327	-2145,288	9,873	-0,165	9,708	8,128
4b(1N-Zn)	-0,143	-0,198	-5,985	-1834,241	10,054	-0,393	9,661	7,462
5b(1N-Zn)	-0,134	-0,205	46,023	-1513,305	9,909	-0,385	9,524	7,005

Çizelge 3.7. devam

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı(ΔH_f) (k cal /mol)	Toplam enerji (eV)	İyonlaşma potansiyeli (eV)	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$	DipolMoment (D)
	(1N)	(3N)							
MNDO									
1b(3N-Zn)	-0,233	-0,232	74,217	-1067,910	8,932	-8,932	0,824	9,756	3,454
2b(3N-Zn)	-0,230	-0,232	19,366	-1546,981	9,052	-9,052	0,657	9,709	3,993
3b(3N-Zn)	-0,198	-0,231	-15,327	-2153,089	9,375	-9,375	0,368	9,743	4,675
4b(3N-Zn)	-0,228	-0,234	-16,521	-1840,657	9,611	-9,611	-0,024	9,587	6,787
5b(3N-Zn)	-0,209	-0,239	39,193	-1517,790	9,357	-9,357	-0,080	9,277	4,914
1b(1N-Zn)	-0,237	-0,221	70,541	-1068,068	9,920	-9,920	-0,145	9,775	8,452
2b(1N-Zn)	-0,231	-0,222	20,526	-1546,930	9,869	-9,869	-0,131	9,738	7,163
3b(1N-Zn)	-0,209	-0,222	-11,729	-2152,931	10,169	-10,169	-0,374	9,795	8,262
4b(1N-Zn)	-0,211	-0,226	-10,814	-1840,408	10,401	-10,401	-0,610	9,791	9,201
5b(1N-Zn)	-0,217	0,335	40,718	-1517,723	10,162	-10,162	-0,550	9,612	7,960

Çizelge 3.8. İncelenen imidazol türevlerinin protonlanmış a ve b formlarına gaz fazında Zn metali bağlandığı durumda T= 293K ‘de hesaplanan (PM3, AM1, MNDO) termodinamik değerleri

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)	Oluşum ısı (ΔH_f)	Toplam enerji (eV)	İyonlaşma E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment (D)
(1N)	(3N)	(k cal /mol)	(eV)	(eV)			
PM3							
1a ⁺ (1N-Zn)	0,449	212,408	-957,106	14,662	-14,662	-4,991	8,262
2a ⁺ (1N-Zn)	0,466	154,054	-1400,865	14,361	-14,361	-4,804	8,415
3a ⁺ (1N-Zn)	0,506	117,860	-1962,304	14,367	-14,367	-4,962	7,722
4a ⁺ (1N-Zn)	0,513	121,384	-1663,541	14,987	-14,987	-5,232	11,099
5a ⁺ (1N-Zn)	0,492	172,164	-1369,415	14,627	-14,627	-5,070	9,652
1b ⁺ (3N-Zn)	0,461	202,065	-957,554	14,587	-14,587	-4,857	8,297
2b ⁺ (3N-Zn)	0,466	154,054	-1400,865	14,358	-14,358	-4,803	8,415
3b ⁺ (3N-Zn)	0,506	117,849	-1962,304	14,368	-14,368	-4,962	7,715
4b ⁺ (3N-Zn)	0,516	122,716	-1663,483	15,012	-15,012	-5,328	11,546
5b ⁺ (3N-Zn)	0,492	172,164	-1369,415	14,628	-14,628	-5,070	9,652

Çizelge 3.8. devam

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı (ΔH_f) (k cal /mol)	Toplam enerji (eV)	İyonlaşma potansiyeli (eV)	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment (D)
	(1N)	(3N)						
AM1								
1a ⁺ (1N-Zn)	-0,133	-0,144	220,860	-1072,472	14,242	-14,242	-4,621	9,621
2a ⁺ (1N-Zn)	-0,133	-0,145	168,338	-1548,968	13,931	-13,931	-4,540	9,391
3a ⁺ (1N-Zn)	-0,104	-0,160	136,406	-2152,798	14,274	-14,274	-4,763	9,511
4a ⁺ (1N-Zn)	-0,103	-0,155	146,462	-1841,286	14,776	-14,776	-5,060	9,716
5a ⁺ (1N-Zn)	-0,116	-0,155	195,778	-1520,467	14,332	-14,332	-4,915	9,417
1b ⁺ (3N-Zn)	-0,133	-0,144	220,860	-1072,472	14,242	-14,242	-4,612	9,630
2b ⁺ (3N-Zn)	-0,133	-0,145	168,338	-1548,968	13,931	-13,931	-4,540	9,391
3b ⁺ (3N-Zn)	-0,104	-0,160	136,386	-2152,798	14,273	-14,273	-4,763	9,510
4b ⁺ (3N-Zn)	-0,100	-0,147	146,520	-1841,284	14,777	-14,777	-5,123	9,654
5b ⁺ (3N-Zn)	-0,116	-0,155	195,778	-1520,467	14,332	-14,332	-4,915	9,417

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı (ΔH_f)	Toplam enerji (eV)	İyonlaşma potansiyeli (eV)	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment
	(1N)	(3N)	(k cal /mol)	(eV)	(eV)			(D)
MNDO								
1a ⁺ (1N-Zn)	-0,175	-0,173	225,340	-1075,521	14,530	-14,530	9,548	7,469
2a ⁺ (1N-Zn)	-0,146	-0,172	170,151	-1554,607	14,190	-14,190	9,400	5,838
3a ⁺ (1N-Zn)	-0,146	-0,192	141,917	-2160,434	14,545	-14,545	9,445	6,845
4a ⁺ (1N-Zn)	-0,145	-0,183	148,380	-1847,671	14,650	-14,650	9,276	10,093
5a ⁺ (1N-Zn)	-0,151	-0,181	197,960	-1525,070	14,650	-14,650	9,471	8,479
1b ⁺ (3N-Zn)	-0,175	-0,173	225,339	-1075,521	14,531	-14,531	9,549	7,488
2b ⁺ (3N-Zn)	-0,145	-0,173	170,144	-1554,607	14,190	-14,190	9,399	5,808
3b ⁺ (3N-Zn)	-0,146	-0,187	141,763	-2160,442	14,558	-14,558	9,469	6,826
4b ⁺ (3N-Zn)	-0,152	-0,177	148,414	-1847,669	14,714	-14,714	9,335	10,596
5b ⁺ (3N-Zn)	-0,151	-0,181	197,960	-1525,070	14,649	-14,649	9,473	8,461

3.1.2. İmidazol türevlerinin ve model maddelerin semiempirik yöntemlerle sıvı faz hesaplamaları

Sıvı fazda imidazol türevleri, tautomerleri ve model molekülleri üzerinde; (T=20, 40, 60 °C) nötral ve asidik ortamda çalışmalar yapılmış olup tüm moleküllere ait ΔH_f , ΔS değerleri Çizelge (3.9-3.16) da verilmiştir. Bu moleküllere ait ΔE_T , E_{HOMO} , E_{LUMO} , $E_{LUMO} - E_{HOMO}$, IP, D ve Aktif merkezin yük yoğunluğu(Z_n), değerleri Çizelge (3.17-3.18) 'de verilmiştir.

Bu çalışmada 293K'de su ve hidronyum için kullanılan ΔH_f değerleri:

$$\text{PM3 için } \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -61,942 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{H}_3\text{O}^+) = 60,260 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{AM1 için } \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -68,527 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{H}_3\text{O}^+) = 43,450 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{MNDO için } \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -69,149 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,851 \text{ kcal/mol}$$

313K'de su ve hidronyum için kullanılan ΔH_f değerleri:

$$\text{PM3 için } \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -61,783 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{H}_3\text{O}^+) = 60,424 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{AM1 için } \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -68,368 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{H}_3\text{O}^+) = 43,613 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{MNDO için } \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -69,035 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{H}_3\text{O}^+) = 36,016 \text{ kcal/mol}$$

333K'de su ve hidronyum için kullanılan ΔH_f değerleri:

$$\text{PM3 için } \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -61,622 \text{ kcal/mol}$$

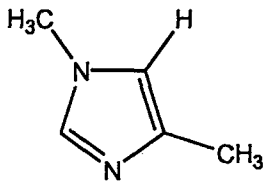
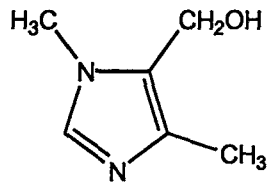
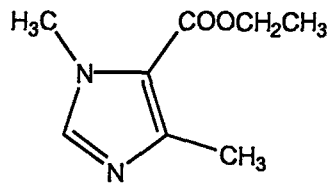
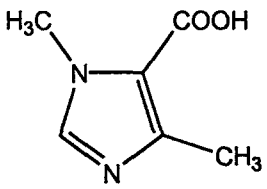
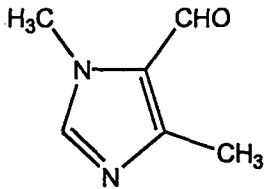
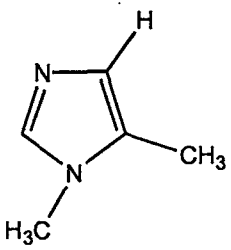
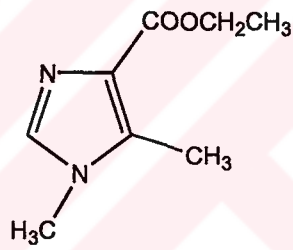
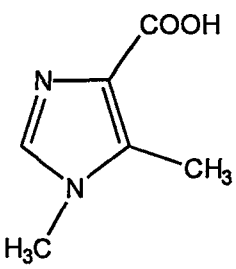
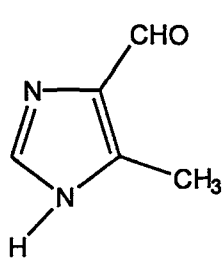
$$\Delta H_f(\text{H}_3\text{O}^+) = 60,590 \text{ kcal/mol}$$

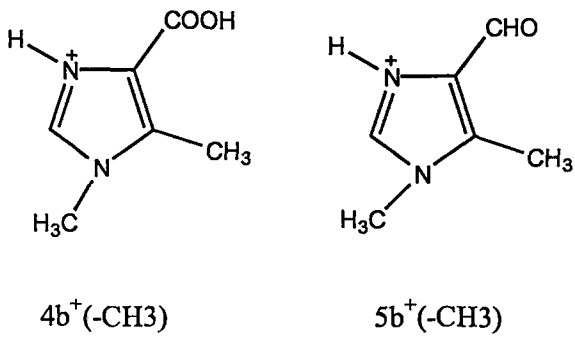
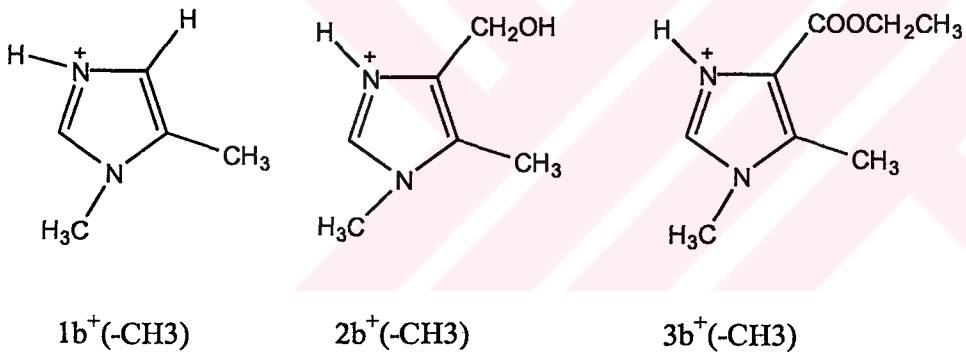
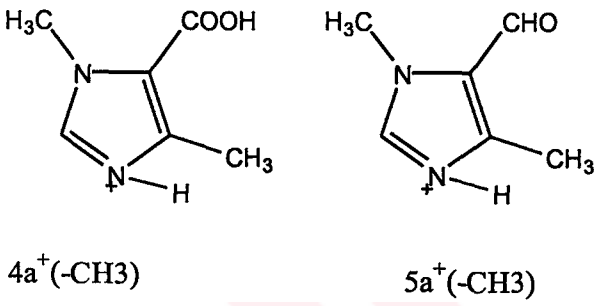
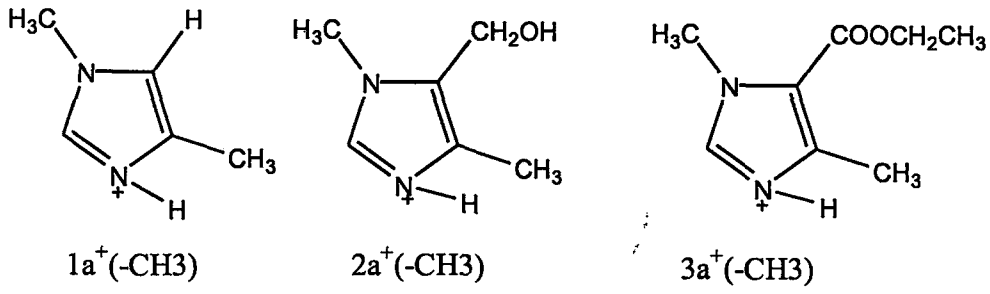
$$\text{AM1 için } \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -68,208 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{H}_3\text{O}^+) = 43,779 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{MNDO için } \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -68,876 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{H}_3\text{O}^+) = 36,182 \text{ kcal/mol}$$

1a (-CH₃)2a (-CH₃)3a (-CH₃)4a (-CH₃)5a (-CH₃)1b (-CH₃)2a (-CH₃)3b (-CH₃)4b (-CH₃)5b (-CH₃)Şekil 3.10. İmidazol türevlerinin a(1-CH₃) ve b(3-CH₃) model formları



Şekil 3.11 İmidazol türevi moleküllerin protonlanmış hallerinin model formları

Çizelge 3.9. İmidazol türevlerinin a ve b tautomerlerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293K$)

Molekül	PM3		AM1		MNDO	
	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)
1a	6,234	70,507	28,179	70,112	9,262	70,400
2a	-41,622	82,587	-24,747	82,452	-44,702	81,096
3a	-87,541	92,463	-65,994	91,399	-86,452	89,399
4a	-93,507	81,894	-69,898	81,998	-91,573	81,569
5a	-37,277	84,469	-10,592	83,560	-31,921	80,769
1b	5,568	70,548	27,610	70,242	9,279	70,416
2b	-46,587	80,832	-30,142	79,254	-48,679	79,832
3b	-87,239	89,700	-67,850	88,964	-88,745	89,149
4b	-96,512	83,634	-68,774	82,983	-92,462	81,680
5b	-34,161	79,837	-9,684	83,069	-31,370	81,925

Çizelge 3.10. İmidazol türevlerinin a ve b tautomerlerinin protonlanmış hallerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293K$)

Molekül	PM3		AM1		MNDO	
	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)
1a ⁺	102,582	71,030	122,288	74,273	111,574	73,926
2a ⁺	50,679	81,332	65,685	80,287	55,374	80,775
3a ⁺	11,330	89,546	31,585	89,618	19,581	86,272
4a ⁺	3,430	80,938	31,161	84,112	16,210	82,153
5a ⁺	63,512	80,538	87,925	82,202	74,501	78,158
1b ⁺	102,601	70,985	122,239	70,810	111,583	70,878
2b ⁺	50,610	81,370	65,734	80,248	55,370	80,899
3b ⁺	11,534	90,042	31,641	90,073	19,603	86,419
4b ⁺	3,601	84,545	31,177	84,591	16,248	82,146
5b ⁺	63,365	78,253	87,891	77,915	74,258	78,065

Çizelge 3.11. İmidazol türevlerinin a ve b tautomerlerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=313K$)

Molekül	PM3		AM1		MNDO	
	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)
1a	6,638	71,840	28,565	71,388	9,648	71,673
2a	-41,028	84,549	-24,178	84,330	-44,143	82,943
3a	-86,803	94,899	-65,286	93,737	-85,789	91,588
4a	-92,932	83,793	-69,322	83,899	-91,024	83,382
5a	-36,700	86,374	-10,037	85,393	-31,406	82,471
1b	5,973	71,885	27,998	71,525	9,664	71,687
2b	-46,028	82,675	-29,617	80,990	-48,172	81,564
3b	-86,539	92,011	-67,181	91,169	-88,084	91,330
4b	-95,915	85,604	-68,159	84,914	-91,915	83,488
5b	-33,627	81,599	-9,129	84,901	-30,821	83,737

Çizelge 3.12. İmidazol türevlerinin a ve b tautomerlerinin protonlanmış hallerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=313K$)

Molekül	PM3		AM1		MNDO	
	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)
1a ⁺	103,007	72,434	122,739	75,760	112,020	75,398
2a ⁺	51,255	83,233	66,238	82,113	55,926	82,597
3a ⁺	12,047	91,914	32,280	91,915	20,226	88,402
4a ⁺	4,009	82,848	31,769	86,118	16,781	84,037
5a ⁺	64,065	82,361	88,502	84,105	75,003	79,816
1b ⁺	103,026	72,386	122,650	72,166	111,989	72,219
2b ⁺	51,188	83,279	66,288	82,075	55,922	82,720
3b ⁺	12,255	92,422	32,338	92,373	20,250	88,555
4b ⁺	4,215	86,573	31,786	86,600	16,819	84,030
5b ⁺	63,882	79,960	88,394	79,577	74,758	79,715

Çizelge 3.13. İmidazol türevlerinin a ve b tautomerlerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=333K$)

Molekül	PM3		AM1		MNDO	
	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)
1a	7,068	73,172	28,977	72,662	10,057	72,940
2a	-40,339	86,496	-23,578	86,189	-43,553	84,770
3a	-86,020	97,324	-64,535	96,061	-85,086	93,764
4a	-92,324	85,675	-68,713	85,783	-90,445	85,174
5a	-36,093	88,254	-9,453	87,151	-30,863	84,151
1b	6,404	73,220	28,412	72,806	10,072	72,951
2b	-45,435	84,510	-29,059	82,717	-47,617	83,282
3b	-85,794	94,318	-66,471	93,369	-87,383	93,501
4b	-95,285	87,555	-67,542	86,822	-91,337	85,276
5b	-33,063	83,347	-8,545	86,709	-30,244	85,524

Çizelge 3.14. İmidazol türevlerinin a ve b tautomerlerinin protonlanmış hallerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=333K$)

Molekül	PM3		AM1		MNDO	
	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)
1a ⁺	103,462	73,842	123,217	77,239	112,493	76,861
2a ⁺	51,867	85,130	66,826	83,932	56,510	84,406
3a ⁺	12,812	94,281	33,021	94,208	20,914	90,531
4a ⁺	4,623	84,750	32,411	88,106	17,384	85,904
5a ⁺	64,650	84,173	89,110	85,988	75,534	81,461
1b ⁺	103,479	73,791	123,088	73,522	112,421	73,557
2b ⁺	51,804	85,184	66,876	83,896	56,506	84,529
3b ⁺	13,023	94,800	33,079	94,668	20,940	90,691
4b ⁺	4,865	88,585	32,428	88,589	17,422	85,896
5b ⁺	64,431	85,896	88,928	81,231	75,287	81,354

Çizelge 3.15. İmidazol türevlerinin model moleküllerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293K$)

Molekül	PM3		AM1		MNDO	
	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)
1a(-CH3)	7,265	75,959	34,424	78,595	10,324	78,479
2a(-CH3)	-45,383	86,157	-22,759	84,085	-44,880	85,832
3a(-CH3)	-83,331	97,175	-57,947	93,856	-82,948	90,418
4a(-CH3)	-91,512	89,605	-59,441	87,943	-86,633	86,636
5a(-CH3)	-32,814	87,540	-1,647	88,193	-26,794	88,556
1b(-CH3)	6,885	81,051	34,031	81,148	12,052	80,374
2b(-CH3)	-45,128	84,935	-23,530	84,079	-45,888	84,254
3b(-CH3)	-86,153	90,986	-61,279	90,175	-86,001	93,581
4b(-CH3)	-94,467	85,629	-62,328	88,736	-89,873	86,140
5b(-CH3)	-32,600	82,563	-3,071	85,137	-27,857	84,534

Çizelge 3.16. İmidazol türevlerinin protonlanmış model moleküllerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293K$)

Molekül	PM3		AM1		MNDO	
	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH_f (kcal/mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)
1a ⁺ (-CH3)	104,724	80,403	129,848	76,653	114,202	76,200
2a ⁺ (-CH3)	53,583	88,648	74,151	88,221	60,069	87,755
3a ⁺ (-CH3)	16,113	91,669	40,816	94,446	25,431	93,260
4a ⁺ (-CH3)	9,007	92,438	40,232	88,813	21,650	87,056
5a ⁺ (-CH3)	67,241	88,281	96,309	86,798	79,843	89,124
1b ⁺ (-CH3)	104,690	76,084	129,920	78,636	115,722	78,876
2b ⁺ (-CH3)	53,001	89,346	73,771	88,275	59,766	84,775
3b ⁺ (-CH3)	14,376	94,016	39,961	94,168	24,358	93,661
4b ⁺ (-CH3)	6,321	89,064	40,715	92,633	20,314	86,446
5b ⁺ (-CH3)	65,925	86,417	95,962	89,385	79,560	85,927

Çizelge 3.17. İmidazol türevlerinin a ve b tautomerlerinin sıvı fazda T= 293K'de hesaplanan (PM3, AM1, MNDO) termodinamik değerleri

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı(ΔH_f)	Toplam enerji (eV)	İyonlaşma potansiyeli (eV)	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment (D)	
	(1N)	(3N)	(k cal /mol)						
PM3									
1a	0,494	-0,371	6,234	-891,3111	9,441	-9,441	0,732	10,173	6,144
2a	0,466	-0,374	-41,622	-1334,615	9,318	-9,318	0,617	9,935	7,806
3a	0,453	-0,373	-87,541	-1896,476	9,747	-9,747	-0,284	9,463	2,078
4a	0,547	-0,372	-93,507	-1598,125	9,773	-9,773	-0,291	9,482	6,614
5a	0,562	-0,371	-37,277	-1303,761	9,692	-9,692	-0,349	9,343	1,480
1b	-0,376	0,476	5,568	-891,340	9,496	-9,496	0,639	10,135	6,433
2b	-0,322	0,468	-46,587	-1334,831	9,437	-9,437	0,611	10,048	6,675
3b	-0,284	0,448	-87,239	-1896,463	9,716	-9,716	-0,262	9,454	9,978
4b	-0,264	0,475	-96,512	-1598,255	9,794	-9,794	-0,352	9,442	13,460
5b	-0,289	0,444	-34,161	-1303,627	9,646	-9,646	-0,275	9,371	7,806

Çizelge 3.17. devam

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı (ΔH_f) (k cal /mol)	Toplam enerji (eV)	İyonlaşma potansiyeli (eV)	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment (D)
	(1N)	(3N)							
AM1									
1a	-0,166	-0,318	28,179	-1008,230	9,205	-9,205	0,849	10,054	5,386
2a	-0,173	-0,321	-24,747	-1484,743	9,092	-9,062	0,665	9,727	7,258
3a	-0,136	-0,327	-69,994	-2088,976	9,637	-9,676	-0,387	9,289	1,212
4a	-0,131	-0,325	-69,898	-1778,071	9,666	-9,666	-0,413	9,253	5,668
5a	-0,133	-0,328	-10,592	-1456,818	9,550	-9,550	-0,471	9,079	1,066
1b	-0,323	-0,170	27,610	-1008,254	9,239	-9,239	0,733	9,972	5,722
2b	-0,290	-0,171	-30,142	-1484,977	9,198	-9,198	0,651	9,849	6,260
3b	-0,257	-0,175	-67,850	-2089,057	9,593	-9,593	-0,211	9,382	9,690
4b	-0,245	-0,164	-68,774	-1778,021	9,700	-9,700	-0,373	9,327	13,362
5b	-0,266	-0,179	-9,684	-1456,778	9,499	-9,499	-0,234	9,265	7,444

Çizelge 3.17. devam

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı(ΔH_f) (k cal /mol)	Toplam enerji (eV)	İyonlaşma potansiyeli (eV)	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment
	(1N)	(3N)							(D)
MNDO									
1a	-0,214	-0,400	9,262	1011,165	9,143	-9,143	0,869	10,012	5,147
2a	-0,214	-0,407	-44,702	-1490,197	9,168	-9,168	0,603	9,771	6,820
3a	-0,184	-0,404	-86,452	-2096,611	9,568	-9,568	-0,059	9,509	3,636
4a	-0,180	-0,405	-91,573	-1784,350	9,565	-9,565	-0,147	9,418	5,905
5a	-0,180	-0,410	-31,921	-1461,312	9,460	-9,460	-0,324	9,136	1,256
1b	-0,420	-0,205	9,279	-1011,164	9,190	-9,190	0,713	9,903	5,165
2b	-0,379	-0,208	-48,697	-1490,371	9,219	-9,219	0,611	9,830	5,641
3b	-0,362	-0,205	-88,745	-2096,711	9,521	-9,521	0,027	9,548	8,315
4b	-0,358	-0,200	-92,462	-1784,388	9,585	-9,585	0,095	9,680	11,113
5b	-0,366	-0,213	-31,370	-1461,288	9,433	-9,433	-0,133	9,300	7,399

Çizelge 3.18. İmidazol türevlerinin a ve b tautomerlerinin protonlanmış hallerinin sıvı fazda T= 293K'de hesaplanan (PM3, AM1, MNDO) termodinamik değerleri

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı(ΔH_f)	Toplam enerji	İyonlaşma potansiyeli	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment	
	(1N)	(3N)	(k cal /mol)	(eV)	(eV)			(D)	
PM3									
1a	0,552	0,529	102,582	-902,465	9,973	-9,973	0,155	10,128	7,720
2a	0,550	0,522	50,679	-1345,945	10,066	-10,066	0,042	10,108	9,461
3a	0,608	0,509	11,330	-1907,521	10,265	-10,265	-0,614	9,651	9,624
4a	0,616	0,512	3,430	-1609,254	10,388	-10,388	-0,765	9,623	13,548
5a	0,601	0,496	63,512	-1314,724	10,200	-10,200	-0,614	9,586	11,468
1b	0,552	0,528	102,601	-902,465	9,974	-9,974	0,153	10,127	7,722
2b	0,550	0,519	50,610	-1345,948	10,058	-10,058	0,050	10,108	9,305
3b	0,606	0,505	11,534	-1907,512	10,281	-10,281	-0,596	9,685	9,573
4b	0,620	0,514	3,601	-1609,246	10,376	-10,376	-0,736	9,640	13,577
5b	0,603	0,498	63,365	-1314,730	10,191	-10,191	-0,606	9,585	11,449

Çizelge 3.18. devam

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı(ΔH_f)	Toplam enerji	İyonlaşma potansiyeli	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment
	(1N)	(3N)	(k cal /mol)	(eV)	(eV)				(D)
AM1									
1a	-0,134	-0,144	122,288	-1017,804	9,747	-9,747	0,287	10,034	7,909
2a	-0,135	-0,146	65,685	-1494,477	9,837	-9,837	0,170	10,007	9,485
3a	-0,107	-0,155	31,585	-2098,401	10,169	-10,169	-0,684	9,485	9,984
4a	-0,100	-0,148	31,161	-1787,344	10,295	-10,295	-0,794	9,501	14,154
5a	-0,114	-0,158	87,925	-1466,201	10,055	-10,055	-0,664	9,391	11,867
1b	-0,134	-0,143	122,239	-1017,806	9,750	-9,750	0,286	10,036	7,889
2b	-0,137	-0,148	65,734	-1494,475	9,845	-9,845	0,164	10,009	9,528
3b	-0,109	-0,156	31,641	-2098,398	10,178	-10,178	-0,695	9,483	9,995
4b	-0,101	-0,149	31,177	-1787,344	10,291	-10,291	-0,787	9,504	14,175
5b	-0,113	-0,157	87,891	-1466,203	10,048	-10,048	-0,660	9,388	11,855

Çizelge 3.18. devam

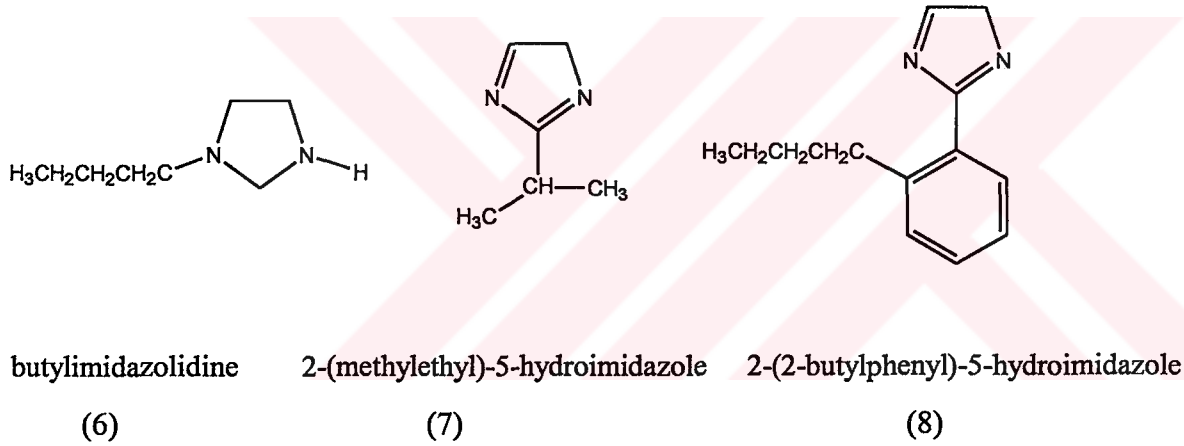
İnhibitör	N atomu üzerindeki	Oluşum	Toplam enerji	İyonlaşma	E _{Homo}	E _{LUMO}	E _{LUMO} -E _{HOMO}	Dipol
Moment	elektron yükü (Z _n)	ısı(ΔH _f)	(eV)	potansiyeli				
	(1N)	(k cal)		(eV)				(D)
MNDO								
1a	-0,185	199,574	-1020,893	9,741	-9,741	0,252	9,993	8,077
2a	-0,180	55,374	-1500,023	9,898	-9,898	0,135	10,033	9,385
3a	-0,160	19,581	-2106,179	10,191	-10,191	-0,471	9,720	9,827
4a	-0,155	16,210	-1793,841	10,264	-10,264	-0,438	9,826	13,449
5a	-0,166	74,501	-1470,863	10,053	-10,053	-0,578	9,475	12,076
1b	-0,187	111,583	-1020,894	9,742	-9,742	0,253	9,995	8,085
2b	-0,180	55,370	-1500,023	9,896	-9,896	0,137	10,033	9,376
3b	-0,161	19,603	-2106,178	10,193	-10,193	-0,470	9,723	9,817
4b	-0,155	16,248	-1793,839	10,276	-10,276	-0,478	9,798	13,440
5b	-0,165	74,258	-1470,873	10,052	-10,052	-0,556	9,496	11,992

3.2. İmidazolin Türevlerinin Semiempirik Yöntemlerle Hesaplamaları

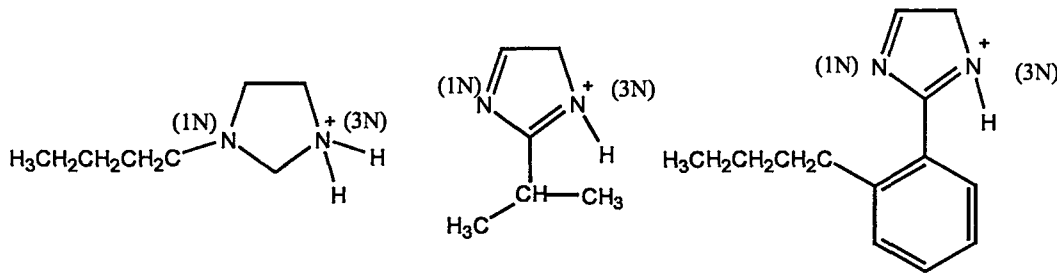
Bu çalışmada imidazolin türevlerinin gaz ve sıvı fazda nötral ve asidik ortamda metalli (Zn) ve metalsiz semiempirik moleküler orbital hesaplamaları yapılmıştır.

3.1.1. İmidazolin türevlerinin semiempirik yöntemlerle gaz fazı hesaplamaları

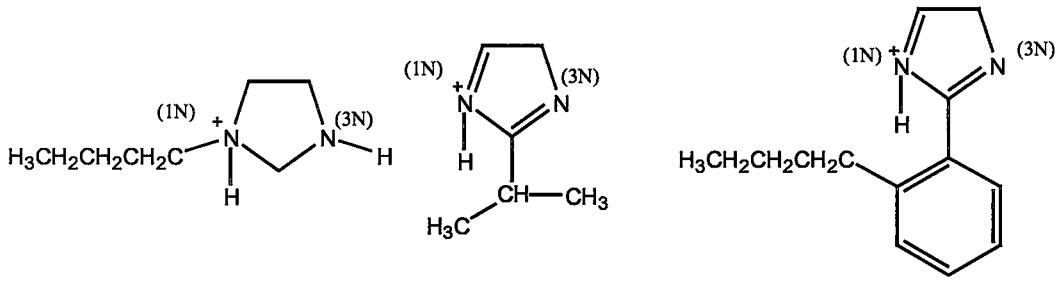
Gaz fazında imidazolin türevleri ve toutomerleri ile $T=28\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de, nötral ve asidik ortamda, metalsiz ve Zn metali varlığında çalışmalar yapılmış olup, tüm moleküllere ait ΔH_f , ΔE_T , E_{HOMO} , E_{LUMO} , $E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$, IP, D ve Aktif merkezin yük yoğunluğu(Z_n), değerleri Çizelge (3.19-3.24) 'de verilmiştir.



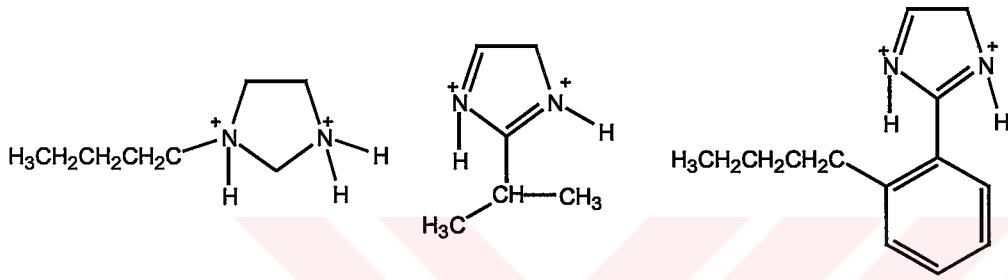
Şekil 3.12. İmidazolin türevlerinin formülleri, isimleri



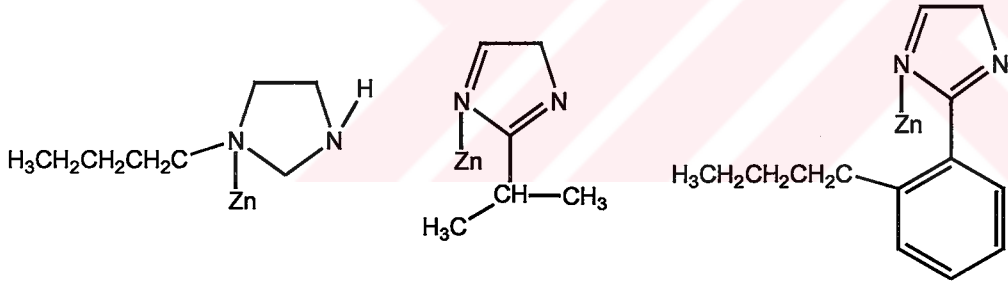
Şekil 3.13. İmidazolin türevlerinin 3N' den protonlanmış yapıları



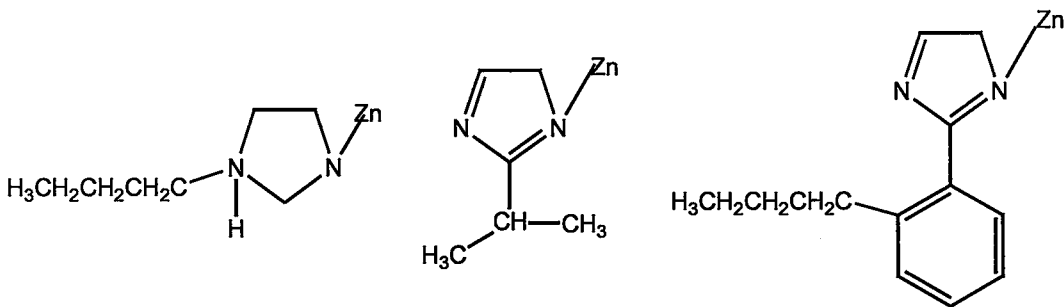
Şekil 3.14. İmidazolin türevlerinin 1N' den protonlanmış yapıları



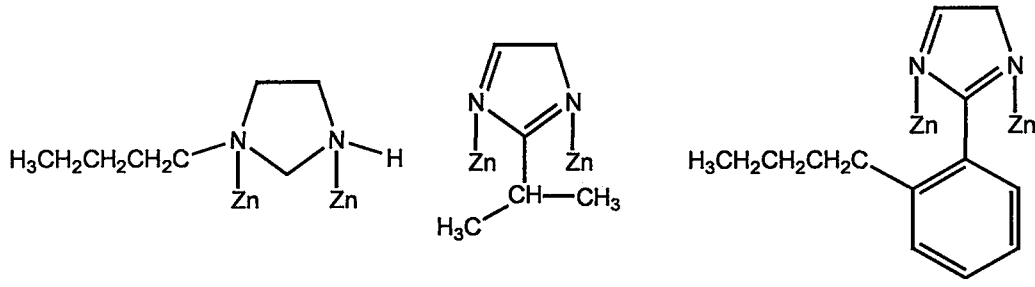
Şekil 3.15. İmidazolin türevlerinin 1N ve 3N' den protonlanmış yapıları



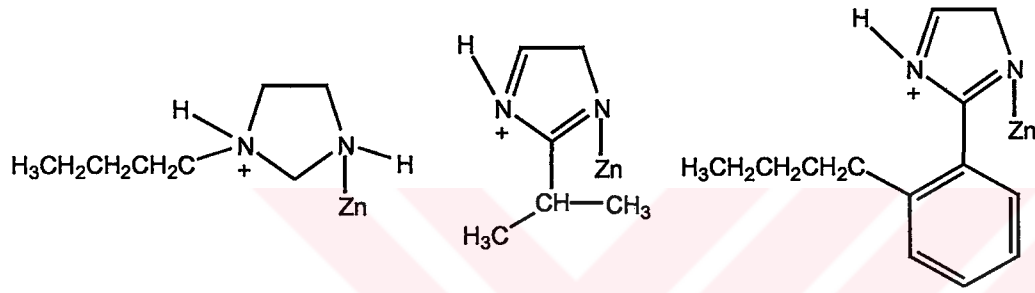
Şekil 3.16. Nötr imidazolin türevlerinin Zn metali ile 1N konumundan bağlanması



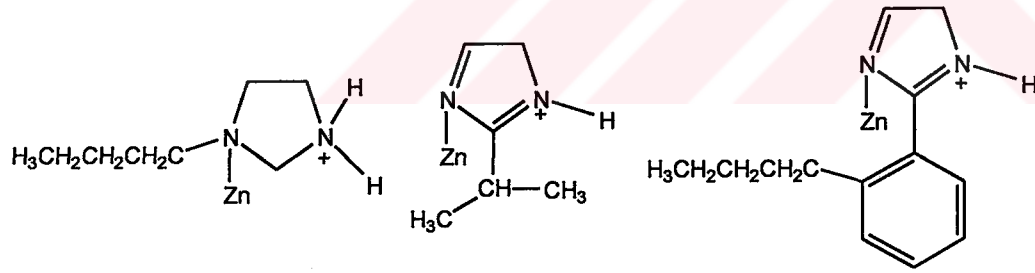
Şekil 3.17. Nötr imidazolin türevlerinin Zn metali ile 3N konumundan bağlanması



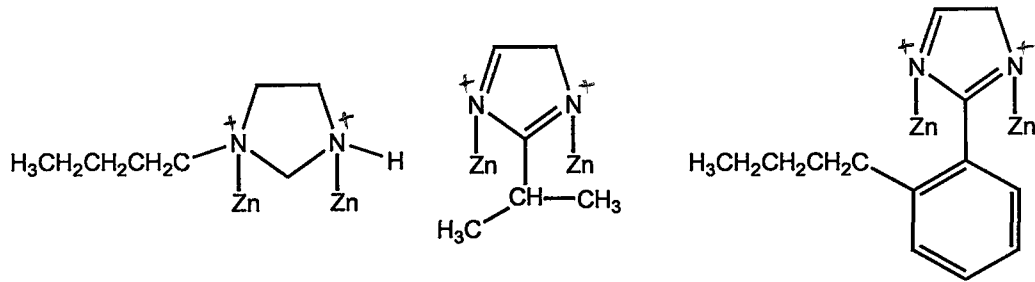
Şekil 3.18.Nötr imidazolin türevlerinin Zn metali ile 1N ve 3N konumlarından bağlanması



Şekil 3.19. 1N konumundan protonlanmış imidazolin türevlerinin Zn metali ile bağlanması



Şekil 3.20. 3N konumundan protonlanmış imidazolin türevlerinin Zn metali ile bağlanması



Şekil 3.21. 1N ve 3N konumlarından protonlanmış imidazolin türevlerinin Zn metali ile bağlanması

Çizelge 3.19. Nötr imidazolin türevlerinin gaz fazında PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 termodinamik değerleri (T=301K)

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)	Oluşum ısı(ΔH_f)	Toplam enerji	İyonlaşma	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment	
	(1N)	(3N)	(eV)	potansiyeli				(D)	
			(k cal /mol)	(eV)					
PM3									
6	-0,114	-0,066	-20,651	-1401,733	8,968	-8,968	2,468	11,436	0,929
7	-0,113	-0,147	23,746	-1189,171	10,588	-10,588	-0,393	10,195	1,442
8	-0,109	-0,159	42,635	-2110,833	9,269	-9,269	-0,694	8,575	1,064
AM1									
6	-0,256	-0,277	-6,947	-1530,998	9,122	-9,122	2,957	12,079	0,749
7	-0,141	-0,168	44,340	-1318,612	10,604	-10,604	-0,072	10,532	1,391
8	-0,139	-0,171	62,285	-2297,355	9,187	-9,187	-0,441	8,746	1,021
MNDO									
6	-0,475	-0,326	-14,309	-1537,585	9,423	-9,423	2,626	12,049	0,887
7	-0,222	-0,255	-23,910	-1323,022	10,877	-10,877	-0,357	10,520	1,487
8	-0,215	-0,246	-42,620	-2302,585	9,362	-9,362	-0,375	8,987	1,333
MINDO/3									
6	-0,206	-0,222	-7,266	-1509,533	8,358	-8,358	0,939	9,297	0,335
7	-0,209	-0,229	24,855	-1292,673	8,448	-8,448	0,943	9,391	1,022
8	-0,214	-0,231	43,973	-2268,596	8,331	-8,331	-0,702	7,629	3,845

Çizelge 3.20. Nötr imidazolin türevlerinin gaz fazında 1N'den Zn metali bağlandığı durumda PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 termodinamik değerleri (T=301K)

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı(ΔH_f)	Toplam enerji (eV)	İyonlaşma potansiyeli (eV)	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment
	(1N)	(3N)	(k cal /mol)						(D)
PM3									
6	0,273	-0,070	18,707	-1459,432	10,126	-10,126	0,632	10,758	0,929
7	0,189	-0,103	55,378	-1247,200	10,976	-10,976	-0,1664	10,810	1,442
8	0,171	-0,101	78,571	-2168,680	9,975	-9,975	-1,563	8,412	1,064
AM1									
6	-0,220	-0,281	39,503	-1587,927	9,938	-9,938	2,049	11,987	0,749
7	-0,165	-0,156	82,478	-1375,903	10,811	-10,811	-0,740	10,071	1,391
8	-0,156	-0,145	104,992	-2354,447	9,580	-9,580	-0,749	8,831	1,021
MNDO									
6	-0,444	-0,327	38,313	-1594,866	9,558	-9,558	1,334	10,892	0,887
7	-0,236	0,244	80,487	-1380,132	10,992	-10,992	-1,226	9,766	1,487
8	-0,230	-0,237	102,888	-2359,534	9,541	-9,541	-1,171	8,370	1,333

Çizelge 3.21. Nötr imidazolin türevlerinin gaz fazında 3N'den Zn metali bağlandığı durumda PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 termodinamik değerleri (T=301K)

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı(ΔH_f)	Toplam enerji (eV)	İyonlaşma potansiyeli (eV)	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment (D)
	(1N)	(3N)	(k cal /mol)					
PM3								
6	-0,101	0,313	7,396	-1459,923	10,057	-10,057	0,654	10,711
7	-0,836	0,247	44,644	-1247,671	10,303	-10,303	-1,608	8,695
8	-0,097	0,133	77,342	-2168,733	10,019	-10,019	-1,513	8,506
AM1								
6	-0,254	-0,248	32,677	-1588,223	9,733	-9,733	2,114	11,847
7	-0,135	-0,185	81,208	-1375,958	10,243	-10,243	-0,804	9,439
8	-0,125	-0,177	104,623	-2354,463	9,673	-9,673	-0,839	8,834
MNDO								
6	-0,449	-0,262	43,923	-1594,623	10,169	-10,169	1,806	11,975
7	-0,231	-0,279	82,539	-1380,043	10,880	-10,880	-1,243	9,637
8	-0,219	0,270	102,107	-2359,568	9,633	-9,633	-1,227	8,406

Çizelge 3.22. İmidazolin türevlerinin gaz fazında 1N ve 3N'den Zn metali bağlandığı durumda PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 termodinamik değerleri (T=301K)

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)	Oluşum ısı (ΔH_f)	Toplam enerji (eV)	İyonlaşma potansiyeli (eV)	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment (D)
PM3								
6	0,162	41,937	-1517,830	11,098	-11,098	-0,205	10,893	3,840
7	0,162	92,916	-1304,982	11,433	-11,433	-2,505	8,928	0,559
8	0,244	115,083	-2226,502	10,344	-10,344	-2,372	7,927	2,920
AM1								
6	-0,230	78,193	-1645,194	10,477	-10,477	-1,635	8,842	2,598
7	-0,163	124,792	-1433,012	10,995	-10,995	-1,283	9,712	1,555
8	-0,154	146,390	-2411,596	9,797	-9,797	-1,226	8,571	1,243
MNDO								
6	-0,451	97,100	-1651,880	10,173	-10,173	1,292	11,465	4,965
7	-0,243	142,194	-1437,019	11,249	-11,249	-1,859	9,390	1,078
8	-0,239	162,172	-2416,526	9,746	-9,746	-1,802	7,944	1,856

Çizelge 3.23. İmidazolin türevlerinin gaz fazında 1N'den protanlandığı ve 3N'den Zn metali bağlandığı durumda PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 termodinamik değerleri (T=301K)

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı(ΔH_f) (k cal /mol)	Toplam enerji (eV)	İyonlaşma potansiyeli (eV)	E_{LUMO}	$E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$	DipolMoment (D)
	(1N)	(3N)						
PM3								
6	0,589	0,241	185,394	-1467,537	14,406	-14,406	-5,223	9,183
7	0,483	0,336	226,485	-1255,118	13,921	-13,921	-7,380	6,541
8	0,401	0,093	248,850	-2176,629	13,242	-13,242	-6,620	6,622
AM1								
6	-0,052	-0,258	180,931	-1595,451	14,156	-14,156	-3,912	10,244
7	-0,142	-0,069	239,052	-1382,769	13,948	-13,948	-6,279	7,669
8	-0,139	-0,069	252,638	-2361,701	12,745	-12,745	-5,685	7,060
MNDO								
6	-0,125	-0,335	205,458	-1601,784	14,668	-14,668	-4,103	10,565
7	-0,174	-0,165	242,719	-1387,263	14,781	-14,781	-6,408	8,373
8	-0,174	-0,164	259,911	-2366,891	12,621	-12,621	-6,107	6,514

Çizelge 3.24 İmidazolin türevlerinin gaz fazında 3N'den protanlandığı ve 1N'den Zn metali bağlandığı durumda PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 termodinamik değerleri (T=301K)

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)	Oluşum ısı (ΔH_f)	Toplam enerji (eV)	İyonlaşma potansiyeli (eV)	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	DipolMoment (D)
PM3							
6	0,133	193,262	-1467,195	14,411	-14,411	9,293	7,027
7	-0,023	230,237	-1254,955	14,680	-14,680	7,940	6,929
8	0,248	241,703	-2176,939	13,709	-13,709	6,770	12,748
AM1							
6	0,224	179,659	-1595,506	13,807	-13,807	10,086	6,688
7	-0,120	229,543	-1383,181	14,471	-14,471	8,551	5,919
8	-0,118	245,021	-2362,031	13,107	-13,107	7,459	9,341
MNDO							
6	-0,498	202,030	-1601,928	13,918	-13,918	9,874	6,777
7	-0,218	236,097	-1387,54	14,449	-14,449	8,062	6,032
8	-0,212	252,847	-2367,191	12,901	-12,901	6,882	8,872

3.2.2. İmidazolin türevlerinin semiempirik yöntemlerle sıvı faz hesaplamaları

Sıvı fazda imidazolin türevleri ile $T=28\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de, nötral ve asidik ortamda çalışmalar yapılmış olup tüm moleküllere ait ΔH_f , ΔE_T , E_{HOMO} , E_{LUMO} , $E_{LUMO}-E_{HOMO}$, IP, D ve Aktif merkezin yük yoğunluğu(Z_n), değerleri , Korozyon hızları Çizelge (3.25-3.28) 'da verilmiştir. Korozyon hızları literatürden alınmıştır.

Bu çalışmada PM3, AM1 ve MNDO yöntemlerinde, 301K'de su ve hidronyum için kullanılan ΔH_f değerleri:

$$\text{PM3 için } \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -61,878 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{H}_3\text{O}^+) = 60,325 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{AM1 için } \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -68,464 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{H}_3\text{O}^+) = 43,515 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{MNDO için } \Delta H_f(\text{H}_2\text{O}) = -69,131 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,917 \text{ kcal/mol}$$

Çizelge 3.25 İmidadolin türevlerinin sıvı fazda PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 termodinamik değerleri (T=301K, ε=78,4)

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)	Oluşum ısısı(ΔH_f)	Toplam enerji	İyonlaşma E_{Homo}	E_{LUMO}	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	Dipol Moment		
	(1N)	(3N)	(eV)	potansiyeli			(D)		
			(k cal)	(eV)					
PM3									
6	-0,165	-0,140	-27,237	-1402,019	9,451	-9,451	2,298	11,749	1,340
7	-0,300	-0,284	12,087	-1189,677	10,883	-10,883	-0,572	10,311	2,568
8	-0,295	-0,275	31,108	-2111,331	9,906	-9,906	-0,671	9,235	2,597
AM1									
6	-0,302	-0,339	-14,943	-1531,344	9,551	-9,551	-2,854	12,405	1,126
7	-0,294	-0,283	32,540	-1319,124	10,824	-10,824	-0,239	10,585	2,471
8	-0,286	-0,265	49,589	-2297,905	9,792	-9,792	-0,350	9,442	2,584
MNDO									
6	-0,480	-0,383	206,461	-1537,852	9,763	-9,763	2,543	12,306	1,052
7	-0,381	-0,382	12,413	-1323,521	11,044	-11,249	-0,417	10,627	2,607
8	-0,376	-0,375	32,296	-2303,032	9,565	-9,746	-0,472	9,093	2,190

Çizelge 3.26. İmidazolin türevlerinin sıvı fazda 1N' den protonlandığı durumda PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 termodinamik değerleri (T=301K, $\epsilon=78,4$)

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı(ΔH_f)	Toplam enerji	İyonlaşma E_{homo} potansiyeli	E_{LUMO}	$E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$	Dipol Moment	
	(1N)	(3N)	(k cal)	(eV)	(eV)			(D)	
PM3									
6	0,592	-0,095	83,939	-1412,531	10,453	-9,451	-0,019	9,432	12,242
7	0,529	-0,170	116,420	-1200,485	11,444	-10,883	-1,178	9,705	10,651
8	0,548	-0,187	133,818	-2122,212	9,856	-9,906	-1,366	8,540	11,144
AM1									
6	-0,044	-0,325	83,534	-1540,730	10,744	-9,551	0,531	10,082	12,183
7	-0,149	-0,223	131,126	-1328,505	11,378	-10,824	-0,904	9,920	10,166
8	-0,286	-0,265	147,366	-2307,321	9,824	-9,792	-1,105	8,687	10,549
MNDO									
6	-0,124	-0,376	97,038	-1546,922	11,263	-9,763	0,262	10,025	12,111
7	-0,192	-0,324	121,902	-1332,939	11,723	-11,249	-1,108	10,141	10,369
8	-0,188	-0,327	138,080	-2312,611	9,737	-9,746	-1,141	8,605	10,749

Çizelge 3.27. İmidazolin türevlerinin sıvı fazda 3N' den protonlandığı durumda PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 termodinamik değerleri (T=301K, $\epsilon=78,4$)

İnhibitör	N atomu üzerindeki elektron yükü (Z_n)		Oluşum ısı(ΔH_f)	Toplam enerji	İyonlaşma E_{homo}	E_{LUMO}	$E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$	Dipol Moment	
	(1N)	(3N)	(k cal)	(eV)	potansiyeli (eV)			(D)	
PM3									
6	-0,114	0,757	73,248	-1412,993	10,072	-10,072	0,721	10,793	6,744
7	-0,262	0,504	116,825	-1200,467	11,642	-11,642	-1,417	10,225	5,149
8	-0,242	0,485	134,105	-2122,199	9,898	- 9,898	-1,616	8,282	6,503
AM1									
6	-0,281	-0,056	77,963	-1540,972	10,113	-10,113	1,170	11,283	6,607
7	-0,270	-0,172	131,116	-1328,505	11,966	-11,966	-1,380	10,586	4,822
8	-0,257	-0,184	147,868	-2307,342	9,953	-9,953	-1,657	8,296	6,810
MNDO									
6	-0,408	-0,046	88,562	-1547,290	10,660	-10,660	0,991	11,651	6,793
7	-0,370	-0,224	121,752	-1332,945	12,251	-12,251	-1,586	10,665	5,262
8	-0,371	-0,232	137,083	-2312,654	9,783	-9,783	-1,590	8,193	6,404

Çizelge 3.28. İmidazolin türevlerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=301\text{ K}$)

Molekül	PM3			AM1			MNDO			MINDO/3		
	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)
6	-27,237	85,615	-14,943	83,183	20,461	88,511	-9,457	88,470				
7	12,087	84,331	32,540	83,245	12,413	83,404	15,237	86,031				
8	31,108	99,908	49,589	98,842	32,296	99,100	38,568	103,130				
6 ⁺ (1N)	83,939	88,628	83,534	87,116	97,038	88,249	90,916	87,159				
7 ⁺ (1N)	116,420	84,721	131,126	83,404	121,902	83,930	85,357	86,870				
8 ⁺ (1N)	137,350	100,765	149,844	99,033	142,146	99,795	108,713	100,328				
6 ⁺ (3N)	73,243	86,864	77,963	88,492	88,562	88,698	80,034	88,440				
7 ⁺ (3N)	116,825	85,280	131,116	84,251	121,752	84,352	87,656	86,457				
8 ⁺ (3N)	138,445	100,254	151,011	97,024	142,189	99,984	110,672	100,074				
6 ⁺ (1N,3N)	196,346	94,216	187,083	88,578	215,800	89,024	196,153	94,064				
7 ⁺ (1N,3N)	227,986	85,190	240,282	82,208	242,099	88,344	182,903	90,849				
8 ⁺ (1N,3N)	254,388	98,861	263,381	98,712	264,267	97,268	205,046	100,769				

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada bazı imidazol ve imidazolin türevlerinin, gaz fazında nötral ve asidik ortamda metalsiz ve Zn metali varlığında, yarı deneysel PM3, AM1 ve MNDO yöntemleri kullanılarak inhibitör etkinlikleri incelenmiş relatif stabiliteleri ve proton afiniteleri hesaplanmıştır. Çalışmada kullanılan moleküllerin inhibitör etkinlikleri daha önce başka yöntemlerle deneysel ve teorik olarak incelenmiş olup, bu çalışmada kullanılan kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri daha evvel uygulanmamıştır. Ayrıca sıvı fazda, asidik ortamda incelenen moleküllerin oransal kararlılıkları(Relative Stability), tautomerik yapıları ve asitlik sabitleri yarı deneysel PM3, AM1 ve MNDO yöntemleri kullanılarak hesaplanmış ve çeşitli regrasyon analizleri uygulanmıştır.

4.1.Oransal Kararlılıklar, Tautomerizm, pK_T İlişkileri

Heteroarometik bileşiklerde tautomerizm olgusu bölüm 2.2.2.1. (sf, 10-13)' de açıklanmıştı. Bu çalışmada incelenen 4-metil imidazol türevleri daha önce açıklanan annular ve yan zincir tautomerizmine örnek oluşturmaktadır.

4.1.2.İmidazol türevi çalışmaları

Bu çalışmada kullanılan imidazol türevi moleküllerdeki olası tautomerleşme dengeleri Şekil (4.1)' de gösterilmiş olup, bu dengeler için oransal kararlılık (Relative Stability) RS değerleri, eşitlik (4.1) 'den hesaplanarak çizelge (4.1)' de verilmiştir.

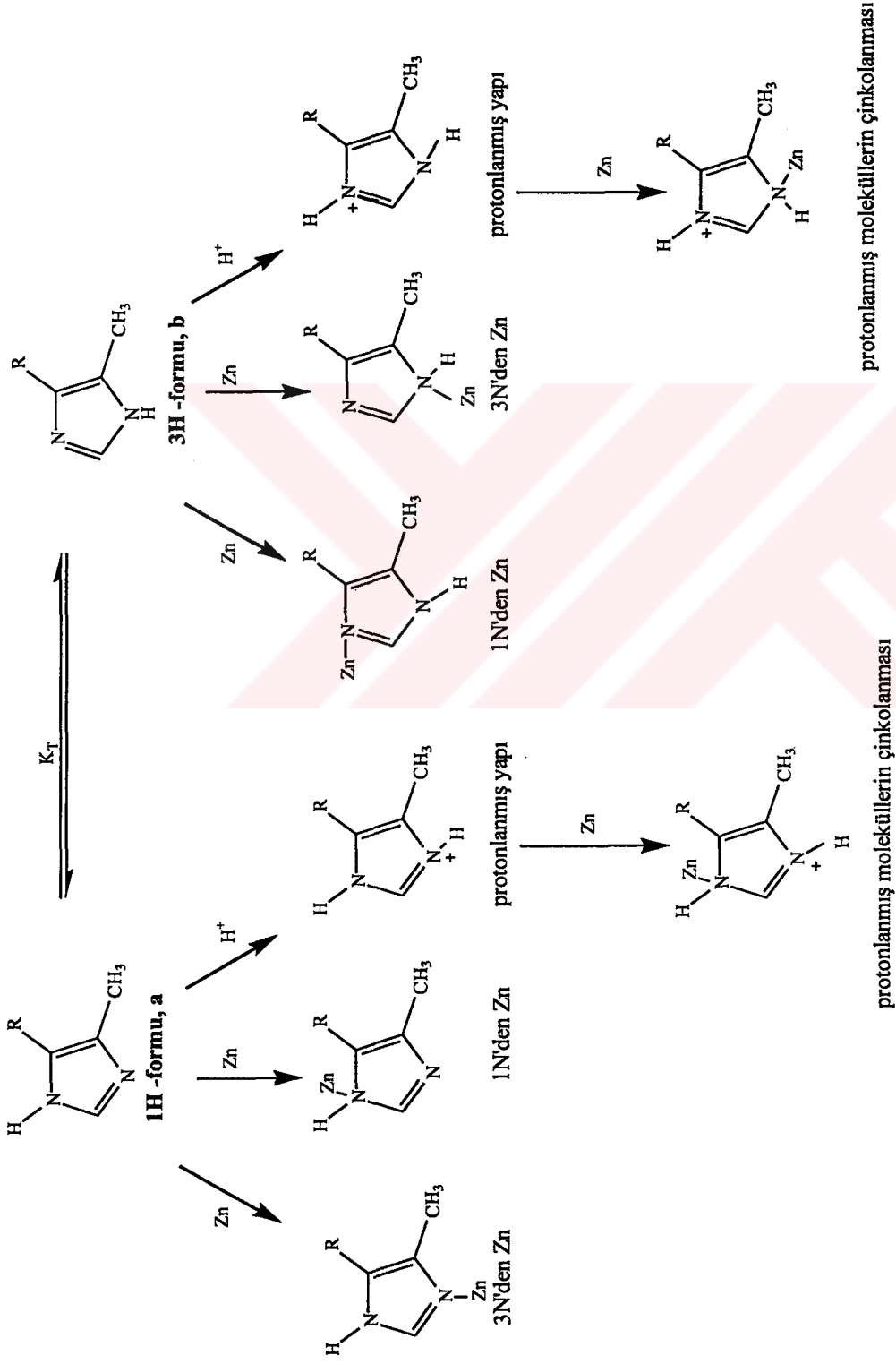
$$RS = \Delta H_{f(b)} - \Delta H_{f(a)} \quad (4.1)$$

$\Delta H_{f(b)}$: b formunun oluşum ısısı (kcal)

$\Delta H_{f(a)}$: a formunun oluşum ısısı (kcal)

İmidazol moleküllerinin hangi tautomer formlarının kararlı olduğu, (4.1) eşitliğinden bulunmuştur. Hesaplamalarda RS değerinin (-) olması “b” formunun kararlı olacağını, (+) olması “a” formunun kararlı olacağını gösterir.





R = —H (1); —CH₂OH (2); —COOC₂H₅ (3); —COOH (4); —CHO (5)

Şekil 4.1. Çalışılan imidazol türevlerinin metal kompleksi oluşumları, proton almaları ve tautomerik dengelerinin şeması

Çizelge 4.1.İncelenen imidazol türevlerinin 293K 'de sıvı faz hesaplamaları ile elde edilen oransal kararlılıkları (R.S^{a,b}, kcal mol)

Tautomerik			
denge	PM3	AM1	MNDO
1a-1b	-0,661	-0,569	0,017
2a-2b	-4,965	-5,395	-3,995
3a-3b	0,302	-1,856	-2,293
4a-4b	-3,005	1,124	-0,889
5a-5b	3,116	0,908	0,551

$$^a\text{RS} = \Delta H_{\text{f(b)}} - \Delta H_{\text{f(a)}}$$

^b(-) değerler b formunun kararlı olduğunu gösterir.

Elde edilen veriler incelendiğinde PM3 hesaplama yöntemine göre $1a \rightleftharpoons 1b$, $2a \rightleftharpoons 2b$, $4a \rightleftharpoons 4b$ dengelerinde “b” formlarının daha baskın olduğu görülmektedir. AM1 hesaplama yöntemine göre $1a \rightleftharpoons 1b$, $2a \rightleftharpoons 2b$, $3a \rightleftharpoons 3b$ dengelerinde “b” formlarının daha baskın olduğu, $1a \rightleftharpoons 1b$, MNDO hesaplama yöntemine göre $2a \rightleftharpoons 2b$, $3a \rightleftharpoons 3b$, $4a \rightleftharpoons 4b$ dengelerinde “b” formlarının daha baskın olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.2. İmidazol türevlerinin model formlarının sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293\text{ K}$)

Molekül	PM3			AM1			MNDO		
	ΔH_f (kcal mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)	ΔG^a (kcal mol ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)	ΔG^a (kcal mol ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ °K ⁻¹)	ΔG^a (kcal mol ⁻¹)
1a(-CH3)	7,265	75,959	-14,991	34,424	78,595	11,396	10,324	78,479	-12,670
2a(-CH3)	-45,383	86,157	-70,627	-22,759	84,085	-47,396	-44,880	85,832	-70,029
3a(-CH3)	-83,331	97,175	-111,803	-57,947	93,856	-85,447	-82,948	90,418	-109,440
4a(-CH3)	-91,512	89,605	-117,766	-59,441	87,943	-85,208	-86,633	86,636	-112,017
5a(-CH3)	-32,814	87,540	-58,463	-1,647	88,193	-27,488	-26,794	88,556	-52,741
1b(-CH3)	6,885	81,051	-16,863	34,031	81,148	10,255	12,052	80,374	-111,498
2b(-CH3)	-45,128	84,935	-70,014	-23,530	84,079	-48,165	-45,888	84,254	-70,574
3b(-CH3)	-86,153	90,986	-112,812	-61,279	90,175	-87,700	-86,001	93,581	-113,420
4b(-CH3)	-94,467	85,629	-119,556	-62,328	88,736	-88,328	-89,873	86,140	-115,112
5b(-CH3)	-32,600	82,563	-56,791	-3,071	85,137	-28,016	-27,857	84,534	-52,625

^a $\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S$

Çizelge 4.3. İmidazol türevlerinin protonlanmış moleküllerin modellerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293K$)

Molekül	PM3			AM1			MNDO		
	ΔH_f (kcal mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^a (kcal mol ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^a (kcal mol ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^a (kcal mol ⁻¹)
1a ⁺ (-CH3)	104,724	80,403	81,166	129,848	76,653	107,389	114,202	76,200	91,875
2a ⁺ (-CH3)	53,583	88,648	27,609	74,151	88,221	48,302	60,069	87,755	34,357
3a ⁺ (-CH3)	16,113	91,669	-10,746	40,816	94,446	13,143	25,431	93,260	-1,894
4a ⁺ (-CH3)	9,007	92,438	-18,077	40,232	88,813	14,210	21,650	87,056	-3,857
5a ⁺ (-CH3)	67,241	88,281	41,375	96,309	86,798	70,877	79,843	89,124	53,730
1b ⁺ (-CH3)	104,690	76,084	82,397	129,920	78,636	106,880	115,722	78,876	92,611
2b ⁺ (-CH3)	53,001	89,346	26,823	73,771	88,275	47,906	59,766	84,775	34,927
3b ⁺ (-CH3)	14,376	94,016	-13,171	39,961	94,168	12,370	24,358	93,661	-3,085
4b ⁺ (-CH3)	6,321	89,064	-19,775	40,715	92,633	13,574	20,314	86,446	5,015
5b ⁺ (-CH3)	65,925	86,417	40,605	95,962	89,385	69,772	79,560	85,927	54,383

^a $\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S$

Çizelge 4.4. İmidazol türevlerinin model molekülleri için sıvı fazda PM3 yönteminde hesaplanan protonlanma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293$ K)

Protonlanma	$\delta\Delta G$ (kcalmol ⁻¹)	$pK_{a(BH^+)}$
1a-1a ⁺ (-CH3)	25,756	19,209
2a-2a ⁺ (-CH3)	23,677	17,658
3a-3a ⁺ (-CH3)	20,856	15,554
4a-4a ⁺ (-CH3)	22,224	16,575
5a-5a ⁺ (-CH3)	22,075	16,464
1b-1b ⁺ (-CH3)	22,653	16,895
2b-2b ⁺ (-CH3)	25,076	18,702
3b-3b ⁺ (-CH3)	22,272	16,611
4b-4b ⁺ (-CH3)	22,132	16,506
5b-5b ⁺ (-CH3)	24,517	18,285

Çizelge 4.5. İmidazol türevlerinin model molekülleri için sıvı fazda AM1 yönteminde hesaplanan protonlanma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293$ K)

Protonlanma	$\delta\Delta G$ (kcalmol ⁻¹)	$pK_{a(BH^+)}$
1a-1a ⁺ (-CH3)	15,036	11,2138
2a-2a ⁺ (-CH3)	15,332	11,435
3a-3a ⁺ (-CH3)	12,439	9,277
4a-4a ⁺ (-CH3)	11,611	8,660
5a-5a ⁺ (-CH3)	12,664	9,445
1b-1b ⁺ (-CH3)	14,404	10,742
2b-2b ⁺ (-CH3)	14,958	11,156
3b-3b ⁺ (-CH3)	10,959	8,173
4b-4b ⁺ (-CH3)	9,132	6,811
5b-5b ⁺ (-CH3)	13,241	9,875

Çizelge 4.6. İmidazol türevlerinin model molekülleri için sıvı fazda MNDO yönteminde hesaplanan protonlanma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293$ K)

Protonlanma	$\delta\Delta G$ (kcalmol ⁻¹)	$pK_{a(BH^+)}$
1a-1a ⁺ (-CH ₃)	0,473	0,353
2a-2a ⁺ (-CH ₃)	-0,314	-0,234
3a-3a ⁺ (-CH ₃)	-3,474	-2,591
4a-4a ⁺ (-CH ₃)	-4,088	-3,049
5a-5a ⁺ (-CH ₃)	-2,398	-1,788
1b-1b ⁺ (-CH ₃)	-0,037	0,028
2b-2b ⁺ (-CH ₃)	-1,429	-1,066
3b-3b ⁺ (-CH ₃)	-6,263	-4,671
4b-4b ⁺ (-CH ₃)	-6,025	-4,493
5b-5b ⁺ (-CH ₃)	-2,936	-2,190

Çalışılan moleküllerdeki olası tautomerleşme dengeleri için hesaplamalar eşitlik (4.2) ile hesaplanır (Elguero et al., 1976).

$$pK_{T(\text{tautomerizm})} = pK_{a(b \text{ form})} - pK_{a(a \text{ form})} \quad (4.2)$$

$$K_T = \frac{K_{a(b \text{ form})}}{K_{a(a \text{ form})}} \quad (4.3)$$

Eşitlik (4.2) ve (4.3) kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçlar çizelge (4.7)' de verilmiştir, Çizelge (4.7) incelendiğinde, tüm moleküller için $a \rightleftharpoons b$ denge sabiti değerleri K_T , pozitif olup, b formunun daha kararlı olduğunu vurgulamaktadır. Ancak bu değerlerin büyüklüğü sübstitüentin elektronik yapısı ile değişmektedir. PM3 yöntemine göre yapılan hesaplamada $R=H$ olduğu durumda $K_T = 206,158$ dir, Sübstitentlerin elektron çekici özelliği asitliği arttırmakta, elektron itici özelliği ise asitliği azaltmakta, dolayısıyla dengenin yönüne etki etmektedir (Öğretir ve Yarlıgan,1998).

$R=COOC_2H_5$ olduğu durumda $K_T=0,092$ gibi bir değerde olup $3a \rightleftharpoons 3b$ dengesi 'a' yönünü tercih etmektedir. 3a molekülün bir başka 3a molekülü ile moleküller arası hidrojen bağı oluşturmasının dengenin 'a' formunu tercih etmesine neden olduğu düşünülmüştür. PM3 yöntemine göre yapılan hesaplamalarda $1a \rightleftharpoons 1b$, $2a \rightleftharpoons 2b$, $4a \rightleftharpoons 4b$, $5a \rightleftharpoons 5b$ dengelerinde tercihin "b" formu yönünde olduğu ve K_T değerlerinin sübstituentlerin elektron çekme özellikleri ile orantılı olarak küçüldüğü görülmektedir. AM1 ve MNDO yöntemlerine göre, tüm moleküllerde dengenin yönü "b" formundan yanadır.

4.2. Proton alma çalışmaları

Çalışılan imidazol türevleri ve tautomer formlarının (Şekil 4.1) proton almalarını incelemek için öncelikle moleküllerin standart serbest oluşum enerjileri, farklı sıcaklıklarda ($T=293K$, $313K$ ve $333K$) PM3, AM1, MNDO hesaplama yöntemleri için eşitlik (4.4) kullanılarak hesaplanmış ve çizelge(4.8 – 4.13) de verilmiştir,

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S \quad (4.4)$$

ΔH_f :Oluşum ısısı(kcal/mol)

ΔS :Entropi(kal/mol K)

Çizelge 4.7. İmidazol türevi modellerin asitlik sabitleri kullanılarak hesaplanan tautomerik denge sabitleri K_T^a ($\epsilon=78,4$, $T=293\text{ K}$)

Tautomerik denge	PM3		AM1		MNDO	
	pK_T (Hesap.)	K_T (Hesap.)'	pK_T (Hesap.)	K_T (Hesap.)	pK_T (Hesap.)	K_T (Hesap.)
1a-1b	-2,314	206,158	-0,472	2,963	-0,325	2,114
2a-2b	-1,043	11,051	-0,279	1,901	-0,832	6,784
3a-3b	1,036	0,092	-1,104	12,700	-2,072	118
4a-4b	-0,069	1,171	-1,849	70,615	-1,445	27,83
5a-5b	1,821	66,267	0,430	2,693	-0,401	2,51

^a $pK_T = pK_{a(b)}, pK_{a(a)}$

Çizelge 4.8. İmidazol türevlerinin 1H (a) ve 3H(b) tautomerlerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293\text{ K}$)

Molekül	PM3			AM1			MNDO		
	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)
H ₂ O	-61,942	44,874	-75,090	-68,527	44,974	-81,704	-69,149	44,813	-82,279
H ₃ O ⁺	60,260	45,861	46,823	43,450	48,210	29,325	35,851	47,981	21,793
1a	6,234	70,507	-14,425	28,179	70,112	7,636	9,262	70,400	-11,365
2a	-41,622	82,587	-65,820	-24,747	82,452	-48,905	-44,702	81,096	-68,463
3a	-87,541	92,463	-114,633	-65,994	91,399	-92,774	-86,452	89,399	-112,646
4a	-93,507	81,894	-117,502	-69,898	81,998	-93,923	-91,573	81,569	-115,473
5a	-37,277	84,469	-62,026	-10,592	83,560	-35,075	-31,921	80,769	-55,586
1b	5,568	70,548	-15,103	27,610	70,242	7,029	9,279	70,416	-11,353
2b	-46,587	80,832	-70,271	-30,142	79,254	53,363	-48,679	79,832	-72,088
3b	-87,239	89,700	-113,521	-67,850	88,964	-93,916	-88,745	89,149	-114,866
4b	-96,512	83,634	-121,017	-68,774	82,983	-93,088	-92,462	81,680	-116,394
5b	-34,161	79,837	-57,553	-9,684	83,069	-34,023	-31,370	81,925	-55,374

^a $\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S$

Çizelge 4.9. İmidazol türevlerinin 1H (a) ve 3H(b) tautomerlerinin protonlanmış hallerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293$ K)

Molekül	PM3			AM1			MNDO		
	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)
1a ⁺	102,582	71,030	81,770	122,288	74,273	100,526	111,574	73,926	89,914
2a ⁺	50,679	81,332	26,849	65,685	80,287	42,161	55,374	80,775	31,707
3a ⁺	11,330	89,546	-14,907	31,585	89,618	5,327	19,581	86,272	-5,697
4a ⁺	3,430	80,938	-20,285	31,161	84,112	6,516	16,210	82,153	-7,861
5a ⁺	63,512	80,538	39,914	87,925	82,202	63,840	74,501	78,158	51,601
1b ⁺	102,601	70,985	81,802	122,239	70,810	101,492	111,583	70,878	90,822
2b ⁺	50,610	81,370	26,769	65,734	80,248	42,221	55,370	80,899	31,667
3b ⁺	11,534	90,042	-14,848	31,641	90,073	5,250	19,603	86,419	-5,718
4b ⁺	3,601	84,545	-21,171	31,177	84,591	6,392	16,248	82,146	-7,821
5b ⁺	63,365	78,253	40,437	87,891	77,915	65,062	74,258	78,065	51,385

^a $\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S$

Çizelge 4.10. İmidazol türevlerinin 1H (a) ve 3H(b) tautomerlerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=313\text{ K}$)

Molekül	PM3			AM1			MNDO		
	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol ⁻¹)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)
H ₂ O	-61,783	45,402	-75,994	-68,368	45,500	-82,610	-69,035	45,339	-83,226
H ₃ O ⁺	60,424	46,403	45,900	43,613	48,750	28,354	36,016	48,525	20,827
1a	6,638	71,840	-15,840	28,565	71,388	6,221	9,648	71,673	-12,786
2a	-41,028	84,549	-67,492	-24,178	84,330	-50,573	-44,143	82,943	-70,104
3a	-86,803	94,899	-116,506	-65,286	93,737	-94,626	-85,789	91,588	-114,456
4a	-92,932	83,793	-119,159	-69,322	83,899	-95,582	-91,024	83,382	-117,123
5a	-36,700	86,374	-63,735	-10,037	85,393	-36,756	-31,406	82,471	-57,219
1b	5,973	71,885	-16,527	27,998	71,525	5,611	9,664	71,687	-12,774
2b	-46,028	82,675	-71,905	-29,617	80,990	-54,967	-48,172	81,564	-73,702
3b	-86,539	92,011	-115,338	-67,181	91,169	-95,717	-88,084	91,330	-116,670
4b	-95,915	85,604	-122,709	-68,159	84,914	-94,737	-91,915	83,488	-118,047
5b	-33,627	81,599	-59,167	-9,129	84,901	-35,703	-30,821	83,737	-57,031

^a $\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S$

Çizelge 4.11. İmidazol türevlerinin 1H (a) ve 3H(b) tautomerlerinin protonlanmış hallerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=313$ K)

Molekül	PM3			AM1			MNDO		
	ΔH_f (kcal mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)
1a ⁺	103,007	72,434	80,335	122,739	75,760	99,026	112,020	75,398	88,423
2a ⁺	51,255	83,233	25,203	66,238	82,113	40,537	55,926	82,597	30,073
3a ⁺	12,047	91,914	-16,722	32,280	91,915	3,511	20,226	88,402	-7,444
4a ⁺	4,009	82,848	-21,922	31,769	86,118	4,814	16,781	84,037	-9,523
5a ⁺	64,065	82,361	38,286	88,502	84,105	62,177	75,003	79,816	50,021
1b ⁺	103,026	72,386	80,369	122,650	72,166	100,062	111,989	72,219	89,384
2b ⁺	51,188	83,279	25,122	66,288	82,075	40,599	55,922	82,720	30,031
3b ⁺	12,255	92,422	-16,673	32,338	92,373	3,425	20,250	88,555	-7,468
4b ⁺	4,215	86,573	-22,882	31,786	86,600	4,680	16,819	84,030	-9,482
5b ⁺	63,882	79,960	38,855	88,394	79,577	63,886	74,758	79,715	49,807

^a $\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S$

Çizelge 4.12. İmidazol türevlerinin 1H (a) ve 3H(b) tautomerlerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=333\text{ K}$)

Molekül	PM3			AM1			MNDO		
	ΔH_f (kcal mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)
H ₂ O	-61,622	45,898	-76,906	-68,208	45,9952	-83,524	-68,876	45,833	-84,138
H ₃ O ⁺	60,590	46,916	44,967	43,779	49,262	27,375	36,182	49,040	19,852
1a	7,068	73,172	-17,298	28,977	72,662	4,781	10,057	72,940	-14,232
2a	-40,339	86,496	-69,142	-23,578	86,189	52,279	-43,553	84,770	-71,781
3a	-86,020	97,324	-118,429	-64,535	96,061	-96,523	-85,086	93,764	-116,309
4a	-92,324	85,675	-120,854	-68,713	85,783	-97,279	-90,445	85,174	-118,808
5a	-36,093	88,254	-65,482	-9,453	87,151	-38,474	-30,863	84,151	-58,885
1b	6,404	73,220	-17,987	28,412	72,806	4,168	10,072	72,951	-14,221
2b	-45,435	84,510	-73,577	-29,059	82,717	-56,604	-47,617	83,282	-75,350
3b	-85,794	94,318	-117,202	-66,471	93,369	-97,563	-87,383	93,501	-118,519
4b	-95,285	87,555	-124,441	-67,542	86,822	-96,454	-91,337	85,276	-119,734
5b	-33,063	83,347	-60,818	-8,545	86,709	-37,419	-30,244	85,524	-58,723

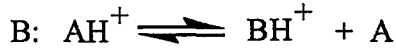
^a $\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S$

Çizelge 4.13. İmidazol türevlerinin 1H (a) ve 3H(b) tautomerlerinin protonlanmış hallerinin sıvı fazda hesaplanan termodinamik değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=333$ K)

Molekül	PM3			AM1			MNDO		
	ΔH_f (kcal mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)	ΔH_f (kcal mol)	ΔS (kal mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_f^a (kcal mol ⁻¹)
1a ⁺	103,462	73,842	78,873	123,217	77,239	97,496	112,493	76,861	86,898
2a ⁺	51,867	85,130	23,519	66,826	83,932	98,877	56,510	84,406	28,403
3a ⁺	12,812	94,281	-18,584	33,021	94,208	1,650	20,914	90,531	-9,233
4a ⁺	4,623	84,750	-23,599	32,411	88,106	3,072	17,384	85,904	-11,222
5a ⁺	64,650	84,173	36,620	89,110	85,988	60,476	75,534	81,461	48,407
1b ⁺	103,479	73,791	78,907	123,088	73,522	98,605	112,421	73,557	87,927
2b ⁺	51,804	85,184	23,438	66,876	83,896	38,939	56,506	84,529	28,358
3b ⁺	13,023	94,800	-18,545	33,079	94,668	1,555	20,940	90,691	-9,260
4b ⁺	4,865	88,585	-24,634	32,428	88,589	2,928	17,422	85,896	-11,181
5b ⁺	64,431	85,896	35,840	88,928	81,231	61,878	75,287	81,354	48,196

^a $\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S$

$\delta \Delta G$ değerleri, hesaplanan standart serbest oluşum enerjileri (Çizelge 4.8-4.13) ve aşağıda belirtilen (4.5) eşitliği kullanılarak 293K, 313K ve 333K sıcaklıkları için hesaplanmıştır.



için

$$\delta \Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} + \Delta G_{(AH^+)}] + [\Delta G_{(BH^+)} - \Delta G_{(A)}] \quad (4.5)$$

Sulu özeltide A ve AH^+ ; H_2O ve H_3O^+ iyonlarına karşılık gelmektedir.

Eşitlik 4.5’de farklı sıcaklıklar ve yöntemler için H_2O ve H_3O^+ ‘nın değerleri yazıldığında eşitlik aşağıdaki şekillerde olur,

T = 293K ve PM3 için;

$$\delta \Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} - \Delta G_{(BH^+)}] + [46,823 - (-75,090)]$$

$$\delta \Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} - \Delta G_{(BH^+)}] + [121,913]$$

T = 293K ve AM1 için;

$$\delta \Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} - \Delta G_{(BH^+)}] + [29,325 - (-75,090)]$$

$$\delta \Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} - \Delta G_{(BH^+)}] + [111,029]$$

T = 293K ve MNDO için;

$$\delta \Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} - \Delta G_{(BH^+)}] + [21,793 - (-82,279)]$$

$$\delta \Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} - \Delta G_{(BH^+)}] + [104,072]$$

T = 313K ve PM3 için;

$$\delta \Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} - \Delta G_{(BH^+)}] + [45,900 - (-75,994)]$$

$$\delta \Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} - \Delta G_{(BH^+)}] + [121.894]$$

T = 313K ve AM1 için;

$$\delta\Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} - \Delta G_{(BH^+)}] + [28,354 - (-82,610)]$$

$$\delta\Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} - \Delta G_{(BH^+)}] + [110,964]$$

T = 313K ve MNDO için;

$$\delta\Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} - \Delta G_{(BH^+)}] + [20,827 - (-83,226)]$$

$$\delta\Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} - \Delta G_{(BH^+)}] + [104,053]$$

T = 333K ve PM3 için;

$$\delta\Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} - \Delta G_{(BH^+)}] + [44,967 - (-76,906)]$$

$$\delta\Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} - \Delta G_{(BH^+)}] + [121,873]$$

T = 333K ve AM1 için;

$$\delta\Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} - \Delta G_{(BH^+)}] + [27,375 - (-83,524)]$$

$$\delta\Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} - \Delta G_{(BH^+)}] + [110,899]$$

T = 333K ve MNDO için;

$$\delta\Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} - \Delta G_{(BH^+)}] + [19,852 - (-84,138)]$$

$$\delta\Delta G_{(BH^+)} = [\Delta G_{(B)} - \Delta G_{(BH^+)}] + [103,990]$$

Hesaplanan $\delta\Delta G_{(BH^+)}$ değerleri (4.6) de verilen eşitlikte yerine konarak $pK_{a(BH^+)}$ değerleri hesaplanır. Eşitlik (4.6) kullanılarak yapılan hesaplamalar çizelge (4.14-4.22) de verilmiştir.

$$pK_{a(BH^+)} = \frac{\delta\Delta G_{(BH^+)}}{2.303RT} \quad (4.6)$$

Çizelge 4.14. İmidazol türevlerinin “a” ve “b” formlarının sıvı fazda PM3 yönteminde hesaplanan proton alma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293$ K)

Protonlanm a	$\delta\Delta G_{(BH^+)}^a$ (kcalmol ⁻¹)	$pK_{a(BH^+)}^b$	$pK_{a(Deneys.)}^c$	pK_a^d
1a-1a ⁺	25,718	19,181	7,56	5,959
2a-2a ⁺	29,244	21,811	6,38	7,561
3a-3a ⁺	22,187	16,548	3,71	4,355
4a-4a ⁺	24,696	18,419	6,17	5,495
5a-5a ⁺	19,973	14,896	2,90	3,348
1b-1b ⁺	25,008	18,652		
2b-2b ⁺	24,873	18,551		
3b-3b ⁺	23,240	17,331		
4b-4b ⁺	22,067	16,458		
5b-5b ⁺	23,923	17,843		

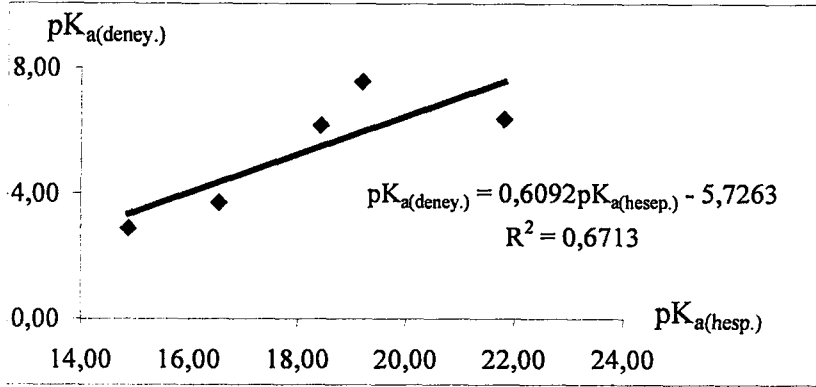
^aEşitlik 4.5 ile hesaplanmıştır.

^bEşitlik 4.6 ile hesaplanmıştır.

^cDeneysel $pK_{a(BH^+)}$ değerleridir.

^d $pK_{a(deney.)} - pK_{a(hesap.)}$ grafiğinden hesaplanmıştır.

Deneysel ve teorik pK_a ' lar arasındaki korelasyonu görmek için korelasyon grafikleri (Şekil 4.2-4.4) çizilmiş ve bu grafiklerden $pK_{a(deney.)}$ değerleri hesaplanmış, korelasyonları incelenmiştir.



Şekil 4.2.İmidazol türevi moleküllerin PM3 modunda $pK_{a(deney.)} - pK_{a(hesap.)}$ grafiği

Çizelge 4.15. İmidazol türevlerinin “a” ve “b” formlarının sıvı fazda AM1 yönteminde hesaplanan proton alma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293$ K)

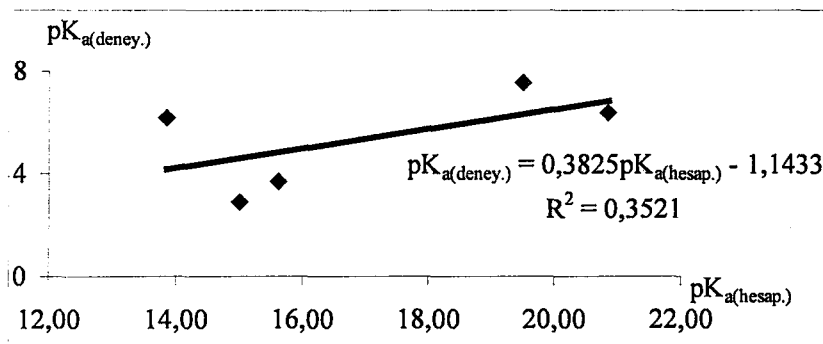
Protonlanm a	$\delta\Delta G_{(BH^+)}^{+a}$ (kcalmol ⁻¹)	$pK_{a(BH^+)}^{+b}$	$pK_{a(Deney.)}^c$	pK_a^d
1a-1a ⁺	26,134	19,492	7,56	6,312
2a-2a ⁺	27,958	20,852	6,38	6,833
3a-3a ⁺	20,923	15,605	3,71	4,826
4a-4a ⁺	18,585	13,861	6,17	4,159
5a-5a ⁺	20,109	14,997	2,90	4,593
1b-1b ⁺	24,561	18,318		
2b-2b ⁺	23,440	17,482		
3b-3b ⁺	19,858	14,811		
4b-4b ⁺	19,544	14,577		
5b-5b ⁺	19,939	14,871		

^aEşitlik 4.5 ile hesaplanmıştır.

^bEşitlik 4.6 ile hesaplanmıştır.

^cDeneyssel $pK_{a(BH^+)}$ değerleridir.

^d $pK_{a(deney.)} - pK_{a(hesap.)}$ grafiğinden hesaplanmıştır.



Şekil 4.3.İmidazol türevi moleküllerin AM1 modunda $pK_{a(deney.)} - pK_{a(hesap.)}$ grafiği

Çizelge 4.16. İmidazol türevlerinin “a” ve “b” formlarının sıvı fazda MNDO yönteminde hesaplanan proton alma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=293$ K)

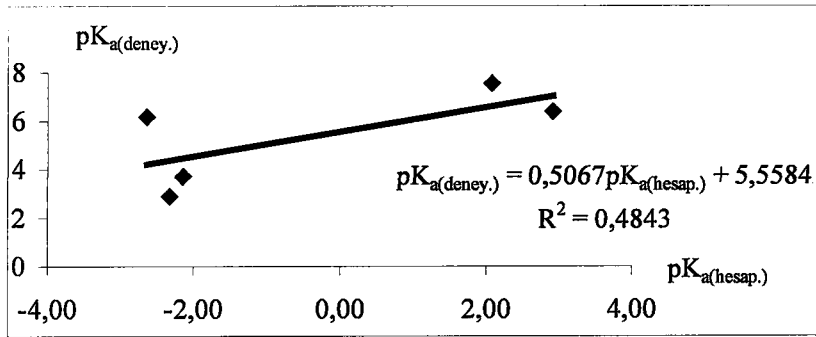
Protonlanm a	$\delta\Delta G_{(BH^+)}^{+a}$ (kcalmol ⁻¹)	$pK_{a(BH^+)}^b$	$pK_{a(Deney.)}^c$	pK_a^d
1a-1a ⁺	2,793	2,083	7,560	6,614
2a-2a ⁺	3,902	2,910	6,380	7,033
3a-3a ⁺	-2,877	-2,146	3,710	4,471
4a-4a ⁺	-3,54	-2,640	6,170	4,221
5a-5a ⁺	-3,115	-2,323	2,900	4,381
1b-1b ⁺	1,897	1,415		
2b-2b ⁺	0,317	2,364		
3b-3b ⁺	-5,076	-3,786		
4b-4b ⁺	-4,501	-3,357		
5b-5b ⁺	-2,687	-2,004		

^aEşitlik 4.5 ile hesaplanmıştır.

^bEşitlik 4.6 ile hesaplanmıştır.

^cDeneyssel $pK_{a(BH^+)}$ değerleridir.

^d $pK_{a(deney.)}-pK_{a(hesap.)}$ grafiğinden hesaplanmıştır.



Şekil 4.4.İmidazol türevi moleküllerin MNDO modunda $pK_{a(deney.)}-pK_{a(hesap.)}$ grafiği

Çizelge 4.17. İmidazol türevlerinin “a” ve “b” formlarının sıvı fazda PM3 yönteminde hesaplanan proton alma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=313$ K)

Protonlanm a	$\delta\Delta G_{(BH)^+}^a$ (kcalmol ⁻¹)	$pK_{a(BH)^+}^b$
1a-1a ⁺	25,711	17,951
2a-2a ⁺	29,199	20,386
3a-3a ⁺	22,110	15,437
4a-4a ⁺	24,657	17,215
5a-5a ⁺	19,873	13,875
1b-1b ⁺	24,998	17,453
2b-2b ⁺	24,867	17,361
3b-3b ⁺	23,229	16,218
4b-4b ⁺	22,067	15,407
5b-5b ⁺	22,872	16,667

^aEşitlik 4.5 ile hesaplanmıştır.

^bEşitlik 4.6 ile hesaplanmıştır.

Çizelge 4.18. İmidazol türevlerinin “a” ve “b” formlarının sıvı fazda AM1 yönteminde hesaplanan proton alma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=313$ K)

Protonlanm a	$\delta\Delta G_{(BH)^+}^a$ (kcalmol ⁻¹)	$pK_{a(BH)^+}^b$
1a-1a ⁺	18,159	12,678
2a-2a ⁺	19,854	13,861
3a-3a ⁺	12,827	8,955
4a-4a ⁺	10,568	7,378
5a-5a ⁺	12,022	8,393
1b-1b ⁺	16,513	11,529
2b-2b ⁺	15,398	10,750
3b-3b ⁺	11,822	8,250
4b-4b ⁺	11,547	8,062
5b-5b ⁺	11,375	7,942

^aEşitlik 4.5 ile hesaplanmıştır.

^bEşitlik 4.6 ile hesaplanmıştır.

Çizelge 4.19. İmidazol türevlerinin “a” ve “b” formlarının sıvı fazda MNDO yönteminde hesaplanan proton alma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=313$ K)

Protonlanm a	$\delta\Delta G_{(BH)^+}^a$ (kcalmol ⁻¹)	$pK_{a(BH)^+}^b$
1a-1a ⁺	2,844	1,986
2a-2a ⁺	3,876	2,706
3a-3a ⁺	-2,959	-2,066
4a-4a ⁺	-3,547	-2,476
5a-5a ⁺	-3,187	-2, 225
1b-1b ⁺	1,895	1,323
2b-2b ⁺	0,320	2,234
3b-3b ⁺	-5,149	-3,595
4b-4b ⁺	-4,512	-3,150
5b-5b ⁺	-2,785	-1,944

^aEşitlik 4.5 ile hesaplanmıştır.

^bEşitlik 4.6 ile hesaplanmıştır.

Çizelge 4.20. İmidazol türevlerinin “a” ve “b” formlarının sıvı fazda PM3 yönteminde hesaplanan proton alma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=333$ K)

Protonlanm a	$\delta\Delta G_{(BH)^+}^a$ (kcalmol ⁻¹)	$pK_{a(BH)^+}^b$
1a-1a ⁺	25,702	16,865
2a-2a ⁺	29,212	19,169
3a-3a ⁺	22,028	14,455
4a-4a ⁺	24,618	16,154
5a-5a ⁺	19,771	12,974
1b-1b ⁺	24,979	16,391
2b-2b ⁺	24,858	16,312
3b-3b ⁺	23,216	15,234
4b-4b ⁺	22,066	14,480
5b-5b ⁺	22,236	14,591

^aEşitlik 4.5 ile hesaplanmıştır.

^bEşitlik 4.6 ile hesaplanmıştır.

Çizelge 4.21. İmidazol türevlerinin “a” ve “b” formlarının sıvı fazda AM1 yönteminde hesaplanan proton alma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=333K$)

Protonlanm a	$\delta\Delta G_{(BH)^+}^a$ (kcalmol ⁻¹)	$pK_{a(BH)^+}^b$
1a-1a ⁺	18,184	11,932
2a-2a ⁺	19,743	12,955
3a-3a ⁺	12,726	8,351
4a-4a ⁺	10,548	6,9216
5a-5a ⁺	11,949	7,841
1b-1b ⁺	16,462	10,802
2b-2b ⁺	15,356	10,077
3b-3b ⁺	11,781	7,731
4b-4b ⁺	11,517	7,557
5b-5b ⁺	11,602	7,613

^aEşitlik 4.5 ile hesaplanmıştır.

^bEşitlik 4.6 ile hesaplanmıştır.

Çizelge 4.22. İmidazol türevlerinin “a” ve “b” formlarının sıvı fazda MNDO yönteminde hesaplanan proton alma değerleri ($\epsilon=78,4$, $T=333K$)

Protonlanm a	$\delta\Delta G_{(BH)^+}^a$ (kcalmol ⁻¹)	$pK_{a(BH)^+}^b$
1a-1a ⁺	2,860	1,877
2a-2a ⁺	3,806	2,498
3a-3a ⁺	-3,086	-2,025
4a-4a ⁺	-3,596	-2,360
5a-5a ⁺	-3,302	-2,157
1b-1b ⁺	1,842	1,209
2b-2b ⁺	0,282	1,850
3b-3b ⁺	-5,269	-3,458
4b-4b ⁺	-4,563	-2,994
5b-5b ⁺	-2,929	-1,922

^aEşitlik 4.5 ile hesaplanmıştır.

^bEşitlik 4.6 ile hesaplanmıştır.

Çalışmada kullanılan deneysel pK_a değerleri literatürden alınmıştır (Catalan and Elguaro, 1983). Literatürden alınan deneysel pK_a değerleri incelendiğinde çalışmada kullanılan imidazol türevleri için aşağıdaki sıralama yazılabilir.

$$5a < 3a < 4a < 2a < 1a$$

$$pK_a \quad 2,90; 3,71; 6,17; 6,38; 7,56$$

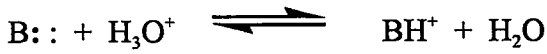
Yukarıdaki sıralamaya göre bazikliği en az olan molekül 5a, en bazik olan molekül ise 1a' dır. Yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlar incelendiğinde 293K ve PM3 modunda (çizelge 4.14) sıralamanın $5a < 3a < 4a < 1a < 2a$ şeklinde olduğu görülür. 293K ve AM1 modunda (çizelge 4.15) sıralamanın $4a < 5a < 3a < 1a < 2a$ şeklinde, 293K ve MNDO modunda (çizelge 4.16) sıralamanın $4a < 5a < 3a < 1a < 2a$ şeklinde olduğu görülür. AM1 ve MNDO modları aynı sıralamayı göstermektedir. PM3 modu 1a ve 2a' nın sıralaması dışında literatür ile benzer sıralama göstermektedir.

Deneysel ve teorik pK_a 'lar arasındaki korelasyonu görmek için çizilen grafiklerinden (Şekil 4.2-4.4) PM3 modunda $R^2 = 0,6713$; AM1 modunda $R^2 = 0,3521$; MNDO modunda $R^2 = 0,4843$ olduğu görülmüştür, Elde edilen sonuçlardan en iyi uyumun yine PM3 modunda olduğu söylenebilir. 4-Metil imidazol ($R=H$; 1a) halkasının proton alma asitlik sabiti $pK_a=7,56$ iken, sübstitüentlerin ($R=-CH_2OH$, $-COOC_2H_5$, $-COOH$, $-CHO$) etkilerine bağlı olarak proton alma sabitlerinin değiştiği görülür. İndüktif ve mezomerik olarak elektron çeken grupların asitliği arttırdığı (bazlığı azalttığı), elektron veren grupların asitliği azalttığı bilinmektedir. Her üç modda yapılan teorik hesaplamarda elektron çeken grupların ($R=-COOC_2H_5$, $-COOH$, $-CHO$) asitliği arttırdığı, elektron veren grupların ($R=-CH_2OH$) asitliği azalttığı görülmüştür.

İmidazol türevlerinin b tautomer formları için yapılan sıralama ise 293K ve PM3 modunda (çizelge 4.14) sıralamanın $4b < 3b < 5b < 2b < 1b$ şeklinde olduğu görülür. 293K ve AM1 modunda (çizelge 4.15) sıralamanın $4b < 3b < 5b < 2b < 1b$ şeklinde, 293K ve MNDO modunda (çizelge 4.16) sıralamanın $3b < 4b < 5b < 2b < 1b$ şeklinde olduğu görülür. "b" tautomer formunda 1 numaralı molekül ($R=H$), literatür verilerine uygun olarak en baziktir.

313K ve 333K ‘ de PM3 ,AM1 ve MNDO hesaplama yöntemleri ile yapılan çalışmalarda “a formu” 293K’ de elde edilen sıramaya benzer sonuç vermiştir,”b formu” ise sadece PM3 için yapılan 3 farklı sıcaklık çalışmasında benzer sıralamayı vermiştir (çizelge 4.14-4.22).

Proton afinitesi de, bazlık kuvvetinin bir ölçüsüdür. Bu sebeple imidazol türevlerinin (Şekil 4.1) proton afiniteleri (PA), semi empirik olarak bulunan oluşum ısılarından faydalanılarak eşitlik (4.7) ile hesaplanmış ve çizelge(4.23)’ de verilmiştir (Katritzky and Szafran, 1989).



$$\delta\Delta H^0 = [\Delta H^0_{f(BH^+)} + \Delta H^0_{f(H_2O)}] - [\Delta H^0_{f(B)} + \Delta H^0_{f(H_3O^+)}]$$

$$\delta\Delta H^0 = [+ \Delta H^0_{f(H_2O)} - \Delta H^0_{f(H_3O^+)}] - [\Delta H^0_{f(B)} - \Delta H^0_{f(BH^+)}]$$

$$-\Delta H^0_{f(B)} = PA$$

$$PA = [+ \Delta H^0_{f(H_3O^+)} - \Delta H^0_{f(H_2O)}] + [\Delta H^0_{f(B)} - \Delta H^0_{f(BH^+)}]$$

$$PA = [\Delta H^0_{f(B)} - \Delta H^0_{f(BH^+)}] + 367,2 \quad (4.7)$$

Çizelge 4.23. İmidazol türevlerinin gaz fazında 293K 'de "a" formlarının (3N)'den, "b" formlarının (1N)'den protonlanması için proton ilgileri (PA, kcal))

Protonlanma PM3		AM1	MNDO
T = 293°K			
3N-Protonlanma			
1a – 1a ⁺	222,492	224,544	214,313
2a – 2a ⁺	223,187	223,711	214,916
3a – 3a ⁺	217,033	218,060	207,836
4a – 4a ⁺	210,589	206,054	199,542
5a – 5a ⁺	213,432	215,044	204,804
1N-Protonlanma			
1b – 1b ⁺	221,806	223,862	214,217
2b – 2b ⁺	223,435	224,511	214,618
3b – 3b ⁺	219,308	219,644	208,067
4b – 4b ⁺	211,203	209,097	200,836
5b – 5b ⁺	215,885	215,789	206,420
T = 313°K			
3N-Protonlanma			
1a – 1a ⁺	222,444	224,490	214,262
2a – 2a ⁺	223,171	224,237	214,859
3a – 3a ⁺	217,777	218,766	208,538
4a – 4a ⁺	211,171	206,600	200,089
5a – 5a ⁺	214,014	215,599	205,319
1N-Protonlanma			
1b – 1b ⁺	221,769	223,847	214,164
2b – 2b ⁺	223,416	224,485	214,560
3b – 3b ⁺	219,294	219,543	208,012
4b – 4b ⁺	211,156	209,036	200,850
5b – 5b ⁺	215,948	215,846	206,402

Çizelge 4.23. devam

Protonlanma PM3		AM1	MNDO
T = 333°K			
3N-Protonlanma			
1a – 1a ⁺	222,394	224,433	214,207
2a – 2a ⁺	223,152	223,120	214,798
3a – 3a ⁺	217,793	218,740	208,554
4a – 4a ⁺	211,125	206,535	200,062
5a – 5a ⁺	214,031	215,654	205,297
1N-Protonlanma			
1b – 1b ⁺	221,783	223,829	214,108
2b – 2b ⁺	223,396	224,457	214,500
3b – 3b ⁺	219,277	219,440	207,954
4b – 4b ⁺	211,108	208,973	200,863
5b – 5b ⁺	215,969	215,901	206,381

Çizelge 4.23 incelendiğinde 293K, 313K ve 333K’de yapılan çalışmalarda imidazol türevleri için”3” numaralı N atomundan birinci proton alma(pK_{a1}) için proton afinite (PA) değerlerinin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir,

293K; PM3 için PA sıralaması;

$$2a > 1a > 3a > 5a > 4a$$

PA 223,187; 222,492; 217,033; 213,432; 210,589

293K; AM1 için PA sıralaması;

$$1a > 2a > 3a > 5a > 4a$$

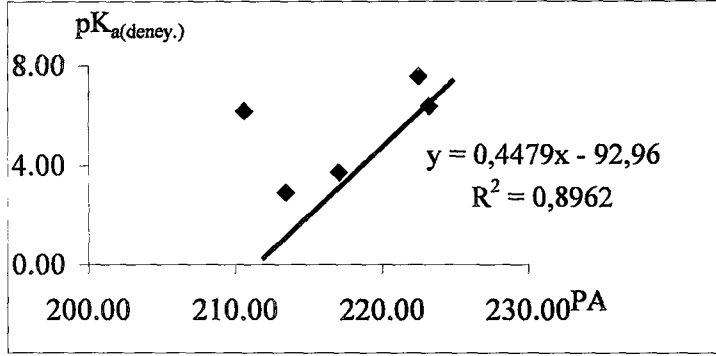
PA 224,544; 223,711; 218,060; 215,044; 206,054

293K; MNDO için PA sıralaması;

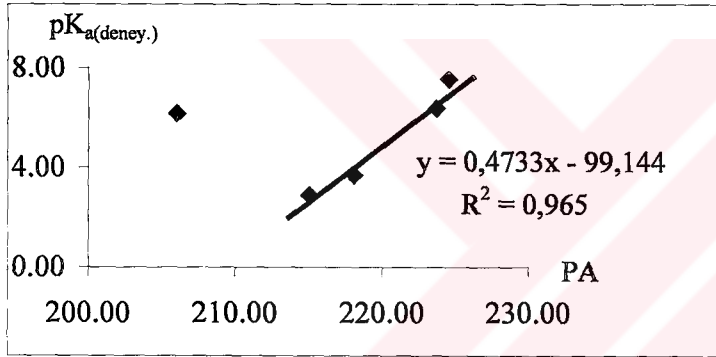
$$2a > 1a > 3a > 5a > 4a$$

PA 214,313; 214,916; 207,836; 204,804; 199,542 şeklindedir,

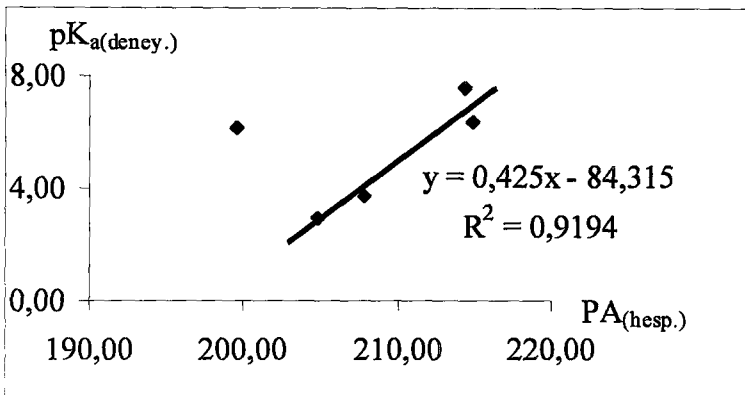
313K ve 333K için elde edilen PA sıralaması aynı şekildedir(çizelge 4.23). Proton ilgisi en fazla olan molekül ilk önce protonlanacaktır. PA değerleri sıralaması PM3 ve MNDO için aynı olup, AM1’de ilk iki molekülün sıralaması farklıdır. Hesaplanan pK_a değerleri sıralamasında da 2a molekülünün en bazik olduğu görülmüş olup, benzer durum PM3 ve MNDO yöntemleri için PA sıralamasında gözlenmiştir. PA değerleri, deneysel pK_a değerlerine karşı çizildiğinde, 4a molekülünün ($R=-COOH$) sapma gösterdiği görülür. 4a molekülü dikkate alınmadan yapılan hesaplamalarda (Şekil 4.5-4.7) PM3 için $R^2 = 0,8962$, AM1 için $R^2 = 0,965$, MNDO için $R^2 = 0,9194$ bulunmuş olup, üç yöntem için de korelasyonun yüksek olduğu görülür.



Şekil 4.5. PM3 Modunda deneysel pK_a -PA ilişkisi



Şekil 4.6. AM1 Modunda deneysel pK_a -PA ilişkisi



Şekil 4.7. MNDO Modunda deneysel pK_a -PA ilişkisi

4.3. İnhibitör Etkinliklerinin İncelenmesi

Bu çalışmada bazı imidazol (şekil 4.1, sf.93) ve imidazolin (şekil 4.8, sf.169) türevlerinin gaz fazında nötral ve asidik ortamda metalsiz ve Zn metali varlığında PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 semi empirik yöntemleri kullanılarak inhibitör etkinlikleri incelenmiştir.

4.3.1. İmidazol türevlerinin inhibitör etkinliklerinin incelenmesi

Çinkonun imidazoller ile korozyonunda inhibitör etkisinin, imidazollerin metal yüzeyinde adsorbe olmasından kaynaklandığı bilinmektedir. Asitli ortamda (0,1N HCl; pH=1), çalışılan imidazoller ($pK_a=2-8$) protonlanmış haldedirler. Protonlu halde iken HCl ortamında çinko yüzeyi Cl^- iyonları tarafından kaplı olduğu için elektrostatik etkileşimle protonlu imidazol yüzeye tutunur, bu fiziksel adsorpsiyondur. Bunun dışında kimyasal adsorpsiyon da olabilir. Kimyasal adsorpsiyon, imidazolden çinkoya elektron çifti verilerek koordine kovalent bağ oluşumu ile gerçekleşir. Yani pirol tipi azot ile Zn arasında bağ oluşur. İkinci kimyasal adsorpsiyon olasılığında, katodik bölgelere elektrostatik olarak tutunan protonlanmış imidazol, hidrojen çıkışı sonucu oluşan bazlık nedeni ile nötral imidazol haline gelir ve nötral imidazol ile çinko arası etkileşim piridin veya pirol türü azottan olur.

4.3.1.1. İmidazol türevlerinin gaz fazında inhibitör etkinliklerinin incelenmesi

Gaz fazında imidazol moleküllerinin çinko(Zn) ile etkileşimi daha önce 40 °C ‘ de incelenmiştir (Aslan, 1999). Bu çalışmada imidazol moleküllerinin (Şekil 4.1) , Zn ile etkileşimi (T=20, 40, ve 60 °C) incelenmiştir. Bu etkileşimlere yönelik veriler çizelge (3.1-3.8) ‘de verilmiştir. İmidazol moleküllerinin hangi ‘N’ atomundan bağlandığını tesbit etmek amacı ile oransal kararlılık (RS) değerleri (eşitlik 4.8) hesaplanarak çizelge (4.24-4.25)‘ de verilmiştir.

$$RS = \Delta H_{f(\text{metalli})} - \Delta H_{f(\text{metalsiz})} \quad (4.8)$$

$\Delta H_{f(\text{metalli})}$:metalli formun oluşum ısısı (kcal)

$\Delta H_{f(\text{metalsiz})}$:metalsiz formun oluşum ısısı (kcal)

İmidazol molekülleri için çizelge (4.24) incelendiğinde PM3 ve AM1 yöntemine göre 'a' tautomer formunda Zn metalinin (3) numaralı 'N' atomuna bağlanması için daha az enerji gerektiği, dolayısı ile piridin türü azottu tercih ettiği görülmüştür. MNDO ise bu yapıyı desteklememiştir. 'b' Tautomer formları için PM3 ve AM1 yöntemine göre Zn metalinin (1) numaralı 'N' atomunu tercih edeceği çizelgeden görülmektedir Yapılan çalışma sonuçlarından görüldüğü gibi her iki formda da tutunma piridin türü azottan gerçekleşmektedir.

Çizelge 4.24. İncelenen imidazol türevlerinin gaz fazında 293K 'de a ve b tautomerlerine Zn metali bağlanması durumunda oransal kararlılık değerleri (R.S^a. kcal mol)

Molekül	PM3	AM1	MNDO
1a(1N-Zn)	41,938	38,672	52,757
2a(1N-Zn)	42,005	38,958	52,826
3a(1N-Zn)	41,594	38,886	52,755
4a(1N-Zn)	41,291	43,741	55,598
5a(1N-Zn)	45,052	41,408	54,570
1a(3N-Zn)	19,035	36,791	52,159
2a(3N-Zn)	27,636	37,994	54,749
3a(3N-Zn)	26,766	36,629	54,397
4a(3N-Zn)	27,888	42,178	57,859
5a(3N-Zn)	30,260	39,607	56,226
1b(1N-Zn)	21,673	33,640	49,104
2b(1N-Zn)	27,094	36,381	53,910
3b(1N-Zn)	31,291	41,024	56,281
4b(1N-Zn)	31,486	40,491	57,784
5b(1N-Zn)	27,185	36,780	54,204
1b(3N-Zn)	41,972	38,803	52,780
2b(3N-Zn)	41,938	38,741	52,750
3b(3N-Zn)	42,099	38,572	52,683
4b(3N-Zn)	41,839	38,440	52,077
5b(3N-Zn)	41,784	38,615	52,679

^a RS = $\Delta H_{f(\text{metalli})} - \Delta H_{f(\text{metalsiz})}$

313K ve 333K de yapılan hesaplamalardan da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 4.25-4.26).

Çizelge 4.25. İncelenen imidazol türevlerinin gaz fazında 313K 'de a ve b tautomerlerine Zn metali bağlanması durumunda oransal kararlılık değerleri (R.S^a. kcal mol)

Molekül	PM3	AM1	MNDO
1a(1N-Zn)	42,026	38,835	52,851
2a(1N-Zn)	42,055	38,005	52,898
3a(1N-Zn)	41,606	38,897	52,812
4a(1N-Zn)	41,364	43,904	55,669
5a(1N-Zn)	45,070	41,496	54,631
1a(3N-Zn)	19,251	36,942	52,365
2a(3N-Zn)	27,775	38,149	54,789
3a(3N-Zn)	26,909	36,746	54,467
4a(3N-Zn)	28,014	42,372	57,914
5a(3N-Zn)	30,366	39,726	56,378
1b(1N-Zn)	21,765	33,790	49,290
2b(1N-Zn)	27,237	36,536	54,059
3b(1N-Zn)	31,434	41,180	56,509
4b(1N-Zn)	31,644	40,682	57,901
5b(1N-Zn)	27,286	36,901	54,356
1b(3N-Zn)	42,059	38,966	52,875
2b(3N-Zn)	41,988	38,866	52,807
3b(3N-Zn)	42,111	38,697	52,740
4b(3N-Zn)	41,889	38,602	52,097
5b(3N-Zn)	41,760	38,661	52,738

^a RS = $\Delta H_{f(\text{metalli})} - \Delta H_{f(\text{metalsiz})}$

Çizelge 4.26. İncelenen imidazol türevlerinin gaz fazında 333K 'de a ve b tautomerlerine Zn metali bağlanması durumunda oransal kararlılık değerleri (R.S^a. kcal mol)

Molekül	PM3	AM1	MNDO
1a(1N-Zn)	42,118	39,001	52,949
2a(1N-Zn)	42,109	39,061	52,944
3a(1N-Zn)	41,625	38,911	52,872
4a(1N-Zn)	41,440	44,072	55,802
5a(1N-Zn)	45,090	41,587	54,694
1a(3N-Zn)	19,473	37,097	52,555
2a(3N-Zn)	27,921	38,308	55,004
3a(3N-Zn)	27,056	36,867	54,543
4a(3N-Zn)	28,145	42,572	58,093
5a(3N-Zn)	30,477	39,848	56,534
1b(1N-Zn)	21,873	33,946	49,481
2b(1N-Zn)	25,876	35,298	52,830
3b(1N-Zn)	29,830	39,648	54,990
4b(1N-Zn)	30,295	39,364	56,990
5b(1N-Zn)	26,025	35,647	53,147
1b(3N-Zn)	42,150	39,132	52,972
2b(3N-Zn)	42,041	38,994	52,867
3b(3N-Zn)	42,127	38,825	52,806
4b(3N-Zn)	41,947	38,767	52,119
5b(3N-Zn)	41,775	38,711	52,800

$$RS = \Delta H_{f(\text{metalli})} - \Delta H_{f(\text{metalsiz})}$$

İmidazol türevleri asidik ortamda protonlandıktan sonra Zn metali etkileşimi (Şekil 4.1) incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar çizelge (4.27-4.29)' da verilmiştir. 'a' Formunun protonlanması ile elde edilen moleküllerde Zn metalinin 1N atomu ile oluşturacağı kararlılık sıralaması (293K) aşağıdaki şekildedir.

PM3 için: $3a > 5a > 4a > 2a > 1a$

AM1 için: $4a > 3a > 5a > 1a > 2a$

MNDO için: $5a > 4a > 3a > 2a > 1a$

' b' Tautomer formunun protonlanması ile elde edilen moleküllerde Zn metalinin 3N atomu ile oluşturacağı kararlılık sıralaması (293K) aşağıdaki şekildedir.

PM3 için: $5b > 3b > 1b > 4b > 2b$

AM1 için: $4b > 5b > 3b > 1b > 2b$

MNDO için: $3b > 4b > 5b > 1b > 2b$

Çizelge 4.27. İncelenen imidazol türevlerinin gaz fazında 293K 'de protonlanmış a ve b tautomerlerine Zn metali bağlanması durumunda oransal kararlılık değerleri (R.S^a. kcal mol)

Molekül	PM3	AM1	MNDO
1a ⁺ (1N-Zn)	46,031	35,375	50,920
2a ⁺ (1N-Zn)	39,022	37,034	50,953
3a ⁺ (1N-Zn)	34,759	34,462	50,112
4a ⁺ (1N-Zn)	35,112	34,226	50,041
5a ⁺ (1N-Zn)	34,896	34,969	49,636
1b ⁺ (3N-Zn)	35,679	35,365	50,919
2b ⁺ (3N-Zn)	39,022	37,615	50,949
3b ⁺ (3N-Zn)	35,470	35,181	50,640
4b ⁺ (3N-Zn)	37,069	34,893	50,648
5b ⁺ (3N-Zn)	35,448	35,132	50,666

$$RS = \Delta H_{f(\text{metalli})} - \Delta H_{f(\text{metalsiz})}$$

Çizelge 4.28. İmidazol türevlerinin gaz fazında 313K 'de protonlanmış a ve b tautomerlerine Zn metali bağlanması durumunda oransal kararlılık değerleri (R.S^a. kcal mol)

Molekül	PM3	AM1	MNDO
1a ⁺ (1N-Zn)	46,092	35,459	51,052
2a ⁺ (1N-Zn)	38,621	37,702	51,062
3a ⁺ (1N-Zn)	35,60	35,235	51,000
4a ⁺ (1N-Zn)	35,902	34,954	50,745
5a ⁺ (1N-Zn)	35,574	35,591	50,265
1b ⁺ (3N-Zn)	35,836	35,488	51,047
2b ⁺ (3N-Zn)	39,176	37,732	51,084
3b ⁺ (3N-Zn)	35,628	35,264	50,734
4b ⁺ (3N-Zn)	37,220	34,011	50,779
5b ⁺ (3N-Zn)	35,604	35,255	50,762

$$RS = \Delta H_{f(\text{metalli})} - \Delta H_{f(\text{metalsiz})}$$

Çizelge 4.29. İmidazol türevlerinin gaz fazında 333K 'de protonlanmış a ve b tautomerlerine Zn metali bağlanması durumunda oransal kararlılık değerleri (R.S^a. kcal mol)

Molekül	PM3	AM1	MNDO
1a ⁺ (1N-Zn)	46,157	35,546	51,186
2a ⁺ (1N-Zn)	39,333	37,785	51,174
3a ⁺ (1N-Zn)	35,720	35,283	51,209
4a ⁺ (1N-Zn)	36,069	35,077	50,881
5a ⁺ (1N-Zn)	35,693	35,718	50,362
1b ⁺ (3N-Zn)	35,997	35,614	51,185
2b ⁺ (3N-Zn)	39,334	37,853	51,226
3b ⁺ (3N-Zn)	35,791	35,352	50,831
4b ⁺ (3N-Zn)	37,377	35,134	50,915
5b ⁺ (3N-Zn)	35,764	35,382	50,861
RS = $\Delta H_{f(\text{metalli})} - \Delta H_{f(\text{metalsiz})}$			

Organik moleküllerin inhibitör etkisinin, metal yüzeyindeki adsorpsiyondan kaynaklandığı ve adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrıldığı (bölüm 4.3.1. sf.122)' de açıklanmıştır. Fiziksel adsorpsiyon; dipol moment, yük, sterik etkiler ve organik moleküllerle su arasındaki moleküller arası etkileşimlerle ilgilidir. Kimyasal adsorpsiyon; organik molekülün E_{HOMO} , E_{LUMO} ve $E_{LUMO}-E_{HOMO}$ değerleri ile ilişkilendirilebilir. Fiziksel adsorpsiyon zayıf olmasına karşın, kimyasal adsorpsiyonun kaçınılmaz ön basamağıdır.

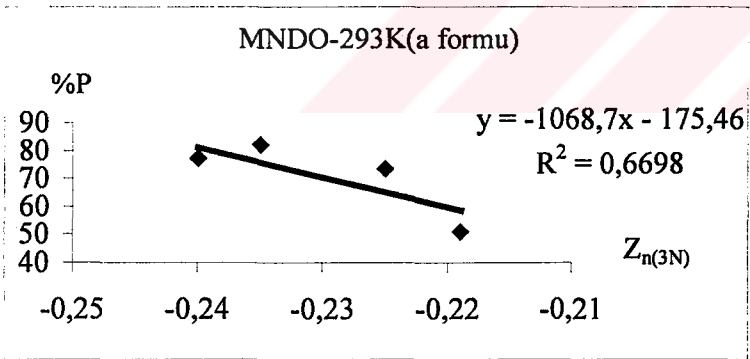
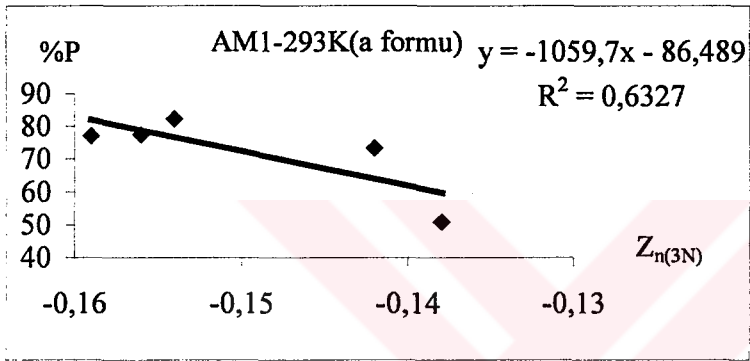
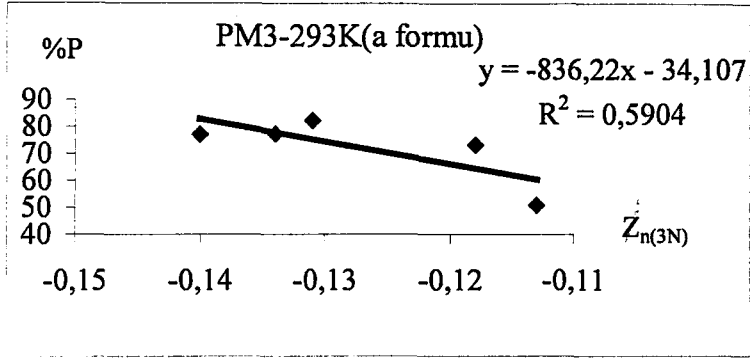
İncelenen imidazol türevleri için korozyon hızları ve inhibasyon verileri literatürden alınmıştır(Stupnisek, Kasunic and Vorkapic,1995). Çizelge (4.30)' da literatürden alınan korozyon hızları ve inhibitör etkinliği değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.30. Zn'nun 1M HCl içerisinde değişik sıcaklıklarda polarizasyon direnci yöntemi ile elde edilen korozyon hızı(I_{cor}) ve inhibitör etkinliği (P)% verileri

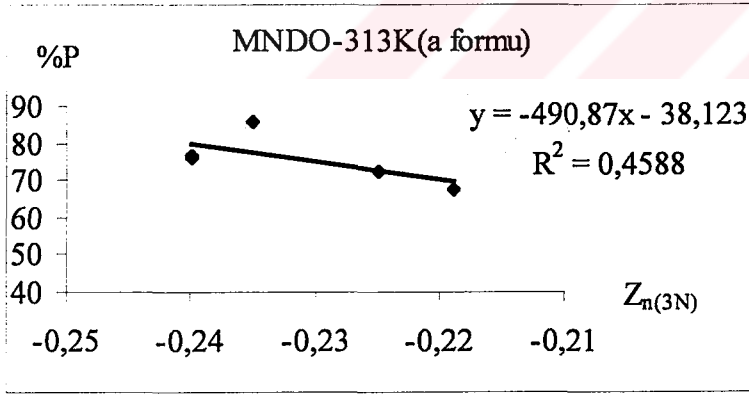
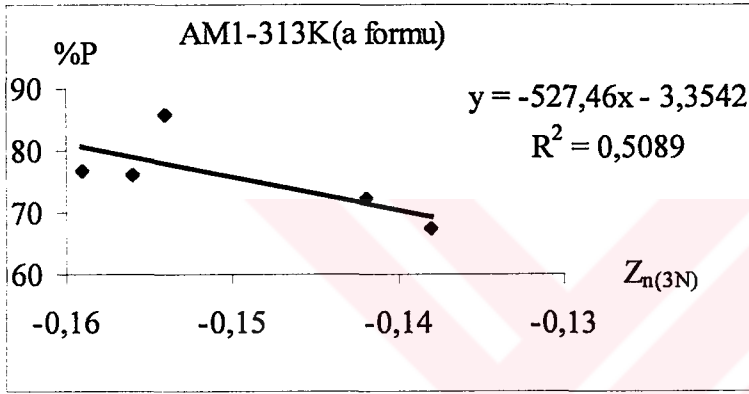
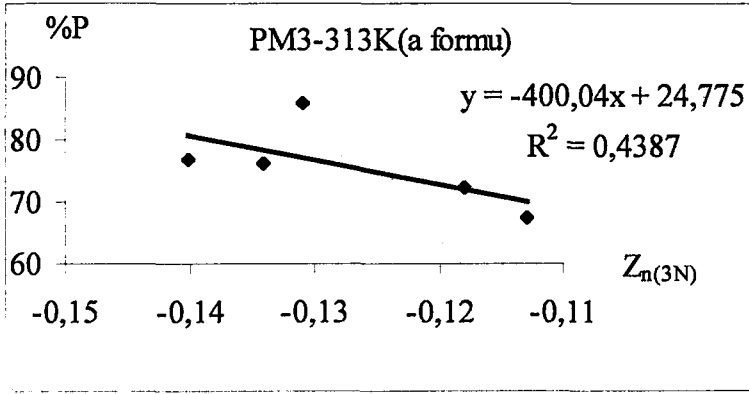
İnhibitör	20°C		40°C		60°C	
	I_{cor} (mA/cm ²)	P %	I_{cor} (mA/cm ²)	P %	I_{cor} (mA/cm ²)	P %
1a	7,69	51,0	10,10	67,4	23,6	71,1
2a	4,20	73,4	8,36	72,2	20,02	75,5
3a	3,63	77,1	7,15	76,7	21,81	73,3
4a	3,53	77,5	7,32	76,1	22,4	72,6
5a	2,78	82,3	2,21	85,9	10,62	87,0

İncelenen imidazol moleküllerinin korozyon önleme etkisinin metal yüzeyinde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyondan kaynaklanabileceği düşünülerek öncelikle fiziksel adsorpsiyon ile ilişkili %P-Z ve %P-D korelasyonları araştırılmıştır. İnhibitör etkinliği(P), yük(Z_n) ilişkilerinde olası reaktif merkezlerin negatif yük yoğunlukları ilişkilendirilmiştir. Çizilen grafiklerden (Şekil 4.9-4.11) negatif yük arttıkça inhibasyonun arttığı görülmektedir. Bu da Zn' nun piridin türü azot üzerinden düşey olarak tutunduğunu göstermektedir (Convay and Bradas, 1961). Moleküllerin toplam yükü ile inhibitör etkinliği arasında herhangi bir korelasyon görülmemiştir. Kullanılan yöntemler arasında en iyi korelasyon 293K 'de ve MNDO ile ($R^2=0,6698$) ile gözlenmiştir.

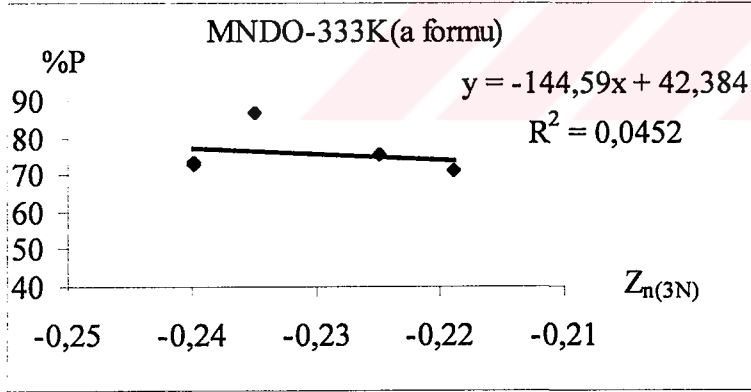
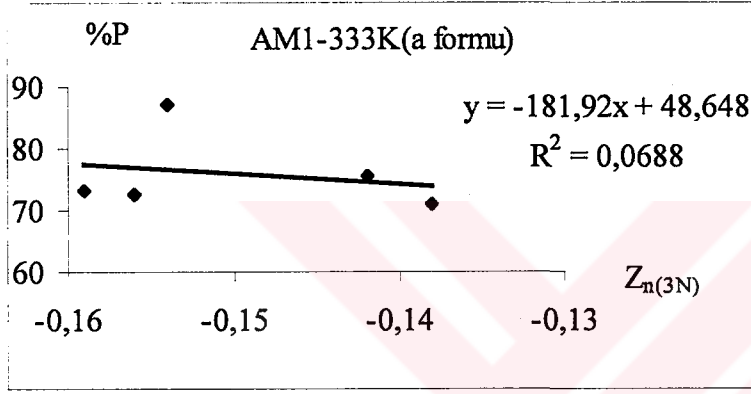
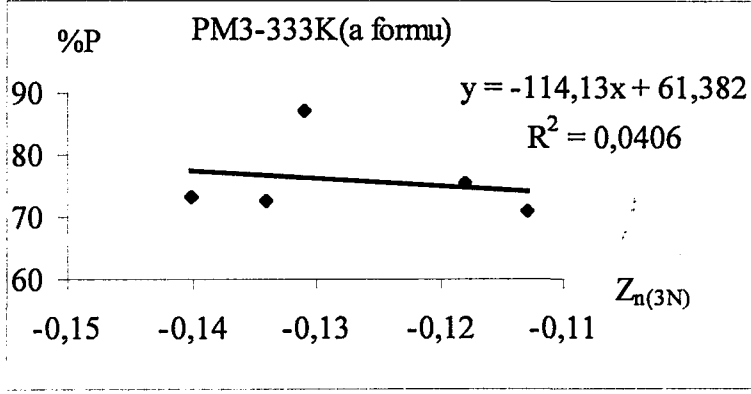




Şekil 4.9. İmidazol türevlerinin 293K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-Yük ($Z_{n(3N)}$) grafikleri



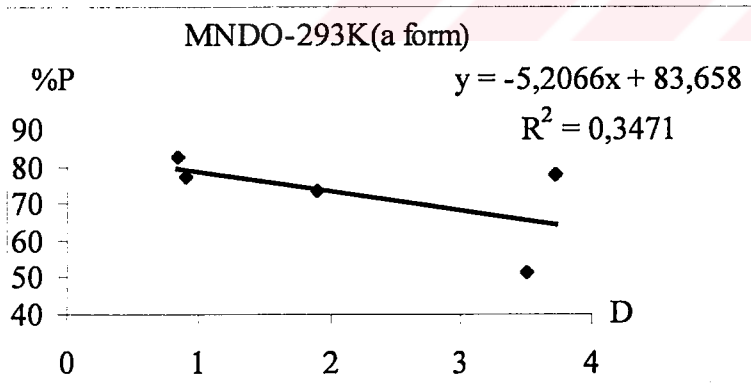
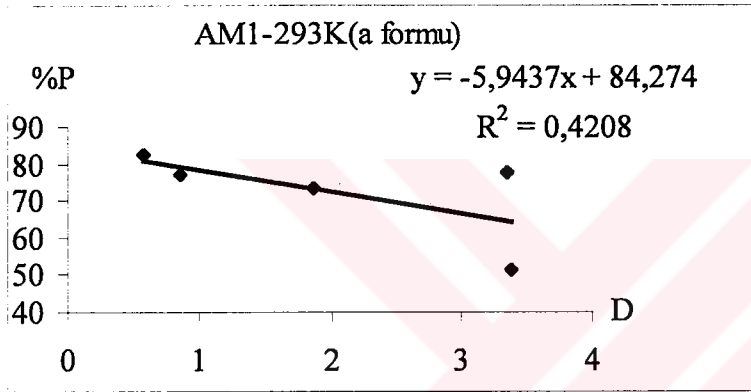
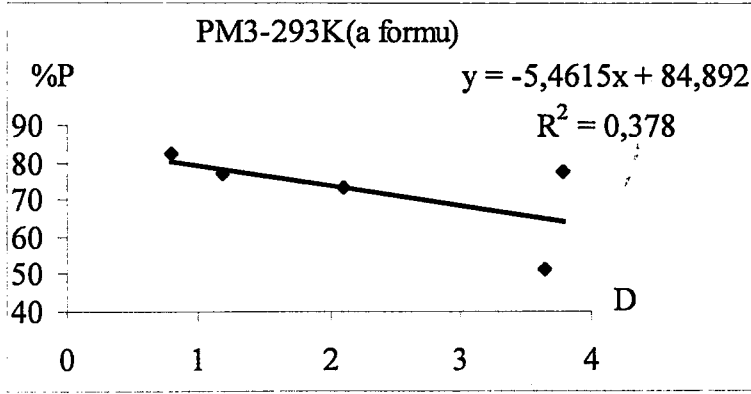
Şekil 4.10. İmidazol türevlerinin 313K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-Yük ($Z_{n(3N)}$) grafikleri



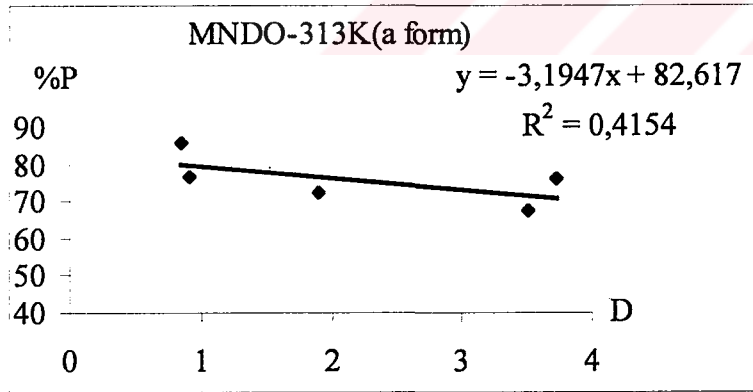
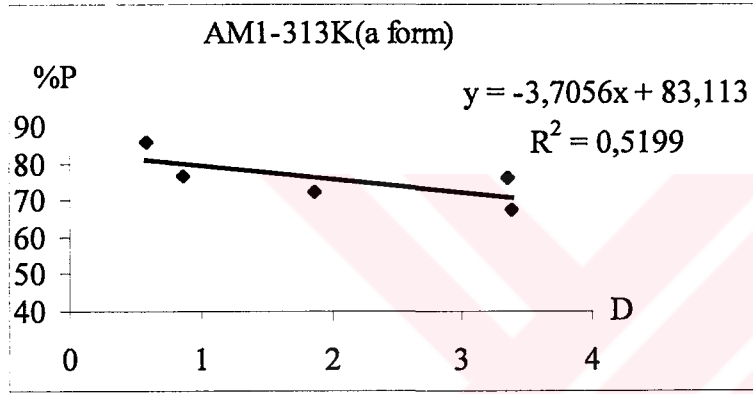
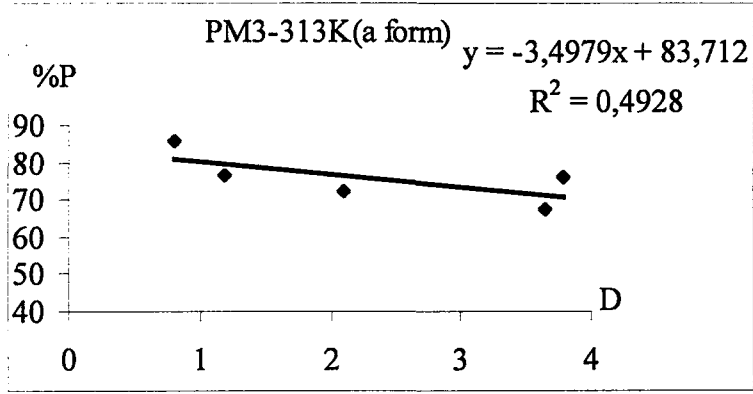
Şekil 4.11. İmidazol türevlerinin 333K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-Yük ($Z_{n(3N)}$) grafikleri

Fiziksel adsorpsiyonla ilişkili diğer bir parametre olan dipol moment(D) inhibitör etkinliği (P) grafikleri şekil (4.12-4.14)' de verilmiştir.Dipol moment değerinin küçük olması molekülün hidrofobik karakterinin fazla olduğunu ve bu özelliğin molekülün metal yüzeyinde birikmesini sağlamasıyla açıklanabilir(Lukovits et al.,1977).Çizilen grafiklerden 313 ve333K' deki korelasyonların 293K' den daha iyi olduğu görülmektedir.

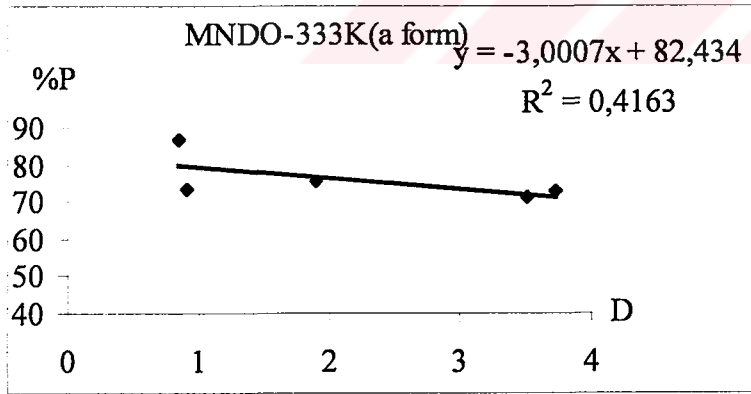
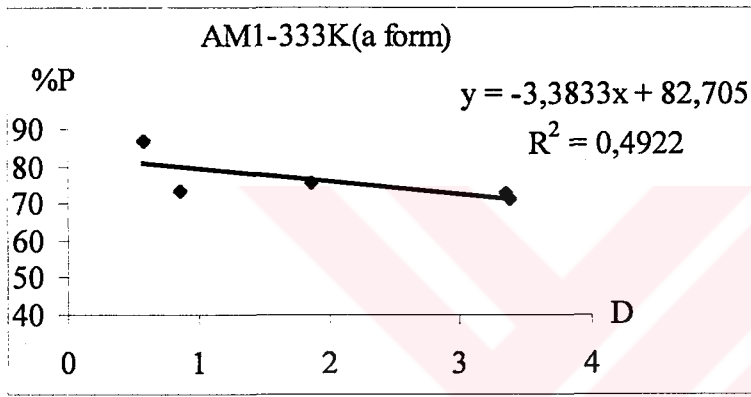
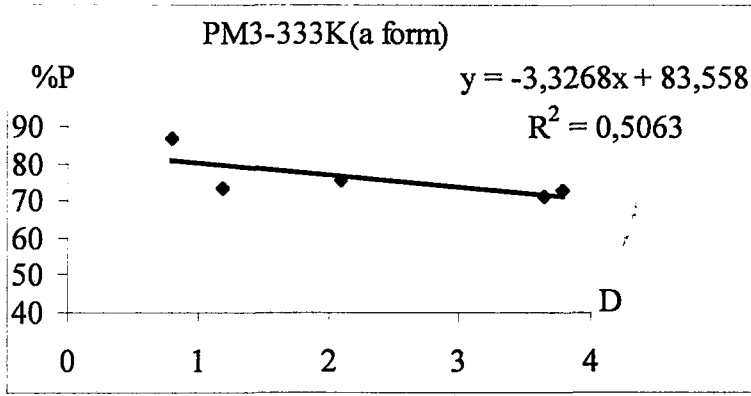




Şekil 4.12. İmidazol türevlerinin 293 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-D grafikleri



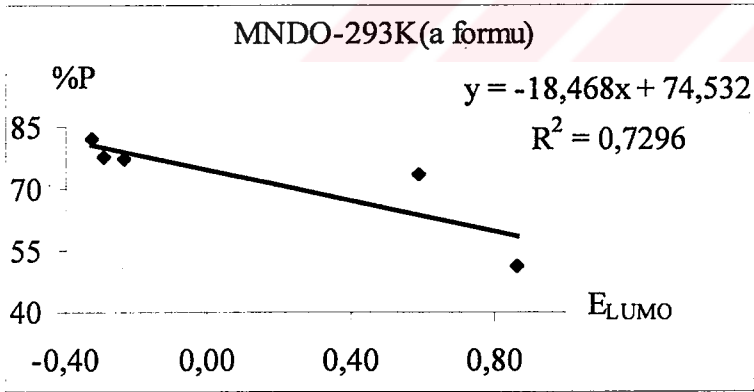
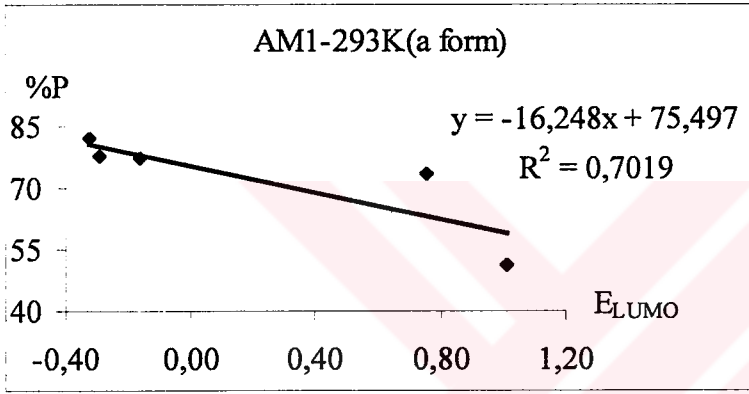
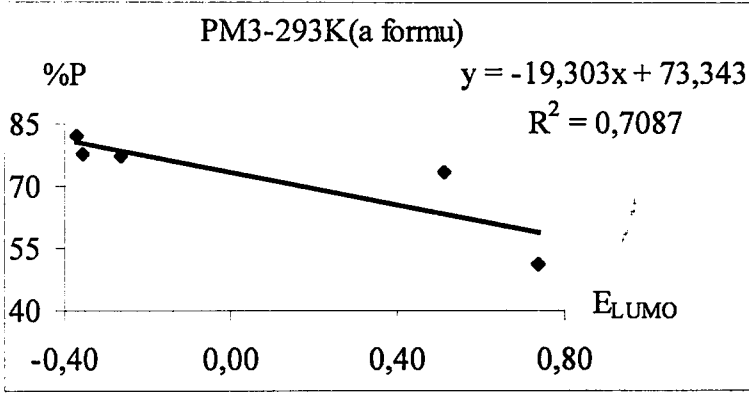
Şekil 4.13. İmidazol türevlerinin 313 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-D grafikleri



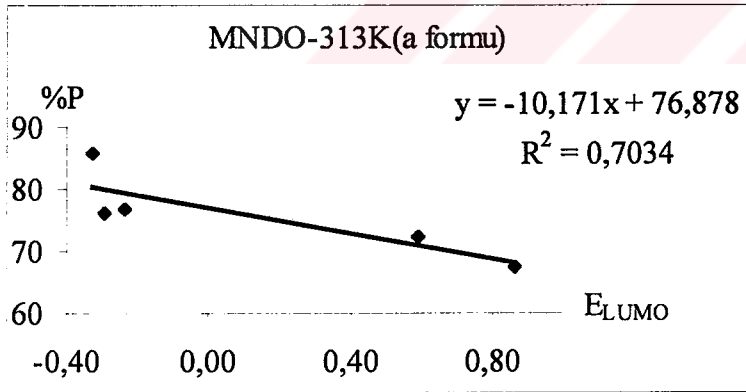
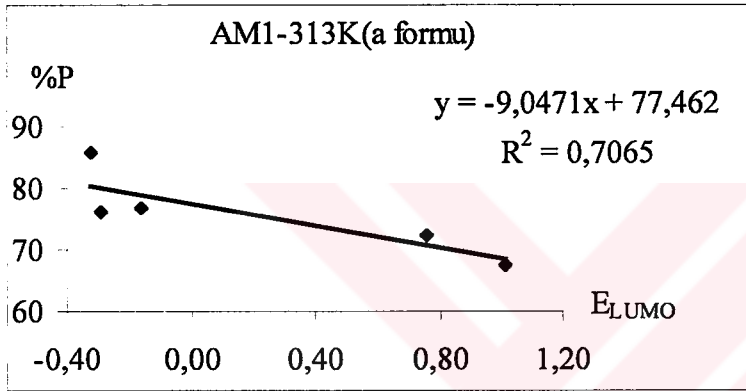
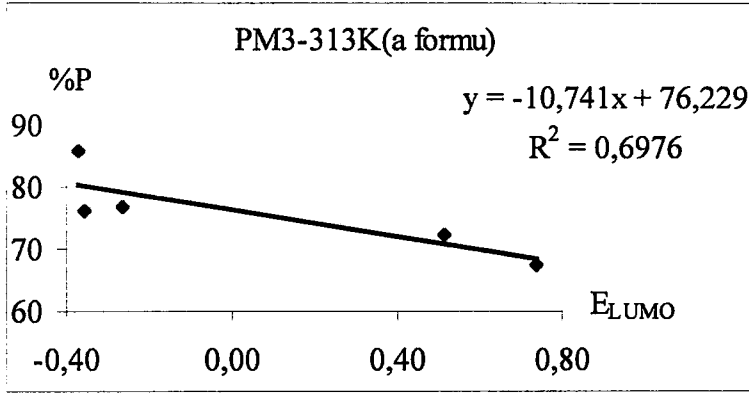
Şekil 4.14. İmidazol türevlerinin 333 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-D grafikleri

Fiziksel adsorpsiyonu izleyen kimyasal adsorpsiyon organik molekülle metal arasında koordine kovalent bağ oluşumundan kaynaklanır. Koordine kovalent bağ oluşumu organik molekülden metale elektron aktarılması veya organik molekülün metalden elektron almasıyla gerçekleşebilir. Bu nedenle $\%P-E_{HOMO}$, $\%P-E_{LUMO}$ değişimleri araştırılmıştır. Oluşan koordine kovalent bağın kararlılığı, yani inhibitör etkinliğinin büyük olması $E_{LUMO}-E_{HOMO}$ enerji aralığının düşük olmasına bağlıdır. $\%P-E_{LUMO}-E_{HOMO}$ değişimi kimyasal adsorpsiyonun varlığını göstermektedir. Şekil (4.15-4.17) da $\%P-E_{LUMO}$ grafikleri verilmektedir. Çizilen $\%P-E_{LUMO}$ grafiklerinde en iyi korelasyon 293K 'de ve MNDO yönteminde görülmüş olup regresyon katsayısı 0,7296' dır.

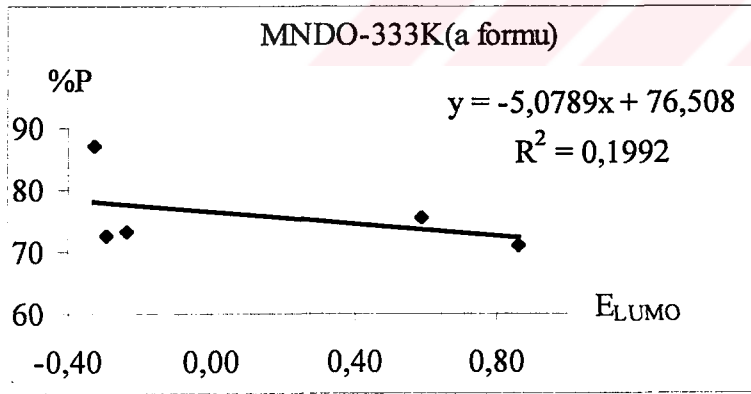
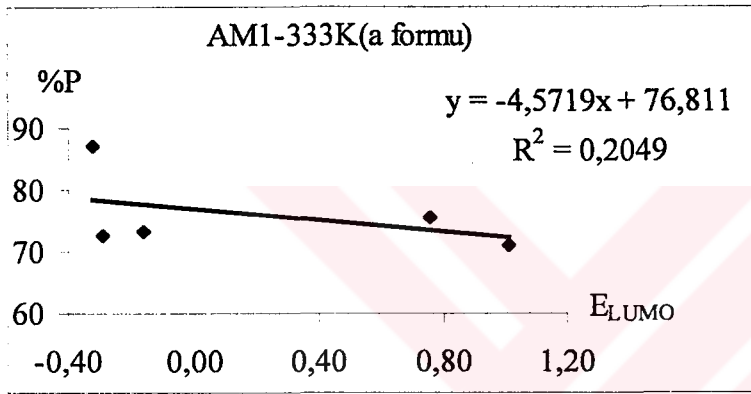
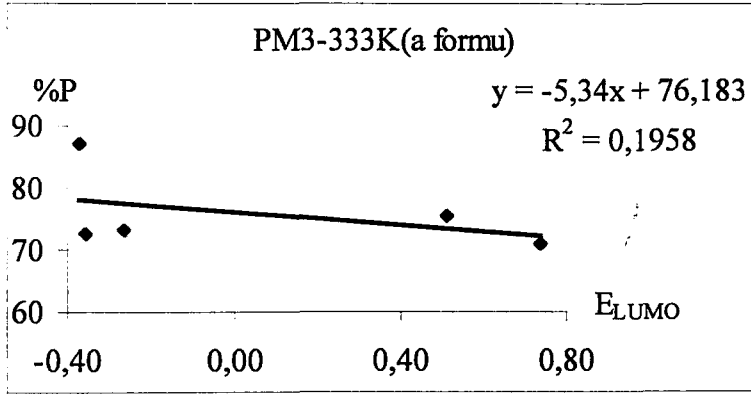
E_{LUMO} enerjisinin elektron afinitesine eşit olduğu düşünülür ise E_{HOMO} enerjisi düşük olan moleküllerin inhibitör etkinliklerinin fazla olması organik molekülden metale elektron aktarımı (donör özelliği) olabileceğini düşündürmektedir. Şekil (4.18-4.120) da $\%P-E_{HOMO}$ grafikleri verilmektedir. Çizilen $\%P-E_{HOMO}$ grafiklerinde en iyi korelasyon 293K 'de ve MNDO yönteminde görülmüş olup regresyon katsayısı 0,6755' dir.



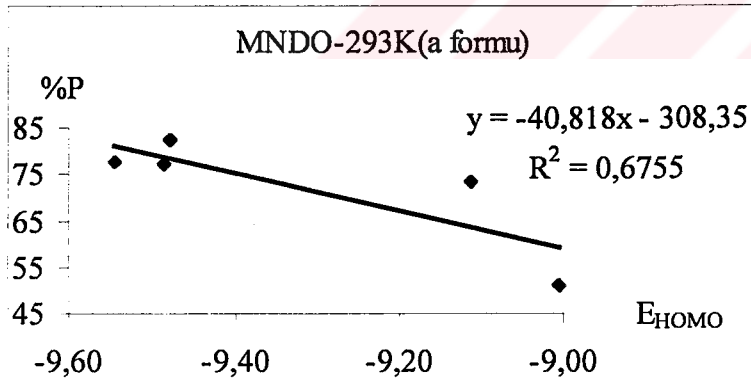
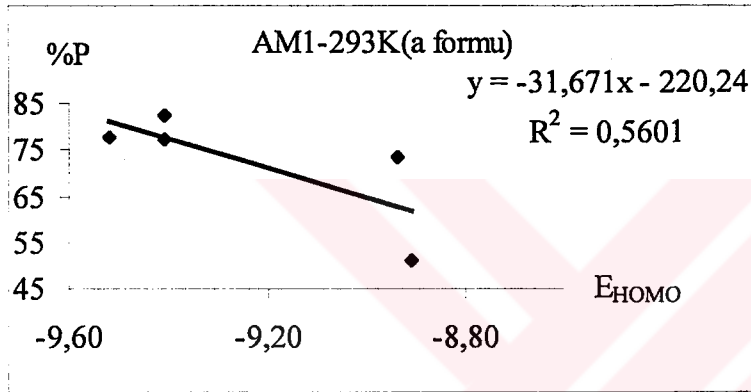
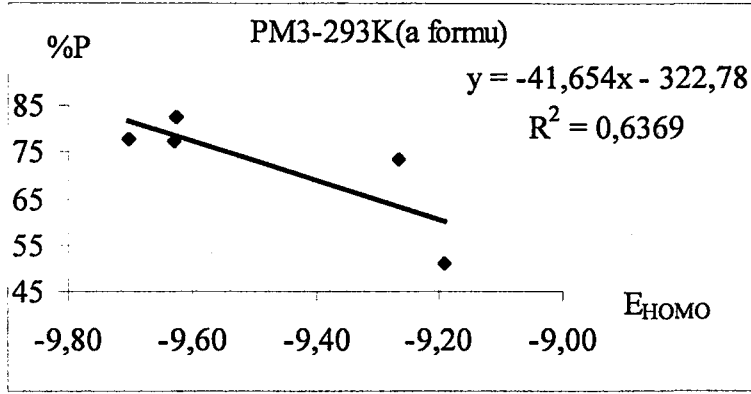
Şekil 4.15. İmidazol türevlerinin 293 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{LUMO} grafikleri



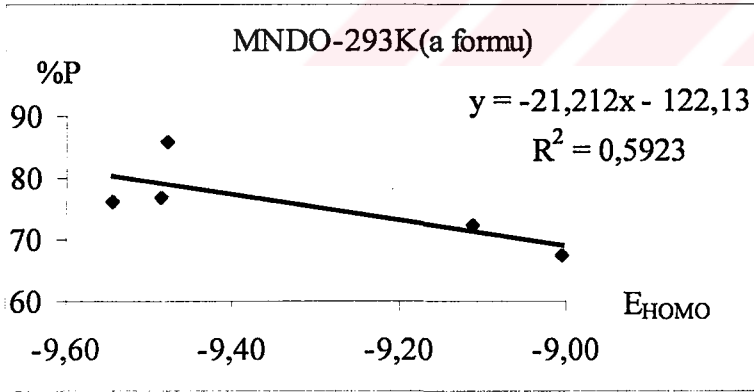
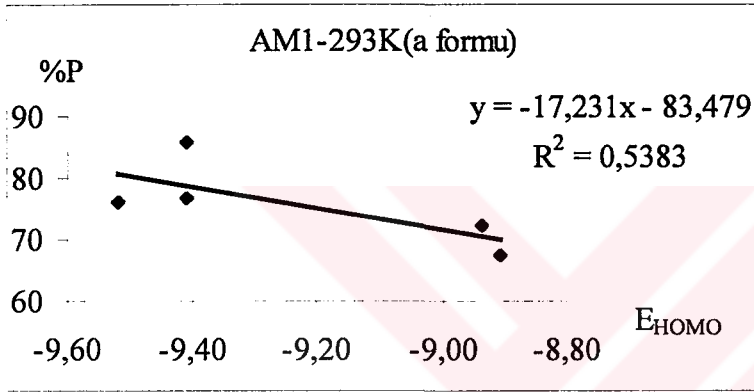
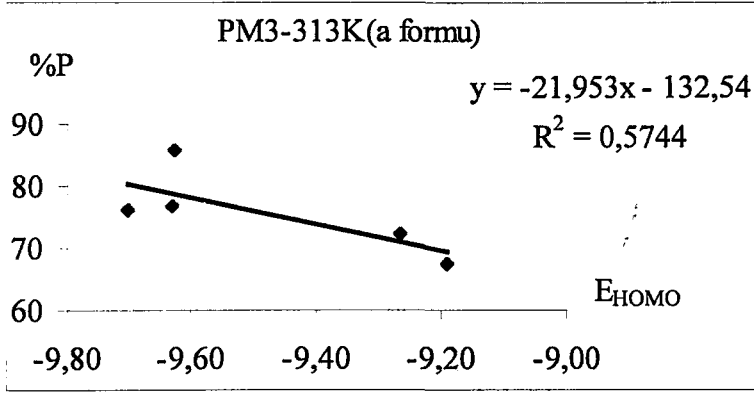
Şekil 4.16. İmidazol türevlerinin 313 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{LUMO} grafikleri



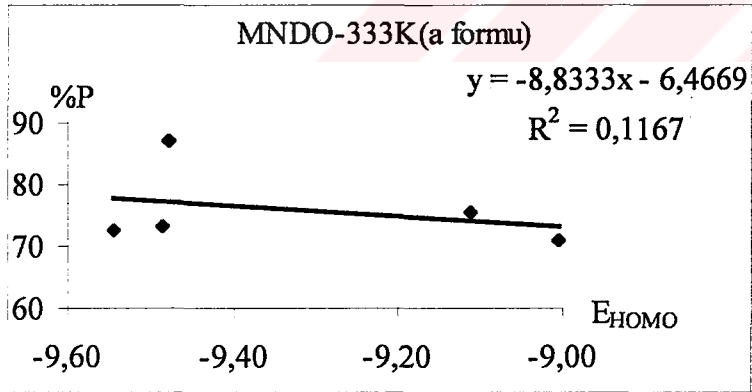
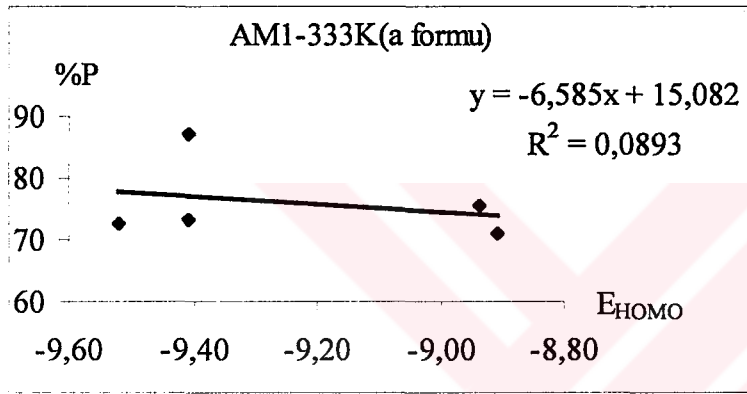
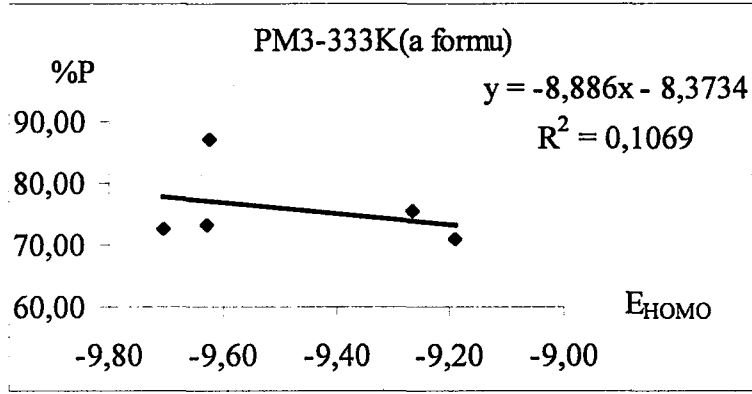
Şekil 4.17. İmidazol türevlerinin 333 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{LUMO} grafikleri



Şekil 4.18. İmidazol türevlerinin 293 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{HOMO} grafikleri

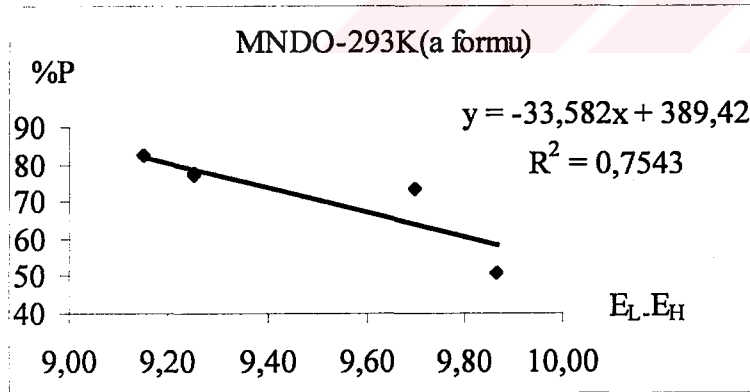
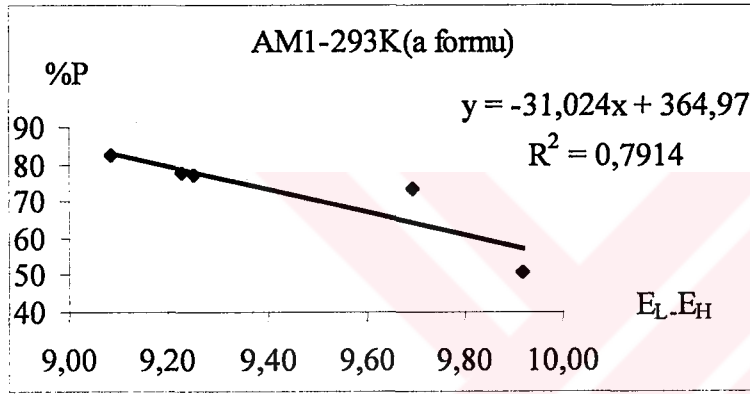
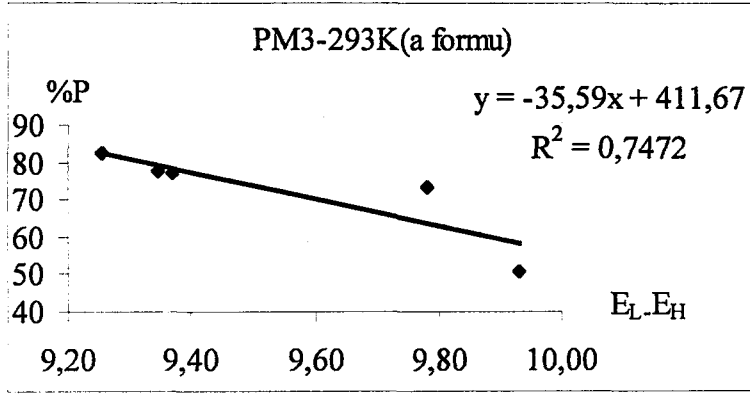


Şekil 4.19. İmidazol türevlerinin 313 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{HOMO} grafikleri

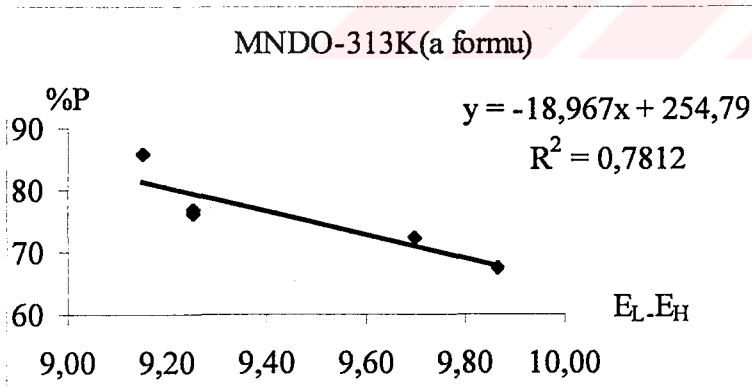
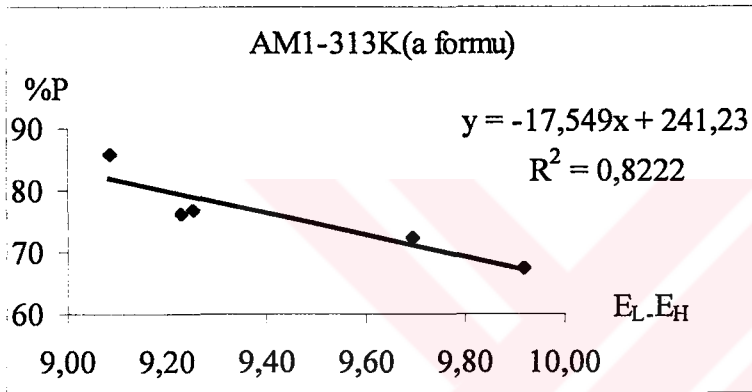
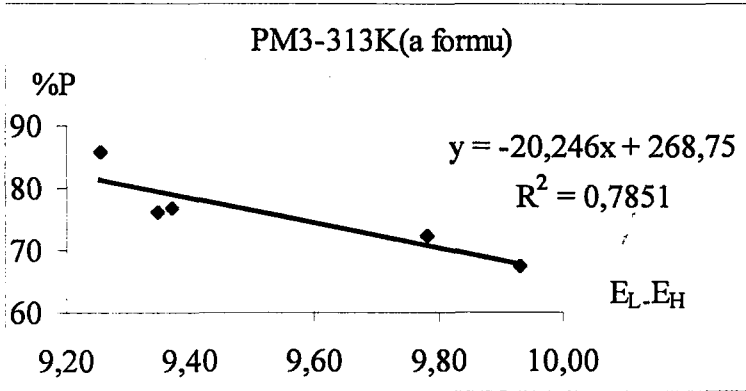


Şekil 4.120. İmidazol türevlerinin 333 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{HOMO} grafikleri

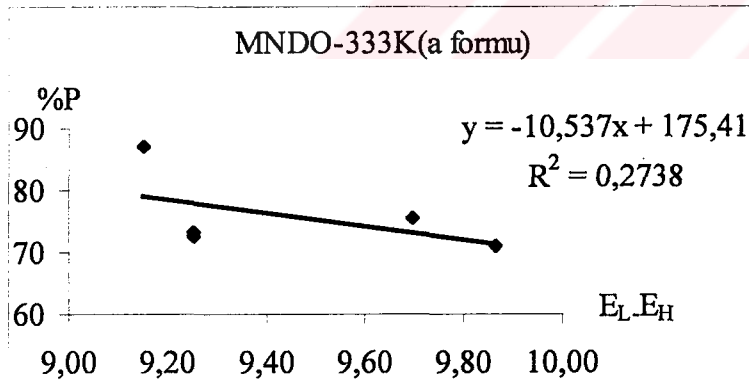
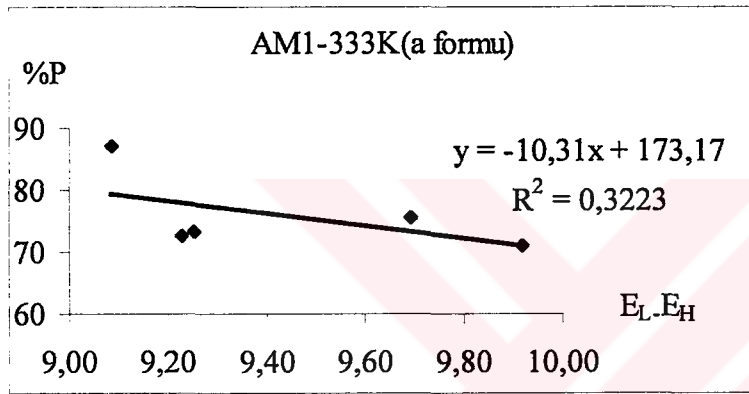
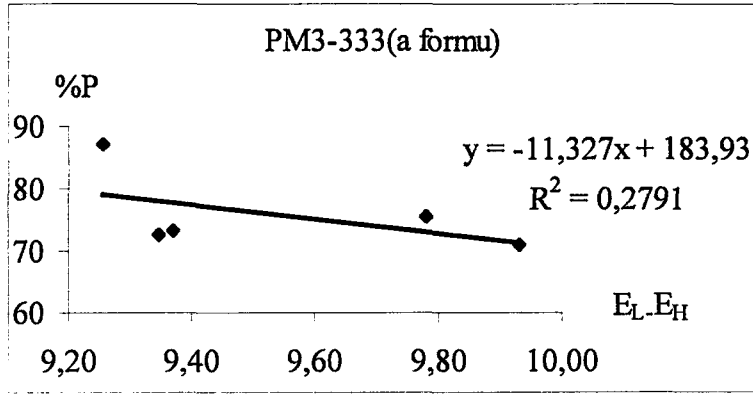
Organik molekül ile metal arasında oluşan bağın kararlılığı, kimyasal adsorpsiyonun ölçüsü olan $\%P - E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ değişimleri şekil (4.21-4.23) ' de verilmektedir. $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ enerji aralığı azaldıkça inhibasyonun arttığı ve regrasyon katsayılarının oldukça yüksek olduğu görülmektedir. $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ 5a ve 5b bileşiğinde en düşük iken , 1a ve 1b bileşiğinde en yüksektir. $\%P - E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ grafiklerindeki korelasyon, her üç sıcaklık için $\%P - E_{\text{LUMO}}$ ve $\%P - E_{\text{HOMO}}$ grafiklerindeki korelasyondan daha iyi bulunmuştur.



Şekil 4.21. İmidazol türevlerinin 293 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre $\%P-E_{LUMO}-E_{HOMO}$ grafikleri



Şekil 4.22. İmidazol türevlerinin 313 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre $\%P-E_{LUMO}-E_{HOMO}$ grafikleri

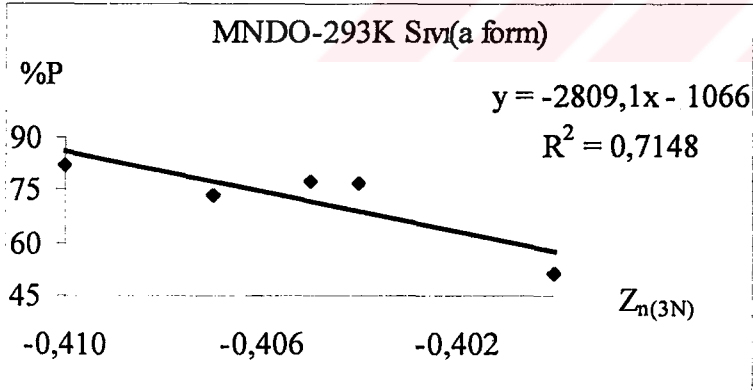
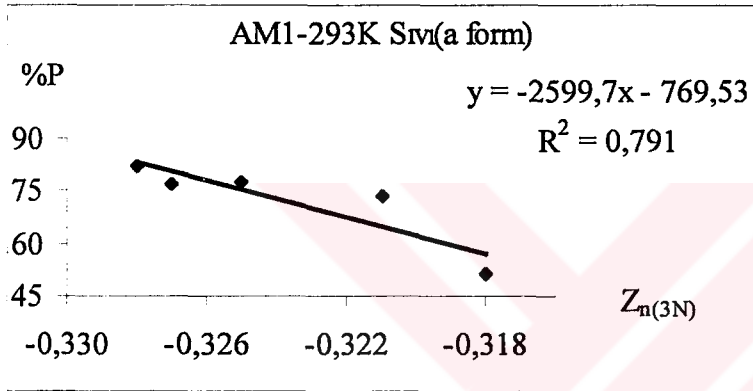
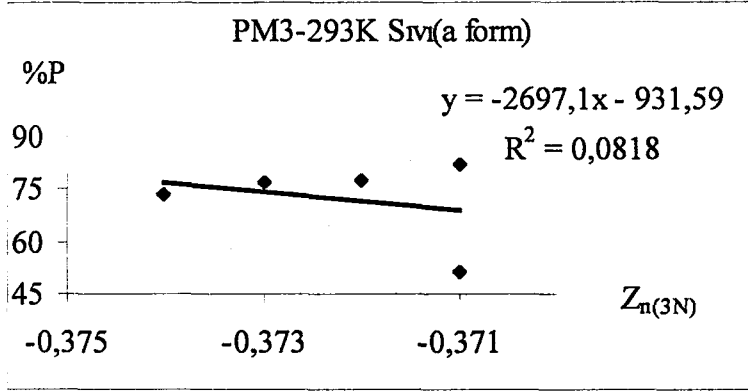


Şekil 4.23. İmidazol türevlerinin 333 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{LUMO} - E_{HOMO} grafikleri

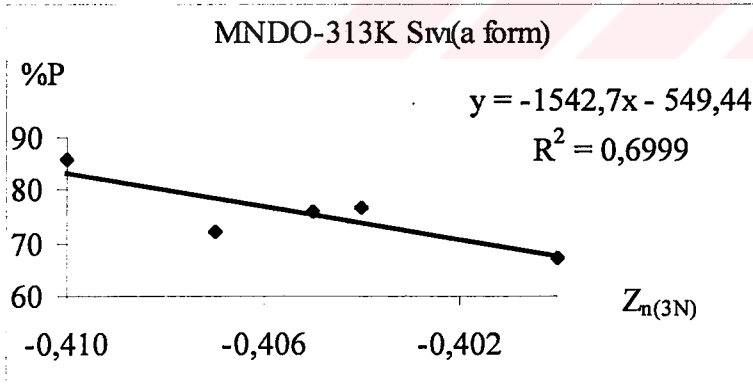
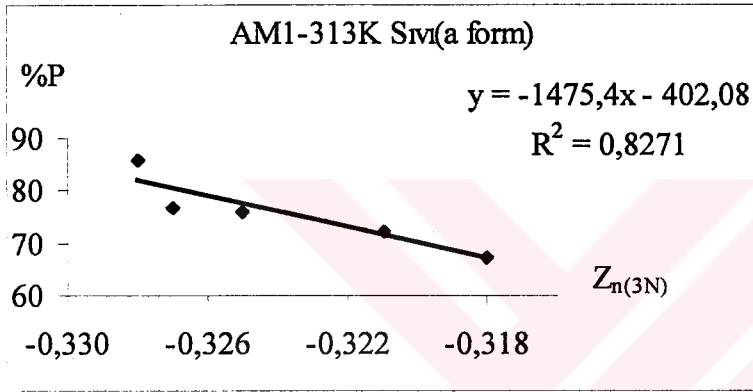
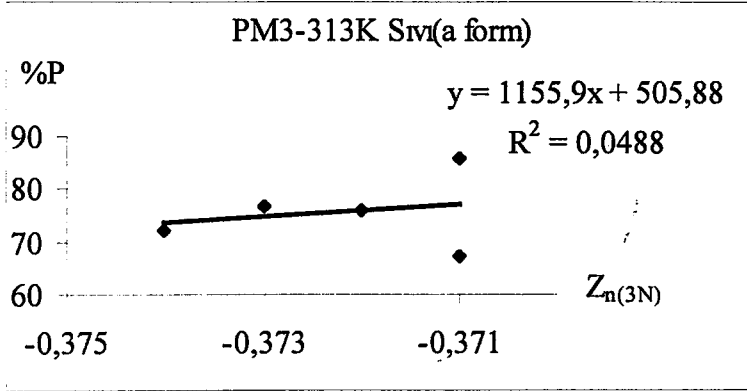
4.3.1.2. İmidazol türevlerinin sıvı fazda inhibitör etkinliklerinin incelenmesi

İmidazol türevlerinin (Şekil 4.1) sıvı fazda , Zn ile etkileşimi ($T=20, 40, \text{ ve } 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ incelenmiştir. Bu etkileşimlere yönelik veriler çizelge (3.17-3.18) 'de verilmiştir. PM3, AM1 ve MNDO yöntemleri ile elektrokimyasal analiz sonuçları kullanılarak E_{HOMO} , E_{LUMO} , $E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$, D ve Z grafikleri çizilmiştir.

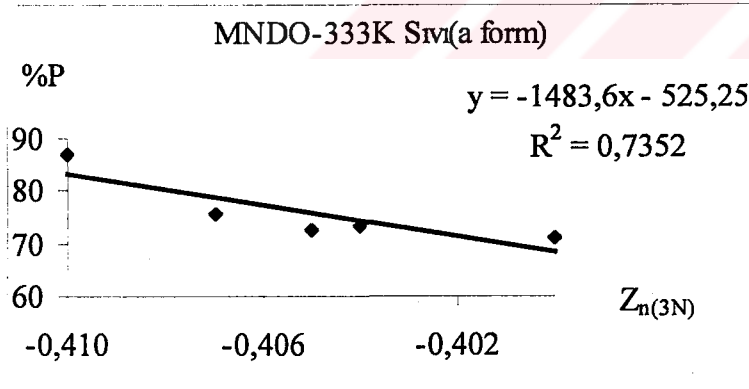
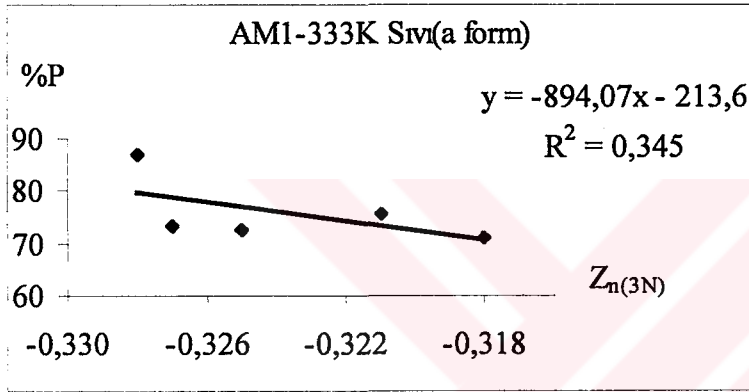
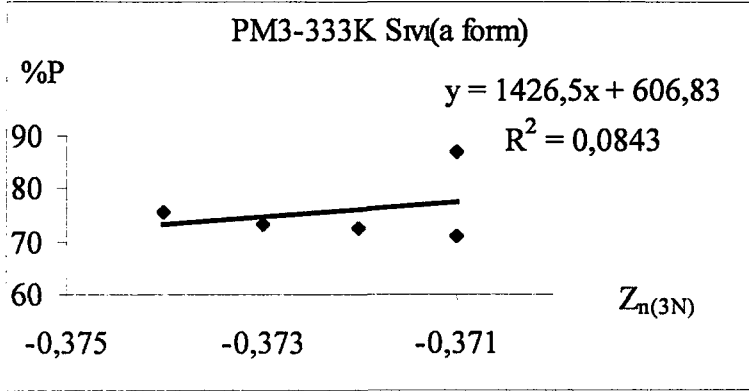
İncelenen imidazol moleküllerinin korozyon önleme etkisinin metal yüzeyinde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyondan kaynaklanabileceği düşünülerek sıvı faz çalışmalarında da öncelikle fiziksel adsorpsiyon ile ilişkili %P-Z ve %P-D korelasyonları araştırılmıştır. Sıvı faz çalışmalarında piridin türü azotun negatif yükü arttıkça gaz gaz çalışmalarında olduğu gibi inhibasyonun arttığı bulunmuştur. Sıvı faz çalışmalarında 293K ve 313K 'de AM1 ve MNDO yöntemlerinde elde edilen korelasyon katsayıları gaz fazı çalışmalarında bulunan korelasyon katsayılarından çok daha yüksektir. Çizilen grafiklerden (Şekil 4.24-4.26) (-) yük arttıkça inhibasyonun arttığı görülmektedir. Bu da Zn' nun piridin türü azot üzerinden düşey olarak tutunduğunu göstermektedir



Şekil 4.24. İmidazol türevlerinin 293 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- $Z_{n(3N)}$ grafikleri

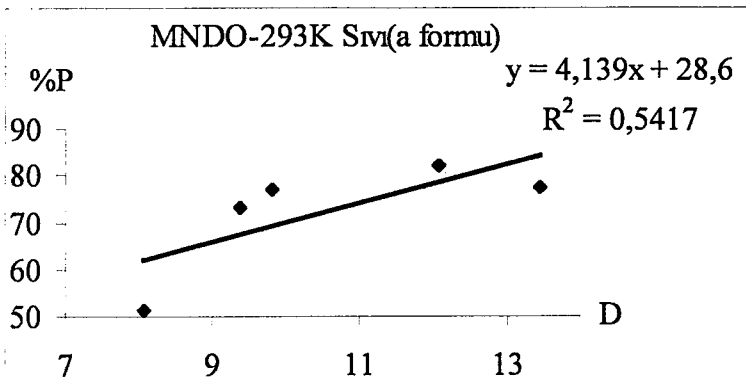
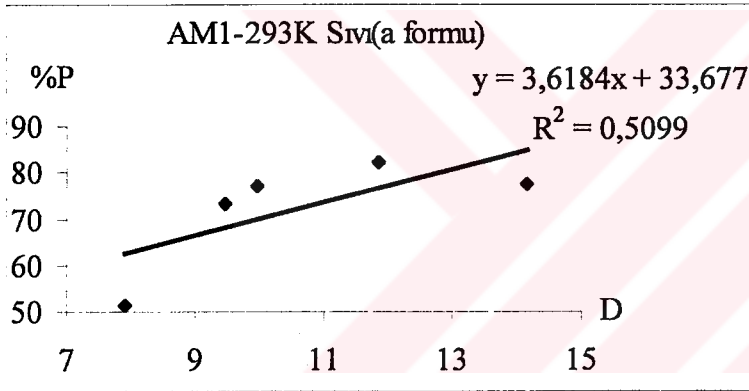
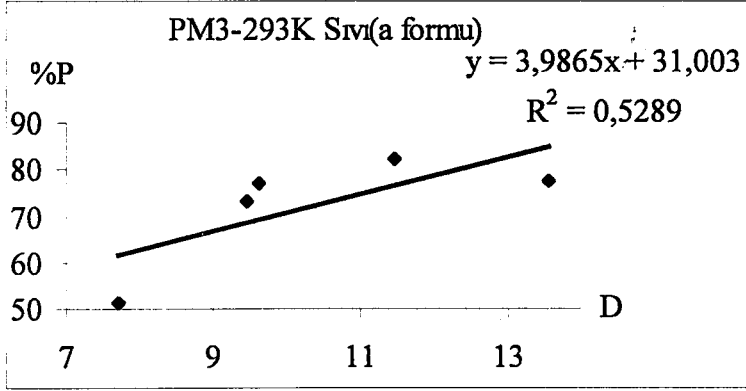


Şekil 4.25. İmidazol türevlerinin 313 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- $Z_{n(3N)}$ grafikleri

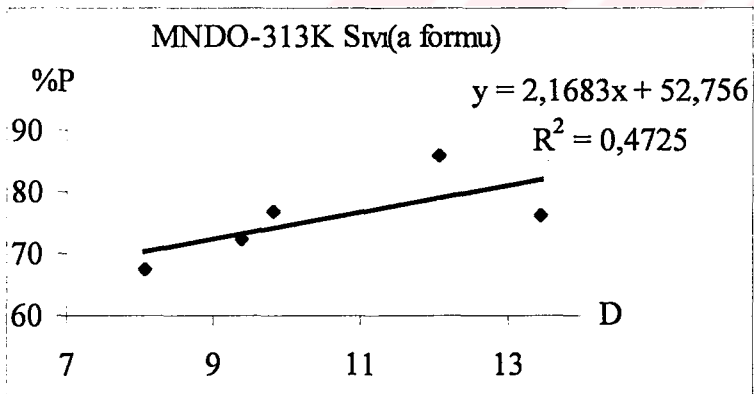
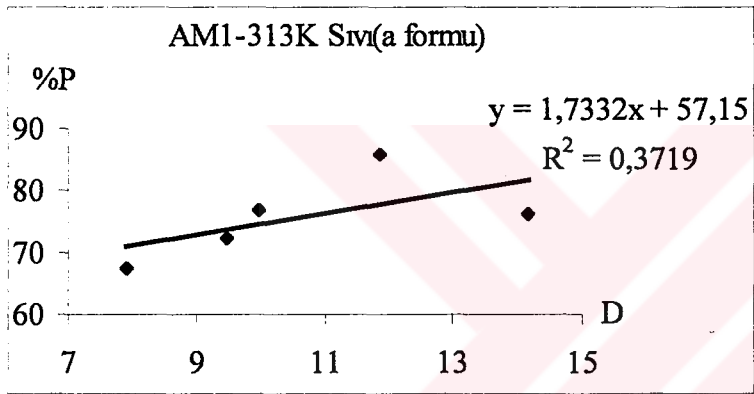
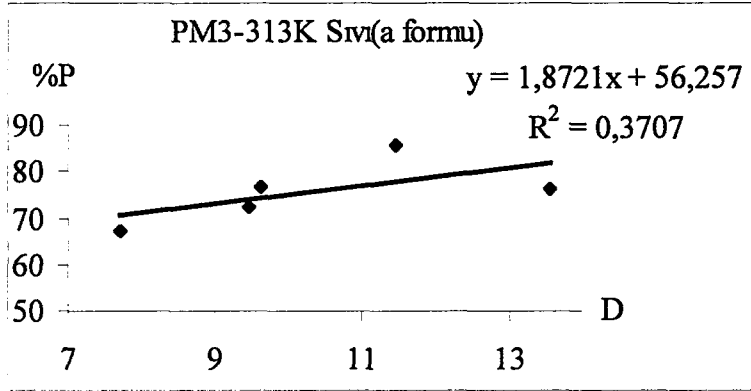


Şekil 4.26. İmidazol türevlerinin 333 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- $Z_{n(3N)}$ grafikleri

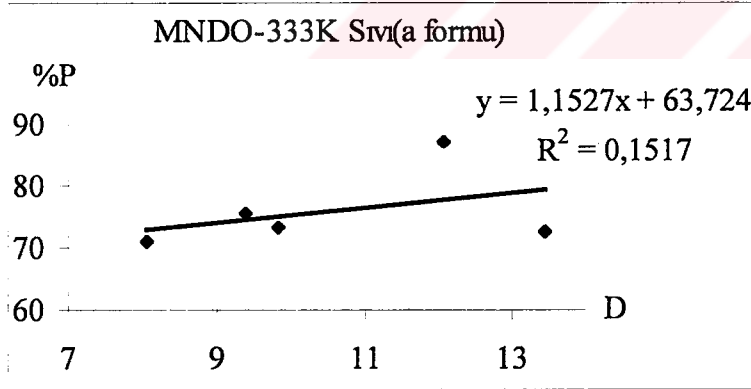
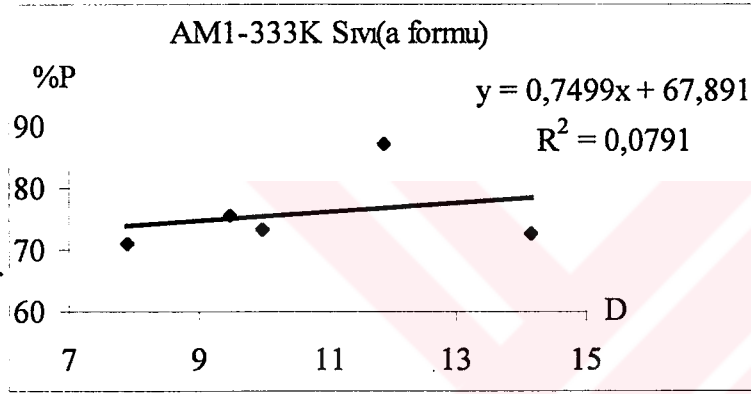
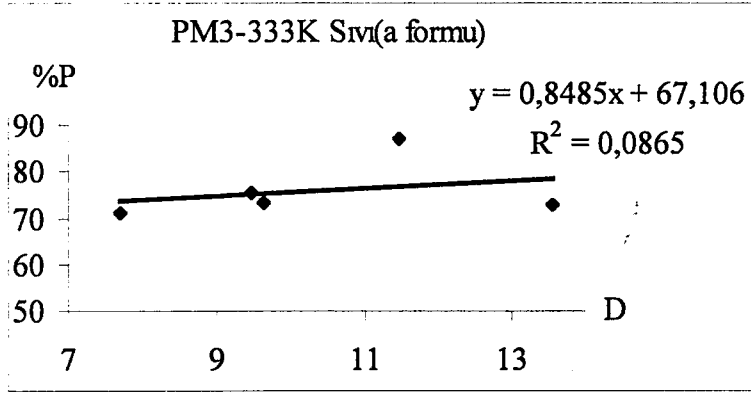
%P –D grafikleri (Şekil4.27-4.29) incelendiğinde, sıvı fazda dipol moment arttıkça (molekülün polaritesi arttıkça) yüzeye fiziksel adsorpsiyonun arttığı, yani inhibasyonun arttığı gözlenmektedir.



Şekil 4.27. İmidazol türevlerinin 293 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-D grafikleri



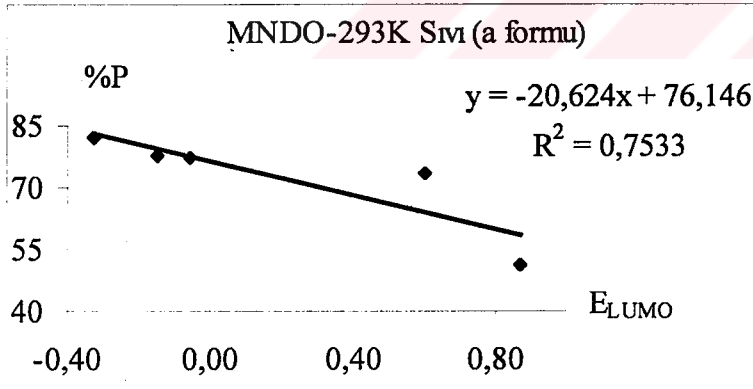
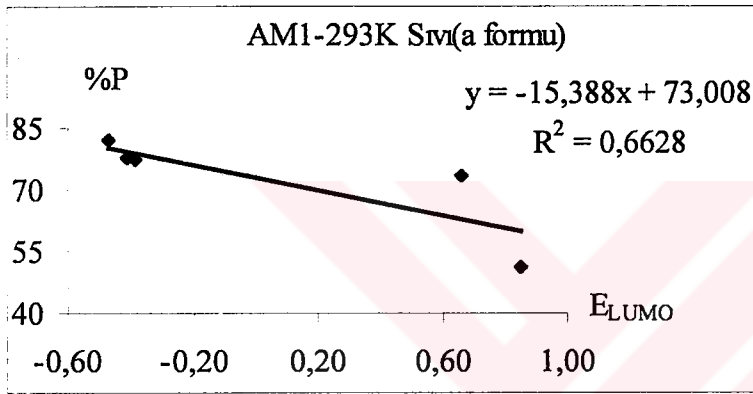
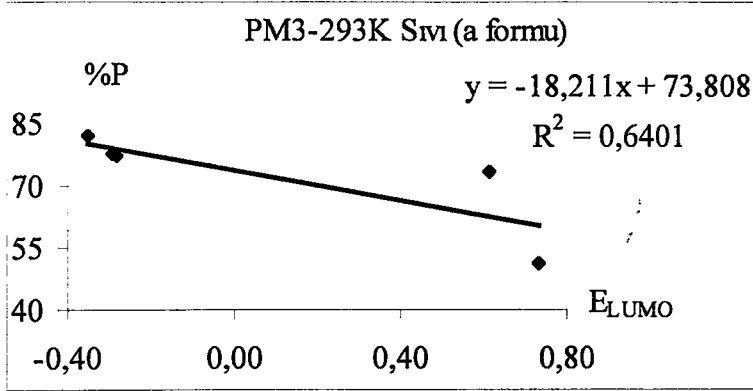
Şekil 4.28. İmidazol türevlerinin 313 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-D grafikleri



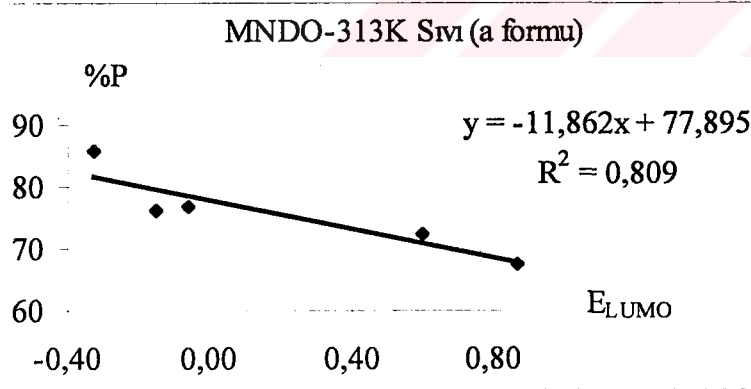
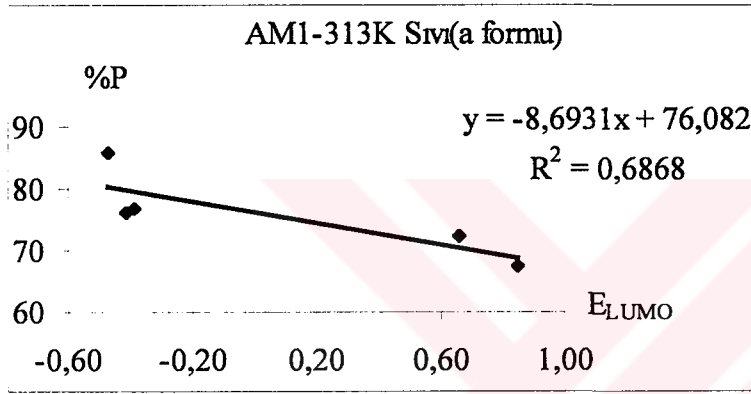
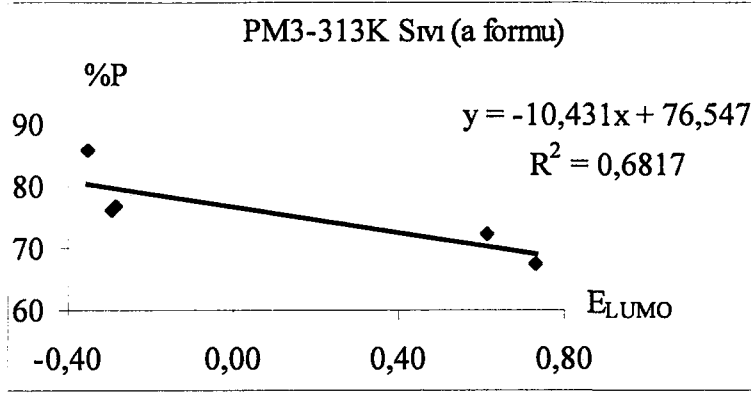
Şekil 4.29. İmidazol türevlerinin 333 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P-Dgrafikleri

Organik molekül ile metal arasındaki koordine kovalent bağ oluşumunu, organik molekülden metale elektron aktarılması veya organik molekülün metalden elektron almasıyla gerçekleşebileceğinden sıvı fazda da $\%P-E_{HOMO}$, $\%P-E_{LUMO}$ değişimleri araştırılmıştır. Oluşan koordine kovalent bağın kararlılığı, yani inhibitör etkinliğinin büyük olması $E_{LUMO}-E_{HOMO}$ enerji aralığının düşük olmasına bağlıdır. $\%P-E_{LUMO}-E_{HOMO}$ değişimi kimyasal adsorpsiyonun varlığını göstermektedir. Şekil (4.30-4.32) de $\%P-E_{LUMO}$ grafikleri verilmektedir. Çizilen $\%P-E_{LUMO}$ grafiklerinde en iyi korelasyon 313K 'de ve MNDO yönteminde görülmüş olup regrasyon katsayısı 0,809' dur.

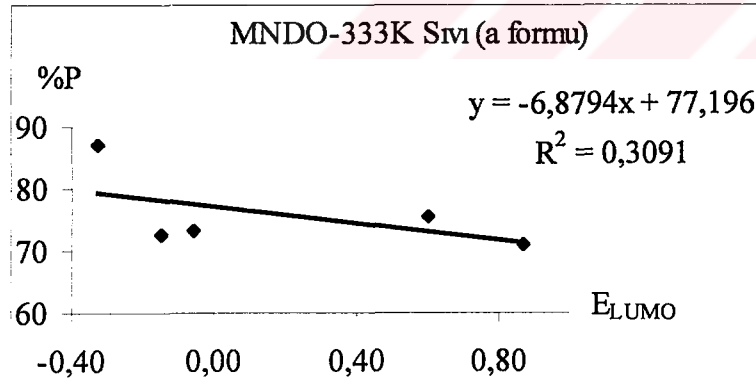
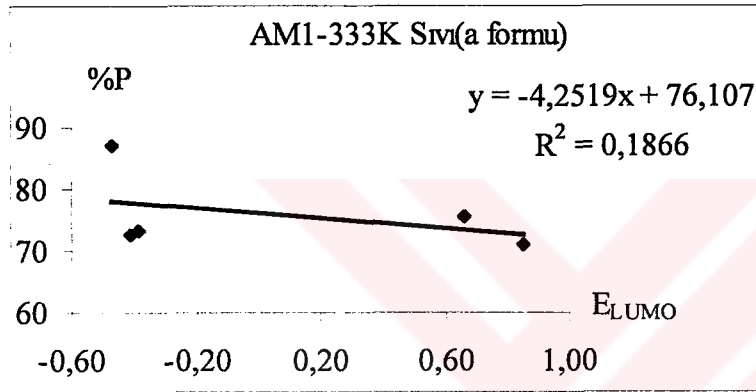
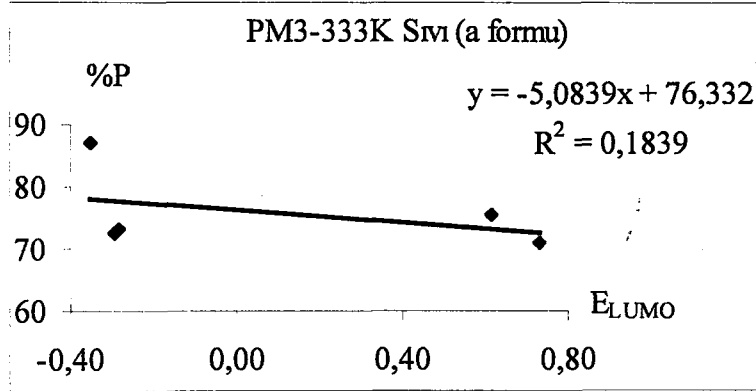
E_{LUMO} enerjisinin elektron afinitesine eşit olduğu düşünülür ise E_{HOMO} enerjisi düşük olan moleküllerin inhibitör etkinliklerinin fazla olması organik molekülden metale elektron aktarımı (donör özelliği) olabileceğini düşündürmektedir. Şekil (4.33-4.35) de $\%P-E_{HOMO}$ grafikleri verilmektedir. Çizilen $\%P-E_{HOMO}$ grafiklerinde en iyi korelasyon 293K 'de ve MNDO yönteminde görülmüş olup regrasyon katsayısı 0,5222' dir. Sıvı fazda elde edilen korelasyon katsayıları gaz fazından daha düşüktür.



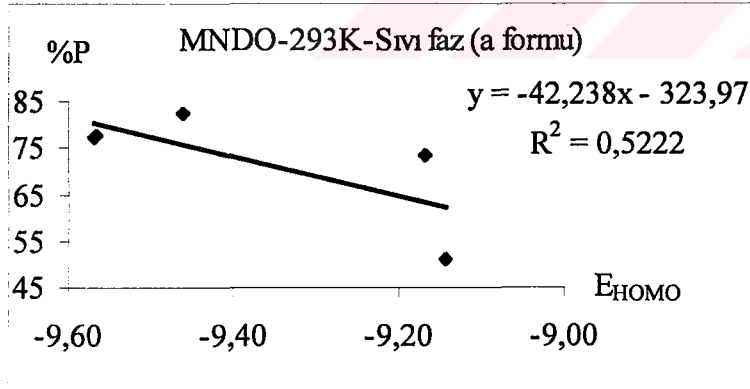
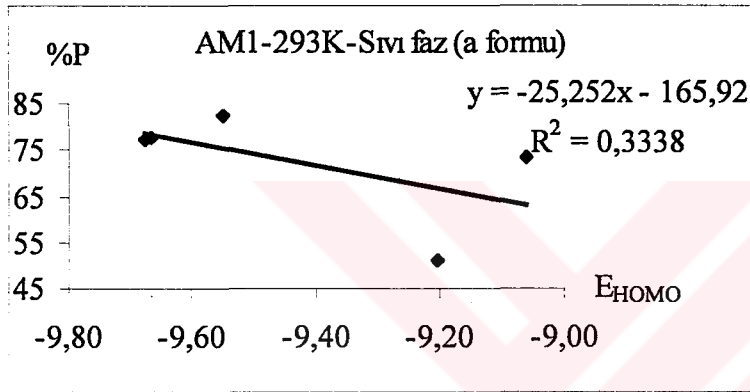
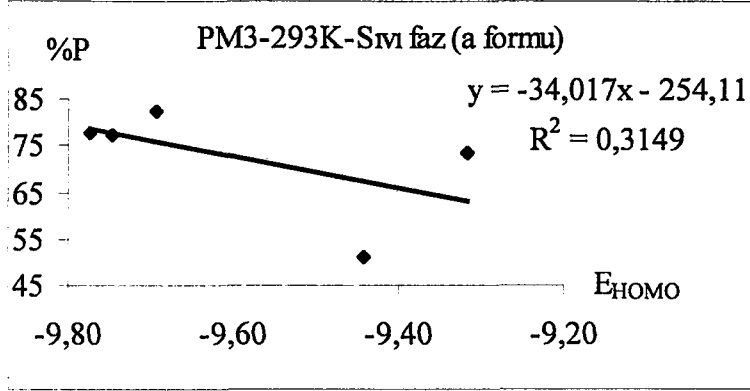
Şekil 4.30. İmidazol türevlerinin 293 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{LUMO} grafikleri



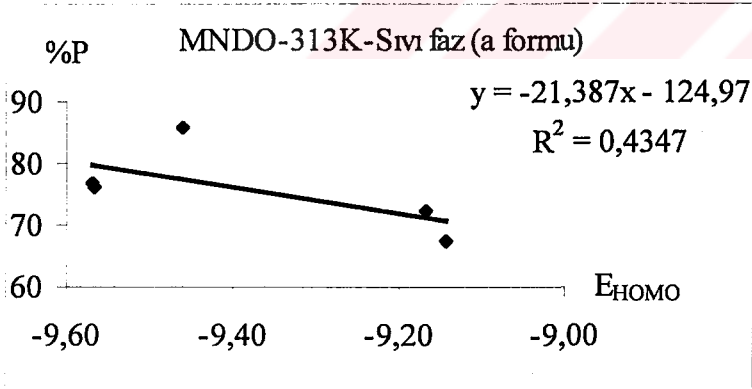
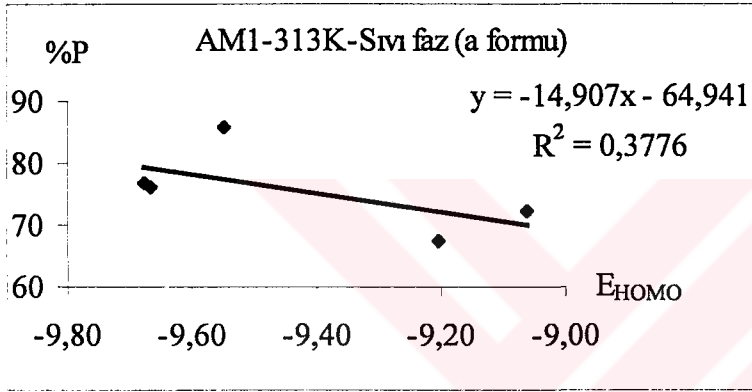
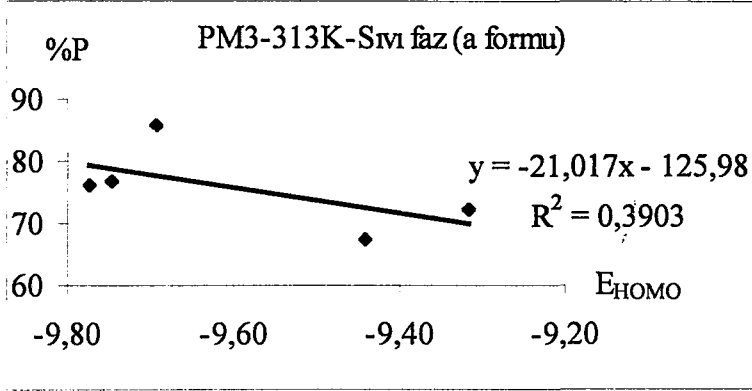
Şekil 4.31. İmidazol türevlerinin 313 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{LUMO} grafikleri



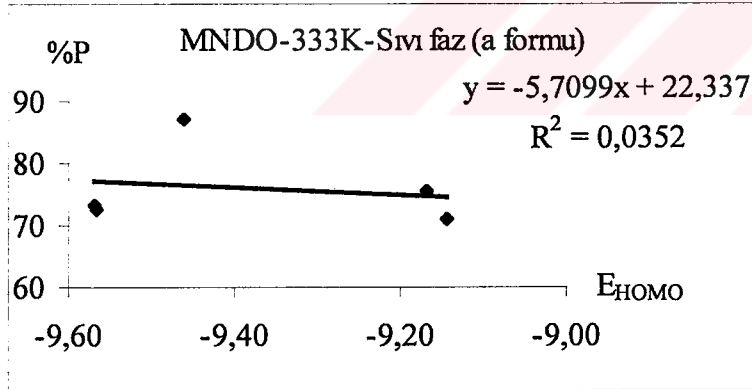
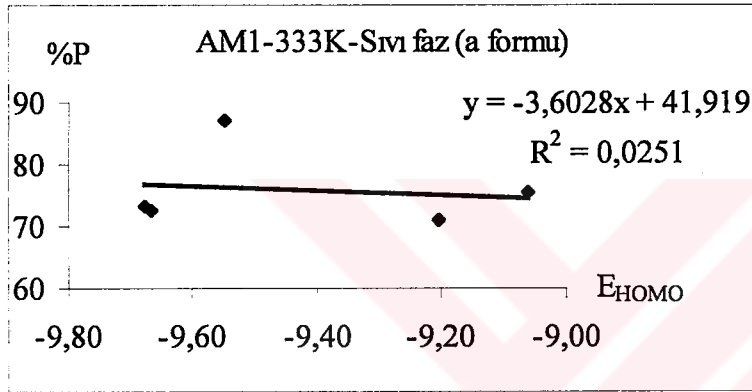
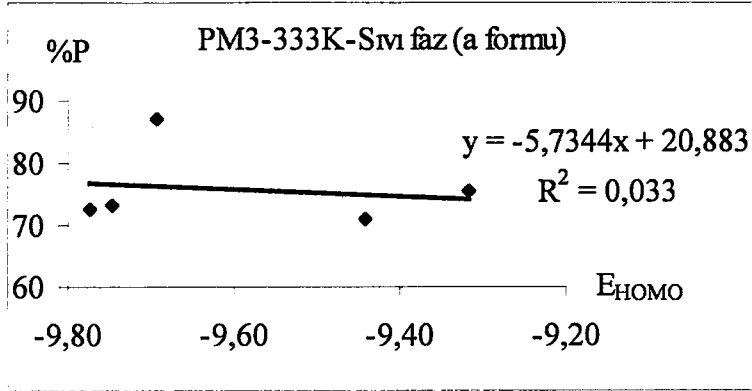
Şekil 4.32. İmidazol türevlerinin 333 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{LUMO} grafikleri



Şekil 4.33. İmidazol türevlerinin 293 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{HOMO} grafikleri



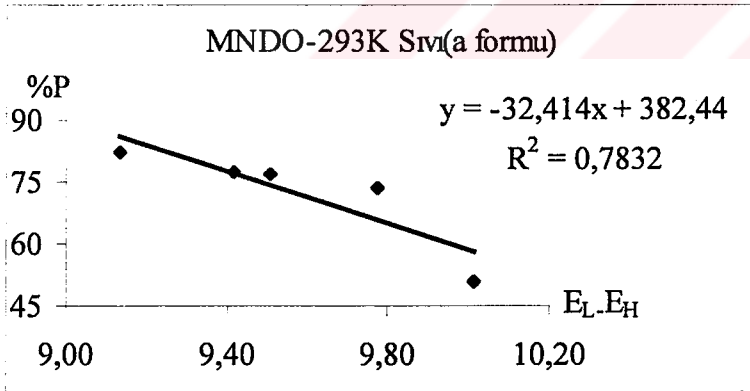
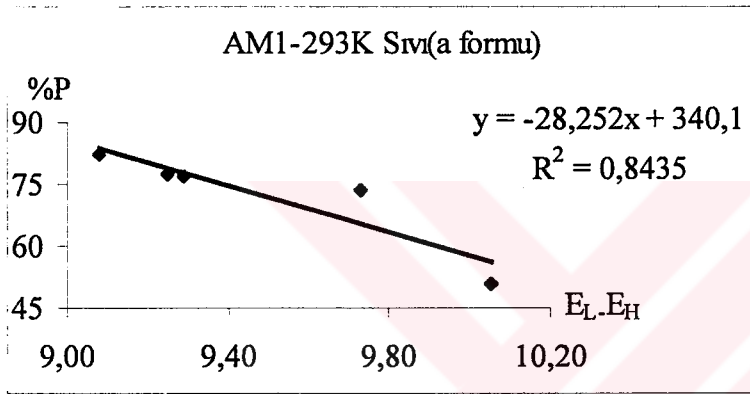
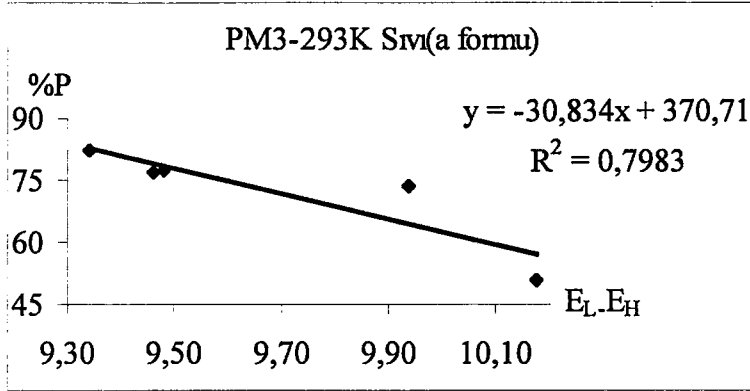
Şekil 4.34. İmidazol türevlerinin 313 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{HOMO} grafikleri



Şekil 4.35. İmidazol türevlerinin 333 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{HOMO} grafikleri

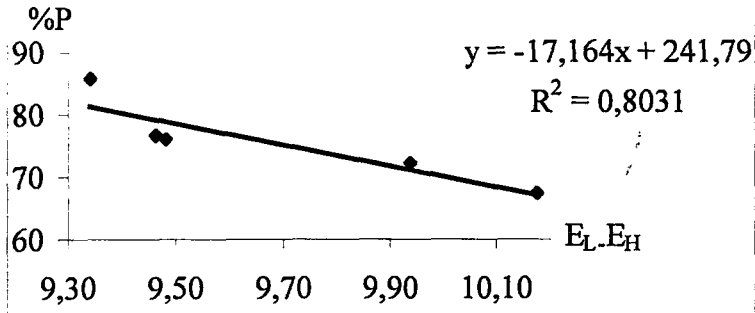
Organik molekül ile metal arasında oluşan bağın kararlılığı, kimyasal adsorpsiyonun ölçüsü olan $\%P - E_{LUMO} - E_{HOMO}$ değişimleri sıvı faz için şekil (4.36-4.38) ' de verilmektedir. $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ enerji aralığı azaldıkça inhibasyonun arttığı vegaz fazında olduğu gibi regrasyon katsayılarının 293K ve 313K ' de oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



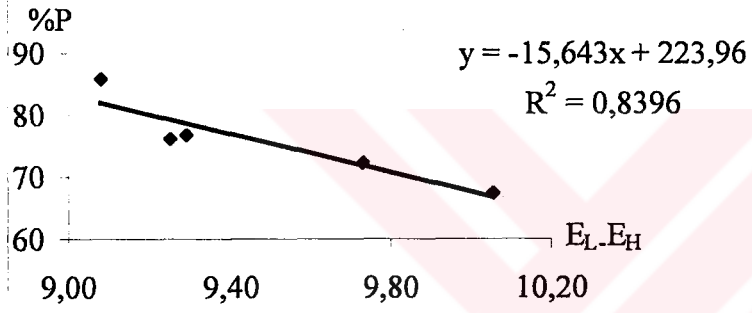


Şekil 4.36. İmidazol türevlerinin 293 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre $\%P-E_{LUMO-HOMO}$ grafikleri

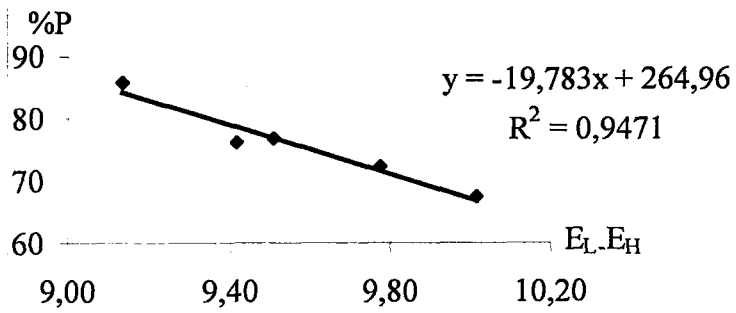
PM3-313K Sıvı(a formu)



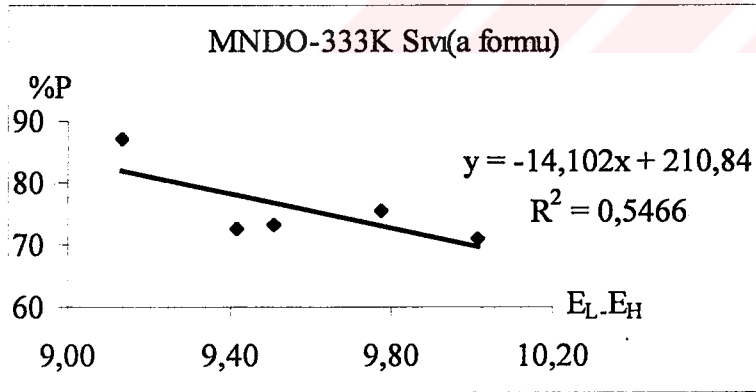
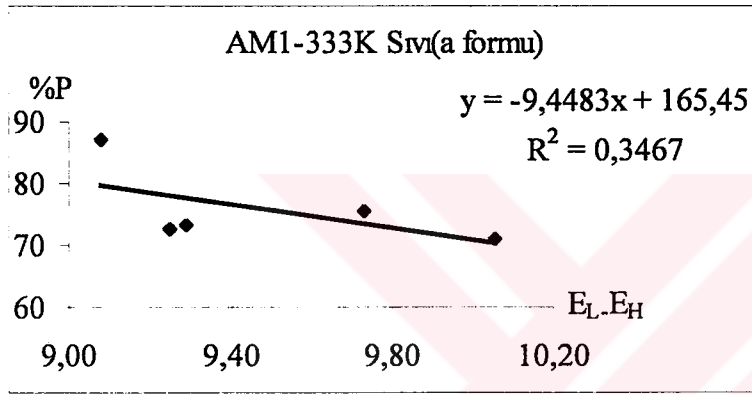
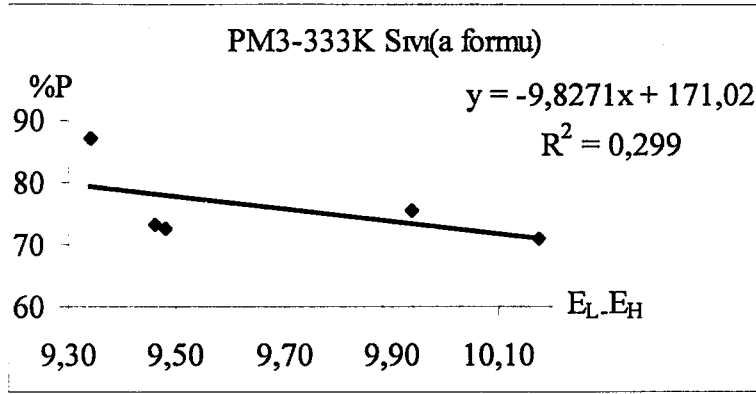
AM1-313K Sıvı(a formu)



MNDO-313K Sıvı(a formu)



Şekil 4.37. İmidazol türevlerinin 313 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre $\%P-E_{LUMO-HOMO}$ grafikleri



Şekil 4.38. İmidazol türevlerinin 333 K' de sıvı fazda PM3, AM1, MNDO yarı deneysel yöntemlerine göre %P- $E_{LUMO-HOMO}$ grafikleri

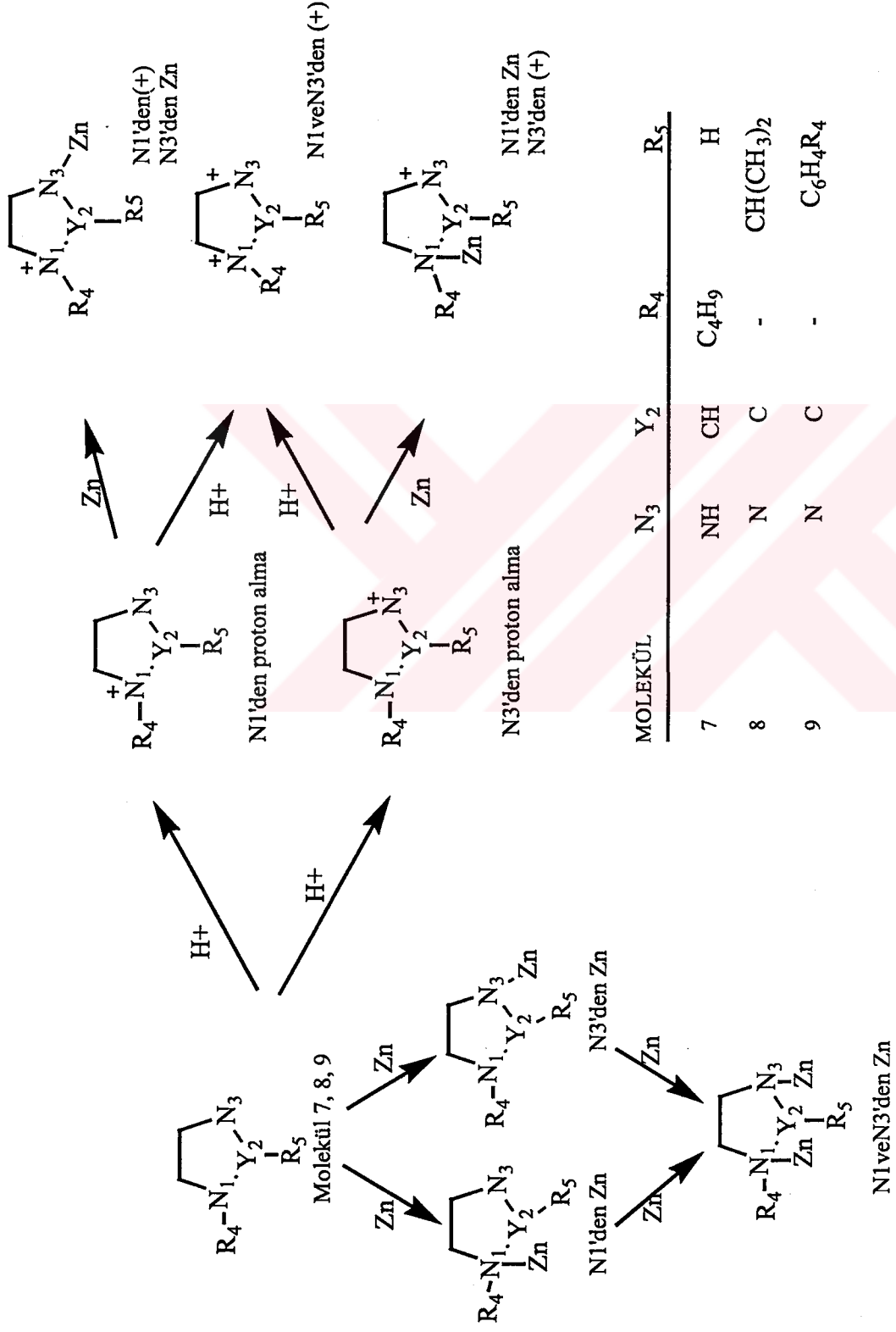
4.3.2. İmidazolin türevlerinin inhibitör etkinliklerinin incelenmesi

Gaz fazında; imidazolin türevi moleküllerin(Şekil 4.8), nötral ve asidik ortamda PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 semiempirik yöntemleri ile, Zn metali korozyonunda ($T=28^{\circ}\text{C}$) inhibitör etkisi araştırılmıştır.

Metallerin imidazolin molekülleri ile korozyonunda inhibitör etkisi, imidazolin moleküllerinin metal yüzeyinde adsorbe olmasından kaynaklanır. İmidazolin türevi moleküllerin (Şekil4.8) Fe metali ile CNDO/2 semiempirik metodu kullanılarak inhibitör etkinliği araştırması literatürde mevcut olup inhibitör etkinliği sıralaması, bileşik 8>7>6 olarak bulunmuştur.(Wang et.al.,1999).Bu çalışmada Zn metali varlığında ve diğer semiempirik yöntemler (PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3)kullanılarak inhibitör etkinliği araştırılmıştır.

Yapılan çalışmadan elde edilen veriler (Çizelge 3.19-3.24) ve eşitlik (4.8) kullanılarak hesaplanan kararlılık enerjisi (E_{STA}) çizelge(4.31) de verilmiştir.

$$E_{\text{STA}} = \Delta H_{\text{f(metalli)}} - \Delta H_{\text{f(metalsiz)}} \quad (4.8)$$



Şekil 4.8. Çalışılan imidazolin türevlerinin metal kompleksi oluşturmaları ve proton almalarının şeması

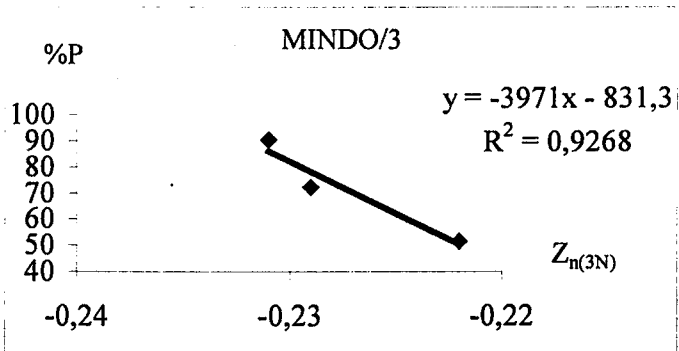
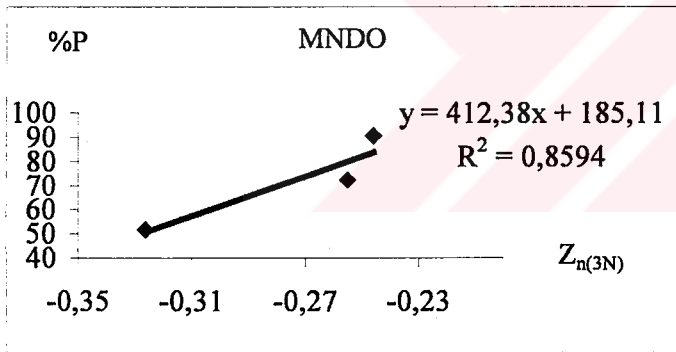
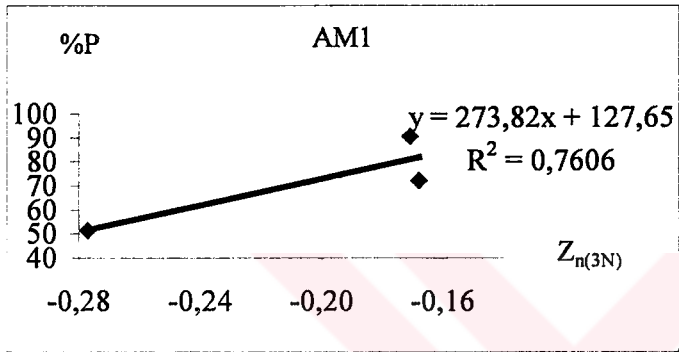
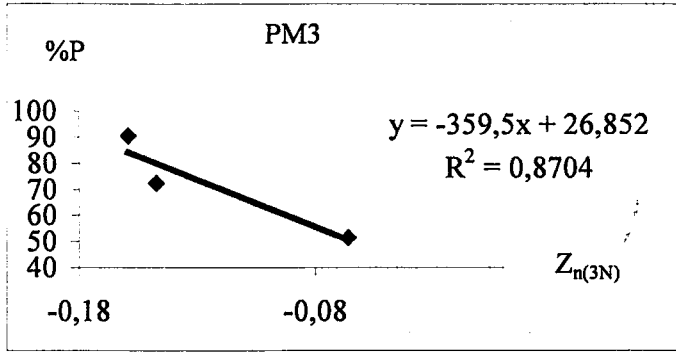
Çizelge 4.31 İmidazolin türevlerinin gaz fazında nötral halde PM3, AM1 ve MNDO metodu ile tesbit edilen bağ uzunluğu ve kararlılık enerjileri (T=301 °K)

Molekül	Bağ uzunluğu (Å ⁰)			ΔH_f (Metalik) (kcal mol)		ΔH_f (Metalsis) (kcal mol)		E_{STA} (kcal)	
	N(1)-Zn	N(3)-Zn	N(1)-Zn	N(1)-Zn	N(3)-Zn	N(1)-Zn	N(3)-Zn	N(1)-Zn	N(3)-Zn
PM3									
6	2,116	2,094	18,707	7,396	-20,651	39,358	28,020		
7	2,089	2,045	55,378	44,644	23,746	31,632	20,898		
8	2,149	2,125	78,571	77,342	42,635	35,936	34,707		
AM1									
6	2,556	2,398	39,503	32,677	-6,947	46,450	39,624		
7	2,375	2,399	82,478	81,208	44,340	38,138	36,868		
8	2,414	2,392	104,992	104,623	62,285	42,707	42,338		
MNDO									
6	8,806	2,372	38,313	43,923	-14,309	52,622	58,232		
7	2,290	2,294	80,487	82,539	23,910	56,577	58,629		
8	2,300	2,281	102,888	102,107	42,620	60,268	59,487		

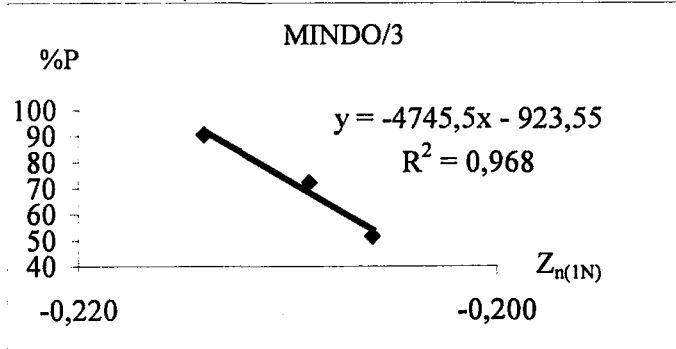
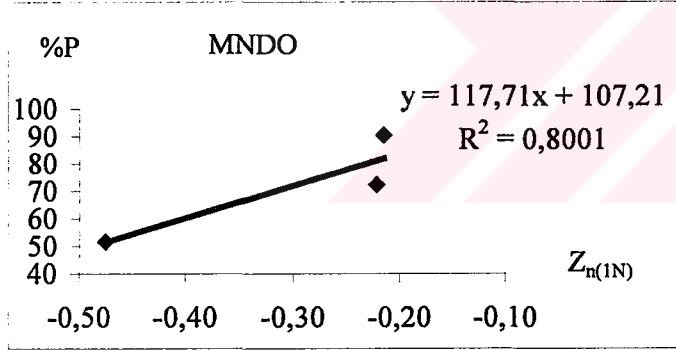
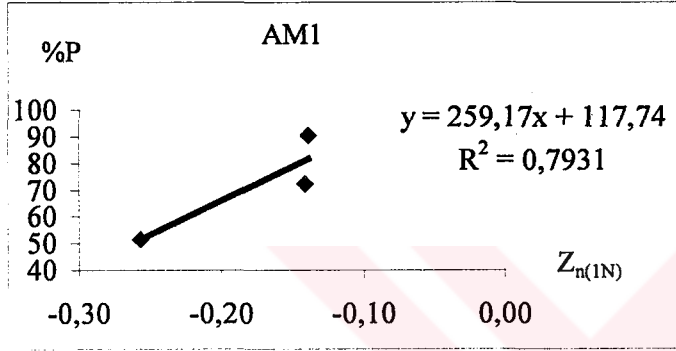
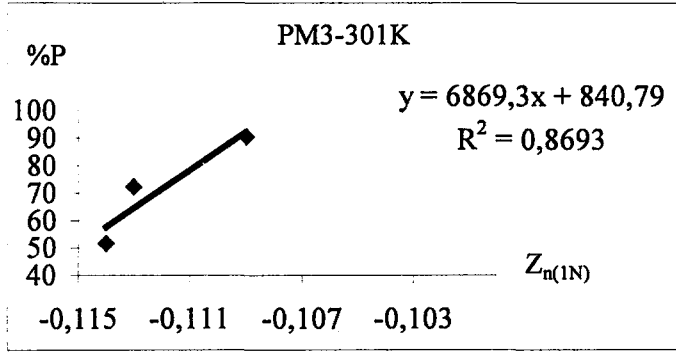
Çizelge (4.31) incelendiğinde, çinko metalinin 1N ve 3N 'e bağlanması durumunda MNDO yöntemine göre kararlılık sıralaması bileşik 6 > 7 > 8 şeklinde olup, PM3 ve AM1 farklı sıralama göstermektedir. MNDO yöntemine göre inhibasyon sıralaması bileşik 8 > 7 > 6 şeklinde olup literatürde verilen sıralamaya benzerdir.

İncelenen imidazolin moleküllerinde korozyon önleme etkisinin metal yüzeyinde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyondan kaynaklanabileceği düşünülerek öncelikle fiziksel adsorpsiyon ile ilişkili %P-Z ve %P-D korelasyonları araştırılmıştır. İmidazolin türevlerinin 301 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yarı deneysel yöntemlerine göre %P- $Z_{n(1N)}$ grafikleri yük(Z_n) ilişkilerinde olası reaktif merkezlerin negatif yük yoğunlukları ilişkilendirilmiştir. Çizilen grafiklerden (Şekil 4.39-4.40) MINDO/3 yönteminde (-) yük arttıkça inhibasyonun arttığı görülmekte olup en iyi korelasyon MINDO/3 ile elde edilmiştir

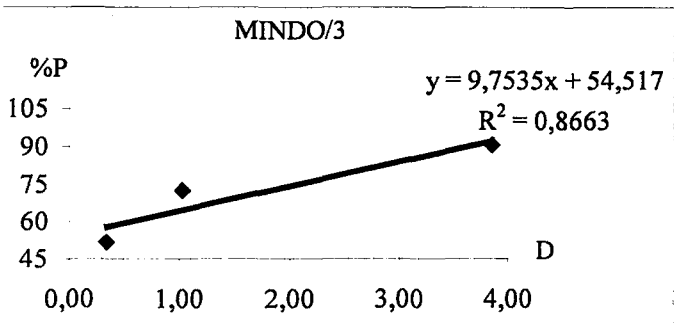
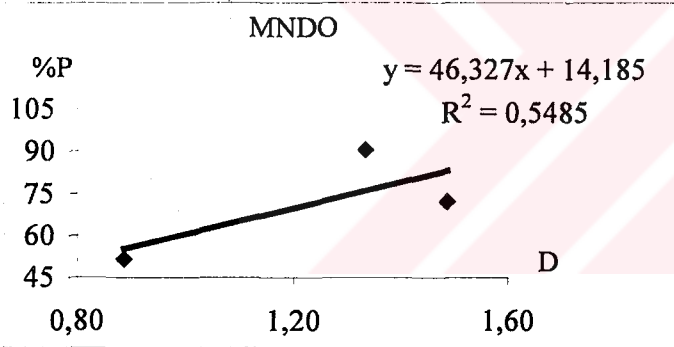
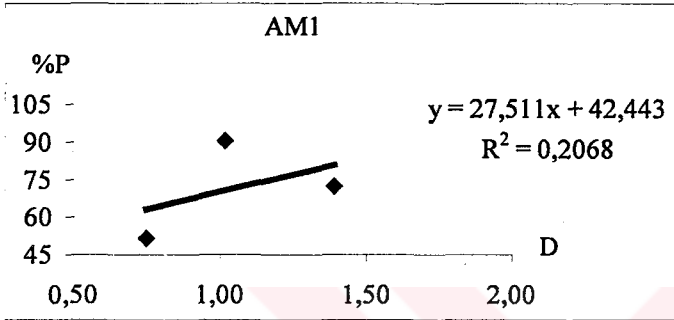
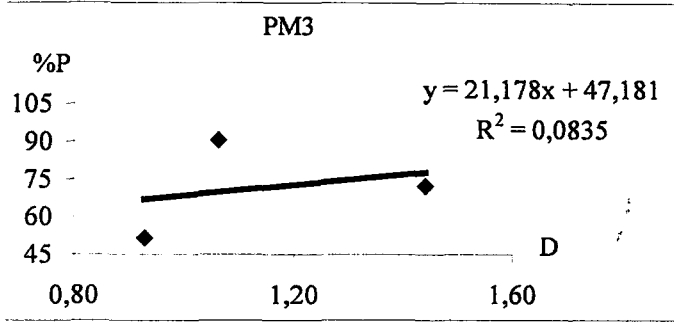
İmidazolin türevleri için çizilen %P-D grafiklerinde (Şekil 4.41) dipol moment arttıkça, inhibasyonun arttığı gözlenmekte olup en iyi korelasyonu MINDO/3 yöntemi göstermiştir($R^2=0,8663$).



Şekil 4.39. İmidazolin türevlerinin 301 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yarı deneysel yöntemlerine göre %P- $Z_{n(3N)}$ grafikleri

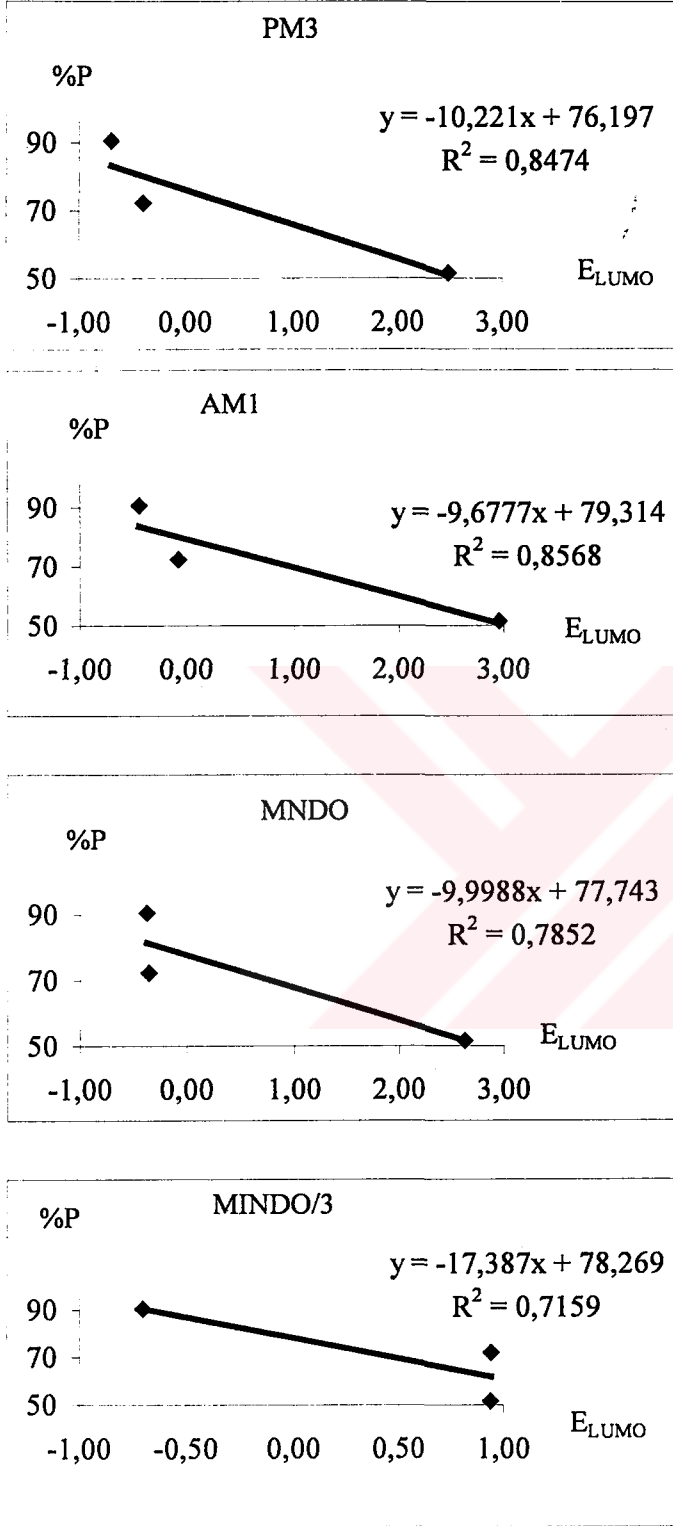


Şekil 4.40. İmidazolin türevlerinin 301 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yarı deneysel yöntemlerine göre %P- $Z_{n(1N)}$ grafikleri

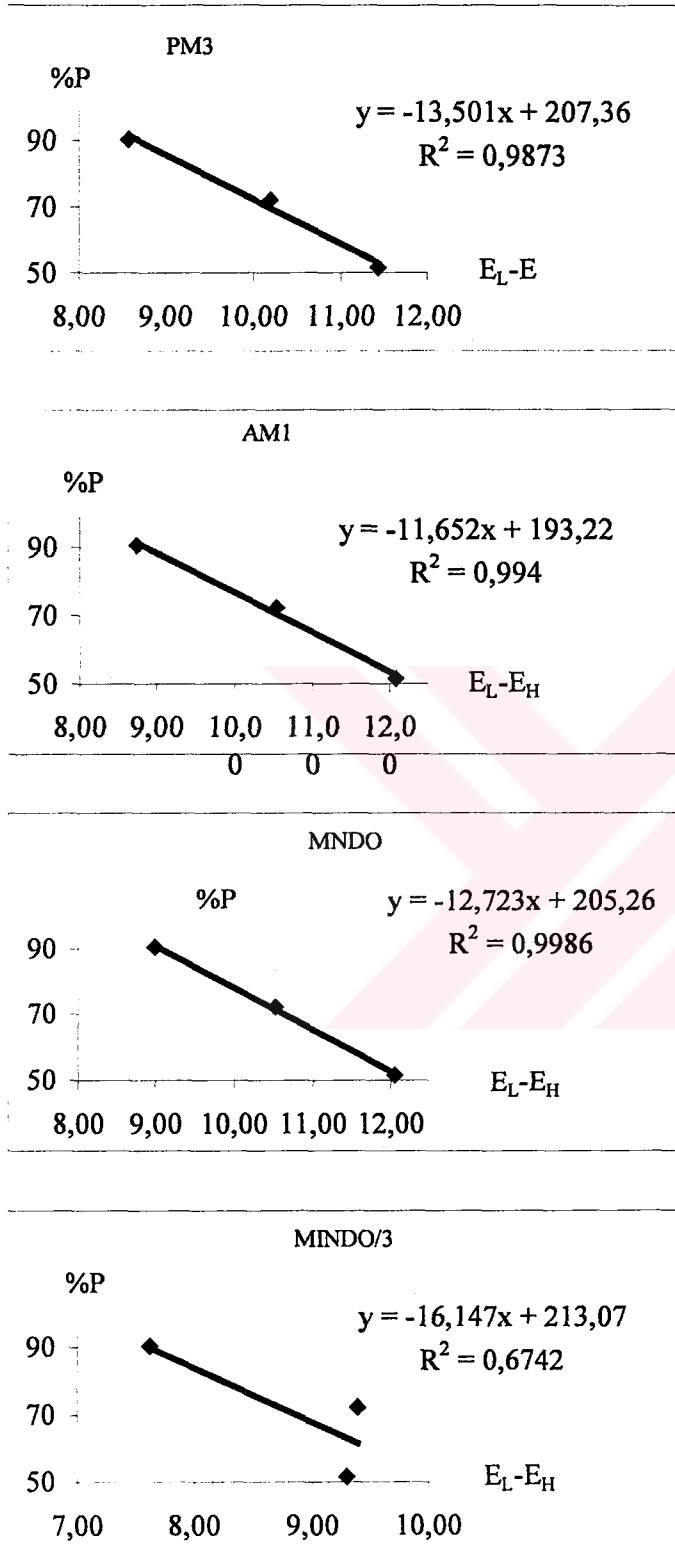


Şekil 4.41. İmidazolin türevlerinin 301 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO ve MINDO/3 yarı deneysel yöntemlerine göre %P-D grafikleri

İmidazolin molekülleri ile metal arasında koordine kovalent bağ oluşumu, imidazolin molekülünden metale elektron aktarılması veya organik molekülün metalden elektron almasıyla gerçekleşebileceğinden $\%P-E_{HOMO}$, $\%P-E_{LUMO}$ değişimleri araştırılmıştır. Oluşan koordine kovalent bağın kararlılığı, yani inhibitör etkinliğinin büyük olması $E_{LUMO}-E_{HOMO}$ enerji aralığının düşük olmasına bağlıdır. $\%P-E_{LUMO}-E_{HOMO}$ değişimi kimyasal adsorpsiyonun varlığını göstermektedir. Şekil (4.42) de $\%P-E_{LUMO}$ grafikleri verilmektedir. Çizilen $\%P-E_{LUMO}$ grafiklerinde tüm yöntemler için korelasyon katsayısı yüksek olmasına rağmen inhibitör etkinliği ile E_{HOMO} enerjisi arasında korelasyon bulunamamıştır. Organik molekül ile metal arasında oluşan bağın kararlılığı, kimyasal adsorpsiyonun ölçüsü olan $\%P-E_{LUMO}-E_{HOMO}$ değişimleri şekil (4.43)' de verilmektedir. $E_{LUMO}-E_{HOMO}$ enerji aralığı azaldıkça inhibasyonun arttığı ve regrasyon katsayılarının PM3, AM1 ve MNDO yöntemleri için oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum koordine kovalent bağ oluşumunu desteklemektedir.



Şekil 4.42. İmidazolin türevlerinin 301 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO ve MNDO/3 yarı deneysel yöntemlerine göre %P- E_{LUMO} grafikleri



Şekil 4.43. İmidazolin türevlerinin 301 K' de gaz fazında PM3, AM1, MNDO ve MNDO/3 yarı deneysel yöntemlerine göre $\%P - E_{LUMO-HOMO}$ grafikleri

5. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdeleal, M.S., El Milligy, a.a., Reiners, G. And Lorenz, W. J., 1975, *Electrochimica Acta*, 20, 507-512
- Aksüt, A. A., 1982, *Standart Ekonomik ve Teknik Dergisi*, 21, 18-31.
- Aramaki, K., 1980, *Proc. 5 th Eur.Symp.Corr.İnhib.*, Ferrero 267.
- Aramaki, K., Mochizuki, T., Nishiharo, H., 1988, *J. Electrochem. Soc.*, 135-2427.
- Albert, A. and Serjeant, 1971, *The Determination of Ionization Constant*, Chapman and Hall Limited, London.
- Aslan, G., 1999, *Bazı İmidazol Türevlerinin Çinkonun Korozyonunda İnhibitör Etkinliklerinin Kuantum Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye
- Bereket, G., Yurt, A., 2000, *Corrosion Science*, 43, 1179-1195.
- Bingham, R. C., Dewar, M. J. S. and Lo, D. C., 1975, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1285.
- Brown, H. C., Danil, O. H. Mc. and Hafliger, O., 1985, *Determination of Organic Structure by Physical Methods*, Academic Press, New York, Volume 1.
- Brasunas. A. Des., 1984, *Corrosion Basics: An Introduction*, An Offical Nace Publication, Houston, 127-134
- Bowden, K., 1966, *Chem. Rev.*, 66, 199.
- Berber, H., 1997, *Bazı Biyolojik Aktif Makro Halkalı Bileşikler Üzerinde Deneysel ve Teorik Çalışmalar*, Osmangazi Üniversitesi Doktora Tezi, 125 s. Eskişehir, Türkiye
- Bronsted, J.N., 1923, *Rec. Trav. Chim.*, 42, 718.
- Cookson, R. F., 1974, *Chem. Rev.*, 74, 5.
- Chilton, J., and Stenlake, J. B., 1962, *J. Pharma.*, 14, 367.
- Catalon, J., Jose, L. M., Abbaud, and Elguero, J., 1983, *Heterocyc. Chem.*, 41, 239.
- Dupin, P, de Savignac, Lattes, A., 1982, *Werkstoffe und Korrosion*, 33, 203.
- Dewar, M. J. S., and Morita, T., 1977, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4899.
- Elguero, E., Marzin, C., Katritzky, A. R., and Linda, P., 1976, *The Tautomerism of Heterocycles Supplement-1*, *Adv. Heterocycl. Chem.*

**2023 YILI KÜTÜPHANE KATILIMCI
KÜTÜPHANE KATILIMCI**

- Erbil, M., 1984, Korozyon-I, Sagem, Ankara.
- Evans, V. R., 1967. The Corrosion and Oxidation of Metals Scientific Principles and Practical Application, 1-17, 536-659.
- Frey, P. A., Kokesh, F. O. and Westheimer, F. H., 1971, J. Am. Chem. Soc., 93, 7266-7270.
- Grigoriyev, V.P., Ekilik, V.V., 1968, Prot. Met., 4, 31.
- Hammett, L. T. and Deyrup, A.J., 1923, J. Amer. Chem., 54, 2721.
- Hammett, L. T. and Paul, 1934, J. Amer. Chem., 54, 4239.
- Hinman, R. L. and Lang, L., 1964, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3796.
- Johnson, C. D., 1973, The Hammet Equation, Cambridge Univ. Press.
- Klopman G., and Salem, G., 1968, J. Amer. Chem. Soc., 90, 543.
- Katritzky, A.R., Karelson, M., and Harris, P.A., 1991, Heterocycles, 32, 329.
- Lowry, T.M., 1923, Chem. Ind., 43, 69.
- Lukavits, K., Palfi, Bako, I., and Kalan, E., 1997, Corrosion, 53, 12.
- Öğretir, C., Kanışkan, N., 1991, NATO –ASI Proceedings seri C. Mathematical and Sciences, Kluwer Publishers, 339, 335-355.
- Öğretir, C., Kanışkan, N., 1992, Turkish J. of Chemistry, 16, 3, 189.
- Öğretir, C., Kanışkan, N., 1993, J. of Molecular Structure, 279, 167-171.
- Öğretir, C., Yarlğan, S., 1996, J. of Molecular Structure, 366, 227-231.
- Öğretir, C., Yarlğan, S., 1998, J. of Molecular Structure, 425, 249-254.
- Öğretir, C., Güven, A., 1998, J. of Molecular Structure, 430, 85-95.
- Öğretir, C., Yaman, 1999, J. of Molecular Structure, 458, 217-226.
- Öğretir, C., Cıvcır, P., 2000, J. of Molecular Structure, 507, 39-51.
- Öğretir, C., Açıkalp, E., and Güray, T., 2001, J. of Molecular Structure, 538, 107-116.
- Öğretir, C., Bereket, G., Yurt, A., 2001, J. of Molecular Structure, 571, 139-145.
- Öğretir, C., Bereket, G., Hür, E., 2001, J. of Molecular Structure, 578, 79-88.
- Öğretir, C., Berber, H., 2002, J. of Molecular Structure, 577, 197-204.
- Pullman, B., 1971, Adv. Heterocyc. Chem, 13, 77.
- Paul, M., A., and Long, F. A., 1957, Chem. Rev., 57, 1.
- Sprenza, M., 1985, Adv. Heterocycl. Chem., Academic Press, London, 40, 25.

- Steward, R. J. P., 1989, J. Comp. Chem., 10, 209-221.
- Stubnisek, E., Lisac, D., Kasunic, and Vorkapic, J., 1995, Furac Corrosion, 51, 10.
- Schwarzenbach, G. and Sulzberg, R., 1944, Helv. Chim. Acta., 27, 348.
- Sofuoğlu, E., 2001, Azot İçeren Bazı Heterosiklik Maddelerin Demirin Asitli Ortamda Korozyonuna İnhibitör Etkilerinin Kuantum Kimyasal İncelenmesi, Osmangazi Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, Türkiye
- Üneri, S., 1984, Korozyon İnhibitörlerinin Prensipleri ve Pratiği, Sagem, Ankara.
- Wang, D., Li, S., Ying, Y., Weng, M., Xiao, H., Chen, Z., 1999, Corrosion Science, 41, 1911-1919.
- Yates K. and Stevans J.B., 1965, Canad. J.Chem., 43, 529
- Yates,K. and Clelland, R. A. Mc.,1967, J.Amer. Chem.Soc., 89, 2686.
- Zor, L., 1988, Temel Organik Kimya, Anadolu Üniversitesi Basımevi, 321 s.