

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

PROJE BAŞLIĞI

Proje No: FBA-07-21

NORMAL ARAŞTIRMA PROJESİ (NAP)

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:
Murat SARAÇOĞLU
Eğitim Fakültesi/İlköğretim Bölümü

Fatma KANDEMİRLİ
Niğde Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Ocak 2011

KAYSERİ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa no
Şekiller Listesi.....	4
Tablolar Listesi	5
Onay sayfası	6
Teşekkür	7
Özet	8
Abstract	9
1. Giriş	10
2. Materyal ve Metod	13
3. Sonuçlar ve Tartışma	16
3.1.Kantitatif yapı ve aktivite ilişkisi unsurları	32
3.2 Adsorpsiyon unsurları	35
4. Sonuçlar	40
5. Kaynaklar	42
6. Ekler	49

Şekiller Listesi

Şekil No	Şekil açıklaması	Sayfa
Şekil 1.1	İncelenen sülfonamidlerin molekül yapıları	12
Şekil 3.1	İncelenen sülfonamidlerin optimize edilmiş şekilleri ve numaralı şemaları [1, sulfaacetamide (SAM); 2, sulfapyridine (SPY); 3, sulfamerazine (SMR); 4, sulfathiazole (STI)].	16
Şekil 3.2	İncelenen moleküllerin (1,sulfaacetamide; 2, sulfapyridine; 3, sulfamerazine; 4, sulfathiazole) B3LYP/6-31G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanan HOMO ve LUMO molekül orbitalleri	19
Şekil 3.3	İncelenen sülfanamidlerin toplam yüzey elektron yoğunlukları (nötral molekülde elektronca zengin bölge kırmızı ve elektronca fakir bölge mavi renkli) (1, sulfaacetamide; 2, sulfapyridine; 3, sulfamerazine; 4, sulfathiazole)	20
Şekil 3.4	Deneysel (% IE) ve farklı metotlar kullanılarak elde edilen nötral ve katodik formlar için hesaplanan farklı kuantum kimyasal parametreleri arasındaki korelasyon	21
Şekil 3.5	Deneysel (% IE) ve farklı metotlar kullanılarak elde edilen nötral ve katodik formlar için hesaplanan farklı kuantum kimyasal parametreleri arasındaki korelasyon	22
Şekil 3.6	İncelenen sülfanamidlerin (1, sulfaacetamide; 2, sulfapyridine; 3, sulfamerazine; 4, sulfathiazole). B3LYP/6-31G(d,p) metodu kullanılarak optimize edilmiş yapılarının hesaplanan Mulliken yükleri ve bağ uzunlukları	26
Şekil 3.7	İncelenen moleküllerin (SAM, sulfaacetamide; SPY, sulfapyridine; SMR, sulfamerazine; STI, sulfathiazole) inhibitör konsantrasyonun % IE'ye karşı gösterimi	33
Şekil 3.8	İncelenen moleküllerin farklı konsantrasyonlarının deneysel ve hesaplanan/tahmini inhibitör verimliliği arasındaki korelasyon	34
Şekil 3.9	(a) SAM, (b) STI, (c) SMR ve (d) SPY için 30 ve 40 °C'de Langmuir adsorpsiyon izotermi	36

Tablolar Listesi

Tablo No	Tablo açıklaması	Sayfa
Tablo 3.1	İncelenen sülfonamidler için ölçülen ortalama inhibitör verimliliği (% IE) ve E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE ($E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$)'nin hesaplanan enerji (au) seviyeleri	17
Tablo 3.2	HOMO ve LUMO orbitalerinin atomik orbital katsayılarının hesaplanmış yüzdeleri	24
Tablo 3.3	RHF/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p) ve BP86/CEP-31G* metotları kullanılarak incelenen moleküller için C, N, O ve S atomlarının yükleri	25
Tablo 3.4	İncelenen moleküllerin hesaplanan toplam enerji değişim değerleri (ΔE_T)	28
Tablo 3.5	İncelenen moleküllerin hesaplanan hardness (η) değerleri (au)	29
Tablo 3.6	İncelenen moleküllerin hesaplanan softness (S) değerleri (au^{-1})	29
Tablo 3.7	İncelenen moleküllerin hesaplanan electrophilicity indeks (ω) değerleri (eV)	30
Tablo 3.8	İncelenen moleküllerin hesaplanan polarizability (α) değerleri (eV)	30
Tablo 3.9	İncelenen moleküllerin hesaplanan dipol moment (μ) değerleri (debye)	31
Tablo 3.10	İncelenen moleküllerin Electron affinity (A), iyonlaşma potansiyelleri (I), salt electronegativity (χ) ve ΔN değerleri (au)	32
Tablo 3.11	Langmuir adsorption isotherlerinin Linear regression parametreleri	37
Tablo 3.12	İncelenen farklı sülfonamidlerin farklı derişmeleri için hesaplanan adsorbsiyon ısı ve aktivasyon enerji değerleri	38

Onay sayfası

Bu projenin kabulü Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunun
..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

..... / / 2011

EÜBAP Komisyonu Başkanı

Mühür ve İmza

TEŞEKKÜR

Bu proje çalışmasının yapılabilmesi için sağladığı maddi destekten dolayı Erciyes Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederiz.

Özet:

RHF/6-31G (d,p) kullanılarak başlangıç hesaplamaları ve temel set seviyesinde B3LYP/6-31G (d,p) ve BP86/CEP-31G* metotlarında yoğunluk fonksiyon teorisi (Density functional theory, DFT) kullanılarak, asitli ortamda yumuşak çelik için korozyon inhibitörleri olarak dört sülfonamidin (sulfaacetamide (SAM), sulfapyridine (SPY), sulfamerazine (SMR) ve sulfathiazole (STI) olarak adlandırılan), molekül yapısı ve onların inhibisyon verimliliği (% IE) arasındaki ilişkinin belirlenmesi araştırıldı. İnhibisyon verimliliğinin sırası E_{HOMO} (highest occupied molecular orbital energy), E_{LUMO} (lowest unoccupied molecular orbital energy), the energy gap (ΔE), C, O, N, S atomlarını Mulliken yükleri, hardness (η), softness (S), polarizability (α), dipol moment (μ), toplam enerji değişimi (ΔE_T), electrophilicity (ω), elektron ilgisi (A), iyonlaşma potansiyelleri (I), tam elektronegativite (χ) ve aktarılan elektron fraksiyonu (ΔN) olarak adlandırılan hesaplanan kuantum kimyasal parametrelerin sırası ile uymakta ve $SMR > SPY > STI > SAM$ sırası şeklinde elde edilmiştir. Kantitatif yapı aktivite ilişkisi (Quantitative structure activity relationship, QSAR) yaklaşımı kullanılmış ve kuantum kimyasal parametrelerin bazılarının kompozit indekslerinin bir korelasyonu incelenen sülfonamidlerin inhibisyon performansını karakterize edilmiştir. Sonuçlar sülfonamidlerin % IE'si kuantum kimyasal parametrelerin bazıları ile yakından fakat değişen derecelerde/sıralar ile ilişkili olduğu gösterilmiştir. İncelenen sülfonamidlerin % IE hesaplanmış ve onların deneysel korozyon inhibisyon verimlilikleri yakın bulunmuştur. Deneysel veriler uygun Langmuir adsorpsiyon izotermi ile elde edilmiştir. E_{HOMO} 'nun negatif işaretli değerleri ve fiziksel adsorpsiyon mekanizmasını destekleyen veriler diğer termodinamik parametreler elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler:

Korozyon inhibitörü; yoğunluk fonksiyon teorisi, ab initio hesaplamaları, sülfüramidler

Abstract:

Density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-31G (d,p) and BP86/CEP-31G* basis set levels and ab initio calculations using the RHF/6-31G (d,p) methods were performed on four sulfonamides (namely sulfaacetamide (SAM), sulfapyridine (SPY), sulfamerazine (SMR), and sulfathiazole (STI)) used as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium to determine the relationship between molecular structure and their inhibition efficiencies (%IE). The order of inhibition efficiency obtained was $SMR > SPY > STI > SAM$ which corresponded with the order of most of the calculated quantum chemical parameters namely E_{HOMO} (highest occupied molecular orbital energy), E_{LUMO} (lowest unoccupied molecular orbital energy), the energy gap (ΔE), the Mulliken charges on the C, O, N, S atoms, hardness (η), softness (S), polarizability (α), dipole moment (μ), total energy change (ΔE_T), electrophilicity (ω), electron affinity (A), ionization potential (I), the absolute electronegativity (χ), and the fraction of electrons transferred (ΔN). Quantitative structure activity relationship (QSAR) approach has been used and a correlation of the composite index of some of the quantum chemical parameters was performed to characterize the inhibition performance of the sulfonamides studied. The results showed that the %IE of the sulfonamides was closely related to some of the quantum chemical parameters but with varying degrees/order. The calculated %IE of the sulfonamides studied was found to be close to their experimental corrosion inhibition efficiencies. The experimental data obtained fits the Langmuir adsorption isotherm. The negative sign of the E_{HOMO} values and other thermodynamic parameters obtained indicates that the data obtained supports physical adsorption mechanism.

Key words:

Corrosion inhibitor; density functional theory; ab initio calculation; sulfonamides

1. GİRİŞ

Son zamanlarda korozyon araştırmalarının yoğun araştırma konuları, yüzeydeki inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu ve korozyon problemlerinin geniş bir çeşitliliğindeki temel ara yüz özelliklerinin kontrolünü ile bir metal yüzeyindeki bir inhibitör molekülünün nasıl davranacağını anlayabilmeye dönük konulardır. Genel olarak, organik inhibitör molekülleri paslanmaz bir metal yüzeyinde fiziksel ya da kimyasal olarak adsorbe olabilir. Her durumda, adsorpsiyon metal yüzeyinde ve çıkan adsorpsiyon tabakası metali korozyondan korumak için, bir engel olarak kullanılır. Bu moleküllerin adsorpsiyonu etkileyen faktörler olarak, fonksiyonel gruplar, sterik faktörler, molekül boyutu, verici atomlarının elektron yoğunluğu ve elektron verenlerin orbital karakterleri gibi faktörler kabul edilmekte ve onların inhibite yetenekleri tartışılmaktadır. İnhibisyon etkinliği organik bileşiklerin farklı türleri için inhibitörlerin adsorpsiyon yetenekleri ve molekül özellikleri ile yakından ilişkilidir [1–17]. İnhibisyonun gücü, inhibitörün molekül yapısına bağlıdır. Genellikle iyi inhibitör içeren organik bileşikler, elektronegatif fonksiyonel gruplar ve üçlü π elektronları veya konjuge çift bağ içeren yapılardır. Aromatik halka da sülfür, posfor, azot ve oksijen gibi hetero atomlar içeren yapılar ana adsorpsiyon merkezleridir. Hetero atomlardaki düzlemsel ve serbest elektron çiftleri metalik yüzeydeki moleküllerin adsorpsiyonlarının belirlenmesinde önemli özellikler olarak kabul edilirler [18, 19].

Teorik kimya (örneğin, kuantum kimyasal hesaplamalar gibi) son zamanlarda korozyon inhibisyonunun mekanizmasını açıklamak için çok güçlü bir araç olduğunu ispatlamıştır [20–29]. İnhibitörün reaktivite yeteneği, inhibitörün sınır molekül orbitallerine (MO), HOMO (including highest occupied molecular orbital), LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) ve onların hardness (sertlik) ve softness (yumuşaklık) gibi diğer parametreleri ile yakından ilişkilidir. Kuantum kimyasal çalışmalar amidler [30, 31], amino asitler ve hidroksi karboksilli asitler [32], piridin-pirazol bileşikler [33], sülfonamidler [34] organik bileşiklerin bazı türlerinin molekül orbital (MO) enerji seviyeleri ile korozyon inhibisyon verimliliğini açıklamak için başarıyla uygulanmaktadır. Abdallah [35] korozyon inhibisyon verimliliğini dört rhodanine azosulpha ilaçlar (5-sulfadiazineazo- 3-phenyl-2-thioxo-4-thiazolidinone, 5-sulfamethazineazo-3-phenyl-2-thioxo-4-thiazolidinone, 5-sulfadimethoxineazo-3-phenyl-2-thioxo-4-thiazolidinone, 5-sulfamethoxazoleazo-3-phenyl-2-thioxo- 4-thiazolidinone)’larda 1,0 M HCl asit çözeltisi kullanarak, 314 paslanmaz çelik örneğindeki ağırlık kaybı ile

potentiostatic polarization tekniklerini çalışmış ve bileşiklerin yumuşak çeliğin korozyonunu azalttığını bulmuştur. Biz teorik metotları kullanarak, bu sülfö ilaç bileşiklerinin moleköl yapısı ve inhibisyon verimliliği arasındaki ilişkiyi inceledik.

El-Naggar [36] 1,0 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyonu üzerine sulfaguanidine, sulfamethazine, sulfamethazole ve sulfadiazine gibi bazı sülfö ilaçlarının korozyon inhibisyon verimliliğini galvanostatik polarizasyon ve ağırlık kaybı tekniklerini kullanarak çalışmıştır ve incelenen bütün sülfö ilaçlarının yumuşak çeliğin korozyonunu azalttığını bulmuştur. Son zamanlarda korozyon inhibitörleri olarak bazı ilaçlar kullanıldığı bazı çalışmalar yayınlanmıştır [37–41]. İlaçların çoğu onların anti-convulsant, anti-bakteriyel, anti-diyabetik, Mycobacterium tuberculosis için engelleyici ve diğer özellikleri yüzünden biyolojik reaksiyonlarda önemli rol oynarlar [42, 43]. Korozyon önleyici olarak kullanılan bazı ilaçların seçimi şu gerçeklere dayanmaktadır:

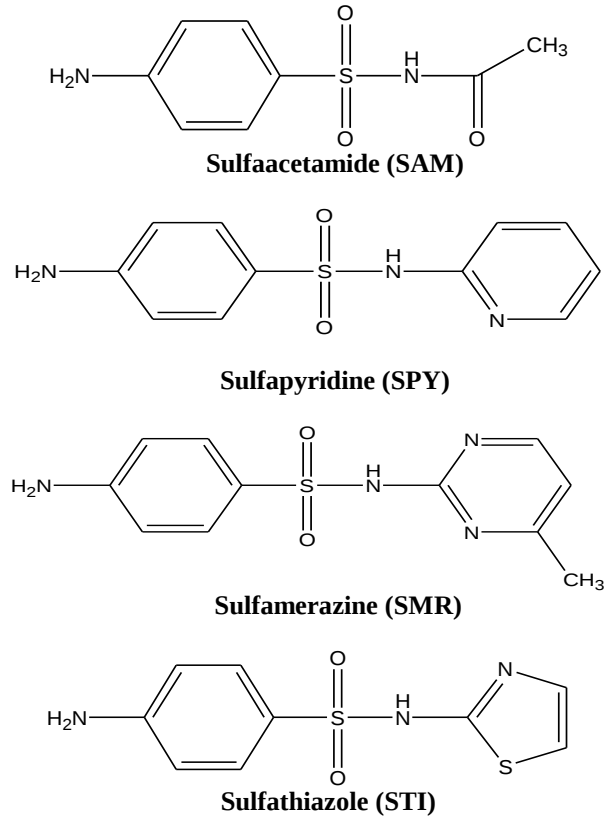
- i. Moleküllerin aktif merkezler olarak oksijen, azot ve sülfüre sahip olmaları,
- ii. Onların sağlıkta ve biyolojik reaksiyonlarda çok önemli olduğu, ve
- iii. Onların kolayca üretilebilmesi ve saflaştırılabilmesi.

Fulfa ilaçlar insanlardaki Escherichia coli bakteriyel enfeksiyonlarda kemoterapötik ajanlar olarak bugün hala ilk kullanılan ilaçlar arasındadır (ampicillin ve gentamycin ile birlikte) [44]. Sülfanamid olarak bilinen bilinen sülfö ilaçlar organik sülfür bileşiklerinin ailesinde zamanla oldukça özel bir kazanmıştır. Bu büyük oranda sülfö ilaçların faydalarının antidiyabetik [45, 46], antitroid [47] gibi farklı alanlardaki kullanımındandır.

Son zamanlarda, geometrik yapı ve benzen sülfonamidlerin ($C_6H_5SO_2NH_2$) konformasyonu (gaz elektron difraksiyonu (GED) ve kuantum kimyasal hesaplamalarının kombine çalışması temelinde) üzerine bir çalışma yapılmıştır [48]. Bu çalışmaya göre, katı benzen sülfanamid üzerine 150(5) °C'lik bir sıcaklıkta doymuş buhar, benzen halkası ve SO_2 varlığındaki NH_2 gruplarının gücüne doğru dik S-N bağları ile bir biçimlendirici ağırlık oluşturduğu bulunmuştur. Hesaplamalar aynı zamanda NH_2 grubunun sterik olumsuz yönünün sülfanamid grubunun O ve H atomları arasındaki hidrojen bağı ile dengede olduğunu da göstermiştir [49].

Son zamanlarda, incelenen moleküllerin elektronik özellikleri, yoğunluk fonksiyon teorisi (density functional theory, DFT) ve bazı yarı deneysel metotlar kullanılarak, orta asidik şartlarda yumuşak çelik için korozyon inhibitörü olarak sülfanamidlerin (sulfaguanidine, sulfamethazine, sulfamethoxazole ve sulfadiazine) ayrıntılı bir setinin kuantum kimyasal çalışması yapılmıştır [34].

Bu çalışmanın amacı, RHF/6-31G (d,p) ve yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) ile B3LYP/6-31G (d,p) ve BP86/CEP-31G* metotları kullanılarak, inhibitör olarak kullanılan sulfaacetamide (SAM), sulfapyridine (SPY), sulfamerazine (SMR) ve sulfathiazole (STI) olarak adlandırılan sülfonamidlerin bir başka grubunun elektronik ve moleküler yapısını teorik olarak inceleyerek, bileşiklerin molekül yapısı ve inhibisyon verimliliğinden elde edilen bazı kuantum kimyasal tanımlamaları veya parametreleri arasındaki ilişkiyi tanımlamaktır. Bizim amacımız farklı metotlar ve temel setler kullanarak, moleküllerin elektronik özellikleri incelemek ve inhibisyon verimliliği ile korelasyon arasında ilişki kurmak ve inhibitörlerin inhibisyon özelliklerini karakterize eden iyi teorik parametreler bulmaktır. Bu çalışmada kullanılan sülfanamidlerin yapıları Şekil 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1.1 İncelenen sülfonamidlerin molekül yapıları.

2. Materyal ve Metod

Sülfanamid moleküllerinin iskeletleri standart Gaussian03 (Review B.05) paket yazılımı kullanılarak çizilmiştir [50]. Bütün kuantum kimyasal hesaplamalar standart Gaussian03 (Review B.05) paket yazılımı kullanılarak tam geometrik optimizasyonları yapılmıştır [50]. Geometrik optimizasyonlar üç farklı metot ile yürütülmüştür.

1. 6-31G(d,p) temel set düzeyi ile Hartree-Fock (HF)'da ab initio metotları,
2. 6-31G** ve % 30 HF değişimi ile BP86/CEP-31G* hibrit fonksiyonu temel set düzeyinde B3LYP fonksiyonu ile density functional theory (DFT) [50], ve
3. Polarize temel set (CEP(Compact Effective Potentials)31G*) ile pseudo potansiyel Stevens-Basch-Krauss metodu [51].

BLYP fonksiyonu, LDA metodu Becke'nin değişim düzeltme özellikleri [52]) ve Lee, Yang and Parr'ın düzeltme fonksiyonlarını [53] için derece düzeltmesini içerir. BP86/CEP-31G* fonksiyonu, BLYP olarak aynı değişim düzeltmelerini kullanır. Fakat daha eski Perdew86 korelasyon [54, 55] fonksiyonunu kullanır. Bu yaklaşım sistemin çeşitliliği için olumlu geometrileri gösterir ve iyi geometrik optimizasyonlar verir.

Son zamanlarda, DFT inhibitör veya yüzey mekanizmasının karakterini analiz etmede ve korozyon prosesindeki inhibitörün yapısal doğasını tanımlamak için kullanılmaktadır [31, 56-68]. Dahası, DFT deneysel verileri analiz etmenin yanı sıra, inhibitör/yüzey etkileşimini araştırmak için çok faydalı bir teknik olarak kabul edilmektedir. DFT [69] küresel (örneğin, electronegativity (χ) [70], hardness (η) [71], softness (S) [71]) ve yerel (örneğin, Fukui function ($f(\mathbf{r})$) [72] ve local softness ($s(\mathbf{r})$) [73]) parametre terimlerinde kimyasal reaktivliği ve seçiciliği içinde başarı sağladığı bulunmuştur. Böylece, N elektronlu bir sistem için toplam elektron enerjisi (E) ve dış potansiyel ($v(\mathbf{r})$); elektronegativitenin (χ) negatifi olarak bilinen kimyasal potansiyel (μ) [70], $v(\mathbf{r})$ 'de N 'e göre E 'nin birinci türevi olarak tanımlanmıştır [74].

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} \quad (1)$$

Hardness (η), $\chi(\vec{r})$ 'de N 'e göre E 'nin ikinci türevi olarak DFT içinde tanımlanmıştır [75]. Diğer parametre, kesin hardness hem stabiliteyi hem de bir molekülün reaktivitesini ölçen önemli bir özelliktir [76-83].

$$\eta = 1/2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v = 1/2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v \quad (2)$$

Burada, E elektronik enerji, N electronların sayısı ve v dış potansiyel (çekirdek nedeniyle) ve μ kimyasal potansiyeldir. Takip eden Janaks teoremi [84] ve valens ever parabol modeline [85–88] göre, bu parametre HOMO ve LUMO molekül orbitallerinin enerji terimine yaklaşabilir.

Transfer edilen elektron sayısı (ΔN) aşağıdaki eşitlik kullanılarak kuantum kimyasal metotlara [89, 90] bağlı olarak da hesaplanabilir;

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{[2 (\eta_{Fe} - \eta_{inh})]} \quad (3)$$

Burada, χ_{Fe} ve χ_{inh} sırasıyla demir ve molekül inhibitörünün elektronegativitesini, η_{Fe} ve η_{inh} sırasıyla demir ve molekül inhibitörünün tam hardness değeridir.

I ve A , aşağıdaki eşitlik kullanılarak E_{HOMO} ve E_{LUMO} dönüştürmekle ilgilidir.

$$I = -E_{HOMO} \quad (4)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (5)$$

Bu miktarlar aşağıdaki eşitlik kullanılarak, elektron affinitesi ve iyonlaşma potansiyelleri ile ilgilidir.

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad , \quad \chi = - \frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2} \quad (6)$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad , \quad \eta = - \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (7)$$

Elektronların dağılımı hakkında bilgi elde etmenin bir diğer yolu bilgisayar polarizasyonu ile yapmaktır. Elektrik dipol polarizasyonu (α , diğer bir global özellik) aşağıdaki eşitlik (8) kullanılarak hesaplamaktır [78, 91–93].

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (8)$$

Son zamanlarda, Parr ve arkadaşları [94] ile Gomez ve arkadaşları [95] bir elektrofilik indeksi (ω) tanımlamışlardır.

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \quad (9)$$

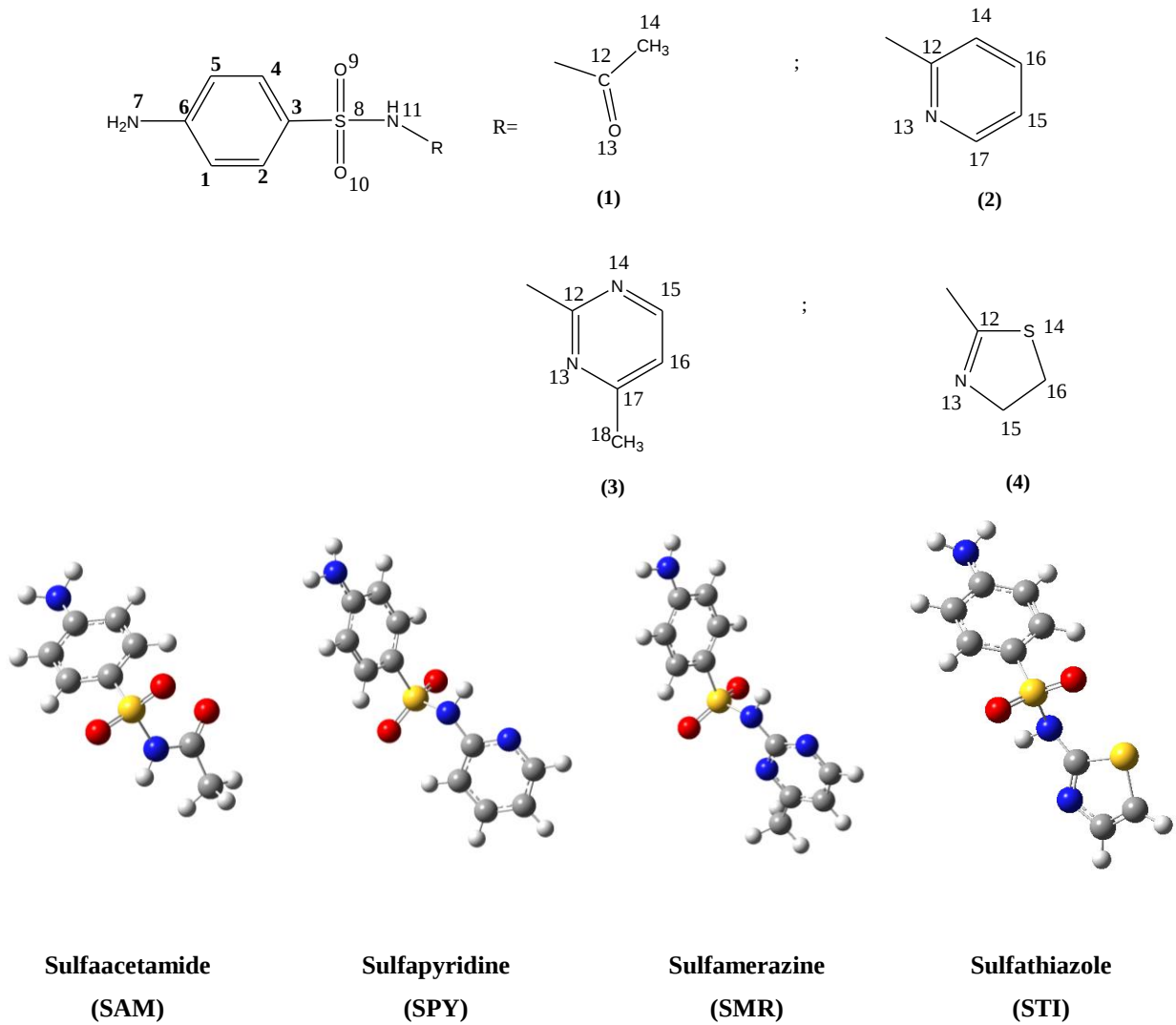
Bu molekülün elektrofilik gücünün bir ölçüsü ve global softness olarak önerilmiştir ve aşağıda verilmiştir.

$$S = 1/\eta \quad (10)$$

Sülfonamidlerin inhibisyon etkisi, 30 ve 40 °C’de sülfonamidlerin farklı konsantrasyonları ($2,5 \times 10^{-4} - 2,5 \times 10^{-3}$ M) kullanılarak orta HCl’de ağırlık kaybı tekniği kullanılarak deneysel olarak elde edilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

Sulfaacetamide (SAM), sulfapyridine (SPY), sulfamerazine (SMR) ve sulfathiazole (STI) aniline atak yapan (-SO₂-NH-) fonksiyonel grubuna sahiptirler. Asidik özeltelerde, bu bileşiklerin amin grupları protonlanabilir. İnhibitör, karışık inhibisyon mekanizması sebep olan protonlanmış amino fonksiyonları ile paslanmaz elik yüzeyde etkileşime neden olabilir. B3LYP/6-31G(d,p) ile elde edilen dört sülfanamidin optimize edilmiş geometrileri ve incelenen moleküllerin numaralandırılmış kısımlarının seması Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 İncelenen sülfonamidlerin optimize edilmiş şekilleri ve numaralı şemaları [1, sulfaacetamide (SAM); 2, sulfapyridine (SPY); 3, sulfamerazine (SMR); 4, sulfathiazole (STI)].

Hesaplanan en yüksek dolu molekül orbitalin enerjisi (E_{HOMO}), en düşük boş molekül orbitalin enerjisi (E_{LUMO}), enerji farkı (ΔE) ve korozyon inhibitörü olarak incelenen sülfanamidler için ölçülen deneysel ortalama korozyon inhibisyon verimi (% IE) Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1 İncelenen sülfanamidler için ölçülen ortalama inhibitör verimliliği (% IE) ve E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE ($E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$)’nin hesaplanan enerji (au) seviyeleri.

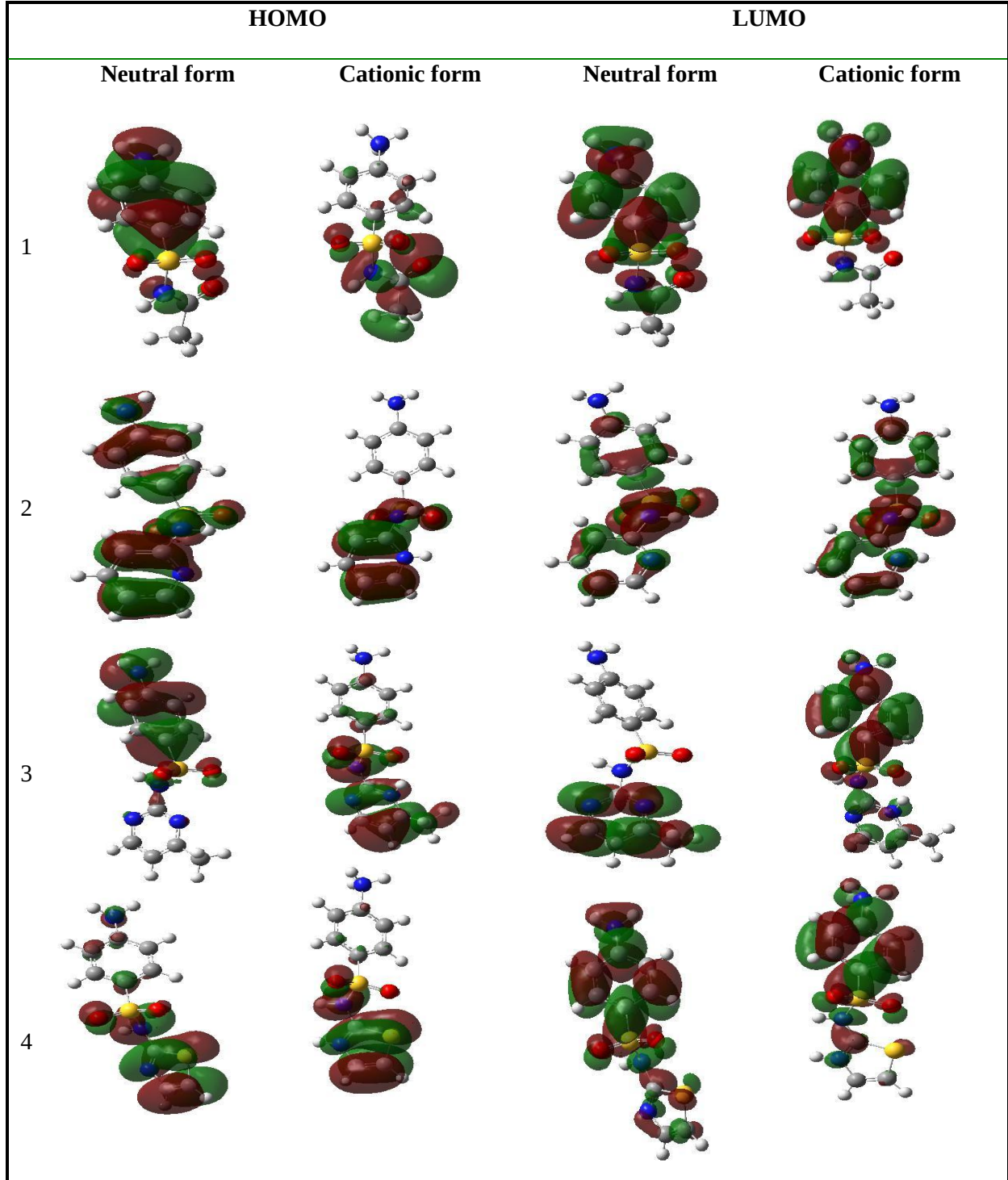
Molekül	1	1c	2	2c	3	3c	4	4c
RHF/6-31G(d,p)								
E_{HOMO}	-0,3155	-0,5075	-0,3196	-0,6098	-0,3200	-0,6032	-0,3197	-0,5911
E_{LUMO}	-0,1180	-0,0570	-0,1137	-0,1780	-0,1138	-0,1705	-0,1082	-0,1805
ΔE	-0,4335	-0,4505	-0,4333	-0,4318	-0,4338	-0,4327	-0,4278	-0,4106
B3LYP/6-31G(d,p)								
E_{HOMO}	-0,2224	-0,3748	-0,2254	-0,4949	-0,2271	-0,5017	-0,2193	-0,4872
E_{LUMO}	-0,0236	-0,1949	-0,0275	-0,3076	-0,0326	-0,3108	-0,0330	-0,3148
ΔE	-0,1989	-0,1799	-0,1979	-0,1873	-0,1945	-0,1909	-0,1863	-0,1724
BP86/CEP-31G*								
E_{HOMO}	-0,2678	-0,4274	-0,2716	-0,5630	-0,2723	-0,5437	-0,2649	-0,5277
E_{LUMO}	-0,0455	-0,2129	-0,0489	-0,3330	-0,0491	-0,3260	-0,0543	-0,3298
ΔE	-0,2223	-0,2144	-0,2226	-0,2300	-0,2232	-0,2177	-0,2106	-0,1979
% IE	38,42		76,84		84,56		69,64	

1, sulfaacetamide (SAM); 2, sulfapyridine (SPY); 3, sulfamerazine (SMR); 4, sulfathiazole (STI); c, katyonik form.

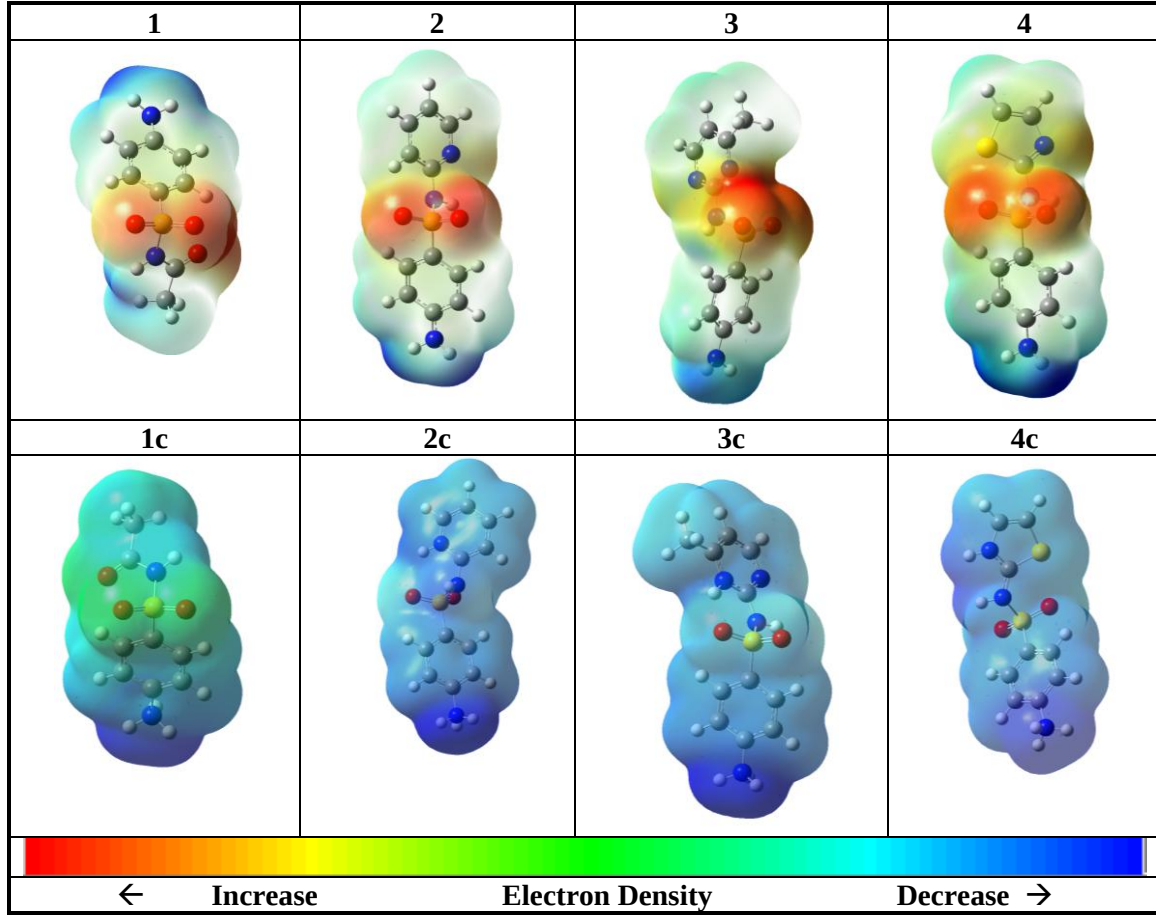
Kullanılan üç metot için sulfamerazine (SMR) en yüksek deneysel % IE değerine ve en düşük E_{HOMO} ’ya sahip iken, sulfaacetamide (SAM) en düşük % IE değerine ve en yüksek E_{HOMO} ’ya sahip olduğu Tablo 3.1’den görülebilir. Bu çalışmada elde edilen deneysel % IE sulfamerazine (SMR) > sulfapyridine (SPY) > sulfathiazole (STI) > sulfaacetamide (SAM) şeklindedir. Bu sıra inhibisyon sürecinde adsorpsiyon gruplarının fonksiyonlarını ile birlikte moleküler boyut ve inhibitör moleküllerinin substituent grupların oynadığı önemli rolü yansıtır [34]. Bu bileşiklerin inhibitör etkisi metal yüzeyindeki paralel adsorpsiyonlarına dayandırılabilir [34]. Paralel adsorpsiyon, adsorpsiyon için bir veya daha fazla aktif merkezlerinin varlığına bağlanabilir. İnhibisyon verimliliğinin sırası veya düzeni daha önceki çalışmalara dayanılarak açıklandı [34]. Yüksek değerli E_{HOMO} bir molekülün elektron verme yeteneği ile sıkça ilişkili iken, muhtemelen düşük enerjili MO’ye sahip uygun alıcılı moleküllerine elektron veren moleküllerin eğilimini belirtir. Bu nedenle, E_{LUMO} elektronları kabul eden moleküllerin yeteneğini belirtir. Metal yüzeyine inhibitörün bağlanma yeteneği HOMO’nun artışı ve

LUMO enerji değerlerinin azalışı ile artar. E_{LUMO} 'nun düşük değeri, en yüksek elektron kabul eden moleküldedir. ΔE (enerji farkı), metalik yüzeydeki adsorpsiyona doğru inhibitör moleküllerinin reaktivitesinin bir fonksiyonu olarak önemli bir parametredir. ΔE azalırken (katyonik türler için çok önemli), molekülün reaktivitesinde artış, molekülün % IE'sinde başlıca artışa neden olur. Küçük düzensizlikler olsa da, bu gerçeği destekleyici araştırmalar vardır [4, 15, 28, 95]. Araştırmacılar, metal yüzeyindeki adsorpsiyonun inhibitör grubunun (örneğin, fonksiyonel gruplar, verici atomların elektron yoğunluğu ve π orbital karakterleri) fizikokimyasal özelliklerine esas olarak bağlı olduğunu önermişlerdir. Molekülün elektronik yapısı, S, N ve O gibi adsorpsiyon aktif merkezlerinin sayısı, molekül boyutu, adsorpsiyonun biçimi, metal kompleksin oluşumu ve metalik yüzeydeki inhibitörün tahmini alanı (yüzey kapsama derecesi) inhibisyon verimliliğini de etkilemektedir [4, 15, 28, 95]. Bildirildiğine göre, mükemmel korozyon inhibitörleri genellikle sadece metalin boş orbitallerine elektron öneren değil, aynı zamanda metalden boş elektron da kabul eden organik bileşiklerdir [22, 30].

B3LYP/6-31G (d,p) metodu ile incelenen moleküllerin nötral ve katodik türleri için HOMO ve LUMO orbital katkıları Şekil 3.2'de gösterilmiştir. İncelenen sülfonamidlerin toplam yüzey elektron yoğunlukları Şekil 3.3'te gösterilmiştir (nötral molekülde elektronca zengin bölge kırmızı ve elektronca fakir bölge mavi renkli). Her zaman olduğu gibi, kırmızı bölgeler en negatif potansiyelleri ve elektronca en zengin bölgeleri belirtir. Şekil 4 incelendiğinde, nötral form için elektron yoğunluğunun en yüksek olduğu bölgelerin kükürt atomuna çift bağla bağlı oksijen atomlarının civarında olduğu ve elektron yoğunluğunun en düşük olduğu bölgelerin NH_2 bölgesinde olduğu bulunmuştur. Protonlanmış form için, elektron yoğunluğu kükürt dioksit grubunun ($O=S=O$) bölgesinde moleküllerin diğer kısımlarına elektronların geri çekilmesi yüzünden azalmış, fakat elektron yoğunluğundaki değişiklik diğerleri ile kıyaslandığında sulfaacetamide (SAM) molekülü için çok değildir. Bu durum, diğer üç amin molekülü ve halkalı imin grupları ile protonlanmış iki bölgeye sahip iken, sulfaacetamide (SAM) molekülünün yalnızca bir protanlanmış mevkiye sahip olması yüzünden olabilir. Şekil 3.4 ve 3.5'de Tablo 1.1-1.10'da Farklı metotlar için sunulan deneysel % IE ve hesaplanmış kuantum kimyasal parametrelerin bazıları arasında yapılan korelasyonun bölgelerinin bazılarının örnekleri görülebilir.

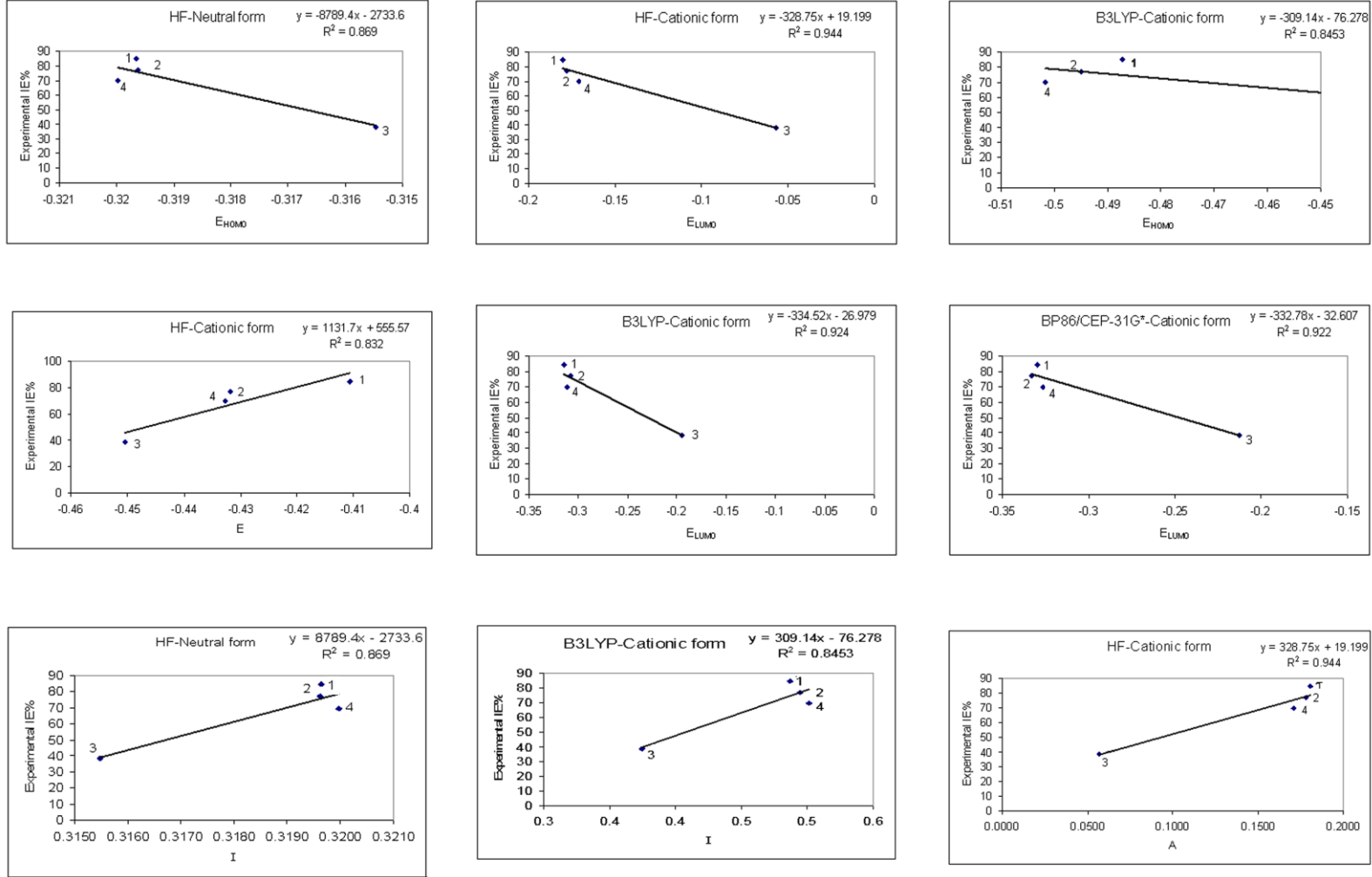


Şekil 3.2 İncelenen moleküllerin (1,sulfaacetamide; 2, sulfapyridine; 3, sulfamerazine; 4, sulfathiazole) B3LYP/6-31G(d,p) metodu kullanılarak hesaplanan HOMO ve LUMO molekül orbitalleri.

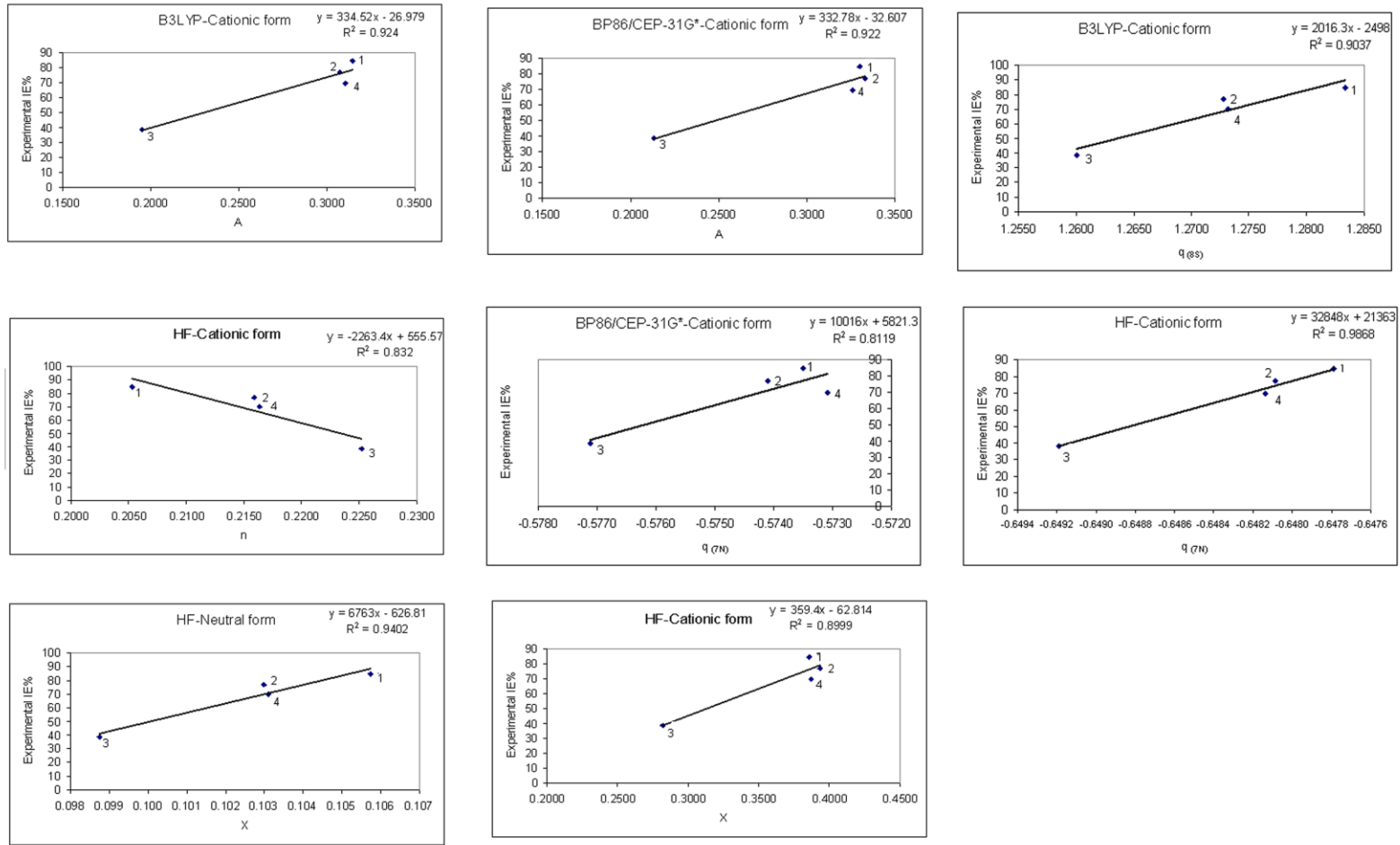


Şekil 3.3 İncelenen sülfanamidlerin toplam yüzey elektron yoğunlukları (nötral molekülde elektronca zengin bölge kırmızı ve elektronca fakir bölge mavi renkli) (1, sulfaacetamide; 2, sulfapyridine; 3, sulfamerazine; 4, sulfathiazole).

Bu çalışmada, yalnızca iyi ve makul korelasyon katsayısına (R^2) sahip olan korelasyonlar sunulmuş fakat zayıf korelasyonlu olanlar atılmıştır. Nötral moleküller için korozyon inhibisyon verimliliği ve HOMO enerji seviyesi arasındaki korelasyon için korelasyon katsayısı B3LYP/6-31G(d,p) ve BP86/CEP-31G* metotları fakir korelasyon gösterirken, RHF/6-31G(d,p) metodu için 0,869'dur. Katodik form için korozyon inhibisyon verimliliği ve HOMO enerji seviyesi arasındaki korelasyon için korelasyon katsayısı nötral formun korelasyonundan daha iyi olduğu görülmüştür. Korelasyon katsayı değerleri (R^2) RHF/6-31G(d,p) metodu için 0,82, B3LYP/6-31G(d,p) metodu için 0,845 ve BP86/CEP-31G* metodu için 0,796 bulunmuştur.



Şekil 3.4 Deneysel (% IE) ve farklı metotlar kullanılarak elde edilen nötral ve katodik formlar için hesaplanan farklı kuantum kimyasal parametreleri arasındaki korelasyon.



Şekil 3.5 Deneysel (% IE) ve farklı metotlar kullanılarak elde edilen nötral ve katodik formlar için hesaplanan farklı kuantum kimyasal parametreleri arasındaki korelasyon.

Aynı gözlem korozyon inhibisyon verimliliği ve LUMO enerji seviyesi arasındaki korelasyon için yapılmıştır. Korelasyon katsayı değerleri (R^2) nötral formda RHF/6-31G(d,p) ve BP86/CEP-31G* metotları için sırasıyla 0,806 ve 0,7615 iken, katodik formda RHF/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p) ve BP86/CEP-31G* metotları için sırasıyla 0,944, 0,924 ve 0,922 olarak bulunmuştur. Diğer korelasyonlar, enerji farkı ve diğer kuantum kimyasal parametreler içinde bulundu.

HOMO ve LUMO orbitalleri için atomik orbital katsayılarının hesaplanan yüzdeleri Tablo 3.2’de gösterilmiştir. Bütün metotlar için nötral formda, SAM’ın NH₂ grubunun azot atomunda (N7) (% 16,83-24,23) ve benzen halkasının C1, C3, C5 ve C6 atomlarının HOMO katkıları en fazladır. Katodik form için BP86/CEP-31G* metodu kullanılarak bulunan HOMO orbital katkısı (% 50,22) karbonil grubunun 13 numaralı oksijen atomuna (O13) doğru değişir. Bütün metotlar için nötral formda, LUMO katkıları C3 ve S8 atomlarında en fazladır. Yang and Mortier çalışmalarında aynı yaklaşımı kullanmışlardır [105]. C4 ve N7 atomları BP86/CEP-31G* metodunda da en büyük LUMO katkılarına sahiptir. Nötral molekül için, sulfapyridine (SPY) benzen halkasında ve NH₂ grubunun N7 atomunda en yüksek HOMO katkısına sahiptir. Nötral molekül de SPY’nin LUMO yoğunluğu, kullanılan bütün metotlar için benzen halkasında en fazla bulunmuştur. Katodik form için, bütün metotlarda LUMO katkıları 12, 13 ve 14 nolu atomlarda en fazladır. İlginç biçimde, sulfamerazine (SMR) molekülü için, nötral molekülde bütün metotlar için HOMO katkıları 1, 3, 5, 6 ve 7 numaralı atomlarda en fazladır. Fakat katyonik form için bütün metotlarda HOMO katkıları 11-18 numaralı atomlarda en fazladır. Benzen halkası ve 13, 14, 15 ve 16 numaralı atomlar nötral formda üç metot için en yüksek LUMO yoğunluğuna sahip iken, katyonik formda benzen halkasının C3 ve C6 atomları en fazla katkıya sahiptir. Sulfathiazole (STI) molekülü için, nötral formda bütün metotlar için HOMO orbital katkısı N11 ve thiazole halkasında en fazladır. Sulfathiazole (STI) molekülü için, katyonik formda bütün metotlar için orbital katkısı değişmemiş fakat thiazole halkasında yoğunluk artmıştır.

Atomların Mulliken yükleri Tablo 3.3’te verilmiştir. En yüksek korelasyon değerleri (Şekil 3.4 ve 3.5’te görülen) N7 atomu için RHF/6-31G(d,p) ve BP86/CEP-31G metotları için sırasıyla 0,987 ve 0,812 ve B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile S8 atomu için 0,903 olarak elde edilmiştir. Şekil 3.6’da B3LYP/6-31G(d,p) metodu kullanılarak incelenen sülfanamidlerin optimize edilmiş mulliken yükleri ve bağ uzunlukları görülmektedir. Mulliken popülasyon

Tablo 3.2 HOMO ve LUMO orbitalerinin atomik orbital katsayılarının hesaplanmış yüzdeleri.

HOMO															LUMO													
	NÖTRAL														NÖTRAL													
	1	3	4	5	6	7	11	12	14	15	16		1	2	3	4	6	7	8	11	13	14	15	16				
1	HF	5,95	15,92		7,38	7,35	16,83												8,05									
	B3LYP	5,76	12,78		7,41		23,22								21,20				10,53									
	CEP31	6,30	16,61		6,56	7,68	24,23							10,48	33,69	25,64	34,51	9,27	13,13	6,47								
2	HF	7,04	13,82		5,07	6,26	14,51							5,49	7,93	25,78	23,40	31,29	7,99	6,89								
	B3LYP		8,53			2,47	14,12							5,03	20,30	19,08	24,16	7,99	7,45	5,14								
	CEP31	5,57		12,10		6,11	18,07						8,28	5,85	29,81	28,86	31,09	8,42	7,49									
3	HF	7,79	16,29		6,93	7,53	17,36														19,49	19,52	27,68	37,47				
	B3LYP	7,49	12,92		6,77	5,41	23,44														19,43	18,95	24,79	31,27				
	CEP31	7,76	15,31		7,40	7,88	24,31														21,82	19,46	27,85	40,14				
4	HF							6,23	5,18	5,25	7,23	10,62			7,62	24,83	23,91	33,83	8,06	6,54	7,34							
	B3LYP							12,22	8,92	6,39	9,70	15,44			5,91	20,71	19,67	24,38	7,22	8,44	7,37							
	CEP31							11,65	11,34	6,99	12,33	18,14		7,27	8,71	30,60	28,21	30,84	8,46	8,40								
	KATYONİK															KATYONİK												
	1	2	3	4	5	9	10	11	12	13	14	15	16	17	1	2	3	4	5	6	7	8	12	13	14	15	16	
1	HF	12,27	8,08			14,00									14,81	3,05	27,78	10,77	6,83	35,98								
	B3LYP			10,16			11,00	17,47							9,87	5,98	24,36	5,71	9,56	31,93								
	CEP31								8,50		50,22	16,88			18,16	2,20	32,51	13,15	5,75	36,85								
2	HF	12,54	8,67		10,62	12,73														3,98			19,44	22,71	26,11		12,33	
	B3LYP						5,18		20,19	4,78			8,58	9,25	8,97		5,80		6,68	7,01		11,45	16,62	18,49	10,63			
	CEP31								9,67	6,06		5,30	5,98		5,92		4,12				8,08	20,03	23,82	24,52	11,32			
3	HF							10,27			7,19	7,35	17,64		6,95	9,70	25,71	8,26	6,03	30,94								
	B3LYP							18,50			6,61	5,32	13,41		7,30	7,57	22,64	9,17	5,42	25,33								
	CEP31							17,44			6,85	5,86	16,86	1,03	10,04	9,44	31,02	12,85	6,44	32,15								
4	HF							9,41	5,08	1,12	13,17	13,12	14,43		6,17	10,02	26,17	9,41	4,71	31,26								
	B3LYP							13,83	5,78	1,70	9,03	12,46	13,47		5,72	7,31	22,58	8,05	4,79	26,31								
	CEP31							28,49	6,94	2,00	7,55	16,02	17,61		7,47	9,92	31,90	10,20	6,24	32,18								

Tablo 3.3 RHF/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p) ve BP86/CEP-31G* metotları kullanılarak incelenen moleküller için C, N, O ve S atomlarının yükleri.

Molekül	Atom no	HF/6-31G(d,p)		B3LYP/6-31G(d,p)		BP86/CEP-31G*		Molekül	Atom no	HF/6-31G(d,p)		B3LYP/6-31G(d,p)		BP86/CEP-31G*	
		Mull	Hsum	Mull	Hsum	Mull	Hsum			Mull	Hsum	Mull	Hsum	Mull	Hsum
1	7	-0,748	-0,1489	-0,6559	-0,1219	-0,379	0,2706	1c	7	-0,6492	0,5538	-0,5878	0,5387	-0,5771	0,752
	8	1,6704	1,6704	1,2238	1,2238	0,2413	0,2413		8	1,6983	1,6983	1,2601	1,2601	0,3227	0,3227
	9	-0,6539	-0,6539	-0,5036	-0,5036	-0,2846	-0,2846		9	-0,6287	-0,6287	-0,4745	-0,4745	-0,2586	-0,2586
	10	-0,6925	-0,6925	-0,5498	-0,5498	-0,3336	-0,3336		10	-0,6603	-0,6603	-0,516	-0,516	-0,2998	-0,2998
	11	-0,8702	-0,5209	-0,6605	-0,3634	-0,2592	0,1276		11	-0,8714	-0,5032	-0,6634	-0,3441	-0,2815	0,1292
	13	-0,5581	-0,5581	-0,4701	-0,4701	-0,1141	-0,1141		13	-0,5616	-0,5616	-0,4674	-0,4674	-0,1085	-0,1085
2	7	-0,748	-0,1466	-0,6557	-0,119	-0,3776	0,2743	2c	7	-0,6481	0,5842	-0,5876	0,5722	-0,5741	0,7888
	8	1,6566	1,6566	1,2147	1,2147	0,2384	0,2384		8	1,6733	1,6733	1,2728	1,2728	0,2777	0,2777
	9	-0,6605	-0,6605	-0,5082	-0,5082	-0,3025	-0,3025		9	-0,6611	-0,6611	-0,4586	-0,4586	-0,2917	-0,2917
	10	-0,6961	-0,6961	-0,5482	-0,5482	-0,3293	-0,3293		10	-0,6225	-0,6225	-0,4889	-0,4889	-0,2556	-0,2556
	11	-0,855	-0,5145	-0,6833	-0,5001	-0,2511	0,1048		11	-0,8464	-0,4817	-0,7132	-0,4019	-0,2689	0,1298
	13	-0,6106	-0,6106	-0,5001	-0,5001	0,3559	0,3559		13	-0,6669	-0,2632	-0,5483	-0,2244	0,2463	0,687
3	7	-0,7474	-0,1472	-0,6555	-0,1197	-0,3786	0,2723	3c	7	-0,6481	0,586	-0,5874	0,5751	-0,5731	0,7914
	8	1,7046	1,7046	1,2544	1,2544	0,3185	0,3185		8	1,7025	1,7025	1,2732	1,2732	0,3659	0,3659
	9	-0,6697	-0,6697	-0,519	-0,519	-0,31	-0,31		9	-0,5816	-0,5816	-0,4262	-0,4262	-0,2231	-0,2231
	10	-0,6657	-0,6657	-0,5179	-0,5179	-0,2895	-0,2895		10	-0,6961	-0,6961	-0,5436	-0,5436	-0,339	-0,339
	11	-0,8897	-0,5422	-0,6959	-0,04	-0,1802	0,1994		11	-0,8877	-0,4973	-0,6938	-0,3498	-0,1974	0,2306
	13	-0,6092	-0,6092	-0,477	-0,477	0,4013	0,4013		13	-0,7442	-0,3198	-0,5593	-0,2075	0,1343	0,5892
4	14	-0,6148	-0,6148	-0,479	-0,479	0,245	0,245	4c	14	-0,5923	-0,5923	-0,4497	-0,4497	0,3014	0,3014
	7	-0,749	-0,1441	-0,6559	-0,1163	-0,3767	0,2785		7	-0,6478	0,5892	-0,5876	0,5757	-0,5735	0,7917
	8	1,6623	1,6623	1,2218	1,2218	0,2497	0,2497		8	1,7103	1,7103	1,2834	1,2834	0,365	0,365
	9	-0,6521	-0,6521	-0,5017	-0,5017	-0,2979	-0,2979		9	-0,5781	-0,5781	-0,4372	-0,4372	-0,23	-0,23
	10	-0,6893	-0,6893	-0,5406	-0,5406	-0,3197	-0,3197		10	-0,6775	-0,6775	-0,4909	-0,4909	-0,2811	-0,2811
	11	-0,8417	-0,4917	-0,6651	-0,3643	-0,2075	0,1569		11	-0,8675	-0,4812	-0,6879	-0,3572	-0,2066	0,1933
4	13	-0,5418	-0,5418	-0,4372	-0,4372	0,2318	0,2318	4c	13	-0,6307	-0,2061	-0,4862	-0,1565	0,0609	0,4846
	14	0,3526	0,3526	0,2929	0,2929	0,0314	0,0314		14	0,4891	0,4891	0,5036	0,5036	0,2226	0,2226

Not: 1, sulfaacetamide (SAM); 2, sulfapyridine (SPY); 3, sulfamerazine (SMR); 4, sulfathiazole (STI); c, katyonik form.

1	1c	2	2c
3	3c	4	4c

Şekil 3.6 İncelenen sülfanamidlerin (1, sulfaacetamide; 2, sulfapyridine; 3, sulfamerazine; 4, sulfathiazole). B3LYP/6-31G(d,p) metodu kullanılarak optimize edilmiş yapılarının hesaplanan Mulliken yükleri ve bağ uzunlukları.

analizlerinin kullanıldığı inhibitörlerin adsorpsiyon merkezlerini araştıran çalışmalar rapor edilmiştir [16, 30, 31]. Bir hetero atomdaki yüksek negatif yük, metal yüzeyine doğru yönelen verici-alıcı tip reaksiyonların daha fazla adsorpsiyonundan olabileceği yönünde birçok yazarda genel bir fikir birliği bulunmaktadır [12, 25]. Şekil 3.6'daki mulliken yükleri, moleküldeki negatif yük bölgelerine elektrofilik atak manasına da geldiği bu çalışmalarda belirtilmiştir. Şekil 3.6'da SAM molekülünde, bütün azot atomlarının önemli bir negatif yük fazlalığının olduğunu görülmekte ve benzer gözlem kükürt atomuna (O=S=O) ve karbon atomuna (>C=O) atak yapan oksijen atomu içinde gözlenebilmektedir. Bu yüzden, incelenen sülfanamidler için bizim tahminimiz, yumuşak çelik yüzeyinde, aminden ve halka imino grubundan azota (N), kükürt (O=S=O) ve korozyon inhibisyonuna veya adsorpsiyonuna öncülük eden karbona (>C=O) atak yapan oksijen (O) gibi bu aktif merkezlerinde adsorban görülebilir.

Parr ve arkadaşlarının [101] elektrofilik indeksi, elektronlar ile doymuş bir elektrofilin ikinci sıra enerji değişiminin ölçümü olarak tanımlamışlardır. Son zamanlarda, elektrofilik indeks sert ve yumuşak asit ve baz kaynaklarına basit bir delil elde etmek, için Chattaraj ve arkadaşları [103], Liu [104], Ayers [106], Chattaraj ve Ayers [107] tarafından kullanılmıştır. Bu durum, bazı merkezlerdeki yükün belli bir miktarını alan ve aynı veya bir başka merkeze doğru yükün belli bir miktarını geri veren bir molekülün durumunu göz önünde bulundurmada önemlidir [108]. Bu iki süreç ile ilgili enerji değişimini açıklamak için, ikinci dereceden basit yük transferi formülü verici ve geri verici iki parametreyi ifade etmek için kabul edildi. Bu iki parametre her durum için kimyasal potansiyelin değerleri ile farklılaşmıştır. Hardness, her iki durumda da $\eta = (\mu^+ - \mu^-)$ 'nın değerlerine sabitlenir. Böylece, molekül yükün belli bir miktarını alır, ΔN^+ [108, 109];

$$\Delta E^+ = \mu^+ \Delta N^+ + \frac{1}{2}\eta(\Delta N^+)^2 \quad (11)$$

Moleküle yükün belli bir miktarı geri verildiği zaman, ΔN^- , o halde;

$$\Delta E^- = \mu^- \Delta N^- + \frac{1}{2}\eta(\Delta N^-)^2 \quad (12)$$

Eğer toplam enerji değişimi yaklaşık eşitlik (11) ve (12)'deki katkının toplamıdır ve geri verilen yükün miktarı alınan yükün miktarına eşittir, $\Delta N^- = -\Delta N^+$, o halde;

$$\Delta E_T = \Delta E^+ + \Delta E^- = (\mu^+ - \mu^-) \Delta N^+ + \eta (\Delta N^+)^2 \quad (13)$$

En uygun duruma karşılık gelen Toplam enerji değişimi ΔN^+ 'ya göre bir minimum olduğu zaman; $\Delta N^+ = -(\mu^+ - \mu^-)/2\eta$ ve enerji değişimi;

$$\Delta E_T = -(\mu^+ - \mu^-)^2/4\eta = -\eta/4 \quad (14)$$

$\eta > 0$ (η = hardness) , $\Delta E_T < 0$ (olarak bu çalışmada elde edilen) olduğu zaman, bu sonuç uygun enerjili molekülden geri verilmesiyle oluşan bir moleküle transfer edilen yükü ifade etmektedir. Fakat geri verilen bir proseste ortaya çıkan enerji değişimini eşitlik (14) tahmin edemez. Eşitlik (14) yalnızca her iki proseste (moleküle yük transferi ve molekülden geri verme) ortaya çıkan enerji değişimini belirler. Enerji değişimi molekülün hardness'ı ile direkt orantılıdır. Bu bağlamda, eşitlik (14) benzer moleküllerin (bu çalışmada olanlar gibi) bir ailesi için faydalı olabilir. Benzer moleküller geri verilen yükü alıcı olarak bilinirler. Çünkü o zaman ailenin üyeleri arasında hardness artarak dengeleme artacak ve aynı metal yüzeyi ile benzer moleküller etkileşim vereceklerdir. Bu kabul edilir ise inhibisyon verimliliği (% IE) metal yüzeyindeki daha iyi bir adsorpsiyonu olduğu zaman artacaktır. O zaman, metal yüzeyi ve inhibitör artışı arasında etkileşimin sonucunda enerji dengelendiği zaman % IE artacaktır. Böylece, metal yüzeyindeki etkileşim ile molekülün bu tipinin etkileşimi dikkate alınmalıdır. Genel olarak, eşitlik (14)'e göre, verici ve geri vericiye doğru enerji dengelenmesi moleküllerin bu ailesi içerisinde hardness arttığı zaman artacaktır. Hesaplanan toplam enerji değişim değerleri (Tablo 3.4) inhibisyon verimliliği ve hardness değerleri için elde edilen sırasını destekleyen katyonik türler için $SMR > SPY > STI > SAM$ sırası şeklindedir.

Tablo 3.4 İncelenen moleküllerin hesaplanan toplam enerji değişim değerleri (ΔE_T).

	RHF/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	BP86/ CEP-31G*		RHF/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	BP86/ CEP-31G*
1	-0,05417	-0,02485	-0,02781	1c	-0,0513	-0,0216	-0,0248
2	-0,05415	-0,02473	-0,02783	2c	-0,0541	-0,0234	-0,0272
3	-0,05423	-0,02433	-0,02433	3c	-0,0563	-0,0239	-0,0288
4	-0,05348	-0,02328	-0,02328	4c	-0,0540	-0,0225	-0,0268

1, sulfaacetamide (SAM); 2, sulfapyridine (SPY); 3, sulfamerazine (SMR); 4, sulfathiazole (STI); c, katyonik form.

Tablo 3.5’te moleküllerin nötral ve katyonik türlerinin her ikisi için elde edilen hardness değerleri verilmiştir.

Tablo 3.5 İncelenen moleküllerin hesaplanan hardness (η) değerleri (au).

	RHF/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	BP86/ CEP-31G*		RHF/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	BP86/ CEP-31G*
1	0,2167	0,0994	0,1112	1c	0,2053	0,0862	0,0990
2	0,2166	0,0989	0,1113	2c	0,2163	0,0937	0,1088
3	0,2169	0,0973	0,1116	3c	0,2252	0,0955	0,1150
4	0,2139	0,0931	0,1053	4c	0,2159	0,0900	0,1072

1, sulfaacetamide (SAM); 2, sulfapyridine (SPY); 3, sulfamerazine (SMR); 4, sulfathiazole (STI); c, katyonik form.

SMR > SPY > STI > SAM inhibitörleri için ağırlık kaybı metodu ile deneysel olarak elde edilen inhibisyon verimliliği ile uyuşan bütün metotlar kullanılarak elde edilen moleküllerin katyonik formunun hardness sırası SMR > SPY > STI > SAM şeklindedir. Metal yüzeyinde ve birbirine paralel olan moleküler düzlemleri yoluyla ortaya çıkan muhtemel moleküler adsorpsiyonu ile belirlenen, dört katyonik türün düzlemsel geometrisine bağlı önerilen sonuçlar görülmektedir. Deneysel olarak elde edilen inhibisyon verimliliğinden nötral moleküllerin farklı bir hardness sırası olduğunu belirtmek gerekir. Bu sonuçlar, en istikrarlı katyonik formların ılıman asidik ortamdaki metal yüzeyi ile etkileşimi için sorumlu, varsayımı desteklemektedir. İlave olarak, nadir istisnaları olsa da [110], katyonik türlerin nötral müadillerinden daha yumuşak (softness’ın (S) daha yüksek değerlerine sahip) olduğu Tablo 3.6’da görülebilir. Bir molekül daha yumuşak olduğu zaman, daha reaktif olmaktadır. Bu sonuç aynı zamanda, asidik ortamdaki metal yüzeyi ile etkileşim için katyonik türleri destekleyici olarak ta görülebilir. Benzer sonuçlar Gomez ve arkadaşları tarafından da önerilmiştir [108].

Tablo 3.6 İncelenen moleküllerin hesaplanan softness (S) değerleri (au⁻¹).

	RHF/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	BP86/ CEP-31G*		RHF/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	BP86/ CEP-31G*
1	4,614	10,060	8,961	1c	4,440	10,471	8,697
2	4,617	10,227	8,992	2c	4,632	11,111	9,328
3	4,675	10,741	9,497	3c	4,871	11,601	10,101
4	4,615	10,112	8,984	4c	4,623	10,672	9,192

1, sulfaacetamide (SAM); 2, sulfapyridine (SPY); 3, sulfamerazine (SMR); 4, sulfathiazole (STI); c, katyonik form.

Moleküllerin elektrofilik indeksleri Tablo 3.7’de görülebilir. Tablo 3.4-3.6’dan, global softness’ın yüksek değerlerinin bir sonucu olarak, diğerleri ile kıyaslanarak elde edilen en yüksek reaktivite SMR bileşiğinde olduğu görülebilir (reaktiflik sırası SMR > SPY > STI > SAM). Dahası, SMR’nin yüksek elektron kabul etme kapasitesini destekleyen en yüksek elektrofilitite değerini sergilemektedir (Tablo 3.7). Diğer üç molekül için, elektrofilitite indeksindeki farklılıklar neredeyse küçük değişiklikler ile sabit kalır. Bu bakışa göre, reaktivitenin global indeksinin farklılıkları küçük veya hemen hemen aynı olduğu zaman, molekül reaktivitesi tam olarak tahmin edilemeyebilir. Bu yüzden, moleküllerin inhibite kapasitelerini belirlemek için ilave bir kriteri hesaba almak gereklidir.

Tablo 3.7 İncelenen moleküllerin hesaplanan electrophilicity indeks (ω) değerleri (eV).

Molekül	1	1c	2	2c	3	3c	4	4c
RHF/ 6-31G(d,p)	50,638	536,176	68,806	729,991	84,011	615,708	53,093	380,827
B3LYP/6-31G(d,p)	121,208	1223,089	141,911	1497,91	215,866	1734,610	136,970	1036,926
BP86/CEP-31G*	100,192	1079,545	134,407	1323,838	184,055	1497,911	113,571	693,593

1, sulfaacetamide (SAM); 2, sulfapyridine (SPY); 3, sulfamerazine (SMR); 4, sulfathiazole (STI); c, katyonik form.

İncelenen bileşikler için üç metot kullanılarak, nötral ve katyonik formlarının her ikisi için hesaplanan polarizebilite değerleri ve sıralamasının incelenen bileşikler için SMR > SPY > STI > SAM şeklinde olduğu Tablo 3.8’den görülebilir. Polarizibilite değerlerinin bu sırası % IE elde edilen sırasını da destekler. SMR, muhtemelen metal yüzeyindeki adsorpsiyon artışı ve % IE artışından dolayı en yüksek polarizebiliteye sahiptir.

Tablo 3.8 İncelenen moleküllerin hesaplanan polarizability (α) değerleri (eV).

Molekül	1	1c	2	2c	3	3c	4	4c
RHF/ 6-31G(d,p)	107,939	104,617	141,830	136,583	147,936	144,299	136,265	131,756
B3LYP/6-31G(d,p)	122,263	117,503	160,072	154,653	167,596	162,644	155,048	147,910
BP86/CEP-31G*	125,550	119,731	165,258	154,959	172,172	165,452	159,021	150,165

1, sulfaacetamide (SAM); 2, sulfapyridine (SPY); 3, sulfamerazine (SMR); 4, sulfathiazole (STI); c, katyonik form.

Tablo 3.9’da incelenen moleküllerin hesaplanan dipol moment değerleri görülmektedir. Üç metot için elde edilen dipol moment değerlerinin birbirlerinden çok fazla farklı olmadığı da Tablo 3.9’dan görülebilir. Dolayısıyla, bu üç metot kıyaslanabilir. Dipol moment, bir moleküldeki elektronik dağılımın bir başka belirticidir. Bazı yazarlar, moleküllerin tipi ve doğasının dikkate alınmasına bağlı olan dipol moment değerindeki artış ile inhibisyon

etkinliğinin artacağını ifade etmişlerdir [13, 60, 68]. Fakat çoğu durumlar da dipol moment değerleri ve % IE arasında anlamlı bir ilişki bulunamamıştır. Üstelik, dipol moment ve % IE arasındaki korelasyon üzerine literatürlerde fikir birliği eksikliği bulunmaktadır [13, 60, 68]. İlginç biçimde, bu çalışmada biz dipol moment değerlerindeki düşüşü destekleyen yüzey tabakasında inhibitörün birikmesi ve % IE değerindeki artıştan dolayı, dipol momentte $SMR < SPY < STI < SAM$ sırasını elde ettik. En düşük dipol moment ile SMR en yüksek % IE sahiptir. Aynı gözlem Khalil tarafından da rapor edilmiştir [13]. Gerçekte, bu çalışmada elde edilen çoğu durum; çözünürlük, vb. gibi belli fizikokimyasal faktörlere bağlı olmasına rağmen, dipol momentte azalma, moleküler boyutu azalma ve azot yükünde artış ile adsorpsiyon gücü (inhibitörün % IE) artar [23].

Tablo 3.9 İncelenen moleküllerin hesaplanan dipol moment (μ) değerleri (debye).

Molekül	1	1c	2	2c	3	3c	4	4c
RHF/ 6-31G(d,p)	5,9951	15,9004	7,7961	12,8282	4,6872	15,2341	5,5004	18,1327
B3LYP/6-31G(d,p)	6,3399	16,0720	5,2050	13,9418	4,8567	15,2844	5,3115	17,6684
BP86/CEP-31G*	6,2258	16,1852	5,0280	12,6272	4,7290	15,3265	5,4865	17,7920

1, sulfaacetamide (SAM); 2, sulfapyridine (SPY); 3, sulfamerazine (SMR); 4, sulfathiazole (STI); c, katyonik form.

İncelenen bütün sülfanamidler için elektron transferlerinin kesri (ΔN) hesaplanan diğer parametreler arasında Tablo 3.10’da gösterilmiştir. Hesaplama, 7 eV/mol teorik değeri ve demir için 0 eV/mol η değeri kullanılarak eşitlik (3) [96, 97] kullanılarak bulunmuştur. ΔN ’nin değerleri Lukovits ve arkadaşlarının çalışması [97] ile uyuşan elektron vericiden çıkan inhibisyon etkisi gösterilmiştir. Eğer $\Delta N < 3,6$ (bu çalışmada elde edilen), inhibisyon verimi metal yüzeyinde elektron verme yeteneği artışı ile artar. Bu çalışmada, dört sülfonamid değişen derecelerde elektron verici ve yumuşak çelik yüzeyi elektron alıcıdır. Böylece, korozyona karşı inhibisyon adsorpsiyon tabakasının sonucu olarak yumuşak çelik yüzeyine bileşikler bağlanır. Daha yüksek ΔN değeri, daha yüksek % IE ve dolayısıyla inhibitör olarak daha iyi bileşik. Nötral moleküller için $SMR > SPY > STI > SAM$ (% IE’nin sırası gibi) sıra elde edilmiş, fakat kesin olmamakla birlikte sistemdeki diğer etkileşimlerden dolayı katyonik türler için fark edilir bir sıra yoktur. Bu demir-inhibitör bağının gücü arttıkça, korozyon inhibisyon değerinin de artacağını gösterir. Benzer gözlem Isaa ve arkadaşları tarafından da rapor edilmiştir [28].

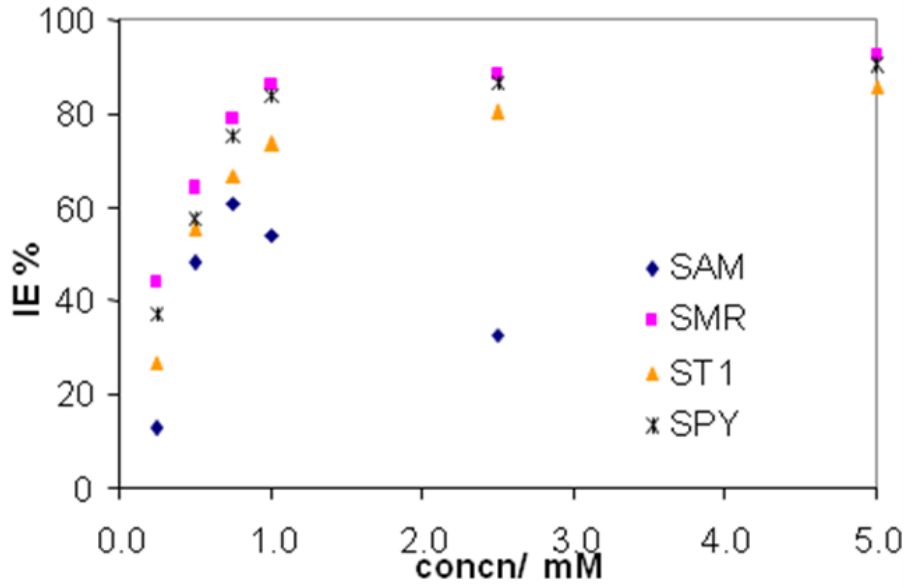
Tablo 3.10 İncelenen moleküllerin Electron affinity (A), iyonlaşma potansiyelleri (I), salt electronegativity (χ) ve ΔN değerleri (au).

Metod		1	1c	2	2c	3	3c	4	4c
B3LYP/ 6-31G(d,p)	I	0,2224	0,3748	0,2254	0,4949	0,2193	0,4872	0,2271	0,5017
	A	0,0236	0,1949	0,0275	0,3076	0,0330	0,3148	0,0326	0,3108
	χ	0,1230	0,2849	0,1265	0,4012	0,1262	0,4010	0,1298	0,4062
	ΔN	0,6734	-0,1555	0,6592	-0,7706	0,6532	-0,7821	0,7018	-0,8361
RHF/ 6-31G(d,p)	I	0,3155	0,5075	0,3196	0,6098	0,3197	0,5911	0,3200	0,6032
	A	-0,1180	0,0570	-0,1137	0,1780	-0,1082	0,1805	-0,1138	0,1705
	χ	0,0987	0,2823	0,1030	0,3939	0,1058	0,3858	0,1031	0,3869
	ΔN	0,3649	-0,0563	0,3552	-0,3172	0,3546	-0,3004	0,3533	-0,3140
BP86/ CEP-31G*	I	0,2678	0,4274	0,2716	0,5630	0,2649	0,5277	0,2723	0,5437
	A	0,0455	0,2129	0,0489	0,3330	0,0543	0,3298	0,0491	0,3260
	χ	0,1566	0,3202	0,1602	0,4480	0,1596	0,4287	0,1607	0,4348
	ΔN	0,4510	-0,2950	0,4342	-0,8307	0,4309	-0,8174	0,4619	-0,8682

1, sulfaacetamide (SAM); 2, sulfapyridine (SPY); 3, sulfamerazine (SMR); 4, sulfathiazole (STI); c, katyonik form.

3.1. Kantitatif yapı ve aktivite ilişkisi unsurları

Bu çalışmada, kantitatif yapı ve aktivite ilişkisi (quantitative structure and activity relationship, QSAR) incelenen inhibitörlerin inhibisyon verimliliği ve molekül yapılarının (nötral ve katyonik türlerin her ikisi için) korelasyonu kullanılmıştır. Ortalama deneysel % inhibisyon verimliliği ile kuantum kimyasal parametrelerinin korelasyonu için bir girişim gösterilmiştir. Bu girişim, basit bir ilişki veya direk eğilim ilişkisi olmadan, yalnızca bir metot kullanılarak, bu inhibitörlerin inhibisyon performansı ile elde edilemez. Şekil 3.7’de incelenen bütün sülfonamidler için konsantrasyona karşı inhibisyon verimliliğinin bir grafiği gösterilmiştir. Tatmin edici korelasyonun bir sayısı diğer araştırmacılar [14, 17, 96, 111, 112] tarafından rapor edilmesine rağmen, kullanılan çeşitli inhibitörlerin inhibitör verimliliği ve bir bileşik endeksi ve birden fazla parametre kombinasyonu [113, 114] gibi bazı kuantum kimyasal parametreleri arasında incelenen moleküllerin inhibisyon verimliliğini etkileyebilecek QSAR uygulamak için kullanmışlardır. Sonuç olarak, bileşik endeksi ve bir nokta inhibitör molekülü için ortalama inhibisyon verimliliği arasında bir ilişki var olabilir. Bu yüzden, bu çalışma için, parametreler araştırma altındaki moleküllerin aktiviteleri ilgili seçilmiştir.



Şekil 3.7 İncelenen moleküllerin (SAM, sulfaacetamide; SPY, sulfapyridine; SMR, sulfamerazine; STI, sulfathiazole) inhibitör konsantrasyonun % IE'ye karşı gösterimi.

Lineer modelde yaklaşık inhibisyon verimliliği (% $IE_{cal.}$) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

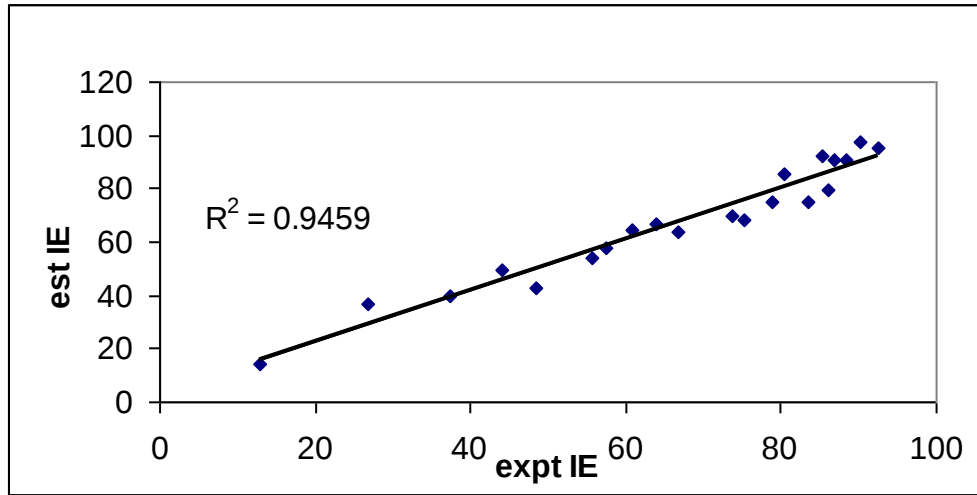
$$IE_{cal.} = A\chi_j C_i + B \quad (15)$$

Burada $IE_{cal.}$ inhibisyon verimliliği, A ve B regresyon analizi ile belirlenen regresyon katsayısı, χ_j inhibitör molekülü için karakteristik bir kuantum indeksi ve C_i inhibitörün deneysel konsantrasyonunu ifade eder. Böyle bir lineer yaklaşım B3LYP/6-31G(d,p) metodu kullanılarak incelenen bileşiklerin deneysel ve hesaplanan/tahmini inhibisyon verimliliği arasındaki iyi ve kabul edilebilir bir korelasyon katsayısı ($R^2=0,9459$) verir (Şekil 3.8'de gösterilmiştir). Bu sonuçlar korelasyon için tatmin edici bulunmamıştır. Sonuç olarak, lineer olmayan model (nonlinear model, NLM) Langmuir adsorption isothermine dayanan aşağıdaki eşitlik (16)'dan türetilen asidik çözeltideki metal yüzeyi ile korozyon inhibitörünün etkileşimini çalışan Khaled [114] tarafından da kullanılan bu model, Lukovits ve arkadaşları [97] tarafından önerilmiştir.

$$IE_i = \frac{(A\chi_j + B)C_i}{1 + (A\chi_j + B)C_i} \times 100 \quad (16)$$

Burada, IE_i inhibisyon verimliliği, A ve B regrasyon analizi ile belirlenen regrasyon katsayısı, χ_j inhibitör molekülü için karakteristik bir kuantum kimyasal indeksi ve C_i inhibitörün deneysel konsantrasyonunu ifade eder. Lineer olmayan metot analizinde, çoklu regrasyon incelenen bileşikler için inhibisyon verimliliği yapılmış ve lineer olmayan aşağıdaki sonuçbulunmuştur.

$$IE_i = \frac{(78288 \times E_{HOMO} - 102176 \times E_{LUMO} + 86,83 \times \mu - 0,8516 \times \alpha + 8665,6)C_i}{1 + (78288 \times E_{HOMO} - 102176 \times E_{LUMO} + 86,83 \times \mu - 0,8516 \times \alpha + 8665,6)C_i} \quad (17)$$



Şekil 3.8 İncelenen moleküllerin farklı konsantrasyonlarının deneysel ve hesaplanan/tahmini inhibitör verimliliği arasındaki korelasyon.

Molekül orbitalin her iki negatif değerleri (sıfıra daha yakın E_{HOMO} ve sıfırdan daha uzak E_{LUMO} olan) yüksek polarizability ve küçük dipol moment yüksek % IE verir. Ayrıca, bileşiklerin iyi bir korozyon inhibitörü veya korelasyonun bazı genel tiplerini bulabilen kullanışlılığını belirlemenin genel bir yolu olmadığını ifade etmek gerekir. Parametreler, çözücü molekülleri, yüzey doğası, metal atomunun veya oksitlenen gruplar adsorpsiyonu, akışkan fazdaki diğer kimyasal türler ve çözünürlük ile adsorpsiyonun kıyaslanması gibi dahil

olan bir kaçı hariç dikkatle verilmelidir. Fakat QSAR yaklaşımının en özeti doğru moleküler tanımlamaları belirlemektir.

3.2. Adsorpsiyon unsurları

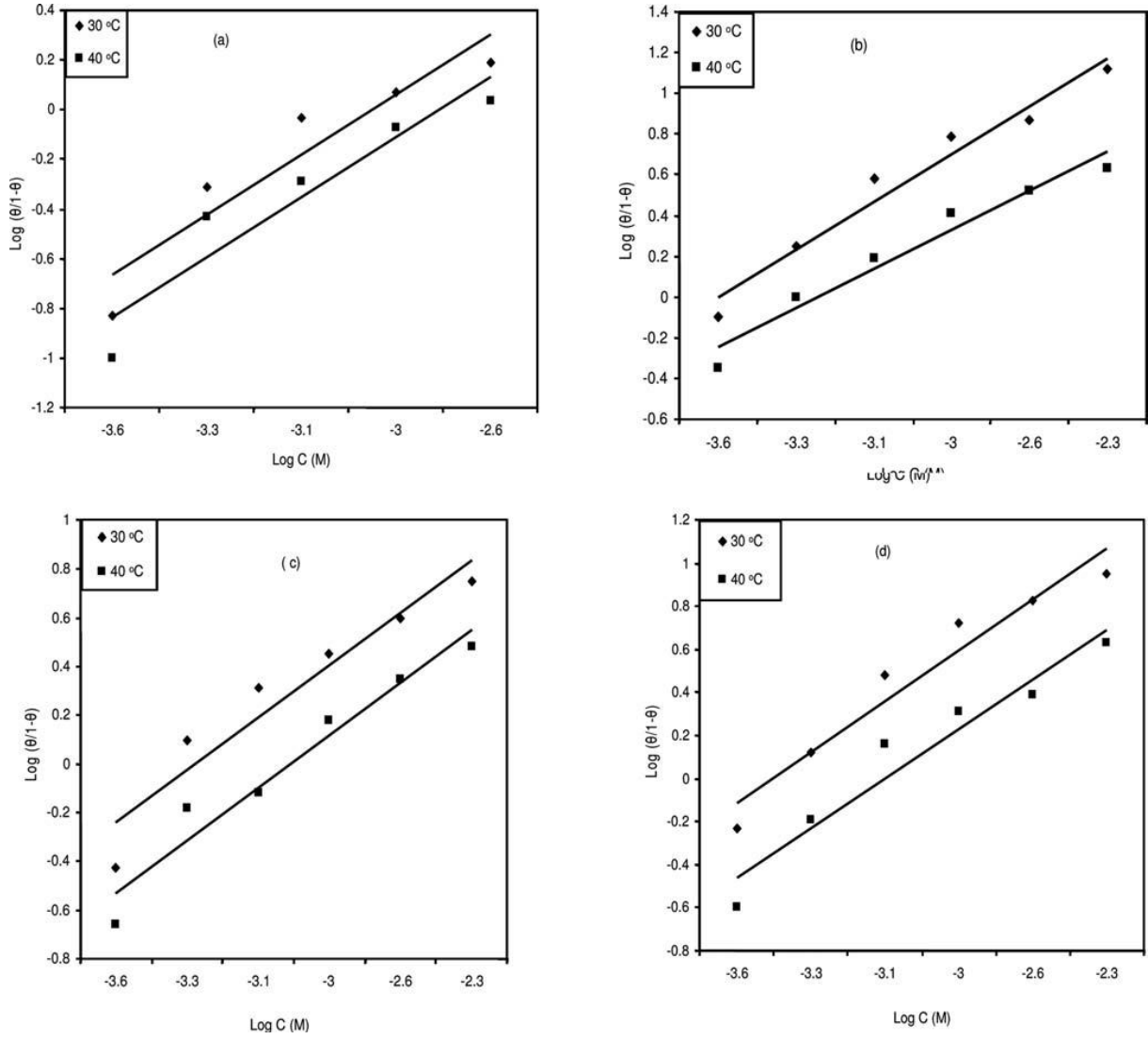
Bu çalışmada elde edilen deneysel veriler inhibisyon mekanizmasına bir ipucu veren adsorpsiyon izotermelerini belirlemek için daha fazla analize mecbur eder. Adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılan iki tipi bilinmektedir. Fiziksel adsorpsiyon, inhibitörün yük merkezi ve metal yüzeyindeki moleküllerin bir dipol etkileşiminin sonuçları olan yüklü metal yüzey arasındaki elektrostatik etkileşiminin sonucudur [115]. Adsorpsiyon izotermi metaller ve alaşımların korozyon reaksiyon inhibisyon mekanizmalarının anlaşılmasında çok önemlidir. En sık kullanılan adsorpsiyon izotermi Frumkin, Temkin, Freundlich, Flory Huggins, Bockris-Swink, El-Awardy ve Langmuir izotermidir. Takip eden eşitlik, bütün bu izotermi temsil edebilir.

$$f(\theta, \chi) \exp(-2\alpha\theta) = kC \quad (18)$$

Burada, $f(\theta, x)$ fiziksel modele ve izotermin türevinin esas varsayımına bağlı olan yapılandırma faktörü, θ yüzey kapsama derecesi, C elektrolitteki inhibitör konsantrasyonu, χ boy oranı, α molekül etkileşim parametresi ve k adsorpsiyon prosesinin denge sabitidir. Bu çalışmada farklı adsorpsiyon izotermi deneme ile elde edilen uygun deneysel veriler ortaya çıkarılmıştır. En uygun veriler Langmuir adsorpsiyon izotermi ile elde edilmiştir. Langmuir varsayımı eşitlik (19)'a göre yüzey kapsama derecesine (θ) ve elktrolitin toplu olarak adsorpsiyonunun konsantrasyonu (C) ile ilişkilidir.

$$\log [\theta / 1-\theta] = \log K + \log C - (Q/2.303 RT) \quad (19)$$

Burada, K sıcaklığa bağlı sabit, C toplu konsantrasyonu, C inhibitörlerin toplu konsantrasyonu ve Q reaksiyonun ısıdır. $\log C$ 'nin değerlerine karşı $\log [\theta/1-\theta]$ 'nin değerleri grafiğe alınarak, Langmuir adsorpsiyon izotermi incelenen bütün sülfanamidler için uyan delil olarak düz çizgi grafiği elde edilmiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 (a) SAM, (b) STI, (c) SMR ve (d) SPY için 30 ve 40 °C’de Langmuir adsorpsiyon izotermeleri.

Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusallık derecesi R^2 değerleri 0,94 ile 0,99 arasında ölçülmüştür (Tablo 3.11). Bu değerler Langmuir adsorpsiyon izoterminin 30 ve 40 °C’de en iyi uygulanabilir göstermektedir. Grafik lineerdir. Fakat $\text{log } C$ ’ye karşı $\text{log } [\theta/(1-\theta)]$ ’nin eğimi ideal Langmuir adsorpsiyon eşitliği için beklendiği dibi bütünlük değerinden sapmayı gösterir.

Bu bütünlükten sapma, belki metal yüzeyindeki adsorblanan türlerin arasındaki etkileşimin temeli olarak açıklanabilir. Bu durum Langmuir izoterm eşitliğinin türevinde doğru kabul

edilmiştir. Adsorplanan moleküller birbiri ile etkileşim yapmazlar. Fakat bu polar atomlar veya metal yüzeyinin katodik ve anodik gruplarında adsorplanan gruplara sahip büyük organik moleküllerin durumu için doğru değildir. Böyle adsorplanan türler karşılıklı itme veya çekme ile etkileşebilirler. Bu durum incelenen inhibitör moleküllerin birim gradientten sapma sonucunda anodik ve katodik gruplarda adsorblanabilmesini de mümkün kılar. Benzer gözlemler Sethi ve arkadaşları [116] ve diğer yazarlar [34, 117, 118] tarafından da rapor edilmiştir. Metal yüzeyinde inhibitörlerin adsorpsiyon yoluyla organik inhibitörlerin inhibisyonu belirlediği kabul edilmiştir. İnhibitörlerin adsorpsiyon süreci doğal ve metalin yüzeyi yüklü organik bileşiklerin kimyasal yapıları ile etkilenmiştir.

Tablo 3.11 Langmuir adsorption isotherlerinin Linear regression parametreleri.

Inhibitor	Sıcaklık (°C)	Langmuir			
		ΔG°_{ads} (kJ/mol)	K	Eğim	R ²
SAM	30	-4,78	0,12	0,24	0,89
	40	-3,89	0,08	0,24	0,90
STI	30	-8,79	0,59	0,23	0,96
	40	-7,86	0,37	0,19	0,96
SMR	30	-7,47	0,35	0,22	0,91
	40	-5,99	0,18	0,22	0,95
SPY	30	-8,11	0,45	0,24	0,94
	40	-6,39	0,21	0,23	0,94

İnhibitör olarak, sülfonamidlerin varlığında yumuşak çeliğin korozyon reaksiyonu üzerine sıcaklığın etkisine bakmak için, Arrhenius denklemi kullanıldı [119]. Yumuşak çeliğin korozyon reaksiyonunu inhibe eden E_a 'nın değerleri hesaplanmış ve Tablo 3.12'de gösterilmiştir. E_a 'nın değerleri 32,30 ile 96,11 kJ/mol aralığındadır. Bu değerler sülfonamidler [120] ile geciktirilen yumuşak çeliğin korozyon reaksiyonun kör belirlemesi için elde edilmiş ve 18,40 kJ/mol değerinden daha yüksektir. Dolayısıyla, fiziksel adsorpsiyonun olgusunu destekler. İnhibitörün ilavesinden sonra E_a 'daki artış fiziksel adsorpsiyonu gösterir. İnhibe olan çözeltilerdeki daha yüksek E_a değerleri korozyon sürecinin E_a 'sını artıran çift seviyesinin kalınlığındaki artış ile korelasyon olabilir. Yumuşak çelik yüzeyinde sülfonamidlerin adsorbsiyonunun ısı değerleri eşitlik (19) kullanılarak hesaplandı. Yumuşak çelik yüzeyindeki

sülfonamidlerin adsorpsiyonunu belirten hesaplanan Q_{ads} Değerleri (Tablo 3.12) negatif ve -22,59 ile -88,98 kJ/mol aralığındadır.

Tablo 3.12 İncelenen farklı sülfonamidlerin farklı derişmeleri için hesaplanan adsorbsiyon ısı ve aktivasyon enerji değerleri.

İnhibitör	Konsantrasyon (M)	Adsorpsiyon Isısı, Q_{ads} (kJ/mol)	Aktivasyon Enerjisi, E_a (kJ/mol)
SAM	Blank	-	18,40
	$2,5 \times 10^{-4}$	-32,32	32,30
	$5,0 \times 10^{-4}$	-45,99	50,61
	$7,5 \times 10^{-4}$	-25,80	82,77
	$1,0 \times 10^{-3}$	-25,29	88,10
	$2,5 \times 10^{-3}$	-22,59	54,66
STI	$2,5 \times 10^{-4}$	-45,39	46,04
	$5,0 \times 10^{-4}$	-45,39	64,21
	$7,5 \times 10^{-4}$	-70,52	89,20
	$1,0 \times 10^{-3}$	-69,00	96,11
	$2,5 \times 10^{-3}$	-63,56	68,20
	$5,0 \times 10^{-3}$	-88,98	51,00
SMR	$2,5 \times 10^{-4}$	-41,77	42,40
	$5,0 \times 10^{-4}$	-50,84	62,30
	$7,5 \times 10^{-4}$	-78,08	72,41
	$1,0 \times 10^{-3}$	-49,03	85,20
	$2,5 \times 10^{-3}$	-45,40	94,40
	$5,0 \times 10^{-3}$	-49,03	72,81
SPY	$2,5 \times 10^{-4}$	-67,19	58,40
	$5,0 \times 10^{-4}$	-56,29	72,10
	$7,5 \times 10^{-4}$	-58,11	80,41
	$1,0 \times 10^{-3}$	-74,45	60,60
	$2,5 \times 10^{-3}$	-79,89	94,20
	$5,0 \times 10^{-3}$	-58,11	52,91

Yumuşak çelik yüzeyindeki sülfonamidlerin adsorpsiyonlarının serbest enerji (ΔG_{ads}) değerleri Şekil 3.9'daki izotermelerin grafiğinden hesaplandı ve Tablo 3.11'de gösterilmiştir. Bu değerler negatiftir ve -3,89 ile -8,79 kJ/mol aralığındadır. Anında ve fiziksel adsorpsiyon mekanizması yoluyla ortaya çıkan sülfonamidlerin adsorpsiyonuyla elde edilen değerlerini gösterir. Genel olarak, ΔG_{ads} değerleri $\Delta G_{ads} \leq -20$ kJ/mol (bu çalışmada elde edilen) yüklü

metal ve anlamlı kimyasal adsorpsiyon – 40 kJ/mol'den daha negatif değerlerde [120–124] iken anlamlı fiziksel adsorpsiyona sahip yüklü moleküller arasındaki elektrostatik etkileşim ile tutarlıdır. Ayrıca bu çalışma da sıcaklıktaki artış ile inhibisyon verimliliği (% IE) azaldığı gözlenmiştir (Tablo 3.12 ve Şekil 3.9). O noktalar fiziksel adsorpsiyon mekanizmasının doğrusudur. E_{HOMO} 'nun negatif değeri, bu çalışmada yumuşak çelik yüzeyindeki bileşiklerin adsorpsiyonu kimyasal adsorpsiyon ile değil fakat fiziksel adsorpsiyon mekanizması [23] ile sonuçlandırılarak elde edildi. Adsorpsiyonun serbest enerji değerleri (aktivasyon enerjisi), adsorpsiyon ısı ve % IE ve hesaplanan kuantum kimyasal parametreler arasındaki ilişki güçlü bir şekilde önerilmiştir. Bileşikler fiziksel adsorpsiyon mekanizması ile yumuşak çelik yüzeyinde adsorplanmıştır. Bir başka önemli nokta olan inhibisyon verimliliği (% IE) HF/6-31(d,p) metodu kullanılarak enerji farkı (ΔE) ile korelasyonu ($R^2 = 0,832$) ve diğer bir önemli nokta sınır orbitallerinin elektron yoğunluğudur. Bu sülfonamidlerin yumuşak çelik yüzeyindeki fiziksel adsorpsiyon ve π -istifi ile adsorpsiyonu doğru bir şekilde önerilmiştir. Yapının bu tipinde kimyasal bağ aktif merkezlerini oluşturmak zordur. Bu durum bizim iddamızı (etkileşen gruplar arasındaki fiziksel adsorpsiyon mekanizması) destekler. Metal yüzeyinde adsorbe olarak, onlar korozyon sürecinde ve inhibisyon verimliliği (inhibitör adsorbe miktarı ile direk olarak orantılı) sürecinde anodik ve/veya katodik reaksiyonları kontrol ederler. Adsorpsiyon süreci sırasında, fonksiyonel grup ve inhibitör molekül yapısı önemli role sahiptir ve metal yüzeyinde nötral organik bileşiklerin adsorpsiyonu sırasında yer alan elektron transferi vardır. Nötral türlere ilave olarak, protonlanmış inhibitör molekülleri onların katyonik formlarına doğru negatif olarak yüklü metal yüzeylere elektrostatik olarak adsorbe olabilir.

4. Sonuçlar

İncelenen sülfonamidler asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyonu için etkili ve zararsız inhibitörler olarak bulundu. İncelenen bileşiklerin % IE'lerinin karşılaştırması sonucunda, incelenen bileşiklerin inhibe etkilerinin çalışılmasında kullanılan bütün metotlar için E_{HOMO} , E_{LUMO} , hardness, polarizability, softness, electrophilicity indeks, dipol moment ve yükler ile yakından ilişkili olduğu belirtildi. Bizim analizlerimizde bir kuantum kimyasal parametre elde edilmiştir. Bu parametrenin, bileşiklerin bu tiplerinin inhibite yeteneğinin korelasyonunda yeterli olmadığı, fakat birkaç veya iki veya daha çok parametrenin bir kompozite indeksi dikkate alınmasının gerekli olduğudur. Bu çalışmada asidik ortamda elde edilen sonuçlar katyonik türlerinde göz önüne alınmasını belirtmektedir. Çünkü katyonik türler, gerçek deneysel durumu daha iyi temsil ediyor görünmektedirler. Bu çalışmadan biz doğrusal olmayan QSAR'dan çok ilişki çıkardık. Bu ilişkiler, inhibisyon verimliliğinin çok negatif E_{HOMO} , sıfırdan daha fazla (az negatif) E_{LUMO} , daha yüksek polarizebilty (α) ve düşük dipol moment (μ) ile artmasıdır. QSAR yaklaşımı teorik yaklaşımlarda kullanılarak inhibitör verimliliğini tahmin etmek için yeterince faydalıdır. Fakat, QSAR kuantum kimyasal parametrelerin optimal grubunu bulmak (yapı ve bir inhibitör olarak molekülün uygunluğu tahmin edilebilir) için kullanılabilir. E_{HOMO} 'nun negatif işaretili değerleri ve diğer termodinamik parametreler elde edilerek, fiziksel adsorpsiyon ile adsorpsiyon mekanizması belirtilmiştir. Deneysel veriler Langmuir adsorpsiyon isotherm modeline uymaktadır. İncelenen bileşiklerin hesaplanan % IE'leri bileşiklerin deneysel korozyon inhibisyon verimliliğine yakın bulunmuştur ($R^2 = 0,945$).

Bu projede amaçlanan çalışmalar teorik olarak tam olarak hedeflere uygun şekilde gerçekleşmiş ve bu konuda yeni çalışmalar yaparak devam edilmektedir [125-132]. Fakat projenin amaçlarından biri olan korozyonun deneysel kısmı Erciyes niversitesi'nde yapılmak istenmesine rağmen, bu gerçekleştirilememiştir. Bunun temel sebeplerinden biri, bu alanda alıştırabileceğim lisansüstü öğrencinin ilgili bölüm tarafından farklı fakülte ve bölümde görev yaptığımız ve bilemediğimiz bazı sebeplerden dolayı bize verilmemesinden kaynaklanmaktadır. Bu eksikliğimizi gidermek için, proje ortağı olduğum ve halen Niğde niversitesi'nde alışan Prof.Dr.Fatma Kandemirli ile ortak ğrenci çalıştırmayı planlamaktayız.

Ŗu an için Erciyes niversitesi'nde gerekleŖtirmediėimiz deneysel kısımları Güney Afrika, Mısır, Suudi Arabistan, Pakistan, Endonezya, Ukrayna'daki eŖitli niversiteler ile iŖbirli yaparak gerekleŖtirmekteyiz.

5. Kaynaklar

- [1] Bentiss, F.; Lebrini, M.; Lagrenée, M. *Corros Sci* 2005, 47, 2915.
- [2] Bouklah, M.; Aouniti, A.; Hammouti, B.; Benkaddour, M.; Lagrenée, M.; Bentiss, F. *Prog Org Coat* 2004, 51, 118.
- [3] Wang, H.; Liu, R.; Xin, J. *Corros Sci* 2004, 46, 2455.
- [4] Chetouani, A.; Hammouti, B.; Aouniti, A.; Benchat, N.; Benhadda, T. *Prog Org Coat* 2002, 45, 373.
- [5] Morad, M. S. *Mater Chem Phys* 1999, 60, 188.
- [6] Rengamani, S.; Muralidharan, S.; Anbu Kulamdainathan, M.; Venkatakrishna Iyer, S. *J Appl Electrochem* 1994, 24, 355.
- [7] Quraishi, M. A.; Jamal, D. *J Appl Electrochem* 2002, 32, 425.
- [8] Karakus, M.; Sahin, M.; Bilgic, S. *Mater Chem Phys* 2005, 92, 565.
- [9] Afidah, A.; Rahim, E.; Rocca, J.; Steinmetz, M. J.; Kassim, R. A.; Sani Ibrahim, M. *Corros Sci* 2007, 49, 402.
- [10] Wang, H. L.; Fan, H. B.; Zheng, J. S. *Mater Chem Phys* 2002, 77, 655.
- [11] Ebenso, E. E. *Bull Electrochem* 2003, 19, 209.
- [12] Bereket, G.; Ogretir, C.; Yurt, A. *J Mol Struct (THEOCHEM)* 2001, 571, 139.
- [13] Khalil, N. *Electrochim Acta* 2003, 48, 2635.
- [14] Costa, J. M.; Llush, J. M. *Corros Sci* 1984, 24, 924.
- [15] Granese, S. L. *Corrosion* 1988, 44, 322.
- [16] Li, W.; He, Q.; Pei, C.; Hou, B. *Electrochim Acta* 2007, 52, 6386.
- [17] Wang, D.; Li, S.; Ying, Y.; Wang, M.; Xiao, H.; Chen, Z. *Corros Sci* 1999, 41, 1911.
- [18] Abd El-Rehim, S. S.; Ibrahim, M. A. M.; Khaled, K. F. *J Appl Electrochem* 1999, 29, 593.
- [19] Emregül, K. C.; Kurtaran, R.; Atakol, O. *Corros Sci* 2003, 45, 2803.
- [20] El Ashry, E. H.; El Nemr, A.; Esawy, S. A.; Ragab, S. *Electrochim Acta* 2006, 51, 3957.
- [21] Vosta, J.; Eliasek, J. *Corros Sci* 1971, 11, 223.
- [22] Zhao, P.; Liang, Q.; Li, Y. *Appl Surf Sci* 2005, 252, 1596.
- [23] Yurt, A.; Ulutas, S.; Dal, H. *Appl Surf Sci* 2006, 253, 919.
- [24] Xiao-Ci, Y.; Hong, Z.; Ming-Dao, L.; Hong-Xuang, R.; Lu-An, Y. *Corros Sci* 2000, 42, 645.

- [25] Bereket, G.; Hür, E.; Öğretir, C. J Mol Struct (THEOCHEM) 2002, 578, 79.
- [26] Öğretir, C.; Bereket, G. J Mol Struct (THEOCHEM) 1999, 488, 223.
- [27] Bentiss, F.; Lebrini, M.; Lagrenée, M. Corros Sci 2005, 47, 2915.
- [28] Issa, R. M.; Awad, M. K.; Atlam, F. M. Appl Surf Sci 2008, 255, 2433.
- [29] Mandell, G.; Sande, M. In Las Bases Farmacologicas de la Terapeutica, 6th ed.; Goodman, A., Gilman, L., Eds.; Me'dica Panamericana: Buenos Aires, 1981, 49.
- [30] Fang, J.; Li, J. J Mol Struct (THEOCHEM) 2002, 593, 179.
- [31] Kandemirli, F.; Sagdinc, S. Corros Sci 2007, 49, 2118.
- [32] Yurt, A.; Bereket, G.; Ogretir, C. J Mol Struct (THEOCHEM) 2005, 725, 215.
- [33] Ma, H.; Chen, S.; Liu, Z.; Sun, Y. J Mol Struct (THEOCHEM) 2006, 774, 19.
- [34] Arslan, T.; Kandemirli, F.; Ebenso, E. E.; Love, I.; Alemu, H. Corros Sci 2009, 51, 35.
- [35] Abdallah, M. Corros Sci 2002, 44, 717.
- [36] El-Naggar, M. M. Corros Sci 2007, 49, 2226.
- [37] Ebenso, E. E.; Eddy, N. O.; Odiongeyi, A. O. Portugaliae Electrochim Acta 2009, 27, 13.
- [38] Odoemelam, S. A.; Ogoko, E. C.; Ita, B. N.; Eddy, N. O. Portugaliae Electrochim Acta 2009, 27, 57.
- [39] Eddy, N. O.; Odoemelam, S. A.; Ekwumengbo, P. Sci Res Essay 2009, 4, 33.
- [40] Eddy, N. O.; Ibok, U. J.; Ebenso, E. E.; El Nemr, A.; El Ashry, E. H. J Mol Model 2009, 15, 1085.
- [41] Ebenso, E. E.; Arslan, T.; Kandemirli, F.; Caner, N.; Love, I. Int J Kuantum Chem DOI 10.1002/qua.22249 (2009).
- [42] Sing, W. T.; Lee, C. L.; Yeo, S. L.; Lim, S. P.; Sim, M. M. Bioorg Med Chem Lett 2001, 11, 91.
- [43] El-Dissouky, A.; El-Bindary, A. A.; El-Soubati, A. Z.; Hilali, A. S. Spectrochim Acta A 2001, 57, 1163.
- [44] Monika, W. A.; Siddique, A. D. Portugaliae Electrochim Acta 2005, 23, 445.
- [45] Loubatiers, A. Ann N Y Acad Sci 1957, 71, 4.
- [46] Franke, H.; Funchs, J. Deut Med Wochensh 1955, 80, 1449.
- [47] Mackenzie, C. G.; Mackenzie, J. B. Endocrinology 1943, 32, 185.
- [48] Petrov, V. M.; Petrova, V. N.; Girichev, G. V.; Oberhammer, H.; Giricheva, N. I.; Ivanov, S. N. J Org Chem 2006, 71, 2952.

- [49] Petrov, V. M.; Petrova, V. N.; Girichev, G. V.; Oberhammer, H.; Giricheva, N. I.; Bardina, A. V.; Ivanov, S. N. *J Phys Chem A* 2008, 112, 2969.
- [50] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision B. 05*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- [51] Hill, M. G.; Mann, K. R.; Miller, L. L.; Penneau, J.F. *J Am Chem Soc* 1992, 114, 2728.
- [52] Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M. J. *Chem Phys* 1984, 81, 6026.
- [53] Becke, A. D. *J Chem Phys* 1993, 98, 5648.
- [54] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys Rev* 1988, B41, 785.
- [55] Perdew, J. P. *Phys Rev B* 1986, 33, 8822.
- [56] Bentiss, F.; Bouanis, M.; Mernari, B.; Traisnel, M.; Vezin, H.; Lagrenée, M. *Appl Surf Sci* 2007, 253, 3696.
- [57] Cai, X.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Jiang, J. *J Mol Struct (THEOCHEM)* 2006, 801, 71.
- [58] Larabi, L.; Benali, O.; Mekelleche, S. M.; Harek, Y. *Appl Surf Sci* 2006, 253, 1371.
- [59] Rodriguez-Valdez, L.; Martinez-Villafane, A.; Glossman-Mitnik, D. *J Mol Struct (THEOCHEM)* 2005, 716, 61.
- [60] Rodriguez-Valdez, L.; Martinez-Villafane, A.; Glossman-Mitnik, D. *J Mol Struct (THEOCHEM)* 2005, 713, 65.
- [61] Rodriguez-Valdez, L.; Martinez-Villafane, A.; Glossman-Mitnik, D. *J Mol Struct (THEOCHEM)* 2004, 681, 83.

- [62] Rodri'guez-Valdez, L.; Villamisar, W.; Casales, M.; Gonzalez-Rodriguez, J. G.; Marti'nez-Villafan~ e, A.; Marti'nez, L.; Glossman-Mitnik, D. *Corros Sci* 2006, 48, 4053.
- [63] Lashkari, M.; Arshadi, M. R. *Chem Phys* 2004, 299, 131.
- [64] Sein, L. T., Jr.; Wei, Y.; Jansen, S. A. *Comput Theor Polym Sci* 2001, 11, 83.
- [65] Sein, L. T.; Wei, Y.; Jansen, S. A. *Synth Met* 2004, 143, 1.
- [66] Blajiev, O.; Hubin, A. *Electrochim Acta* 2004, 49, 2761.
- [67] Lebrini, M.; Lagrennee, M.; Vezin, H.; Traisnel, M.; Bentiss, F. *Corros Sci* 2007, 49, 2254.
- [68] Gao, G.; Liang, C. *Electrochim Acta* 2007, 52, 4554.
- [69] Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: Oxford, UK, 1989.
- [70] Chermette, H. *J Comput Chem* 1997, 20, 129.
- [71] Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. *Chem Rev* 2003, 103, 1793.
- [72] Ayers, P. W.; Anderson, J. S. M.; Bartolloti, L. J. *Int J Kuantum Chem* 2005, 101, 520.
- [73] Sen, K. D. *Electronegativity: Structure and Bonding*, Vol. 66; Springer-Verlag: Berlin, 1987.
- [74] Sen, K. D. *Chemical Hardness: Structure and Bonding*, Vol. 80; Springer-Verlag: Berlin, 1993.
- [75] Ayers, P. W. *Faraday Discuss* 2007, 135, 161.
- [76] Ayers, P. W.; Levy, M. *Theor Chem Acc* 2000, 103, 353.
- [77] Ayers, P. W.; Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J Chem Phys* 2006, 124, 194107.
- [78] Chandra, A. K.; Nguyen, M. T. In *Chemical Reactivity Theory: A Density Functional View*; Chattaraj, P. K., Ed.; Taylor and Francis: New York, 2008; p 163.
- [79] Parr, R. G.; Yang, W. *J Am Chem Soc* 1984, 106, 4049.
- [80] Yang, W.; Parr, R. G. *Proc Natl Acad Sci USA* 1985, 82, 6723.
- [81] Parr, R. G.; Donnelly, R. A.; Levy, M.; Palke, W. E. *J Chem Phys* 1978, 68, 3801.
- [82] Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J Am Chem Soc* 1983, 105, 7512.
- [83] Pearson, R. G. *J Am Chem Soc* 1988, 110, 2092.
- [84] Geerlings, P.; De Proft, F. *Int J Kuantum Chem* 2000, 80, 227.
- [85] Pearson, R. G. *Proc Natl Acad Sci USA* 1986, 83, 8440.

- [86] Pearson, R. G. *Hard and Soft Acids and Bases*; Dowden, Hutchinson and Ross: Stroudsburg, PA, 1973.
- [87] Pearson, R. G. *J Chem Educ* 1987, 64, 561.
- [88] Pearson, R. G. *J Org Chem* 1989, 54, 1423.
- [89] Kandemirli, F.; Hoscan, M.; Dimoglo, A.; Esen, S. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem* 2008, 183, 1954.
- [90] Chattaraj, P. K.; Sengupta, S. *J Phys Chem* 1996, 100, 16126.
- [91] Janak, J. F. *Phys Rev B* 1978, 18, 7165.
- [92] van Szentpaly, L. *J Mol Struct (THEOCHEM)* 1991, 233, 71.
- [93] van Szentpaly, L. *Chem Phys Lett* 1995, 245, 209.
- [94] van Szentpaly, L. *J Phys Chem A* 1998, 102, 10912.
- [95] Wu, J.; Li, Z. *Ann Rev Phys Chem* 2007, 58, 85.
- [96] Sastri, V. S.; Perumareddi, J. R. *Corrosion (NACE)* 1997, 53, 617.
- [97] Lukovits, I.; Ka'ima'n, E.; Zucchi, F. *Corrosion (NACE)* 2001, 57, 3.
- [98] Hohm, U. *J Phys Chem A* 2000, 104, 8418.
- [99] Noorizadeh, S.; Maihami, H. *J Mol Struct (THEOCHEM)* 2006, 763, 133.
- [100] Emregu" l, K.; Duzgun, E.; Atakol, O. *Corros Sci* 2006, 48, 3242.
- [101] Parr, R. G.; Sventpaly, L.; Liu, S. *J Am Chem Soc* 1999, 121, 1922.
- [102] Gomez, B.; Likhanova, N. V.; Dominguez-Aguilar, M. A.; Olivares, O.; Hallen, J. M.; Martinez-Magadan, M. R. *J Phys Chem A* 2005, 109, 8950.
- [103] Chattaraj, P. K.; Sarkar, U.; Roy, D. R. *Chem Rev* 2006, 106, 2065.
- [104] Liu, S. B. In *Chemical Reactivity Theory: A Density Functional View*; Chattaraj, P. K., Ed.; Taylor and Francis: Boca Raton, 2009; p 179.
- [105] Yang, W. T.; Mortier, W. J. *J Am Chem Soc* 1986, 108, 5708.
- [106] Ayers, P. W. *J Chem Phys* 2005, 122, 141102.
- [107] Chattaraj, P. K.; Ayers, P. W. *J Chem Phys* 2005, 123, 086101.
- [108] Gomez, B.; Likhanova, N. V.; Dominguez-Aguilar, M. A.; Martinez-Palou, R.; Vela, A.; Gasquez, J. L. *J Phys Chem B* 2006, 110, 8928.
- [109] Gasquez, J. L.; Cedillo, A.; Vela, A. *J Phys Chem A* 2007, 111, 1966.
- [110] Fuentealba, P.; Parr, R. G. *J Chem Phys* 1991, 94, 5559.
- [111] Li, S. L.; Wang, Y. G.; Chen, S. H.; Yu, R.; Lei, S. B.; Ma, H. Y.; Liu, D. X. *Corros Sci* 1999, 41, 1769.
- [112] Cruz, J.; Garcia-Ochoa, E.; Castro, M. *J Electrochem Soc* 2003, 150, B26.

- [113] Khaled, K. F.; Babic-Samradzija, K.; Hackerman, N. *Electrochim Acta* 2005, 50, 2515.
- [114] Khaled, K. F. *Appl Surf Sci* 2006, 252, 4120.
- [115] Herrag, L.; Hammouti, B.; Aouniti, A.; El Kadiri, S.; Touzani, R. *Acta Chim Slov* 2007, 54, 419.
- [116] Sethi, T.; Chaturvedi, A.; Upadhyay, R. K.; Mathur, S. P. *J Chil Chem Soc* 2007, 52, 1206.
- [117] Migahed, M. A.; Mohammed, H. M.; Al-Sabagh, A. M. *Mater Chem Phys* 2003, 80, 169.
- [118] Azim, A.; Shalaby, L. A.; Abbas, H. *Corros Sci* 1974, 14, 21.
- [119] Yurt, A.; Bereket, G.; Rivrak, A.; Balaban, A.; Erk, B. *J Appl Electrochem* 2005, 35, 1025.
- [120] Ebenso, E. E. *Mater Chem Phys* 2003, 79, 58.
- [121] Solmaz, R.; Kardas, G.; Culha, M.; Yazici, B.; Erbil, M. *Electrochim Acta* 2008, 53, 5941.
- [122] Ebenso, E. E. *Bull Electrochem* 2004, 20, 551.
- [123] Bhajiwala, H. M.; Vashi, R. T. *Bull Electrochem* 2001, 17, 441.
- [124] Bilgic, S.; Sahin, M. *Mater Chem Phys* 2001, 70, 290.
- [125] Ebenso, E.E.; Arslan, T.; Kandemirli, F.; Love, I.; Öğretir, C.; Saracoğlu, M.; Umoren, S.A. *Int. J. Quantum Chem.*, DOI: 10.1002/qua.22430, 110, 14, 2614-2636, 2010.
- [126] Saracoglu, M.; Kandemirli, F.; Kovalishyn, V.; Arslan, T.; Ebenso, E.E. *J. Biomed. and Biotech.*, Volume 2010, Article ID 693031, doi:10.1155/2010/693031, 12 pages, 2010.
- [127] Amin, M.A.; Ahmed, M.A.; Arida, H.A.; Arslan, T.; Saracoglu, M., Kandemirli, F. *Corr. Sci.*, 53, 540-548, 2011.
- [128] Zor, S.; Saracoglu, M.; Kandemirli F.; Arslan, T. *Corr. Sci.*, 2010 (incelemede).
- [129] Kandemirli, F.; Ebenso, E.; Arslan, T., Saracoğlu, M.; Bulut, G.; Kayan, A. *ITB J Science*, 2010 (incelemede).
- [130] Amin, M.A.; Ahmed, M.A.; Arida, H.A.; Kandemirli, F.; Saracoglu, M.; Arslan, T. *Corr. Sci.*, 2010 (incelemede).
- [131] Saracoglu, M.; Kandemirli, G.S.; Başaran A.; Kandemirli, F. *Curr. HIV Res.*, 2010 (incelemede).

- [132] Kandemirli, F.; Choudhary, M.I.; Arslan, T.; Saracoglu, M.; Erbay, A.; Köksoy, B. Polyhedron, 2011 (incelemede).

6.Ekler:

1. Proje kapsamında Int. J. Quantum Chem. Dergisinde yayınlanmış olan Makale.