

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK KULLANILAN BAZI N-SÜBSTİTÜE
AMİNO ASİTLERİN KUANTUM MEKANİKSEL OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emre ÖZDEMİR

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

OCAK 2019

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK KULLANILAN BAZI N-SÜBSTİTÜE
AMİNO ASİTLERİN KUANTUM MEKANİKSEL OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Emre ÖZDEMİR
(151080303)**

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. E. Gökhan GECE

OCAK 2019

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 151080303 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Emre ÖZDEMİR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK KULLANILAN BAZI N-SÜBSTİTÜE AMİNO ASİTLERİN KUANTUM MEKANİKSEL OLARAK İNCELENMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. E. Gökhan GECE**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Deniz UZUNSOY**
Bursa Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Belgin İZGİ
Uludağ Üniversitesi

Savunma Tarihi : 31 Ocak 2019

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi /...../.....

İNTİHAL BEYANI

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

Öğrencinin Adı Soyadı: Emre ÖZDEMİR

İmzası:

X X X X X

ÖNSÖZ

Tüm hayatım boyunca yanımda olup hedeflerime ulaşmamda beni cesaretlendiren sevgili aileme, lisansüstü eğitimimin ilk gününden itibaren desteğini eksik etmeyip bu çalışmada emeği olan değerli danışman hocam Doç. Dr. E. Gökhan Gece'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2019

Emre Özdemir

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
SEMBOLLER	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	13
1.1 Korozyon Tanımı, Mekanizması, Türleri ve Amacı	14
1.1.1 Korozyon mekanizması	15
1.1.2 Korozyon türleri	16
1.1.2.1 Üniform korozyon	17
1.1.2.2 Taneler arası korozyon	17
1.1.2.3 Galvanik korozyon	17
1.1.2.4 Çatlak korozyonu	18
1.1.2.5 Çukurcuk korozyonu	18
1.1.3 Korozyon ölçme teknikleri	18
1.1.4 Korozyon önleme yöntemleri	19
1.1.4.1 Korozyondan koruyucu kaplamalar	19
1.1.4.2 Katodik koruma	20
1.1.4.3 Anodik koruma	21
1.1.4.4 Korozyon inhibitörleri	21
1.2 Teorik Yöntemler	23
1.2.1 Ab-initio kuantum mekaniksel yöntem	23
1.2.1.1 Schrödinger denklemi	24
1.2.1.2 Born-Oppenheimer yaklaşımı	25
1.2.1.3 Hartree-Fock yaklaşımı	25
1.2.1.4 Baz setler	26
1.2.1.5 Minimal baz setler	26
1.2.1.6 Bölünmüş (split) değerlikli baz seti	26
1.2.1.7 Pople baz seti	26
1.2.1.8 Korelasyon tutarlı baz setleri	27
1.2.1.9 Polarizasyon-tutarlı baz setleri	27
1.2.1.10 Karlsruhe taban setleri	27
1.2.1.11 Tamamen optimize edilmiş baz setleri	27
1.2.1.12 Düz-dalga baz setleri	27
1.2.1.13 Yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory-DFT) ...	28
1.2.1.14 Kohn-Sham (K-S) denklemleri	28
1.2.1.15 B3LYP hibrit yoğunluk fonksiyoneli	29
1.2.2 Møller-Plesset modelleri	30
1.3 Korozyon Çalışmalarında İncelenen Teorik Parametreler	30

2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3. TEORİK SONUÇLAR	36
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	48
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ.....	55



KISALTMALAR

DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi
GTO	: Gaussian tipi orbital
HF	: Hartree-Fock yöntemi
IE	: İnhibisyon etkinliği
ISO	: International Organization standardizasyonu
K-S	: Kohn-Sham denklemleri
MBT	: Merkaptobenzotriazol
MP2	: İkinci sıra elektron korelasyon etkisi
MP3	: Üçüncü sıra elektron korelasyon etkisi
MP4	: Dördüncü sıra elektron korelasyon etkisi
NHM	: N-hidroksimetil
SCF	: Tutarlı alan
RS-PT	: Rayleigh-Schrödinger pertürbasyon teorisi
STO	: Slater tipi orbital

SEMBOLLER

A	: Elektron ilgisi
B3LYP	: 3 parametrelili Becke, Lee, Yang, Par Fonksiyoneli
c	: Sabit
(d,p)	: Baz seti seviyesi
E	: Temel hal elektron enerjisi
E_{B3LYP}	: B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi
E_{HOMO}	: En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi
E_J	: Coulomb enerjisi
E_{LUMO}	: En düşük boş moleküler orbital enerjisi
E_T	: Kinetik Enerji
E_V	: Elektron çekirdek etkileşim enerjisi
E_{XC}	: Yerdeğiştirme/korelasyon enerjisi
I	: İyonlaşma potansiyeli
pH	: Hidrojen gücü niceliği
r	: Mesafe
6-311G	: Baz seti seviyesi
ΔE	: Enerji boşluğu
%IE	: Deneysel yüzde inhibisyon etkinlikleri
Ĥ	: Hamiltonyen operatörü
η	: Mutlak sertlik
μ	: Dipol momenti
∇²	: Laplasyen (Diferansiyel Operatör)
σ	: Küresel kimyasal yumuşaklık
ω	: Elektrofillik indisi
χ	: Elektronegativite
Ψ	: Dalga işlevi
++	: Baz seti seviyesi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : İncelenen NHM-amino asitlerinin nötr halleri için hesaplanan kuantum kimyasal parametreler	43
Çizelge 3.2 : İncelenen NHM-amino asitlerin zwitterion hali için hesaplanan kuantum kimyasal parametreler	46
Çizelge 3.3 : İncelenen NHM-amino asitlerinin enerji parametreleri ile inaktivasyon hız sabitlerinin karşılaştırılması	47



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Yumuşak çelikteki kusurun üzerindeki korozyonun şematik gösterimi ..	15
Şekil 1.2 : Korozyon mekanizmasında reaksiyonların şekilsel gösterimi	16
Şekil 1.3 : Başlıca korozyon türlerinin şekilsel gösterimi [16]	17
Şekil 1.4 : Korozyon ölçümünde kullanılan elektrokimyasal teknikler	19
Şekil 1.5 : Dış akım kaynaklı katodik koruma yöntemi	20
Şekil 2.1 : NHM-glisin molekül yapısının yer aldığı GaussView 5.0.9 programı arayüzünden görüntü	34
Şekil 2.2 : NHM-fenilalanin molekül yapısının yer aldığı GaussView 5.0.9 programı arayüzünden görüntü	34
Şekil 2.3 : NHM-serin molekül yapısının yer aldığı GaussView 5.0.9 programı arayüzünden görüntü	35
Şekil 2.4 : NHM-glutamik asit molekül yapısının yer aldığı GaussView 5.0.9 programı arayüzünden görüntü	35
Şekil 3.1 : Yirmi fizyolojik amino asitin yapıları ve kimyasal sınıflandırması	36
Şekil 3.2 : NHM-glisin amino asitinin nötr haline ait optimize edilmiş yapısı	37
Şekil 3.3 : NHM-fenilalanin amino asitinin nötr haline ait optimize edilmiş yapısı ..	37
Şekil 3.4 : NHM-serin amino asitinin nötr haline ait optimize edilmiş yapısı	37
Şekil 3.5 : NHM-glutamik asit amino asitinin nötr haline ait optimize edilmiş yapısı..	38
Şekil 3.6 : NHM-glisin amino asitinin HOMO kontur grafiği	38
Şekil 3.7 : NHM-glisin amino asitinin LUMO kontur grafiği	39
Şekil 3.8 : NHM-fenilalanin amino asitinin HOMO kontur grafiği	39
Şekil 3.9 : NHM-fenilalanin amino asitinin LUMO kontur grafiği	40
Şekil 3.10 : NHM-serin amino asitinin HOMO kontur grafiği	40
Şekil 3.11 : NHM-serin amino asitinin LUMO kontur grafiği	41
Şekil 3.12 : NHM-glutamik asit amino asitinin HOMO kontur grafiği	41
Şekil 3.13 : NHM-glutamik asit amino asitinin LUMO kontur grafiği	42
Şekil 3.14 : NHM-glisin amino asitinin zwitterion haline ait optimize edilmiş yapısı	44
Şekil 3.15 : NHM-fenilalanin amino asitinin zwitterion haline ait optimize edilmiş yapısı	44
Şekil 3.16 : NHM-fenilalanin amino asitinin zwitterion haline ait optimize edilmiş yapısı	45
Şekil 3.17 : NHM-glutamik asit amino asitinin zwitterion haline ait optimize edilmiş yapısı	45

KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK KULLANILAN BAZI N-SÜBSTİTÜE AMİNO ASİTLERİN KUANTUM MEKANİKSEL OLARAK İNCELENMESİ

ÖZET

Korozyon inhibitörleri çalışma alanında, toksiklik, biyoparçalanabilirlik ve biyoakümülyasyon kriterleri gibi korozyon inhibitörlerinin kullanımı ve deşarjı konularında katı kurallar ve düzenlemeler koyan farklı ülkelerdeki çevre kuruluşları nedeniyle, çevresel uyumluluk açısından çarpıcı değişiklikler yaşanmaktadır. Böylelikle, çevre dostu veya yeşil korozyon inhibitörleri olarak adlandırılan, minimum veya sıfır negatif etkiye sahip olan yeni korozyon inhibitörlerinin geliştirilmesi, daha önemli ve arzu edilir hale gelmiştir. Proteinlerin yapı taşları olan amino asitlerin sadece gıda ve biyoloji alanlarında değil metal endüstrisinde de kullanım alanları vardır. Zira amino asitler adsorpsiyon yoluyla metal yüzeyinde mikro boyutlardaki kalınlıklarda film şeridi oluşturup tutunarak metal yüzeyi ile su ve hava arasında bariyer görevi yapar. Adsorpsiyon, basitçe bir katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimi şeklinde ifade edilir. Konsantrasyon değişiminin pozitif olması ilgili metalin korozyona karşı olan direncini artırır ve korozyonun etkisini minimuma indirir. Amino asitlerin korozyon inhibitörleri olarak kullanımında en büyük avantaj, geleneksel asidik ve bazik korozyon inhibitörleri ile karşılaştırıldığında, çevre dostu olmaları ve toksik özellikler taşımamalarıdır. Bilimsel çalışmalar ve endüstriyel amaçlar doğrultusunda, metallerin korozyonunu önlemede amino asitler, literatürde önemli yer kaplamaktadır. Telegdi ve Beczner, N-hidroksimetil (NHM) glisin, fenilalanin, serin ve glutamik asit gibi çevre dostu yeni bileşikler sentezlemişlerdir. Bu tez çalışmasında önceden deneysel olarak incelenmiş olan ve iyi korozyon inhibisyon özelliği sergileyen bu NHM-amino asitlerinin korozyon inhibisyon etkinliklerini aydınlatmak amacıyla kuantum mekaniksel hesaplamalar kullanılmıştır. Bu amaçla bu çalışmada, söz konusu amino asit türevlerinin nötr haldeki özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için, elektronik yapıları ile ilgili, kimyasal etkileşimlerin analizinde sıklıkla kullanılan molekül orbital analiz yöntemine başvurulmuştur. Kimyasal reaktivite en yüksek dolu molekül orbitali (HOMO) ve en düşük boş molekül orbital (LUMO) incelenerek anlaşılmıştır. Yöntem olarak yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak, B3LYP/6-311G++(d,p) baz seti seviyesinde, söz konusu bileşiklerin molekül yapıları ve inhibisyon etkinlikleri arasındaki ilişki incelenmiştir. En yüksek dolu molekül orbital enerjisi (E_{HOMO}), en düşük boş molekül orbital enerjisi (E_{LUMO}), enerji boşluğu (ΔE), dipol moment (μ), elektronegativite (χ) ve sertlik (η) gibi çeşitli kuantum kimyasal parametreler ele alınmıştır. Elde edilen teorik veriler ile deneysel inhibisyon etkinliklerinin açıklanabildiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Amino asitler, korozyon, kuantum mekaniksel hesaplama, yoğunluk fonksiyonel teorisi, inhibisyon etkinliği

QUANTUM MECHANICAL INVESTIGATION OF SOME N-SUBSTITUED AMINO ACIDS USED AS CORROSION INHIBITORS

SUMMARY

The field of corrosion inhibitors is undergoing dramatic changes from the viewpoint of environmental compatibility, due to the environmental agencies in different countries which have imposed the strict rules and regulations for the use and discharge of corrosion inhibitors, like toxicity, biodegradability and bioaccumulation criterions. Thus, the development of novel corrosion inhibitors with a minimal or zero negative effects has been considered to be more important and desirable, so called eco-friendly or green corrosion inhibitors. The amino acids which are being used usually in food and biology fields has also an area of usage in metal industry. Since amino acids act as a barrier between the metal surface and water and air through adsorption which film strips of micro-sized thicknesses are formed on the metal surface. Adsorption is simply expressed as a solid-liquid or concentration change at the solid-gas interface. Positive change in concentration increases the resistance of metal to corrosion and reduces it to a minimum. The most advantageous of using amino acids as corrosion inhibitors is that they are environmentally friendly and do not possess toxic properties when compared to the traditional acidic and basic corrosion inhibitors. Amino acids take an important place for corrosion protection of metals with scientific studies and industrial purposes. Telegdi and Beczner have synthesized novel compounds such as N-hydroxymethyl (NHM) glycine, phenylalanine, serine and glutamic acid. In this thesis study, quantum mechanical calculations are used to enlighten the corrosion inhibition efficiency of these NHM-amino acids which have been investigated experimentally and exhibit good corrosion inhibition properties. Herein, to gain insight about the properties of these derivatives in their neutral forms, a molecular orbital analysis which is widely used in the analysis of chemical interactions and provide much useful information on electronic structures of these derivatives was referred. The chemical reactivity was determined by examining the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). Calculations were performed in order to examine the relationship between molecular structures and inhibition efficiencies of the corresponding compounds at the level of B3LYP/6-311G++(d,p) basis set using density functional theory. Quantum chemical parameters such as the highest filled molecular orbital energy (E_{HOMO}), the lowest empty molecular orbital energy (E_{LUMO}), energy vacancy (ΔE), dipole moment (μ), electronegativity (χ) and hardness (η) have been considered. It has been concluded that experimental inhibition efficiencies could be explained by the obtained theoretical data.

Keywords: Amino acids, corrosion, quantum mechanical calculation, density functional theory, inhibition efficiency

1. GİRİŞ

İyi mekanik özellikleri, kullanılabilirliği ve düşük maliyetli olması nedeniyle, yumuşak çelik, farklı endüstrilerde çok yaygın olarak kullanılan başlıca malzemelerden biridir. Düşük karbonlu olan yumuşak çelikler yapısı itibarıyla daha kolay şekillendirilebilir, daha kolay kaynak yapılabilir ve elektriksel iletkenliği nispeten iyi olan çeliklerdir. Fakat bununla birlikte önemli bir dezavantajı ise yumuşak çeliklerin korozyon koşullarında, özellikle asidik çözeltilerde korozyona olan direnci düşüktür [1]. Yumuşak çeliğin bazik ve asidik ortamlarda çözünürlüğünü düşürebilmek amacıyla korozyon inhibitörü olarak şimdiye kadar sentetik polimerler, organik ve inorganik bileşiklerin kullanımı üzerine çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bazı çalışmaların sonucunda azot, oksijen ve kükürt atomlarını içeren fonksiyonel gruplar ile pi bağları içeren bileşiklerin metal korozyonunu önlemede oldukça etkili olduğu gözlenmiştir [2].

Yumuşak çeliğin korozyona olan hassasiyeti kullanıldığı endüstrilerde ömür ve maliyet konularında problem teşkil edip, korozyonun engellenemediği durumlarda büyük ekonomik kayıplara neden olabilmektedir. Bu yüzden korozyonun doğurabileceği ekonomik kaybın önüne geçmek amacıyla korozyon inhibitörlerinin kullanımı elzem olabilmektedir. Ancak bu korozyon inhibitörlerinin üstün özelliklerinin yanında çevreye olan zararlı etkisi göz önüne alınmalıdır. Zira harikülade inhibisyon etkisi gösterip çevreye zararlı toksik özellik barındıran inhibitörler çoğunlukla mevcuttur [3-4]. Buna istinaden söz konusu inhibitörlerin kullanımı sorgulanmaktadır. Böylelikle toksik etkisi olan inhibitörlerin yerine kullanılması için çevreye zararı daha az seviyelerde olup aynı zamanda etkili inhibisyon özelliği gösterebilecek yeni bileşiklerin araştırma çalışmaları yapılmaktadır [5]. Bu bağlamda toksik olmayan ve korozyonun önlenmesinde önemli rol oynayan fonksiyonel grupları bünyesinde barındırmalarından dolayı amino asitlerin toksik özellik gösteren korozyon inhibitörlerinin yerini alabilecek ideal bir aday olduğu düşünülmektedir [5-6]. Bununla birlikte dikkate alınması gereken önemli bir konu da mikrobiyolojik korozyondur. Endüstriyel sistemlerde kullanılan

su standartları (örneğin, soğutma suyu), içme suyu standartlarından farklıdır. Endüstriyel sistemlerde kullanılan sularda sterilizasyon problemi vardır. Sistem sularında bulunan mikroorganizmalar bulundukları ortamlardaki yüzeye tutunarak biyofilm oluşturur ve mikrobiyolojik korozyona neden olarak endüstriyel sistemlerde kirlilik sorunlarına ve büyük miktarlarda ekonomik kayıplara yol açarlar [4]. Metallerde oluşan tüm korozyon zararının yaklaşık % 20'sinin mikrobiyolojik kökenli olduğu ileri sürülmektedir [7].

Yumuşak çelikte korozyon önleme çalışmaları içerisinde amino asit inhibitörleri önemli yer tutar. Bunlardan bazıları N-süstitüe amino asitlerdir. Birçok amino asitin korozyon inhibitörleri olarak rolünün yakın zamanda kavranmasıyla harekete geçen Telegdi ve Beczner, N-hidroksimetil (NHM) glisin, fenilalanin, serin ve glutamik asit gibi çevre dostu yeni bileşikler sentezlemişlerdir. Soğutma suyu üzerinde sadece çeliğin korozyonunu değil, aynı zamanda mikrobiyal büyüme ve aktiviteyi kontrol edebildikleri deneysel bir çalışma yapmışlardır [8]. Bu çalışmada inhibisyon etkinliği ve biyosidal aktiviteler üzerinde sonuçlar elde edilmiş olup, bu sonuçlar moleküler yapıdaki farklılıklara atfedilmiştir ancak teorik açıdan incelenmemiştir.

Araştırmacılar korozyon çalışmalarında organik moleküllerin moleküler yapısındaki değişimlerin metal yüzeylerle etkileşimlerini daha iyi anlamak ve ilgili mikroorganizmaların yanı sıra korozyon inhibisyonu üzerindeki etkileriyle ilgili sonuçlara ulaşmak istemektedirler. Bu noktada, teorik hesaplamaların başarılı bir şekilde uygulanması, bu tür bileşiklerin bazı özelliklerini aydınlatmaktadır. Böylelikle teoriksel açıdan hesaplanan sonuçlarla, deneysel sonuçlar doğrudan karşılaştırılarak yorum yapılabilmektedir [9].

Bu çalışmada yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak, söz konusu bileşiklerin molekül yapıları ve inhibisyon etkinlikleri arasındaki ilişki incelenmiştir ve çeşitli kuantum kimyasal parametreler ele alınmıştır.

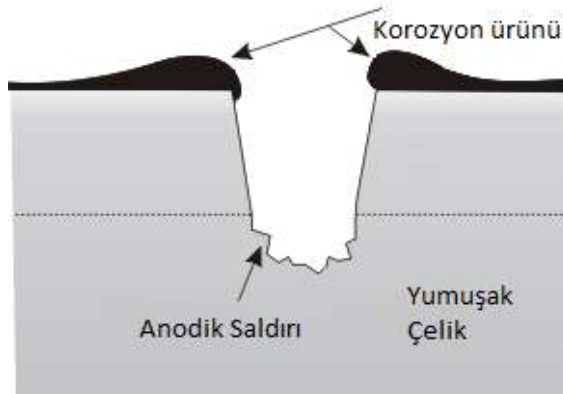
1.1 Korozyon Tanımı, Mekanizması, Türleri ve Amacı

Korozyon temel itibariyle birçok şekilde tanımlanabilir. Bazı tanımlar dar bir aralıkta bazıları daha geniş bir kapsamda olsa da genellikle bozulmanın türleri olarak ifade edilirler. Korozyon kelimesi Latince bir kelime olan “corrodere” yani kemirilmek sözcüğünden türemiştir [10]. ISO 8044:2015 standardına göre ise korozyon, metallerin bulundukları ortam ile girdikleri fizikokimyasal etkileşimin bir sonucu

olarak metallerin, ortamın ya da parçası oldukları sistemlerin fonksiyonlarını önemli ölçüde kaybetmeleri olarak tanımlanmıştır [11]. Malzemeler çevreye göre değişen koşullarda fiziksel bir aşınmaya maruz kalarak aşınır veya bozulurlar. Bu aşınma veya bozulmaya neden olan sebepler kimyasal, elektrokimyasal, fiziksel, mekaniksel ya da mikrobiyoloji kaynaklı olabilir. Metaller yapıları gereği daha kolay korozyona uğrarlar. En yaygın olarak kullanılan metaller atmosferde kararsızdır. Bu kararsız metaller yapay olarak cevherlerden elde edilir ve bu nedenle çevreleriyle etkileştiklerinde orijinal hallerine veya benzer metalik bileşiklere dönme eğilimi gösterirler. Korozyon dünya genelinde ekonomik ve sağlık açısından direkt veya dolaylı olarak büyük kayıplara yol açmaktadır [12]. Bu nedenle korozyonu önleme ve yavaşlatma teknikleri geliştirilmesi endüstriyel ve bilimsel çalışmalarda büyük bir önem taşımaktadır.

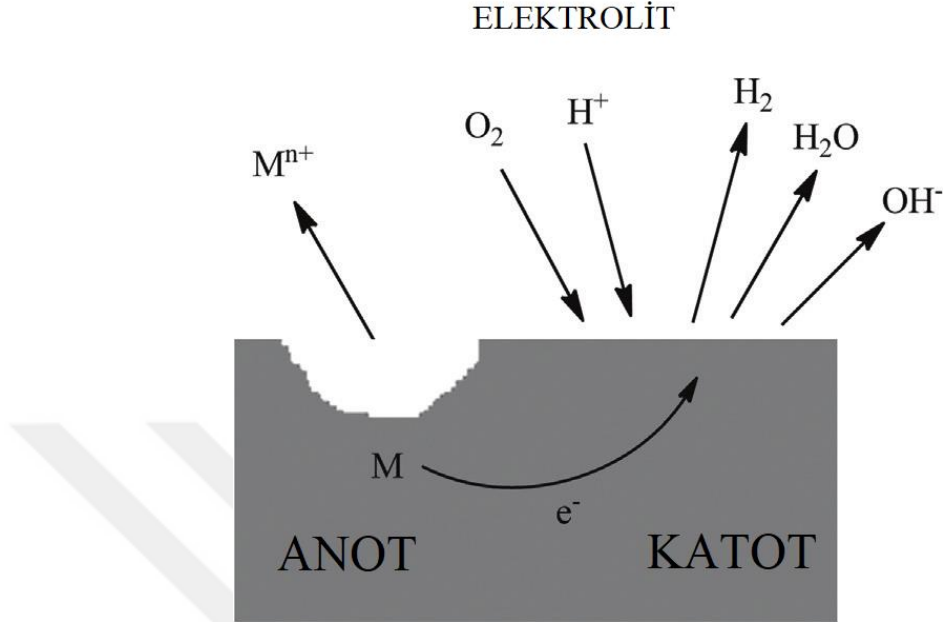
1.1.1 Korozyon mekanizması

Korozyon mekanizması temelde elektrokimyasal proseslere dayanır. Elektrokimya ise kimyanın bir anabilim dalı olup, bir elektrot ile elektrolitin ara yüzeyinde gerçekleşen elektrik yüklerinin aktarımını içeren kimyasal reaksiyonlar ile ilgilenir. Elektrokimyasal reaksiyon indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarından oluşur. Yumuşak çelik üzerinden bir örnek Şekil 1.1’de gösterilmiştir. Yumuşak çelik havalandırılmış nötr bir sulu çözeltiye, (örneğin, su içinde seyreltik bir sodyum klorür çözeltisine) maruz kalıyorsa, üzerindeki oksit filmindeki kusurlarda koroziv bir saldırı başlar. Bu kusurlar, çizikler gibi mekanik hasarların veya filmdeki doğal süreksizliklerin (örneğin, çeliğin yüzeyindeki inklüzyonlarda veya tane sınırlarında) bir sonucu olarak mevcut olabilir [13].



Şekil 1.1 : Yumuşak çelikteki kusurun üzerindeki korozyonun şematik gösterimi [13]

Korozyon mekanizmasında reaksiyonların şekilsel gösterimi Şekil 1.2’de gösterilmiştir. Metal iyonları katodik bölgelerde gerçekleşen indirgenme reaksiyonu ile anodik bölgeden elektrolit çözeltisine geçer [14].



Şekil 1.2 : Korozyon mekanizmasında reaksiyonların şekilsel gösterimi [14]

Anodik bölgede gerçekleşen metallerin (Fe elementi üzerinden gösterildiğinde) yükseltgenme reaksiyonu:



Katodik bölgede gerçekleşen indirgenme reaksiyonu:



Sonuç olarak korozyon toplam reaksiyonu (Fe elementi üzerinden gösterildiğinde):

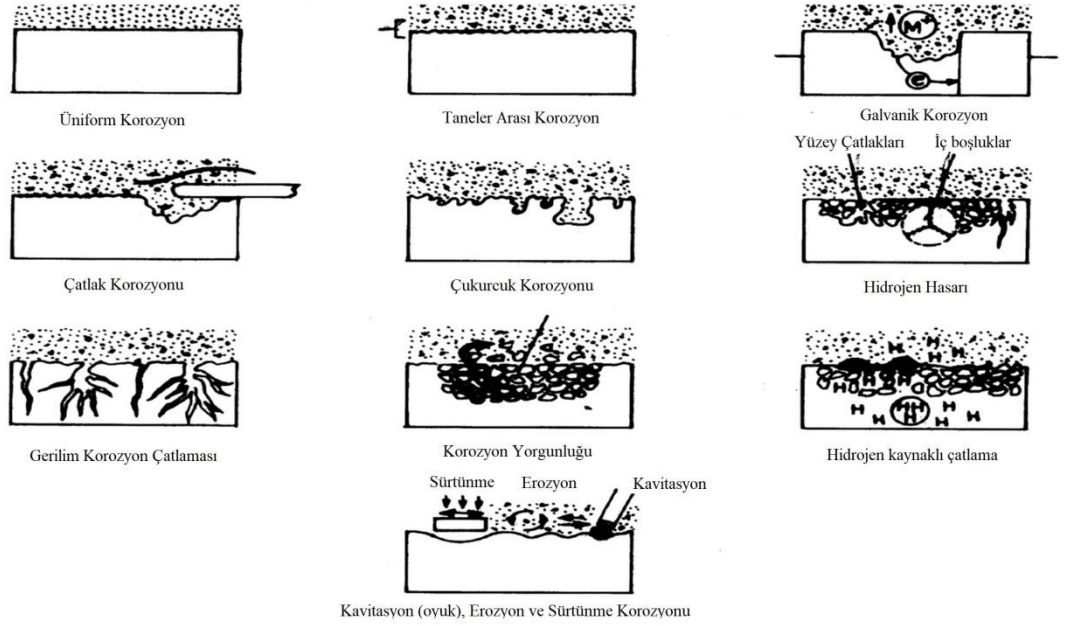


1.1.2 Korozyon türleri

Korozyonu belirlenebilirlik açısından üç ana grupta değerlendirmek mümkündür [15].

- i. Makro gözlem ile (göz kontrolü) ile belirlenebilenler
- ii. Özel alet veya teçhizatlarla belirlenebilenler
- iii. Mikro gözlem ile (mikroskop ile) belirlenebilenler

Yaygın olarak karşılaşılan başlıca korozyon türleri aşağıda tanımlanmıştır ve bazılarının şekilsel gösterimi Şekil 1.3'teki gibidir [16].



Şekil 1.3 : Başlıca korozyon türlerinin şekilsel gösterimi [16]

1.1.2.1 Üiform korozyon

Korozyonun en basit şekli olan üniform korozyonda, korozyona maruz kalan yüzey üzerinde eşit oranda metal kaybı gerçekleşir [12].

1.1.2.2 Taneler arası korozyon

Bu, bir metalin tane sınırlarında meydana gelen özel bir korozyon türüdür. Taneciğin ana gövdesinde neredeyse hiç korozyon belirtisi gözlenmez. Tane sınırı malzemesi anot olarak, daha büyük tanecik alanları ise katot olarak işlev görür. Bu, küçük anot alanından büyük katot alanına enerji akışı meydana gelir ve bu da metalin içine derinden nüfuz eden korozyona neden olur [12].

1.1.2.3 Galvanik korozyon

İki farklı metalik materyal elektriksel olarak bağlandığında ve iletken bir çözeltiye (elektrolit) yerleştirildiğinde, bir elektrik potansiyeli mevcuttur. Bu potansiyel fark, daha az soylu (daha elektronegatif) malzemenin çözünmesi için bir itici güç sağlayacaktır. Daha yüksek korozyon oranına sahip olan metal, çiftin (anot) korozyon elemanı haline gelecektir. Diğer üye katota dönüşür. Katot üzerinde galvanik korozyon meydana gelir. Çelik ve bakır arasındaki ilişkiden örnek verilecek

olursa, eski bakır boruların eski çelik karbon çelik borulara bağlandığı gibi durumlarda galvanik korozyon yaşanmaktadır [12].

1.1.2.4 Çatlak korozyonu

Çatlak korozyonu, metalden metale veya metalden metal olmayan malzemeye temasla açıklıkların içinde veya yakınında oluşan lokalize bir korozyon türüdür. Tespit edilmesi zor ve tehlikeli bir korozyon türüdür [12].

1.1.2.5 Çukurcuk korozyonu

Metal yüzeyinin bazı noktalarında çukur oluşturarak meydana gelen korozyon türüdür. Bu tip korozyon olayında anot ve katot bölgeleri birbirinden tamamen ayrılmış bir şekildedirler.

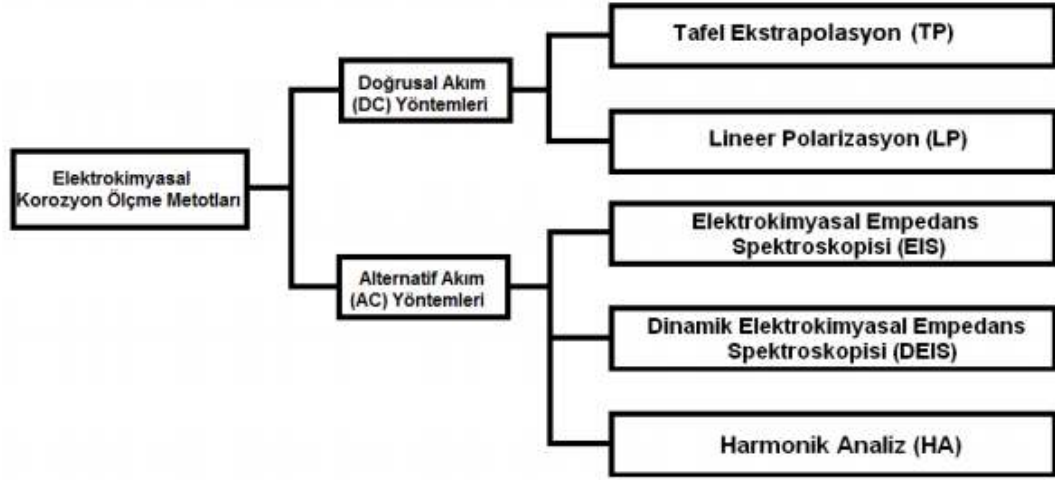
Bunların haricinde daha nadir olmakla birlikte erozyon korozyonu, gerilim korozyon çatlaması, biyolojik korozyon, seçici liçing, hidrojen hasarı, hidrojen kaynaklı çatlama, sıvı metal saldırısı, soyulma dökülme korozyonu, sürtünme korozyonu, korozyon yorgunluğu ve ipliksi korozyon gibi korozyon türleriyle de karşılaşmaktadır [10].

1.1.3 Korozyon ölçme teknikleri

Korozyonun ölçülmesinde kullanılan teknikler çoğunlukla elektrokimyasal teknikler ve elektrokimyasal olmayan teknikler başlıkları altında değerlendirilir. Kütle kaybı, çukurlaşma ve çatlak oluşum hızı, yüzey ölçümleri, analitik metotlar ve mekanik testler elektrokimyasal olmayan tekniklerdir. Kütle kaybı yöntemi en yaygın kullanılan yöntem olmakla birlikte metalik yapılarda dış veya iç korozyonun izlenmesinde ve ölçülmesinde kullanılan niceliksel bir yöntemdir. Farklı zaman aralıklarında kütle ölçümleri arasındaki fark kaydedilerek korozyon hızında bir sonuca ulaşılır. Bu belki de en basit korozyon incelemesidir çünkü sadece zaman ve kütle değişkenleri vardır. Belirli bir ortamda korozyon tipinin ve farklı malzemelerin tasarımında uygunluğunun belirlenmesi için kullanılır [12].

Şekil 1.4'te korozyon ölçümünde kullanılan elektrokimyasal teknikler görülmektedir. Bu tekniklerin temelini elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının dahil olduğu prosesler oluşturur [17]. Elektrokimyasal teknikler ile

elde edilen sonuçlar daha detaylı verilere ulaşma imkanı yakalamamıza olanak sağlar.



Şekil 1.4 : Korozyon ölçümünde kullanılan elektrokimyasal teknikler

1.1.4 Korozyon önleme yöntemleri

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

Korozyon önleme yöntemleri genel olarak koruyucu kaplamaların kullanımı, inhibitörlerin kullanımı, katodik koruma, anodik koruma veya elektriksel yöntemler olarak sınıflandırılabilir. Korozyon önleme yöntemleriyle korozyon hızı kontrol edilebilmekte hatta korozyon reaksiyonları tamamen durdurulabilmektedir.

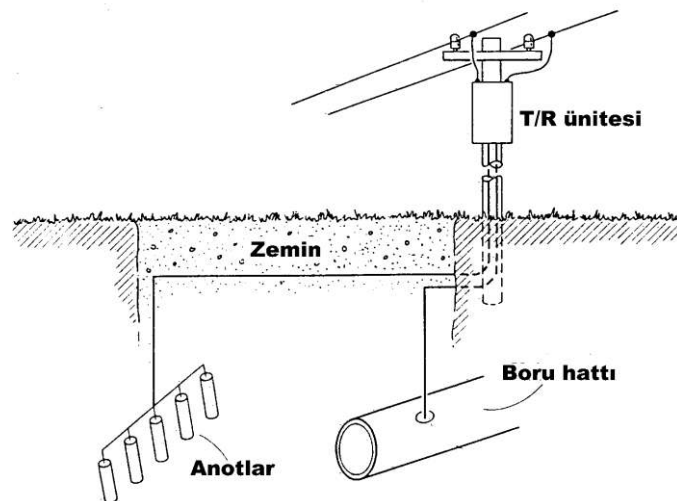
1.1.4.1 Korozyondan koruyucu kaplamalar

Koruyucu kaplamalar korozyonun önlenmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Korozif ortam koşulları ve malzeme özelliklerine göre

metal, inorganik veya organik malzemeler koruyucu kaplamalar olarak kullanılırlar. Boyama dünyada en çok kullanılan koruyucu kaplama yoluyla korozyon önleme yöntemidir. Bunun haricinde toz kaplama, sol-jel yöntemleri de mevcuttur. Koruyucu kaplamanın başarılı bir şekilde kullanılması için korozyondan korumak istenilen metal yüzeyinde boşluk bırakılmaması ve olabildiğince homojen olması gerekmektedir.

1.1.4.2 Katodik koruma

Katodik korumanın temel prensibi elektrokimyasal korozyon teorisine dayanır. Katodik korumada korozyonu kontrol edebilmek için elektrik akımlı bir sistem kullanılır ve oldukça etkili bir yöntemdir. Katodik korumanın temeli korunacak metali, pilin katodu hâline getirmektir. Elektrokimyasal hücreden net bir akım geçtiğinde anotta anodik reaksiyon yani yükseltgenme reaksiyonu ($Me \rightarrow Me^+ + e^-$) gerçekleşir ve katotta buna kimyasal olarak eşdeğer olan katodik reaksiyon yani indirgenme reaksiyonu devam eder. Korozyon olayı bu iki reaksiyonun gerçekleşmesiyle meydana gelir. Dıştan akım verilerek anodun potansiyellerinin açık devre potansiyeline getirilmesi sağlanır. Böylelikle metalin yüzeyi aynı potansiyele ulaşır ve elektrokimyasal reaksiyonun durdurulması suretiyle korozyon önlenmiş olur. Şekil 1.5'te dış akım kaynaklı katodik korumaya boru hattındaki bir örnek gösterilmektedir. Akım kesildiğinde anodik ve katodik reaksiyonlar gerçekleşecek ve korozyon tekrar başlayacaktır.



Şekil 1.5 : Dış akım kaynaklı katodik koruma yöntemi

1.1.4.3 Anodik koruma

Anodik koruma katodik koruma gibi etkili bir korozyon önleme yöntemi olmamakla birlikte temelde elektrokimyasal açıdan bir pasifleştirme işlemidir. Anodik korumada da aynen katodik korumada olduğu gibi, metal dıştan bir akım uygulanarak korunmaktadır. Pasifleşme özelliği gösterebilen çok az sayıdaki metaller anodik potansiyel değerlerinde yani korozyon akımının düşük olduğu pasif bir durumda tutularak sağlanır. Korozyondan korunmak istenen metalin aktif bölgeye kayması durumunda korozyon tekrar gerçekleşecektir. Bu yüzden kontrollerin titiz yapılması önem taşır.

1.1.4.4 Korozyon inhibitörleri

Korozyon inhibitörleri, genellikle küçük konsantrasyonlarda korozif ortama eklenen, korozyonu en aza indiren veya önleyen bir kimyasal maddedir. Temelde işlevi eklendiği ortamdaki anodik ve katodik reaksiyonların hızına etki ederek korozyon hızını kontrol etme şeklindedir.

Korozyon inhibitörleri inhibisyon mekanizmalarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler.

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

Korozyon inhibitörleri kimyasal yapılarına göre ise aşağıdaki gibi sınıflandırılırlar [18].

- İnorganik inhibitörler, genellikle sodyum kromat, fosfat veya molibdat gibi kristal tuzlarıdır. Bu bileşiklerin sadece negatif anyonları metal korozyonunu azaltmada rol oynamaktadır.
- Organik anyonikler, sodyum sülfonatlar, fosfonatlar veya merkaptobenzotriazol (MBT), soğutma sularında ve antifriz solüsyonlarında yaygın olarak kullanılır.
- Organik katyonikler, konsantre formlarında, bunlar ya sıvı ya da mumlu katı maddelerdir. Aktif kısımları genellikle pozitif yüklü amin gruplarına sahip büyük alifatik veya aromatik bileşiklerdir.

Organik korozyon inhibitörleri toksik olmayan yapısı sayesinde endüstriyel ve bilimsel çalışmalarda çevreye zararsız korozyon önleme olanakları sağlamaktadır. Toksik etkili korozyon inhibitörlerinin çevreye ve yaşam alanlarına olan kötü etkisi sebebiyle araştırmacılar organik korozyon inhibitörlerinin etkileri hakkında çalışmalar yapmaya başlamışlardır [19]. Yumuşak çelik üzerinde yapılan çalışmalarda içerisinde amino gruplarının da olduğu organik korozyon inhibitörleri yüksek inhibisyon etkinliği göstermiştir [20-21]. Amino asitlerin deneysel çalışmalarda organik korozyon inhibitörleri olarak çeşitli çözeltiler içerisindeki başarılı etkileri gözlenmiştir [22]. İnhibisyon veriminin ise metal (yüzey yapısı ve kimyasal yapı), ortam (konsantrasyon, pH ve sıcaklık), inhibitör (konsantrasyon, yapısal molekülü) gibi birçok faktör tarafından büyük ölçüde etkilendiği saptanmıştır. Bu amino asitlerden biri olan glutamik asit, büyük moleküler yapısı, yapısında bulunan oksijen atomlarının varlığından dolayı metal yüzeyiyle olan adsorpsiyonundaki stabilizasyonu sayesinde çok etkili bir korozyon inhibitörüdür. Buna rağmen bazı durumlarda ve koşullarda, glutamik asit korozyon sürecini hızlandıran zıt bir etki de gösterebilir. Bu yüzden organik bileşenleri korozyon inhibitörü olarak değerlendirirken çalışma koşullarının önemi çok büyüktür [22].

İnhibisyon mekanizması fiziksel ve/veya kimyasal adsorbsiyon ile metal yüzeyinde bir film oluşumuyla ifade edilirler. İnhibitörlerin adsorbsiyonu ve yüzey ile inhibitör arasındaki etkileşimler organik korozyon inhibitörlerinin inhibisyon etkinliğine etki eden faktörlerdir [23]. Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üçe ayrılır. Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem tersinirdir. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür. İyonik adsorpsiyonda ise elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihlili olarak yüzeye tutulur.

İnhibisyon veriminin ve performansının belirlenmesi araştırmacılar tarafından yapılan deneysel çalışmalarla sağlanmaktadır. Söz konusu deneysel faaliyetler uzun

süreçlerin beraberinde yüksek maliyetler gerektirmekte ve değişebilen ortam koşullarından dolayı istenen sonuçları sağlamakta yetersiz kalabilmekte veya güvensiz sonuçlar verebilmektedir. Bilgisayar ve yazılım sistemlerinin çok hızlı gelişmesiyle birlikte birçok alanda olduğu gibi korozyon inhibisyon etkinliğinin ölçülmesinde kullanılan paket kuantum kimya programları geliştirilmiştir. Deneysel çalışmaların öncesinde teorik anlamda fikir verme ve kullanışlılığı sayesinde akademik çalışmalarda giderek artan bir şekilde tercih edilip zaman ve maliyet kazancı sağlamıştır [24]. Amino asitlerin yumuşak çelik üzerinde korozyon inhibisyon etkisinin verimliliğini ölçmek amacıyla çalışmalar yapılmıştır [24-39].

1.2 Teorik Yöntemler

Deneysel çalışmaların öncesinde teorik anlamda fikir verme amaçlı olarak moleküler yapıları ve enerjileri hesaplama amacıyla bir çok yaklaşım ve modeller geliştirilmiş olup kuantum mekaniksel yöntem bunlardan biridir. Kuantum mekaniksel yöntemler kendi arasında yarı-deneysel kuantum mekaniksel yöntemler ve ab-initio kuantum mekaniksel yöntemler olarak iki kategori altında değerlendirilebilirler. Ab-initio kuantum mekaniksel yöntem ise temel olarak Hartree-Fock, Møller-Plesset Modelleri ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi başlıkları altında değerlendirilirler.

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

1.2.1 Ab-initio kuantum mekaniksel yöntem

Ab-initio kuantum mekaniksel yöntemleri molekül yapısı ve buna bağlı tüm özelliklerin hesaplanmasında kullanılır. Moleküllerin kararlılıkları, farklı yapılar arasındaki geçiş halleri veya bir tepkimenin mekanizmasının yapısına ulaşılabilir. Deneysel parametreler içermemeleri ve teorik ilkeler üzerine kurulu olması sayesinde deneysel çalışmalar öncesi teoriksel olarak fikir edinmede en doğru ve tutarlı sonuçları verdiği için kullanışlı olup yaygın olarak kullanılır [40]. Fakat uzun hesaplama süresi ve karmaşık yapısı ise dezavantajıdır.

Bu yöntemlerin temel dayanağı Schrödinger denkleminin çözüm aşamalarındadır fakat bunu tek elektronlu sistemde çözmek mümkün olmaktadır. Çok elektronlu sistemde ise çözüm içinden çıkılamayacak derecede karmaşık olduğundan Hartree-Fock yöntemi (Hartree-Fock-Self Consistent Field, HF-SCF) ve Fonksiyonel Yoğunluk Teorisi (Density Functional Theory, DFT) gibi farklı matematiksel fonksiyonlardan yararlanır.

1.2.1.1 Schrödinger denklemi

Kuantum mekaniği teorisinin gelişiminde önemli bir dönüm noktası olan Schrödinger Denklemi ismini 1925'te denklemi türeten ve 1926'da yayınladığı Erwin Schrödinger'den almaktadır. Denklem zamana bağlı olan ve olmayan şekilde iki haldedir. Zamana bağlı denklemde form fiziksel duruma bağlıdır.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r, t) \right] \Psi(r, t) \quad (1.4)$$

Burada μ parçacığın indirgenmiş kütlesi, V potansiyel enerjisi, ∇^2 Laplacian (Diferansiyel Operatör) ve Ψ dalga fonksiyonudur. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin genel hali;

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1.5)$$

Burada $\hat{H}$, hamiltonian operatörü, E ise sistemin toplam enerjisine eşit bir sabittir. Bu sadece hamiltonianın kendisi zamana bağımlı olmadığı zaman kullanılır. Bununla birlikte, bu durumda bile, toplam dalga fonksiyonunun hala bir zaman bağımlılığı vardır.

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (1.6)$$

Burada, köşeli parantez içerisindeki nicelik, Z yükündeki bir çekirdekten bir r mesafesi uzaklıktaki bir elektronun kinetik ve potansiyel enerjisini verir. E toplam enerji, ψ elektron koordinatlarının bir fonksiyonu ve r elektronun hareketini ifade

eden dalga fonksiyonudur. Dalga fonksiyonunun karesi ile küçük bir hacmin çarpımı bu hacim içerisindeki elektron bulunma ihtimalini ifade eder.

1.2.1.2 Born-Oppenheimer yaklaşımı

Schrödinger denklemini çözmek amacıyla bir sistem içerisindeki elektronların oluşturduğu çoklu parçacık sisteminde çeşitli yaklaşımlara ihtiyaç vardır. Born-Oppenheimer yaklaşımıyla bir veya iki elektronlu sistemlerden daha karmaşık yapılara sahip olan sistemlerde Schrödinger denklemini çözmek mümkün olabilmektedir [41]. Yaklaşımına göre çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok daha büyüktür ve bu yüzden çekirdek ile elektronun devinimleri farklıdır. Çekirdeğin hareketinin elektronun hareketine göre çok az olduğundan ihmal edilir.

$$H = (\text{kinetik enerji})_E + (\text{itme})_{EE} + (\text{çekme})_{NE} \quad (1.7)$$

Burada H; çekirdeğin kinetik enerjisi(N), elektronların kinetik enerjisi(E), çekirdek-çekirdek(NN) ve çekirdek elektron itmesi ve elektron-çekirdek etkileşimi(NE) operatörlerinin toplamıdır.

1.2.1.3 Hartree-Fock yaklaşımı

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

1.2.1.4 Baz setler

Kuantum mekaniksel yöntemlerde belirlenen bir baz, modelin kısmi diferansiyel denklemlerini dönüştürmek için HF'de ya da DFT'de elektronik dalga fonksiyonunu temsil etmek için kullanılan bir dizi fonksiyon (temel fonksiyonlar olarak adlandırılır) kümesidir. HF orbitallerin, bilinen bazı fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonları şeklinde yazılabileceğini ortaya koyulduktan sonra iki önemli baz set türetilmiştir. Bunlar Slater tipi orbital (STO) ve Gaussian tipi orbital (GTO) olmak üzere iki türdür [42].

1.2.1.5 Minimal baz setler

En yaygın minimal baz seti, n 'nin bir tamsayı olduğu STO- n G'dir. Bu n değeri, tek bir temel işlevi içeren Gauss basit işlevlerinin sayısını temsil eder. Bu baz setlerinde, aynı sayıda Gauss basit çekirdek ve değerlik orbitallerini içerir. Minimal baz setler, genellikle araştırma kalitesinde yayın için yetersiz, ancak daha büyük muadillerinden daha ucuz olan kaba sonuçlar verir. Bu türden yaygın olarak kullanılan minimal baz setleri şunlardır: STO-3G, STO-4G, STO-6G, STO-3G* ve STO-3G (Polarize edilmiş versiyonu). MidiX baz setleri gibi kullanılan diğer birkaç temel baz seti daha vardır.

1.2.1.6 Bölünmüş (split) değerlikli baz seti

Çoğu moleküler bağlanma sırasında, esas olarak bağlanmada rol alan değerlik elektronlarıdır. Bu gerçeğin bilincinde olarak, değerlik yörüngelerini birden fazla temel işlevle temsil etmekte kullanılır. 4-21G, 6-31G gibi Gaussian tipi orbitaller fonksiyonlarının kullanılması ile elde edilmiştir.

1.2.1.7 Pople baz seti

John Pople grubundan kaynaklanan bölünmüş değerlik baz setleri için tipik olarak X- YZ_g 'dir. Burada X, her bir çekirdek atomik orbital temel fonksiyonunu içeren basit Gaussianların sayısını temsil eder [43]. Y ve Z, değerlik orbitallerinin her biri iki temel fonksiyondan oluşmakla birlikte, ilki Y ilkel Gauss fonksiyonlarının lineer bir kombinasyonundan, diğeri ise Z ilkel Gauss fonksiyonlarının lineer birleşiminden oluşur. Bu tür yaygın olarak kullanılan bölünmüş değerlikli baz seti listesi şu şekildedir; 3-21G, 3-21G*, 3-21G**, 3-21+G, 3-21++G, 3-21+G*, 3-21+G**, 4-

21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G, 6-31G*, 6-31+G*, 6-31G(3df, 3pd), 6-311G, 6-311G*, 6-311+G*

1.2.1.8 Korelasyon tutarlı baz setleri

En yaygın kullanılan baz setler, Dunning ve iş arkadaşları tarafından geliştirilenlerdir; çünkü bunlar, Post-Hartree-Fock hesaplamalarını, ampirik ekstrapolasyon teknikleri kullanılarak sistematik olarak tam baz set limitine yakınlıktır için tasarlanmıştır [44]. Bazı örnekleri şu şekildedir; cc-pVDZ - Çift-zeta, cc-pVTZ - Üçlü zeta, cc-pVQZ - Dörtlü-zeta, cc-pV5Z - Beşli-zeta, vb. aug-cc-pVDZ, vs. - Eklenen yaygın işlevlerin eklenmiş baz setlerinin artırılmış sürümleri, cc-pCVDZ - Çekirdek korelasyonlu çift-zeta.

1.2.1.9 Polarizasyon-tutarlı baz setleri

Yoğunluk fonksiyon teorisi kuantum mekaniksel yöntemler içerisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yukarıda açıklanan korelasyon-tutarlı baz setleri yoğunluk fonksiyon teorisi için optimal değildir, çünkü korelasyon-tutarlı setler Post-Hartree-Fock için tasarlanırken, yoğunluk fonksiyon teorisi dalga fonksiyon yöntemlerinden çok daha hızlı baz seti yakınsaması sergiler [42]. Örneğin; 6-31G*, 6-31G**

1.2.1.10 Karlsruhe taban setleri

Karlsruhe baz setlerinin çeşitli değerlik adaptasyonları vardır. Örneğin; def2-SV (P) - Ağır atomlarda polarizasyon fonksiyonları ile bölünmüş değer, def2-SVP - Bölünmüş değer polarizasyonu vb.

1.2.1.11 Tamamen optimize edilmiş baz setleri

GTO baz setleri tipik olarak mümkün olan en düşük enerjiyi üretmek üzere optimize edilmiştir [45].

1.2.1.12 Düz-dalga baz setleri

Kuantum mekaniksel yöntemlerde düz-dalga baz setleri de kullanılabilir. Tipik olarak, bu baz setinin seçimi bir kesme enerjisine dayanır. Bu baz setleri, üç boyutlu periyodik sınır koşullarını içeren hesaplamalarda yaygın olarak kullanılır.

1.2.1.13 Yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory-DFT)

Yoğunluk fonksiyon teorisi çok elektronlu sistemlerde temel özellikleri hakkında fikir edinmek amacıyla ortaya çıkarılmış olan faydalı bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Temelleri 1960'larda ortaya çıkarılan Hohenberg-Kohn teoremi [46] ve onun devamı olan Kohn-Sham teoremi üzerine dayanmaktadır [47]. Daha da geriye gidersek, 1920'lerdeki kuantum mekaniksel yöntem araştırmalarına ayrıca Thomas-Fermi-Dirac modeli ve Slater'in 1950'deki kuantum mekaniksel yöntemlerdeki temel çalışmalarına dayanmaktadır.

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

1.2.1.14 Kohn-Sham (K-S) denklemleri

Hartree-Fock ve Born-Oppenheimer yaklaşımlarında sistem değişim ilkesine bağlıdır. 1964'de Hohenberg ve Kohn çok elektronlu dalga fonksiyonu problemini çözmek amacıyla değişim yaklaşımı içinde, temel bir değişken almayı ve değişken olarak da elektron yoğunluğunu kullandılar. Hohenberg, Kohn ve Sham'ın yoğunluk fonksiyonel teorisinde, sadece yoğunluklarının tam olarak bilinmesiyle hesaplanabilen bir üniform elektron gazının korelasyon enerjilerinin ve yer değiştirme enerjilerinin toplamından yola çıkılmaktadır [47]. Hamiltonyen denkleminin yeniden yazılmasıyla Kohn-Sham denklemi adı verilen bu denklem zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin benzer bir formu olarak ortaya çıkarılmış oldu. Yoğunluk fonksiyonel teorisi 50-100 atoma kadar olan moleküllere uygulanabilmektedir.

Yoğunluk fonksiyon teorisinde üç temel kavram söz konusudur. Elektron yoğunluğu, tekdüze elektron gazı modeli ve fonksiyonel değişken [48].

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

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{xc} \quad (2.6)$$

Burada E_T kinetik enerji haricindeki tüm diğer bileşenler toplam elektron yoğunluğuna bağlıdır. Halihazırda üç tip yerdeğiştirme/korelasyon fonksiyoneli kullanılmaktadır.

- Yerel spin yoğunluğu yaklaşımına dayalı fonksiyonel
- Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımına dayalı fonksiyonel
- Bir bileşen olarak kesin Hartree-Fock yer değişiminin kullanıldığı fonksiyonel

1.2.1.15 B3LYP hibrit yoğunluk fonksiyoneli

Temeli dalga mekaniğine dayanan Hartree-Fock yaklaşımında korele enerjiler hesaplanamaz fakat kinetik enerji için fikir edinmemizi sağlar. Yoğunluk fonksiyonel teorisi ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi verir, böylelikle tam enerji ifadesi için saf Hartree-Fock veya saf yoğunluk fonksiyonel teorisi yerine, bu yaklaşımların enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmalarıyla hibrit modeller türetilmiştir. Bu modeller, toplam enerji, bağ uzunlukları ve iyonizasyon enerjileri gibi ifadeleri saf modellerden daha iyi hesaplamakla birlikte daha hassas sonuçlar vermektedir. Bazı sık karşılaşılan enerji fonksiyonelleri aşağıdaki gibidir ve B3LYP, Becke'nin üç parametrelili enerji fonksiyoneli hibrit yaklaşımı (B3) [49] ile Lee-Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli [50] oluşan hibrit yoğunluk fonksiyoneli (LYP) teorisidir.

- Kinetik enerji fonksiyoneli: H28, TF27
- Değiş-tokuş enerji fonksiyoneli: F30, D30
- Korelasyon enerji fonksiyoneli: LYP, VWN

Becke, çalışmasında değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi E^{xc} için denklem 2.7'de görülen E_{karma}^{xc} karma modelini ortaya çıkarmıştır. Burada c ifadeleri sabittir.

$$E_{karma}^{xc} = C_{HF} E_{HF}^x + C_{DFT} E_{DFT}^{xc} \quad (2.7)$$

Buradan hareketle Becke BLYP ve B3LYP karma modellerini önermiştir. Bu karma modellerden en iyi sonuç vereni ve en yaygın olarak kullanılanı LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodu olan B3LYP'dir. B3LYP modelinde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi denklem 2.8'deki gibidir.

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + C_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + C_1\Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + C_2(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.8)$$

Burada c_0 , c_1 , ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırası ile 0,2, 0,7 ve 0,8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi formül 2.9'daki gibidir [51-52];

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.9)$$

Burada E_J : elektron-elektron itme ifadesi : E_{B3LYP}^{XC} : B3LYP değiş tokuş ve korelasyon enerjisi; E_V : çekirdek-elektron çekimi ya da çekirdekler arası itme potansiyel enerjisidir.

1.2.2 Møller-Plesset modelleri

Møller-Plesset modeli, 1934'te Christian Møller ve Milton S. Plesset tarafından ortaya çıkarılan Hartree – Fock yönteminde iyileşme sağlayan ab initio yöntemlerinden biri olan kuantum mekaniksel yöntemdir. Rayleigh-Schrödinger pertürbasyon teorisi (RS-PT), ikinci (MP2), üçüncü (MP3) veya dördüncü (MP4) sıra elektron korelasyon etkilerini ekleyerek Hartree-Fock yönteminde iyileşme sağlar [53].

1.3 Korozyon Çalışmalarında İncelenen Teorik Parametreler

Korozyon ile ilişkili olan çalışmalarda ilgilenilen parametreler değişken olmakla birlikte incelenen kuantum kimyasal parametreler genellikle atomik yükler, molekül orbital enerjileri, dipol momentler ve enerjiden oluşmaktadır [54]. Moleküldeki yük yoğunluğunun heaplanması kuantum mekaniksel sistemde önemli rol oynar ve en yaygın kullanılan ve eski yöntem olan Mulliken popülasyon analizidir. İki atom arasındaki toplam yük, atom tipi ve elektronegatiflik gibi özelliklerine bakılmaksızın

atomlar arasında eşit olarak paylaşılır. Mulliken yükleri baz set ile çok fazla değişik sonuçlar vermesine rağmen hesaplama açısından daha kolaydır bu da onun yaygın biçimde kullanılmasında büyük etkindir [55-57]. Sınır orbitalleri korozyon reaksiyonlarını da içeren çoğu kimyasal reaksiyonda önemli bir rol oynar ve bu sınır orbitalleri hakkında fikir edinebilmek amacıyla kuantum kimyasal parametrelerden olan en yüksek dolu molekül orbitali (HOMO) ile en düşük boş molekül orbitali (LUMO) enerjileri incelenir. Söz konusu parametreler çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektron verici orbital olan HOMO bu özelliğini elektron taşıyan en dıştaki orbital olmasına borçludur. LUMO ise elektron alıcı orbital olarak görev yapmaktadır ve bu özelliğini elektronları alabileceği boşluklara sahip en içteki orbital olmasından almaktadır. HOMO ve LUMO'nun farkı hesaplanarak dolaylı yoldan molekül kararlılığı hakkında fikir sahibi olmamızı ve kuantum mekaniksel yöntemler sonucunda deneysel çalışmalar öncesinde teoriksel anlamda fikir edinmemize yardımcı olur [58]. HOMO ve LUMO farkının artışına paralel olarak kimyasal reaksiyon reaktifliği düşer, bunun sonucunda molekül kararlılığı artar şeklinde ifade edilir [58-59]. Dipol momenti ise bir sistemin dipol gibi davranma ölçütüdür. Temelde kutupsal kovalent bağların ölçülen kutupsallığı şeklinde de ifade edilebilir ve aralarında bağ olan iki atomun birbirlerine olan uzaklıkları ve yüklerinin çarpımıyla hesaplanır [60]. Koopmans teoremine göre [61], elektronegatiflik (χ - bir atom grubunun kendine doğru çekme gücünün ölçüsüdür), küresel sertlik (η - bir atomun bir yük transferine karşı direnci ile ilişkili parametredir), küresel yumuşaklık (σ - yük transferi bakımından, inhibitör moleküllerinin reaktivitesini göstermektedir) elektrofilitik (ω - bağıl bir ölçüye göre bir molekülün küresel elektrofilitik doğasının nicel olarak sınıflandırılmasına imkan veren bir reaktiflik parametresidir ve bir sistemin elektronları etkili bir şekilde içine çekme gücünün ölçüsüdür) gibi farklı molekül içi nicelikler hesaplanmıştır.

İyonlaşma potansiyeli (I) ve elektron ilgisi (A) $I = -E_{\text{HOMO}}$ ve $A = -E_{\text{LUMO}}$ eşitlikleri ile verilir. Sayısal uygulamalarda kimyasal potansiyel μ ve sertlik η , I ve A cinsinden sonlu fark yaklaşımları bazında ifade edilir. 2.10, 2.11 ve 2.12 denklemlerinde sırasıyla mutlak elektronegatiflik (χ), mutlak sertlik (η), küresel kimyasal yumuşaklık S (σ), ve elektrofilitik indisi (ω) hesaplamasında kullanılır.

$$\chi = \frac{I+A}{2} = -\mu; \eta = (I - A)/2 \quad (2.10)$$

$$S = (2\eta) - 1 = 1/(I - A) \quad (2.11)$$

$$\omega = \mu^2/2\eta \quad (2.12)$$



2. MATERYAL VE YÖNTEM

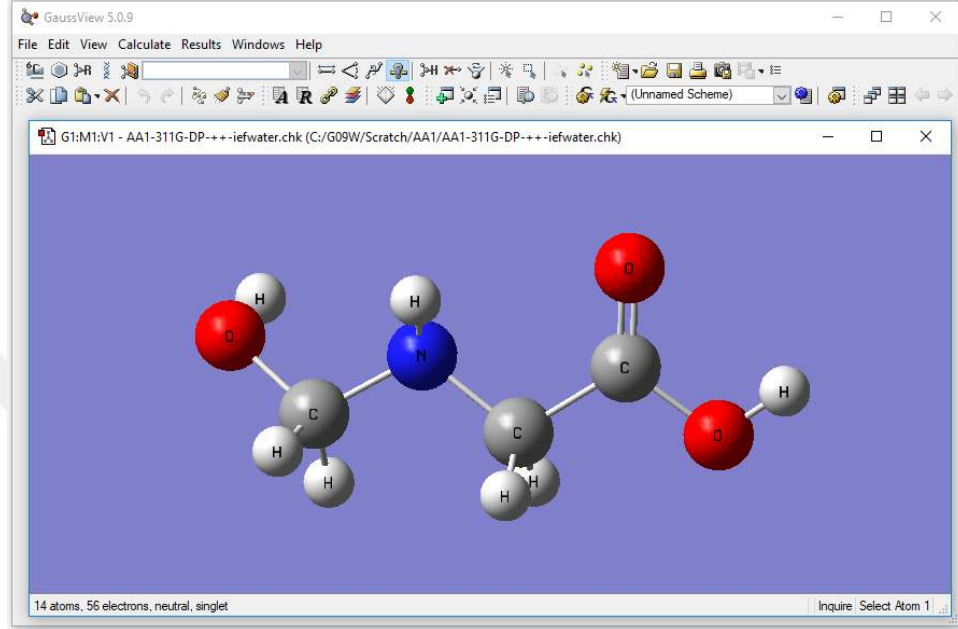
Bu çalışmada N-Süstitüe Glisin, Serin, Fenilalanin ve Glutamik asit amino asitlerinin moleküllerinin incelenmesi için yapılan hesaplamaların tamamı bir elektronik yapı modelleme yazılımı olan Gaussian 09W [62] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gauss View 5.0.9 yardımıyla da, hesaplama ve inceleme yapılan moleküllerin geometrileri hazırlanmış ve elde edilen moleküllerin geometrileri hazırlanmıştır. GaussView 5.0.9, Gaussian 09W’de gerçekleştirilecek hesaplamalar için “gjf” uzantılı girdi dosyalarının hazırlanmasını sağlayan ve “log” uzantılı hesaplama sonuçlarını görsel haline getirilmesinde kullanılan bir grafik arayüz programıdır. Arayüzünün ekran görüntüleri Şekil 2.1, Şekil 2.2, Şekil 2.3 ve Şekil 2.4’de gösterilmektedir.

Hesaplamalarda, Intel® Core™ i3-3110M CPU @ 2.40 GHz işlemci, 6GB DDR3 1600MHz bellek, Nvidia GeForce GT710M 1GB ekran kartı, 1TB Toshiba 5400 RPM sabit disk ve 64 bit Windows 10 Pro işletim sistemine sahip bir dizüstü bilgisayar kullanılmıştır.

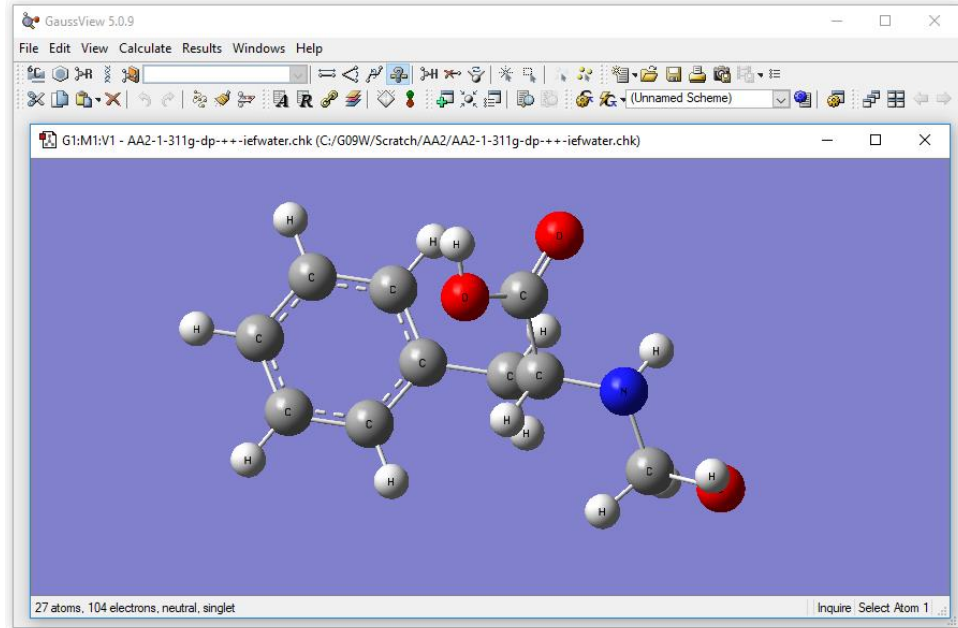
Gaussian elektronik yapı programlarının en sonucusu olan Gaussian 09W, çok çeşitli koşullar altında moleküler sistemleri modellemek için tasarlanmıştır. Gaussian 09W kuantum mekaniğinin temel yasalarını kullanır ve bununla birlikte hesaplamalar yapar. Böylelikle kimyacılar, fizikçiler ve mühendisler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

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

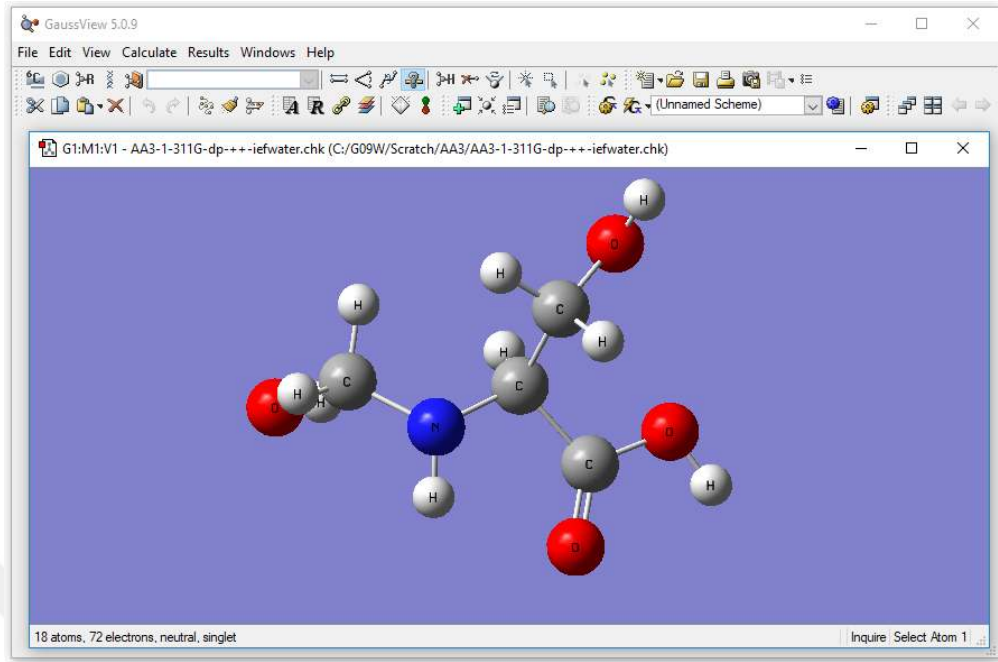
Bu çalışmada korozyon inhibitörü olarak daha önce deneysel yöntemlerle incelenmiş olan [8] N-hidroksimetil glisin, serin, fenilalanin ve glutamik asit molekülleri, B3LYP fonksiyoneli ve 6-311G++(d,p) baz seti kullanılarak, yoğunluk fonksiyonel teorisi yaklaşımıyla incelenmiştir. yukarıda bahsi geçen teorik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir.



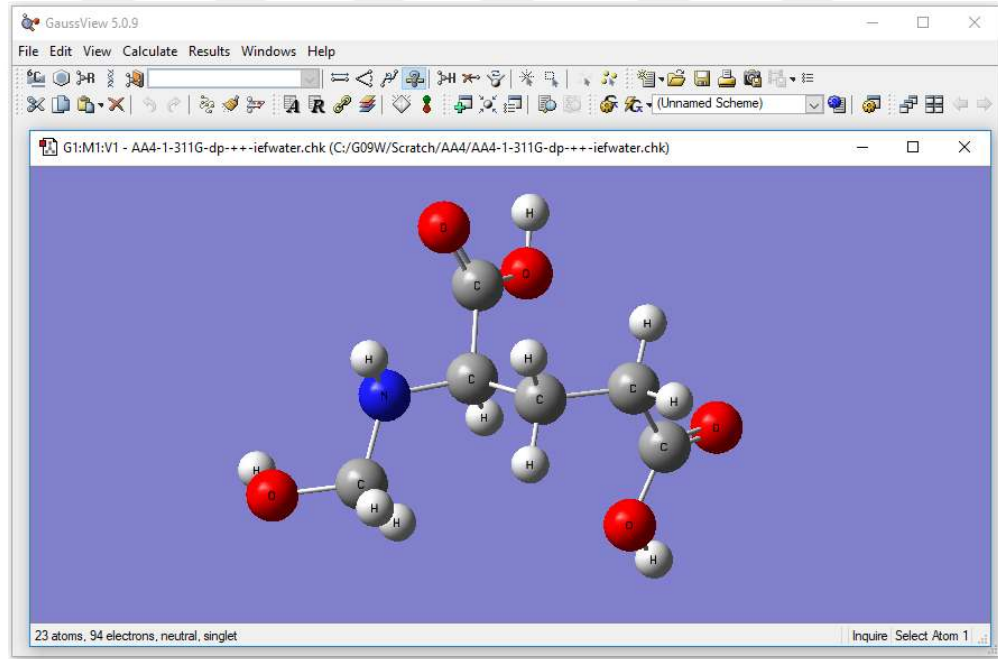
Şekil 2.1 : NHM-glisin molekül yapısının yer aldığı GaussView 5.0.9 programı arayüzünden görüntü



Şekil 2.2 : NHM-fenilalanin molekül yapısının yer aldığı GaussView 5.0.9 programı arayüzünden görüntü



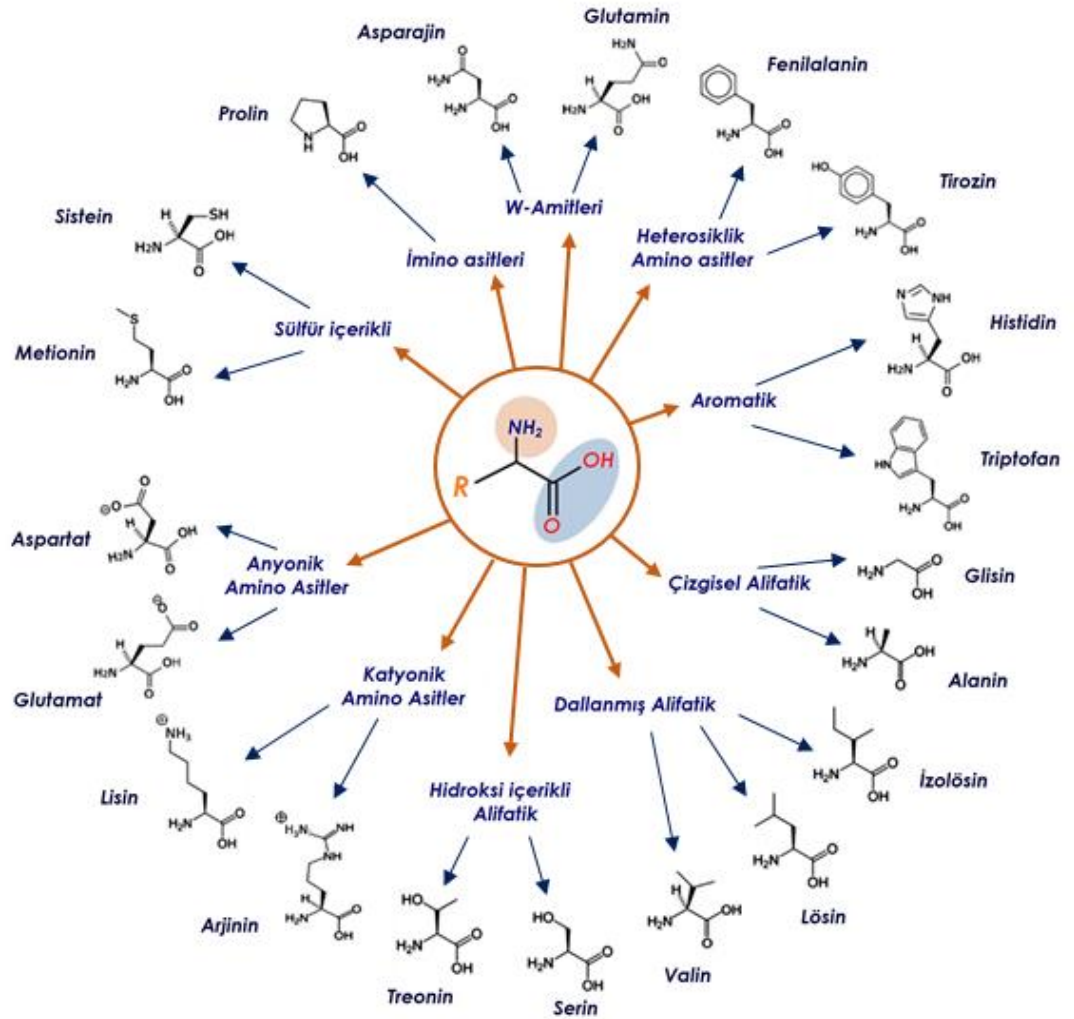
Şekil 2.3 : NHM-serin molekül yapısının yer aldığı GaussView 5.0.9 programı arayüzünden görüntü



Şekil 2.4 : NHM-glutamik asit molekül yapısının yer aldığı GaussView 5.0.9 programı arayüzünden görüntü

3. TEORİK SONUÇLAR

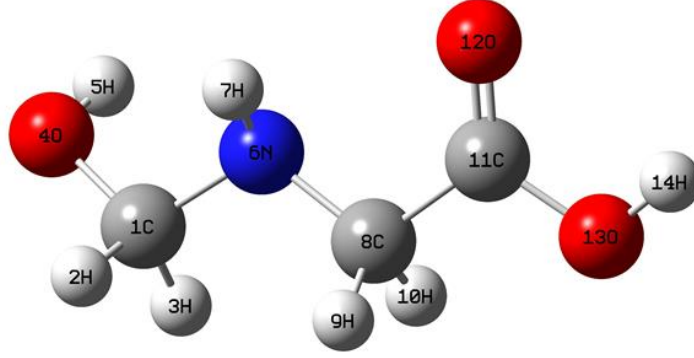
Bütün amino asitler, her molekülün merkezinde α -karbon olarak adlandırılan bir karbona ve bu karbona atomuna bağlı bazen yan zincir olarak da ifade edilen dört gruba - bir hidrojen, bir α -karboksil grubu, bir α -amin grubu ve bir R grubu - sahiptirler. α -karbon, karboksil ve amino grupları, tüm amino asitler için ortaktır. Bu nedenle R grubu, her bir amino asite özgüdür. Şekil 3.1’de yirmi fizyolojik amino asitin yapıları ve kimyasal sınıflandırması gösterilmiştir.



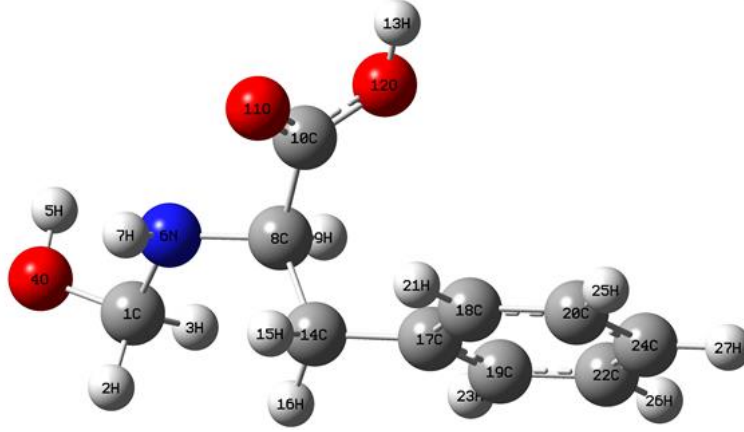
Şekil 3.1 : Yirmi fizyolojik amino asitin yapıları ve kimyasal sınıflandırması

Bu farklı R-grupları, sırasıyla glisin için bir hidrojen atomu, fenilalanin için bir fenilmetil grubu, serin için bir hidroksimetil grubu ve glutamik asit için bir karboksilik asit grubudur. Hidroksimetilasyon işleminden (moleküllere – CH₂OH

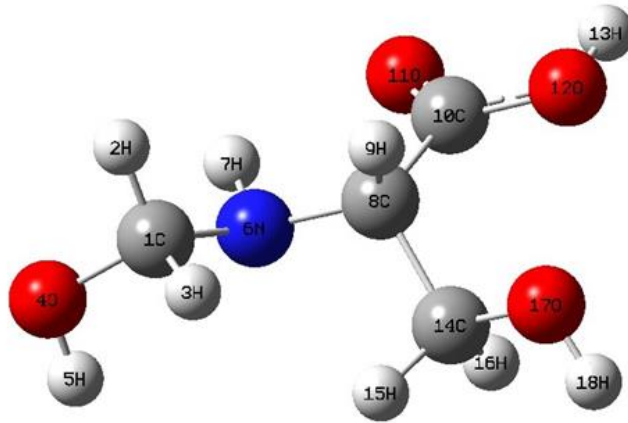
grubunun eklenmesi) sonra, Şekil 3.2, Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'de gösterilen dört amino asit türevi Telegdi ve Beczner tarafından elde edilmiştir [8].



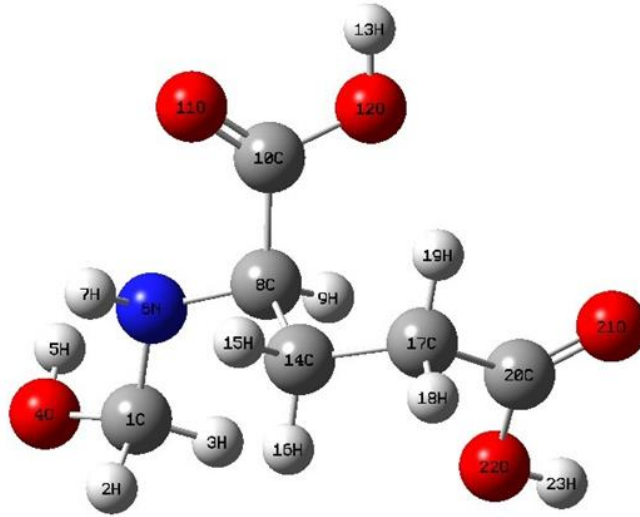
Şekil 3.2 : NHM-glisin amino asitinin nötr haline ait optimize edilmiş yapısı



Şekil 3.3 : NHM-fenilalanin amino asitinin nötr haline ait optimize edilmiş yapısı

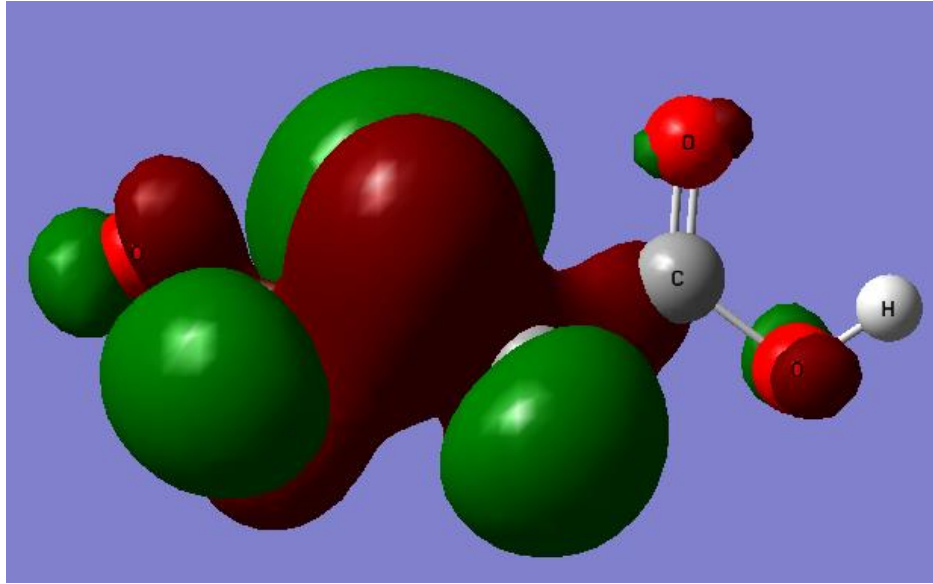


Şekil 3.4 : NHM-serin amino asitinin nötr haline ait optimize edilmiş yapısı

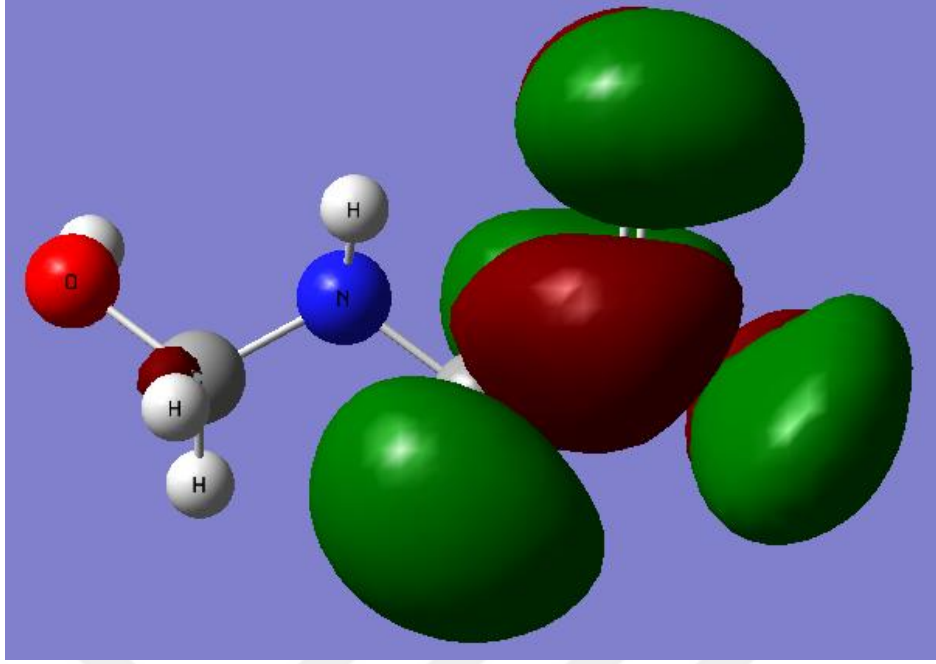


Şekil 3.5 : NHM-glutamik asit amino asitinin nötr haline ait optimize edilmiş yapısı

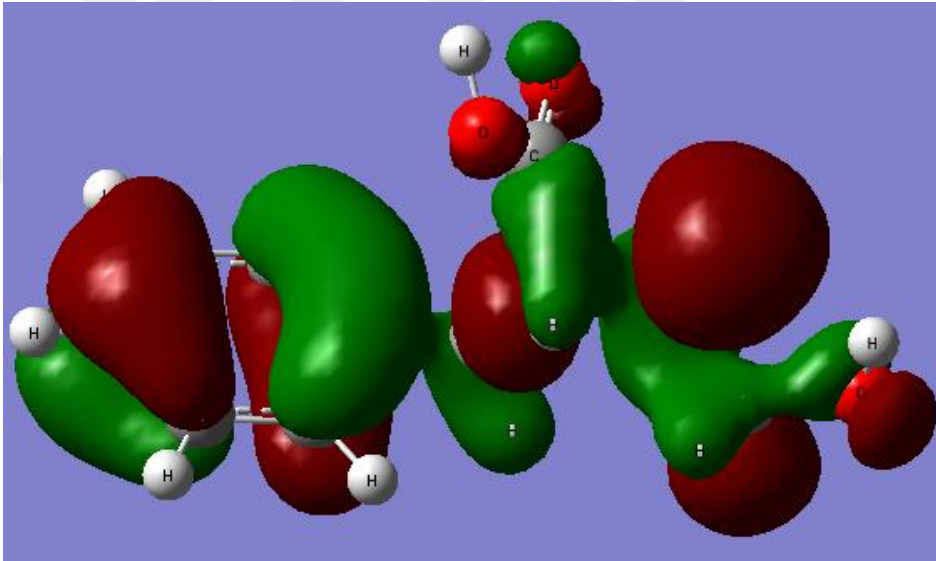
Çalışmamızda, bu amino asit türevlerinin nötr haldeki özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için, elektronik yapıları ile ilgili, kimyasal etkileşimlerin analizinde sıklıkla kullanılan molekül orbital analiz yöntemine başvurulmuştur. Kimyasal reaktivite en yüksek dolu moleküler orbitali (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) incelenerek anlaşılabilir. Şekil 3.6, Şekil 3.7, Şekil 3.8, Şekil 3.9, Şekil 3.10, Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'te incelenmiş olan tüm amino asitlerin B3LYP/6-311G++(d,p) baz seti seviyesinde ve sulu ortamda, optimize edilmiş sulu faz geometrilerinin HOMO-LUMO kontur grafikleri görülmektedir.



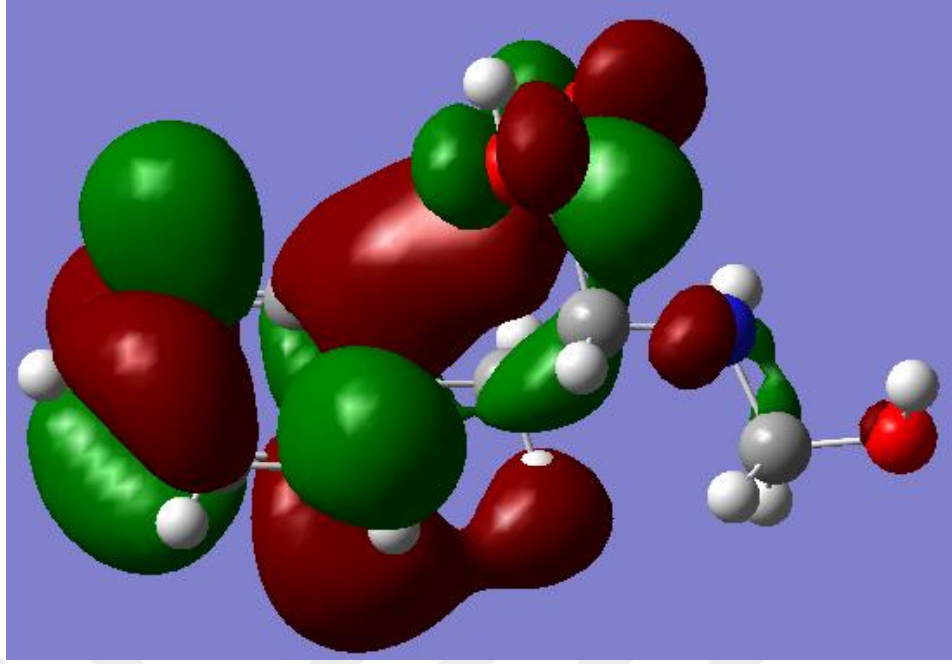
Şekil 3.6 : NHM-glisin amino asitinin HOMO kontur grafiği



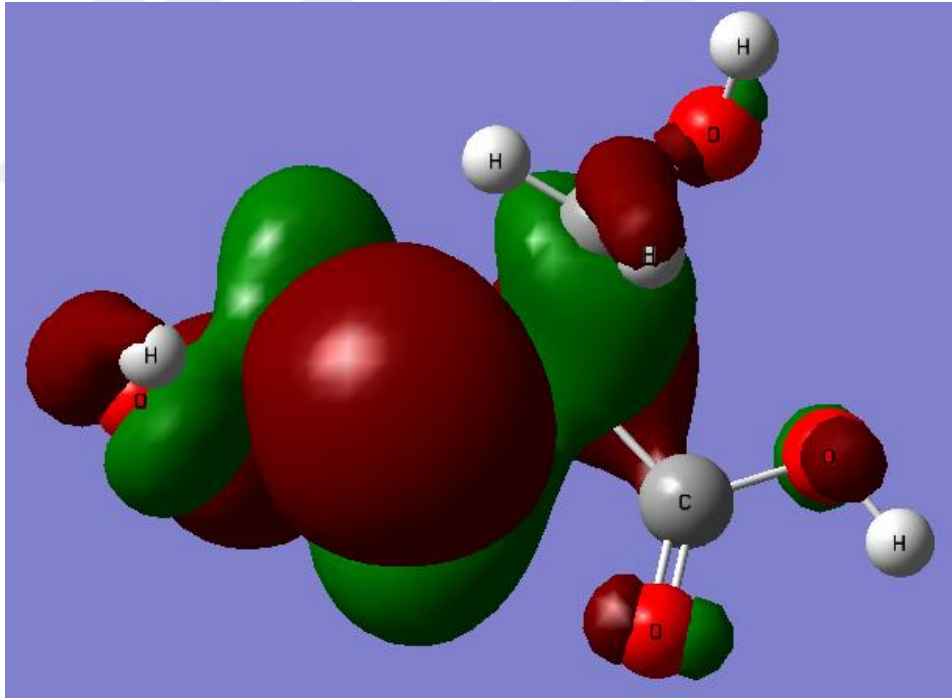
Şekil 3.7 : NHM-glisin amino asitinin LUMO kontur grafiği



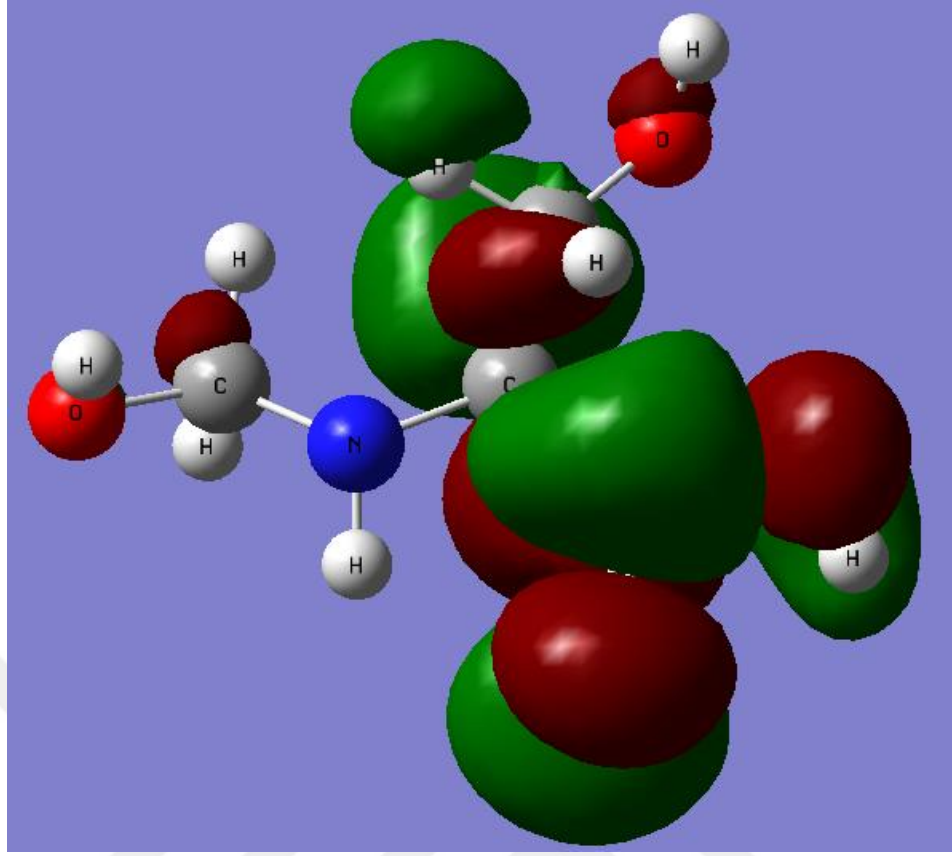
Şekil 3.8 : NHM-fenilalanin amino asitinin HOMO kontur grafiği



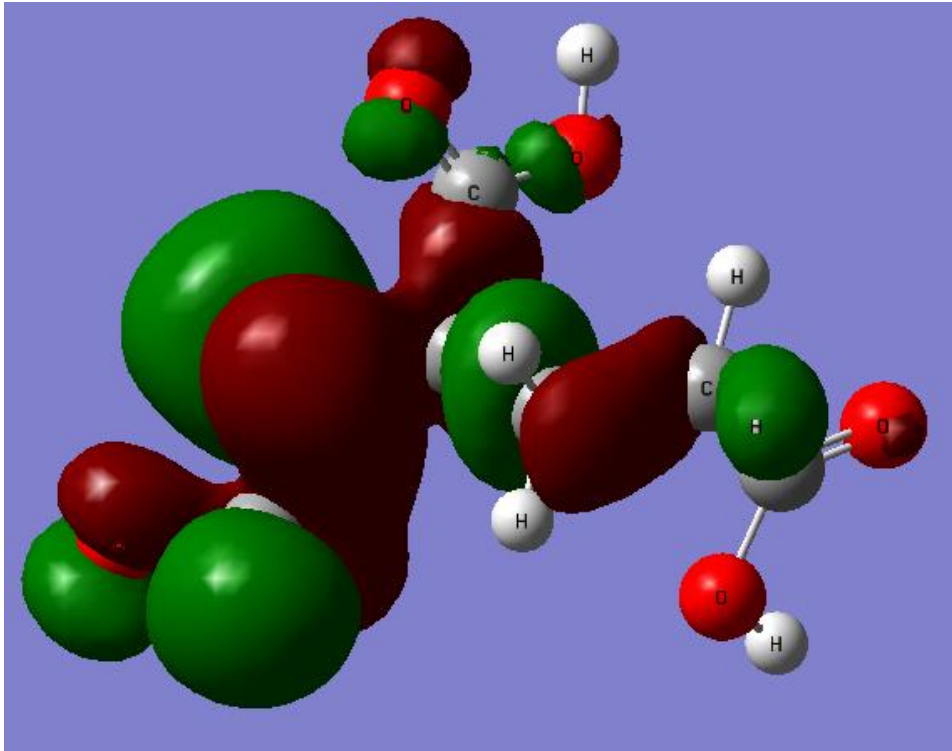
Şekil 3.9 : NHM-fenilalanin amino asitinin LUMO kontur grafiği



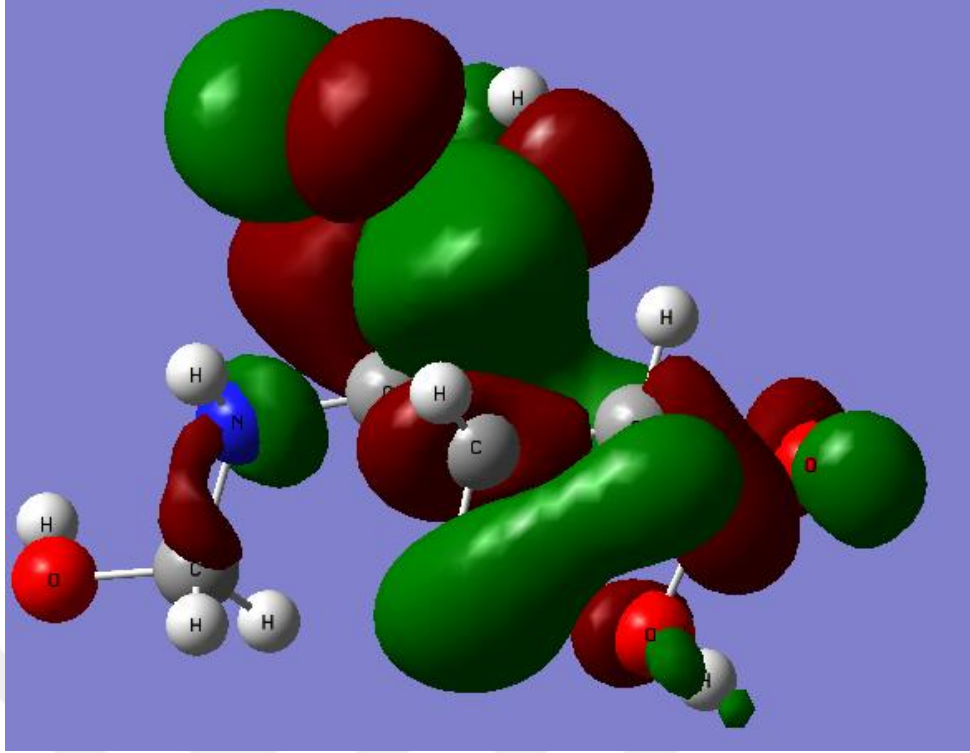
Şekil 3.10 : NHM-serin amino asitinin HOMO kontur grafiği



Şekil 3.11 : NHM-serin amino asitinin LUMO kontur grafiği



Şekil 3.12 : NHM-glutamik asit amino asitinin HOMO kontur grafiği



Şekil 3.13 : NHM-glutamik asit amino asitinin LUMO kontur grafiği

En yüksek dolu moleküler orbitali enerjisi E_{HOMO} , genellikle molekülün elektron verme kabiliyeti ile ilişkilendirilen bir kuantum kimyasal parametredir. Yüksek E_{HOMO} değerleri, boş molekül orbitallerine sahip uygun bir elektron alıcısı moleküle, bir molekülün elektronlarını daha kolay verme eğilimini gösterir. Buna göre, en düşük boş moleküler orbital enerjisi E_{LUMO} ise, bir molekülün elektronları kabul etme kabiliyetini gösterir. Öte yandan, enerji boşluğu (ΔE) değerleri, son dolu molekül orbitalden bir elektronu uzaklaştırmak için uyarma enerjisinin ölçüsüdür [9, 63-65]. Dolayısıyla, E_{HOMO} değerleri arttıkça ve E_{LUMO} değerleri azaldıkça molekül ile alıcı arasındaki etkileşim güçlü olur. Böylelikle, HOMO ve LUMO arasındaki enerji boşluğu değerleri küçüldükçe ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), iki taraflı elektron transferi yoluyla molekül ve yüzey çifti arasındaki etkileşimin daha iyi olma ihtimali artar. Valans elektronlarının uzamsal dağılımı HOMO orbitaliyle belirlendiğinden, yüksek HOMO orbitali yoğunluğuna sahip atomik bölgelerin, elektrofilik saldırılar için en iyi bölgeler olduğu bağlantısı kurulabilmektedir. Şekil 3.6, Şekil 3.7, Şekil 3.8, Şekil 3.9, Şekil 3.10, Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'te görüldüğü gibi, HOMO incelenen moleküllerin çoğunlukla N-hidroksimetil zincirinde yer alan oksijen ve azot atomları üzerinde yer almaktadır. NHM-fenilalanin molekülünde ayrıca fenil

grubu da HOMO dağılımına katılmaktadır. LUMO ise dört molekül için benzer eğilim göstermekte olup karboksilik asit grubunu içeren kısımlar üzerinde bulunmaktadır.

Yukarıdaki açıklamalar dikkate alındığında, N-süstitüe glisin, serin, fenilalanin ve glutamik asit amino asitlerinin, elektronik özelliklerinin kıyaslanması gerektiği anlaşılmaktadır. Bu yüzden bu bileşiklere ait moleküler elektronik yapılarla ilişkin mutlak elektronegatiflik (χ), mutlak sertlik (η), küresel kimyasal yumuşaklık S (σ), ve elektrofillik indisi (ω) kuantum kimyasal parametreleri, Çizelge 3.1'deki deneysel yüzde inhibisyon etkinlikleri (%IE) değerleriyle kıyaslanmıştır.

NHM-amino asitlerin nötr (moleküler) formları için hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} ve ΔE değerleri, deneysel inhibisyon etkinlikleri ile kıyaslandığında doğrudan bir korelasyonun olmadığı görülmüştür. Bu korelasyonun görülmemiş olması, hesaplamalarda moleküllere ait doğru yapıları kullanmanın önemini göstermektedir. Bu noktada ortamın pH'ı göz ardı edilmemelidir çünkü pH, amino asit türevlerinin yapısını, α -karbonuna bağlı olan veya yan zincirde bulunan bazik ve asit gruplarını protonlayarak veya protonu uzaklaştırarak değiştirmektedir.

Çizelge 3.1 : İncelenen NHM-amino asitlerinin nötr halleri için hesaplanan kuantum kimyasal parametreler

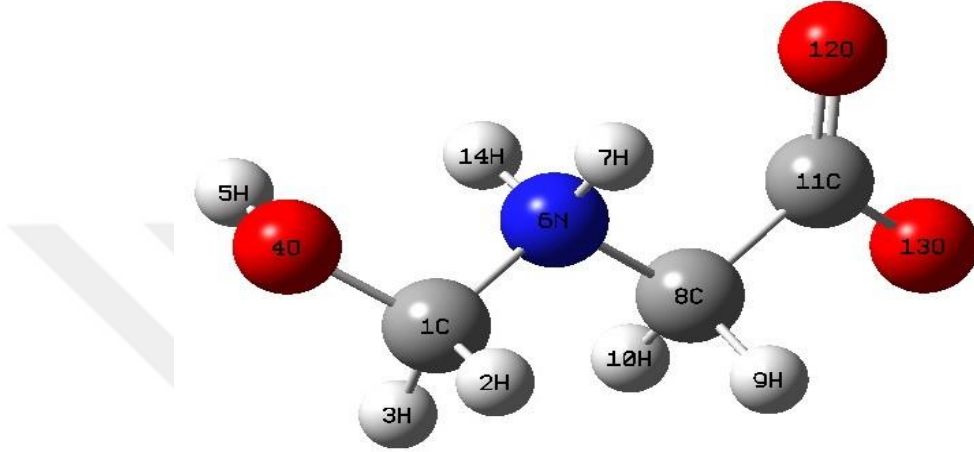
Parametreler	Faz ^b	NHM glisin	NHM fenilalanin	NHM serin	NHM glutamik asit
IE (%) ^a		88.2	73.1	80.9	68.2
E_{HOMO} (eV)	G	-6.911	-6.701	-6.921	-6.793
	S	-6.931	-6.684	-6.941	-6.888
E_{LUMO} (eV)	G	-0.636	-0.755	-0.695	-0.664
	S	-0.499	-0.723	-0.628	-0.639
ΔE (E_L-E_H) (eV)	G	6.275	5.946	6.226	6.129
	S	6.432	5.961	6.313	6.249
ω	G	2.269	2.337	2.329	2.269
	S	2.146	2.302	2.269	2.267
χ	G	3.774	3.728	3.808	3.729
	S	3.715	3.704	3.785	3.764
η	G	3.138	2.973	3.113	3.065
	S	3.216	2.981	3.157	3.125
S	G	0.159	0.168	0.161	0.163
	S	0.155	0.168	0.158	0.160

^a Ref. [8].

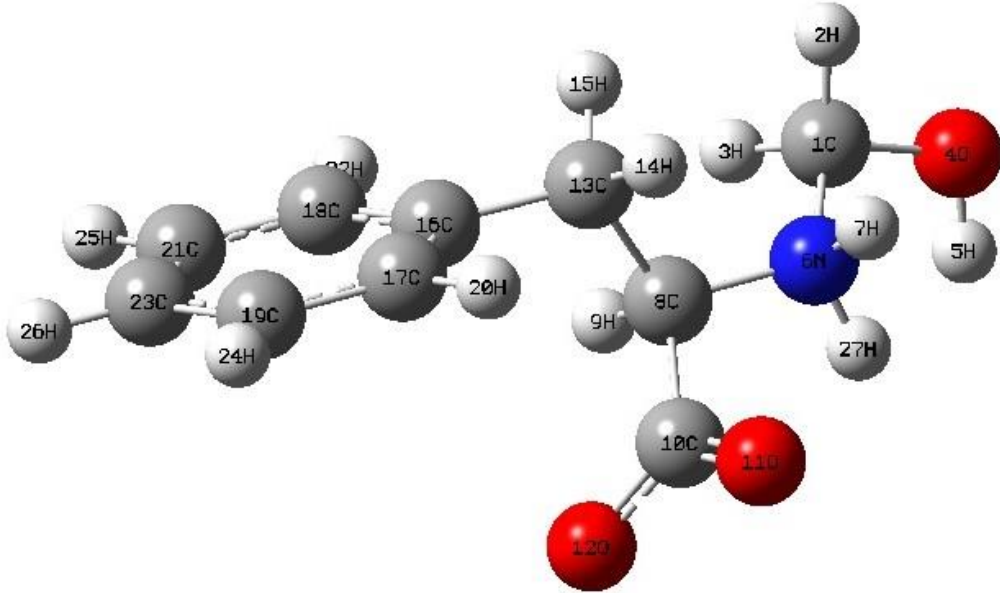
^b G, gaz fazı ($\epsilon = 1.0$); S, sıvı fazı ($\epsilon = 78.5$).

Ortalama pH değerlerinde amino asitler, amino grubunun protonlandığı fakat karboksilik grupların protonlanmadığı nötr (dipolar) yüklü zwitterionlar oluşturur

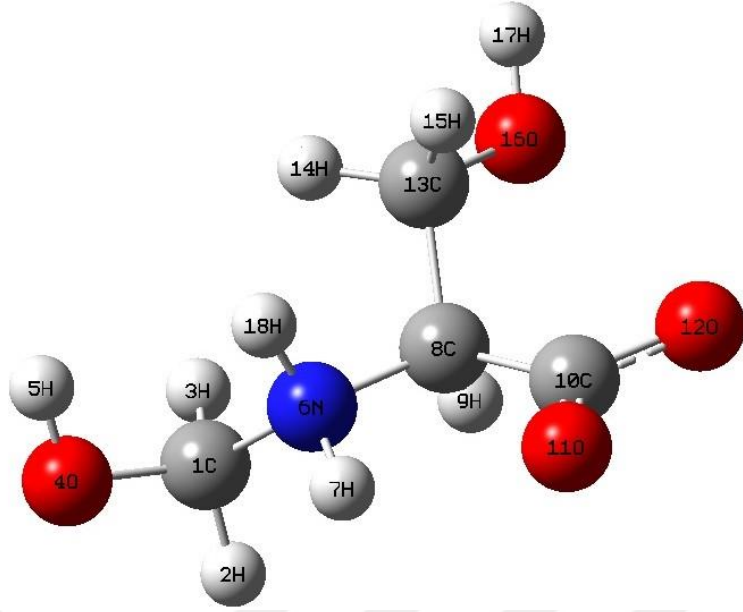
[66]. Çalışmada kullanılan deneysel verilerin dayandığı elektrokimyasal ve mikrobiyolojik testlerin sonuçları [8], soğutma suyu kullanılarak elde edilmiştir. Bu soğutma suyunun pH'ı ise ortalama pH değerlerine karşılık gelmektedir. Bu nedenle, soğutma suyu ortamındaki NHM-amino asitlerinin inhibisyon etkinliklerini incelemek için DFT hesaplamalarımızın devamında, hem gaz hem de sulu fazlar için bu bileşiklerin zwitterion halleri kullanılmıştır (Şekil 3.14, 3.15, 3.16 ve 3.17).



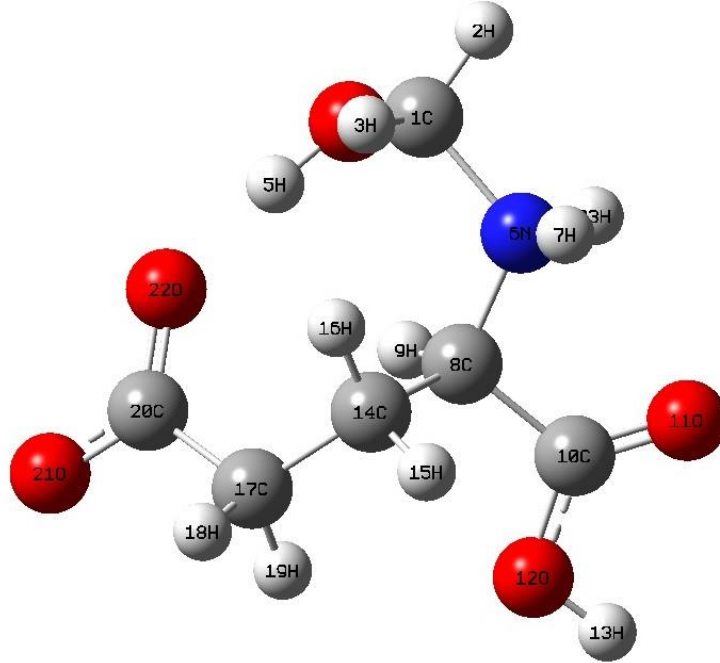
Şekil 3.14 : NHM-glisin amino asitinin zwitterion haline ait optimize edilmiş yapısı



Şekil 3.15 : NHM-fenilalanin amino asitinin zwitterion haline ait optimize edilmiş yapısı



Şekil 3.16 : NHM-fenilalanin amino asitinin zwitterion haline ait optimize edilmiş yapısı



Şekil 3.17 : NHM-glutamik asit amino asitinin zwitterion haline ait optimize edilmiş yapısı

Bileşiklerin zwitterion halleri için hesaplanan kuantum kimyasal parametreler, deneysel yüzde inhibisyon etkinlikleri değerleriyle Çizelge 3.2'de kıyaslanmıştır.

Çizelge 3.2 : İncelenen NHM-amino asitlerin zwitterion hali için hesaplanan kuantum kimyasal parametreler

Parametreler	Faz ^b	NHM glisin	NHM fenilalanin	NHM serin	NHM glutamik asit
IE (%) ^a		88.2	73.1	80.9	68.2
E_{HOMO} (eV)	G	-7.526	-6.822	-7.474	-5.761
	S	-7.380	-6.781	-7.304	-6.715
E_{LUMO} (eV)	G	-0.847	-0.979	-0.940	-1.662
	S	-0.340	-0.703	-0.636	-0.984
$\Delta E (E_L-E_H)$ (eV)	G	6.679	5.843	6.534	4.099
	S	7.040	6.078	6.668	5.731
ω	G	2.625	2.604	2.709	3.362
	S	2.116	2.304	2.364	2.585
χ	G	4.187	3.901	4.207	3.712
	S	3.860	3.742	3.970	3.849
η	G	3.339	2.922	3.267	2.049
	S	3.520	3.039	3.334	2.866
S	G	0.149	0.171	0.153	0.244
	S	0.142	0.165	0.149	0.174

^a Ref. [8].

^b G, gaz fazı ($\epsilon = 1.0$); S, sıvı fazı ($\epsilon = 78.5$).

Çizelge 3.2'deki teorik veriler, her iki fazda da NHM-glutamik asitin zwitterion hali için en yüksek E_{HOMO} ve en düşük E_{LUMO} değerlerine sahip olduğunu göstermektedir. Sıralama, NHM-fenilalanin, NHM-serin ve NHM-glisin şeklinde devam etmektedir. Daha reaktif bir nükleofil, daha düşük bir ω değeri ile tanımlanır, bunun tersine iyi bir elektrofil ise, yüksek bir ω değeri ile tanımlanır. Bu bağlamda, NHM-glutamik asit iyi bir elektrofiledir. Sert bir molekülün yüksek bir enerji eşitsizliği vardır ve yumuşak bir molekülün ise düşük bir enerji eşitsizliği vardır. Yumuşak moleküller sert olanlardan daha reaktiftir çünkü bir alıcıya elektronları kolayca verebilirler. Çizelge 3.2'de görüldüğü üzere, NHM-glutamik asit diğerleri arasında en yumuşak olan moleküldür. Ayrıca, kimyasal sertlik değerlerinin kıyaslanması, enerji boşlukları değerlerinde olduğu gibi bir eğilim göstermektedir, en düşük olanı NHM-glutamik asittir. Bununla birlikte, bu sıralama yine de inhibisyon etkinliği (%IE) değerleriyle uyumlu değildir çünkü teorik ve deneysel sonuçlar arasında düzenli bir değişim bulunmamaktadır. Bu sonuçlara göre, inhibisyon etkinliği sıralamasının NHM-glisin < NHM-serin < NHM-fenilalanin < NHM-glutamik asit şeklinde olması beklenirdi.

Öte yandan, Telegdi ve Beczner, korozyona neden olan mikropların hücre zarlarıyla (ya da sitoplazmalarıyla) etkileşime girerek büyümelerini önlemede bu bileşiklerin etkisini gözlemlemek amacıyla hücre sayısı hesaplamalarını içeren mikrobiyolojik

yöntemlere başvurmuşlardır. Bu nedenle deneylerde, izole edilmiş *Desulfovibrio desulfuricans* (sülfat indirgeyici) mikroorganizmaları veya karışık soğutma suyu kültürü kullanmışlardır. Çizelge 3.3'te, hem anaerobik desulfuricans kültürü hem de karışık soğutma suyu popülasyon kültürü içeren ortamlara ilave edilen NHM-amino asitlerinin inaktivasyon hız sabitlerinin hesaplanmasıyla elde edilen mikrobiyolojik deneysel sonuçlar ile teorik verilerin korelasyonunun ilginç sonuçlar verdiği görülmektedir.

Çizelge 3.3 : İncelenen NHM-amino asitlerinin enerji parametreleri ile inaktivasyon hız sabitlerinin karşılaştırılması

İnhibitör	NHM-glisin	NHM-fenilalanin	NHM-serin	NHM-glutamik asit
E_{HOMO} (eV)	-7.380	-6.781	-7.304	-6.715
E_{LUMO} (eV)	-0.340	-0.703	-0.636	-0.984
ΔE ($E_L - E_H$) (eV)	7.040	6.078	6.668	5.731
İnaktivasyon hız sabiti $\times 10^3$ ($L\ mg^{-1}\ gün$) ^a	4.75	5.17	5.16	5.70
İnaktivasyon hız sabiti $\times 10^3$ ($L\ mg^{-1}\ gün$) ^b	2.58	5.60	5.43	4.28

^a Veriler 2 gün içinde anaerobik desulfuricans kültürüne aittir.

^b Veriler 2 gün içinde karışık soğutma suyu popülasyonuna aittir.

Çizelge 3.3'te, sadece sulu faza ait enerji parametreleri, NHM-amino asitlerinin inaktivasyon hız sabitleri ile karşılaştırılmıştır. Bu çizelgede listelenen sonuçların incelenmesiyle, HOMO ve LUMO enerjileri ile NHM-amino asitlerinin biyosidal aktiviteleri arasında açık bir ilişki olduğu sonucuna ulaşılmıştır. En yüksek E_{HOMO} 'ya ve en düşük E_{LUMO} ile ΔE değerlerine sahip olan NHM-glutamik asitin, anaerobik desulfuricans kültürünün olduğu ortamda en etkili bileşik olduğu bulunmuştur. Anaerobik desulfuricans kültürünün varlığında diğer NHM-amino asitleri için de aynı eğilim gözlemlenmiştir. Ancak bu eğilim, karışık popülasyonun olduğu durumdakinden farklılık göstermektedir. Bu duruma göre NHM-fenilalaninin en iyi inhibitör olduğu görülmüştür.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kuantum mekaniksel hesaplamalar kullanılarak, yumuşak çeliğin soğutma suyu içerisindeki korozyonunda dört NHM-amino asitin korozyon inhibisyonu ile biyosidal özelliklerinin daha iyi anlaşılması amacıyla ilk teorik çalışma gerçekleştirilmiştir. Nötr ve zwitterion halleri dikkate alınarak, bileşiklerin inhibisyon özellikleri ile elektronik yapı parametreleri arasında doğrudan bir korelasyon kurulamamış olmasına rağmen, hem korozyon hızlarının azaltılmasında, hem de mikroorganizmaların çoğalmasının kontrol edilmesinde korozyona karşı katkı maddesi olarak NHM-serin ile NHM-glutamik asit moleküllerinin çok etkili oldukları anlaşılmıştır. Elde edilen teorik verilere göre, bu moleküllerin etkinliklerinin, sahip oldukları hidrofilik yan zincirler nedeniyle olabilecekleri değerlendirilmektedir. Ayrıca, karışık popülasyon kültürü içeren soğutma suyunda NHM-fenilalanin etkinliği diğer inhibitörlerden ayrılarak öne çıkmaktadır. Bu inhibitör muhtemelen bu etkinliğini, sahip olduğu (daha ayrıntılı çalışılması gereken) hidrofobik fenilmetil grubuna borçludur.

KAYNAKLAR

- [1] Azeez, F. A. Al-Rashed O. A. & Nazeer A. A., (2018). Controlling of mild-steel corrosion in acidic solution using environmentally friendly ionic liquid inhibitors: Effect of alkyl chain, *Journal of Molecular Liquids*, 265, 654-663.
- [2] Shukla, S.K. Singh, A.K. Ahamad, I. & Quraishi, M.A., (2009). Streptomycin: A commercially available drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution, *Materials Letters*, 63, 819-822.
- [3] Çelik, S. & Kılınççeker, G. (2017). Klorürlü Ortamlarda (pH=7,0) Bakırın Korozyon Davranışlarına Askorbik Asidin İnhibisyon Etkisinin Belirlenmesi, *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, 17, 192-202.
- [4] Doğruöz, N. (2014). Endüstriyel Sistemlerde Mikrobiyolojik Korozyon ve Önlenmesi, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 3(1), 26-38.
- [5] Olivares, O. Likhanova, N.V. Gómez, B. Navarrete, J. Llanos-Serrano, M.E. Arce, E. & Hallen, J.M. (2006). Electrochemical and XPS studies of decylamides of α -amino acids adsorption on carbon steel in acidic environment, *Applied Surface Science*, 252(8), 2894-2909.
- [6] Morad, M.M.S. Hermas, A.E-H.A & Aal, M.S.A. (2002). Effect of amino acids containing sulfur on the corrosion of mild steel in phosphoric acid solutions polluted with Cl^- , F^- and Fe^{3+} ions—behaviour near and at the corrosion potential, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77, 486-494.
- [7] Javaherdashti, R. (2008). Microbiologically influenced corrosion: an engineering insight Handbook. Springer Ltd, Verlag London, 1-164.
- [8] Telegdi, J. & Beczner, J. (2014). N-Substituted amino acids as multifunctional additives used in cooling water. I. N-Hydroxymethyl amino acids, *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 3(3), 167-176.
- [9] Gece, G. (2008). The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, *Corrosion Science*, 50, 2981-2992.
- [10] Davis, J.R. (2000). *Corrosion, Understanding the basic*. ASM International, 1-563.
- [11] ISO/TC 156. (2015). Corrosion of metals and alloys - Basic terms and definitions (ISO 8044:2015); Trilingual version EN ISO 8044:2015; publication date: 2015-07-01; ics: 77.060, 01.040.77.
- [12] Schweitzer, P. A. (2010). Fundamentals of Mechanisms, Causes, and Preventative Methods. Taylor and Francis Group, LLC, 1-369
- [13] Pearce, J. (2001). Abstracted from Materials information Service; edited by Dominic Lodge, Erişim: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=91>

- [14] **Brycki, B. E. Kowalczyk, I. H. Szulc, A. Kaczerewska, O. & Pakiet, M.** (2017). Organic Corrosion Inhibitors, *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*, 1, 3-23.
- [15] **Hihara, L.H.** (2014). Electrochemical Aspects of Corrosion-Control Coatings, *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, 1, Butterworth- Einemann, United Kingdom, 1-15
- [16] **Chaturvedi, T. P.** (2009). An overview of the corrosion aspect of dental implants (titanium and its alloys), *Indian Journal of Dental Research*, 20(1), 8-91.
- [17] **Bereket, G. & Gerengi, H.** (2015). How truly electrochemical measurements are evaluated in corrosion researches?, *Korozyon Dergisi*, 21, 33-44
- [18] **Jones, L. W.** (1992). Corrosion and Water Technology for Petroleum Producers, Tulsa, Okla, *Oil and Gas Consultants International*, 1-202.
- [19] **Gece, G.** (2011). Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors, *Corrosion Science*, 53(12), 3873-3898.
- [20] **Ehsan N. Mahmoud H. Ali K. Mahla T. Saman H. & Ali D.,** (2018). Inhibitive effect of Clopidogrel as a green corrosion inhibitor for mild steel; statistical modeling and quantum Monte Carlo simulation studies, *Journal of Molecular Liquids*, 269, 193-202.
- [21] **Bokati, K, S. & Changiz, D.** (2018). Adsorption behavior of 1H-benzotriazole corrosion inhibitor on aluminum alloy 1050, mild steel and copper in artificial seawater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 1613-1624.
- [22] **Hamadi, L. Mansouri, S. Oulmi, K. & Kareche, A.** (2018). The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review, *Egyptian Journal of Petroleum*, 1-8.
- [23] **Obot, I.B. Ebenso, E.E. & Kabanda, M. M.** (2013). Metronidazole as environmentally safe corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M HCl: Experimental and theoretical investigation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 1, Issue 3, (ss. 431-439)
- [24] **Kaya, S. & Tüzün, B. & Kaya, C. & Obot, I. B.** (2016). Determination of corrosion inhibition effects of amino acids: Quantum chemical and molecular dynamic simulation study, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 528-535.
- [25] **Alagbe, M. Umoru, L.E. Afonja, A.A. & Olorunniwo, O.E.** (2006). Effects of Different Amino-acid Derivatives on the Inhibition of NST-44 Mild Steel Corrosion in Lime Fluid, *Journal of Applied Sciences*, 6(5), 1142– 1147.
- [26] **Prasanna, B.M. & Praveen, B.M. & Hebbar, N. & Venkatesha, T.V. & Tandon, H.C. & Hamid S.B.A.** (2015). *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 22, 62-69.

- [27] Gece, G. Bilgic, S. & Turksen, O. (2010). Quantum chemical studies of some amino acids on the corrosion of cobalt in sulfuric acid solution, *Materials and Corrosion*, 61(2), 141–146.
- [28] Anejjar, A. Salghi, R. Zarrouk, A. Benali, O. Zarrok, H. Hammouti, B. & Ebenso, E.E. (2014). Inhibition of carbon steel corrosion in 1 M HCl medium by potassium thiocyanate, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 2, 15–21.
- [29] Albrimi, Y.A. Addi, A.A. Douch, J. Souto, R.M. & Hamdani, M. (2015). Inhibition of the pitting corrosion of 304 stainless steel in 0.5 M hydrochloric acid solution by heptamolybdate ions, *Corrosion Science*, 90, 522–528.
- [30] Kandemirli, Z.S. & Bingul, F. (2009). Inhibition Effects of Methionine and Tyrosine on Corrosion of Iron in HCl Solution: Electrochemical, FTIR, and Quantum-Chemical Study, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 45, 46–53.
- [31] Wang, T. Wang, J. & Wu, Y. (2016). The inhibition effect and mechanism of l-cysteine on the corrosion of bronze covered with a CuCl patina, *Corrosion Science*, 97, 89–99.
- [32] Zhang, Z. Tian, N. Zhang, W. Huang, X. Ruan, L. & Wu, L. (2016). Inhibition of carbon steel corrosion in phase-change-materials solution by methionine and proline, *Corrosion Science*, 111, 675–689.
- [33] Nady, H. (2017). Tricine [N-(Tri(hydroxymethyl)methyl)glycine] – A novel green inhibitor for the corrosion inhibition of zinc in neutral aerated sodium chloride solution, *Egyptian Journal of Petroleum*, 26, 905–913.
- [34] Amin, M.A. & Khaled, K.F. (2010). Copper corrosion inhibition in O₂-saturated H₂SO₄ solutions, *Corrosion Science*, 52, 1194–1204.
- [35] Wang, D. Gao, L. Zhang, D. Yang, D. Wang, H. & Lin, T. (2016). Performance and design of post-installed large diameter anchors in concrete, *Materials Chemistry and Physics*, 169, 142–150.
- [36] Quraish, M.A. Ansari, F.A. Jamal, J. Indian, D. & Chem J. (2004). Corrosion inhibition of tin by some amino acids in citric acid solution, *Indian Journal of Chemical Technology*, 11, 271–274.
- [37] Salmana, T.A. Al-Azawib, K.F. Mohammedc, I. M. Al-Baghdadi, S. B. Al-Amiery, A.A. Gaaz, T. S. & Kadhum, A. A. H. (2018). Experimental studies on inhibition of mild steel corrosion by novel synthesized inhibitor complemented with quantum chemical calculations, *Results in Physics*, 10, 291–296.

- [38] Tezcan, F. Yerlikaya, G. Mahmood, A. & Kardaş, G. (2018). A novel thiophene Schiff base as an efficient corrosion inhibitor for mild steel in 1.0 M HCl: Electrochemical and quantum chemical studies, *Journal of Molecular Liquids*, 269, 398-406.
- [39] Kowsari, E. Arman, S.Y. Shahini, M.H. Zandi, H. Ehsani, A. Naderi, R. Pourghasemi H. A. & Mehdipour, M. (2016). In situ synthesis, electrochemical and quantum chemical analysis of an amino acid-derived ionic liquid inhibitor for corrosion protection of mild steel in 1M HCl solution, *Corrosion Science*, 112, 73-85.
- [40] Young, D. C. (2002). *Computational Chemistry: A Practical Guida for Aplying Tecniques to Real-World Problems*, 19-31.
- [41] Brasden, B. H. & Joachain, C. J. (1999) Atom ve Molekül Fiziği, 480-486.
- [42] Jensen, F. (2013). Atomic orbital basis sets, *WIREs Computational Molecular Science*, 3, 273–295.
- [43] Davidson, E. & Feller, D. (1986), Basis set selection for molecular calculations, *Chemical Reviews*, 86(4), 681-696.
- [44] Dunning, T. H. (1989), Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *Journal of Chemical Physics*, 90, 1007-1023.
- [45] Manninen, P. & Vaara, J. (2006), Systematic Gaussian basis-set limit using completeness-optimized primitive sets. A case for magnetic properties, *Journal of Computational Chemistry*, 27(4), 45-434.
- [46] Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas, *Physical Reviews*, 136, 864-871.
- [47] Kohn, W. & Sham, L.J. (1965), Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140, 4A, 1133-1138.
- [48] Arıcı K. (1999). *Teorik ve deneysel titreşim spektroskopisi yardımıyla bazı molekül ve bileşiklerin incelenmesi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, (Doktora Tezi), Ankara,
- [49] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical Review*, A, 38, 3098–3100.
- [50] Lee, C. Yang, W. & Parr, R. (1988). Development of the Colle- Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review*, B, 37,785–789.
- [51] Becke, A. D. (1993). Density Functional thermo Chemistry. III. The Role of Exact Exchange, *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648.

- [52] Marcotrigiano, G. Menabue, L. & Pellacani, G. C. (1999). Infrared spectra (4000-60 cm⁻¹) of the antimony(III) and bismut(III) trihalide complexes with piperidine, *Journal of Molecular Structure*, 30, 85-93.
- [53] Møller, C. & Plesset, M. S. (1934). Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, *Physical Review*, 46, 618-622.
- [54] Grinter, R. (2005). *The Quantum Chemistry: An experimental view*, Wiley, 29-40.
- [55] Cramar, C. J. (2004). *Essentials of Computational Chemistry*. Second Edition, England: John Wiley&Sons, Ltd., 315.
- [56] Sigfridsson, E. & Ryde, U. (1998). Comparison of methods for deriving atomic charges from the electrostatic potential and moments, *Journal of Computational Chemistry*, 19, 377-395.
- [57] Lowe, J. P. & Peterson, K. A. (2005). *Quantum Chemistry*. Third Edition, London: Elsevier Academic Press, 335.
- [58] Aihara, J. (2000). Correlation found between the HOMO–LUMO energy separation and the chemical reactivity at the most reactive site for isolated-pentagon isomers of fullerenes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(14), 3121-3125.
- [59] Pearson, R.G. (1989). Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry, *Journal of Organic Chemistry*, 54, 1423–1430.
- [60] Disha Experts, (2017). *10 in One Study Package for CBSE Chemistry Class 11 with 3 Sample Papers*, Disha Publication; 1st edition, 1-456.
- [61] Koopmans, T. (1934). Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms, *Physica*, 1(1–6), 104-113.
- [62] Gaussian 09, Revision C.01, (2009). Frisch, M. J. Trucks, G. W. Schlegel, H. B. Scuseria, G. E. Robb, M. A. Cheeseman, J. R. Scalmani, G. Barone, V. Mennucci, B. Petersson, G. A. Nakatsuji, H. Caricato, M. Li, X. Hratchian, H. P. Izmaylov, A. F. Bloino, J. Zheng, G. Sonnenberg, J. L. Hada, M. Ehara, M. Toyota, K. Fukuda, R. Hasegawa, J. Ishida, M. Nakajima, T. Honda, Y. Kitao, O. Nakai, H. Vreven, T. Montgomery, J. A. Jr. Peralta, J. E. Ogliaro, F. Bearpark, M. Heyd, J. J. Brothers, E. Kudin, K. N. Staroverov, V. N. Kobayashi, R. Normand, J. Raghavachari, K. Rendell, A. Burant, J. C. Iyengar, S. S. Tomasi, J. Cossi, M. Rega, N. Millam, J. M. Klene, M. Knox, J. E. Cross, J. B. Bakken, V. Adamo, C. Jaramillo, J. Gomperts, R. Stratmann, R. E. Yazyev, O. Austin, A. J. Cammi, R. Pomelli, C. Ochterski, J. W. Martin, R. L. Morokuma, K. Zakrzewski, V. G. Voth, G. A. Salvador, P. Dannenberg, J. J. Dapprich, S. Daniels, A. D. Farkas, Ö. Foresman, J. B. Ortiz, J. V. Cioslowski, J. & Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [63] Maurice, V. & Marcus, P. (2018). Progress in corrosion science at atomic and nanometric scales, *Progress in Materials Science*, 95, 132-171.

[64] Gece, G. (2017). Theoretical basis for the corrosion inhibition feature of Argan oil, *Bulgarian Chemical Communications*, 49, 846-851.

[65] Topal, E. & Gece, G. (2017). A theoretical study on chemically elegant proton pump inhibitors in search of novel green corrosion inhibitors, *Protection of Metals Physical Chemistry of Surfaces*, 53, 1173-1180.

[66] Donovan, J.W. (1969). *Physical principles and techniques of protein chemistry*, Part A, Academic Press, New York, 1-544, Erişim: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-440101-3.X5001-2>



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Emre ÖZDEMİR
Doğum Tarihi ve Yeri : 03.11.1990, Amasya
E-posta : emmre55@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** :
2014, Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Üretim Mühendisi / Akia Hess Otomotiv Endüstri
- Satış ve Uygulama Mühendisi / Metkon Endüstriyel Cihaz San. Ve Tic. A.Ş.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Özdemir, E. & Gece, G.** (2018). A theoretical investigation of some N-hydroxymethyl amino acids as corrosion inhibitors for mild steel, Key Engineering Materials (Basıma kabul edildi.)