

T.C
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI AZÜR BİLEŞİKLERİ VE TÜREVLERİNİN ASİDİK ORTAMDA YUMUŞAK
ÇELİĞİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞINA ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ

DEMET ÖZKIR

Doktora Tezi


Danışman


Prof. Dr. Kadriye KAYAKIRILMAZ


Mayıs 2012


Demet ÖZKIR tarafından **Prof. Dr. Kadriye KAYAKIRILMAZ** danışmanlığında hazırlanan “**Bazı Azür Bileşikleri ve Türevlerinin Asidik Ortamda Yumuşak Çeliğin Elektrokimyasal Davranışına Etkilerinin Belirlenmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Kadriye KAYAKIRILMAZ, Niğde Üniversitesi | 

Üye : Prof. Dr. Birgül YAZICI, Çukurova Üniversitesi | 

Üye : Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ, Niğde Üniversitesi | 

Üye : Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi | 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Emel BAYOL, Niğde Üniversitesi | 

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından 15/05/2012 tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../2012 tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../2012

Doç. Dr. Osman SİVRİKAYA
MÜDÜR

ÖZET

BAZI AZÜR BİLEŞİKLERİ VE TÜREVLERİNİN ASİDİK ORTAMDA YUMUŞAK ÇELİĞİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞINA ETKİLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZKIR, Demet

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Kadriye KAYAKIRILMAZ

Mayıs 2012, 256 sayfa

Bu çalışma; Azür A, Azür B, Azür C, yeni sentezlediğimiz Schiff bazının 1,0 M HCl ortamındaki yumuşak çeliğin korozyon davranışına, inhibitör etkilerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bunun için inhibitör içermeyen ve inhibitör olarak $1,0 \times 10^{-6}$ M– $1,0 \times 10^{-4}$ M Azür A, Schiff bazı; $1,0 \times 10^{-6}$ M– $5,0 \times 10^{-4}$ M Azür B, Azür C içeren 1,0 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltilerle 298 K’de 1–120 saat bekleme süreleri sonunda açığa çıkan hidrojen gazı miktarları ve EIS, bir saat bekleme süresi sonunda 298 K’de LPR ve 298–328 K’de potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri yapılmıştır. Azür A ve 2–hidroksi–5–nitro benzaldehitin kondensasyon tepkimesi ile literatüre göre yeni bir Schiff bazı sentezlenmiş ve yapısı FTIR, UV-vis ve $^1\text{H-NMR}$ analizleriyle aydınlatılmıştır. İnhibitörlerin hem kısa hem de uzun süreli bekleme sürelerinde etkin oldukları saptanmıştır. İnhibitör molekülleri elektrot yüzeyine Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorplanmışlardır. İnhibitör molekülleri yüksek sıcaklıkta da yumuşak çelik yüzeyini korumuştur. Çalışılan tüm sıcaklıklarda, ΔG_{ads}° değerleri -40 kJ/mol’den daha negatif olduklarından adsorpsiyonun kimyasal olduğuna karar verilmiştir. Yüzey mikrografları, elektrot yüzeyinde çeliği korozyona karşı koruyucu bir film tabakası oluştuğunu açıkça göstermiştir. İnhibitörlerin olası adsorpsiyon bölgelerini belirlemek için kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. Tüm yöntemlerle saptanan bulgular birbiriyle uyumlu olmuştur.

Anahtar sözcükler: Schiff bazı sentezi, Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, Taramalı elektron mikroskobu, Atomik kuvvet mikroskobu, Moleküler modelleme

SUMMARY

THE DETERMINATION OF THE EFFECTS OF SOME AZURE COMPOUNDS AND THEIR DERIVATIVES ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF MILD STEEL IN ACIDIC MEDIA

ÖZKIR, Demet

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Kadriye KAYAKIRILMAZ

May 2012, 256 pages

In this study, inhibition effects of $1,0 \times 10^{-6}$ M– $1,0 \times 10^{-4}$ M Azure A and newly synthesized Schiff base, $1,0 \times 10^{-6}$ M– $5,0 \times 10^{-4}$ M Azure B and Azure C on mild steel in 1.0 M HCl were evaluated by using EIS, LPR, SEM, AFM methods at 298 K and potentiodynamic polarization at 298–328 K. These studies were carried out at different concentrations, temperatures and durations. The Schiff base has been synthesized according to the literature and characterized by FTIR, UV-vis and $^1\text{H-NMR}$ analysis. The inhibitor molecules were adsorbed on electrode surface according to the Langmuir's adsorption isotherm. Inhibition efficiency values of mild steel increased when the inhibitor concentrations increase. Both long and short term corrosion tests clarified that the inhibitor molecules protected the mild steel in HCl solution effectively. Inhibitor molecules protected the mild steel surface at higher temperatures. At all temperatures studied, inhibitors show that the values of ΔG_{ads}° are more negative than –40 kJ/mol, which indicates a chemisorption process. Surface micrographs clearly indicate that a protective film formation occurred on the mild steel surface and this film inhibited the corrosion of mild steel. The quantum chemical calculations were employed to give further insight into the inhibition mechanism of inhibitor molecules. The results obtained by all methods were good agreement with each other.

Keywords: Schiff base synthesis, Electrochemical impedance spectroscopy, Scanning electron microscopy, Atomic force microscopy, Molecular modelling

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamı yönlendiren, çalışmalarım süresince yol gösterici ve destekleyici olan danışmanım; Niğde Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Kadriye KAYAKIRILMAZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmam süresince her konuda destek olan ve yol gösteren Tez İzleme Komitesi üyeleri; Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN'e ve Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Emel BAYOL'a teşekkür ederim.

Kuantum kimyasal hesaplamaları yapan ve yorumlayan Bölümümüz Öğretim Üyesi Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım da laboratuvar olanaklarını kullanmama izin veren Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Hüseyin YÜRÜK'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında ve her konuda yardımlarını esirgemeyen Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Yavuz SÜRME'ye ve Yrd. Doç. Dr. Özlem SARIÖZ'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında laboratuvarlarında bulunan metal mikroskopunu kullanmama izin veren Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Emin ÇADIRLI'ya ve yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Mevlüt ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Ayrıca doktora çalışmam süresince göstermiş oldukları destek ve tüm fedakârlıklarından dolayı aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamı FEB/2010–14 no'lu proje ile destekleyen Niğde Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
SUMMARY.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
KISALTMA VE SİMGELER.....	xxiii
BÖLÜM I. GİRİŞ.....	1
1.1 Metallerin Korozyonu.....	1
1.2 Çalışmanın Amacı.....	2
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Korozyonun Tanımı ve Önemi.....	3
2.2 Korozyon Türleri.....	3
2.3 Korozyonun Mekanizması.....	6
2.4 Korozyonun Termodinamiği.....	6
2.5 Potansiyel-pH Diyagramları.....	7
2.6 Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri.....	9
2.6.1 Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi.....	10
2.6.2 Polarizasyon direnci yöntemi.....	10
2.6.3 Alternatif akım (AC) impedansı yöntemi.....	12
2.7 Korozyonu Önleme Yöntemleri.....	16
2.7.1 Aktif koruma.....	16
2.7.1.1 Katodik koruma.....	16
2.7.1.2 Anodik koruma.....	17
2.7.2 Pasif koruma.....	18
2.7.2.1 Organik ve inorganik kaplama.....	18
2.7.2.2 İnhibitörlerle koruma.....	19
2.8 İnhibitör Etkinliklerinin Saptanmasında Dikkat Edilmesi Gereken İlkeler.....	26
2.9 Adsorpsiyon.....	27
2.9.1 Adsorpsiyon izotermi.....	28
2.9.1.1 Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	28
2.9.1.2 Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	28

2.9.2 İnhibitör etkinlikleri ve uygulamaları.....	30
2.10 Schiff Bazları.....	33
2.11 Mor Ötesi (Ultraviyole) Spektroskopisi.....	35
2.11.1 Mor ötesi bölgesinde soğurma.....	36
2.11.1.1 Elektronik uyarma.....	36
2.11.1.2 Beer-Lambert yasası.....	38
2.11.1.3 Kromoforlar.....	40
2.11.2 Elektronik geçiş türleri.....	40
2.11.2.1 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri.....	41
2.11.2.2 $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri.....	41
2.11.2.3 $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri.....	41
2.11.2.4 $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri.....	42
2.11.2.5 $\sigma \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \sigma^*$ geçişleri.....	42
2.12 Moleküler Modelleme ve Moleküler Orbital Hesaplamaları.....	42
2.12.1 Gaussian 03W Programı.....	45
2.12.1.1 Gaussian 03W programı hakkında genel bilgi.....	45
2.12.1.2 Moleküler geometrinin programa tanıtılması.....	45
2.12.1.3 Temel setler.....	46
2.13 Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (FTIR).....	49
2.13.1 Titreşme türleri.....	50
2.14 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	51
2.14.1 ^1H NMR spektroskopisi.....	52
2.14.2 Kimyasal kayma.....	55
BÖLÜM III. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	56
BÖLÜM IV. MATERYAL VE METOT.....	94
4.1 Materyal	94
4.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	94
4.1.1.1 Azür A.....	94
4.1.1.2 Azür B.....	94
4.1.1.3 Azür C.....	94
4.1.1.4 2-Hidroksi-5-nitro benzaldehit.....	95
4.1.1.5 HCl.....	95
4.1.1.6 Etanol.....	95

4.1.1.7 Diklorometan.....	95
4.1.1.8 n-Hekzan.....	95
4.1.1.9 Epoksi.....	95
4.1.1.10 Poliester, hızlandırıcı ve sertleştirici.....	95
4.1.1.11 Silikajel.....	95
4.1.1.12 Asetonitril.....	95
4.1.2 Elektrotlar.....	96
4.1.3 Kullanılan cihazlar.....	96
4.1.3.1 Elektrokimyasal Analizör (CHI).....	96
4.1.3.2 Taramalı elektron mikroskobu-Enerji dağılım X-ışını spektrometresi (SEM-EDX: LEO).....	96
4.1.3.3 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM: VEECO).....	96
4.1.3.4 Metal mikroskobu (OLYMPUS).....	96
4.1.3.5 Elektrikli mekanik parlaticılı zımpara cihazı.....	96
4.1.3.6 Analitik terazi (SCALTEC).....	96
4.1.3.7 Termostatlı su banyosu (NÜVE).....	97
4.1.3.8 Su ceketi.....	97
4.1.3.9 Dijital termometre (NEL).....	97
4.1.3.10 Bilgisayar (PHILIPS).....	97
4.1.3.11 Gaz büreti.....	97
4.1.3.12 FT-IR cihazı (PERKIN-ELMER).....	97
4.1.3.13 Erime noktası tayin cihazı (ELECTROTHERMAL).....	97
4.1.3.14 Distile su cihazı (TERMAL).....	98
4.1.3.15 Isıtıcıly manyetik karıştırıcı (VELP).....	98
4.1.3.16 ¹ H-NMR cihazı (BRUKER).....	98
4.1.3.17 Gaussian bilgisayar paket programı.....	98
4.1.3.18 Spectrolab Marka M5 Model analiz cihazı.....	98
4.1.3.19 Ultraviyole spektrofotometresi (Shimadzu).....	98
4.1.4 Kullanılan cam kaplar ve diğery malzemeler.....	98
4.1.4.1 Payreks cam beher.....	98
4.1.4.2 Payreks bullü pipet.....	98
4.1.4.3 Payreks cam balon joje.....	99
4.1.4.4 Zımpara kâğıdı.....	99

4.1.4.5 Demir testeresi.....	99
4.1.4.6 Otomatik pipetler.....	99
4.1.4.7 2 cm x 47,7 cm boyutlarındaki payreks camdan yapılmış bir kolon....	99
4.2 Metot.....	99
4.2.1 2,0 M HCl çözeltisinin hazırlanması.....	99
4.2.2 Stok 1×10^{-3} M'lık inhibitör çözeltilerinin hazırlanması ve seyreltilmesi.....	99
4.2.2.1 Stok 1×10^{-3} M'lık Azür A, Azür B ve Azür C çözeltilerinin hazırlanması.....	99
4.2.2.2 Çalışılacak inhibitör çözeltilerinin hazırlanması (seyreltme).....	100
4.2.3 Schiff bazının sentezi.....	101
4.2.4 Schiff bazının karakterizasyonu.....	103
4.2.4.1 Schiff bazının erime noktası.....	103
4.2.4.2 Schiff bazının FTIR spektrumu.....	103
4.2.4.3 Schiff bazının UV-vis spektrumu.....	105
4.2.4.4 Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	107
4.2.5 Çalışma elektrotlarının hazırlanması.....	109
4.2.6 Alternatif akım impedans yöntemiyle polarizasyon direncinin belirlenmesi....	110
4.2.7 Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle polarizasyon direncinin belirlenmesi.	111
4.2.8 Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin belirlenmesi.....	113
4.2.9 Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.....	114
4.2.10 Adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi.....	115
4.2.11 Entalpi (ΔH_{ads}°) ve entropi (ΔS_{ads}°) değerlerinin belirlenmesi.....	122
4.2.12 Sıfır yük potansiyelinin belirlenmesi.....	124
4.2.13 Tepkime sırasında açığa çıkan hidrojen gazının hacminin belirlenmesi.....	125
4.2.14 Yumuşak çelik elektrotların yüzey morfolojilerinin ve yüzey bileşimlerinin belirlenmesi.....	126
4.2.15 Azür A, Azür B, Azür C ve Schiff bazının kuantum kimyasal hesaplamaları.....	126
4.2.16 Azür C'nin elektrokimyasal polimerizasyonu.....	127
BÖLÜM V. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	130
5.1 Schiff Bazının Karakterizasyonu.....	130
5.2 EIS Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	130
5.2.1 Bir saat bekleme süresi sonunda elde edilen EIS ve LPR bulgularının	

değerlendirilmesi.....	131
5.2.2 Farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulgularının değerlendirilmesi.	134
5.2.2.1 Azür A'nın farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulguları...	135
5.2.2.2 Azür B'nin farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulguları...	138
5.2.2.3 Azür C'nin farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulguları...	141
5.2.2.4 Schiff bazının farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulguları.....	143
5.3 Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri ve Bulgularının Değerlendirilmesi.....	148
5.3.1 Azür A'nın potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi.....	148
5.3.2 Azür B'nin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi.....	153
5.3.3 Azür C'nin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi.....	156
5.3.4 Schiff bazının potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi...	159
5.4 Aktivasyon Enerjisi Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	162
5.5 Adsorpsiyon İzoterm Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	164
5.6 Termodinamik Parametrelerin (ΔS_{ads}° ve ΔH_{ads}°) Değerlendirilmesi.....	166
5.7 Sıfır Yük Potansiyelinin Değerlendirilmesi.....	168
5.8 Hidrojen Gazı Miktarları ve Değerlendirilmesi.....	169
5.9 Yumuşak Çelik Elektrotların SEM, AFM, EDX Analiz Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	171
5.9.1 SEM bulguları.....	171
5.9.2 EDX bulguları.....	175
5.9.3 AFM bulguları.....	176
5.10 Azür C'nin Elektrokimyasal Polimerizasyon Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	180
5.11 Azür A'nın Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	182
5.11.1 Azür A'nın B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan optimize yapısı.....	182
5.11.2 Azür A'nın B3LYP/6-311++G(2d,2p) temel setiyle hesaplan HOMO ve LUMO yoğunluklarının dağılımı.....	182
5.11.3 Fukui fonksiyonları ile elde edilen verilerin değerlendirilmesi.....	185
5.11.4 Azür A'nın Mulliken yüklerinin değerlendirilmesi.....	186
5.12 Azür A Molekülü İçin Önerilen Adsorpsiyon Modeli.....	187
5.13 Azür B'nin Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	190
5.13.1 Azür B'nin B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan optimize yapısı.....	190
5.13.2 Azür B'nin B3LYP/6-31G(d,p) ve 6-311G(d,p) temel setleriyle hesaplan	

HOMO ve LUMO yoğunluklarının dağılımı.....	190
5.13.3 Fukui fonksiyonları ile elde edilen verilerin değerlendirilmesi.....	192
5.13.4 Azür B'nin Mulliken yüklerinin değerlendirilmesi.....	192
5.14 Azür C'nin Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	193
5.14.1 Azür C'nin B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan optimize yapısı.....	193
5.14.2 Azür C'nin B3LYP/6-31G(d,p) ve 6-311G(d,p) temel setleriyle hesaplan HOMO ve LUMO yoğunluklarının dağılımı.....	194
5.14.3 Fukui fonksiyonları ile elde edilen verilerin değerlendirilmesi.....	195
5.14.4 Azür C'nin Mulliken yüklerinin değerlendirilmesi.....	196
5.15 Schiff Bazının Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi....	197
5.15.1 Schiff bazının B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan optimize yapısı.....	197
5.15.2 Schiff bazının B3LYP/6-31G(d,p) ve 6-311G(d,p) temel setleriyle hesaplan HOMO ve LUMO yoğunluklarının dağılımı.....	197
5.15.3 Fukui fonksiyonları ile elde edilen verilerin değerlendirilmesi.....	200
5.15.4 Schiff bazının Mulliken yüklerinin değerlendirilmesi.....	201
5.15.5 Schiff bazının hesaplanan bağ ve dihedral açılarının değerlendirilmesi.....	202
BÖLÜM VI. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	207
6.1 Sonuçlar.....	207
6.2 Öneriler.....	217
KAYNAKLAR.....	218
ÖZGEÇMİŞ.....	233

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Kırmızı ötesi soğurma bölgeleri ve bu bölgelerde titreşme yapan bağlar.....	50
Çizelge 2.2	Fonksiyonel grupların bölgesi.....	50
Çizelge 2.3	Fonksiyonel grupların frekansları.....	51
Çizelge 2.4	Protonların yaklaşık kimyasal kaymaları.....	54
Çizelge 3.1	Üç Schiff bazının dört kuantum metoduyla elde edilen kuantum kimyasal parametreleri	63
Çizelge 3.2	Kullanılan Schiff bazlarının kimyasal yapıları ve IUPAC adları.....	79
Çizelge 4.1	Elektrot olarak kullanılan yumuşak çeliğin kütlece yüzde bileşimi (%)	109
Çizelge 5.1	İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda EIS ve LPR ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri (1 saat).....	133
Çizelge 5.2	Farklı bekleme sürelerinde inhibitörsüz ve Azür A içeren ortamlarda yumuşak çeliğin impedans parametreleri.....	136
Çizelge 5.3	Farklı bekleme sürelerinde inhibitörsüz ve Azür B içeren ortamlarda yumuşak çeliğin impedans parametreleri.....	140
Çizelge 5.4	Farklı bekleme sürelerinde inhibitörsüz ve Azür C içeren ortamlarda yumuşak çeliğin impedans parametreleri.....	142
Çizelge 5.5	Farklı bekleme sürelerinde inhibitörsüz ve Schiff bazı içeren ortamlarda yumuşak çeliğin impedans parametreleri.....	145
Çizelge 5.6	Değişik sıcaklıklarda Azür A içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri.....	151
Çizelge 5.7	Değişik sıcaklıklarda Azür B içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri.....	154
Çizelge 5.8	Değişik sıcaklıklarda Azür C içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri.....	158
Çizelge 5.9	Değişik sıcaklıklarda Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri.....	161
Çizelge 5.10	İnhibitör içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan E_a^*	

	değerleri (kJ/mol).....	164
Çizelge 5.11	Langmuir adsorpsiyon izoterminden 298 K'de hesaplanan K_{ads} ve ΔG°_{ads} (kJ/mol) değerlerinin bekleme süresine göre değişimi.....	165
Çizelge 5.12	Farklı sıcaklıklarda dört inhibitör için hesaplanan termodinamik parametreler.....	166
Çizelge 5.13	Tüm inhibitörlerin farklı derişimlerinde 1,0 M HCl çözeltilerinde zamana karşı hidrojen gazının hacminin değişimi (mL/cm ²).....	170
Çizelge 5.14	Elektrotların EDX analizi ile belirlenen kimyasal bileşimleri.....	176
Çizelge 5.15	Azür A için hesaplanan Fukui fonksiyonları.....	186
Çizelge 5.16	Azür B için hesaplanan Fukui fonksiyonları.....	192
Çizelge 5.17	Azür C için hesaplanan Fukui fonksiyonları.....	196
Çizelge 5.18	Schiff bazı için hesaplanan Fukui fonksiyonları.....	200
Çizelge 5.19	Çeşitli konformasyonların B3LYP/6-31G(d,p) temel setiyle hesaplanan enerji düzeyleri.....	202
Çizelge 5.20	Schiff bazının altı farklı konformasyonunun B3LYP/6-31G(d,p) temel setiyle hesaplanan bağ ve dihedral açıları.....	203
Çizelge 5.21	Schiff bazının en kararlı konformasyonunun (1) farklı temel setlerle gaz fazında hesaplanan bağ ve dihedral açıları.....	204
Çizelge 5.22	Schiff bazının en kararlı konformasyonunun (1) farklı temel setlerle su fazında hesaplanan bağ ve dihedral açıları.....	205

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Demirin korozyonundaki elektrokimyasal tepkimeler.....	4
Şekil 2.2	Demir-su sistemi için potansiyel-pH grafiği	8
Şekil 2.3	Hidratlaşmış pasif filmin şematik görünümü.....	8
Şekil 2.4	Aktif iyonlar tarafından pasif filmin bozulmasının şematik görünümü...	9
Şekil 2.5	Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu	10
Şekil 2.6	Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen bir akım-potansiyel eğrisi.....	11
Şekil 2.7	(a) Metal/Lugin kapiler arasındaki dirençler, (b) metal/çözelti ara yüzeyi için eşdeğer devre, (c) R_p ve R_t 'nin karşılaştırılması.....	13
Şekil 2.8	Sinüzoidal dalga (sinüs dalgası).....	14
Şekil 2.9	Eşdeğer devre modeli.....	14
Şekil 2.10	Şekil 2.9'da verilen elektrik devresinin impedansının Nyquist diyagramı.....	15
Şekil 2.11	1,0 M HCl içerisinde yumuşak çelik elektrodun Nyquist diyagramı.....	16
Şekil 2.12	Korozyon sistemini gösteren Evans diyagramı	16
Şekil 2.13	Evans diyagramlarında korozyon inhibitörlerinin etkilerinin gösterimi...	19
Şekil 2.14	Amin klorürün asidik NaCl çözeltilerinde yumuşak demir yüzeyine çökmesinin şematik görünümü.....	25
Şekil 2.15	(a) Freundlich adsorpsiyon izotermi ve (b) Van't Hoff grafiği	28
Şekil 2.16	Langmuir adsorpsiyon izotermi	29
Şekil 2.17	Elektromanyetik spektrum	36
Şekil 2.18	Eten ve 1,3-bütadienin π moleküler orbitallerinin bağıl enerjileri.....	38
Şekil 2.19	Elektronik geçiş türleri ve karşılık geldikleri mor ötesi soğurmaları dalga boyları (yalnız izole kromoforlar için).....	41
Şekil 2.20	Elektromanyetik spektrum bölgeleri.....	49
Şekil 2.21	(a) Manyetik alan yokken, (b) manyetik alan uygulandığında protonların dizilimi.....	53
Şekil 2.22	Protonların yaklaşık kimyasal kayma aralıkları.....	53
Şekil 3.1	Dört Mannich bazının kimyasal yapısı ve IUPAC adları.....	56
Şekil 3.2	Metal/asit ara yüzeyinde çeşitli adsorpsiyon modellerinin şematik gösterimi.....	57

Şekil 3.3	İncelenen Schiff bazlarının moleküler yapıları (P1; X=H, P2; X=Cl, P3; X=Br).....	58
Şekil 3.4	Schiff bazlarının yumuşak çeliğe farklı adsorpsiyon biçimlerinin şematik gösterimi	59
Şekil 3.5	Çalışılan Schiff bazlarının kimyasal yapıları.....	59
Şekil 3.6	Schiff bazlarının optimize edilmiş yapıları (a) INHB, (b) INHS, (c) INHF ve (d) INHC	60
Şekil 3.7	Farklı izoksazolyum Schiff bazı inhibitörlerinin sentezi.....	60
Şekil 3.8	Sentezlenen asimetric Schiff bazının kimyasal yapısı	61
Şekil 3.9	Çalışılan Schiff bazlarının kimyasal yapıları	62
Şekil 3.10	Çalışılan Schiff bazlarının B3LYP / 6-31G** metodundan elde edilen HOMO ve LUMO moleküler orbitalleri	63
Şekil 3.11	Schiff bazı furoin tiyosemikarbazonun yapısı	64
Şekil 3.12	FTSC ve tiyosemikarbazitin inhibisyon etkinliklerinin karşılaştırılması.	64
Şekil 3.13	Çalışılan Schiff bazının kimyasal yapısı	65
Şekil 3.14	0,5 M HCl çözeltisinde 120 saat bekletilmiş yumuşak çeliğin SEM fotoğrafları (a) 0,5 M HCl (b) 1,0 mM PDTT + 0,5 M HCl	65
Şekil 3.15	0,5 M HCl çözeltisinde 120 saat bekletilmiş yumuşak çeliğin üç boyutlu AFM görüntüleri (a) 0,5 M HCl (b) 1,0 mM PDTT + 0,5 M HCl.....	65
Şekil 3.16	Çalışılan inhibitörün kimyasal yapısı	66
Şekil 3.17	o-CANB'nin IR spektrumu	66
Şekil 3.18	o-Kloroanilin-N-benzilidenin metal yüzeyine elektrostatik etkileşimle tutunmasının şematik gösterimi.....	67
Şekil 3.19	İncelenen Schiff bazlarının yapıları ve adları.....	68
Şekil 3.20	Korozyon inhibitörleri olarak çalışılan organik bileşiklerin moleküler yapıları (1) Salisilaldehit (2) Etilendiamin ve (3) Salen (4) İndirgenmiş salen.....	69
Şekil 3.21	UV/vis spektrumu.....	69
Şekil 3.22	Schiff bazlarının yapıları ve IUPAC adları.....	70
Şekil 3.23	Üç Schiff bazı bileşiğinin optimize edilmiş yapıları.....	70
Şekil 3.24	Çalışılan organik bileşiklerin kimyasal yapıları.....	71
Şekil 3.25	İnhibitör moleküllerinin optimize edilmiş yapıları: (a) 2A5MT, (b)	

	2MT.....	71
Şekil 3.26	(a): 2A5MT ve (b): 2MT molekülleri için HOMO orbitalleri.....	71
Şekil 3.27	3-Amino-1,2,4-triazol-5-tiyolün (3ATA5T) kimyasal yapısı.....	72
Şekil 3.28	Nötral 3ATA5T'nin (a): Atomik Mulliken yük değerleri ile optimize edilmiş moleküler yapıları (b): HOMO orbitalleri (c): LUMO orbitalleri.....	72
Şekil 3.29	İkinci protonlanmış yapının (N1-p 3ATA5T) (a): Atomik Mulliken yük değerleri ile optimize edilmiş moleküler yapıları (b): HOMO orbitalleri (c): LUMO orbitalleri.....	72
Şekil 3.30	İkinci protonlanmış yapının (N2-p 3ATA5T) (a): Atomik Mulliken yük değerleri ile optimize edilmiş moleküler yapıları (b): HOMO orbitalleri (c): LUMO orbitalleri.....	73
Şekil 3.31	Schiff bazlarının kimyasal yapısı.....	73
Şekil 3.32	Hazırlanan katyonik yüzey aktif maddelerin kimyasal yapısı.....	74
Şekil 3.33	DAME ve DAMP'ın moleküler yapıları.....	75
Şekil 3.34	Çözelti içinde enerjetik olarak daha kararlı diprotonlanmış diammin konformasyonları (DAMEH ₂ ²⁺ ve DAMPH ₂ ²⁺).....	75
Şekil 3.35	DAMEH ₂ ²⁺ ve DAMPH ₂ ²⁺ sınır moleküler orbital yoğunluğu dağılımı (HOMO ve LUMO).....	75
Şekil 3.36	İncelenen sülfonamidlerin (sülfa ilaçları) moleküler yapıları.....	76
Şekil 3.37	Sefazolinin moleküler yapısı.....	77
Şekil 3.38	Sefazolin molekülünün üç- boyutlu gösterimi.....	77
Şekil 3.39	Yumuşak çelik yüzeyinin atomik kuvvet mikrografları (a) parlatılmış yumuşak çelik, (b) 1 M HCl'deki yumuşak çelik ve (c) inhibitör içeren ortamda bekletilen yumuşak çelik (1 M HCl + 8,76 x10 ⁻⁴ M inhibitör)..	77
Şekil 3.40	3,4-Dihidropirimidin-2(1H)-onların (DHPM'ler) kimyasal yapıları.....	78
Şekil 3.41	(a) DHPM-1, (b) DHPM-2 ve (c) DHPM-3'ün optimize moleküler yapıları.....	78
Şekil 3.42	1,0 M HCl çözeltisindeki yumuşak çelik yüzeyinde DHPM'lerin adsorpsiyon davranışlarının şematik gösterilişi: (a) geri bağlanma (feedback bağı), (b) kimyasal adsorpsiyon, (c) elektrostatik etkileşim (fiziksel adsorpsiyon).....	78
Şekil 3.43	Ksantonun (XAN) yapısal formülü.....	80

Şekil 3.44	Yumuşak çeliğin 10×10^{-6} M XAN içeren 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde bekletilmeden önce (a) ve üç gün bekletildikten sonraki (b) UV-visible spektrumu.....	80
Şekil 3.45	1-Fenil-3-metilpirazol-5-on'un (HPMP) sentezi.....	81
Şekil 3.46	C-1 ve C-2'nin moleküler yapıları.....	82
Şekil 3.47	Schiff bazı bileşiklerinin kimyasal yapısı.....	84
Şekil 3.48	Metilen mavisinin moleküler yapısı.....	84
Şekil 3.49	Çalışılan triazol türevlerinin moleküler yapıları ve adları.....	86
Şekil 3.50	NTOE ve MTTE'nin HOMO-LUMO orbitalleri ve moleküler yapıları..	87
Şekil 3.51	Fe_{13} 'ün elektronik ve yapısal özellikleri (a) Koyu yazılı olanlar: Bağ uzunluğu (Å), italik yazılı olanlar: yüklü elektronlar; (b) elektrostatik potansiyel haritası (kırmızı: nükleofilik merkez; mavi: elektrofilik merkez) ve (c) Fe_{13} 'ün HOMO, LUMO orbitalleri.....	88
Şekil 3.52	(a) Sisteinin (Cys) moleküler yapısı (b) Sisteinin optimize edilmiş moleküler yapısı (top-çubuk modeli) ve (c) Sisteinin HOMO orbitali...	90
Şekil 3.53	Pürinlerin moleküler yapıları.....	90
Şekil 3.54	HMTA'nın molekül yapısı.....	91
Şekil 3.55	Benzidinin moleküler yapısı.....	92
Şekil 3.56	Azür B ve poli(Azür B) için UV-visible spektrumu Eğriler: (1) Azür B ve (2) poli(Azür B).....	92
Şekil 4.1	Azür A'nın kimyasal yapısı	94
Şekil 4.2	Azür B'nin kimyasal yapısı.....	94
Şekil 4.3	Azür C'nin kimyasal yapısı.....	94
Şekil 4.4	2-Hidroksi-5-nitro benzaldehitin kimyasal yapısı	95
Şekil 4.5	Su banyosu (a) ve su ceketinin (b) genel görünümü	97
Şekil 4.6	(Z)-3-(Dimetilamino)-7-(2-hidroksi-5-nitrobenzilidenamino) fenotiyazin-5-iyum klorürün sentezi.....	102
Şekil 4.7	İmin oluşum mekanizması	102
Şekil 4.8	Sentezlenen Schiff bazı'nın FTIR spektrumu	103
Şekil 4.9	Azür A'nın FTIR spektrumu.....	104
Şekil 4.10	2-Hidroksi-5-nitro benzaldehitin FTIR spektrumu.....	104
Şekil 4.11	Azür A ve Schiff bazının karşılaştırılmış FTIR spektrumu.....	105
Şekil 4.12	Schiff bazı ve 2-hidroksi-5-nitro benzaldehit'in karşılaştırılmış FTIR	

	spektrumu.....	105
Şekil 4.13	Azür A'nın UV-Vis spektrumu.....	106
Şekil 4.14	2-Hidroksi-5-nitro benzaldehitin UV-Vis spektrumu.....	106
Şekil 4.15	Schiff bazının UV-Vis spektrumu.....	107
Şekil 4.16	Azür A, 2-hidroksi-5-nitro benzaldehit ve Schiff bazının karşılaştırılmış UV-vis spektrumları.....	107
Şekil 4.17	Yeni sentezlenen Schiff bazının ¹ H-NMR spektrumu.....	108
Şekil 4.18	Dönen çarklı elektrikli zımpara cihazı.....	110
Şekil 4.19	Deney düzeneği: a) AC impedans spektrumlarının elde edildiği deney düzeneği b) Çalışma elektrodunun şematik görünümü.....	110
Şekil 4.20	298 K'de inhibitörsüz 1,0 M HCl çözeltisi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi.....	111
Şekil 4.21	298 K'de 1,0 M HCl + 5,0x10 ⁻⁵ M Azür C çözeltisi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi.....	112
Şekil 4.22	298 K'de 1,0 M HCl çözeltisi ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi.....	114
Şekil 4.23	1,0 M HCl + 5,0x10 ⁻⁶ M Azür C çözeltisi için çizilen Arrhenius doğrusu.....	115
Şekil 4.24	298 K'de Azür A için elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	116
Şekil 4.25	298 K'de Azür B için elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	117
Şekil 4.26	298 K'de Azür C için elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	118
Şekil 4.27	298 K'de Schiff bazı için elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	119
Şekil 4.28	Yumuşak çeliğin 298 K-328 K'de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + Azür A içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	120
Şekil 4.29	Yumuşak çeliğin 298 K-328 K'de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + Azür B içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	120
Şekil 4.30	Yumuşak çeliğin 298 K-328 K'de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + Azür C içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	121
Şekil 4.31	Yumuşak çeliğin 298 K-328 K'de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + Schiff bazı içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	121
Şekil 4.32	Dört inhibitör için hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	122
Şekil 4.33	Dört inhibitör molekülünün ΔS°_{ads} değerlerinin ΔH°_{ads} değerlerine göre	

	değişimi (izokinetik ilişki).....	124
Şekil 4.34	Dört inhibitörün sıfır yük potansiyellerinin belirlenmesi.....	125
Şekil 4.35	$1,0 \times 10^{-3}$ M Azür C + 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde Pt elektroda ait dönüşümlü voltamogram.....	127
Şekil 4.36	$1,0 \times 10^{-3}$ M Azür C + 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisinde poli(Azür C) filmi ile kaplanan Pt elektrodun görünümü.....	128
Şekil 4.37	Metal mikroskobu ile görüntülenmiş yüzey mikrografları.....	128
Şekil 5.1	Farklı derişimlerde inhibitör içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri	132
Şekil 5.2	Değişik derişimlerde Azür A içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri	135
Şekil 5.3	Değişik derişimlerde Azür B içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri	139
Şekil 5.4	Değişik derişimlerde Azür C içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri	141
Şekil 5.5	Değişik derişimlerde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri	144
Şekil 5.6	Değişik bekleme süreleri ve derişimlerde dört inhibitör için Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri	146
Şekil 5.7	Azür A içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K’de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	150
Şekil 5.8	Azür B içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K’de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	153
Şekil 5.9	Azür C içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K’de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	157
Şekil 5.10	Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K’de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	160
Şekil 5.11	1,0 M HCl ve 1,0 M HCl ile farklı derişimlerde inhibitör içeren ortamlarda elde edilen Arrhenius doğruları	163

Şekil 5.12	Farklı derişimlerde inhibitör içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde zamana karşı hidrojen gazının hacminin değişimi.....	169
Şekil 5.13	Azür A içeren ve içermeyen asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların 200 kat büyütölmüş yüzey mikrografları.....	172
Şekil 5.14	Azür B içeren ve içermeyen asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların 200 kat büyütölmüş yüzey mikrografları.....	173
Şekil 5.15	Azür C içeren ve içermeyen asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların 200 kat büyütölmüş yüzey mikrografları.....	174
Şekil 5.16	Schiff bazı içeren ve içermeyen asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların 200 kat büyütölmüş yüzey mikrografları.....	175
Şekil 5.17	1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun AFM görüntüleri.....	177
Şekil 5.18	$1,0 \times 10^{-4}$ M Azür A + 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun AFM görüntüleri.....	178
Şekil 5.19	$1,0 \times 10^{-4}$ M Azür B + 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun AFM görüntüleri.....	178
Şekil 5.20	$1,0 \times 10^{-4}$ M Azür C + 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun AFM görüntüleri.....	179
Şekil 5.21	$1,0 \times 10^{-4}$ M Schiff bazı + 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun AFM görüntüleri.....	179
Şekil 5.22	Azür C'nin FTIR spektrumu.....	180
Şekil 5.23	Poli(Azür C)'nin FTIR spektrumu.....	180
Şekil 5.24	Azür A'nın B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan işaretlenmiş numaraları içeren optimize edilmiş yapısının görünümü (Top ve çubuk modeli).....	182
Şekil 5.25	Azür A'nın HOMO ve LUMO orbitalleri: "+ katkılar" kırmızı, "- katkılar" yeşil.....	183
Şekil 5.26	HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, HOMO-4, HOMO-5, LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, LUMO+4, LUMO+5 (au)	

	enerji değerleri.....	184
Şekil 5.27	Azür A molekülü için hesaplanan Mulliken atomik yükleri.....	186
Şekil 5.28	Azür A moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile optimize edilmiş ve adsorpsiyon modeli için kullanılan yapıları.....	187
Şekil 5.29	Azür A molekülleri için önerilen adsorpsiyon modeli.....	188
Şekil 5.30	Demirin 3d-orbitalleri.....	189
Şekil 5.31	Azür B'nin B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan işaretlenmiş numaraları içeren optimize edilmiş yapısının görünümü (Top ve çubuk modeli).....	190
Şekil 5.32	Azür B'nin B3LYP/6-31 G(d,p) temel setiyle hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri: "+ katkılar" kırmızı, "- katkılar" yeşil.....	190
Şekil 5.33	Azür B'nin B3LYP/6-311 G(d,p) temel setiyle hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri: "+ katkılar" kırmızı, "- katkılar" yeşil.....	190
Şekil 5.34	Azür B'nin HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, HOMO-4, HOMO-5, LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, LUMO+4, LUMO+5 (au) enerji değerleri.....	191
Şekil 5.35	Azür B molekülü için hesaplanan Mulliken atomik yükleri.....	193
Şekil 5.36	Azür C'nin B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan işaretlenmiş numaraları içeren optimize edilmiş yapısının görünümü (Top ve çubuk modeli).....	193
Şekil 5.37	Azür C'nin B3LYP/6-31 G(d,p) temel setiyle hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri: "+ katkılar" kırmızı, "- katkılar" yeşil.....	194
Şekil 5.38	Azür C'nin B3LYP/6-311 G(d,p) temel setiyle hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri: "+ katkılar" kırmızı, "- katkılar" yeşil.....	194
Şekil 5.39	Azür C'nin HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, HOMO-4, HOMO-5, LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, LUMO+4, LUMO+5 (au) enerji değerleri.....	195
Şekil 5.40	Azür C molekülü için hesaplanan Mulliken atomik yükleri.....	196
Şekil 5.41	Schiff bazının B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan işaretlenmiş numaraları içeren optimize edilmiş yapısının görünümü (Top ve çubuk modeli).....	197
Şekil 5.42	Schiff bazının B3LYP/6-31 G(d,p) temel setiyle hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri: "+ katkılar" kırmızı, "- katkılar" yeşil.....	197

Şekil 5.43	Schiff bazının B3LYP/6-311 G(d,p) temel setiyle hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri: “+ katkıları” kırmızı, “- katkıları” yeşil.....	198
Şekil 5.44	Schiff bazının HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, HOMO-4, HOMO-5, LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, LUMO+4, LUMO+5 (au) enerji değerleri.....	199
Şekil 5.45	Schiff bazı molekülü için hesaplanan Mulliken atomik yükleri.....	202
Şekil 5.46	2,3-Di-ter-bütül-1,3-bütadienin yapısı.....	205

KISALTMA VE SİMGELER

EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
LPR	Lineer polarizasyon direnci
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
EDX	Enerji dağılım X-ışını spektroskopisi
CV	Dönüşümlü voltametri
UV-Vis	Ultraviyole spektroskopisi
AO	Atomik orbital
CPE	Sabit faz elementi
R	Direnç
K_{ads}	Adsorpsiyon denge sabiti
ΔG°_{ads}	Adsorpsiyon serbest enerji
ΔH°_{ads}	Adsorpsiyon ısı
ΔS°_{ads}	Adsorpsiyon entropisi
E_a	Aktivasyon enerjisi
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
NMR	Nükleer manyetik rezonans
CHI	Elektrokimyasal analizör
FTIR	Kırmızı Ötesi Spektroskopisi
AC	Alternatif akım
n	Sabit faz katsayısı
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
İE	İnhibisyon etkinliği
PZC: Syp	Sıfır yük potansiyeli
ΔE	Enerji farkı (gap)
R_{ct}	Yük transfer direnci
R_p	Polarizasyon direnci
R_f	Film direnci
R_{por}	Por (gözeneklerin) direnci
R_a	Birikinti direnci

BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1 Metallerin Korozyonu

Metallerin hemen hemen hepsi doğada oksitleri, sülfürleri vb. gibi değişik bileşikleri halinde bulunurlar. Metaller içinde buldukları ortamın elemanları ile reaksiyona girerek önce iyonik duruma, sonra da ortamdaki başka elementlerle birleşerek bileşik haline dönmeye çalışırlar. Böylece, kimyasal değişime ya da bozunmaya uğrarlar. Sonuç olarak; metallerin fiziksel, kimyasal ve elektriksel özelliklerinde istenmeyen değişiklikler meydana gelebilmekte ve bu değişiklikler ise bazı zararlara yol açabilmektedir. Metallerin içinde buldukları ortamın etkisiyle kimyasal veya elektrokimyasal tepkimeler sonucu çözünerek aşınmasına **korozyon** denilmektedir [1]. Korozyonu önlemede değişik yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan birisi de inhibitör kullanımıdır. İnhibitör, ortama az ya da çok eklendiği zaman korozyon hızını azaltan maddelerdir. Bu maddeler çoğu kez ortamda değişmeden kalırlar. İşlevleri, metal yüzeyini kapatarak metal/ortam ara yüzeyinin direncini artırmaktır. Bazı inhibitörler yüzeyi sadece örter, bazıları sadece kapatıcı bir tabakanın oluşmasına yardımcı olur, bazıları da korozif bileşenlerin yüzeydeki etkinliğini azaltır. Organik maddelerin inhibitör özelliği gösterebilmeleri için öncelikle metal yüzeyinde adsorplanmaları gerektiğinden, adsorplanabilme özelliklerinin yapıları ile olan ilişkileri ve adsorplanabilme potansiyelleri çok önemlidir. İnhibitör olarak kullanılan azot ve kükürt içerikli başlıca bileşikler; aminler, piridinler, tiyollerdir. Korozyon inhibitörleri birçok sisteme eklenirler: Temizleme banyoları, soğutma sistemleri, çeşitli rafineri birimleri, kimyasal işlemler, buhar jeneratörleri vb. otomobil radyatörlerinde kullanılan antifriz karışımının içine veya ısıtma sisteminde kullanılan suyun içine de inhibitör katılır. İnhibitörler, anodik ya da katodik tepkimeler üzerine etkimesi, yüzeyde adsorlandığında doğrudan ya da dolaylı etkin olması, etkime mekanizması, oksitleyici olup olmaması, organik ya da inorganik olması ve ortamda yeterli miktarda bulunmadığı zaman tehlikeli olup olmaması gibi etmenler göz önüne alınarak çeşitli şekillerde sınıflandırılmıştır [2]. Korozyon hızı belirlenmesinde elektrokimyasal yöntemler, inhibitör denemelerinde koruma mekanizması hakkında bilgi verir ve ayrıca korozif ortamın iyonik iletken olmasını gerektirir. Kimyasal maddelerin yapısal özellikleri düşünülerek yapılan birçok inhibitör araştırması, inhibitör etkinliklerinin, moleküllerin yapılarına ve molekül üzerinde bulunan polar gruplara bağlı olduğunu

göstermiştir [3,4]. Geçiş metalleri ve bunların alaşımları teknikte çok kullanıldığı için bunların korozyona karşı korunmaları da önemlidir. Bilindiği gibi geçiş metallerinin d elektron yörüngelerinde çiftlenmemiş elektronlar vardır. Büyük bir olasılıkla, elektronlarından bazılarını bu yörüngelerle ortak kullanabilecek biçimde yüzeye sıkıca bağlanabilen maddeler etkin birer inhibitör olmaktadır. Birçok deney sonucu bunu doğrulamıştır [5-7].

Bu bağlamda inhibisyon etkileri incelenmek istenen moleküller için inhibisyon mekanizması ve etkinliği üzerine süstitüentlerin etkisini araştırmak ve inhibitör moleküllerinin olası adsorpsiyon merkezlerini belirlemek amacıyla bazı kuantum kimyasal hesaplamaları da yapılarak çalışmalar daha destekleyici hale gelmektedir. İnsanoğlu, geçmişten beri bilimsel açıdan sürekli bir gelişim göstermekte ve teknolojiyi kullanmaktadır. Teknolojik ürünlerde materyal kullanımı ve seçimi çok önemlidir. Amaca yönelik materyal seçimi, deneme yanılma yöntemidir. Deneme yanılma ile materyal üretiminde olumlu gelişmeler sağlamak mümkün olmakla birlikte, pahalı bir yöntemdir. Diğer yöntem ise, malzeme tasarımı için modelleme yöntemini kullanmaktır. Moleküler modelleme bir molekülün özelliklerinin fizik yasalarından hareketle bilgisayarla hesaplanmasıdır. Bu alanda çalışanlar genellikle bir metot geliştirmezler, daha çok var olan metotları kullanırlar. Moleküler modellemenin geniş bir uygulama alanı vardır; kimya, biyoloji, fizik, ilaç sanayisi, malzeme bilimi gibi. Moleküler modelleme, bir bilgisayar bilimi değildir fakat bilgisayar bir araç olarak kullanılmaktadır [8].

1.2 Çalışmanın Amacı

Bu araştırmada; bileşimi bilinen yumuşak çeliğin hidroklorik asit ortamındaki korozyon davranışına, değişik derişimlerdeki ve farklı sıcaklıklardaki Azür A, Azür B, Azür C ve yeni sentezlediğimiz (Z)-3-(dimetilamino)-7-(2-hidroksi-5-nitrobenzilidenamino) fenotiyazin-5-iyum klorürün (Schiff bazı) inhibitör etkilerini, elektrokimyasal yöntemler (elektrokimyasal impedans spektroskopisi, lineer polarizasyon direnci ve potansiyodinamik polarizasyon) uygulanarak incelenmesi ve uygulamaya yönelik inhibitör maddelerin bulunması amaçlanmıştır. Ayrıca, kuantum kimyasal hesaplamalarla Azür A'nın elektronik özellikleri araştırılarak moleküllerin olası adsorpsiyon merkezlerinin belirlenmesi ve Azür C'nin elektrokimyasal polimerizasyonunun gerçekleştirilmesi de amaçlanmıştır.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

2.1 Korozyonun Tanımı ve Önemi

Korozyon genel olarak;

- 1) Maddelerin, metal ve alaşımların çevrelerinin çeşitli etkileri ile kimyasal ve elektrokimyasal değişimi ya da fiziksel çözünme sonucu aşınması,
- 2) Bir maddenin etrafı ile verdiği tepkimelerle bozulma ya da parçalanması,
- 3) Doğrudan mekanik olmayan etkenlerle maddenin parçalanması,
- 4) Oksitli minerallerden metal elde edilmesinin ters işlemi olarak tanımlanmaktadır.

Burada 1 ve 2 numaralı tanımlar daha çok tartışılacaktır. Çünkü metal ve alaşımlardan başka, endüstride yapı malzemesi olarak kullanılan; seramik, plastik, kauçuk, emaye ve cam, güneş ışınları ve kimyasal özdeklerle parçalanır, çelik fırınlarının astarları, çeşitli etkenler ile aşınır ve yüksek sıcaklıkta erime yolu ile metallerin elde edilmesinde, bir metal diğeri içinde çözünür [9]. Korozyon çalışmaları üç açıdan önemlidir.

1) Ekonomik açıdan: Korozyonla kaybolan ve işe yaramaz hale gelen metallerin, korozyon önlemleri ile kazanılması, bir başka deyişle kazanılmış malzemenin ömrünü uzatarak daha verimli olarak kullanılması sağlanır.

2) Güvenlik açısından: Çalışmakta olan sistemlerde, korozyon sonucu meydana gelecek dayanım zayıflaması, sistemin çökmesine ve önemli kazalara neden olabilir. Örneğin; nükleer santrallerde, güç merkezinin ve nükleer atıkların depolanması, taşınması vb. konularda güvenlik çok önemlidir. Korozyondan kaynaklanan ve beklenmedik anda ortaya çıkan arızalar, affedilmez niteliktedir.

3) Kaynakların korunması açısından: Dünya rezervlerinin sınırlı olması nedeniyle boşa giden her türlü emek ve enerji dışında, metalik malzemelerin geleceğe ait stokları da verimsizce kullanılmış olacaktır. Bu arada daha iyi bir şekilde değerlendirilebilecek olan insan emeğinin boşa gitmesini de küçümsememek gerekir [10].

2.2 Korozyon Türleri

Metallerin oksijenle tepkime vermeleri sulu ortamlarda (sulu korozyon, nemli korozyon v.s) ya da susuz ortamlarda (kuru korozyon ya da yüksek sıcaklık korozyonu) yürüyebilir. Kuru korozyon yüksek sıcaklıklarda metalin oksijenle birleşerek doğrudan oksit oluşturmasıdır. Bir metalin oksijenle verdiği tepkime basit olarak şöyledir:



Bu tepkimenin sağa doğru ilerlemesi korozyon olayını, sola doğru ilerlemesi ise metallerin doğadan metalürjik olarak elde edilmelerini gösterir. Ortamda su bulunduğu koşullardaki korozyonda tepkimeye su da katıldığı için korozyon ürünleri ilk aşamada hidroksitlerdir. Koşullara bağlı olarak zamanla oksitlere dönüşebilir.



Aynı ortamda, sıcaklığın değişmesine bağlı olarak sulu ve kuru korozyonu birlikte görmek mümkündür. Örneğin demirin düşük sıcaklıklarda su buharı atmosferindeki korozyonu sulu korozyon iken;



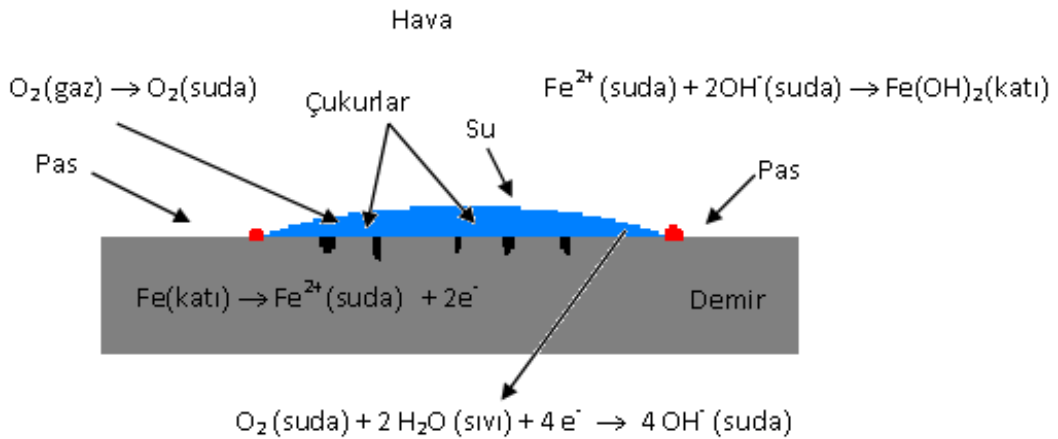
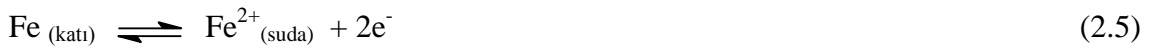
Aynı metalin yüksek sıcaklıkta su buharındaki (kızgın buhar) korozyonu kuru korozyondur.



Metalin ve ortamın doğasına, sıcaklığına, zamana, oluşan ürünlerin kararlılıklarına vb. bağlı olarak, metallerin metalik karakterlerini yitirip doğal kararlı bileşiklerine dönüşmeleri yani korozyonları oldukça karmaşık bir olaydır [10].

Demirin korozyonunda aşağıdaki elektrokimyasal tepkimeler meydana gelir;

Anodik tepkime:



Şekil 2.1 Demirin korozyonundaki elektrokimyasal tepkimeler

Oksijensiz ortamlarda katodik tepkime:



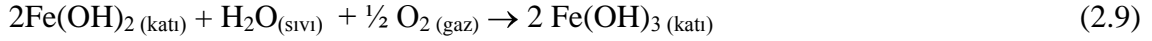
Oksijen içeren nötr veya hafif bazik ortamlarda katodik tepkime:



Tepkime sonucunda oluşan OH^- iyonları, Fe^{2+} iyonları ile demir(II) hidroksite dönüşür.



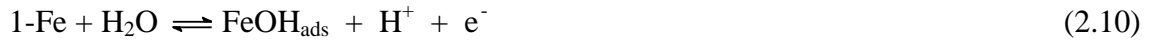
Demir (II) hidroksit,



tepkimesiyle demir (III) hidroksite (hidratlaşmış demir (III) oksit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pas olarak bilinir) dönüşür. Ancak uygulamada demirin korozyonu, bu denli basit değildir. Sulu çözeltilerde demirin, korozyonu sonucunda Fe^{2+} , HFeO_2^- , Fe^{3+} , FeOH^+ , FeO_4^- çözünen iyonlarını ve FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ katı bileşiklerini verdiği bilinmektedir [11,12].

Demirin çözünmesinde, metal yüzeyinde adsorplanmış iyonların ve su moleküllerinin önemli rol oynadığı literatürlerde vurgulanmıştır. Hidroksit ve klorür iyonlarının metalin çözünmesinde etkilerini anlamak için aşağıda verilen mekanizma ile açıklanır.

Hidroksit mekanizması;



Klorür mekanizması;



Hidroksit mekanizması, hidratize demir hidroksit oluşumunda, demirin çözünmesini katalizleyen aradaki adsorplanmış hidroksit iyonlarını kapsar. Yüzey aktif klorür iyonları varlığında, klorür ve hidroksit iyonları arasında yarışmalı bir adsorpsiyon söz konusudur. Klorür adsorpsiyonu, yüksek klorür ve düşük hidroksit derişimlerinde hidroksit adsorpsiyonundan daha kolay olmaktadır. Buna göre, demir yüzeyinde oksit tabakası bozulmakta ve korozyon hızlanmaktadır [13].

2.3 Korozyonun Mekanizması

Her türlü sulu ortam korozyonunun mekanizması elektrokimyasal bir pilin mekanizmasıyla aynıdır. Bir korozyon olayının mekanizmasını ayrıntılı olarak inceleyebilmek için aşağıdaki basamakları ele almak gerekir:

1) Elektrokimyasal pil mekanizmasında yürüyen korozyon tepkimesinin anot ve katot tepkimeleri ayrı ayrı ele alınmalıdır. Anotta çözünen metalin çözünme miktarı Faraday yasalarına uygun olarak yürür. Çözünen kütle ile elektrokimyasal pil mekanizmasına göre yürüyen olaylar bağlantılıdır.

2) Pil mekanizmasına göre yürüyen anot ve katot tepkimelerinin enerji ilişkilerinin bilinmesi gerekir. Bir tepkimenin kendiliğinden yürümesi tepkime serbest enerjisinin (ΔG) işaretine bağlıdır. Negatif işaretli olduğu koşullarda mutlak değerinin büyüklüğü oranında, tepkime kendiliğinden yürüme yönünde isteklidir.

3) Termodinamik olarak olanaklı olan korozyon tepkimelerinin son olarak kinetiğini araştırmak gerekir. Termodinamik incelemeler sonucu bir metalin bağımsızlık koşullarında olduğu saptanırsa, korozyon tepkimesi termodinamik olarak olanaklı değildir. Örneğin altın su içine daldırıldığında korozyona karşı bağımsızdır ve korozyona uğramaz. Metalin pasif koşullarda olduğu saptanırsa, korozyon tepkimesi termodinamik olarak olanaklıdır, fakat korozyon hızı o kadar küçüktür ki korozyona uğramadığı varsayılabilir. Kromun oksitleyici bir asit içine daldırılması halindeki durum buna örnektir. Termodinamik incelemeler sonucu metalin aktif koşullarda olduğu saptanırsa korozyon olur ve korozyon hızı da oldukça büyüktür. Asitli ortamda demirin korozyonu bu koşullara örnek olarak gösterilebilir [10].

2.4 Korozyonun Termodinamiği

Korozyon olayları, kimyasal olaylar olarak cereyan ettiğinden korozyonun olup olmayacağı termodinamik yoldan bulunabilir. Çünkü tepkimeye giren maddeler ayrı ayrı fazlar şeklinde bir arada bulunabilmektedirler. Söz konusu fazlar ve oluşan tepkimeler üç kısma ayrılır; korozyona giren metalin aktivitesi, korozif ortamın aktivitesi ve faz sınırının spesifik özellikleri. Gerek metalik malzeme ve gerekse sulu korozif ortamın her ikisi de elektriksel bakımdan iletkenidir. Bunların arasında meydana gelen kimyasal tepkimeler, elektrik yüklü taneciklerin faz sınırlarındaki transferleri ile gerçekleşir. Bu sebeple sulu ortamdaki metallerin korozyonunu elektrolitik korozyon şeklinde tarif etmek mümkündür. Korozyon olan bir ortamda doğal olarak

elektrokimyasal bir tepkime vardır. Her türlü elektrokimyasal tepkimenin “katot” olarak adlandırılan elektrot üzerinde yürüyen “indirgenme”, “anot” olarak adlandırılan ise “yükseltgenme” tepkimesidir [10].

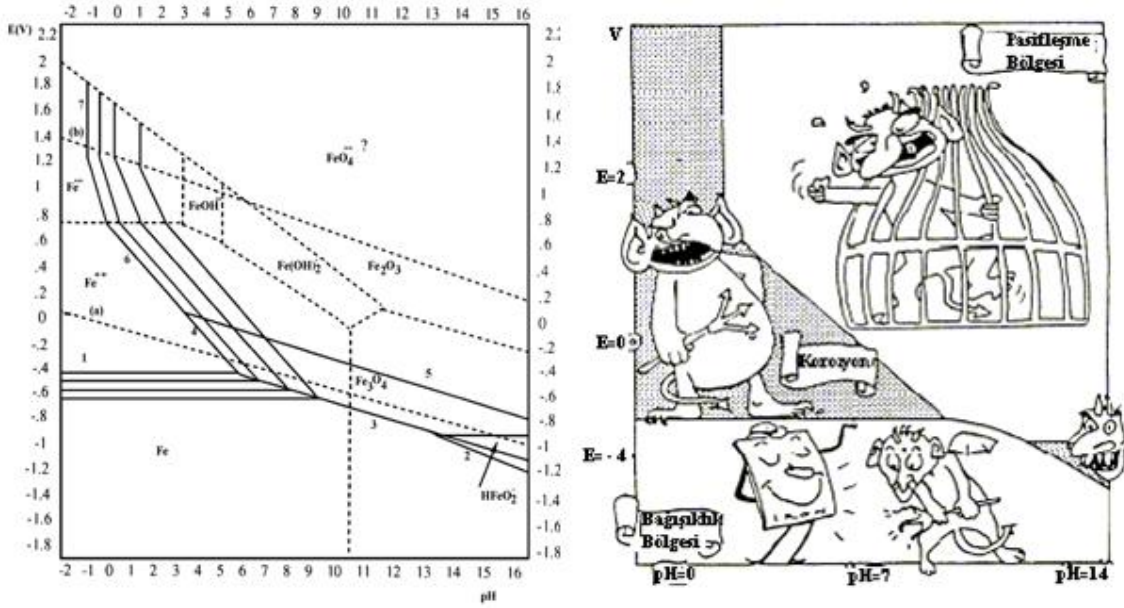
2.5 Potansiyel-pH Diyagramları

Elektrokimyasal tepkime için “potansiyel-iyon aktifliği” arasında Nernst bağıntısına göre bir ilişki kurulabilmektedir. İyon aktifliği H^+ iyonlarının aktifliğini belirtiyorsa bu pH türünden ifade edilir. Bu durumda “potansiyel-iyon aktifliği” yerine “potansiyel-pH” ilişkisinden söz edilir. Bir ortamda olması muhtemel birçok tepkime vardır. Hepsini bir arada tasarlayabilmek için bir diyagram üzerinde göstermek gereklidir. İlk kez Pourbaix (1990) tarafından çizilen bu diyagramlara “Pourbaix diyagramları” ya da “potansiyel-pH diyagramları” denir.

Pourbaix diyagramlarında elektrokimyasal termodinamikten yararlanılmaktadır. Bu diyagramlarda söz konusu korozyon olayında ortamın pH’ı elektrot potansiyellerine karşı grafiğe geçirilmiştir [14]. Demirin sulu ortamdaki korozyonu ve sonucunda oluşabilecek katı bileşikler: FeO , Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 tür. Çözünen ürünleri ise Fe^{2+} , Fe^{3+} , $HFeO_2^-$, FeO_2^{2-} , $FeOH^+$, $Fe(OH)_2^+$, FeO^{2+} , FeO_3^{2-} , FeO_2^+ ve FeO_4^{2-} dir. Ancak FeO_4^{2-} kesin olarak kanıtlanmamıştır. Yukarıda oluşması olanaklı ürünlerin oluşma tepkimeleri yazılıp, $\sum \gamma_i \mu_i = 0$ bağıntısı yardımıyla, denge potansiyelinin pH ve çözünen bileşiğin derişimine bağıllığını veren bağıntılar elde edilir. Bu bağıntılardan faydalanarak Pourbaix diyagramları hazırlanır [1].

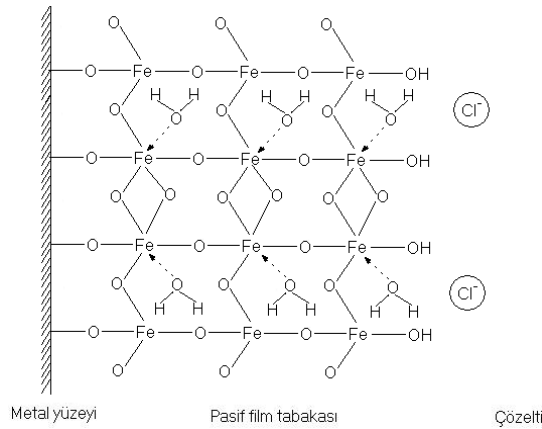
Demirin potansiyel-pH diyagramı Şekil 2.2’de gösterildiği gibidir. Potansiyel ve pH’a bağılı olarak değişik iyon ya da oksitler oluşmaktadır. Bu diyagramda demir için bağışıklık, pasiflik ve korozyon bölgeleri olmak üzere üç bölge vardır. Değişik türler arasındaki çizgiler denge eğrileridir. İyonların oluştuğu bölgeler korozyon bölgesi, oksitlerin oluştuğu bölgeler ise pasiflik bölgesidir [2].

Pourbaix diyagramları metallerin korozyonu hakkında yeterli bilgi vermez. Korozyon potansiyelinin tahminine yardımcı olurlar ve korozyon hızı hakkında hiç bilgi vermezler. Korozyon hızının ölçülmesi kinetik bir sorundur, korozyonun kinetiği bilinmelidir. Değişik yöntemlerle korozyon hızı ölçümleri yapılmalıdır [15].



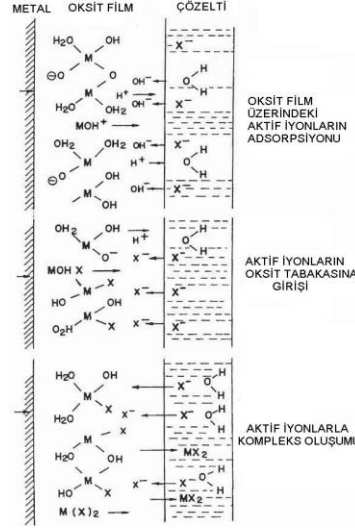
Şekil 2.2 Demir-su sistemi için potansiyel-pH grafiği

Demir üzerinde pasif filmin oluşumunda kristalize oksit olarak bilinen ve pasif filmin iç tabakadaki Fe_3O_4 ve dış tabakadaki $\gamma-Fe_2O_3$ çift tabakası şeklinde bulunur. Bu modelde, temel nokta sadece metal yüzeyine paralel iki boyut değil, aynı zamanda metal yüzeyine dik üçüncü bir boyutta oluşan bir yapı söz konusudur.



Şekil 2.3 Hidratlaşmış pasif filmin şematik görünümü

Hidratlaşmış pasif filmin yapısı ve pasif film $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, şematik olarak Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Çözeltide klorür gibi aktif bir iyonun bulunması halinde pasif film bölgesel olarak bozulur ve aşağıda şematik olarak gösterilen pasif filmin bozulması üç aşamada gerçekleşir (Şekil 2.4). Önce, aktif iyon, oksit yüzeyine adsorplanır, daha sonra oksit içine girer ve son aşamada aktif iyon ile oksit yapı kompleks oluşturur. Klorür iyonundan kaynaklanan pasifliğin bölgesel olarak bozulmasına kırılma noktası ya da delinme potansiyeli denir.



Şekil 2.4 Aktif iyonlar tarafından pasif filmin bozulmasının şematik görünümü

Pasif filmin bozulması sonucu enerji açığa çıkması film ve elektrolit ara yüzeyindeki yüzey gerilimine bağlıdır. Yüzey geriliminin düşmesi, klorür iyonlarının adsorpsiyonuna ve potansiyelin daha az soy potansiyellere kaymasına sebep olmaktadır [16,17].

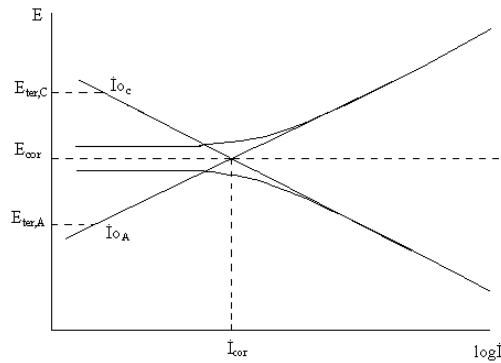
2.6 Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri

Elektrokimyasal yoldan korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metal üzerindeki anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımın ölçülmesidir. Dolaylı yoldan korozyon hızı ölçülmesinin özü akım-potansiyel ölçmesidir. Akım ya da potansiyelden biri denetimli olarak uygulanarak diğerinin değişimi kaydedilir. Akımın denetimli uygulanması halinde potansiyel değişimi ölçülür ve yöntem genel olarak "Kronopotansiyometrik yöntem" ya da "İntensiyostatik yöntem" olarak adlandırılır. Akımın değişik hızlarla sürekli değiştirilmesi ve buna karşılık değişen potansiyel değerlerinin sürekli kaydedilmesi de olanaklıdır. Bu durumda yöntemin adı "intensiyodinamik yöntem" dir (potansiyostatik yöntem).

Potansiyelin denetlenerek akım değişiminin ölçülmesi ise "kronoamperometrik yöntem" dir. Bu yöntemin uygulanmasında da uygulanan sabit potansiyel değerlerine karşı kararlı akım değerleri ölçülür. Potansiyelin belirli hızlarda değiştirilerek bunu karşılayan akım şiddetinin ölçülmesi de "potansiyodinamik yöntem" dir ($E=K.t$, $i=f(t)$). Akım-potansiyel eğrisi elde edilirken çalışılacak potansiyel aralığı, korozyon hızının belirleneceği yöntemle göre seçilir. Bu amaca yönelik başlıca iki elektrokimyasal yöntem bilinmektedir.

2.6.1 Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve/veya da katodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlendiği akım korozyon akımıdır. Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir ve bu bölgenin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden en az 40-50 mV sonra başlaması ve akımın en az 10 kat artmasına kadar sürmelidir (Şekil 2.5). Akımın 10 kat artmasını sağlayacak potansiyel aralığı eğrinin doğruluğu içindir. Korozyon potansiyeli dolayındaki potansiyel aralığı ise; anodik eğrideki katodik akımın ya da katodik eğrideki anodik akımın katkısını en aza indirmek içindir.



Şekil 2.5 Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu

Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi, aktivasyon denetimli tepkimeler için geçerlidir. Difüzyon denetimli tepkimelerde, korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğündedir. Metalin pasif olduğu koşullarda ise korozyon akımı pasiflik akımına eşittir. Sözü edilen son iki durumda korozyon hızının ölçülmesi için, sırasıyla katodik sınır akımının ya da pasiflik akımının ölçülmesi yeterlidir.

2.6.2 Polarizasyon direnci yöntemi

Korozyon hızının belirlenmesinde, laboratuvar ve sahada kolayca uygulanabilen, elektrodun yüzey yapısını bozmayan elektrokimyasal bir teknik olan, polarizasyon direnci yöntemi kullanılır. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının belirlenmesi için Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi, laboratuvar koşullarında kolayca uygulanabildiği halde uygulamada bazı zorlukları vardır. Akım-potansiyel eğrilerinin çizimi için gerekli düzen kurulsun bile, eğrilerin çizimi sırasında büyük akım geçeceği için işletme koşullarında doğrudan uygulanması sakıncalıdır.

Oysa Stern ve Geary'e göre akım-potansiyel eğrilerinin korozyon potansiyeli dolaylı çizgiseldir. Çizgisel olan $\pm 7\text{mV}$ 'luk aralığın eğimi ile korozyon akımı arasında aşağıdaki bağıntı vardır:

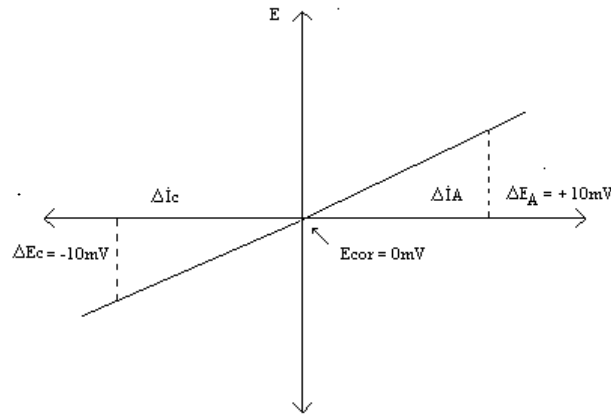
$$\Delta E / \Delta i = (1/i_{\text{cor}}) [(b_a \cdot b_c) / 2,3(b_a + b_c)] \quad (2.16)$$

$$B = (b_a \cdot b_c) / 2,3(b_a + b_c) \quad (2.17)$$

$$R_p = (1/i_{\text{cor}}) \cdot B \quad (2.18)$$

$$i_{\text{cor}} = B \cdot R_p^{-1} \quad (2.19)$$

Bu bağıntıda, R_p : Polarizasyon direnci, B ise anodik (b_a) ve katodik (b_c) Tafel eğimlerine bağlı bir sabittir. $\Delta E / \Delta i$ = akım-potansiyel eğrisinin eğimidir ve "polarizasyon direnci: R_p " olarak adlandırılır (x eksenini = i, y eksenini = E). Δi ya da ΔE farkı, sırasıyla korozyon potansiyelinden itibaren uygulanan akım ve potansiyeldir. Polarizasyon direncini belirlemek üzere çizilen bir eğri örnek olarak Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen bir akım-potansiyel eğrisi

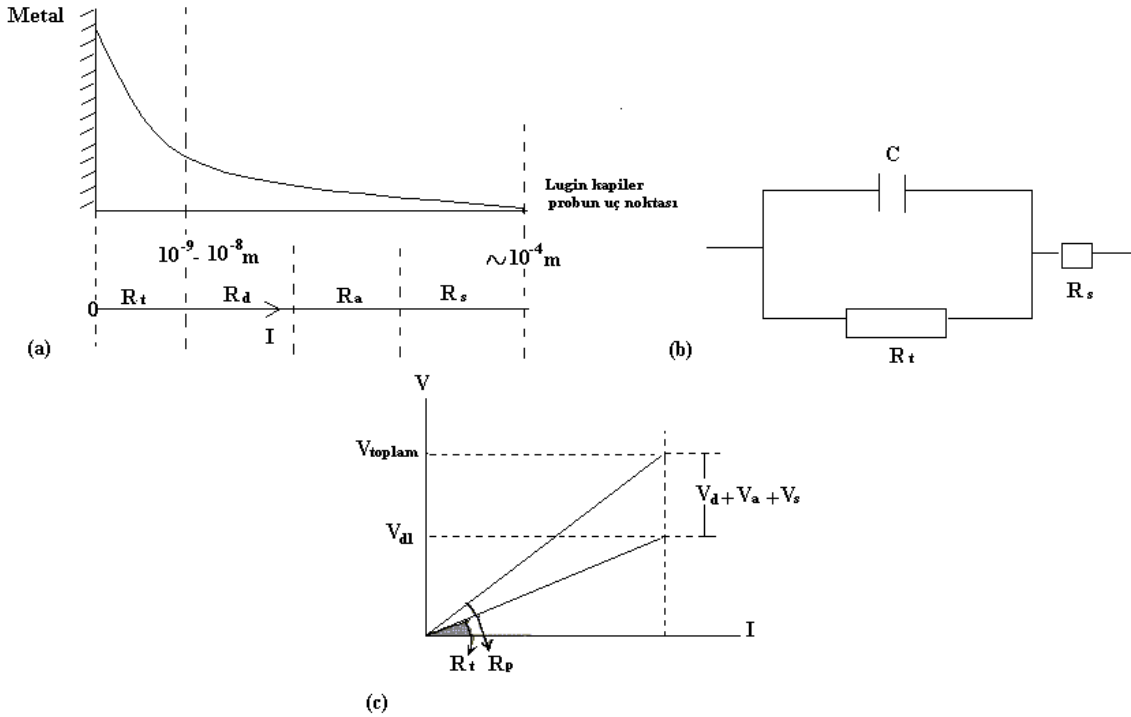
Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi çok kolay ve hızlı bir yöntemdir. Deney elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasında ilk ölçülen potansiyel korozyon potansiyelidir. Bir üreteçten değişken bir direnç yardımıyla, deney elektrodu ile karşı elektrot arasına belirli akımlar uygulanır ve her akım uygulamasından sonra potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan miktarı kaydedilir. Korozyon potansiyeli sıfır noktası kabul edilerek 2 ya da 3 nokta daha belirlenirse (yaklaşık 10mV aralığında) hepsinden geçen ortalama bir doğru çizilerek eğimi hesaplanır. Aynı işlem hem anodik hem de katodik yönde uygulanır. Çizilen eğrinin eğimi polarizasyon direncidir. Bu nedenle iki yönde de aynı potansiyel aralığında çalışma zorunluluğu yoktur [10,18,19].

2.6.3 Alternatif akım (AC) impedansı yöntemi

Korozyon hızı belirleme yöntemlerinden birisi de elektrodun yüzey yapısını bozmayan elektrokimyasal bir teknik olan alternatif akım (AC) impedans tekniğidir. Yüksek dirençli ortamlarda da ölçme yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır. Yöntemin özü, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Elektrot yüzeyine değişik frekans aralığında küçük genlikli, düşük frekanslı alternatif akım belli sürelerde uygulanmaktadır. AC impedans tekniği ile ölçülen polarizasyon direnci (R_p) toplam dirence eşittir. Polarizasyon direnci; yük transfer direncine ($R_t = R_f$ faradik direnç) ek olarak çift tabakanın kapasitif direnç (R_c), difüz tabaka boyunca oluşabilecek indüktif direnç (R_d) ve dışa doğru birikintilerin oluşturduğu direnç (R_a) v.b. dirençleri içermektedir [20,21]. AC yöntemiyle değişik ortamlarda elde edilen kompleks diyagramlar incelendiğinde genel olarak yarım daireden sapan koniklerin elde edildiği görülür.

Sapma daha çok düşey eksen boyunca gösterilen kompleks impedans üzerinde yoğunlaşmaktadır. Yapay elektronik bir eşdeğer devre yardımıyla elde edilen kompleks diyagramlar teoriden beklenen yarım daire biçimine tam uymakta, alüminyum ile elde edilen diyagramlar ise yarım daireye çok yaklaşmaktadır. Yapay hücrelerde gerçek kondansatörler kullanılmakta, alüminyum yüzeyinde oluşan ince oksit filmi de gerçek bir kondansatöre yakın özellik göstermektedir. Alüminyum yüzeyindeki ince oksit filmi dışında kalan poröz oksit ve difüz tabakanın toplam kapasiteye katkısı önemsiz kalmaktadır. Oysa herhangi bir basit sistemde, örneğin Fe/çözelti sisteminde difüz tabakanın etkisi önemli olmakta ve metal/çözelti ara yüzeyinin temsil ettiği kondansatör gerçek bir kondansatörden farklı davranmaktadır.

Gerçek bir kondansatörün plakalarında yükler elektron hareketleri ile denetlenirken metal/çözelti ara yüzeyinde; metal tarafını elektronlar çözelti tarafını ise iyonlar denetlemektedir. Elektron ve iyonların büyüklük ve hareketlilik bakımından farklılıkları, teoriden beklenen değerlerin sapmasına neden olmaktadır. AC impedansı yönteminde küçük alternatif akım frekanslarında gözlenen indüktif lupların oluşması da aynı nedenlere dayanıyor olmalıdır [20].

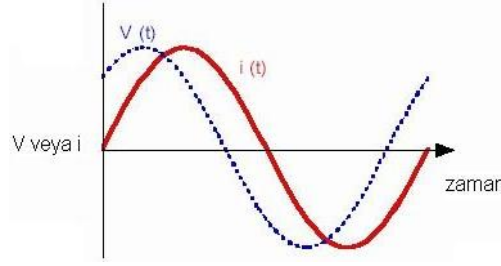


Şekil 2.7. (a) Metal/Lugin kapiler arasındaki dirençler, (b) metal/çözelti ara yüzeyi için eşdeğer devre, (c) R_p ve R_t 'nin karşılaştırılması

$$(R_p = R_t (R_f) + R_d + R_a + R_s) \quad (R_s: \text{çözelti direnci})$$

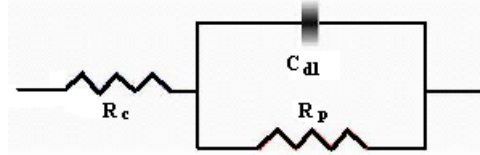
Nyquist diyagramlarında düşük ve yüksek frekanslardaki reel impedans farkı R_t , çift tabakanın yapısına göre; iyonik kısımda metal yüzeyine adsorbe olan iyonlar ile metal yüzeyinden çözeltiliye doğru en az $10^{-9} - 10^{-8}$ m uzakta bir OHP (dış Helmholtz tabakası) tasarlanabilir. Lugin kapilerininin metal yüzeyinden en fazla 10^{-4} m uzakta olduğu varsayıldığında, Lugin kapileri ve OHP arasında önemli bir mesafe vardır (OHP'nin kalınlığından $10^4 - 10^5$ kat daha fazla uzağında). Difüz tabakada adsorplanmış türler (herhangi bir molekül ya da iyon varlığı) ve çözelti bölgesine karşılık gelen her bir katkı, ölçülen dirençte hesaba katılmak zorundadır (Şekil 2.7.a). Bu görüşe göre, direnç, metal/OHP arasında R_t 'ye eşit olmak zorundadır. Diğer bütün dirençler akım üzerinde basit (küçük) dirençler olarak düşünülmelidir. Öyleyse ölçülen R_p - R_t ilişkisi Şekil 2.7.c'de verildiği gibidir, burada akıma karşılık gelen toplam potansiyel düşmesi, V_{toplam} ve difüz tabakadaki potansiyel düşmesi, V_{dif} 'dir. Nyquist diyagramlarında düşük ve yüksek frekanslardaki reel impedans farkı, R_p olarak değerlendirilmektedir ve R_p bütün dirençlerin toplamı olarak alınmaktadır [22].

Şekil 2.8'de, AC impedans spektroskopisi ölçümlerinde, alternatif akımın bir sinüzoidal dalgası görülmektedir.



Şekil 2.8 Sinüzoidal dalga (sinüs dalgası)

AC impedans yönteminin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir “Elektronik eşdeğer devre” tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenir (Şekil 2.9). Bu şekil, bir korozyon sisteminde metal/elektrolit ara yüzeyinde oluşan çift tabakayı temsil etmektedir. Çift tabaka kapasitesi C olan bir kondansatöre eşdeğer kabul edilmektedir. İmpedans spektroskopinin temelini oluşturmaktadır.



Şekil 2.9 Eşdeğer devre modeli

R_c : elektrolit direnci, R_p : polarizasyon direnci, C_{dl} : çift tabakanın kapasite eşdeğeri (kapasitans) dir.

Bu devrenin impedansı:

$$Z = Z_r + \dot{I}Z_i = R_c + \frac{R_p}{1 + i\omega R_p C_{dl}} \quad (2.20)$$

$$\omega = 2\pi f, i = \sqrt{-1}$$

Burada;

Eşitlik 2.20'nin son teriminin pay ve paydası $1 - i\omega R_p C_{dl}$ ile çarpımı;

$$Z = R_c + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} - \frac{i\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (2.21)$$

Eşitlik 2.20 ve 2.21 karşılaştırılırsa, Z_r ve Z_i 'nin aşağıdaki eşitliklere eşit olduğu kolayca görülür:

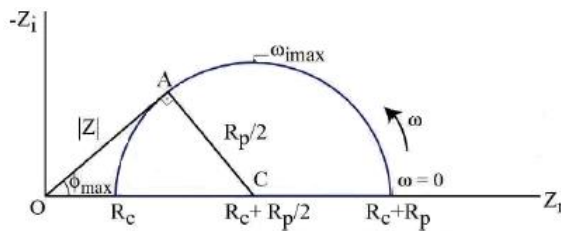
$$Z_r = R_c + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (2.22)$$

$$Z_i = -\frac{\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (2.23)$$

$$\left[Z_r - \left[R_c + \frac{R_p}{2} \right] \right]^2 + Z_i^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (2.24)$$

Eşitlik 2.24 merkezi $(R_c + R_p/2, 0)$ ve yarıçapı $R_p/2$ olan bir çember denklemdir. Bu eşitliğin grafiği Z_r yatay eksen ve Z_i dikey eksen üzerinde gösterilerek bir grafik çizilirse Şekil 2.10'da verilen Nyquist diyagramı elde edilir (Not: Araştırma sırasında kullanılan cihazın özelliğinden dolayı Bölüm 5'te verilen diyagramlarda Z_r yerine Z' , Z_i yerine Z'' kullanılmıştır). Şekil 2.10'da görüldüğü gibi Nyquist diyagramları, iki bölümden oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde diyagram yarım daireseldir. $1/2R_p$, Z_{imax} 'a eşittir [20,23].

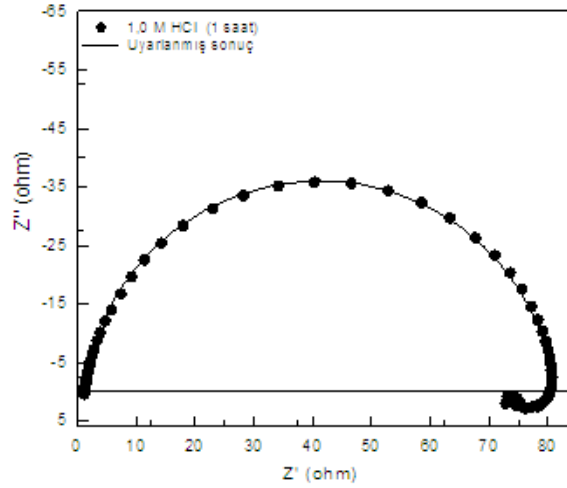
Eşitlik 2.22 ve 2.23'ten, frekans sıfıra yaklaştıkça Z_r 'nin $R_c + R_p$ 'ye eşit olduğu, frekans sonsuza yaklaştıkça Z_i 'nin R_c 'ye eşit olduğu kolayca görülür. Polarizasyon direnci belirlendikten sonra eşitlik 2.19 yardımıyla korozyon hızı, i_{cor} belirlenir. Nyquist diyagramında büyük çaplı yarım daireler, polarizasyon direncinin sayısal olarak dairenin çapına eşit olduğunu gösterir. Bu durumda, korozyon hızı küçük olmaktadır. Korozyon arttıkça, yük transfer direnci değerleri azalır, dolayısıyla, Nyquist diyagramlarında yarı dairelerin çapı azalır. Teorik olarak elde edilen eşitlik 2.22 ve 2.23'e göre deneysel bulgular bir yarım dairesel eğriyi vermelidir.



$$\omega_{imax} = \sqrt{\frac{1}{R_p C_{dl}}}, \phi = \arctan\left(\frac{Z_i}{Z_r}\right), \sin \phi_{max} = \frac{R_p/2}{R_c + R_p/2} \text{ dur}.$$

Şekil 2.10 Şekil 2.9'da verilen elektrik devresinin impedansının Nyquist diyagramı AC impedans tekniği uygulanması kolay olduğundan, kullanımı son yıllarda artmaktadır [20,24]. AC impedans spektroskopisi, laboratuvar koşullarında yaygın bir şekilde, korozyon hızının belirlenmesi yanında, kaplama ve korozyon inhibitörlerinin

etkilerinin incelenmesinde [15,25] sıkça kullanılan bir tekniktir. Yaptığımız bu tez çalışmasında 1 M HCl çözeltisi içerisindeki yumuşak çelik elektrot ile elde edilen Nyquist diyagramı ve ZView2® yazılımıyla uyarlanan diyagram Şekil 2. 13'te örnek olarak verilmiştir.



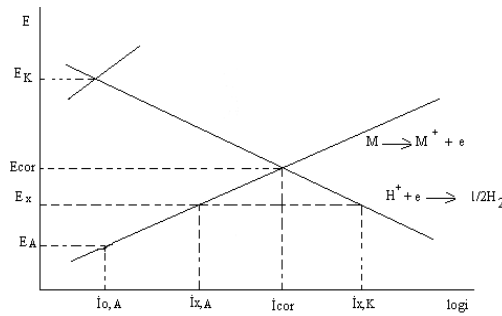
Şekil 2.11 1,0 M HCl içerisinde yumuşak çelik elektrodun Nyquist diyagramı

2.7 Korozyonu Önleme Yöntemleri

2.7.1 Aktif koruma

2.7.1.1 Katodik koruma

Katodik koruma, metalin potansiyelini katodik yönde değiştirerek çözünmesini önleyen bir uygulamadır. Durumu kısa olarak özetleyebilmek için Şekil 2.12'de verilen Evans diyagramını ele alalım. Şekil 2.12'de gösterilen diyagrama göre korozyona uğrayan M metali $M \rightleftharpoons M^+ + e^-$ tepkimesine göre çözünürken, katotta H^+ iyonlarının indirgendiği varsayılmıştır. E_K , katodik tepkimenin, E_A 'da anodik tepkimenin denge potansiyelidir. E_{cor} , korozyon potansiyeli olup, bu potansiyelde metalin korozyon hızı \dot{I}_{cor} 'dur.



Şekil 2.12 Korozyon sistemini gösteren Evans diyagramı

Korozyon potansiyeli olarak tanımlanan ve sistemin karma potansiyelini temsil eden E_{cor} değeri bir dış etki ile aşağı doğru çekilirse, metalin çözünme hızı da küçülür. Örneğin E_{cor} değeri E_x 'e getirildiğinde, metalin çözünme hızı da $\dot{I}_{X,A}$ olup, bu potansiyelde katodik tepkime hızı $\dot{I}_{X,K}$ büyüklüğündedir. $\dot{I}_{X,A}$ ve $\dot{I}_{X,K}$ arasındaki fark bir dış kaynaktan sağlanır. Metallerin korozyona karşı katodik olarak korunmalarını sağlamak üzere uygulanan “katodik koruma potansiyeli” iki yoldan sağlanır:

1) Bir dış enerji kaynağından potansiyel uygulayarak katodik koruma: Bu amaçla bir elektroliz devresi kurulur. Devrede korunacak metal katot olacak şekilde bağlantı yapılır. Anot olarak dayanıklı bir metal ya da alaşım seçilir. Değişken bir direnç aracılığı ile belirli bir miktar akım uygulayarak potansiyelin koruma potansiyeline gelmesi ve potansiyelin orada kalması sağlanır.

2) Kurban anot ile katodik koruma: Korunacak metalden daha aktif olan bir başka metal ya da alaşım, korunacak metale bağlanır. Aktif metal, çiftin anodu olduğundan korunacak metal katot olur ve korozyona karşı korunmuş olur.

2.7.1.2 Anodik koruma

Anodik koruma, metalin potansiyelini korozyon potansiyeline göre daha anodik değerlerde tutarak korozyon hızının azaltılması yöntemidir. Bu yöntemin uygulanabilmesi metalin pasifleşmesi ile bağlantılıdır. Pasiflik bölgesinde uygulanan potansiyel, metalin daha fazla aşınmasını önler. Metal başlangıçta bir miktar çözünerek yüzeyini kapatır ve pasif bir tabaka oluşturur. Uygulanan anodik pasif potansiyelde, oluşan pasif tabakanın sürekliliği sağlanır. Bu yöntemle çalışılırken koşulların çok iyi araştırılması gerekmektedir. Yapılacak bir hata korozyonu daha da hızlandırabilir [10].

Anodik yükseltgenme sonucu metal yüzeyine kazandırılan özellikten dolayı, pasiflik en önemli elektrokimyasal olaylardan biridir. İyon haline gelen metal yüzeyden uzaklaşıp çözelti içine karışmak yerine, daha yüzeyde iken oksijenle birleşerek yüzeyde çökelse, metal ile ortam arasındaki bağlantıyı keseceğinden korozyonun daha fazla sürmesini önler ve bu olaya "pasiflik" denir. Metal oksitler halinde, yüzeyde oluşan film tabakası çeşitli kalınlıklarda ve çeşitli porozitelerde olabilir. Poröz yapılı oksitlerin koruyuculuğu çok olmadığından, yüzeyinde poröz oksit oluşan metal pasifleşmiş sayılmaz. Porozitesi en az olan koruyucu ve oldukça kalın oksit tabakaları ya da metal yüzeyinde oksijen adsorpsiyonundan ibaret olan çok ince oksit tabakaları metale büyük korozyon direnci kazandırır. Pasifleşen her metal için, pasiflik her zaman kararlı olmaz. Bu nedenle

pasifliği "kararlı" ya da "kararlı olmayan" pasiflik diye düşünmek gerekir. Örneğin alüminyumun pasifliğini sağlayan $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (hidrogillet) kimyasal maddelerde kolay çözülmez ve anodik ya da katodik akım uygulamasıyla indirgenemez. Bu nedenle kararlı bir oksittir. Yüzeyi son derece sıkı kapatarak korozyonu önler ve alüminyumun pasifliği kararlı bir pasifliktir. Bunun yanında, kimyasal maddelerden ve uygulanan dış akımdan kolayca etkilenen oksitlerin oluşturduğu pasiflik hiçbir zaman kararlı olmaz. Demirin derişik HNO_3 'te pasifleşmesi ve seyreltik HNO_3 'te pasifliğin kolayca bozulması buna örnek olabilir [10].

2.7.2 Pasif koruma

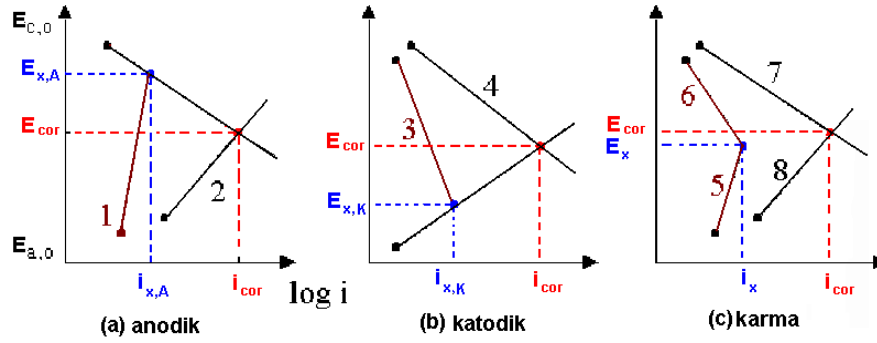
2.7.2.1 Organik ve inorganik kaplama

Metalin yüzeyini kaplayarak korozif ortamla bağlantısını kesmek, korozyondan koruma uygulamalarının en yaygın olanlarından biridir. Kaplamalar organik boyalarla veya metalik boyalarla yapılabilir. Kaplamanın iyi yapılabilmesi için kaplama yapılacak metalin yüzeyinin temiz ve kuru olması gerekmektedir. Kaplama iyi yapılmazsa, yani yüzeyde kaplanmamış metal kısımlar bulunursa kaplanmamış yüzeylerde korozyon daha hızlanır ve kaplanmamış halinden daha hızlı korozyon devam eder. Kaplama yapılacak metale uygun bir kaplama maddesi seçilmesi gerekir. Organik kaplamalar metal yüzeyinin kapatılmasında en çok uygulanan kaplamadır. Organik kaplamalar çeşitli boyalar, laklar, polimer maddeler kullanılarak yapılabilir. Organik boyalardan başka metalin yüzeyini kaplamada polivinilklorür (PVC), politetrafloretillen (teflon), epoksi reçineler, polistirenbütadien (Buna S) gibi termoplastik, termoset ve plastikler kullanılmaktadır [1].

Metalik kaplamalarda, kaplama metali, kaplanacak malzemedenden daha soy ise bu tür kaplama katodik kaplamadır. Kaplamanın çok sıkı olması ve yüzeyinin iyi kapanması gerekir. Çelik üzerine elektrolitik Ni kaplama katodik kaplamalar için çok iyi bir örnektir. Kaplama metali kaplanacak malzemedenden daha az soy ise kaplama anodik kaplamadır. Kaplama metali kurban anot gibi etkir. Bu tür kaplamalarda yüzeyin kapatıcı olması şart değildir. İnorganik metalik olmayan kaplamalarda yüzey camısı maddelerle kaplanabilir veya yüzey uygun bir oksitle kaplanarak korozyona karşı bir koruma sağlanabilir.

2.7.2.2 İnhibitörlerle koruma

Korozif bir ortama az miktarda eklendiğinde korozyonu yavaşlatan veya durduran maddelere inhibitör denir. Etkileri anodik ve/veya katodik tepkimeleri yavaşlatarak korozyon hızını azaltma şeklindedir. İnhibitörler, etkidikleri elektrokimyasal tepkime türüne göre Evans tarafından üç gruba ayrılmıştır (Şekil 2.13). Toplam korozyon tepkimesinin anodik dalını yavaşlatan inhibitörler “anodik inhibitörler”, katodik dalını yavaşlatanlar “katodik inhibitörler”, her iki dalı birlikte yavaşlatanlar ise “karma inhibitörler” olarak adlandırılmıştır. Bir inhibitör sadece anodik tepkimeyi önlüyorsa ya anot yüzeyine adsorplanan pozitif yüklü iyonlar nedeni ile metal iyonlarının çözeltiye geçişi zorlaşmakta ya da elektrodun pasifleşmesi sonucu korozyon tepkimesinin süreceği aktif alan azalmaktadır. Anodik inhibitörlerin tersine katodik inhibitörler metal yüzeyini kısmen pasifleştirme gibi bir özelliğe sahip değildirler.



Şekil 2.13 Evans diyagramlarında korozyon inhibitörlerinin etkilerinin gösterimi

Katodik inhibitörler, oksijen iyonlaşması, oksijenin katoda difüzyonu ve hidrojen iyonlarının indirgenmesi gibi katodik tepkimelerin basamaklarının ilerleme hızını yavaşlatarak korozyon hızını azaltırlar. Bu olaylar ise metal yüzeyinde bölgesel korozyon oluşturmazlar. Karma inhibitörlerin etkilerini, ölçülen potansiyele göre tahmin etmek zordur. İnhibitörün ortamda bulunmadığı (i_1) ve ortamda bulunduğu (i_2) koşullarda saptanan korozyon akımları arasındaki farktan etkinlikleri saptanır. Çoğu zaman korozyon potansiyelleri fazla değişmez. Sistemin özelliklerine göre, anodik ya da katodik inhibitörlerin de karma inhibitör gibi davranması olanaklıdır. İnhibitörler ayrıca organik inhibitörler ve inorganik inhibitörler olarak da adlandırılabilir ama bu sınıflandırma keyfidir. İnorganik ve organik inhibitörlerin etki mekanizmaları birbirinden oldukça farklıdır. İnorganik inhibitörler çoğunlukla nötr elektrolitler içinde kullanılır ve anodik tepkime üzerine etki ederek metalin pasifleşmesini sağlarlar. Organik inhibitörler çoğunlukla asit elektrolitler içinde kullanılır. Metal yüzeyinde

oluşturdukları adsorpsiyon tabakası fazla kararlı olmaz ve etki mekanizmaları moleküler yapıları nedeniyle çok farklıdır.

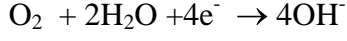
Anodik inhibitörler:

Genel olarak anodik inhibitörler anyonlardır. Anyonlar, anot bölgelerine doğru geç ederler, çoğu kez oksijenin de etkisiyle metali pasifleştirirler. Anodik inhibitörler genelde ortofosfat, silikat, nitrit ve kromat gibi birçok inorganik inhibitörler ve organik benzoat gibi inorganik bileşiklerdir. Yükseltgeyici olmayan inhibitörler ancak çözünmüş oksijenin katkısıyla etkin olurlar. Anodik inhibitörler çok etkin ve geniş çapta kullanılmakta iseler de, istenmeyen bazı özelliklere sahiptirler. İnhibitör miktarı yeterli olmadığı ya da giderek azaldığı zaman tüm anot yüzeyinin örtülemediği durumla karşılaşılır. Bunun sonucu olarak küçük anot ve büyük katot çifti durumu ortaya çıkar. Bu durum çok tehlikelidir ve çukurcuk korozyonu gözlenir. Bu nedenle anodik inhibitörlere çoğu kez “tehlikeli” inhibitörler denir. Benzoat bu tehlikenin dışındadır, çünkü miktarı yeterli olmadığı zaman genel korozyon olur. Bir inhibitör sadece anodik tepkimeyi önliyorsa ya anot yüzeyine adsorplanan pozitif yüklü iyonlar nedeniyle metal iyonlarının çözeltiye geçiş hızı azalmakta ya da metalin pasifleşmesi sonucu korozyon hızı azalmaktadır. Nötür ortamlarda çoğunlukla karşılaşılan ve oldukça etkin olan pasifleşme halinde aktif yüzeyin azalması nedeniyle genel korozyon azalır. Anodik inhibitörler korozyon potansiyelini pozitif değerlere kaydırarak metal yüzeyini pasifleştirdikleri için bu inhibitörlere “pasifleştirici inhibitörler” denilebilir. Anodik inhibitörler katodik inhibitörlerden daha etkindir. Bununla birlikte anodik inhibitörler ortama az miktarda ilave edildiklerinde korozyon hızını artırarak tehlikeli olabilirler. Bu nedenle anodik inhibitörler yeterince güvenilir değildir.

Katodik inhibitörler:

Asitli ortamlarda hidrojen indirgenmesi, nötür ya da yaklaşık nötür ortamlarda oksijen indirgenmesi gibi katodik tepkime üzerine etkiyerek korozyon hızını yavaşlatan inhibitörlere katodik inhibitörler denir. Genel olarak bu inhibitörler katyonlardır. Katot bölgelerine geç ederler, kimyasal ya da elektrokimyasal olarak çökeltirler ve yüzeyi yalıtırlar. Bir örnek olarak asitli çözeltide demirin çözünmesini engelleyen As^{3+} ve Sb^{3+} iyonları verilebilir. Ortama eklendiğinde katodik reaksiyonun gidişini değiştiren inhibitörler etkilerini aşağıdaki yollarla gösterebilirler. Katodik reaksiyon ürünleri metal yüzeyini kapatarak korozyon hızını küçültebilir. Metal yüzeyine adsorplanan

inhibitörün oluşturduğu ince film tabakası depolarizatörün metal yüzeyine girişini önleyebilir. Eklenen madde depolarizatör ile kimyasal bağ oluşturarak, depolarizatörü etkisiz hale getirebilir. Çoğu ortamlarda başlıca depolarizatör olan oksijenin katodik reaksiyon ürünü OH⁻ iyonlarıdır:



Katodik reaksiyonla oluşan OH⁻ iyonları metal yüzeyinde metal hidroksitler olarak çöker. Kapatılan yüzeyde katodik reaksiyon daha büyük aşırı gerilim gerektirdiğinden geriler. Katodik inhibitörler katodik tepkimelerin ilerleme hızlarını yavaşlatarak korozyon hızını azaltır ve korozyon potansiyelini negatif değerlere kaydırır. Katodik inhibitörlerin korozyon hızını yavaşlatması iki türlü olabilir:

- a) Metal yüzeyinde katot tepkimesinin sürdüğü alan küçüldüğü için hız azalır.
- b) Katodik tepkime basamaklarından biri yavaşlatılarak korozyon hızı azaltılır.

Katodik inhibitörler bölgesel korozyona neden olamadığı için güvenli inhibitörlerdir. Çözelti içinde yeterli miktarda bulunmasalar bile bir tehlike söz konusu değildir. Etkinliği daha az olmakla birlikte pratikte çok kullanılmaktadır.

Karma inhibitörler:

Karma inhibitörler hem anodik hem de katodik tepkimeler üzerine etkirler. Karma inhibitörler korozyon potansiyelini fazla değiştirmez. Korozyon akımını küçültürler [1]. Çeşitli inhibitörlerin etkinliği oksijen ya da kalsiyum iyonları ile daha çok artmaktadır. Araştırmalar iki inhibitörün birlikte eklenmesinin inhibitör etkisini arttırdığını ve küçük inhibitör derişimlerinde çukurcuk korozyonu tehlikesini de giderdiğini göstermiştir. Değişik iyonların metal yüzeyinde adsorplanma dereceleri onların adsorpsiyon enerjileri ile ilişkilidir ve en çok adsorplanabilenin etkinliği gözlenir. Bu tip karma inhibitörler çoğu kez, kromat ya da nitrit gibi oksitleyici bir özdek ile ortofosfat ya da silikat gibi çöktürücü bir özdekten oluşurlar. Örnek olarak otomobil radyatörlerinde en sık kullanılan nitrit + benzoat karışımı, tuzlu suda etkin olan kromat + ortofosfat karışımı verilebilir. Birçok durumlarda anodik ve katodik inhibitörler birlikte kullanılırlar, polifosfat + kromat gibi.

Asitli ortamda kullanılan inhibitörler:

Asitler, endüstrinin farklı alanlarında ve birçok teknolojik proseste kullanılırlar. Bu nedenle asitler içinde metal korozyonu ve böylece asitli ortamlarda inhibisyon çok

önemlidir. Endüstride asit çözeltilerinin kullanıldığı alanlar; makine konstrüksiyonlarında ve metalürjide, yüzey tabakalarının uzaklaştırılması için yapılan pikling işlemleri, güç santrallerinde ve ısı mühendisliğinde ısı transfer düzeneklerinde yüzey filmleri ya da değişik tortular, bu arada korozyon ürünlerinin uzaklaştırılmasında, atom santrallerinin aktiviteyi sızdırmaması için kurulan izolasyon düzeneklerinin temizlenmesinde, petrol ve gaz endüstrisinde yüzeyde oluşan çeşitli birikintilerin giderilmesinde, roket teknolojisinde, birçok kimyasal ve petro kimyasal üretimi yapan endüstri dallarında, asit endüstrisinde v.b. olarak sıralanabilir. Asitli ortamlarda metal korozyonu birçok madde tarafından önlenir. Bunlar klorür, bromür, iyodür iyonları, karbon monoksit, periyodik sistemin 5. ve 6. grubundaki azot, fosfor, arsenik, oksijen, sülfür, selenyum gibi elementleri yapısında bulunduran birçok organik maddelerdir. Organik moleküller yapılarında hetero atom grupları dışında ikili ya da üçlü bağlar bulundurlarsa daha etkin inhibitör özelliği gösterirler. Proteinler ve polisakkaritler gibi büyük molekül ağırlığına sahip organik moleküller de inhibitör özelliğine sahiptirler. Asitli ortamlarda metal korozyonuna karşı kullanılan inhibitörler çok çeşitli olmakla birlikte genel olarak kullanılanlar organik bileşiklerdir. Asitler içinde metal yüzeyi çiplaktır ve inhibitör etkisi söz konusu maddenin metal yüzeyine adsorpsiyonu ile başlar. İnhibitörün yüzeyde adsorplanması ile aktif yüzeyi küçülttüğü ve bunun sonucunda korozyon hızının yavaşladığı ileri sürülmektedir. Durum böyle ise yüzeyin kapatılması oranında korozyon hızı azalmalıdır. İnhibitörün yüzey kaplama kesri $\theta=1$ olduğu zaman korozyon hızı sıfır olmalıdır. Oysa deneysel bulgulara göre $\theta \ll 1$ olduğu koşullarda bile korozyon hızı büyük oranda azalmaktadır. Bu davranış, inhibitörün metal yüzeyinde sadece aktif noktaları kapatması ile açıklanabilmektedir. Son yıllarda yapılan araştırmalar, inhibitörün sadece yüzeyi kapatma etkisi göstermediği, metal yüzeyindeki yük dağılımını ve buna bağlı olarak da korozyon potansiyelini değiştirdiği fikrini desteklemektedir. Yüzey potansiyelinin değişmesi sonucu, sadece anodik reaksiyon değil katodik reaksiyon da etkilenmekte ve asitli ortamlarda katodik olayı üstlenen hidrojen redüksiyonu daha çok aşırı gerilim istemektedir. Katodik reaksiyonun yavaşlaması da dolaylı olarak korozyon hızını azaltmaktadır.

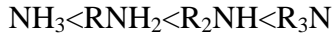
Adsorpsiyon inhibitörleri (iki yanlı etkiyen organik inhibitörler):

Bu inhibitörler en geniş sınıfı oluştururlar. Genel olarak bu inhibitörler organik bileşiklerdir, metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde

indirgenme tepkimelerini azaltırlar. Bu tip inhibitörler metalin bütün yüzeyinde adsorplandıklarından genel olarak çift etkiye sahiptirler, yani hem anodik hem de katodik olayları engellerler. Ama etkileri çoğu kez birbirinin aynı değildir. Bu inhibitörler üç grupta toplanabilirler:

- (1) Organik nitrit ve aminler gibi azot içeren bileşikler,
- (2) HS⁻ ya da halkada kükürt içeren bileşikler,
- (3) Hem kükürt hem azot içerenler, özellikle tiyokarbamidler.

Aminlerin adsorpsiyonu amin-metal bağlarının gücüne ve aminin çözünürlüğüne bağlıdır. Amin-metal bağının gücü azot atomunun elektron yoğunluğunun büyük olması ve bu elektronların koordinat bağ oluşturma kapasitesi ile ilgilidir. Alifatik aminlerin inhibitör gücü aşağıda verilen sıraya göre artar.



R, metil, propil, bütil ya da amil grupları olabilir.

Kükürt içeren inhibitörler genellikle azot bileşiklerinden daha etkindirler. Çünkü kükürt azottan daha iyi elektron vericidir, yani kükürdün adsorpsiyona götüren koordinat bağları oluşturma eğilimi daha büyüktür. Çoğu kez inhibitörün etkinliği molekül kütlesi ile artar. Sülfür inhibitörleri için (tiyol ve sülfürler) inhibitör etkisi aşağıdaki sıraya göre artar:

Metil < Etil < Propil < Bütil < Amil

Organik maddelerin inhibitör özelliği gösterebilmeleri için öncelikle metal yüzeyinde adsorplanmaları gerektiğine göre, adsorplanabilme özelliklerinin yapıları ile olan ilişkileri ve adsorplanabilme potansiyelleri çok önemlidir. Organik moleküllerin metal yüzeyinde adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalar vardır. Ancak, uygulanan yöntemler oldukça sınırlıdır. Organik bileşiklerin adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalarda başlıca iki yöntem uygulanmaktadır:

- 1) Ara yüzey geriliminin ölçülmesi,
- 2) Diferansiyel kapasitesinin ölçülmesi.

Her ikisi de sıvı elektrotlara uygulanır. Katı elektrotlara uygulanan tek yöntem çift tabaka kapasitesinin ölçülmesidir [1]. Birden fazla organik bileşik karışımlarının kullanılması korozyona karşı sinerjistik veya antagonistik etki göstermektedir [26]. Organik moleküllerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların etkisi tam olarak

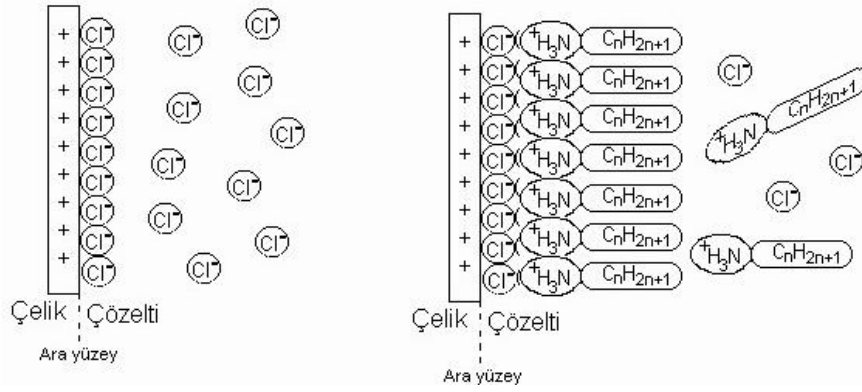
bilinmemekle birlikte, deneysel sonuçlar bu grupların inhibitör etkinliğini artırdığını göstermektedir. Organik moleküllerde, -OH, -CHO, -COOH, -CN, -SN gibi gruplar ya da çift bağ, üçlü bağ, çiftleşmemiş elektronlar varsa, madde ile metalin kolayca etkileşeceği ve sıfır yük potansiyelini değiştirerek etkin inhibisyon sağlayacağı ileri sürülmektedir. Organik moleküllerde bulunan fonksiyonel grupların etkisi, elektron yoğunluğunun bu gruplar üzerinde daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Birçok organik molekül azot, sülfür, oksijen, selenyum ya da fosfor gibi atomlar içeren en az bir fonksiyonel gruba sahiptir. Sözü edilen atomlar, oldukça elektronegatif olup, aromatik hidrokarbonlar ya da siklik bileşikler gibi üzerinde elektron dağılımının sürekli değiştiği moleküllerde bile polarlaşmayı kolaylaştırmaktadır. Fonksiyonel gruplarda bulunan bazı elementlerin adsorpsiyona katkılarının aşağıdaki sıraya göre değiştiği ileri sürülmektedir:

Selenyum > sülfür > azot > oksijen

Organik moleküllerin birçoğu ikincil inhibitörlerdir. Elektrolit içinde doğrudan etkin olmayıp elektrolit içinde bulunan bazı maddelerle etkileşerek ya da yüzeyde katalitik bozulma sonucu oluşan ürünler inhibitör olarak etkimektedirler. İnhibitör uygulamalarının yapılacağı ortamlar katı, sıvı ya da gaz olabilir. Her ortam için inhibitör uygulanabilirliği farklıdır. Genellikle kapalı devre çalışan sulu sistemlerde inhibitörlerle koruma yapılmaktadır. Ama sulu olmayan ortamlarda da uygulama yapılabilir [1]. İnhibitörlerin yapısındaki aromatik halka ve çoklu bağlarda bulunan π -elektronları ile O, N, P, S v.b heteroatomlarını içeren işlevsel gruplardaki bağ yapmamış elektron çiftleri, geçiş metallerinin boş d-orbitallerine verilerek, bu moleküllerin metal yüzeyine kimyasal olarak tutunmaları sağlanır. Ayrıca, çökme, kompleks oluşumu, fiziksel tutunma v.b mekanizmalarla da inhibitör molekülleri metal yüzeyine tutunurlar [27,28].

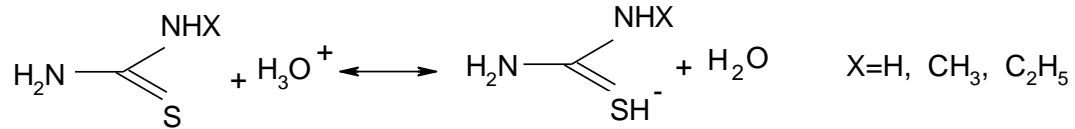
Asidik ortamda alkil aminler ($R-NH_2$) protonlanarak, $R-NH_3^+$ oluştururlar. Pozitif yüklü çelik yüzeyine tutunamazlar, dolayısıyla alkil aminler, H_2SO_4 ortamında iyi bir inhibitör etkisi göstermezler. Klorürlü ortamda, negatif yüklü Cl^- iyonları pozitif yüklü çelik yüzeyine tutunurlar. Şekil 2.14'te görüldüğü gibi çift tabaka içinde;

$R-NH_3Cl \rightleftharpoons R-NH_3^+ + Cl^-$ 'ye ayrışır ($K_{çç} = [R-NH_3^+] [Cl^-]$). Çift tabakadaki (ara yüzeydeki) $[R-NH_3^+]$ ve $[Cl^-]$ çarpımı, çözünürlük çarpımına ulaştığında çift tabakada alkilaminyum klorür çökerek, koruyucu bir film tabakası oluşturur [28].



Şekil 2.14 Amin klorürün asidik NaCl çözeltilerinde yumuşak demir yüzeyine çökmesinin şematik görünümü

Asidik çözeltide tiyoamitler (tiyoüre: TU, metiltiyoüre: MTU ve feniltiyoüre: PTU), kükürt atomu üzerinden protonlanarak aşağıda gösterildiği gibi protonlanmış türlere dönüşmektedir.



Metal yüzeyine adsorpsiyon ile moleküllerin, korozyon süreci sırasında anodik ve/veya katodik tepkimeleri kontrol ettikleri ve inhibisyon etkinliğinin doğrudan doğruya adsorplamış inhibitörlerin miktarıyla orantılıdır. Adsorpsiyon prosesi süresince, inhibitör molekülünün işlevsel grubu ve yapısı önemli rol oynamakta ve metal yüzeyine nötral organik bileşiklerin adsorpsiyonu sırasında bir elektron transferi gerçekleşmektedir. Nötral türlere ek olarak protonlanmış inhibitör molekülleri katyonik formlarıyla negatif yüklenmiş metal yüzeyine, elektrostatik olarak da adsorplanırlar. Kullanılan inhibitörlerde; azot, kükürt gibi heteroatomları taşıyan bir fonksiyonel grup bulunmaktadır. İnhibitör etkide bu fonksiyonel grupların etkisinin yanı sıra molekülün geri kalan kısmı, elektron salarak fonksiyonel grup üzerindeki elektron yoğunluğunu artırarak adsorpsiyonu arttırmaktadır. Fonksiyonel grup üzerindeki elektron yoğunluğu arttıkça inhibisyon etkinliği de artmaktadır. Tiyoamitler ile yapılan bir çalışmada amino grubunun bir hidrojen atomunun elektron salıcı metil ve fenil gruplarıyla süstitüsyonunda koruma etkinliğinin arttığı bulunmuştur. İnhibitörlerin geometrik ve elektronik yapıları, bağ uzunlukları ve bağ açıları yardımıyla hesaplanmaktadır. E_{HOMO} (en yüksek enerjili dolu moleküler orbital), molekülün elektron verme eğilimini göstermektedir. E_{HOMO} 'nun yüksek değerleri, uygun alıcı moleküllerin boş moleküler orbitallerine düşük enerji ile elektron verme eğilimini belirlemektedir. E_{LUMO} (en düşük enerjili boş moleküler orbital), molekülün elektron alma eğilimini belirlemektedir.

E_{LUMO} ne kadar küçükse molekülün elektron alma eğilimi o kadar fazladır. Tiyoamitler ile yapılan çalışmada PTU'nun E_{LUMO} değeri en küçük (0,13078) % İE değeri en yüksek (97,2) bulunmuştur. Molekülün HOMO enerjileri yüksekse veya daha az negatif ise inhibisyon etkinliği değeri artmaktadır. LUMO-HOMO enerji farkı (ΔE) küçüldükçe % İE değeri artmaktadır. Tiyoamitler ile yapılan çalışmada PTU için hesaplanan ΔE en küçük % İE değeri en yüksek olmuştur. Molekülün hacmi de elektrot yüzeyine adsorpsiyonunda önemli rol oynamaktadır. Molekül hacmi arttıkça inhibisyon etkinliği de artmaktadır. Tiyoamitler ile yapılan çalışmada; en küçük molekül olan TU'nun hacmi 83,470 Å³, en büyük molekül olan PTU'nunki 168,57 Å³ hesaplanmış, % İE değerleri TU için % 92,9, PTU için % 97,2 bulunmuştur [22].

2.8 İnhibitör Etkinliklerinin Saptanmasında Dikkat Edilmesi Gereken İlkeler

Metal korozyonuna etkiyen faktörler çok çeşitli olduğundan inhibitör uygulamalarının etkin olabilmesi için bazı faktörlere dikkat edilmesi gerekmektedir. Metalin türü, ortamın bileşimi, çözeltinin pH'sı, çözelti sıcaklığı, ortamın havaya açık olmaması, malzemenin dizaynı vb. etkin faktörlerdir. Metalin türü, inhibitör etkinliğini etkilemektedir. İnhibitörlerin etkinliği metalden metale farklıdır. Her hangi bir inhibitör bazı metaller için tamamen inhibitör etkisi gösterirken bir başka metal için aşındırıcı, tehlikeli bir iyon olabilmektedir. İnhibitörlerin her metal için ayrı etki göstermeleri nedeniyle birden fazla metalin bir arada kullanıldığı sistemlerde sorun çıkabilir. Bu durumda tüm metalleri birlikte koruyabilecek karışımlar hazırlamak gerekir. İnhibitör kullanırken inhibitörün kullanılacağı ortama uygun seçilmesi gerekir. Asitli ortamlarda inhibitör etkinliği olan bir madde nötr veya bazik bir ortamda etkin olmayabilir. Bütün inhibitörlerin etkin olduğu bir pH aralığı vardır. İnhibitör seçilirken kullanılacak sistemin pH'sı göz önüne alınmalıdır.

Sıcaklığın etkisi inhibitörleri olumsuz yönde etkiler. Sıcaklık arttıkça birçok inhibitörün etkinliği azalır. İnhibitörlerin yeterince etkin olabilmeleri için ortamda belirli derişimde bulunmaları gerekmektedir. Bazı inhibitörlerin az kullanılmaları bazen çok tehlikeli olmakta ve korozyonu hızlandırmaktadır (anodik inhibitörler). İnhibitörün etkin olduğu en düşük derişimde kullanılması da ekonomik açıdan gereklidir. İnhibitör seçimi çevre sorunları açısından da önemlidir. Sanayideki gelişmeye paralel olarak çevre sorunları önem kazanmıştır. Kullanılan inhibitörlerin kullanıldığı koşullarda zehirli olmaları üretilen maddeye bağlı olarak önemli olabilir veya olmayabilir. Ama inhibitörün kullanımı sırasında kaçaklar ve belirli bir kullanım devresinden sonra dışarıya atılmaları

çevre sorunları yaratabilir. Bunun için inhibitör seçimi yaparken titiz davranmak gerekmektedir [10].

2.9 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olarak tarif edilebilir. Derişimin artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalması halinde de negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon; atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması şeklinde de ifade edilebilir. Tutunan taneciklerin, yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya, adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretliliği eşitlik 2.25'e göre adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) daima eksi işaretliliğini gerektirmektedir.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.25)$$

Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretliliği adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısının -20 kJmol^{-1} civarında olduğu tutunmalara, fiziksel adsorpsiyon, -200 kJmol^{-1} civarında olan tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında, adsorplanan tanecikler (atom, molekül ya da iyon) ile katı yüzeyi arasında zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir [29].

2.9.1 Adsorpsiyon izotermi

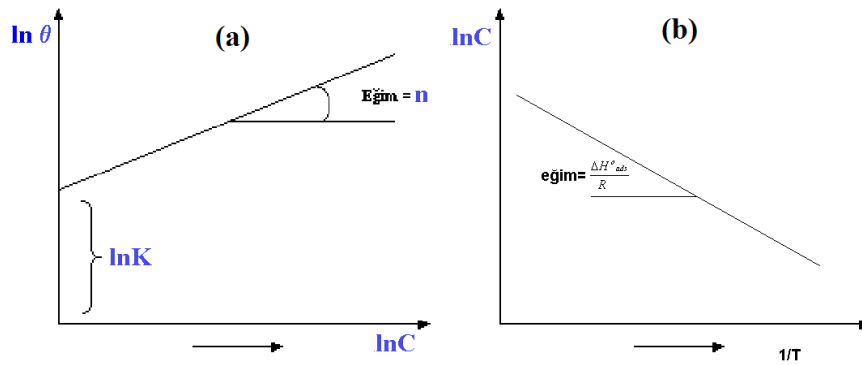
Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir [29].

2.9.1.1 Freundlich adsorpsiyon izotermi

Deneysel verilere dayanarak Freundlich izoterminde C; inhibitör derişimi, K; adsorpsiyon-desorpsiyon denge sabiti ve “n”de bir sabiti göstermektedir. Yukarıdaki bağıntı;

$$\ln \theta = \ln K + n \ln C \quad (2.26)$$

şeklinde gösterilir ve $\ln \theta$ ile $\ln C$ arasında grafik çizilirse Şekil 2.15’te görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan $\ln K$, doğrunun eğiminden de “n” sabiti bulunur [30].



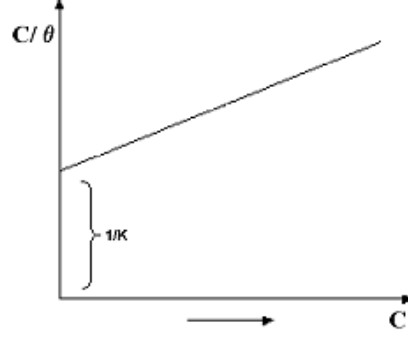
Şekil 2.15 (a) Freundlich adsorpsiyon izotermi ve (b) Van't Hoff grafiği

2.9.1.2 Langmuir adsorpsiyon izotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel Ödülü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881–1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Langmuir, adsorpsiyonun tek moleküllü, adsorpsiyon dengesinin dinamik ve adsorpsiyon hızının madde derişimi ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile orantılı olduğu varsayımına dayanarak adsorpsiyon için kendi adı ile bilinen aşağıdaki bağıntıyı önermiştir [29].

$$(C / \theta) = (1/K) + C \quad (2.27)$$

Burada θ : Kaplama kesri, C: İnhibitör derişimi, K: Adsorpsiyon denge sabitidir. C/θ ile C arasında grafik çizilirse Şekil 2.16’da görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan $1/K$ bulunur [31].



Şekil 2.16 Langmuir adsorpsiyon izotermi

Bazı yayınlarda:

$$\log [\theta/(1-\theta)] = \log K + \log C \quad (2.28)$$

eşitliği kullanılarak $\log [\theta/(1-\theta)]$ karşı $\log C$ grafiği çizilerek kayma değerinden $\log K$ bulunmaktadır. Bu denklem, El-Awady termodinamik kinetik-model izotermi olarak; $\log [\theta/(1-\theta)] = \log K + y \log C$ şeklinde düzeltilerek kullanılmaktadır. Burada “1/y” bir inhibitör molekülünün, yüzeyde kapattığı aktif bölge sayısını göstermektedir. Bir başka deyişle bir inhibitör molekülünün elektrot yüzeyinden ayırarak yerine geçtiği su molekülü sayısıdır [32].

Adsorpsiyon hızı çıplak yüzey kesri ve bu yüzeye çarpan moleküllerin bulunduğu gazın basıncı ile doğru orantılıdır. Bir başka deyişle, çıplak yüzeye çarpan moleküllerin, aktivasyon enerjisi (E_a) ya da daha fazlasına sahip olanlarından, yüzeyde tutunabilenlerin sayısı, adsorpsiyon hızını vermektedir. Desorpsiyon hızı ise örtülü yüzey kesri ile doğru orantılıdır. Birinci dereceden bir kimyasal tepkime gibi ilerleyen desorpsiyon sırasında, yüzeyde titreşen adsorplanan-adsorplayıcı bağlarının, aktivasyon enerjisi (E_d) ya da daha fazlasına sahip olanlarından kopabilenlerin sayısı desorpsiyon hızını vermektedir.

Langmuir'in teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır.

- Katı yüzeyi belli sayıda adsorpsiyon merkezi içerir. Herhangi bir sıcaklık ve basınçta dengede bu adsorpsiyon bölgelerinin θ gibi bir kesri adsorplanan moleküller tarafından işgal edilmiştir, $1-\theta$ gibi bir kesri ise işgal edilmemiş durumdadır. Buna göre yüzeyin örtülü kesri θ ve örtülü olmayan kesri ise $1-\theta$ olarak gösterilebilir.
- Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir.
- Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır ve yüzeyin örtülü kesrine, θ , bağlı değildir.

- Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiç bir etkileşme yoktur. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması veya işgal ettiği bir noktayı terk etme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmamasına bağlı değildir [29].

2.9.2 İnhibitör etkinlikleri ve uygulamaları

İnhibitör etkinlikleri, saptanırken koşullardaki en küçük değişimler dahi dikkate alınmalıdır. Çözelti bileşimi, çözeltideki yüzey aktif iyon derişimi, metal ya da alaşımın doğası, inhibitörün doğası ile ilgili en küçük farklılıklar ve derişim farklılıkları, çözeltinin pH'sı, sıcaklık, mekanik faktörler vb. korozyon hızı ve inhibitör etkinliği üzerine etkiyen önemli faktörlerdir. Her bir koşul için inhibitör etkinliğinin saptanması uzun ve yorucu çalışmalar gerektirir. Diğer taraftan, sistematik çalışmalarla saptanan inhibitör etkinliklerinin koşullara bağlı değişimlerini formüle etmek olanaklıdır. Uygulama alanı çok geniş olmasa bile, belirli sınırlar içinde bazı kolaylıklar ve zaman tasarrufu sağlar. İnhibitör etkinliklerinin formüle edilmesi için, etki mekanizmaları ile ilgili birçok faktörün bilinmesi gerekir. Örneğin, inhibitörün yüzeyde fiziksel mi yoksa kimyasal mı adsorplandığı, adsorpsiyon izotermi, metalin çözünme kinetiği, inhibitörün çözünme mekanizması üzerine etkisi vb. yüzey kaplama kesri ile çözünme mekanizması arasında bir ilişki kurabilmek için öncelikle adsorpsiyon izotermi doğru olarak saptanmalıdır. Adsorpsiyon enerjisi ile ilişki oranına göre geliştirilmiş birçok adsorpsiyon izotermi vardır ve bu izotermi yardımıyla, uygulanan inhibitörün hangi tür bir adsorpsiyonla yüzeyi kapattığını saptamak olanaklıdır. Örnekleme gerekirse, fiziksel bir adsorpsiyonu belirten Langmuir adsorpsiyon izotermine göre yüzey kaplama kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı şöyledir.

$$\log \frac{\theta}{(1-\theta)} = \log a + K \quad (2.29)$$

Burada θ , yüzey kaplama kesri; a , inhibitör aktifliği ve K , bir sabittir. Görüldüğü gibi $\log (\theta/1-\theta)$ - $\log a$ değişimi doğrusaldır. Deneysel sonuçların, bu değişimi doğrulaması adsorpsiyonun; fiziksel ya da kimyasal olduğunu ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Kaplama kesrinin çok küçük ($\theta \ll 1$) veya çok büyük ($\theta \sim 1$) olduğu koşullarda adsorpsiyonun bu izotermine uyduğu kabul edilmektedir. Langmuir izotermine uyan adsorpsiyonun enerji gereksinimi olmadığı belirtilmektedir. Diğer birçok izoterm, bu izotermle benzer biçimde olup, deneysel sonuçlara duyarlılığı sağlamak için bazı yeni terimler ve katsayılar eklenerek türetilmişlerdir ve türeten

araştırmacıların adı ile anılırlar. İnhibitör etkinliklerinin adsorpsiyon izotermi yardımıyla belirlenebilmeleri için, adsorpsiyon izotermi ile korozyon tepkimelerinin kinetik hız bağıntıları birlikte düşünülür. Birçok sınırlamalara gidilmesi de gerekebilir. Zaten sistematik değişmelerin yakalanabildiği koşullarda ancak formülasyon söz konusudur. Bu, her zaman doğru olmamakla birlikte metal yüzeyinin inhibitörlerle kapatılan kesimlerinde korozyonun durduğu kabul edilerek ilk yaklaşım yapılırsa, yüzey kaplanma kesri doğrudan inhibitör etkinliği olarak alınabilir ve aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanır.

$$\theta = 1 - \frac{I_{inh}}{I_o} \quad (2.30)$$

Eşitlik 2.30, eşitlik 2.31'e dönüşür.

$$\theta = 1 - \frac{1}{\gamma} \quad (2.31)$$

Daha önce açıklandığı üzere I_{inh} inhibitörlü koşullardaki I_o 'da inhibitörsüz koşullardaki korozyon hızı olduğundan θ inhibitör etkinliğidir. Tepkime hızı yüzeyin kaplanma kesrine, kaplanma kesri de inhibitör derişimine bağlıdır. Varsayıma göre yüzeyin kaplanma kesri büyüdükçe, dolayısıyla inhibitör derişimi arttıkça, korozyon tepkimelerinin hızı küçülecektir.

Değişik inhibitör derişimleri için, inhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda saptanan korozyon hızlarını hesaplayarak eşitlik 2.30 yardımıyla yüzey kaplama kesri ile inhibitör aktifliği arasındaki ilişki yani adsorpsiyon izotermi de saptandıktan sonra, elektrokimyasal kinetik bağıntılar yardımıyla inhibitör etkinliğinin sistematik değişim düzeni belirlenir. Örneğin, demirin korozyonu için anodik tepkime kısaca, eşitlik 2.32 ve 2.33'teki gibi yürümektedir.



Katodik tepkimenin de,



İnhibitörün kapatıcı bir yüzey filmi oluşturduğu varsayılarak, aktivasyon denetimli potansiyel aralığında anodik ve katodik hız bağıntıları sırasıyla aşağıdaki biçimde yazılabilir.

$$I_A = K_A(1 - \theta) \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) \quad (2.34)$$

$$I_C = K_C(1 - \theta) \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) FE}{RT}\right) \quad (2.35)$$

Yüzeyde adsorplanan maddenin aktifleştirici bir film oluşturması durumunda eşitlik 2.34 ve 2.35'e sırasıyla;

$$K_A \theta \exp\left(\frac{\alpha_t \cdot FE}{RT}\right) \quad (2.36)$$

$$K_C \theta_{H^+} \exp\left(\frac{-\alpha_t \cdot FE}{RT}\right) \quad (2.37)$$

terimlerini eklemek gerekir. Burada; α , aktifleştirici olmayan koşullardaki; α_t aktifleştirici kaplama koşullarındaki ortalama yük transfer katsayılarıdır. Verilen hız bağıntıları yüzeyin kaplama kesrine bağlıdır. Bir yaklaşım olarak adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu varsayalım. Langmuir adsorpsiyon izoterminden (2.29) bağıntısından aşağıdaki bağıntı yazılabilir.

$$\left[\frac{(1-\theta)}{\theta}\right] = \left(\frac{K_{des}}{K_{ads}}\right) \cdot \frac{1}{a} = Ka^{-1} \quad (2.38)$$

Burada, K_{des} ve K_{ads} sırasıyla, desorpsiyon ve adsorpsiyon hız sabitleri; " θ ", yüzey kaplama kesri ve " a ", inhibitör aktifliğidir. Eşitlik 2.34, 2.35 ve 2.38'de Langmuir adsorpsiyon izotermine sınır koşulları göz önüne alınırsa, $\theta < 1$ yani $1-\theta \approx 1$ olduğunda, eşitlik 2.34 ve 2.35 hız bağıntıları yüzey kaplanma kesrinden, dolayısı ile inhibitör aktifliğinden bağımsızdır ve inhibitör derişimine bağlı elektrokimyasal tepkime derecesi sıfırdır:

$$\left(\frac{\partial \log I}{\partial \log a}\right)_E = 0 \quad (2.39)$$

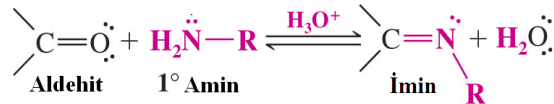
$\theta \approx 1$ olduğu koşullarda ise eşitlik 2.38'e göre eşitlik 2.40 yazılabileceğinden eşitlik 2.34 ve 2.35'e göre, inhibitör derişimine bağlı elektrokimyasal tepkime derecesinin -1 olacağı kolayca hesaplanabilir.

$$1-\theta = k \cdot a^{-1} \quad (2.40)$$

Elektrokimyasal tepkime derecesinin değeri, yaklaşık koşullar içerisinde yeterince bir koruma sağlayabilmek için, deneme yapmaksızın yol göstericidir. İnhibitör etkiliğinin formüle edilmesi yolları oldukça kapsamlı kuramsal analiz ve çok sayıda deneysel sonuç gerektirir. Bu nedenle daha çok araştırmacıların üzerinde durduğu bir konudur. İşletmeci ya da uygulamacının bu tür bilgiler için literatürden yararlanması yerinde olur. Ancak, literatür bilgilerini kendi sistemine uyarlayabilmesi için bazı denemeler yapması önerilmektedir [1].

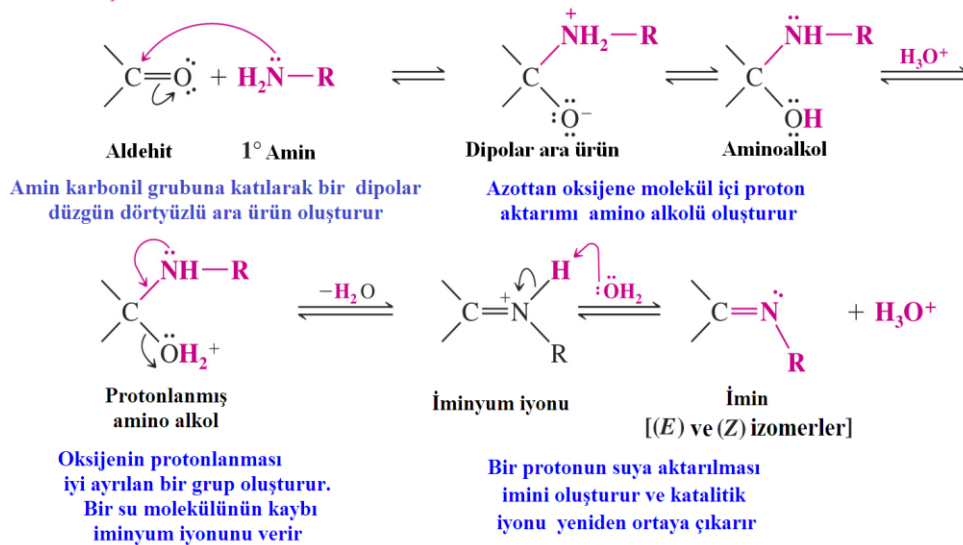
2.10 Schiff Bazları

İlk defa 1864 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondensasyonundan sentezlenen [33] ve azometin grubu içeren ligandlara “Schiff Bazları” denir. Bu bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir. Aldehit ve ketonlar; primer (birincil R-NH₂) aminlerle tepkime vererek iminleri (RCH=NR veya R₂C=NR) oluştururlar. Ürün (E) ve (Z) izomerlerinin bir karışımıdır.



Schiff bazı oluşum tepkimesi karbonil bileşiklerinin kondenzasyon (nükleofil katılma-ayrılma) tepkimesidir. Tepkime için bir mekanizma: Azür A molekülünü R-NH₂, 2-hidroksi-5-nitro benzaldehiti $\diagup \text{C}=\ddot{\text{O}}$ olarak kısaltalım. İmin oluşumu; çok düşük ve çok yüksek pH’de yavaştır. Genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Asit, aminoalkolün, alkol grubunu protonlayarak, zayıf bir ayrılan grubu (hidroksil grubu –OH), iyi bir ayrılan gruba (su–OH₂⁺) çevirir.

İmin oluşum mekanizması



Schiff bazları aminotiyoller, o-aminofenoller, α -amino asitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından türetilebilir. Schiff bazları iyi azot donör ligandı (-C=N) olarak da bilinmektedir. Ligand olarak 1930’larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır [34]. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Kompleks bileşiğin oluşumunda kullanılan Schiff bazı ligandlarında iki ya da daha fazla koordinasyona giren grup var ise “şelat” denilen halkalı kompleks bileşikler meydana gelir. Kompleks

bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir [35].

Korozyon çalışmalarında Schiff bazı, sentez tepkimesi sırasında yan ürün oluşumunun az olması, yüksek saflıkla elde edilebilmesi, π orbitalleri içermesi, ucuz ve kolay elde edilebilmesi gibi nedenlerden dolayı tercih edilmektedir. Bundan yola çıkarak bu çalışmamızda Azür A (aromatik birincil amin) ve 2-hidroksi-5-nitro benzaldehitin literatürde verilen metotlara göre gerçekleştirilen kondensasyon tepkimesinden yeni bir Schiff bazı sentezlenmiştir [36-38].

Schiff bazlarının adsorpsiyon yoluyla korozyon inhibisyon mekanizmasını öngörmek için metalin korozyon mekanizmasının bilinmesi gerekmektedir. Hidroklorik asitte demirin ve çeliğin korozyonu için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir. Bu mekanizmaya göre demirin anodik çözünmesi aşağıdaki basamakları izlemektedir [39]:



Katodik hidrojen çıkışı aşağıdaki basamakları izlemektedir:



Asidik ortamda Schiff bazı molekülleri protonlanmış türler halinde bulunurlar [40]. Protonlanmış Schiff bazı moleküllerinin inhibitör performansı üç adsorpsiyon mekanizmasıyla açıklanmaktadır:

(1) Adsorpsiyon, metalin yüzeyine adsorplanmış anyonlar $[(\text{FeCl})_{\text{ads}}$ türleri] dolayısıyla negatif yüklenmiş yüzey ile inhibitörün pozitif yükü arasındaki elektrostatik etkileşimle meydana gelir. Protonlanmış haldeki molekülün pozitif yüklü kısmı, negatif yüklü yüzeye yönelmektedir (fiziksel adsorpsiyon).

(2) Protonlanmış moleküller, hidrojen iyonlarıyla yarış halinde çeliğin katodik bölgelerinde adsorplanırlar. Böylece, katodik tepkimenin polarizasyon aktivasyonu artar (fiziksel adsorpsiyon).

(3) Schiff bazlarının kimyasal adsorpsiyonu, Schiff bazlarının π orbitalleri ve/veya Schiff bazlarının protonlanarak fiziksel olarak adsorplanmış hallerinin deprotonlanmasıyla oluşan azot ve oksijen atomlarının üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftlerinin metal yüzeyi ile etkileşiminden meydana gelmektedir (kimyasal adsorpsiyon).

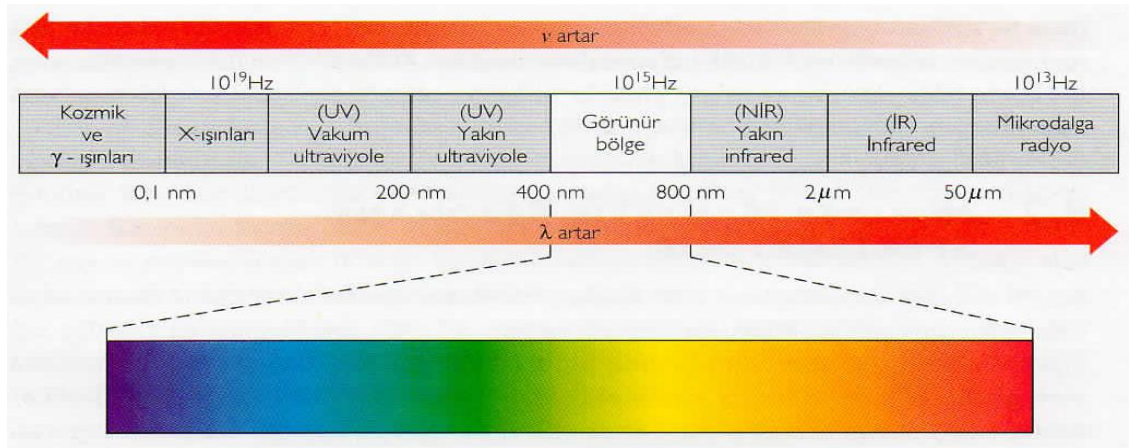
(4) İnhibitörlerin benzen halkasındaki Br veya Cl gibi elektron-salıcı grupların süstitüsüyonu, metal yüzeyindeki anodik bölgelerde moleküllerin adsorpsiyonunu önlemektedir. Çünkü halojen atomları karbondan daha elektronegatif oldukları için halkadan indüktif olarak elektron çekerler. Halojenler bağ yapmamış elektron çiftleri ile rezonans etki göstermelerine rağmen indüktif etki rezonans etkiden daha baskındır. Azot ve oksijen atomlarının rezonans etkileri indüktif etkiden daha baskındır [41]. Bu nedenle benzen halkalarındaki halojen varlığı, söz konusu indüktif etkiden dolayı, adsorpsiyondan sorumlu azot ve oksijen atomlarının yük yoğunluğunu azaltmaktadır. Ayrıca, inhibitör moleküllerin yapılarındaki negatif yüklü halojen atomlarının varlığı Schiff bazları ile metalin anodik bölgelerindeki $(FeCl)_{ads}$ türleri arasındaki elektrostatik çekim olasılığını azaltmaktadır [39].

2.11 Mor Ötesi (Ultraviyole) Spektroskopisi

Mor ötesi ışınması, dalga boyu 10–400 nm olan ışımalarıdır ve elektromagnetik spektrumda X-ışınları ve görünür bölge arasında bulunur [42,43]. 10–200 nm bölgesinde **uzak mor ötesi** ve 200–400 nm bölgesine **mor ötesi** (veya **yakın mor ötesi**) denir; 400–800 nm bölgesi görünür bölgedir.

Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi, elektronik spektroskopi olarak adlandırılır. Uzak mor ötesi bölgesinde hava da soğurma yaptığından (içindeki su, oksijen, azot ve karbon dioksitten dolayı) uzak mor ötesi ışınmasının kullanıldığı spektroskopik analizleri vakumda yapmak gerekir; bunun için uzak mor ötesi bölgesine vakum bölgesi de denir.

Diğer taraftan 300 nm'nin altında cam da soğurucu olduğundan spektroskopik analiz için kuvars hücreler kullanılır ve 200–300 nm bölgesine kuvars bölgesi de denir.



Şekil 2.17 Elektromanyetik spektrum

Bütün organik bileşikler mor ötesi ışımasını soğururlar, bununla beraber bir kısmı çok kısa dalga boylarında ışımaya yaptıklarından sadece 200 nm'den yukarıda soğurma yapan organik bileşiklerin mor ötesi analizinin pratik değeri vardır. Elektronik spektroskopi, organik molekülde, özellikle konjügasyonun derecesi ve aromatiklik hakkında bilgi verir. Şekil 2.17'de elektronik spektroskopinin uygulamaları için bazı mor ötesi spektrumları örnek verilmiştir. Mor ötesi analizi ile konjüge dienler, izole dienlerden ayrılabilirdiği gibi çift bağların sayısı da bulunabilir. α,β -konjüge karbonil bileşikleri α,γ -konjüge karbonil bileşiklerden ayrılabilir. Çok halkalı bileşiklerde aromatik konjügasyonun derecesi de yine mor ötesi analizi ile anlaşılabilir. Mor ötesi spektroskopisinden elde edilen bilgi, organik yapı hakkında kırmızı ötesi ve NMR spektroskopilerden elde edilen bilgi kadar belirtici ve güvenilir olmamakla beraber tamamlayıcıdır.

2.11.1 Mor ötesi bölgesinde soğurma

2.11.1.1 Elektronik uyarma

Bir molekül tarafından mor ötesi ışımanın soğurulması, elektronik uyarıya yol açar ve bir elektron düşük enerjili bir elektronik düzeyden daha yüksek enerjili bir düzeye geçer. En olası uyarma, yani temel düzeyden uyarılmış düzeye geçiş, basitçe en düşük enerjili boş bir molekül yörüngesinden (lowest unoccupied molecular orbital, **LUMO**), en yüksek enerjili dolu bir molekül yörüngesine (highest occupied molecular orbital, **HOMO**) geçişe karşılık gelir. Fakat her bir elektronik düzeye titreşme düzeyleri ve her bir titreşme düzeyine dönme düzeyleri karşılık geldiğinden, elektronik uyarma titreşme ve dönme

uyarmasına da yol açar ve sonuçta ince bir mor ötesi soğurma çizgisi (piki) yerine, geniş bir mor ötesi soğurma bandı elde edilir.

Mor ötesi spektrumu, moleküldeki pek çok elektronik geçişe karşılık gelen ve çoğu kez biri diğerinin bir bölümüyle veya tümüyle altında kalmış soğurma bantlarından oluşur. Bu durum, organik bileşiklerin özellikle polar çözeltilerinde, sıvılarda ve katılarda gözlenir, apolar çözeltilerde ve buhar fazında daha ince bir spektrum yapısı elde edilir [43].

Konjüğe ve konjüğe olmayan dienlerde maksimum absorpsiyon

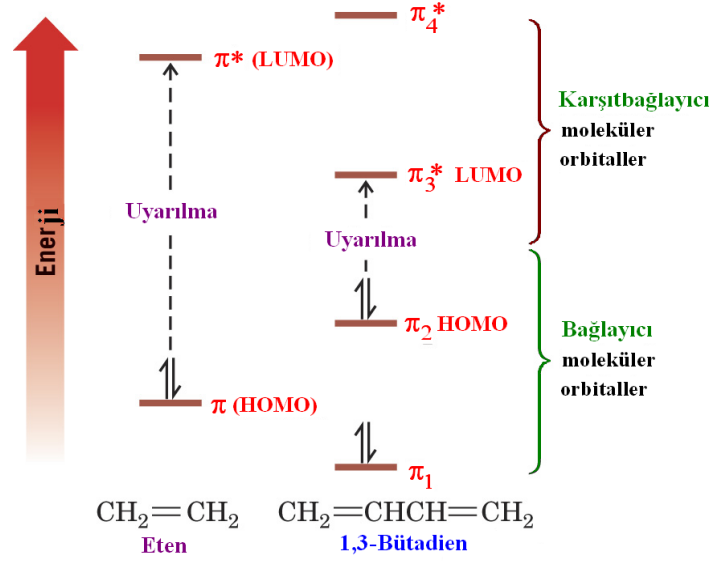
Bileşikler UV-Vis bölgede ışık soğurduğunda elektronlar, daha düşük elektronik enerji seviyesinden daha yüksek enerji seviyelerine uyarılırlar. Bundan dolayı UV- Vis bölge spektrumları, elektronik spektrumlar olarak adlandırılırlar.

Pek çok soğurma bandı, her bir elektronik enerji seviyesi titreşim ve dönme seviyeleri ile birleştiğinden geniştir. Elektron geçişleri, elektronik seviyenin herhangi bir titreşim ve dönme seviyesinden, daha yüksek seviyedeki herhangi bir titreşim ve dönme seviyesine olabilir.

Elektron genellikle HOMO'dan LUMO'ya geçer. Alkenler ve konjüğe olmayan dienler genellikle 200 nm'nin altında bir maksimum soğurmaya sahiptir. Çünkü HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı çok büyüktür (Şekil 2.18). Örneğin Etenin $\lambda_{\max} = 171$ nm'dedir. Bu değer, pek çok UV-VİS spektrometresinin çalışma bölgesinin dışında kalır.

Konjüğe dienlerde bu enerji farkı çok küçüktür, çünkü HOMO ve LUMO birbirine çok yakındır (Şekil 2.18). 200 nm'den daha uzun dalga boyunda soğurma bandı verirler. Örnek; 1,3-Bütadiendeki HOMO ve LUMO arasındaki aralığın daha dar olması, π -bağlarının konjügasyonundan kaynaklanır ve 1,3-bütadienin λ_{\max} 'ı 217 nm'dedir.

Konjüğe sistem ne kadar uzun olursa HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı o kadar küçük olur. Bir küçük enerji aralığı UV -VİS spektrumunda uzun λ_{\max} demektir. Ya da bir bileşiğin içerdiği konjüğe çoklu bağların sayısının artmasıyla bileşiğin soğurduğu ışığın dalga boyu da artar denilebilir.



Şekil 2.18 Eten ve 1,3-bütadienin π moleküler orbitallerinin bağıl enerjileri

2.11.1.2 Beer-Lambert yasası

Işımanın ortam tarafından soğurulan miktarı, soğurucunun miktarına iki denel bağıntı ile bağlıdır:

Beer Yasası: Gelen ışımının, homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarı, soğurucunun miktarı ile doğru orantılıdır.

Lambert Yasası: Gelen ışımının, homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarı, ışımının şiddetinden bağımsızdır.

Soğurucu ortamın çözelti olması durumunda, soğurma miktarı, çözeltinin derişimine ve ışıma yolunda çözeltinin kalınlığına bağlıdır. **Beer** ve **Lambert yasaları** birleştirilerek ışımının soğurulan miktarı, çözeltinin derişimine ve çözeltide ışıma yolunun uzunluğuna;

$$\log I_0 / I = A = \epsilon \times C \times l \quad (2.48)$$

formülü ile bağlanır. Burada; **I₀**: Gelen ışımının şiddeti, **I**: Çözeltiden çıkan ışımının şiddeti, **A**: Soğurganlık (Absorbans, eski adı: optik yoğunluk), **C**: Çözeltinin molar derişimi, mol/dm³, **l**: Çözeltinin konulduğu hücrenin kalınlığı, cm ve **ε**: Molar soğuruculuktur (eski adı: molar ekstenksiyon katsayısı). Molar soğuruculuk, **ε**, belli bir bileşik için belli bir dalga boyunda sabittir ve bir soğurma bandında soğurma en yüksek değeri, λ_{max} 'a karşılık ϵ_{max} olarak verilir. **ε**, birim derişimde ($C = 1 \text{ mol/dm}^3$) çözeltinin, birim uzunlukta ($l = 1 \text{ cm}$) hücrede olduğu zamanki soğurganlığıdır ve birimi $10^3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ dir, fakat **ε**

birimi rapor edilmemektedir. (ϵ , belli bir dalga boyunda 1 mol soğurucu için foton yakalama etki kesiti olarak yorumlanır).

Maksimum soğurma dalga boyu (l_{max}) dir, birimi nanometredir (nm). Molar absorptivite (ϵ) dir ve e soğurma şiddetidir. Molar absorptivite, ϵ , belirli bir dalga boyunda (**I**) gözlenen soğurmanın (**A**), numune hücresinden geçen ışık ışınının yol uzunluğu (**l**) (santimetre olarak) ve numunenin molar derişimiyle (**C**) ilişkisini gösteren sabit bir orandır.

Geçirgenlik (Transmitans), **T**,

$$T = I / I_0 \quad (2.49)$$

olarak tanımlanır. O halde A ile T arasındaki ilişki:

$$\log I_0 / I = A = \log I_0 - \log I$$

$$\log I_0 = A + \log I$$

$T = I / I_0$ her iki tarafın logaritması alınır: $\log T = \log I - \log I_0$ bu eşitlikte $\log I_0$ yerine konulursa:

$$\log T = \log I - (A + \log I) = \log I - A - \log I$$

log T = - A işaretler değiştirilirse;

$$A = - \log T \quad (2.50)$$

yazılabilir. $A = \infty \rightarrow 0$ arasında değişirken $T = 0 \rightarrow 1$ arasında ve **yüzde geçirgenlik** $\% T = 0 \rightarrow 100$ arasında değişir. O halde $\log 100 = 2$ olduğundan;

$$A = 2 - \log \% T \quad (2.51)$$

yazılabilir. Yüzde soğurma (Absorpsiyon) değeri de hesaplanabilir.

$$\% \text{ Soğurma} = 100 - \% T = 100 (1 - T) \quad (2.52)$$

Soğurganlığın toplanabilir olma özelliği vardır ve bir çözeltide, λ dalga boyunda, molar soğuruculukları ϵ_1 ve ϵ_2 olan iki bileşik soğurma yapıyorsa A_T toplam soğurganlık;

$$A_T = (\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2) \times l \quad (2.53)$$

formülüyle verilir.

2.11.1.3 Kromoforlar

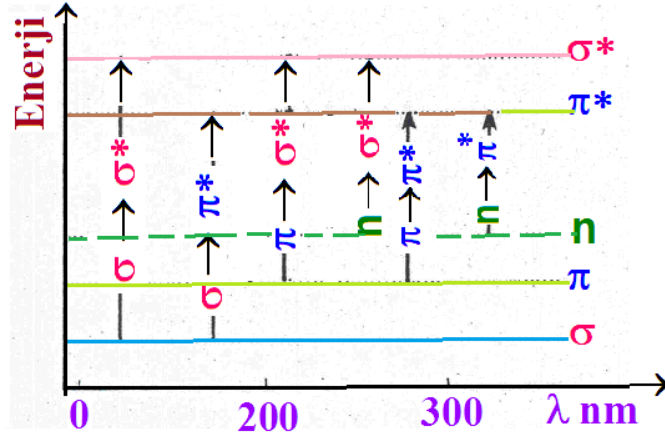
Mor ötesi ışıması, her ne kadar bir elektronun temel düzeyden uyarılmış düzeye çıkmasıyla soğuruluyorsa da, soğurulan ışımın dalga boyu, atomların bağlanma türüyle ilgilidir. Bağların türü, yani oluşma şekli ve enerjisi, temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki enerjiyi belirleyeceğinden, mor ötesi soğurmasına yol açan elektronik uyarmanın enerjisi, elektronlardan çok bu elektronları içeren atom gruplarının özelliğine bağlıdır. *Soğurma yapan elektronları bulunan atom gruplarına kromofor* denir. Bir kromofor, mor ötesi-görünür bölgede soğurma yapan izole fonksiyonlu grup olarak tanımlanır. **Oksokrom**, kromofor üzerinde soğurmanın dalga boyunu veya şiddetini değiştiren süstitüent olarak tanımlanır; oksokrom, gerçekte 200 nm'den daha yüksekte soğurma yapmayan bir fonksiyonlu gruptur. Oksokromlar, alkil grupları ve hidroksi, alkoksi, amino, halojen gibi heteroatomlu süstitüentlerdir. Soğurmanın oksokromun varlığından (veya çözücü değişmesinden dolayı) daha yüksek dalga boyuna kaymasına **kırmızıya kayma** (batokromik etki) ve daha düşük dalga boyuna kaymasına **maviye kayma** (hipsokromik etki) denir. Soğurmanın şiddetinin artması, hiperkromik etki azalması, hipokromik etki olarak bilinir.

2.11.2 Elektronik geçiş türleri

Mor ötesi spektrumları, ışık kuantumlarının elektronları uyarması sonucu oluşur; ancak soğurulan enerji, elektronların türüne göre çeşitli geçişlere yol açar, yani elektronların türüne göre temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki geçişlerin enerjileri farklıdır. Atom gruplarında soğurma yapan değerlik elektronları üç türdür: Bağ yapmış σ (sigma), π (pi) ve bağ yapmamış n elektronları. Uyarılmış düzeyler * ile işaretlenirse σ bağı yapmış elektronlar yani σ elektronları için σ temel ve σ^* uyarılmış enerji düzeyleri ve π bağı yapmış elektronlar yani π elektronları için π temel ve π^* uyarılmış enerji düzeyleri olacaktır. Temel ve uyarılmış enerji düzeyleri ve bu düzeyler arasındaki geçişler Şekil 2.19'da gösterilmiştir. Pek çok molekül için π enerji düzeyleri, σ enerji düzeylerinden daha yüksektir ve bağ yapmamış n elektronları σ elektronlarından daha yüksek enerji düzeyinde bulunurlar. Temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki enerji farkı ΔE ile gösterilirse;

$$\Delta E \sigma \rightarrow \sigma^* > \Delta E n \rightarrow \sigma^* \sim \Delta E \pi - \pi^* > \Delta E n - \pi^* \text{ dir.}$$

$\sigma \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \sigma^*$ geçişleri önemli değildir. Aşağıda elektronik geçiş türleri hakkında ayrıntılı bilgi verilmiştir. Elektronik geçişler, izole kromoforlar için sınıflanarak incelenmiştir.



Şekil 2.19 Elektronik geçiş türleri ve karşılık geldikleri mor ötesi soğurmaları dalga boyları (yalnız izole kromoforlar için)

2.11.2.1 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi için enerji çok yüksek olduğundan, bu geçişler uzak mor ötesi bölgesinde bulunur. Alkanlarda C–C ve C–H bağlarına ait σ elektronları bu tür geçiş yaparlar ve dolayısıyla alkanların mor ötesi görünür bölgede soğurma yapmadıkları bilinir.

2.11.2.2 $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişi, heteroatomlu doymuş bileşiklerde önemlidir. Oksijen içeren bileşikler 200 nm'nin altında soğurma yaparlar. Heteroatomun polarizasyonu arttıkça soğurma daha yüksek dalga boyuna kayar (kısaca, kırmızıya kayar). Birden fazla heteroatomlu bileşiklerde, soğurma sterik etkilere bağlıdır ve bağ yapmamış n elektronları sayısı arttıkça buldukları yörüngelerin çakışması nedeniyle belirgin bir kırmızıya kayma gözlenir. Örneğin, CH_3I , λ_{maks} 258 nm; CH_2I_2 , λ_{maks} 292 nm; CHI_3 , λ_{maks} 349 nm. C–S–S–C bağları içeren zincirsel bileşikler, λ_{maks} 202–252 nm; altılı halka içeren bileşikler, λ_{maks} 295 nm; beşli halka içeren bileşikler, λ_{maks} 334 nm.

2.11.2.3 $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri

İzole çift bağ içeren akenlerde gözlenen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 170–200 nm'de gözlenir. Üçlü bağ içeren alkinler yaklaşık 180–220 nm'de soğurma yaparlar. İzole C=O, C=S, C=N bağları içeren bileşiklere ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri de 180–220 nm'de bulunur.

Örneğin, aseton λ_{maks} 190 nm, $\log \epsilon_{\text{maks}}$ 2,95 ($n \rightarrow \sigma^*$ geçişi için λ_{maks} 166 nm). C=Heteroatom $\pi \rightarrow \pi^*$ soğurmaları çözücü ile değişir.

2.11.2.4 $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri

Bağ yapmamış n elektronları taşıyan heteroatomları içeren doymamış bileşikler, $n \rightarrow \pi^*$ soğurması yaparlar. $n \rightarrow \pi^*$ soğurması, olanaklı altı tür geçiştten en yüksek dalga boyunda olanıdır. Ketonlar ve aldehitler için 275–295 nm'de gözlenir, fakat şiddetleri düşüktür. Örneğin, aseton λ_{maks} 280 nm, ϵ_{maks} 15. C=O, C=S, C=N ve C=N bağlarının $n \rightarrow \pi^*$ soğurmaları da çözücü ile değişir.

2.11.2.5 $\sigma \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \sigma^*$ geçişleri

Bu geçişler 180 nm'nin altında soğurmaya neden olduklarından fazla araştırılmamıştır.

2.12 Moleküler Modelleme ve Moleküler Orbital Hesaplamaları

Korozyon ve korozyonu önleme yöntemleri konusunda bilim adamları uzun zamandır araştırmalarını kolaylaştıracak çalışmalar yapmaktadırlar. Son zamanlarda bilgisayarların hayatımıza girmesiyle, zaman ve güvenilirlik açısından üstünlükleri de göz önüne alınarak, çalışmaların bilgisayar ile yapılmasına hız verilmiştir. Moleküler modelleme tekniğiyle bileşiklerin elektronik özellikleri araştırılarak inhibitör moleküllerinin olası adsorpsiyon merkezleri belirlenmektedir. Bu sebeple kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmaktadır. Teorik kimya, bilgisayar kullanımı ile birlikte kimyanın hızla gelişen bir alanı olmuştur. Bu nedenle, son yıllarda korozyon inhibitörlerini seçmede ve test etmede teorik hesaplama yöntemlerinden yararlanılmaya önem verilmekte ve bu tür çalışmaların sayısında artış gözlenmektedir [44].

Moleküler modelleme bir molekülün özelliklerinin fiziksel yasalarından hareketle bilgisayarla hesaplanmasıdır. Bu alanda çalışanlar genellikle bir metot geliştirmezler, daha çok var olan metotları kullanırlar. Moleküler modellemenin kimyada geniş bir uygulama alanı vardır. Moleküler modelleme, bir bilgisayar bilimi değildir fakat bilgisayar bir araç olarak kullanılmaktadır. Bilimde iki çeşit moleküler modelleme mevcuttur. Bunlar moleküler mekanik metotlar ve elektronik yapı metotlarıdır (kuantum mekaniği).

a) Moleküler mekanik metotlar: Bir molekülü elastik bağlarla birbirine tutunmuş bir atomlar grubu şeklinde temsil eden bir klasik mekaniksel modeldir. Moleküler mekanik bağlara, bağ açılarından çekilebilen, sıkıştırılabilen, bükülebilen ve bükülme açılarında ileri geri hareket edebilen yaylar şeklinde bakar. Bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşimler de ayrıca dikkate alınır. Bütün bu kuvvetlerin toplamı molekülün kuvvet alanı olarak adlandırılır. Bir moleküler mekanik hesaplaması yapmak için, bir kuvvet alanı seçilmeli ve uygun moleküler yapı değerleri (doğal bağ uzunlukları, açıları vb.) ayarlanmalıdır. Sonra bu yapı, gerilim enerjisini düşürmek ve enerjiyi tüm moleküle dağıtmak için azar azar yapısı değiştirilerek optimize edilir. Bu azaltma işlemi benzer bir molekül üzerinde yapılan kuantum mekaniksel bir hesaplamadan daha hızlıdır. Bu metotta; molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı bulunur. Moleküler mekanik hesaplamalarında elektronlar dikkate alınmaz. Moleküler mekanik modellerde molekülü oluşturan atomlar birer küre ve aralarındaki bağlar ise yay olarak düşünülür, yani kütle-yay sistemi olarak kabul edilir.

Atomlar arasındaki etkileşmeler iki kısma ayrılır:

1) Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşmeler

- ⊕ Bağ Gerilmesi
- ⊕ Açı Bükümü
- ⊕ Burulma
- ⊕ Düzlem dışı açı bükülmesi

2) Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler

- ⊕ Van der Waals etkileşmeleri
- ⊕ Elektrostatik etkileşmeler olarak sınıflandırılabilir.

Atomlar arası etkileşmelerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi bu etkileşmelere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır. Moleküler mekanik metotta moleküler enerji;

$$E_{FF} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{el} + E_{cross} \quad (2.54)$$

ile verilir. Burada E_{str} : gerilme enerjisi, E_{bend} : bükülme enerjisi, E_{tors} : burulma (torsiyon) enerjisi, E_{vdw} : Van der Waals enerjisi, E_{el} : elektrostatik enerjisi, E_{cross} : etkileşme enerjisidir. Moleküler mekanik modeli molekülleri bir yaylar grubu olarak ele aldığından, moleküllerin dipol momentleri ve spektroskop gibi elektronik özelliklerinin tahmin edilmesinde kullanılamazlar.

b) Elektronik yapı metotları (Kuantum mekaniği): Bir molekülün elektronik özellikleri hakkında tahminler yapmak için, kuantum mekaniksel modeller kullanılmalıdır. Kuantum mekaniği bir molekülün enerjisini ve diğer büyüklüklerini Schrödinger denkleminin çözümü ile mümkün kılmaktadır [45].

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.55)$$

Hamilton operatörü; \hat{H} , atomdaki ya da moleküldeki çekirdeklerin ve elektronların kinetik ve potansiyel enerjilerine bağlıdır. Dalga fonksiyonu; Ψ , moleküldeki farklı yerlerdeki elektronları bulma olasılığı hakkında bize bilgi sağlar. Enerji; E, elektronik spektroskopiyi yorumlamaya yardım için kullanılacak elektronların enerjileriyle ilişkilidir. Schrödinger denklemi yalnızca hidrojen atomu için tam olarak çözülebilmektedir. Birden fazla elektrona sahip sistemler için Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle farklı yaklaşım metotları kullanılması gerekmektedir. Moleküler orbital hesaplamalarında, ab initio ve yarı-deneysel moleküler orbital yöntemleri kullanılır. Schrödinger denklemini çözmek çok zor bir sorundur ve yaklaşımlar yapılmadan çözülemez. Born-Oppenheimer yaklaşımı ile bağımsız elektron yaklaşımı olmak üzere iki çeşit yaklaşım yapılabilir.

1) Born-Oppenheimer Yaklaşımı: Born-Oppenheimer yaklaşımında, çekirdeklerin pozisyonları, çekirdekler arası uzaklıkların değişmez kalması için, sabit olacak şekilde alınır. Bu anlamlı bir yaklaşımdır. Çünkü hafif elektronlara kıyasla ağır çekirdekler temelde hareketsizdirler. İlk önce bir molekül için bir geometri (sabit çekirdekler arası uzaklıklarla) seçilir ve o geometri için Schrödinger denklemi çözülür. Sonra geometri biraz değiştirilir ve denklem tekrar çözülür. Bu işlem, en düşük enerjili uygun bir geometri bulunana kadar sürdürülür.

2) Moleküler Orbital Teorisi: Bağımsız elektron yaklaşımında dalga fonksiyonu, Ψ , tek-elektronlu fonksiyonların çarpımı şeklinde yazılabilir. Tek-elektronlu dalga fonksiyonları moleküler orbitaller olarak adlandırılır. Her moleküler orbital, molekülü oluşturan atomların atomik orbitallerinin bir kombinasyonu şeklinde ifade edilir. Örneğin, H_2 molekülü için en basit moleküler orbital fonksiyonu $c_11s_1 + c_21s_2$ şeklinde yazılır. Burada $1s_1$; bir hidrojen, $1s$; atomik orbital fonksiyonudur ve c_1 ; bir parametredir. Bu yöntem, Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu-Moleküler Orbital Teorisi (LCAO-MO) olarak adlandırılır. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN 03W, GAUSSIAN 09W, GAMESS, HONDO,

HYPERCHEM, Q-CHEM gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılmaktadır.

2.12.1 Gaussian 03W Programı

2.12.1.1 Gaussian 03W programı hakkında genel bilgi

Gaussian03W, GaussianXY serisinin son versiyonudur. (XY, programın oluşturulma tarihidir). Programın önceki versiyonları sadece büyük moleküller için kullanılırken, sonraları küçük sistemler üzerinde çalışan araştırmacıların da dikkatini çekmiş ve günümüzde tüm sistemler için yaygın olarak kullanılan bir paket program haline gelmiştir. Gaussian03W programı içinde pek çok farklı model bulunmaktadır. Modeller, teori düzeyi veya metodu ile temel kümelerinin bir kombinasyonudur. Gaussian programı ile yapılan her hesaplama için model oluşturulurken, seçilen modelin incelenen moleküler sistemi iyi bir şekilde tanımlamasına dikkat edilmelidir.

Gaussian03W paket programı moleküler geometri, kuvvet alanları gibi değerleri hesaplama yöntemleri içermektedir. *Ab initio* metodlar dışında, programla deneysel ve yarı-deneysel hesaplamalar da yapılabilir. Grafik açısından oldukça zayıf olan programın bu açığı Gaussian'98 View ek programı ile kapatılmıştır [46]. Program kullanılırken, *ab initio* hesap yöntemi ile hesap yapılacaksa, öncelikle bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir (HF veya DFT gibi). Bir sonraki adım ise bir baz kümesi belirlemek olmalıdır [47-49].

2.12.1.2 Moleküler geometrinin programa tanıtılması

Moleküler yapı hesaplarının çoğu Born-Oppenheimer yaklaşımı altında yapıldığından, öncelikle moleküler geometrinin tam olarak programa tanıtılması gerekir. Geometri tanıtımı Z-matriks yöntemiyle yapılmaktadır. Z-matriks yöntemi aslında geometriyi, bağ uzunlukları ve çeşitli bağ ve düzlem açıları (yani iç koordinatlar) cinsinden tanımlamadır [50]. Z-matriks oluşturma tekniğini geometrisi en basit moleküllerden biri olan su molekülü üzerinde tartışılırsa; su molekülünün Z-matriks tekniği ile bilgisayara tanıtılması aşağıda gösterildiği gibidir:

```
O
HI   O   ROH
H2   O   ROH H 1 AÇI
ROH  0,956
```

Öncelikle hangi atomla Z-matriks oluşturmaya başlanacağı tamamıyla serbesttir. Birinci satırdaki O, tanımlanan ilk atomun Oksijen olduğunu göstermektedir. Bir sonraki satır, H1'in (Hidrojen atomlarından birincisi) Oksijene ROH bağ uzunluğuyla bağlı olduğunu göstermektedir. Üçüncü satır, H2'nin (Hidrojen atomlarından ikincisi; Oksijen atomuna ROH bağ uzunluğu ile bağlı olduğunu ve H2OH1 açısının da AÇI değerinde olduğunu göstermektedir. Son iki satırda ise ROH ve AÇI'nın değerlerinin, neler olduğu belirtilmektedir. Eğer çalışılan molekülün 3'ten fazla atomu bulunuyorsa, Z-matriksinin ek satırlara ihtiyacı olacaktır:

$$E \quad N1 \quad U \quad N2 \quad A \quad N3 \quad D$$

genel formatında olacak bu satırlarda E; yeni tanımlanacak atomun sembolünü, N1; daha önce tanımlanmış bir atomu, U; ikisi arasındaki bağın uzunluğunu, N2 ve N3-; tanımlı başka atomları, A; E, N1 ve N2 arasındaki açığı, D; EN1N2 ve N1N2N3 düzlemleri arasındaki dihedral açığı tanımlamaktadırlar.

2.12.1.3 Temel setler

Moleküler orbitallerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için moleküldeki her atoma bir grup temel fonksiyonu karşılık getirilerek temel kümeleri oluşturulur. Teorik bir hesaplama, bir teorik model ve bir temel set kombinasyonundan oluşur. Kullanılan her bir model ve temel set çifti Schrödinger eşitliğine farklı bir yaklaşımı temsil eder [47]. Elektronik yapı hesaplamalarında temel setler bir moleküldeki moleküler orbitalleri oluşturmak için gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarını kullanır. Gaussian programı, içerdikleri fonksiyonların tipi ve sayısına göre sınıflandırılabilen temel setlerin geniş bir yelpazesini sunar. Temel setler, bir molekül içindeki her bir atom için bir grup temel fonksiyonu tanımlar. Bu temel fonksiyonlar, gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonundan oluşmuşlardır ve sıkıştırılmış (contracted) fonksiyonlar, bileşen gaussian fonksiyonları ise ilkel (primitiv) fonksiyonlar olarak adlandırılır.

Minimal temel setler

Her bir atomik orbital için gerekli olan temel fonksiyon tanedir. Minimal temel setler sabit büyüklükte atomik tipi orbitaller kullanır. STO-3G temel seti minimal bir temel settir. Temel fonksiyon başına üç gaussian primitif fonksiyonu kullanır. Onun için adında "3G" bulunur. "STO" ise slater tipi orbital demektir. STO-3G temel seti her bir

slater orbitalinin 3 gaussian fonksiyonunun lineer kombinasyonundan oluştuğunu belirtir. Slater tipi orbitaller moleküler orbital hesaplamalarında kullanmak için matematiksel olarak uygun olmadıklarından daha fazla sayıda fonksiyon gerektirse de gaussian tipi fonksiyonlar tercih edilir.

Minimal temel setlerin pek çok eksiklikleri vardır. Minimal temel setlerin kullanımı özellikle oksijen ve flor gibi periyodun sonundaki atomları içeren bileşikler için problemler yaratır. Böyle atomlar daha çok elektron taşıdıkları halde periyodun başlarındaki atomlarla aynı sayıda temel fonksiyonları ile tanımlanırlar. Minimal temel setlerin diğer bir dezavantajı da elektron dağılımının küresel olmayan yönlerini tanımlayamamasıdır. Minimal bir temel sette karbon gibi ikinci sıra bir element için 2px, 2py ve 2pz fonksiyonlarının eşdeğer olması zorunludur. Fakat pek çok bileşik için bu doğru değildir. Minimal bir temel setteki fonksiyonlarını sayısının iki katı alan bir temel set double zeta temel set olarak tanımlanır. Basit gaussian fonksiyonlarının genel formu aşağıda verilmiştir:

$$\theta_{ijk} \left(\vec{r}_1 - \vec{r}_c \right) = \left(\vec{r}_1 - x_c \right)^i \left(\vec{r}_1 - y_c \right)^j \left(\vec{r}_1 - z_c \right)^k e^{-\alpha(r_1 - r_c)} \quad (2.56)$$

Burada, i, j, k birer pozitif tamsayı ve α pozitif bir katsayıdır. (x_c, y_c, z_c) kullanılan koordinat sisteminin merkezinin koordinatlarıdır ve (x_1, y_1, z_1) ise elektronun kartezyen koordinatlarıdır. Eğer $i+j+k = 0$ ise kullanılan gaussian fonksiyonu s-tipi, $i+j+k = 1$ ise p-tipi, $i+j+k = 2$ ise d-tipi ve $i+j+k = 3$ ise f-tipi olarak adlandırılır.

Split valans temel setler

Çift zeta temel yaklaşımına bir alternatif, iç kabuk orbitallerini tek bir fonksiyon ile valans orbitallerini ise fonksiyon sayısının iki katı ile tanımlamaktır. Bu yaklaşımın temel mantığı, iç orbitallerin bir molekülden diğerine pek az değişmesi ve kimyasal özelliklere etki etmemesidir. Böyle temel setlere split valance double zeta temel setler (3-21G ve 6-31G gibi) denir. Örneğin 3-21G temel seti, iç kabuk orbitallerinin üç ilkel gaussian fonksiyonunun kombinasyonundan oluştuğunu, valans orbitallerinin her biri için iki temel fonksiyonunun ve bu temel fonksiyonlarından birinin 2 diğerinin 1 ilkel gaussian fonksiyonundan oluştuğunu ifade eder. Benzer şekilde triple split valance temel setler (6-311G gibi) de valans orbitallerinin her biri için üç temel fonksiyonun tanımlandığını ifade eder. Böyle temel setler elektron korelasyon metotlarında, elektronlar arasındaki etkileşimlerin tanımlanmasında yararlıdır. Bu temel setlere

Hartree-Fock hesaplamalarında genellikle gerek duyulmaz. Bazı büyük temel setler de atomların periyodik çizelgede buldukları yerlere bağlı olarak farklı polarizasyon fonksiyonları kullanır. Örneğin 6-311G (3df,2df,p) temel seti, periyodik çizelgede ikinci ve daha yüksek sıradaki ağır atomlara 3d fonksiyonu ve 1f fonksiyonu, ilk sıradaki ağır atomlara 1f ve 2d fonksiyonları, hidrojen atomlarına ise 1p fonksiyonu ekler (periyodik çizelgenin sıralarını numaralarken, kuantum kimyacılar H ve He atomlarını göz ardı ederler).

Polarize temel setler

Polarizasyon fonksiyonları baz kümelerine katılarak molekül orbitalleri, atom orbitallerinin melezleşmesinden elde edilen melez orbitallerden oluşturulabilir. Polarizasyon fonksiyonları, karbon atomları için "d", hidrojen atomları için "p" ve geçiş metalleri için "f" isimlerini alırlar. Örnek olarak 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) temel kümelerini gösterebiliriz. Bu temel set ağır atomlara "d" fonksiyonlarını hidrojen atomlarına "p" fonksiyonlarını ekler. Çoklu polarizasyon fonksiyonları içeren temel setler (High annular momentum temel setler) de vardır. Örneğin 6-31G(2d) temel seti her bir ağır atom başına bir yerine iki "d" fonksiyonu ekler. 6-311++G(3df, 3pd) temel seti valans bölge fonksiyonlarının üç setini, hidrojen ve ağır atomlar üzerine diffuse fonksiyonlarını ve çoklu polarizasyon fonksiyonlarını (ağır atomlara 3d, 1f fonksiyonu ve hidrojen atomlarına 1d, 3p fonksiyonu) ekler.

Diffuse fonksiyonlar

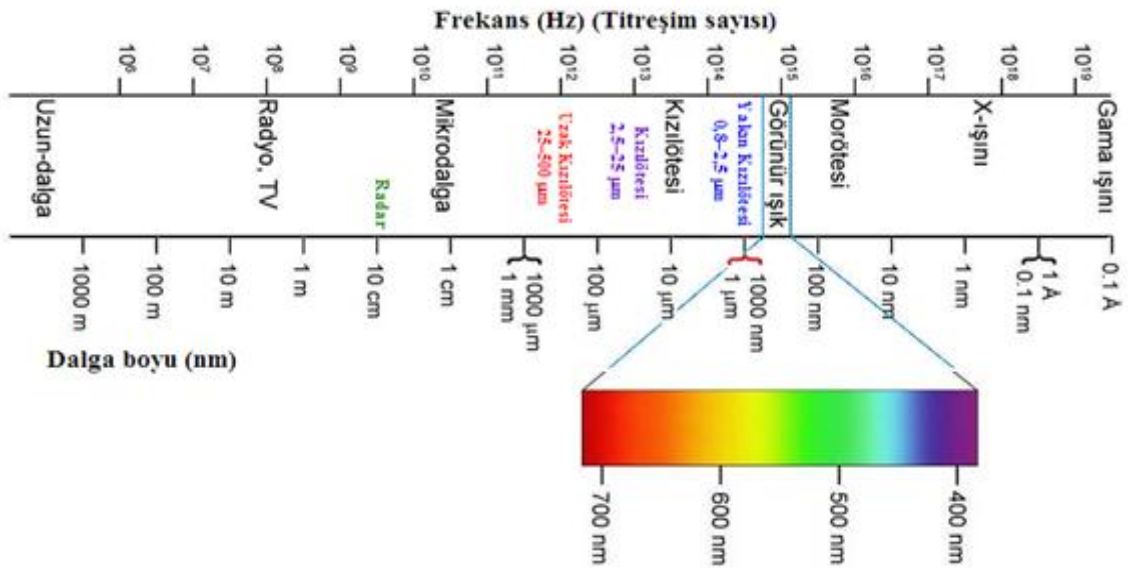
6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinin ağır atomlarına diffuse fonksiyonların eklenmiş halidir. 6-31++G(d) ise hidrojen atomlarına da diffuse fonksiyonların eklendiğini gösterir. Hidrojen atomlarına diffuse fonksiyonların eklenmesi sonuçlarda önemli bir fark oluşturmaz. Farklı temel fonksiyonların kullanılması ile farklı enerji değerlerinin bulunacağı açıktır. Örneğin bir minimal temel seti kullanılarak E_1 toplam elektronik olsun. Eğer çift zeta temel seti ile SCF (Self Consistent Field) hesaplaması tekrarlanırsa bulunan E_2 enerjisi, E_1 den daha düşük olacaktır. Çift-zeta temel setine polarizasyon fonksiyonları eklenerek SCF (Self Consistent Field) tekrarlanırsa E_2 den daha düşük bir enerji bulunur. Bu enerji elde edilmiş şekilde temel setleri büyütür her defasında toplam elektronik enerji daha da iyileştirilebilir.

Temel fonksiyonları matematik tamlığa ulaşınca ardışık iki temel set için hesaplanan enerji değerleri birbirinin aynısı olur. Temel setin daha fazla iyileştirilmesi enerjiyi

değiştirmez. Moleküler bağa iştirak etmemiş elektron çiftleri içeren moleküller, anyonlar, uyarılmış seviyedeki sistemler gibi durumlarda diffuse fonksiyonların dahil edilmesi, yörüngelerin uzayda daha geniş bir bölge işgal etmelerini sağlar. Baz kümelerine "diffuse" fonksiyonların dahil edilmesi "+" veya "++" işaretleriyle temsil edilir. "+" işareti hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için diffuse fonksiyonlarının kümeye dâhil edildiğini, "++" işareti ise hem ağır atomlar için hem de hidrojen atomu için diffuse fonksiyonlarının kümeye dâhil edildiğini gösterir. Örnek olarak 6–31+G ve 6–31++G temel kümelerini verebiliriz [51,52]. Atomik yörüngelerin oluşturulmasında hem diffuse hem de polarizasyon fonksiyonlarının yer alması istendiğinde çeşitlilik oldukça artar (6–31+G(d), 6–31++G(d,p) vb gibi).

2.13 Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (FTIR)

İnfrared spektroskopisi, organik ve inorganik türden saf bileşiklerin teşhisi için, kimyacılarca en çok yararlanılan tekniklerden birisidir. O₂, N₂, Cl₂ gibi sınırlı sayıda birkaç homonükleer molekül hariç, her molekülün infrared absorpsiyon spektrumu kendine özgüdür. Dolayısıyla bilinmeyen bir maddenin IR spektrumu, bilinen bir maddeninkine özdeşse, bu iki maddenin aynı maddeler olduğu söylenebilir [53]. Kırmızı ötesi ışınması, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında bulunur ve dalga boyu 0,8–500 µm (dalga sayısı 12500–20 cm⁻¹) olan ışımadır. 0,8–2,5 µm (12500–4000 cm⁻¹) bölgesine yakın kırmızı ötesi, 2,5–25 µm (4000–400 cm⁻¹) bölgesine kırmızı ötesi ve 25–500 µm (400–20 cm⁻¹) bölgesine uzak kırmızı ötesi denir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20 Elektromanyetik spektrum bölgeleri

Yakın kırmızı ötesi ve uzak kırmızı ötesi bölgeleri organik yapı analizlerinde pek yararlı değildir. Kırmızı ötesi spektrumları iki tür bilgi verir:

- 1) Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur.
- 2) İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır [54,55].

2.13.1 Titreşme türleri

Organik bileşiklerde molekül titreşimleri iki türdür: 1) Gerilme titreşmesi ve 2) Eğilme titreşmesidir. Eğilme titreşmeleri, düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki türdür. Organik bileşiklerde, fonksiyonlu gruplar için belli gerilme ve eğilme titreşmeleri vardır ve kırmızı ötesi spektrumda, fonksiyonlu gruplar için belirgin soğurma bandlarının görüldüğü 4000–1500 cm^{-1} bölgesine **fonksiyonlu grup bölgesi** denir. 1500–400 cm^{-1} bölgesindeki soğurma bandları ise tek tek fonksiyonlu gruplardan çok molekülün tümünün titreşmesine (iskelet titreşmelerine) aittir ve iki bileşiğin aynı olup olmadığını anlamak için incelenir. Bu bölgeye **parmak izi bölgesi** denir.

Çizelge 2.1 Kırmızı ötesi soğurma bölgeleri ve bu bölgelerde titreşme yapan bağlar

Bölge	Sınır, cm^{-1}	Bağlar ve titreşme türü
Yakın kırmızı ötesi bölgesi	12500-4000	Katlı tonlar, birleşik tonlar
X-H bağı gerilmesi bölgesi ^a (3 μm bölgesi)	4000-2500	C-H, O-H, S-H, N-H gerilmesi
Üçlü bağ bölgesi ^a	2500-1800	$\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$ (X, Y, Z: C, O, S, N)
Çift bağ bölgesi ^a (6 μm bölgesi)	1800-1500	$\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{N}=\text{O}$ gerilmesi ve N-H düzlem dışı eğilmesi
Parmak izi bölgesi ^b	1500-400	C-C, C-O, C-N gerilmesi ve C-H, O-H, S-H, N-H eğilmesi
Uzak kırmızı ötesi bölgesi	400-20	C-S, S-S, C-Br, C-I gerilmesi, C-metal, metal-metal titreşmesi

^a3 μm bölgesi, üçlü bağ bölgesi ve 6 μm bölgesi beraberce fonksiyonlu grup bölgesi olarak adlandırılır. ^bİskelet titreşmeleri bölgesi.

Kırmızı ötesi spektrumu değerlendirmede ilk yaklaşım, fonksiyonlu grup bölgesinde elde edilecek ilk ve önemli sonuçlar Çizelge 2.2’de verilmiştir. Bu yolla önemli fonksiyonel grupların varlığına veya yokluğuna karar verilir.

Çizelge 2.2 Fonksiyonel grupların bölgesi

3600-3200 cm^{-1}	O-H (3600-3400 cm^{-1}) ve N-H (3400-3200 cm^{-1}) (şiddetli veya orta şiddette geniş pik)
3200-3000 cm^{-1}	Vinilik C-H, aromatik C-H
3000-2800 cm^{-1}	Alifatik C-H
~2200 cm^{-1}	$\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ (zayıf veya orta şiddette keskin pik)
1800-1650 cm^{-1}	$\text{C}=\text{O}$ (şiddetli keskin pik)
1650-1600 cm^{-1}	$\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ (zayıf veya orta şiddette keskin pik)
1300-1000 cm^{-1}	C-O, C-N (orta şiddette pik)

Bazı grupların yaklaşık olarak titreşim dalga sayısı aralıkları Çizelge 2.3’te verilmiştir.

Çizelge 2.3 Fonksiyonel grupların frekansları

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı
		Aralığı (cm ⁻¹)
-O-H gerilme	v(OH)	3640-3600
-N-H gerilme	v(NH)	3500-3380
-C-H gerilme	v(CH)	3100-3000
(aromatik halkalarda)		
-C-H gerilme	v(CH)	3000-2900
-CH ₃ gerilme	v(CH ₃)	2962±10 ve 2872±5
-CH ₂ gerilme	v(CH ₂)	2926±10 ve 2853±10
-C≡C gerilme	v(CC)	2260-2100
-C≡N gerilme	v(CN)	2200-2000
-C=O gerilme	v(CO)	1800-1600
-NH ₂ bükülme	δ(NH ₂)	1600-1540
-CH ₂ bükülme	δ(CH ₂)	1465-1450
-CH ₃ bükülme	δ(CH ₃)	1450-1375
-C-CH ₃ bükülme	δ(CH ₃)	1150-850
-S=O gerilme	v(SO)	1080-1000
-C=S gerilme	v(CS)	1200-1050
-C-H düzlem dış açılı bükülme	γ(CH)	650-800

2.14 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Belirli element ve izotopların çekirdekleri, bir eksen etrafında dönmekte olan mıknatıslar gibi davranırlar. Hidrojen (¹H) ve karbon-13 (¹³C) çekirdekleri bu özelliğe sahiptir. ¹H veya ¹³C atomlarını içeren bir molekül çok kuvvetli bir manyetik alana yerleştirilir ve aynı zamanda elektromanyetik enerji ile ışınlanırsa bileşikteki çekirdekler enerji soğurabilir. Bu olaya manyetik rezonans adı verilir. Bu enerji soğurulması kuantlaşmıştır ve moleküller için karakteristik spektrumlar oluşturur, manyetik alan kuvveti ve elektromanyetik ışının frekansı uygun değerlerde olmadıkça soğurma gerçekleşmez [56]. NMR spektrometreleri, kimyacıların, ¹H, ¹³C veya diğer bazı element çekirdeklerinin yardımıyla söz konusu enerji soğurmalarını ölçme imkânı verir. Bu cihazlarda çok kuvvetli mıknatıslar kullanılır ve numuneler radyo frekans (rf) bölgesindeki elektromanyetik ışına ile ışınlanır. İki tip NMR spektrometresi kullanılmaktadır: 1) Taramalı [veya sürekli dalga (CW)] ve 2) Fourier Transform (FT) spektrometreleri.

CW-NMR: 10–50 mg numune kullanılır, rezonans frekansı sabit tutulur ve manyetik alan kademeli bir şekilde değiştirilir. Bir numunede bulunan protonlar sırayla tek tek rezonansa getirilir. Spektrum kaydı yaklaşık 5 dakikadır.

FT -NMR: 1 mg numune kullanılır. Protonların rezonansı için gerekli tüm frekanslar aynı anda numune üzerine gönderilir ve tüm protonlar aynı anda rezonansa getirilir. Spektrum alımı birkaç saniyedir [57]. Mevcut gelişmiş NMR spektrometrelerinde,

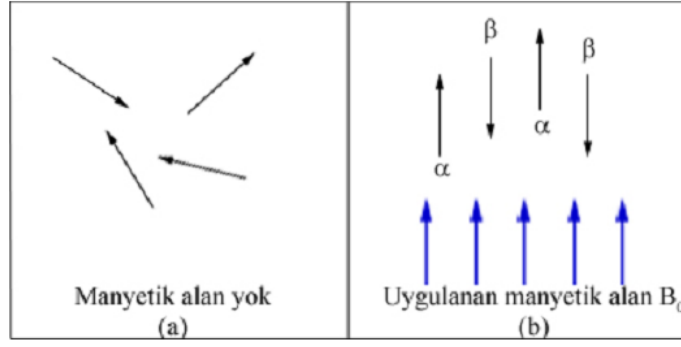
öncekilere göre, alan şiddeti çok daha yüksek olan süper iletken mıknatıslar kullanılır. Bu cihazlarda, Fourier Transform olarak bilinen bir matematiksel hesaplama yöntemiyle sinyalleri değerlendiren bir bilgisayar da bulunur. Uygulamada cihaz çok sayıda veriyi inceleyip değerlendirir ve düzensiz elektronik gürültüleri eler. Böylece gerçek NMR sinyalleri kuvvetlenir.

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, 4–900 MHz (75 m–0,33 m) aralığındaki radyo frekansı bölgesinde yer alan elektromanyetik ışınların absorpsiyonunu ölçme esasına dayanır. Ultraviyole görünür bölge ve kırmızı ötesi ışınların absorpsiyonunda atomların dış kabukları söz konusu iken, NMR olayında atomların çekirdekleri devreye girer. NMR spektroskopisinin teorik temelleri, 1924’ te Pauli tarafından atılmıştır [58]. Bütün organik bileşiklerin analizinde ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopileri çok kullanılır ve kırmızı ötesi spektroskopisi ile beraber organik yapı analizlerinde en önemli yöntemlerdendir. Bir NMR spektrumu dört tür bilgi verir:

- (1) Piklerin sayısı, molekülde değişik türdeki çekirdekleri belirtir.
- (2) Piklerin yerleri çekirdeğin türünü ve kimyasal çevresini (onun manyetik alandan etkilenmesini belirleyen bağlar ve atomlar) gösterir.
- (3) Piklerin bağlı alanları, her tür çekirdeğin bağlı sayısını belirtir.
- (4) Piklerin yarıma durumu, hangi çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini gösterir [59].

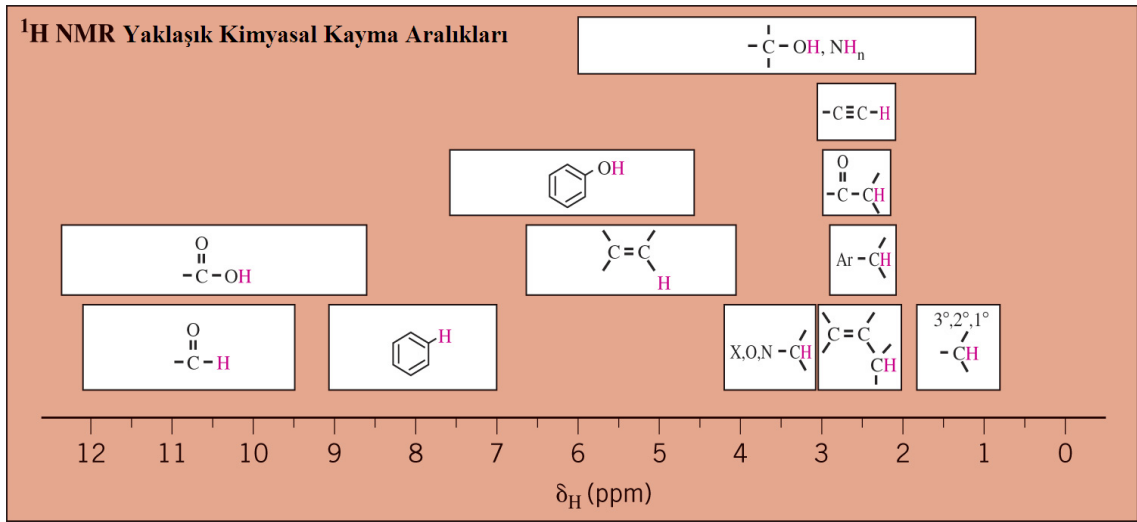
2.14.1 ¹H-NMR spektroskopisi

Hem atom numaraları hem de atom kütle numaraları çift olanlar hariç (yani spin kuantum sayısı sıfırdan farklı olan) bütün atom çekirdekleri, küçük bir mıknatıs olarak davranırlar yani manyetik momentleri vardır [59]. Manyetik alan olmadığı zaman {Şekil 2.21 (a)} moleküldeki protonların manyetik momentleri rastgele bir şekilde her tarafa doğru yönelirler. Ancak, hidrojen içeren bir bileşik (yani protonlar) bir dış manyetik alanın bulunduğu yere yerleştirildiğinde protonlar, dış manyetik alana göre mümkün olan iki yönelmenin birisinde olabilirler. Protonların manyetik momentleri ya dış manyetik alan ile aynı yönde (α spin durumu) ya da zıt yönde (β spin durumu) olacak şekilde dizilirler (Şekil 2.21 (b)). Bu diziliş, iki spin durumuna karşılık gelir [56].



Şekil 2.21 (a) Manyetik alan yokken,
(b) manyetik alan uygulandığında protonların dizilimi

Protonların dış manyetik alandaki bu iki farklı dizilişinin enerjileri aynı değildir. Manyetik alanla aynı yönelişe sahip protonların enerjileri zıt yönde yönlenmiş olanlarından küçüktür. Protonu, düşük enerjili halinden (alanla aynı yönde) yüksek enerjili haline (alana zıt yönde) takla attırabilmek için enerji gerekir. NMR spektrometresinde, gereken bu enerji radyo frekans bölgesindeki elektromanyetik ışınla sağlanır. Bu enerji soğurulması gerçekleştiğinde, çekirdeklerin elektromanyetik ışınla rezonansa olduğu söylenir. Gerekli enerji manyetik alanın kuvvetiyle doğru orantılıdır [56]. Aşağıdaki şekilde protonların yaklaşık kimyasal kayma aralıkları verilmiştir.



Şekil 2.22 Protonların yaklaşık kimyasal kayma aralıkları

Bir moleküldeki hidrojen çekirdeklerinin etrafında elektronlar bulunmaktadır ve bazı çekirdeklerin etrafındaki elektron yoğunluğu diğerlerine kıyasla daha fazladır. Bunun bir sonucu olarak bu çekirdekler (protonlar), enerji soğurmasını, küçük de olsa farklı manyetik alan şiddetlerinde gerçekleştirirler.

Çizelge 2.4 Protonların yaklaşık kimyasal kaymaları

Proton Türü	Kimyasal Kayma (δ , ppm)
1° Alkil, RCH ₃	0,8–1,0
2° Alkil, RCH ₂ R	1,2–1,4
3° Alkil, R ₃ CH	1,4–1,7
Alkil, R ₂ C=C—CH ₃ R	1,6–1,9
Keton, RCCH ₃ O	2,1–2,6
Benzilik, ArCH ₃	2,2–2,5
Asetilenik, RC≡CH	2,5–3,1
Alkil iyodür, RCH ₂ I	3,1–3,3
Eter, ROCH ₂ R	3,3–3,9
Alkol, HOCH ₂ R	3,3–4,0
Alkil bromür, RCH ₂ Br	3,4–3,6
Alkil klorür, RCH ₂ Cl	3,6–3,8
Vinilik, R ₂ C=CH ₂	4,6–5,0
Vinilik, R ₂ C=CH R	5,2–5,7
Aromatik, ArH	6,0–9,5
Aldehit, RCH O	9,5–10,5
Alkol hidroksili, ROH	0,5–6,0 ^a
Amino, R—NH ₂	1,0–5,0 ^a
Fenolik, ArOH	4,5–7,7 ^a
Karboksilik, RCOH O	10–13 ^a

^a Bu protonların kimyasal kaymaları, sıcaklık, derişim ve çözücüye bağılı olarak değişir.

Sonuçta, bu protonlara ilişkin sinyaller NMR spektrumunun farklı konumlarında ortaya çıkar. Bu durum, protonların farklı kimyasal kayma değerlerine sahip oldukları şekilde ifade edilir. Soğurmanın oluştuğu gerçek manyetik alan şiddeti (kimyasal kayma) büyük ölçüde, her bir protonun manyetik çevresine bağılıdır. Bu manyetik çevre iki etkene bağılıdır. Bunlardan biri çekirdeğin etrafında dönmekte olan elektronların oluşturduğu manyetik alan, diğeri de komşu protonlardan (veya diğer çekirdeklerden) kaynaklanan manyetik alandır. Kimyasal kayma değerleri, spektrumun alt tarafı boyunca olan bir delta (δ) ölçeğinde (ppm) ifade edilir. Uygulanan dış manyetik alan şiddeti NMR grafiğinde soldan sağa doğru artar. Spektrumun sol tarafında ortaya çıkan piklerin düşük alanda, sağ taraftakilerin ise yüksek alanda olduğu söylenebilir.

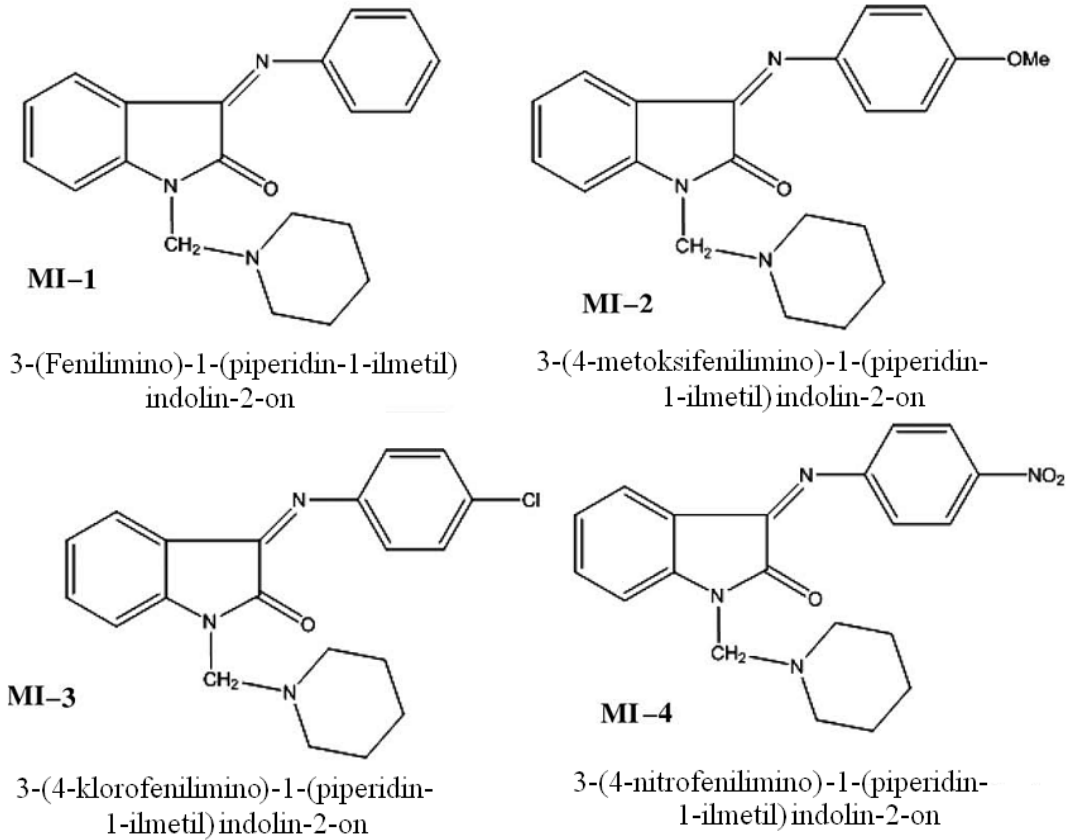
2.14.2 Kimyasal kayma

Soğurmanın oluştuğu gerçek manyetik alan şiddeti (kimyasal kayma) büyük ölçüde, her bir protonun manyetik çevresine bağlıdır. Bu manyetik çevre iki etkene bağlıdır. Bunlardan biri çekirdeğin etrafında dönmekte olan elektronların oluşturduğu manyetik alan, diğeri de komşu protonlardan (veya diğeri çekirdeklerden) kaynaklanan manyetik alandır. Kimyasal kaymalar, bir referans bileşiğin protonlarının soğurması referans alınarak ölçülür. Soğurmanın oluştuğu noktadaki manyetik alanın gerçek değerini ölçmenin, pratikte pek bir yararı yoktur. Bu nedenle, referans madde kullanılır ve en sık kullanılan referans madde $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ tetrametilsilandır (TMS). Spektrumu alınacak numuneye çok az miktarda tetrametilsilan ilave edilir ve TMS' nin 12 eşdeğer protonunun sinyali, delta (δ) ölçeğinde sıfır olarak işaretlenir. Tetrametilsilan pek çok nedenle referans madde olarak seçilmiştir. 12 hidrojen atomuna sahip olduğu için, TMS' nin çok az miktarı bile yeterince şiddetli bir pik verebilmektedir. Ayrıca tüm hidrojen atomları eşdeğer olduğu için tek bir sinyal elde edilir. Silisyum, karbondan daha az elektronegatif olduğu için, TMS protonlarının etrafındaki elektron yoğunluğu fazladır ve bu protonlar önemli ölçüde perdelenmişlerdir. Bu nedenle TMS' den kaynaklanan sinyal, oldukça sağa kaymış olarak, spektrumun pek az atomun soğurma yaptığı bölgesinde ortaya çıkar. Bu yüzden, TMS sinyaliyle başka hidrojen atomlarının sinyalinin karışması nadiren karşılaşılan bir durumdur. Kaynama noktası 27 °C olan TMS çok kolay buharlaşabilen bir maddedir ve spektrum kaydedildikten sonra, numuneden kolaylıkla buharlaştırılarak uzaklaştırılabilir. NMR spektrumu, sabit manyetik alan şiddetinde yüksek frekanstan düşük frekansa veya sabit frekansta düşük alan şiddetinden yüksek alan şiddetine doğru taranırken farklı çevredeki çekirdekler için ayrı sinyaller kaydedilmiş olur. Böylece molekülde kaç tür çekirdek olduğu ve hangi kimyasal ve manyetik çevrede buldukları anlaşılabilir. Özdeş çevrelerde bulunan iki ya da daha çok proton, aynı kimyasal kaymaya sahiptir ve bunlar ^1H -NMR spektrumunda sadece bir sinyal verirler. Çoğu bileşikte aynı çevre içinde bulunan protonlar, kimyasal tepkimelerde birbirinin eşdeğeri olarak davranırlar. İşte bu kimyasal olarak eşdeğer olan protonlara, ^1H -NMR spektrumunda kimyasal kayması eşdeğer protonlar denir.

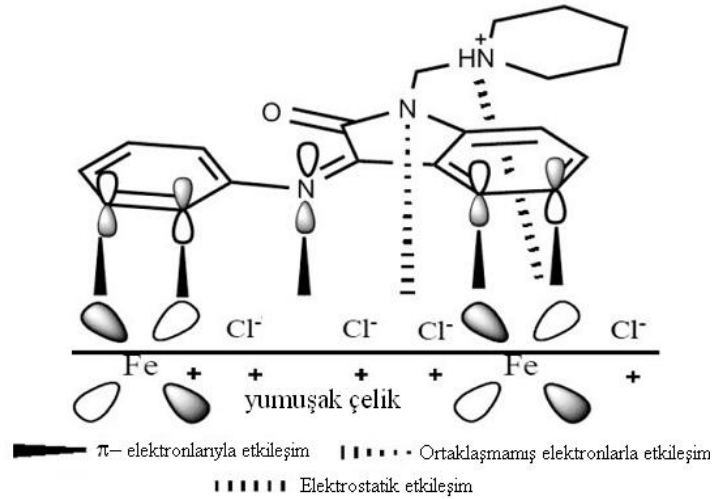
BÖLÜM III

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ahamad ve arkadaşlarının 2010 yılında yayımladıkları bir çalışmada, 1M HCl asit çözeltisinde yumuşak çelik yüzeyine, piperidinilmetilindolin-2-on'un dört türevinin [Mannich bazlarının (Şekil 3.1)] adsorpsiyon ve korozyon inhibisyon özelliklerini, polarizasyon, EIS, kütle kaybı ve kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri gibi bir dizi tekniklerle çalışmışlardır. Yumuşak çeliğin korozyonu ve çeşitli termodinamik parametreler için E_a değerleri, hesaplanmış ve tartışılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri tüm inhibitörlerin karma tip olduğunu göstermiştir. Yüzey kaplama kesri, kütle kaybı ölçümleri kullanılarak belirlenmiş ve yumuşak çelik yüzeyinde çalışılan inhibitörlerin adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Araştırmacılar, metal/asit ara yüzeyinde çeşitli adsorpsiyon modellerini Şekil 3.2'de verildiği gibi şematik olarak göstermişlerdir. Polarizasyon, EIS ve kütle kaybı ölçümleriyle elde edilen inhibisyon etkinliği değerleri uyum içerisinde olmuştur [40].



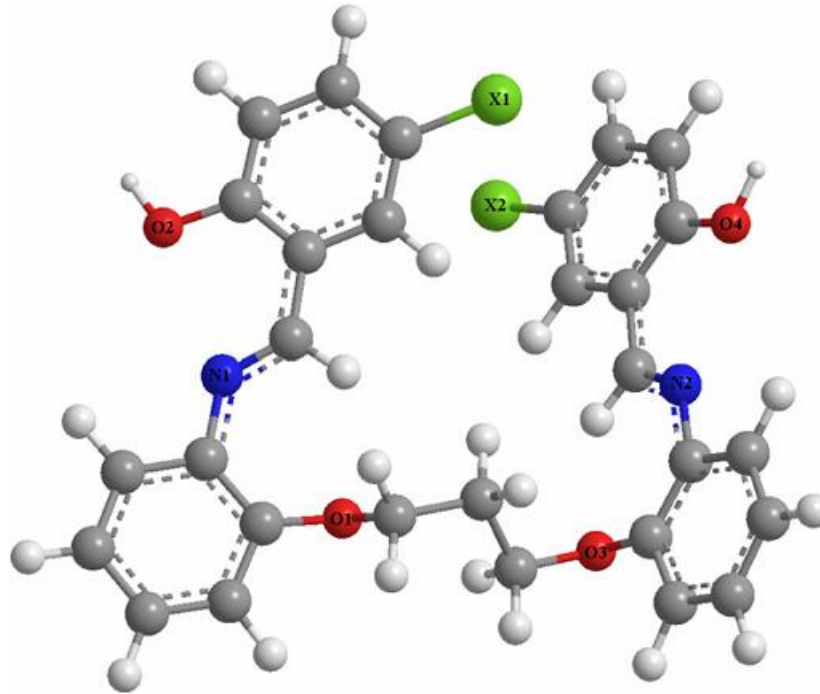
Şekil 3.1 Dört Mannich bazının kimyasal yapısı ve IUPAC adları



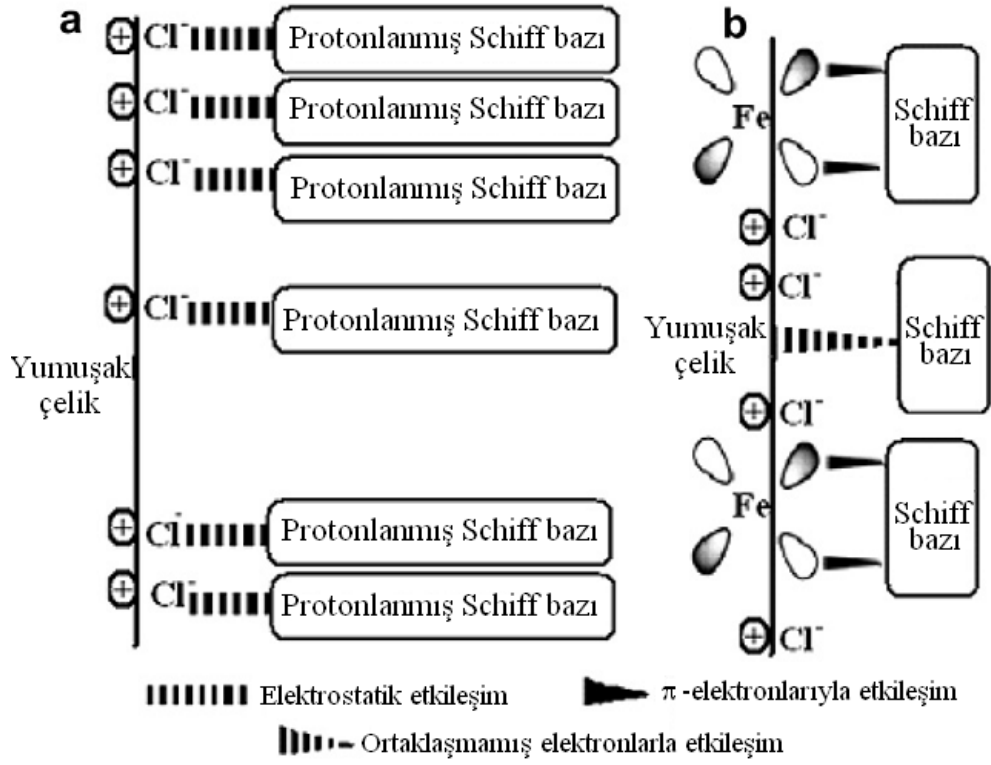
Şekil 3.2 Metal/asit ara yüzeyinde çeşitli adsorpsiyon modellerinin şematik gösterimi

Yurt ve arkadaşları, 2010 yılında deneysel ve teorik olarak yaptıkları bir çalışmada, yeni sentezledikleri difenolik Schiff bazları; 1,3-bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino) fenoksi] propan (P1), 1,3-bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino) fenoksi] propan (P2) ve 1,3-bis[2-(5-bromo-2-hidroksibenzilidenamino) fenoksi] propan (P3) olarak adlandırdıkları üç Schiff bazının (Şekil 3.3.), 0,1 M HCl içindeki yumuşak çeliğin korozyonuna etkisini, potansiyodinamik polarizasyon ve EIS yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır. Polarizasyon ölçümleri, çeliğin asidik ortamdaki korozyonu için, P2 ve P3 çoğunlukla katodik inhibitör gibi davranırken, P1'in karma tip inhibitör olarak davrandığını ortaya koymuştur. Tüm elektrokimyasal ölçümler inhibisyon etkinliğinin inhibitör derişiminin artmasıyla arttığını göstermiştir. Bunun, çoğunlukla çelik yüzeyine inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonundan dolayı inhibitörlerin engelleyici etkilerini ortaya koyduğu öne sürülmüştür. Bu inhibitörlerin adsorpsiyonu Temkin adsorpsiyon izoterminde uymuştur. İnhibitörlerin adsorpsiyon yetenekleri ve onların moleküler yapıları arasındaki ilişki MNDO yarı-deneysel yöntemle elde edilen kuantum kimyasal parametreleri kullanılarak incelenmiştir. Araştırmacılar, hesaplanan kuantum kimyasal parametrelerin, Schiff bazlarının kimyasal mekanizma ile çelik yüzeyine tutunduğunu ileri sürmüşlerdir. İncelenen Schiff bazlarının inhibisyon etkinlikleri, E_H 'nin artmasıyla, E_L-E_H değerlerinin azalmasıyla artmıştır. ΔG_{ads} değerleri ve inhibisyon etkinliği değerleri ve hesaplanmış kuantum kimyasal parametreler arasındaki ilişki, bu Schiff bazlarının yumuşak çelik yüzeyine kimyasal mekanizma ile adsorplandıklarını ortaya koymuştur.

Asidik ortamda Schiff bazı molekülleri protonlanmış türler halinde bulunurlar [40]. Protonlanmış Schiff bazı moleküllerinin inhibitör performansı üç adsorpsiyon mekanizmasıyla açıklanmıştır (Şekil 3.4). Elde edilen veriler, incelenen tüm Schiff bazlarının metal yüzeyine kimyasal olarak adsorplanarak inhibitör etki ettiklerini göstermiştir. P1 hem anodik metal çözünmesi tepkimesini hem de katodik hidrojen çıkışı tepkimesini önlemiştir. P2 ve P3 sadece katodik korozyon tepkimesinde etkin olmuşlardır (adsorpsiyon mekanizması 2 ve 3). Bu sonuçlar, inhibitör performansının ve inhibisyon mekanizmasının moleküler yapıdan etkilendiğini göstermiştir. İnhibitörlerin benzen halkasındaki Br veya Cl gibi elektron-salıcı grupların süstitüsüyonu, metal yüzeyindeki anodik bölgelerde moleküllerin adsorpsiyonunu önlemiştir [41]. Bu nedenle P2 ve P3'ün benzen halkalarındaki Br veya Cl varlığı indüktif etkiden dolayı, adsorpsiyondan sorumlu azot ve oksijen atomlarının yük yoğunluğunu azaltmıştır. Ayrıca, P2 ve P3'ün moleküler yapılarındaki negatif yüklü Cl ve Br atomlarının varlığı Schiff bazları ile metalin anodik bölgelerindeki $(FeCl)_{ads}$ türleri arasındaki elektrostatik çekim olasılığını azaltmıştır. Yumuşak çeliğe Schiff bazlarının farklı adsorpsiyon şekillerini Şekil 3.4'te şematik olarak göstermişlerdir [39].

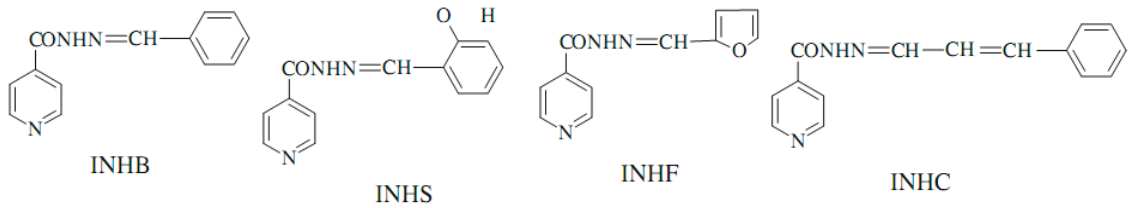


Şekil 3.3 İncelenen Schiff bazlarının moleküler yapıları
(P1; X=H, P2; X=Cl, P3; X=Br)

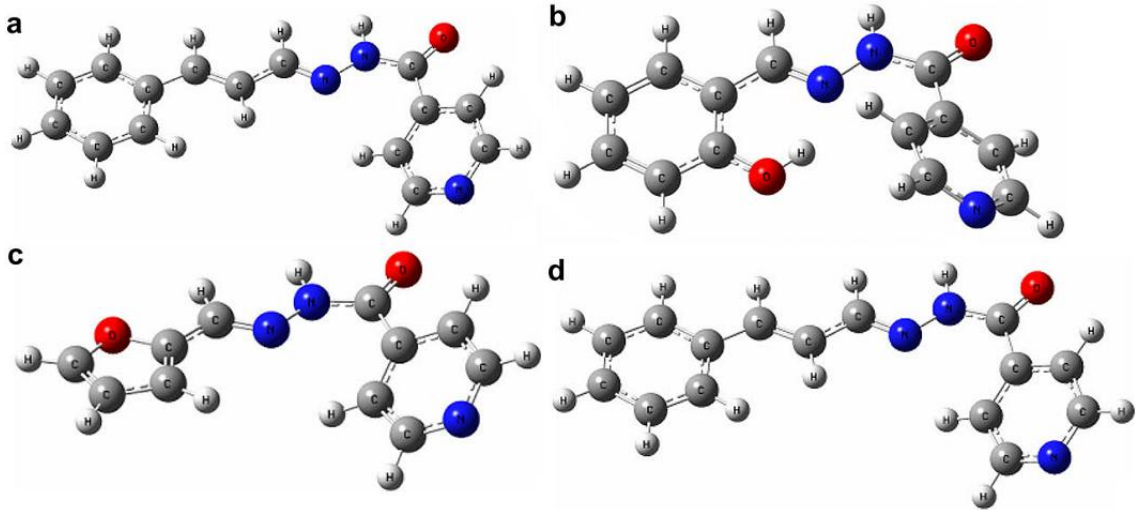


Şekil 3.4. Schiff bazlarının yumuşak çeliğe farklı adsorpsiyon biçimlerinin şematik gösterimi

Ahamad ve arkadaşlarının 2010 yılında yayımladıkları çalışmalarında, 1,0 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyonuna dört Schiff bazının (Şekil 3.5) etkisini, kütle kaybı, elektrokimyasal ölçümler ve kuantum kimyasal hesaplamaları kullanarak incelemiştir. Tüm bileşikler optimum derişimlerinde % 90 koruma göstermiştir. Korozyon inhibisyon mekanizmasını açıklamak için, E_a ve diğer termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Yumuşak çelik yüzeyine inhibitörlerin adsorpsiyonu, Langmiur adsorpsiyon izotermine uymaktadır. Polarizasyon çalışmaları, çalışılan tüm inhibitörlerin karma tip inhibitör olduğunu göstermiştir. Elektron ilgisi ve moleküler bant boşluğu gibi hesaplanan kuantum kimyasal özellikleri, deneysel inhibisyon etkinlikleriyle uyum göstermiştir. Schiff bazlarının optimize edilmiş yapıları Şekil 3.6'da verilmiştir [60].

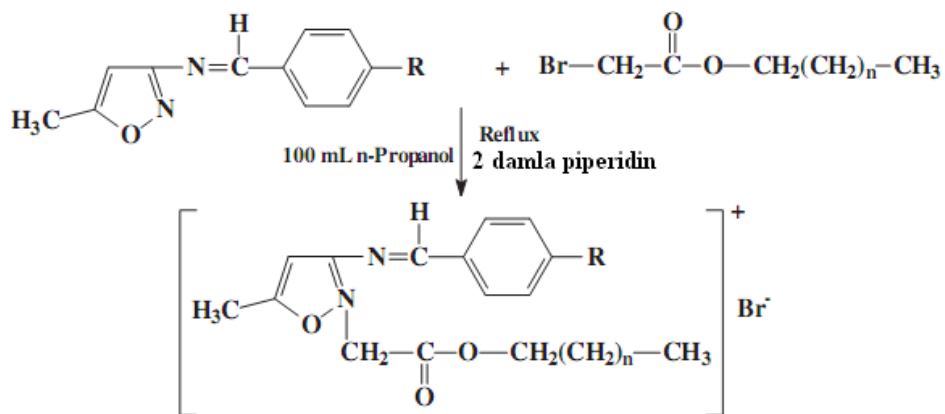


Şekil 3.5 Çalışılan Schiff bazlarının kimyasal yapıları



Şekil 3.6 Schiff bazlarının optimize edilmiş yapıları
(a) INHB, (b) INHS, (c) INHF ve (d) INHC

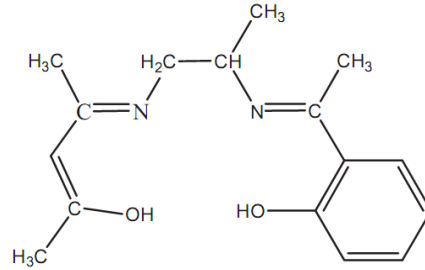
Negm ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları bir araştırmada, sentezledikleri iki kuaterner izoksazolyum Schiff bazının (Şekil 3.7) 25°C 'de 0,5 M HCl ortamında karbon çeliğinin korozyonuna etkisini; gravimetrik, polarizasyon ve elektrokimyasal impedans ölçümlerini kullanarak araştırmışlardır. Ölçümler, inhibitör derişiminin ve hidrofobik zincir uzunluğunun artmasıyla inhibitör etkinliklerinde kademeli bir artış göstermiştir. Hesaplanan aktivasyon enerjileri, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi üzerine fiziksel olarak adsorplandıklarını göstermiştir. Yüzey aktivitesi–inhibisyon eğilimi ilişkisi de, hidrofobik zincir uzunluğunun artmasıyla inhibisyon etkinliğinde kademeli bir artış olduğunu göstermiştir [61].



R = H: 3-benzilidenamino-2-(2-alkiloksi-2-oksoetil)-5-metil-1,2-oksazol-2-iyum bromür
n= 10 (dodesil- OB12), **12** (tetradesil- OB14), **14** (hegzadesil-OB16) ve **16** (oktadesil- OB18).
R = OCH₃: 3-(4-metoksi benzilidenamino)-2-(2-alkiloksi-2-oksoetil)-5-metil-1,2-oksazol-2-iyum bromür
n= 10 (dodesil- OA12), **12** (tetradesil- OA14), **14** (hegzadesil- OA16) ve **16** (oktadesil- OA18).

Şekil 3.7 Farklı izoksazolyum Schiff bazı inhibitörlerinin sentezi

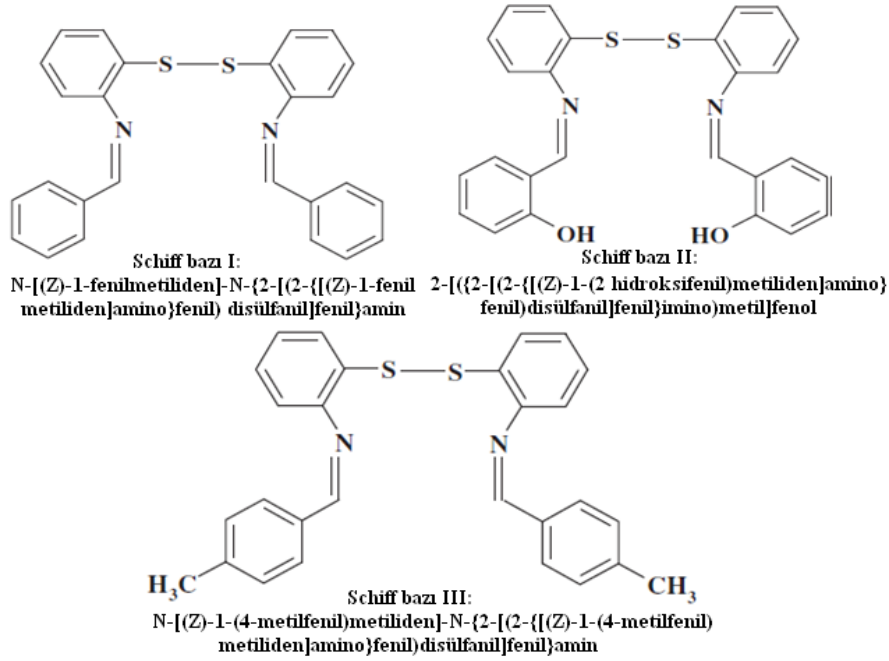
Mallaiya ve arkadaşları 2011 yılında yayımladıkları bir çalışmada, 1,0 M HCl ve 0,5 M H₂SO₄ çözeltilerindeki yumuşak çeliğin korozyonuna yeni sentezledikleri Schiff bazının inhibisyon etkisini incelemişlerdir (Şekil 3.8). Kütle kaybı ölçümleri, elektrokimyasal impedans ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinin sonuçları, sentezlenen Schiff bazının iyi bir korozyon inhibitörü olduğunu göstermiştir, en yüksek derişiminde (600 mg/L) inhibisyon etkinliği klorürlü ortamda % 82, sülfatlı ortamda yaklaşık % 92 olmuştur. Her iki korozif ortamda da inhibitörün karma-tip olduğu gözlenmiştir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltilerin her ikisinde de metal-çözelti ara yüzeyinde sıfır yük potansiyeli (PZC), inhibisyon mekanizmasını açıklamak için belirlenmiştir. Ortama bağlı olarak, inhibitör (protonlanmış Schiff bazı molekülleri), metal yüzeyinde klorür veya sülfat köprüleriyle bir film tabakası oluşturmuştur. Korozyon hızının sıcaklığa bağlılığını saptamak için 27–50 °C sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Hesaplanan E_a değeri, metal yüzeyi üzerinde inhibisyon filminin oluşumunun kimyasal adsorpsiyonla gerçekleştiğini göstermiştir. Adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}) ve ΔG_{ads} termodinamik parametreleri hesaplanmış ve tartışılmıştır. Oda sıcaklığında hesaplanan ΔG_{ads} değerleri 1,0 M HCl ve 0,5M H₂SO₄ ortamlarda sırasıyla –36,079 kJ/mol ve –38,663 kJ/mol olmuştur. Negatif ΔG_{ads} değerleri, inhibitör moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyine güçlü bir şekilde ve kendiliğinden adsorplandığını ortaya koymuştur. Çeşitli adsorpsiyon izotermi denemiş ve deneysel veriler, adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermi ile iyi uyumlu olduğunu göstermiştir [62].



Şekil 3.8 Sentezlenen asimetrik Schiff bazının kimyasal yapısı

Behpour ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada, 2,0 M HCl çözeltisindeki yumuşak çelik için korozyon inhibitörü olarak disülfür bağı içeren üç Schiff bazı sentezlemişler ve yapılarını ¹H-NMR, IR spektroskopisi ve elementel analiz ile karakterize etmişlerdir (Şekil 3.9). Schiff bazlarının inhibitör etkilerini; kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve EIS yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır.

Potansiyodinamik polarizasyon çalışması, tüm inhibitörlerin karma-tip inhibitör olduklarını göstermiştir. Araştırmacılar tarafından, yumuşak çelik yüzeyine inhibitörlerin adsorpsiyonunun, Langmuir adsorpsiyon izoterminde uyduğu bulunmuş ve adsorpsiyon izotermi parametreleri (K_{ads} , ΔG_{ads}) belirlenmiştir. Deney sonuçlarını ve adsorpsiyon yapısını daha iyi açıklamak için, kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır (Şekil 3.10). Yumuşak çeliğin yüzeyi SEM tekniği ile incelenmiştir [63].



Şekil 3.9 Çalışılan Schiff bazlarının kimyasal yapıları

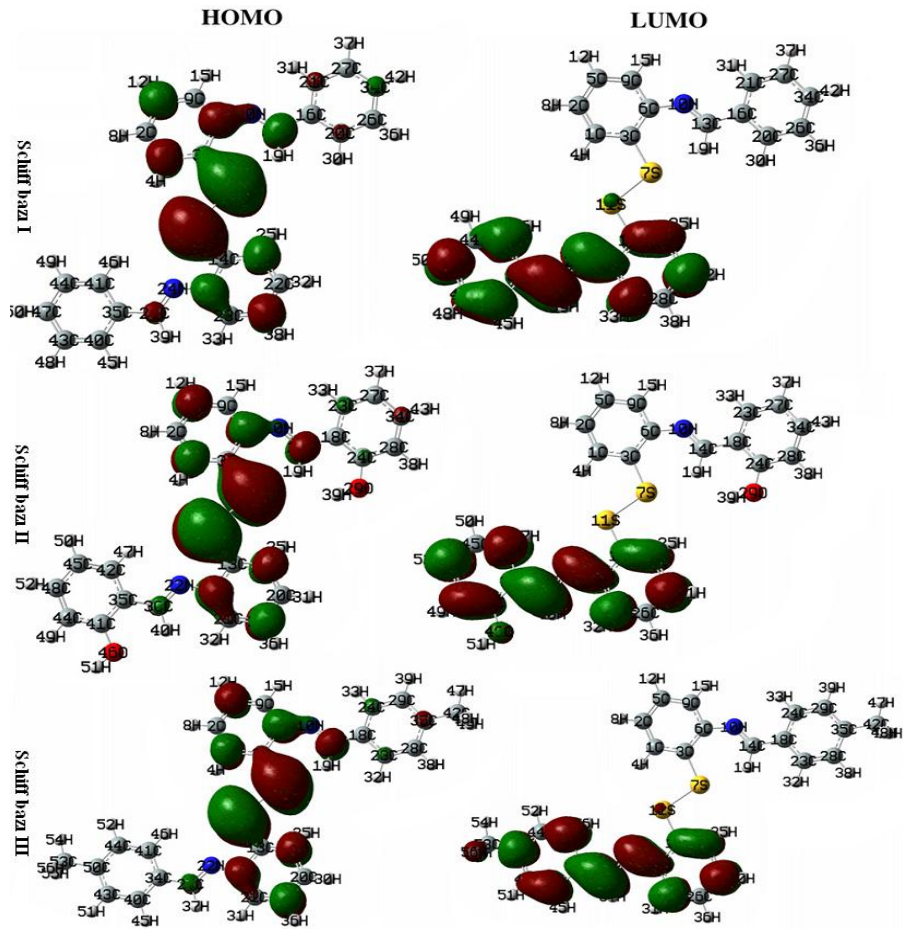
Araştırmacıların rapor ettikleri temel IR ve $^1\text{H-NMR}$ sonuçları: **Schiff bazı I:** Temel IR (KBr, cm^{-1}): 1618 (C=N). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) kimyasal kayma (δ ppm); δ 9,0 (2H, s, CH=N); 6,43–7,53 (m, 18H, H-aromatik). Verim % 80, erime noktası: 110–115 °C. **Schiff bazı II:** Temel IR (KBr, cm^{-1}): 1613 (C=N). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) kimyasal kayma (δ ppm); 14,80 (s, 2H, O-H); 9,08 (s, 2H, CH=N); 6,55–7,67 (m, 16H, H-aromatik). Verim % 78, erime noktası: 168–170 °C. **Schiff bazı III:** Temel IR (KBr, cm^{-1}): 1618 (C=N). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) kimyasal kayma (δ ppm); 14,53 (s, 2H, O-H); 8,95 (s, 2H, CH=N); 6,50–7,60 (m, 16H, H-aromatik); 2,2 (s, 6H). Verim % 70, erime noktası: 162–165 °C.

Schiff bazı moleküllerinin inhibitör etkinlikleriyle muhtemel ilişkilerini saptamak için moleküler orbitallerin enerjileri; E_{HOMO} ve E_{LUMO} , $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ (enerji boşluğu), μ (dipol moment) gibi bazı kuantum kimyasal parametreleri hesaplanmış ve Çizelge 3.1’de verilmiştir. Hesaplamalarda; AM1, PM3, RHF/6-31G** ve B3LYP/6-31G**

metotları kullanılmıştır. E_{HOMO} , bir molekülün elektron verme eğilimi ile ilişkilidir. E_{HOMO} ne kadar büyükse molekülün elektron verme eğiliminin o kadar büyük olduğu belirtilmektedir.

Çizelge 3.1 Üç Schiff bazının dört kuantum metoduyla elde edilen kuantum kimyasal parametreleri

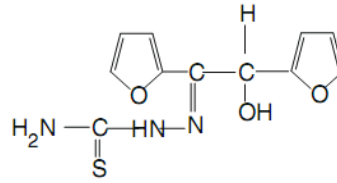
Metot	Parametreler	İnhibitör		
		Schiff bazı I	Schiff bazı II	Schiff bazı III
AM ₁	E_{HOMO} (eV)	-0.29142	-0.29205	-0.27483
	E_{LUMO} (eV)	-0.06526	-0.0674	-0.05953
	ΔE (eV)	0.22616	0.22465	0.2153
	μ (D)	0.890828	1.38167	0.235024
PM3	E_{HOMO} (eV)	-0.30365	-0.30481	-0.30231
	E_{LUMO} (eV)	-0.07809	-0.08124	-0.07693
	ΔE (eV)	0.22556	0.22357	0.22538
	μ (D)	0.924752	1.390246	0.945071
RHF/6-31G ^{**}	E_{HOMO} (eV)	-0.27563	-0.27501	-0.27247
	E_{LUMO} (eV)	0.06642	0.06769	0.06931
	ΔE (eV)	0.34205	0.3436	0.34178
	μ (D)	3.4553	5.6975	3.3952
B3LYP/6-31G ^{**}	E_{HOMO} (eV)	-0.20364	-0.20397	-0.20068
	E_{LUMO} (eV)	-0.0828	-0.08179	-0.07921
	ΔE (eV)	0.12084	0.12218	0.12147
	μ (D)	3.4402	6.0344	3.4000



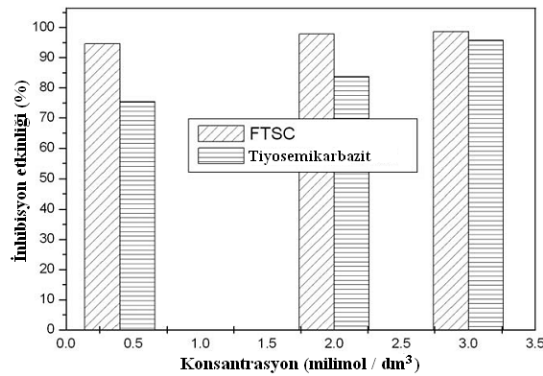
Şekil 3.10 Çalışılan Schiff bazlarının B3LYP / 6-31G^{**} metodundan elde edilen HOMO ve LUMO moleküler orbitalleri

E_{LUMO} , molekülün elektron alma eğilimini belirtmektedir. E_{LUMO} ne kadar küçükse molekülün o kadar kolay elektron aldığı belirtilmektedir. Kullanılan inhibitör derişimleri 0,05–1,00 mM olmuştur. EIS bulgularına göre en yüksek inhibitör derişiminde saptanan % İE değerleri Schiff bazı I'de % 96,1, Schiff bazı III'te % 94,1 ve Schiff bazı II'de % 93,5 olmuştur. Araştırmacılar, bu çalışmadaki hesaplamalarda kullanılan yöntemler içerisinde B3LYP/6-31G** metoduyla elde edilen ΔE değerleri ile deneysel inhibisyon etkinlikleri arasında önemli bir korelasyon olduğunu rapor etmişlerdir. B3LYP/6-31G** metoduyla hesaplanan ΔE değerleri Schiff bazı I için 0,12084 eV, Schiff bazı III için 0,12147 eV ve Schiff bazı II için 0,12218 eV'tur. ΔE değeri küçüldükçe inhibisyon etkinliğinin arttığı belirtilmektedir. Bu örnekte de görüldüğü gibi en düşük ΔE değeri Schiff bazı I ile elde edilmiştir.

Jacob ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları çalışmalarında, bir heterosiklik Schiff bazının [furoin (heterosiklik hidroksi-keton) tiyosemikarbazon (FTSC)], 1 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyonuna etkisi; kütle kaybı, Tafel polarizasyon ve EIS teknikleri kullanılarak test edilmiştir (Şekil 3.11). Furoin tiyosemikarbazon, HCl ortamındaki yumuşak çeliğin korozyonuna düşük derişimlerde bile, iyi bir inhibisyon etkisi ortaya koymuştur. Schiff bazı ve onun amininin korozyon inhibisyon etkileri karşılaştırılmış (Şekil 3.12) ve inhibisyon etkinliğine sıcaklığın etkisi de ayrıca araştırılmıştır. Yumuşak çelik yüzeyine furoin tiyosemikarbazonun adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur [64].

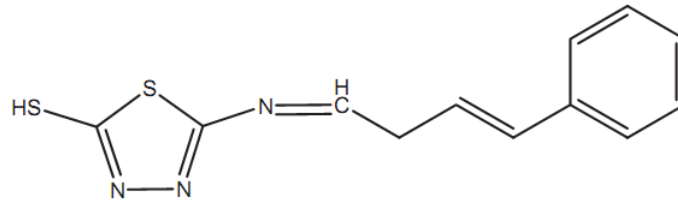


Şekil 3.11 Schiff bazı furoin tiyosemikarbazonun yapısı

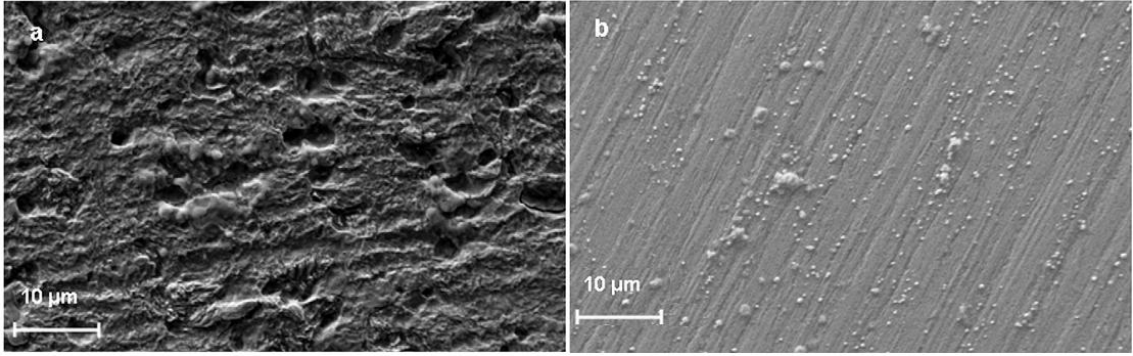


Şekil 3.12 FTSC ve tiyosemikarbazitin inhibisyon etkinliklerinin karşılaştırılması

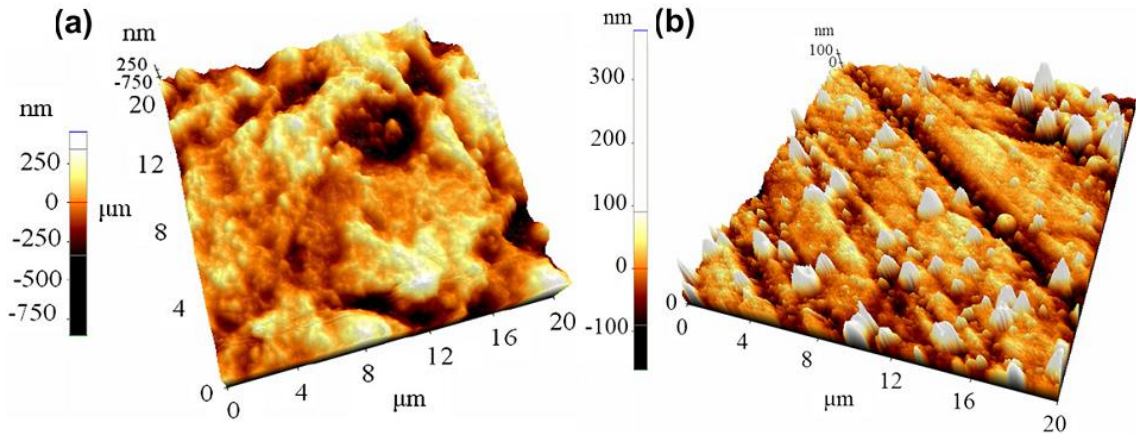
Solmazın 2010 yılında yayımlamış olduğu çalışmasında, 0,5 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyonuna 5-[(E)-4-fenilbüt-1,3-dienilidenamino]-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol (PDTT) Schiff bazının (Şekil 3.13) inhibisyon etkisi, hem kısa hem de uzun bekleme sürelerinde çalışılmıştır. Bu amaçla, potansiyodinamik polarizasyon, EIS, LPR, hidrojen gazı oluşumu, bekleme süresinin bir fonksiyonu olarak açık devre potansiyelinin değişimi, SEM ve AFM (Şekil 3.14 ve Şekil 3.15) teknikleri kullanılmıştır. PDTT Schiff bazı, 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonunu önemli derecede önlemiştir. Yüksek inhibisyon etkinliği, çelik yüzeyine inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonuyla aktif bölgelerin engellenmesine bağlanmıştır [65].



Şekil 3.13 Çalışılan Schiff bazının kimyasal yapısı



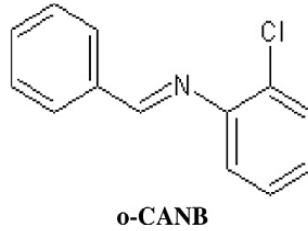
Şekil 3.14 0,5 M HCl çözeltisinde 120 saat bekletilmiş yumuşak çeliğin SEM fotoğrafları (a) 0,5 M HCl (b) 1,0 mM PDTT + 0,5 M HCl



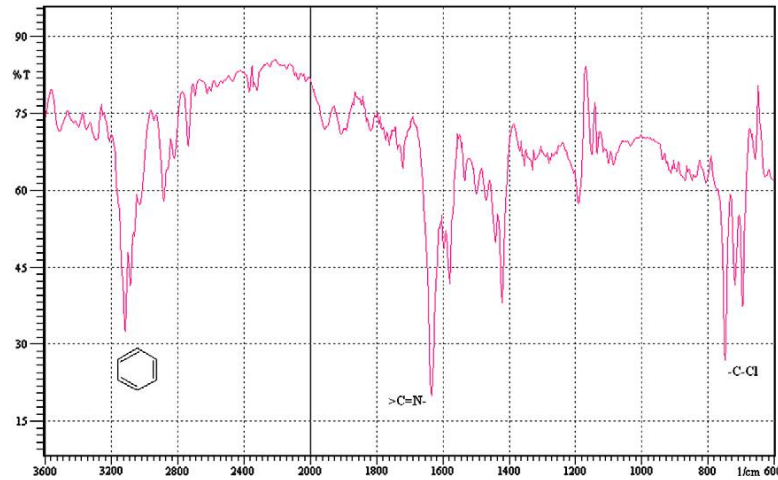
Şekil 3.15 0,5 M HCl çözeltisinde 120 saat bekletilmiş yumuşak çeliğin üç boyutlu AFM görüntüleri (a) 0,5 M HCl (b) 1,0 mM PDTT + 0,5 M HCl

Şekil 3.14'te açıkça görüldüğü gibi inhibitörsüz ortamda, agresif ortamda metalin çözünmesine bağlı olarak yüzey çok fazla bozunmuştur. Yüzeyin her tarafında büyük boyutlu derin çukurcuklar görülmektedir. Agresif çözeltiliye Schiff bazı katıldığında çukurcuklar ve yarıklar görülmemektedir. Yüzey morfolojisinde nano-mikro düzeydeki değişiklikleri incelemek için AFM güçlü bir tekniktir. Metal/çözelti ara yüzeyinde korozyonun oluşumu ve gelişiminde, inhibitörlerin etkisini incelemek için yeni bir seçenektir. AFM sonuçları SEM sonuçlarıyla çok uyumlu olmuştur. Şekil 3.15a'da görüldüğü gibi inhibitörsüz ortamda yumuşak çelik çok pürüzlü bir yapı sergilemektedir. Yüzey, çukurcuk korozyonunun temel karakteristiği olan geniş ve derin çukurcuklar içermektedir. İnhibitörlü ortamda yüzey, muhtemelen zımpara ile parlatmadan kaynaklanan çizgiler dışında, inhibitörsüz ortama göre daha düzdür (üniform). Araştırmacı, inhibitör moleküllerinin aktif bölgelerde adsorplanarak metali korozyona karşı koruduğunu ifade etmiştir.

Patel ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada, etanollü ortamda eşdeğer molar benzaldehit ve o-kloroanilin kondesasyonundan, o-kloroanilin-N-benziliden (o-CANB) olarak adlandırdıkları bir Schiff bazı sentezlemişler ve yapısını IR ile aydınlatmışlardır (Şekil 3.16 ve Şekil 3.17).

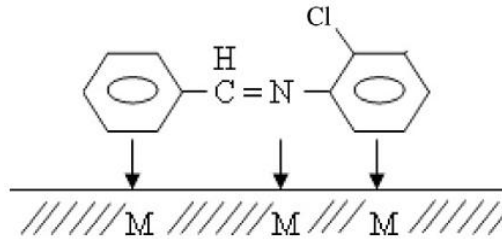


Şekil 3.16 Çalışılan inhibitörün kimyasal yapısı



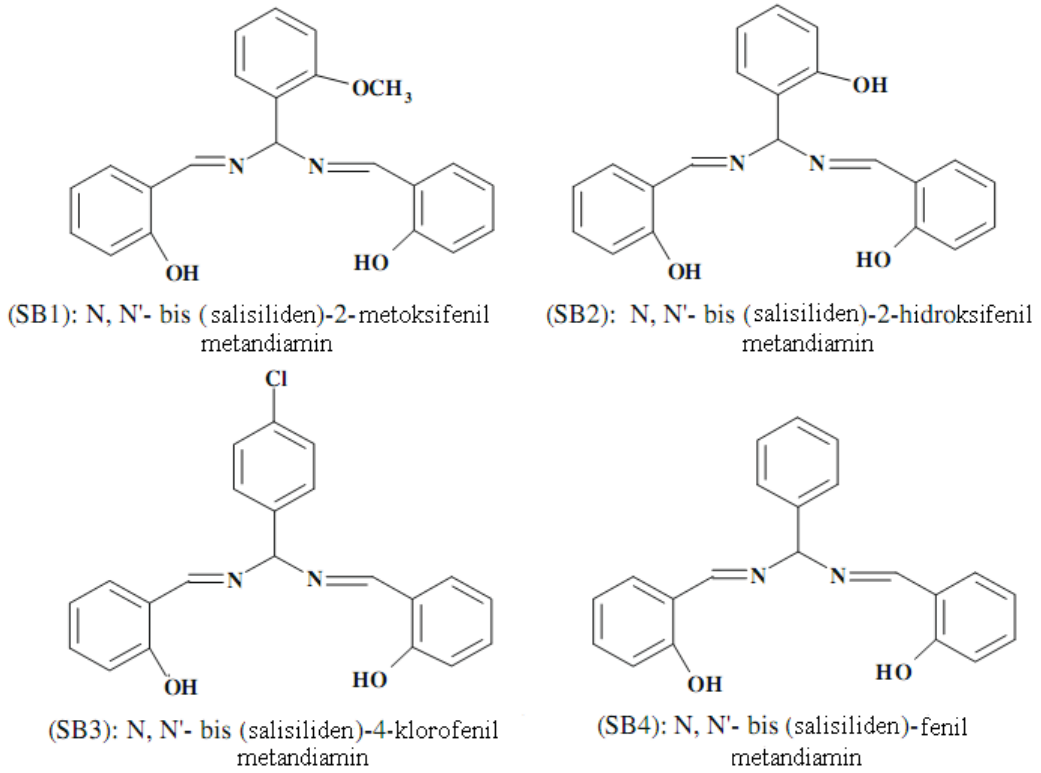
Şekil 3.17 o-CANB'nin IR spektrumu

Araştırmacılar, yeni sentezledikleri Schiff bazının 1,0 M hidroklorik asit içerisindeki saf Al'nin korozyonuna inhibitör etkisini araştırmışlardır. Korozyon inhibisyonu; kimyasal yöntem (kütle kaybı) ve polarizasyon ve EIS yöntemlerini de içeren elektrokimyasal tekniklerle çalışılmıştır. Bu çalışmada kullanılan inhibitör, asidik ortamda iyi etki göstermiş ve inhibisyon etkinliği % 99'a kadar ulaşmıştır. Polarizasyon ölçümleri incelenen inhibitörün katot üzerinde baskın bir etki ile karma tip olduğunu ortaya çıkarmıştır. İmpedans ölçümleri, inhibitörün derişimindeki artışla yük transfer direncinin (R_{ct}) arttığını ve çift tabaka kapasitansının (C_{dl}) azaldığını göstermiştir. Kütle kaybı, polarizasyon ve EIS ölçümlerinden inhibisyon etkinliği hakkında elde edilen sonuçlar birbirleri ile uyumlu olmuştur. Asit çözeltisindeki metal yüzeyine inhibitörün adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. o-CANB, yedi konjüge ikili bağ (altı aromatik halkada + bir iminik) içermektedir. Araştırmacılar, adsorpsiyonun iminik gruptan olacağını belirtmişlerdir. Asidik ortamda bileşiklerin onyum iyonları oluşturarak katodik bölgelere kayacaklarını ve adsorpsiyonun iminik azot aracılığıyla ve benzenin delokalize π -elektronlarıyla da oluşabileceğini belirtmişlerdir. Molekülün yüzeye yassı (flat) bir şekilde tutunduğunu ileri sürererek Şekil 3.18'deki modeli önermişlerdir [66].



Şekil 3.18 o-Kloroanilin-N-benzilidenin metal yüzeyine elektrostatik etkileşimle tutunmasının şematik gösterimi

Soltani ve arkadaşları 2010 yılında yayımladıkları çalışmalarında, 2 M HCl içerisindeki yumuşak çeliğin korozyonuna dört Schiff bazının (Şekil 3.19) inhibisyon etkisini, polarizasyon, EIS ve kütle kaybı ölçümleri ile incelemişlerdir. İnhibitörler çelik yüzeyine Langmuir adsorpsiyon izotermi modeline göre adsorplanmıştır. Adsorpsiyon izoterminden adsorpsiyon süreci için bazı termodinamik veriler hesaplanmış ve tartışılmıştır. Sıcaklığın korozyon ve inhibisyon sürecine etkisini belirleyebilmek için E_a , ΔH^* , ΔS^* gibi kinetik aktivasyon parametreleri değerlendirilmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamalar gerçekleştirilmiş, çeşitli kuantum kimyasal indisleri hesaplanmış ve bu sonuçların inhibisyon etkinlikleri ile uygunluğu ilişkilendirilmiştir [67].



Şekil 3.19 İncelenen Schiff bazlarının yapıları ve adları

Araştırmacıların sentezlenen dört Schiff bazı ile ilgili rapor ettikleri fiziksel özellikler ve temel IR, ¹H-NMR, UV sonuçları:

SB1: Sarı renkli katı; erime noktası: 145–147 °C; IR (KBr)/ ν (cm⁻¹): 3375–3625 (br, OH); 1625 (s, C=N); 1450, 1510 (Ar). ¹H-NMR/DMSO/ δ ppm: 2,3 (3H, OCH₃); 6,2 (s, 1H, NCHN); 6,7–7,4 (m, 12H); 8,6 (s, 2H, HC=N); 12,90 (s, 2OH). UV (CHCl₃)/ λ_{max} (nm) 324 (w), 262 (s).

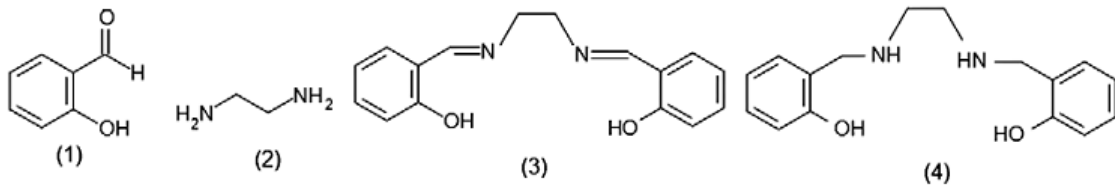
SB2: Sarı renkli katı; erime noktası: 164–166 °C; IR (KBr)/ ν (cm⁻¹): 3250–3450 (br, OH); 1622 (s, C=N); 1450, 1550 (Ar). ¹H-NMR/DMSO/ δ ppm: 6,1 (s, 1H, NCHN); 6,6–7,5 (m, 12H); 8,5 (s, 2H, HC=N); 9,7 (s, 1H, OH); 12,96 (s, 2OH). UV (CHCl₃)/ λ_{max} (nm) 322 (w), 261 (s).

SB3: Açık sarı renkli katı; erime noktası: 115–117 °C; IR (KBr)/ ν (cm⁻¹): 3300–3550 (br, OH); 1625 (s, C=N); 1486, 1572 (Ar); 790 (C-Cl). ¹H-NMR/DMSO/ δ ppm: 6,2 (s, 1H, NCHN); 6,9–7,9 (m, 12H); 8,9 (s, 2H, HC=N); 12,9 (s, 2OH). UV (CHCl₃)/ λ_{max} (nm) 320 (w), 261 (s).

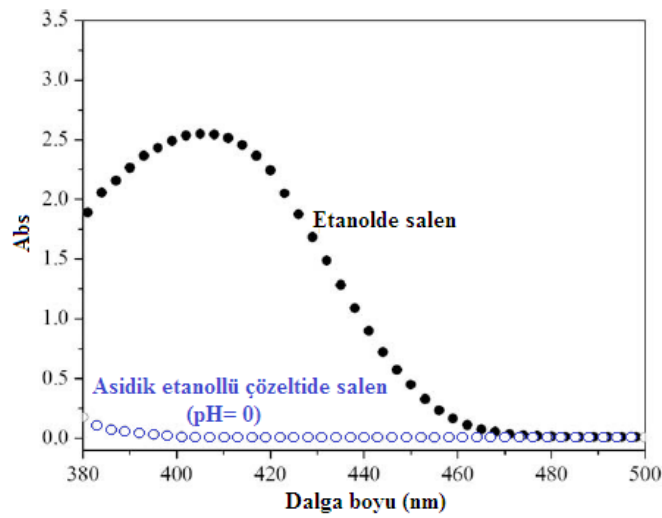
SB4: Açık sarı renkli katı; erime noktası: 118–120 °C; IR (KBr)/ ν (cm⁻¹): 3300–3500 (br, OH); 1625 (s, C=N); 1450, 1550 (Ar). ¹H-NMR/DMSO/ δ ppm: 6,1 (s, 1H, NCHN);

6,63–7,35 (m, 13H); 8,6 (s, 2H, HC=N); 12,80 (s, 2OH). UV (CHCl₃)/λ_{max} (nm) 320 (w), 260 (s).

Silva ve arkadaşları 2010 yılında yayımladıkları bu araştırmada; N, N'-bis (salisiliden)-1,2-etilendiamin (Salen) Schiff bazının, onun indirgenmiş hali (N,N'-bis(2-hidroksibenzil)-1,2-etilendiamin)'in ve önceki moleküllerinin bir karışımının (etilendiamin ve salisilaldehit) 1M HCl çözeltisindeki karbon çeliğinin korozyon davranışına etkileri, korozyon potansiyeli ölçümleri, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, EIS ve UV/vis spektrofotometrik ölçümler kullanılarak çalışılmıştır (Şekil 3.20). Deneysel sonuçlar, çalışılan inhibitörler arasında en yüksek etkinliğe indirgenmiş Salenin sahip olduğunu göstermiştir. Salenin varlığından elde edilen sonuçlar, asidik ortamda salisilaldehit ve etilendiamin karışımının varlığında elde edilen sonuçlarla benzer bulunmuştur. Salenin FTIR verileri (KBr, cm⁻¹): 1636 (ν_{C=N}), 1610 (ν_{C=C}), 1284 (ν_{C-O}), 750 (δ_{CHaromatik}); erime noktası: 127 °C. İndirgenmiş salenin FTIR verileri (KBr, cm⁻¹): 3288 (ν_{N-H}), 1606 (ν_{C=C}), 1284 (ν_{C-O}), 753 (δ_{CHaromatik}); erime noktası: 121 °C bulunmuştur. UV/vis spektrumu Şekil 3.21'de verilmiştir [68].

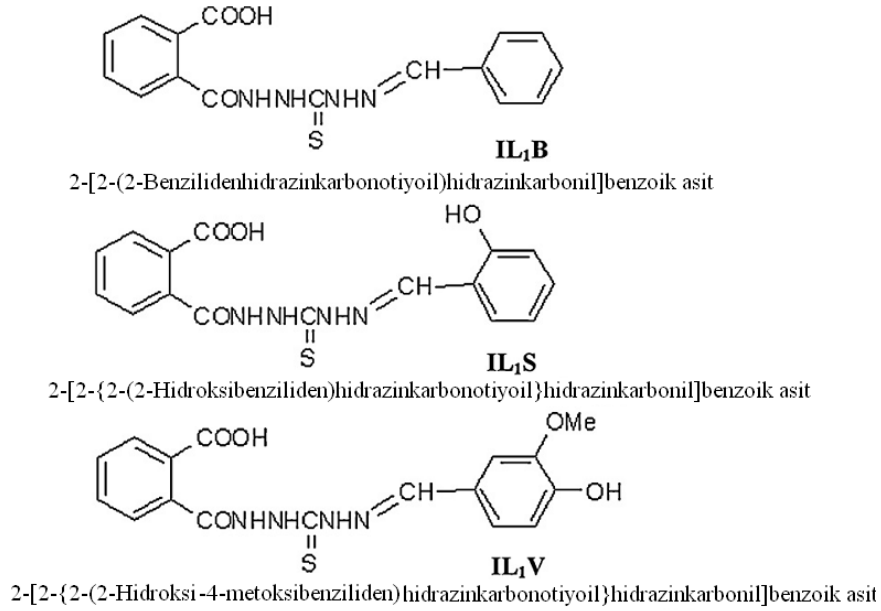


Şekil 3.20 Korozyon inhibitörleri olarak çalışılan organik bileşiklerin moleküler yapıları (1) Salisilaldehit (2) Etilendiamin ve (3) Salen (4) İndirgenmiş salen

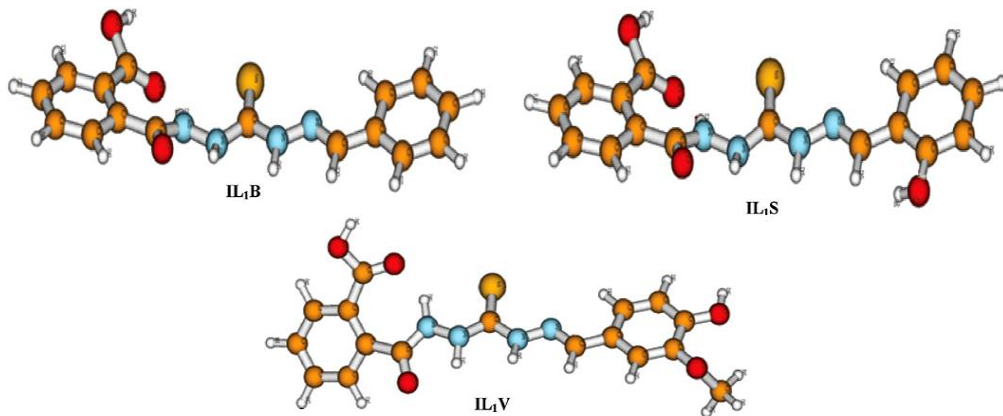


Şekil 3.21 UV/vis spektrumu

Ahamad ve arkadaşları 2010 yılında yayımladıkları bir başka çalışmada; 2-[2-(hidrazinkarbonotiyoil)hidrazinkarbonil]benzoik asit'in (IL1) üç türevinin (Şekil 3.22); 1M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonu için inhibitör etkileri kütle kaybı, polarizasyon ve EIS teknikleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu bileşiklerinin adsorpsiyonu termodinamiksel olarak test edilmiş, adsorpsiyon ne fiziksel ne de kimyasal bulunmuştur. Adsorpsiyon ve çözünme süreçlerinin E_a , ΔH°_{ads} , ΔS°_{ads} ve ΔG°_{ads} gibi termodinamik fonksiyonları hesaplanmıştır. Polarizasyon ölçümleri, inhibitörlerin karma tip olduğunu göstermiştir. Bileşiklerin adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Ayrıca, deneysel olarak belirlenen inhibisyon etkinliklerinin aralarında uygunluk sağlamak için kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır (Şekil 3.23) [69].

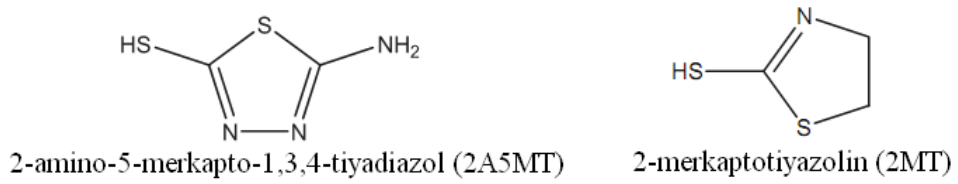


Şekil 3.22 Schiff bazlarının yapıları ve IUPAC adları

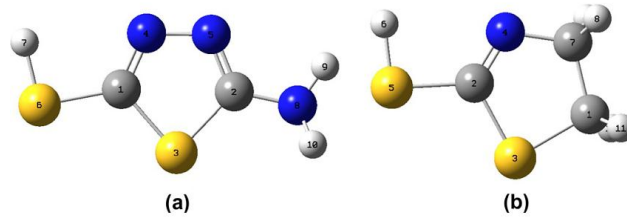


Şekil 3.23 Üç Schiff bazı bileşiğinin optimize edilmiş yapıları

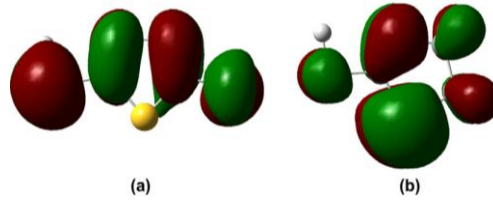
Döner ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada; 1,0 M H₂SO₄ çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyonuna 2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol (2A5MT) ve 2-merkaptotiyazolin (2MT) bileşiklerinin (Şekil 3.24) inhibisyon etkisi; potansiyodinamik polarizasyon, LPR ve EIS teknikleri ile çalışılmıştır. 2A5MT ve 2MT bileşiklerinin her ikisi de yumuşak çeliği korumada iyi bir inhibitör etki göstermiştir. Yüksek inhibisyon etkinlikleri, çelik yüzeyine inhibitör moleküllerinin kolay engelleyici etkileri sonucu adsorplanmalarıyla açıklanmıştır. 2A5MT'deki ilave NH₂ grubu ve N atomunun bulunması korozyon inhibitörleri olarak rol oynama yetenekleri teorik hesaplamalarla incelenmiştir (Şekil 3.25 ve Şekil 3.26) [70].



Şekil 3.24 Çalışılan organik bileşiklerin kimyasal yapıları



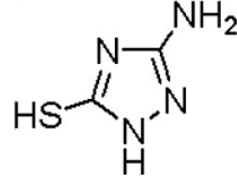
Şekil 3.25 İnhibitör moleküllerinin optimize edilmiş yapıları: (a) 2A5MT, (b) 2MT



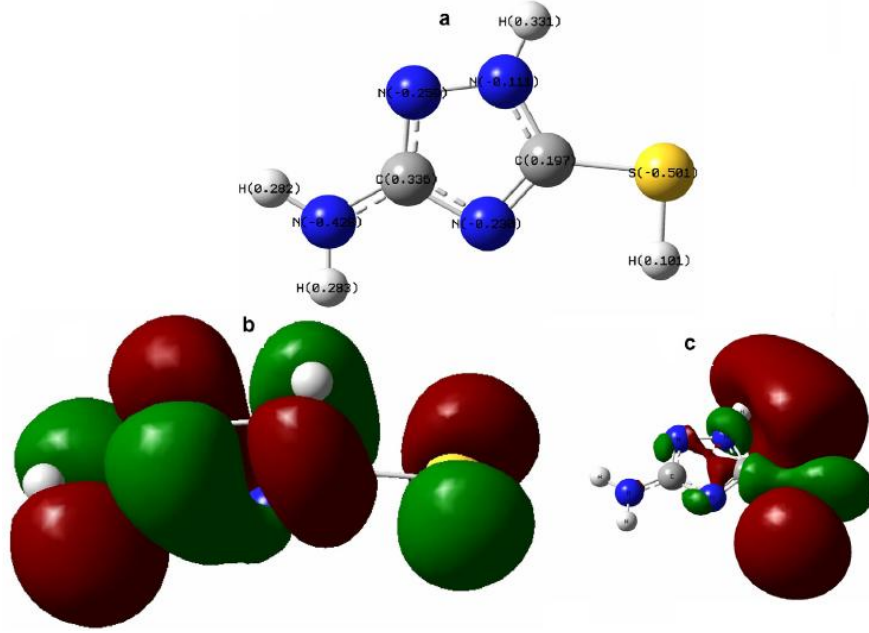
Şekil 3.26 (a): 2A5MT ve (b): 2MT molekülleri için HOMO orbitalleri

Mert ve arkadaşları 2011 yılında yayımladıkları araştırmalarında; 0,5 M HCl çözeltisindeki karbon çeliğinin korozyonuna 3-amino-1,2,4-triazol-5-tiyol (3ATA5T) bileşiğinin (Şekil 3.27) inhibisyon etkisini, farklı derişimlerde ve sıcaklıklarda EIS ve potansiyodinamik ölçümler kullanarak araştırmışlardır. Sonuçlar, deneysel (inhibisyon etkinlikleri, ΔG_{ads} , E_a) ve kuantum hesaplamaları ile elde edilen parametreler (dipol momenti, E_{HOMO} , E_{LUMO}) (Şekil 3.28-Şekil 3.30) arasındaki ilişkiyi göstermiştir. Yüksek

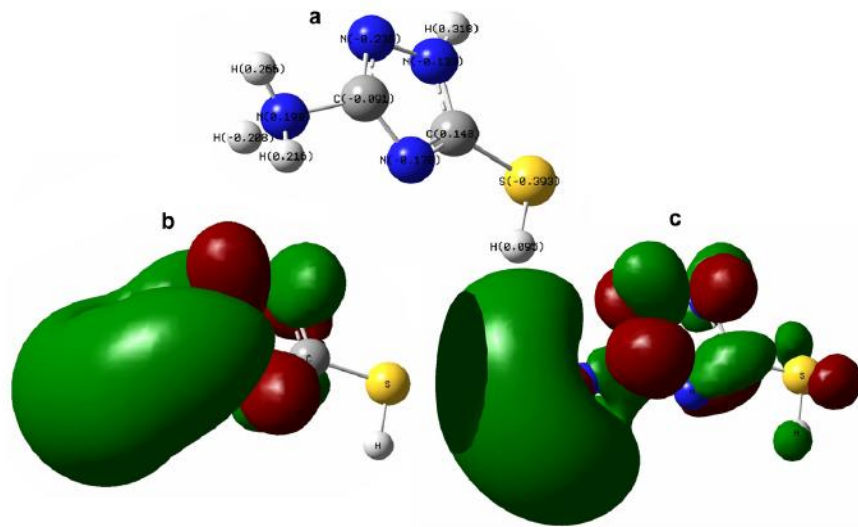
inhibisyon etkinliği, metal yüzeyine protonlanmış inhibitör moleküllerinin güçlü adsorpsiyonu ve koruyucu bir film oluşması ile azalmıştır [71].



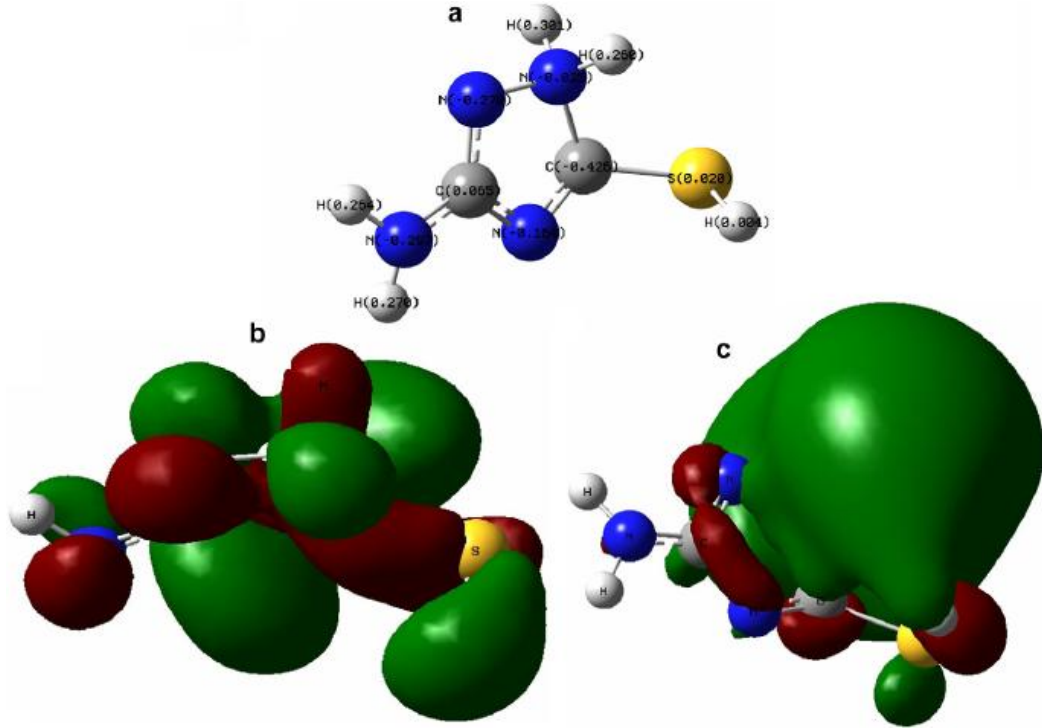
Şekil 3.27 3-Amino-1,2,4-triazol-5-tiyolün (3ATA5T) kimyasal yapısı



Şekil 3.28 Nötral 3ATA5T'nin (a): Atomik Mulliken yük değerleri ile optimize edilmiş moleküler yapıları (b): HOMO orbitalleri (c): LUMO orbitalleri

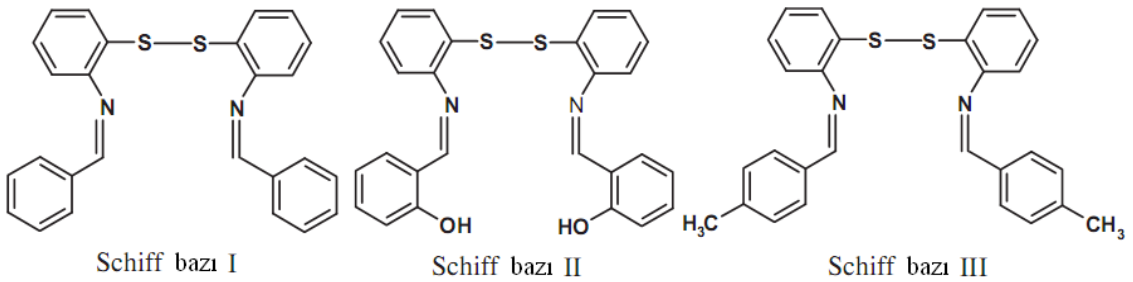


Şekil 3.29 İkinci protonlanmış yapının (N1-p 3ATA5T) (a): Atomik Mulliken yük değerleri ile optimize edilmiş moleküler yapıları (b): HOMO orbitalleri (c): LUMO orbitalleri



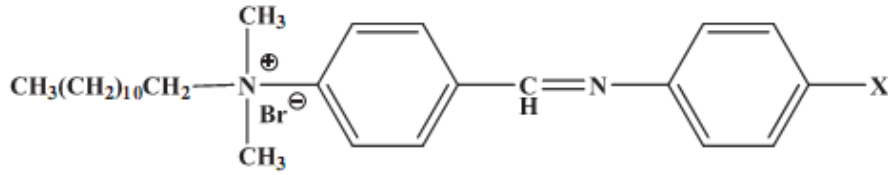
Şekil 3.30 İkinci protonlanmış yapının (N2-p 3ATA5T) (a): Atomik Mulliken yük değerleri ile optimize edilmiş moleküler yapıları (b): HOMO orbitalleri (c): LUMO orbitalleri

Behpour ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları bir araştırmada; S_2N_2 -Schiff bazlarını yeni sentezlemişler ve yapılarını IR spektroskopisi, 1H -NMR ve elementel analiz ile aydınlatmışlardır (Şekil 3.31). Bu S_2N_2 -Schiff bazlarının % 15 hidroklorik asit çözeltisindeki 304 paslanmaz çeliğin korozyonuna etkisi incelenmiştir. Schiff bazı içeren hidroklorik asit içindeki çeliğin Tafel eğrileri, hem katodik hem de anodik bölgeler için inhibisyon göstermiştir. Ayrıca, çift tabaka kapasitansı ve yük transfer direnci değerleri, Nyquist eğrilerinden elde edilmiştir. Schiff bazlarının inhibisyon etkinliği, inhibitör derişimindeki ve sıcaklıktaki artış ile artmıştır. Ayrıca, çalışılan inhibitörlerin deneysel verileri Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Korozyon inhibisyonu üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiş ve metal yüzeyine inhibitörlerin kimyasal olarak adsorplandıkları sonucuna varılmıştır [72].



Şekil 3.31 Schiff bazlarının kimyasal yapısı

Hegazy ve arkadaşları 2011 yılında yayımladıkları bu araştırmada; 20 °C’de 1 M HCl çözeltisindeki boru hatlarında kullanılan karbon çeliğinin korozyonuna yeni sentezlenen yüzey aktif maddelerin (Şekil 3.32) inhibitör etkileri; potansiyodinamik polarizasyon, EIS ve kütle kaybı ölçümleri kullanılarak incelenmiştir. Korozyon davranışına sıcaklığın etkisi, 20–80 °C aralığında çalışılmıştır. Sonuçlar, tüm sentezlenen inhibitörlerin iyi etkinlik gösterdiğini ve inhibisyon etkinliklerinin hem derişimin hem de sıcaklığın artmasıyla önemli ölçüde arttığını göstermiştir. İnhibisyon etkinliğini benzen halkasına süstitüe olmuş fonksiyonel grupların cinsi etkilemiştir. Polarizasyon eğrileri, çalışılan inhibitörlerinin karma-tip inhibitör olduklarını göstermiştir. EIS verilerinin analizlerine dayalı bir eşdeğer devre önerilmiştir. İnhibitörlerin adsorpsiyonunun, Langmuir izotermine uyduğu ve inhibitörlerin metal yüzeyine kimyasal olarak adsorplandıkları bulunmuştur [73]. Araştırmacılar, I nolu inhibitörün FTIR spektrumunda 1685 cm⁻¹’de görülen C=N pikinin yeni sentezlenen katyonik yüzey aktif maddenin beklenen fonksiyonel grubunu doğruladığını ifade etmişlerdir.



X = OCH₃

4-(N,N,N-dimetildodesilamonyumbromür)benziliden-4-metoksi-benzen-2-il-amin (I)

X = NH₂

4-(N,N,N-dimetildodesilamonyumbromür)benziliden-4-aminobenzen-2-il-amin (II)

X = OH

4-(N,N,N-dimetildodesilamonyumbromür)benziliden-4-hidroksi-benzen-2-il-amin (III)

X = Cl

4-(N,N,N-dimetildodesilamonyumbromür)benziliden-4-klorobenzen-2-il-amin (IV)

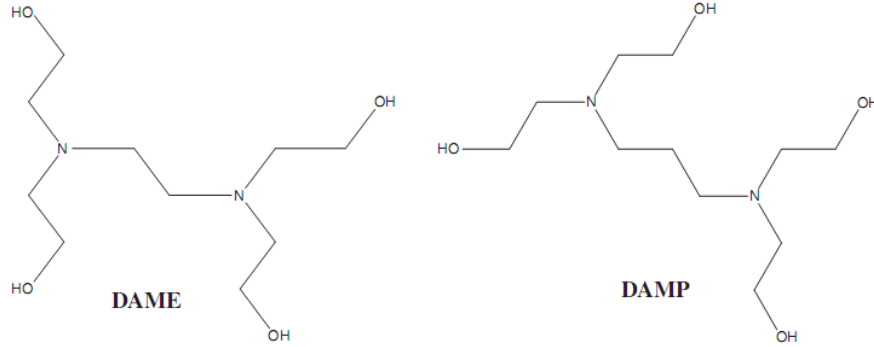
X = NO₂

4-(N,N,N-dimetildodesilamonyumbromür)benziliden-4-nitrobenzen-2-il-amin (V)

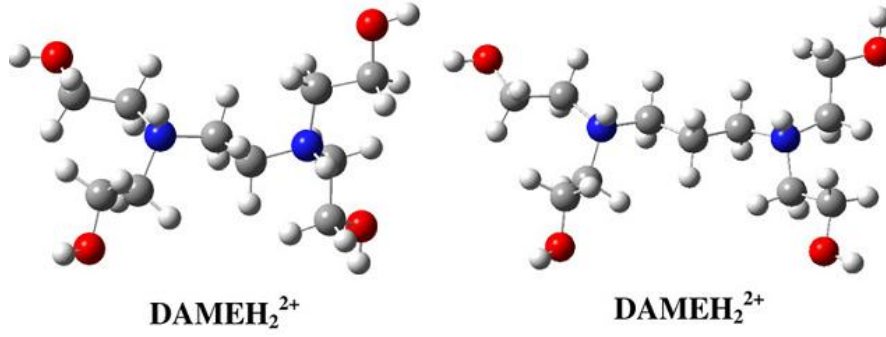
Şekil 3.32 Hazırlanan katyonik yüzey aktif maddelerin kimyasal yapısı

Herrag ve arkadaşları, 2010 yılında yayımladıkları bir çalışmada iki yeni diamin türevi sentezleyerek HCl’li ortamda yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonunu incelemişlerdir. Sentezledikleri aminler: 2-[[2-[bis-(2-hidroksietil)amino]etil](2-2-hidroksietil)amino]etanol (DAME) ve 2-[[2-[bis-(2-2-hidroksietil)amino]etil](2-2-hidroksietil)amino]propanol (DAMP)’tır (Şekil 3.33). Araştırmacılar, bu aminleri, korozyon inhibitörü olarak seçmelerinin sebeplerini: Söz konusu moleküllerin kolay

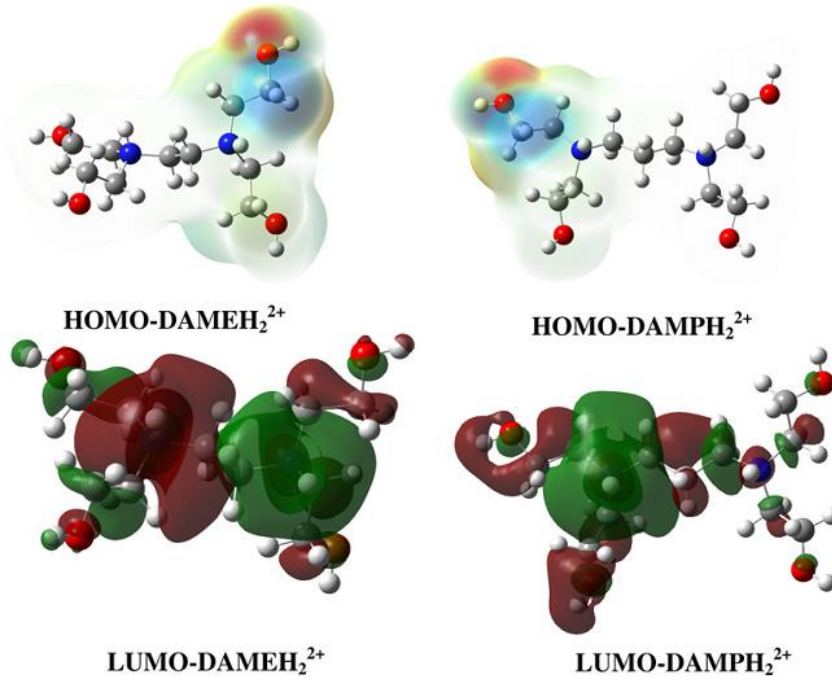
sentezlandıkları, aktif merkez olarak oksijen ve azot içerdikleri, asidik ortamda iyi çözüldükleri, pahalı olmadıkları için seçtiklerini belirtmişlerdir. DAME ayrıntılı bir şekilde gravimetrik ve polarizasyon metotlarıyla incelenmiştir.



Şekil 3.33 DAME ve DAMP'ın moleküler yapıları



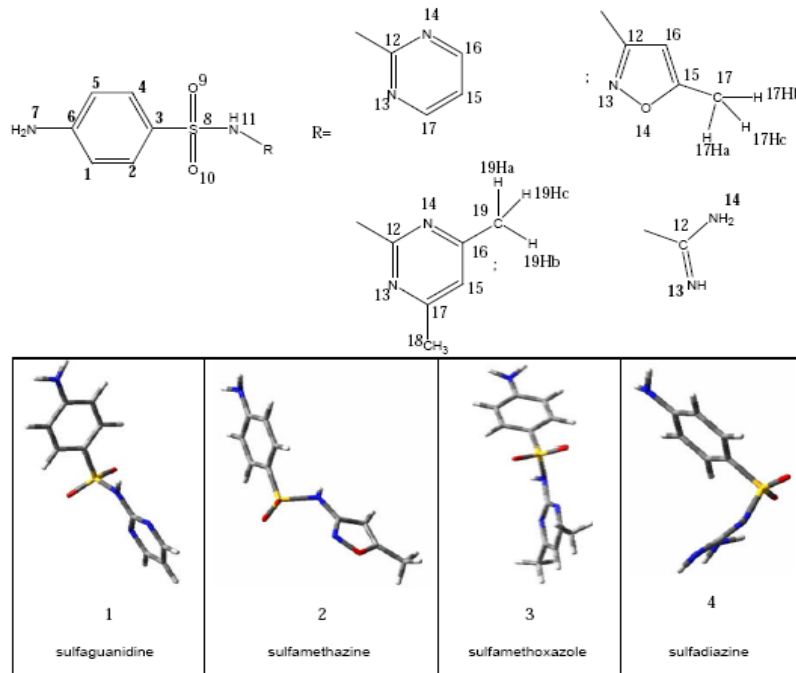
Şekil 3.34 Çözelti içinde enerjetik olarak daha kararlı diprotonlanmış diammin konformasyonları (DAMEH₂²⁺ ve DAMPH₂²⁺)



Şekil 3.35 DAMEH₂²⁺ ve DAMPH₂²⁺ sınır moleküler orbital yoğunluğu dağılımı (HOMO ve LUMO)

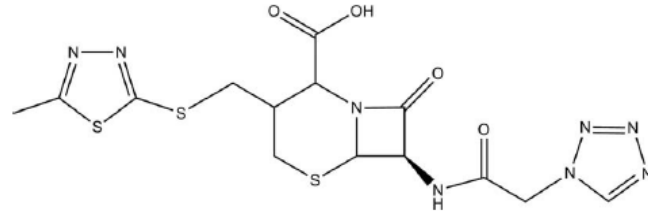
Burada derişimin ve sıcaklığın inhibisyon etkinliği üzerine etkileri araştırılmıştır. Aktivasyon ve adsorpsiyon süreçlerinin termodinamik parametreler hesaplanmış ve tartışılmıştır. DAME ve DAMP için karşılaştırmalı incelemeler, kütle kaybı ölçümleri ile yapılmıştır. İnhibisyon etkinliği ve moleküler yapı arasındaki ilişkiyi göstermek için DAME ve DAMP için DFT (Density Functional Theory) metodu ve QSAR (Quantitative Structure–Activity Relationship) kullanarak kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır (Şekil 3.34 ve Şekil 3.35) [74].

Arslan ve arkadaşları, yapısal formülleri Şekil 3.36’da verilmiş olan dört sülfonamidin (sülfaganidin, sülfametazin, sülfametoksazol ve sülfadiazin) asidik ortamdaki yumuşak çeliğin korozyon davranışına etkilerini incelemek, moleküler yapı ve inhibisyon etkinliği arasındaki ilişkiyi saptamak için yoğunluk fonksiyonel teorisini (DFT) kullanarak kuantum kimyasal hesaplamalar yapmış ve bazı deneysel yöntemler uygulamışlardır. Kuantum kimyasal hesaplamalarla ve deneysel olarak saptanan % IE arasında korelasyon analizi yapılmış, inhibisyon etkilerinin E_{HOMO} , E_{LUMO} , sertlik, polarizabilite, dipol moment ve yüklerle yakından ilişkili olduğu bulunmuştur. % İE’deki artışın E_{HOMO} ’daki artışa ve $E_{HOMO}-E_{LUMO}$ ’daki azalmaya bağlı olduğu ifade edilmiştir. E_{HOMO} ’nun değerlerinin negatif işareti ve diğer kinetik ve termodinamik parametreler, adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon mekanizmasıyla olduğunu kanıtladığı belirtilmektedir [75].

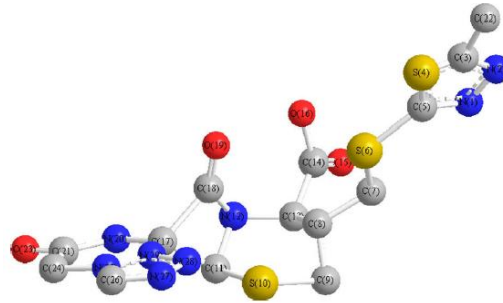


Şekil 3.36 İncelenen sülfonamidlerin (sülfa ilaçları) moleküler yapıları

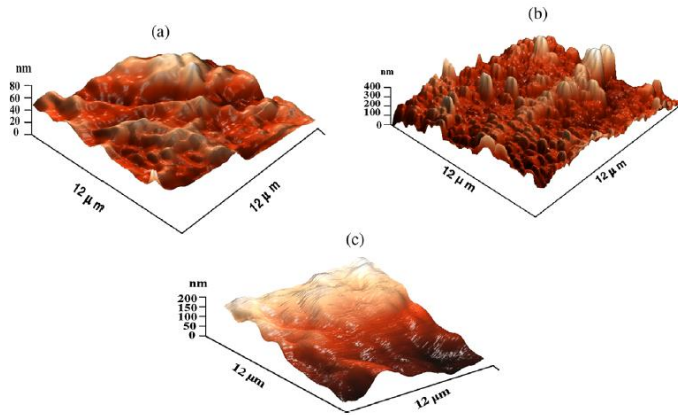
Kumar ve Quraishi 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada, sefazolin'in (Şekil 3.37 ve Şekil 3.38) 1,0 M HCl'de yumuşak çeliğin üzerine 308–338 K'de adsorpsiyon ve inhibisyon etkisini incelemişlerdir. Araştırmada; kütle kaybı, EIS, potansiyodinamik polarizasyon ve atomik kuvvet mikroskopi teknikleri kullanılmıştır. İnhibisyon etkinliği, inhibitör derişimi arttıkça artmıştır. Sefazolin'in yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Termodinamik; ΔH°_{ads} , ΔS°_{ads} ve ΔG°_{ads} ve kinetik parametreler; ΔE_a° ve pre-eksponensiyel faktör A, her ikisi de hesaplanmış ve tartışılmıştır. Polarizasyon eğrileri sefazolin'in karma tip inhibitör olduğunu temel olarak katodik tepkimeyi kontrol ettiğini göstermiştir. Atomik kuvvet mikroskopi tekniği ile çekilen mikrograflar Şekil 3.39'da verilmiştir [76].



Şekil 3.37 Sefazolinin moleküler yapısı

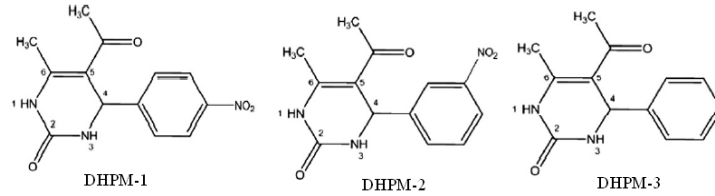


Şekil 3.38 Sefazolin molekülünün üç- boyutlu gösterimi

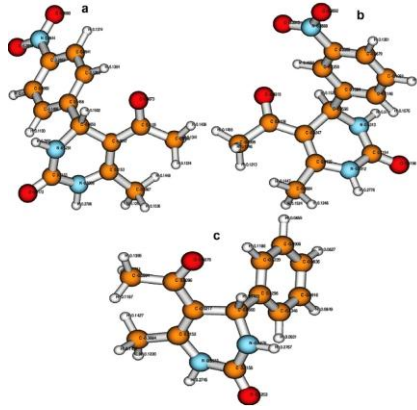


Şekil 3.39 Yumuşak çelik yüzeyinin atomik kuvvet mikrografları (a) parlatılmış yumuşak çelik, (b) 1 M HCl'deki yumuşak çelik ve (c) inhibitör içeren ortamda bekletilen yumuşak çelik (1 M HCl + $8,76 \times 10^{-4}$ M inhibitör)

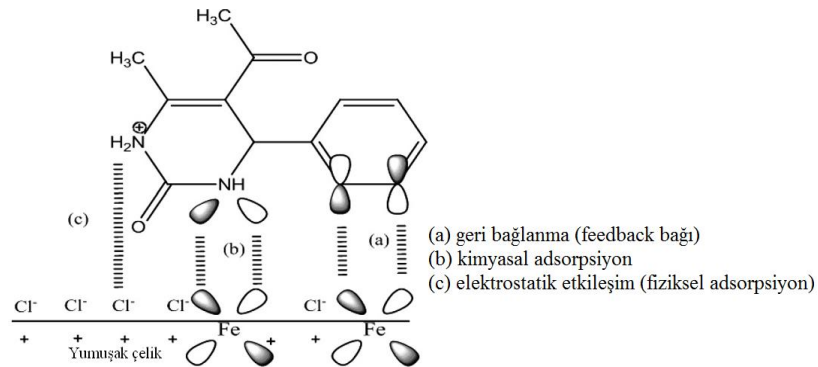
Kumar ve arkadaşları 2010'da yaptıkları çalışmalarında, HCl içindeki yumuşak çeliğin korozyonuna 3,4-dihidropirimidin-2(1H)-on'ların (DHPM'ler) (Şekil 3.40) inhibisyon etkileri; kütle kaybı ölçümleri; EIS, potansiyodinamik polarizasyon ve kuantum kimyasal inceleme yöntemleri ile incelenmiştir. İncelenen DHPM-3'ler arasında en iyi inhibisyon etkinliği % 99, 10 mg L⁻¹ 308 K'de elde edilmiştir. Polarizasyon ölçümleri, incelenen bileşiklerin tümünün karma-tip inhibitör olduklarını göstermiştir. Bileşiklerin adsorpsiyon incelemeleri, Langmuir adsorpsiyon izoterminde uyduğunu göstermiştir. Kuantum kimyasal inceleme ile elde edilen elektronik özellikler, deneysel inhibisyon etkinlikleri ile örtüşmüştür (Şekil 3.41). 1,0 M HCl çözeltisindeki yumuşak çelik yüzeyinde DHPM moleküllerinin adsorpsiyon davranışlarının şematik gösterilişi Şekil 3.42'de verilmiştir [77].



Şekil 3.40 3,4-Dihidropirimidin-2(1H)-onların (DHPM'ler) kimyasal yapıları



Şekil 3.41 (a) DHPM-1, (b) DHPM-2 ve (c) DHPM-3'ün optimize moleküler yapıları



Şekil 3.42 1,0 M HCl çözeltisindeki yumuşak çelik yüzeyinde DHPM'lerin adsorpsiyon davranışlarının şematik gösterilişi

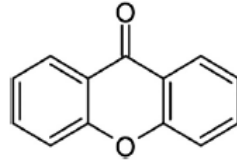
Li ve arkadaşları 1999 yılında yayımladıkları, NaCl çözeltilerinde bulunan bakıra Schiff bazlarının korozyon inhibitörü olarak davranışının incelendiği çalışmalarında bazı kuantum kimyasal hesaplamalar yapmışlardır. Araştırmacılar, 1,0 M NaCl çözeltisindeki bakırın korozyonuna farklı koşullar altında Schiff bazları; N,N'-o-fenilen-bis(3-metoksi-salisilidenimin) (V-oph-V), N-2-hidroksifenil-(3-metoksi-salisilidenimin) (V-bso), N-4-fenilkarbazit-(3-metoksi-salisilidenimin) (V-psd), N,N'-o-fenilen-bis(salisilidenimin) (S-oph-S), N,N'-p-fenilen-bis(salisilidenimin) (S-pph-S), N-4-fenilkarbazit-(salisilidenimin) (S-psd)'nun (Çizelge 3.2) inhibisyon etkilerini potansiyodinamik polarizasyon metodu ve AC empedans tekniği ile belirlemişlerdir. Kuantum kimyasının korozyon inhibitörlerini seçebilme yeteneğini belirleyebilmek için, altı çeşit Schiff bazına kuantum kimyasal hesaplamalar uygulanmıştır. Karşılık gelen yapılar optimize edilmiş ve moleküler orbitallerin enerjileri ve katsayıları yarı ampirik MINDO/3 metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen teorik sonuçlar, deneysel verilerle karşılaştırılmış ve inhibisyon etkinlikleri ile HOMO ve LUMO enerjileri gibi kuantum parametreler arasındaki ilişkiler tartışılmıştır [78].

Çizelge 3.2. Kullanılan Schiff bazlarının kimyasal yapıları ve IUPAC adları

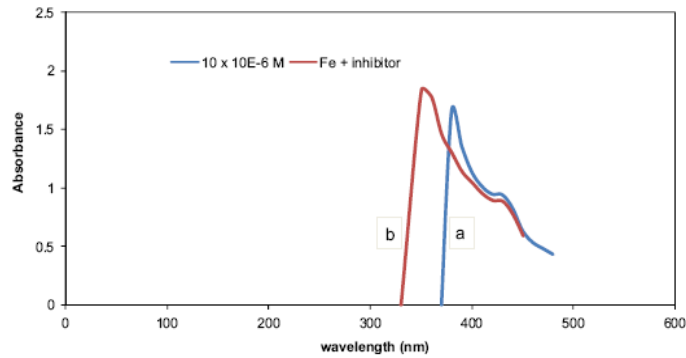
Schiff bazlarının yapıları	IUPAC adları
	N,N'-o-fenilen-bis(3-metoksi-salisilidenimin) (V-oph-V)
	N-2-hidroksifenil-(3-metoksi-salisilidenimin) (V-bso)
	N-4-fenilkarbazit-(3-metoksi-salisilidenimin) (V-psd)
	N,N'-o-fenilen-bis(salisilidenimin) (S-oph-S)
	N,N'-p-fenilen-bis(salisilidenimin) (S-pph-S)
	N-4-fenilkarbazit-(salisilidenimin) (S-psd)

Obot ve Obi-Egbedi, 2011 yılında, sülfürik asitli ortamda yumuşak çeliğin korozyonuna ksantonun anti-korozif özellikleri: Deneysel ve teorik incelemeler, adlı bir çalışma yayımlamışlardır. Çevre dostu bir inhibitör olarak nitelendirdikleri ksantonun

(Şekil 3.43), 0,5 M sülfürik asit çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyonuna etkisini 303–333 K’de gravimetrik yöntemle ve UV-vis spektrofotometrik yöntemle çalışmışlardır. Elde edilen sonuçlar, XAN bileşiğinin sülfürik asit çözeltisindeki yumuşak çelik için bir korozyon inhibitörü olarak mükemmel etki gösterdiğini ortaya koymuştur. Araştırmacılar, korozyona ve inhibisyon sürecine, sıcaklığın etkisini de tartışmışlardır. İnhibisyon etkinliğinin XAN bileşiğinin derişiminin artmasıyla arttığını fakat sıcaklığın artmasıyla da azaldığını bildirmişlerdir. Kimyasal adsorpsiyona rağmen fiziksel adsorpsiyon mekanizmasının da bir parça rol oynayabileceğini ifade etmişlerdir. XAN’nin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonu Dubinine Radushkevich adsorpsiyon izoterm modeline uymuştur. Kinetik ve termodinamik parametreler istatiks model kullanılarak hesaplanmış ve tartışılmıştır. Araştırmacılar, 0,5 M H₂SO₄ içinde XAN varlığında ve yokluğunda yumuşak çeliğin korozyonu için kinetiğin birinci dereceden olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Ayrıca, 10x10⁻⁶ M XAN içeren 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde XAN-Fe kompleksi oluşumu ihtimalini doğrulamak için, yumuşak çelik, 10x10⁻⁶ M XAN içeren 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde bekletilmeden (daldırılmadan) önce ve üç gün bekletildikten sonraki UV-visible spektrumları (Şekil 3.44) 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde Fe²⁺ katyonu ve XAN arasında bir kompleks oluşumu ihtimalini kanıtladığı ileri sürülmüştür. Yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak yapılan kuantum kimyasal hesaplamalardan elde edilen veriler, ksantonun inhibitif etkisini doğrulamıştır. Deneysel ve teorik hesaplamalar uyum içinde olmuştur [79].

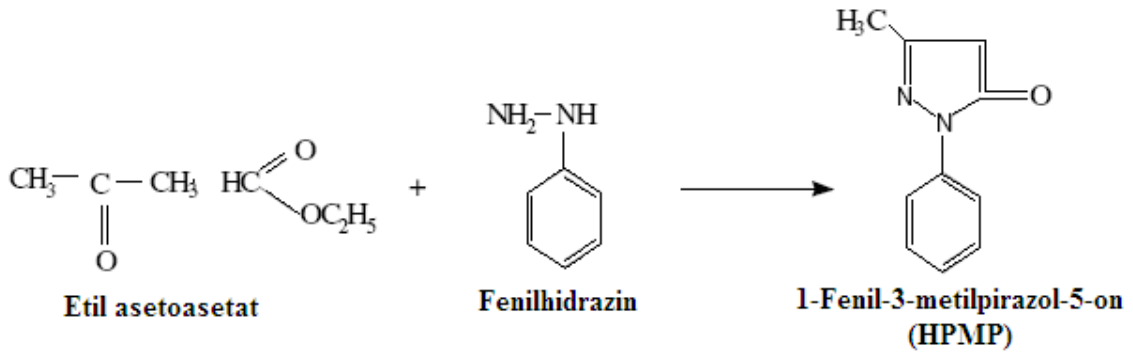


Şekil 3.43 Ksantonun (XAN) yapısal formülü



Şekil 3.44 Yumuşak çeliğin 10x10⁻⁶ M XAN içeren 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde bekletilmeden önce (a) ve üç gün bekletildikten sonraki (b) UV-visible spektrumu

Abiola ve Otaigbe 2008 yılında yayımladıkları bir araştırmada, aşağıda sentezi gösterilen, 1-Fenil-3-metilpirazol-5-on'un (HPMP) (Şekil 3.45) (0,0002, 0,0005, 0,001, 0,002, 0,004 ve 0,005 M HPMP) 0,5 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğin yüzeyine adsorpsiyonunu, 30°C'ta, gravimetrik teknikle incelemişlerdir. Bockris-Swinkels adsorpsiyon izotermi modeli kullanarak her kapatılan yüzey için adsorpsiyon serbest enerjisini, ΔG_{ads}° hesaplamışlardır. Araştırmacılar, ΔG_{ads}° 'nin kapatılan yüzey ile değişimini, elektrodun heterojen doğasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. HPMP moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonu için bir model önerilmiş ve tartışılmıştır. HPMP moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunun, korozyon sürecinin kinetiğini etkilemeden gerçekleştiği belirtilmiştir [80].

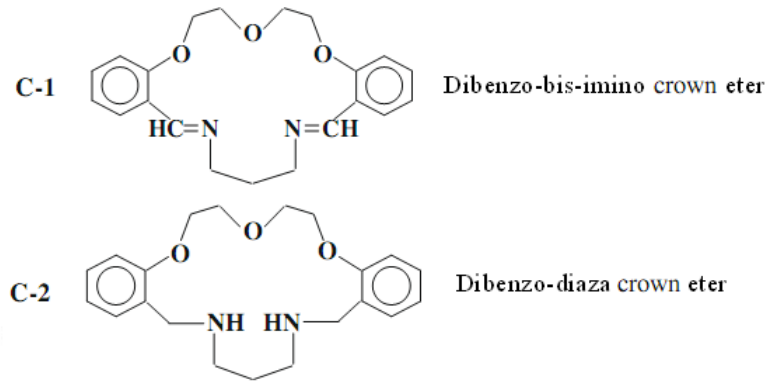


Şekil 3.45 1-Fenil-3-metilpirazol-5-on'un (HPMP) sentezi

Behpour ve arkadaşları 2008 yılında yayımladıkları çalışmada, yeni sentezledikleri üç Schiff bazının % 15 hidroklorik asit içerisindeki yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonuna etkilerini incelemişlerdir. Çalışma; gravimetrik, polarizasyon ve EIS yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. İnhibitörün adsorpsiyon sürecinin doğası da incelenmiş ve tartışılmıştır. 200 mg/L A ve B ile ortalama inhibisyon etkinliği % 99 olmuş ve karma tip inhibitör olarak davranmışlardır. Tüm ölçümler, inhibitör derişimi arttıkça inhibisyon etkinliğinin de arttığını göstermiştir. Bunun da inhibitörlerin temel olarak yumuşak çelik yüzeyine adsorplanarak etki gösterdiklerini ortaya koyduğu belirtilmiştir. Söz konusu inhibitörlerin adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılarak termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Korozyon sürecinin aktivasyon parametreleri: E_a (kör için 43,99, inhibitörler için 22,15 – 29,17 kJ/mol), ΔH^* (kör için 34,1, inhibitörler için 18,82 – 23,82 kJ/mol), ΔS^* (kör için – 176,82, inhibitörler için – 244,72 ile -260,77 J/mol.K), farklı sıcaklıklardaki korozyon akımı değerlerinden hesaplanmıştır. Korozyon

inhibisyon etkinliği ile hesaplanmış parametreler arasında önemli korelasyonlar saptanmıştır. Teorik olarak elde edilen sonuçların deneysel verilerle uyum sağladığı rapor edilmiştir [81].

Hasanov ve arkadaşları 2010 yılında yayımladıkları bu çalışmada, 1 M H₂SO₄ çözeltisindeki çeliğin korozyonuna sırasıyla, dibenzo-bis-imino crown (taç) eter (C-1) ve dibenzo-diaza crown eter (C-2) olarak adlandırılan, makrosiklik Schiff bazı ve onun indirgenmiş formu (makrosiklik amin) olmak üzere iki crown tipi polieterin inhibitör etkileri Tafel ekstrapolasyon ve lineer polarizasyon yöntemleri ile araştırılmıştır (Şekil 3.46). Korozyon ve adsorpsiyon izotermi parametreleri, akım-potansiyel eğrilerinden belirlenmiştir. Bulgular, C-1 ve C-2'nin H₂SO₄ çözeltisindeki çeliğin korozyonunu önlediğini göstermiştir. Teorik hesaplamalar için yarı deneysel AM1 yöntemi kullanılmıştır. Çalışılan bileşikler için, bu hesaplamalardan elde edilen sonuçların deneysel bulgular ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir [82].



Şekil 3.46 C-1 ve C-2'nin moleküler yapıları

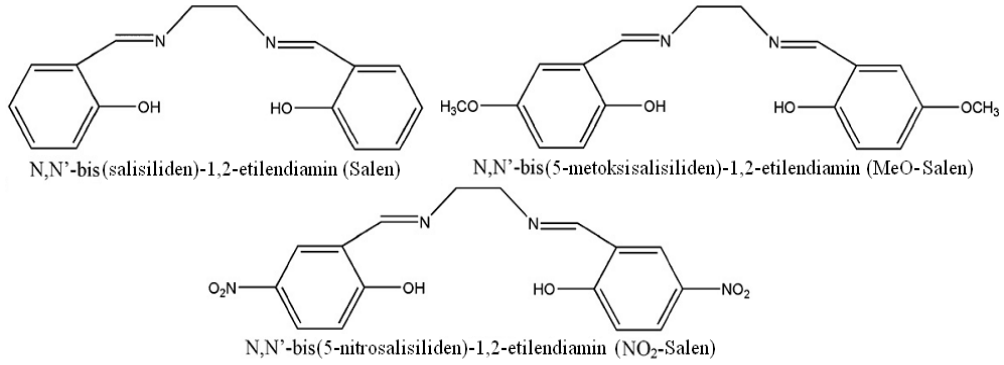
Kosari ve arkadaşları 2011 yılında yayımladıkları bu araştırmada, 0,1 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyon davranışı üzerine bazı sentezlenmiş tiyofenol türevlerinin inhibitör etkileri; elektrokimyasal teknikler, kuantum kimyasal ve optik mikroskop yöntemleriyle incelenmiştir. İnhibitör derişimindeki ve bekleme süresindeki artış, inhibisyon etkinliği üzerine olumlu bir etki gösterirken, sıcaklık negatif bir etki göstermiştir. Yüzeyde doğrudan adsorplanan inhibitör moleküllerinin; benzen, kükürt ve azot atomlarının π -elektronları ile demir atomlarının boş d-orbitalleri arasında donör (elektron verici) – akseptör (elektron alıcı) etkileşimlerinin temeline dayandığı iddia edilmiştir. Termodinamik parametrelere göre, çalışılan inhibitörlerin yumuşak çelik yüzeyine fiziksel olarak adsorlandıkları öne sürülmüştür. Optik mikroskop

incelemelerinin, inhibitörlerin varlığında korozyon oluşumunda bir azalma gösterdiği bildirilmiştir [83].

John ve arkadaşları 2010 yılında çalıştıkları bir araştırmada; atmosfere açık koşullarda 1M hidroklorik asit çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyonuna farklı derişimlerde DMSTT'nin {4-[(E)-[(2,4-dihidroksi fenil) metiliden] amino]-6-metil-3-sülfaniliden-2,3,4,5-tetrahidro-1,2,4-triazin-5-on} varlığında ve yokluğunda inhibisyon etkisi; kütle kaybı yöntemi, potansiyodinamik polarizasyon (Tafel), lineer polarizasyon, EIS ve kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. İnhibisyon etkinliğinin, derişimin artmasıyla belirgin bir şekilde arttığı, ancak sıcaklık artışıyla biraz azaldığı rapor edilmiştir. DMSTT'nin varlığının, çift tabaka kapasitansını azalttığı ve yük-transfer direncini arttırdığı belirtilmiştir. Yumuşak çeliğin korozyonu için E_a , K_{ads} ve ΔG_{ads} değerleri hesaplanmış ve tartışılmıştır. Yumuşak çelik yüzeyine inhibitör moleküllerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorplandığı belirtilmiştir [84].

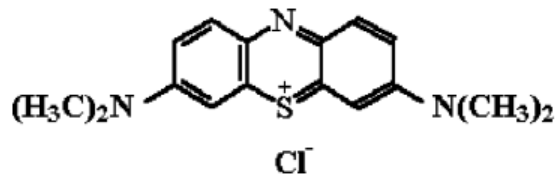
Bayol ve arkadaşları 2008 yılında yayımladıkları bir çalışmada; 1,0 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyonuna N,N'-bis(salisiliden)-1,2-etilendiamin (Salen), N,N'-bis(5-metoksissalisiliden)-1,2-etilendiamin (MeO-Salen) ve N,N'-bis(5-nitrosalisiliden)-1,2-etilendiamin (NO₂-Salen) Schiff bazlarının (Şekil 3.47) inhibisyon etkisi; EIS, LPR ve Tafel polarizasyon ölçümleri ile incelenmiştir. MeO-Salen için maksimum inhibisyon elde edildiği bildirilmiştir. Sonuçlar, Schiff bazlarının derişiminin arttığında, inhibisyon etkinliğinin de arttığını göstermiştir. Polarizasyon eğrileri, Schiff bazlarının anodik inhibitörler gibi davrandığını ortaya koymuştur. Schiff bazlarının yüzey adsorpsiyonunun, çift tabaka kapasitansında azalmaya ve polarizasyon direncinde artışa yol açtığı belirtilmiştir. İnhibitör etkisinin, benzen halkasına bağlı fonksiyonel gruplarının türüne kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu ifade edilmiştir. Adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden oluştuğu ve Langmuir adsorpsiyon izotermi modeline uyduğu bildirilmiştir. SEM tekniğinin, Schiff bazı moleküllerinin hem yokluğunda hem de varlığında yumuşak çeliğin yüzey morfolojilerini belirlemek için uygulandığı ifade edilmiştir. Yüzeyin; inhibitörsüz ortamda çok bozuk olduğu, Salen ve MeO-Salen içeren ortamlarda daha az bozulduğu, bunun Salen ve MeO-Salen moleküllerinin elektrot yüzeyine adsorpsiyonundan kaynaklandığı belirtilmiştir. NO₂-Salen içeren ortamda ilk bakışta yüzeyin çok bozulduğu, inhibitörsüz ortama göre

yüzeyin daha düzgün olduğu, ancak bu Schiff bazının korozyon inhibitöründen çok korozyon stimülatörü olarak davrandığı öne sürülmüştür [85].



Şekil 3.47 Schiff bazı bileşiklerinin kimyasal yapısı

Oguzie ve arkadaşları, 2005 yılında yaptıkları bir çalışmada; 2 M sülfürik asit çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyon davranışına metilen mavisinin (MB), (Şekil 3.48) inhibitör etkisini, gravimetrik ve termometrik yöntemleri kullanarak araştırmışlardır. MB'nin inhibisyon etkinliği, derişimle artmış ve KCl, KBr ve KI gibi halojenürlerin ilavesiyle de sinerji (karşılıklı etkileşim) yaratarak artmıştır. Araştırmacılar, inhibisyon etkinliğinin sıcaklığa bağlılığını şu şekilde ifade etmişlerdir: Düşük derişimlerde (0,01–0,5 mM) inhibitör molekülleri metal yüzeyine fiziksel olarak adsorplanmakta ve yüksek derişimlerde (1,0–5,0 mM) ise kimyasal olarak adsorplanmaktadır. Bu sonuçlar, korozyonun kinetik ve aktivasyon parametrelerine ilaveten adsorpsiyon sürecinin çalışılan sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilerle de desteklenmiştir. MB'nin, incelenen derişim aralığında Langmuir ve Frumkin adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur [86].



Şekil 3.48 Metilen mavisinin moleküler yapısı

Oguzie ve arkadaşları 2004 yılında yayımladıkları makalelerinde, 303-333 K'de HCl çözeltisinde alüminyumun elektrokimyasal korozyonuna MB'nin etkisini gravimetrik yöntemler kullanarak çalışmışlardır. Sonuçlar, asidik ortamda MB'nin inhibitör olarak rol oynadığını göstermiştir. İnhibisyon etkinliğinin; asit derişimine karşı hassasiyet gösterdiği ve MB'nin derişiminin artmasıyla arttığı ancak sıcaklığın artmasıyla da

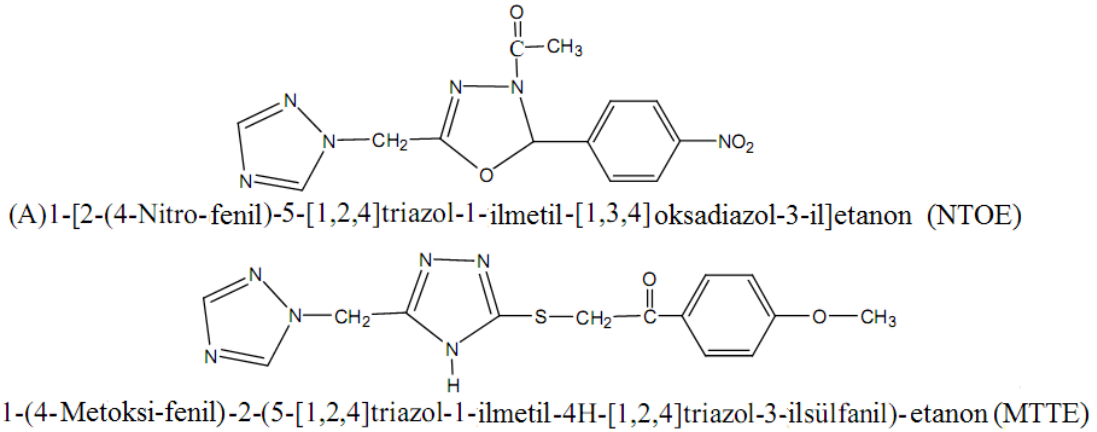
azaldığı rapor edilmiştir. KCl, KBr ve KI sinerjistik etkiyle inhibisyon etkinliğini arttırmıştır. Deneysel verilerin; adsorpsiyonun Flory-Huggins ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu gösterdiği bildirilmiştir. Korozyon süreci için hesaplanan E_a değerleri; MB yokken $19,39 \text{ kJ mol}^{-1}$, varken $30,53 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmış ve inhibitör moleküllerinin alüminyum yüzeyine fiziksel olarak adsorplandıkları ileri sürülmüştür [87].

Ashassi-Sorkhabi ve arkadaşları, metilen viyolenin (3H-fenotiyazin-3-on-7-dimetilamin) korozyon inhibisyon etkisini, farklı elektrokimyasal ve kütle kaybı yöntemleri kullanarak incelemiştir. Bu bileşiğin 1 M HCl içinde çok düşük derişimde (1 ppm) bile, yumuşak çelik için güçlü bir inhibitör olarak davrandığı bulunmuştur. Sonuçlar, bu bileşiğin karma tip inhibitör olarak rol oynadığını göstermiştir. İnhibitör derişiminin artmasıyla, yumuşak çeliğin yük transfer direnci artmış ve çift tabaka kapasitansı azalmıştır. Ayrıca bu inhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bildirilmiştir [88].

Özcan ve arkadaşları 2008 yılında yayımladıkları bir çalışmalarında, $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1M H_3PO_4 'lü ortamda; barbütirik asit (BA), 5,5-dietilbarbitürik asidin sodyum tuzu (DEBA) ve tiyobarbitürik asidin (TBA), yumuşak çeliğin korozyonuna etkilerini araştırmışlardır. Bunun için, EIS, LPR ve polarizasyon eğrilerinin belirlenmesi yöntemleri kullanılmıştır. EIS sonuçları deneysel sonuçları daha doğru vermek için çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) yerine, sabit faz elementi (CPE) olan bir eşdeğer devre kullanılarak açıklanmıştır. Deneysel sonuçlar; söz konusu bileşiklerin korozyonu bir dereceye kadar inhibe ettiğini göstermiştir. İnhibisyon etkinliği, en yüksek TBA ile en düşük BA ile elde edilmiştir. Daha sonra TBA'nın iyodür iyonları ($7,8 \times 10^{-3} \text{ M}$) varlığında ve yokluğunda da inhibitör etkisi incelenmiş, inhibisyon etkinliği hem iyodür yokluğunda hem de varlığında TBA'nın derişimine bağlı olarak artmıştır. İyodür iyonları TBA'nın inhibitör etkinliğini tüm derişimlerde arttırmıştır (sinerjistik etki). TBA moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonu her iki durumda da Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. ΔG_{ads}^o değerleri iyodürsüz ortamda $-20,1 \text{ kJ/mol}$ ve iyodürlü ortamda $-21,6 \text{ kJ/mol}$ olarak bulunmuştur. Araştırmacılar, bu değerlerin TBA'nın yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun elektostatik etkileşim ile gerçekleştiğini ifade ettiğini iddia etmişlerdir. TBA'nın neden en etkili, BA'nın ise neden daha az etkili inhibitör olduklarını açıklamak için ab initio kuantum kimyasal

hesaplamaları uygulanmıştır. Korozyon inhibisyon etkinliği ile kuantum kimyasal parametreler arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Araştırmacılar, iki yöntem arasında önemli bir korelasyon olduğunu ifade etmişlerdir [89].

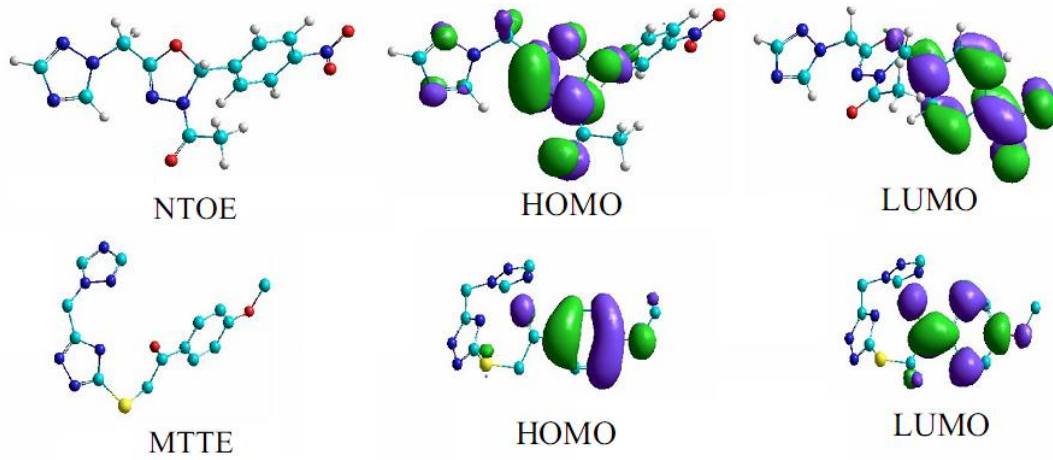
Zhang ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yayımlanan makalede, 1 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğe yeni sentezledikleri triazol türevlerinin inhibitör etkisini kütle kaybı, elektrokimyasal ölçümler, SEM tekniği ve kuantum kimyasal hesaplamalar kullanarak araştırmışlardır.



Şekil 3.49 Çalışılan triazol türevlerinin moleküler yapıları ve adları

Sonuçlar; bu bileşiklerin karma tip inhibitör olarak rol oynadığını, anodik ve katodik korozyon tepkimelerini yavaşlattığını ve yumuşak çeliğin çözünmesini ya da hidrojen oluşumu tepkime mekanizmasını değiştirmedeğini göstermiştir. Çalışılan bileşiklerin metal yüzeyine adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuş ve termodinamik parametreler belirlenerek tartışılmıştır. İnhibisyon etkinliği üzerine moleküler yapının etkisi, ab initio (3-21G* temel setiyle) kuantum kimyasal hesaplamalar kullanılarak incelenmiştir. HOMO, LUMO enerji seviyeleri, ΔE ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$), dipol moment ve moleküler orbital yoğunlukları gibi elektronik özellikleri hesaplanmıştır. NTOE ve MTTE bileşikleri için saptanan değerler sırasıyla: Dipol moment 5,7128 ve 6,8789 D; HOMO -10,2095 ve -9,218717 eV; LUMO 0,5437641 ve 2,02337 eV; ΔE ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) değerleri 10,7532641 ve 11,242087 eV olmuştur. Araştırmacılar, bu değerler ile heterosiklik bileşiklerin bu sınıfının inhibisyon performansından, basit veya doğrudan bir ilişki çıkarılamayacağını belirtmişlerdir. Kuantum kimyasal parametreleri ile korozyon inhibisyon etkinliği arasındaki doğrudan bir ilişki bulma zorluğu, korozyon inhibisyonu sürecinde etkileşimlerin karmaşık

yapısından kaynaklandığını, ileri sürmüşlerdir [90]. Zhang ve arkadaşları, Şekil 3.50'yi inceleyerek, her iki bileşiğin HOMO'ları için benzen halkasının, $-C=N-$ ve sübstitüsyonun, LUMO'ları için, $-C-C-$ ve $-C=N-$ 'nin triazol üzerinde önemli elektron yoğunluğuna sahip olduklarını kolayca gözlemlediklerini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, benzen halkası, $-C=N-$ ve sübstitüe atomların, adsorpsiyon merkezi olarak önerildiklerini belirterek, NTOE ve MTTE'nin çok benzer konformasyonlara sahip olduklarından dolayı, triazol türevlerinin çelik yüzeyine doğrudan, benzen halkası ve $-C=N-$ 'nin π -elektronları ile demirin boş d-orbitalleri arasındaki verici-alıcı etkileşimlerle adsorplandıklarını öne sürmüşlerdir.

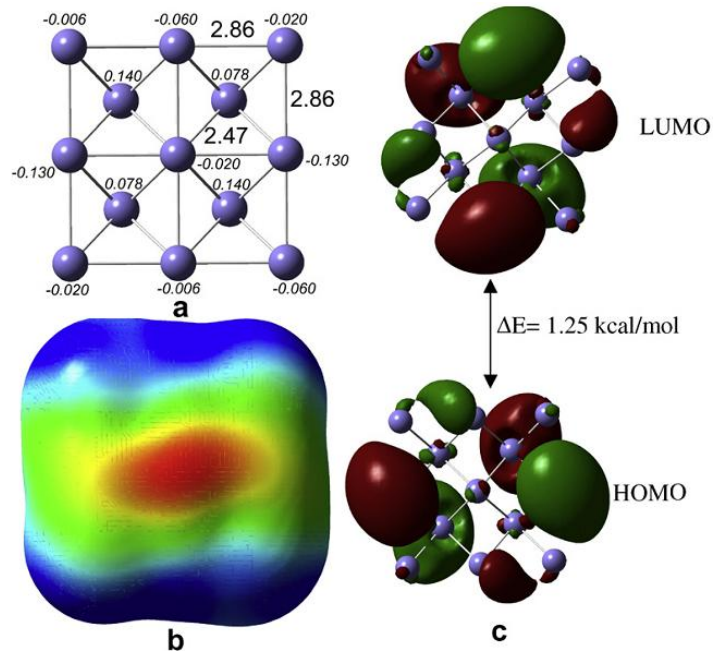


Şekil 3.50 NTOE ve MTTE'nin HOMO-LUMO orbitalleri ve moleküler yapıları

Ju ve arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılmış olan bir araştırmada, asidik ortamda demir için korozyon inhibitörü olarak kullanılan üç tür Schiff bazının moleküler yapıları ve inhibisyon etkinlikleri arasındaki ilişkiyi belirlemek için DFT yöntemine dayalı olan kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. Çalışılan inhibitörlerin yük dağılımları, HOMO ve LUMO moleküler orbital enerjileri gibi yapısal parametreleri, mutlak elektronegativite (χ) değerleri ve inhibitörlerden demire geçen elektronların fraksiyonu (ΔN) ayrıca hesaplanmış ve inhibisyon etkinlikleriyle ilişkileri incelenmiştir. Sonuçlar, E_{HOMO} değerlerinin artması ve $E_{LUMO}-E_{HOMO}$ değerlerinin azalmasıyla Schiff bazlarının inhibisyon etkinliklerinin de arttığını göstermiştir. Metale elektronların verilmesi ile demir metalinin yüzeyine tutunmanın, muhtemelen N atomlarının bulunduğu bölgeler olduğu, rapor edilmiştir [91].

Roque ve arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılan araştırmada, tris(benzimidazol-2-ilmetil)amin'in (TBMA) korozyon inhibisyon özellikleri; DFT, EIS ve polarizasyon

eğrileri ile analiz edilmiştir. Araştırmacılar, DFT bulgularının TBMA'nın korozyon inhibisyon özelliklerine sahip olduğunu açıkça gösterdiğini ifade etmişlerdir. Benzimidazol halkasındaki delokalizasyon bölgesinin $N_1=C_2=N_3$ olduğu, metalik yüzeyde bir adsorpsiyon tabakası oluşturmak üzere, halkanın π -elektron yoğunluğu aracılığıyla HOMO orbitalinden metalin LUMO orbitaline elektron verildiği ileri sürülmüştür. Bu da Fe_{13} klastır (cluster) yüzeyi ile TBMA ve onun protonlanmış yapılarının etkileşimleri aracılığıyla sağlandığı kanıtlanmıştır. Araştırmacılar, protonlanmış fonksiyonel grubun, demir yüzeyine, nötral yapıdan daha güçlü adsorplandığını ifade etmişlerdir. Elektrokimyasal impedans verilerinin, TBMA çözeltisi ve elektrot arasındaki ara yüzeyin yük kapasitansını azalttığını, aynı zamanda ara yüzeyin şarj/deşarj fonksiyonunu arttırdığını, böylece demir yüzeyindeki adsorpsiyon tabakasının oluşumunun kolaylaştığını gösterdiği rapor edilmiştir (Şekil 3.51) [92].



Şekil 3.51 Fe_{13} 'ün elektronik ve yapısal özellikleri
(a) Koyu yazılı olanlar: Bağ uzunluğu (Å), italik yazılı olanlar: yüklü elektronlar;
(b) elektrostatik potansiyel haritası (kırmızı: nükleofilik merkez; mavi: elektrofilik merkez) ve (c) Fe_{13} 'ün HOMO, LUMO orbitalleri

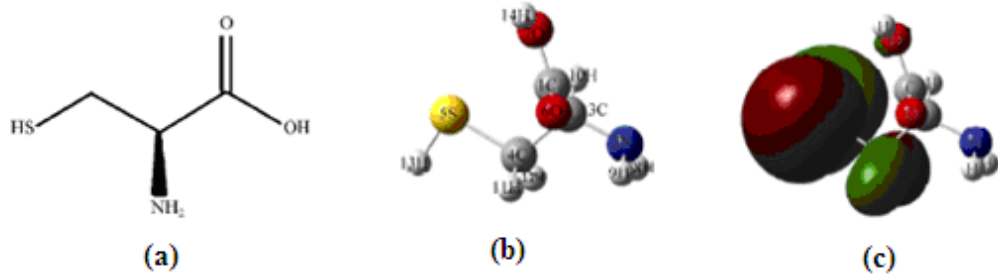
Khaled tarafından 2008 yılında yayımlanmış olan makalede, 1 M HCl içerisinde yumuşak çeliğin korozyon davranışına üç triazol türevinin (triazol, aminotriazol ve benzotriazol) inhibisyon etkileri; kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve EIS ölçümleriyle test edilmiştir. Demir yüzeyinde bu moleküllerin adsorpsiyon davranışı,

moleküler dinamik simülasyon yöntemi ve kuantum kimyasal hesaplamalarla çalışılmıştır. Sonuçlar, bu bileşiklerin 1 M HCl çözeltisi içinde yumuşak çeliğin korozyonunu önemli derecede önlediğini göstermiştir. Moleküler simülasyon çalışmaları, triazol türevlerinin adsorpsiyon yapılarını optimize etmek için uygulanmıştır. Demir/inhibitör/çözücü ara yüzeyleri simüle edilmiş ve yapısal parametrelerine ek olarak çözücü varlığında inhibitör molekülleri üzerindeki yükler hesaplanmıştır. Araştırmacı, üç triazol türevi arasında aminotriazol'un en iyi inhibitör olduğunu ifade etmiştir. Asidik çözeltide yumuşak çelik yüzeyine inhibitörlerin adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur [93].

Özcan ve arkadaşlarının 2008 yılında yapmış oldukları bu çalışmada; bir korozyon inhibitörü olarak sistenin (Cys) (Şekil 3.52a) sülfürik asit çözeltisi ve yumuşak çelik ara yüzeyindeki davranışı incelenmiştir. Oda sıcaklığında elektrokimyasal AC (alternatif akım) ve DC (doğru akım) teknikleriyle çalışılmıştır. EIS sonuçları, CPE'nin çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) ile yer değiştirdiği bir eşdeğer devre kullanılarak değerlendirilmiştir. İmpedans parametrelerindeki değişiklikler (yük transfer direnci ve çift tabaka kapasitansı), sisten moleküllerinin metal/çözelti ara yüzeyinde birikmesiyle gerçekleştiğini göstermiştir.

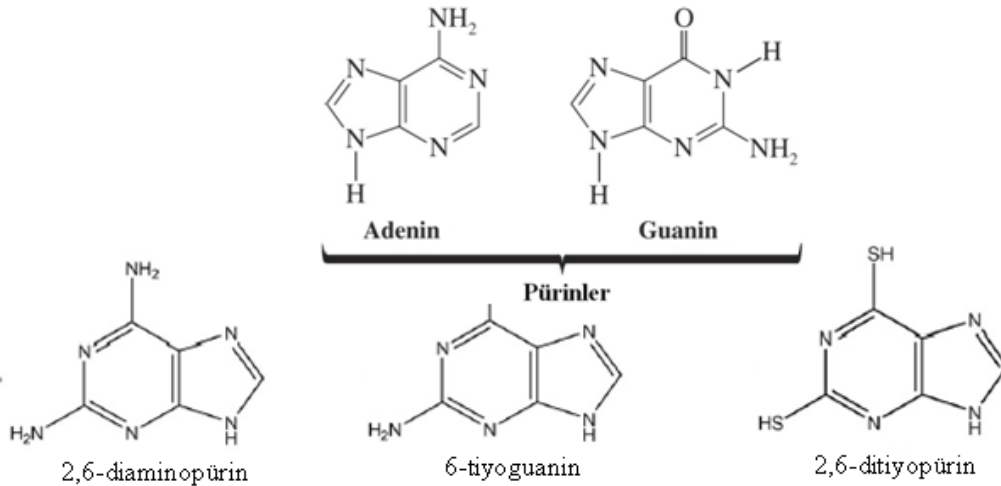
Metal yüzeyinin kaplama kesri (θ), EIS sonuçları kullanılarak belirlenmiş ve yumuşak çelik yüzeyinde sistenin adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyduğu ve ΔG_{ads}° 'nin -35,1 kJ/mol olduğu bulunmuştur. Bir moleküler orbital yaklaşımıyla sisten molekülleri ve yumuşak çelik yüzeyi arasındaki etkileşimin türünü açıklamak için HOMO enerjisi (Şekil 3.52c), LUMO enerjisi ve sınır moleküler orbital katsayıları gibi elektronik özellikleri hesaplanmıştır.

Yumuşak çelik yüzeyiyle sisten molekülleri etkileştikleri zaman, sisten moleküllerinin elektron salıcı veya elektron çekici olarak davranıp davranmadığını belirlemek için sisten molekülleri ve yumuşak çelik yüzeyinin ($E_{LUMO-Fe} - E_{HOMO-Cys}$ ve $E_{LUMO-Cys} - E_{HOMO-Fe}$) etkileşimindeki enerji farkları kullanılmıştır. Teorik hesaplamalar ise Gaussian 03W programı vasıtasıyla tüm atomlar için 6-311++G(d,p) temel setiyle B3LYP seviyesinde DFT kullanılarak elde edilmiştir [94].



Şekil 3.52 (a) Sisteinin (Cys) moleküler yapısı (b) Sisteinin optimize edilmiş moleküler yapısı (top-çubuk modeli) ve (c) Sisteinin HOMO orbitali

Yan ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları bir araştırmada, 1 M HCl çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin korozyon davranışına, pürinler (guanin ve adenin) ve türevlerinin (2,6-diaminopürin, 6-tiyoguanin ve 2,6-ditiyopürin) inhibitör etkilerini (Şekil 3.53); kütle kaybı ölçümleri, elektrokimyasal testler ve kuantum kimyasal hesaplamalar uygulayarak araştırmışlardır. Araştırmacılar, pürinlerin polarizasyon eğrilerinden (hem anodik hem katodik) yararlanarak yumuşak çeliğin asidik çözeltideki korozyonunu önlediğini ifade etmişlerdir. Nyquist diyagramları pürinlerin farklı bileşikleri ve farklı derişimlerinde elde edilmiştir. İncelenen pürinlerin tümü için inhibisyon etkinliğinin inhibitör derişimi ile arttığını ve inhibisyon etkinliği sıralamasının da 2,6-ditiyopürin > 6-tiyoguanin > 2,6-diaminopürin > adenin > guanin şeklinde azaldığını ifade etmişlerdir.

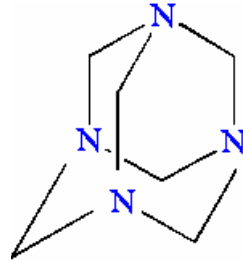


Şekil 3.53 Pürinlerin moleküler yapıları

En yüksek inhibisyon etkinliğinin 2,6-ditiyopürinin 10^{-3} M çözeltisinde % 88,0 olduğu rapor edilmiştir. Pürinlerin optimize edilmiş yapıları, Mulliken yükleri, moleküler orbital yoğunlukları ve ilgili parametreler, kuantum kimyasal hesaplama yöntemi

kullanılarak bulunmuştur. Pürinlerin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun, Langmuir adsorpsiyon izoterminde uyduğu belirtilmiştir. İnhibisyon etkinliğinin ΔE ve sınır orbital elektron yoğunluğu ile iyi derecede orantılı olması, pürinlerin yumuşak çelik yüzeyine fiziksel olarak π istiflenmesi (π - stacking) ile adsorplandıkları ifade edilmiştir [95].

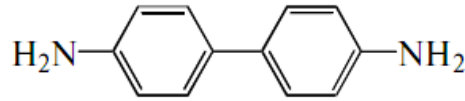
Bayol ve arkadaşları tarafından 2007 yılında yayımlanmış olan makalede, azot atmosferinde 0,3 M HCl (A), 0,1 M H₂SO₄ (B) ve 0,1 M H₂SO₄ + 1,0x10⁻³ M HCl (C) çözeltilerinde çeliğin korozyonuna hekzametilentetraminin (HMTA) (Şekil 3.54) inhibitör etkisi elektrokimyasal çalışmalarla belirlenmiştir. Araştırmacılar, HMTA'nın asidik çözeltilerde çelik için, iyi bir korozyon inhibitörü olduğunu belirlemişlerdir. HMTA'nın derişiminin artmasıyla inhibisyon etkinliği A'da % 59,4'ten % 82,4'e, B'de % 70,9'dan % 86,8'e ve C'de de % 69,8'den % 85,7'ye yükselmiştir. Bu artışın nedenini, inhibitör maddenin çelik yüzeyine adsorpsiyonuyla gerçekleştiğini ve adsorpsiyonun da Langmuir adsorpsiyon izoterminde uyduğunu bildirmişlerdir. Adsorpsiyon izoterminde ΔG°_{ads} ve K_{ads} değerleri A, B ve C için sırasıyla -26,39; -25,19 ve -25,99 kJ mol⁻¹ ve 909, 556 ve 769 olarak hesaplanmıştır. 1,0x10⁻¹ M HMTA'nın varlığında çeliğin korozyon davranışı üzerine sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla 293–323 K aralığında çalışılmıştır. Sıcaklığın 323 K'e artmasıyla HMTA'nın inhibisyon etkinliği de artmıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen korozyon hızlarından E_a^* hesaplanmıştır. Araştırmacılar, EIS ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden elde edilen sonuçlar için, HMTA'nın çeliğin korozyonunu önlemede etkili bir inhibitör olarak rol oynadığını ve inhibitörün HCl içerisinde H₂SO₄'e göre daha etkin bir koruma sağladığını ifade etmişlerdir. Ayrıca, HMTA'nın inhibitör etkisi gösterdiği SEM tekniği ile de belirlenmiştir [96].



Şekil 3.54 HMTA'nın molekül yapısı

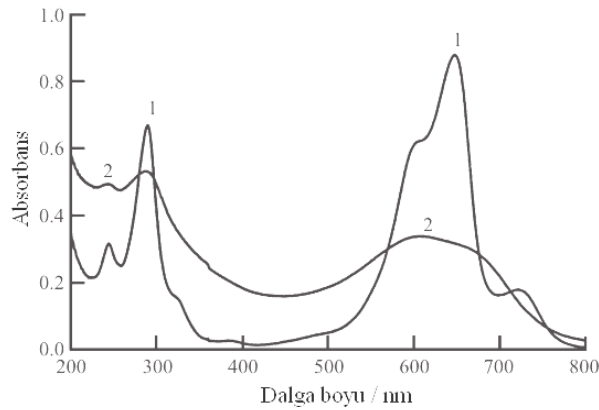
Özkır ve Bayol 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada; yumuşak çeliğin (MS) 1 M HCl ortamındaki korozyonuna yapısında amin grupları bulunduran benzidinin; farklı

derişimlerde ve 20 °C’de farklı bekleme sürelerinde, inhibisyon etkisini incelemek amacıyla EIS, hidrojen gazı çıkışı (V_{H_2-t}) ve açık devre potansiyelinin değişimi (E_{ocp-t}) gibi teknikler uygulanmıştır (şekil 3.55). Ayrıca, kısa süreli testler için potansiyodinamik polarizasyon ve LPR yöntemleri ile çalışılmıştır. Polarizasyon verileri bu bileşiğin 1,0 M HCl ortamında yumuşak elik için karma tip inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. Çalışılan bütün derişimlerde, zamanla inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. İnhibitör etkinliğinin derişimle artmasının benzidin moleküllerinin elektrot yüzeyine adsorpsiyonundan kaynaklandığı ve adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu saptanmıştır. K_{ads} ve ΔG_{ads} değerleri hesaplanmıştır. İnhibitörsüz ve 75 mM benzidin içeren 1,0 M HCl ortamında, 293–323 K aralığında yumuşak çeliğin korozyon davranışına sıcaklığın etkisini belirlemek için yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri oluşturulmuştur. Farklı sıcaklıklarda elde edilen korozyon hızlarından aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. İnhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla metalin sıfır yük potansiyeli (PZC) EIS tekniği ile belirlenmiştir. Yumuşak elik elektrotların yüzey morfolojileri, SEM tekniği ile görüntülenmiştir [97].



şekil 3.55 Benzidinin moleküler yapısı

Chen ve Gao 2004 yılında yaptıkları bir araştırmada; platin levha üzerine Azür B’nin elektrokimyasal polimerizasyonunu; 0 ve 1,4 V (SCE) potansiyel bölgesinde dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak gerçekleştirmişlerdir.



şekil 3.56 Azür B ve poli(Azür B) için UV-visible spektrumu
Eğriler: (1) Azür B ve (2) poli(Azür B)

Elektrolitik çözelti; 5,0 mmol/dm³ Azür B'den ve 0,3 mol/dm³ H₂SO₄'ten oluşmaktadır. Polimerizasyon sıcaklığı 20 °C'de tutulmuş ve poli(Azür B)'nin mavi renkli olduğu bildirilmiştir. Poli(Azür B) filminin 0,5 mol/dm³ Na₂SO₄ (pH≤4,0) çözeltisinde, elektrokimyasal tersinirlik, kararlılık ve hızlı bir yük transfer yeteneğine sahip olduğu rapor edilmiştir. Poli(Azür B)'nin UV-vis spektrumunun Azür B'ninkinden farklı olduğu bildirilmiştir (Şekil 3.56) [98].

Keleş, 2011 yılında yayımladığı bir çalışmada, bir Schiff bazının {2-[(4-fenoksi-fenilimino)metil]-fenol} 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonunun inhibisyonuna, farklı sıcaklıklarda (25–55 °C) etkisini, elektrokimyasal ölçümler kullanarak incelemiştir. Araştırmacı, potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin APS'nin, çalışılan tüm sıcaklıklarda anodik ve katodik tepkimelerin her ikisini de inhibe ettiğini gösterdiğinden APS'nin karma-tip inhibitör olduğu sonucuna ulaşmıştır. APS derişiminin ve sıcaklığın artmasıyla inhibisyon etkinliği artmıştır. Çalışılan tüm sıcaklıklarda yumuşak çelik yüzeyine APS'nin adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Termodinamik adsorpsiyon parametreleri (ΔH_{ads} , ΔS_{ads} ve ΔG_{ads}) her bir çalışma sıcaklıklarında hesaplanmış ve ΔG_{ads} değerleri negatif bulunmuştur. Bu özelliğin, yumuşak çelik yüzeyinde APS moleküllerinin kendiliğinden adsorplandığının kanıtı olarak ileri sürülmüştür. ΔG_{ads} değerleri, sıcaklığın artışıyla artmıştır, bu da adsorpsiyonun sıcaklık artmasıyla arttığının bir göstergesi olarak verilmiştir. ΔS_{ads} değerleri artan sıcaklıkla azalmıştır. Bunun da, APS moleküllerinin adsorpsiyonuyla artan düzenliliğin, sıcaklık etkisiyle oluşan düzensizlik nedeniyle geçersiz kılındığını ifade ettiği belirtilmiştir. APS varken ve yokken 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonunu zamana bağlılığı da incelenmiştir. APS'nin inhibisyon etkisi 24. saatin sonunda % 99,0 120. saatin sonunda % 96,0 olmuştur. APS'nin yüksek inhibisyon etkinliği, uzun süreli bekleme süresi sonunda da hala APS moleküllerinin korozyon etkinliğini koruduğunu kanıtlamıştır. Yumuşak çeliğin yüzey morfolojisi SEM analizi ile incelenmiş, SEM görüntüleri agresif ortama APS eklenmesiyle 1,0 M HCl'de yumuşak çeliğin 120 saat bekleme süresi boyunca korozyonunun azalmış olduğunu ortaya çıkarmıştır. 1,0 M HCl çözeltisindeki yüzeyle karşılaştırıldığında, inhibitörlü ortamda daha pürüzsüz yüzey gözlemlenmiştir [99].

BÖLÜM IV

MATERYAL VE METOT

4.1 Materyal

4.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Tüm kimyasal maddeler tekrar saflaştırılmadan kullanıldı. İnhibitör özellikleri incelenen üç Azür bileşiği:

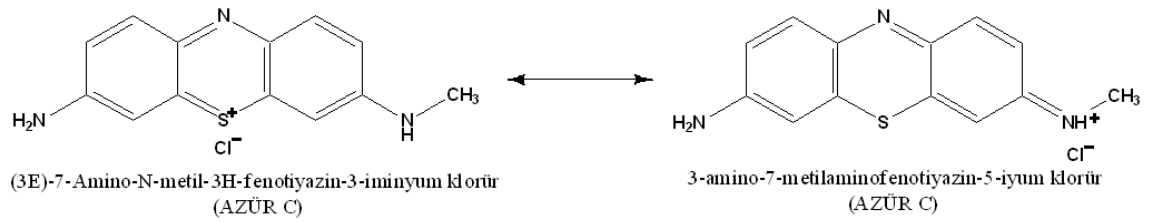
4.1.1.1 Azür A, Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany) firmasından temin edildi [(A6270-10G): 291,8 g/mol E.N: 290 °C], (Şekil 4.1).

Şekil 4.1 Azür A'nın kimyasal yapısı

4.1.1.2 Azür B, Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany) firmasından temin edildi [(A4043-5G): 305,85 g/mol E.N: 205 °C], (Şekil 4.2).

Şekil 4.2 Azür B'nin kimyasal yapısı

4.1.1.3 Azür C, Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany) firmasından temin edildi [(11667-5G): 277,78 g/mol], (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Azür C'nin kimyasal yapısı

4.1.1.4 2-Hidroksi-5-nitro benzaldehit, Merck (Hohenbrunn, Germany) firmasından temin edildi [(8.20904.0025): 167,12 g/mol] Schiff bazı sentezinde kullanıldı (Şekil 4.4).

Şekil 4.4 2-Hidroksi-5-nitro benzaldehitin kimyasal yapısı

4.1.1.5 HCl: Merck (Darmstad, Germany) firmasından temin edildi. Elektrokimyasal testlerde kullanılmak amacıyla analitik saflıktaki HCl [Merck (1.00317.2500): 36,461 g/mol, % 37-38, 1,19 kg/L yaklaşık **12,07 M** {[$(1,19 \text{ kg/L} \times 1000 \text{ g.kg}^{-1}) \times (37/100)$] / 36,461 g.mol⁻¹=12,07 M} kullanıldı.

4.1.1.6 Etanol: Merck (Darmstad, Germany) firmasından temin edildi. Schiff bazı sentezinde çözücü olarak analitik saflıktaki C₂H₅OH [Merck (1.00983.2500): 46,07 g/mol, % 99,8, 0,79 kg/L] kullanıldı.

4.1.1.7 Diklorometan: Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany) firmasından temin edildi. Schiff bazı'nın saflaştırılmasında çözücü olarak analitik saflıktaki CH₂Cl₂ [Sigma-Aldrich (24233): 84,93 g/mol, % 99, 1,325 kg/L] kullanıldı.

4.1.1.8 n-Hekzan: Merck (Darmstad, Germany) firmasından temin edildi. Schiff bazının saflaştırılmasında çözücü olarak analitik saflıktaki C₆H₁₄ [Merck (1070236025): 86,18 g/mol, % 99,8, 0,66 kg/L] kullanıldı.

4.1.1.9 Epoksi: Ticari epoksi, elektrodun çözeltiyle temas etmeyen bölümünü kapatmak için kullanıldı.

4.1.1.10 Poliester, hızlandırıcı ve sertleştirici: Ticari poliester, hızlandırıcı ve sertleştirici, elektrotları gömmek için kullanıldılar.

4.1.1.11 Silikajel: Merck (Darmstad, Germany) firmasından temin edildi. Schiff bazının saflaştırılmasında kolon dolgu maddesi olarak kullanıldı.

4.1.1.12 Asetonitril: Merck (Darmstad, Germany) firmasından temin edildi. Azür C'nin elektrokimyasal polimerizasyonunda çözücü olarak analitik saflıktaki CH₃CN [Merck (M1155002500): 41,05 g/mol, % 99, 0,786 kg/L] kullanıldı.

4.1.2 Elektrotlar

Çalışma Elektrodu: Alanı 0,5024 cm² olan yumuşak çelik (Fe) çalışma elektrodu olarak kullanıldı.

Karşı Elektrot: 1x1 cm boyutlarında saf platin karşı elektrot olarak kullanıldı.

Referans Elektrot: Ag/AgCl (3,0 M KCl) referans elektrot olarak kullanıldı.

4.1.3 Kullanılan cihazlar

4.1.3.1 Elektrokimyasal Analizör (CHI): Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, elektrokimya araştırma laboratuvarında bulunan bilgisayar entegreli CHI 660B model analizör ile Ag/AgCl referans, Pt karşı elektrot ve yumuşak çelik ise çalışma elektrodu olarak üç elektrot tekniğiyle elektrokimyasal ölçümlerde kullanıldı.

4.1.3.2 Taramalı elektron mikroskobu-Enerji dağılım X-ışını spektrometresi (SEM-EDX: LEO): Elektrotların, yüzey fotoğrafları ile yüzey analizlerinin elde edilmesinde, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Leo 440 model taramalı elektron mikroskobu kullanıldı.

4.1.3.3 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM: VEECO): Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Veeco Multimode 8 Nanoscope 3D model AFM cihazı ile elektrotların ayrıntılı yüzey fotoğrafları çekildi.

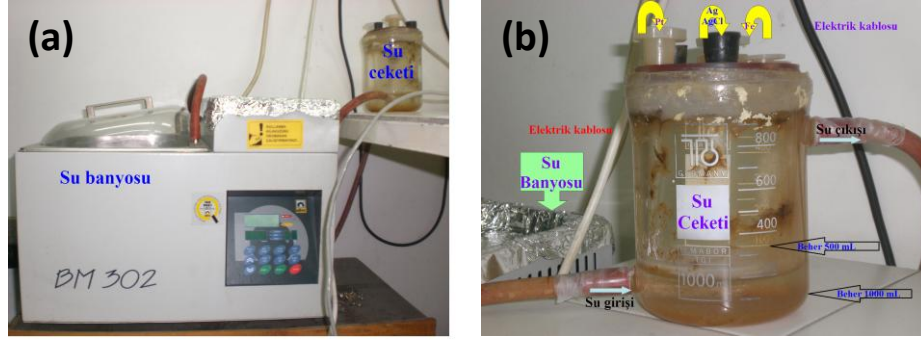
4.1.3.4 Metal mikroskobu (OLYMPUS): Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü araştırma laboratuvarlarında bulunan dijital kamera entegreli Olympus BX51 model araştırma mikroskobu elektrodun enine alınan kesidinin fotoğrafını çekmek amacıyla kullanıldı.

4.1.3.5 Elektrikli mekanik parlaticılı zımpara cihazı: Özel olarak imal ettirildi. Üzerinde çeşitli kalınlıklarda zımpara kâğıdı yerleştirilen dönen bir çark bulunmaktadır. Elektrodun çözeltiyle temas eden yüzeyini parlatmak amacıyla kullanıldı.

4.1.3.6 Analitik terazi (SCALTEC): Çözelti hazırlamada kimyasal maddelerin tartılması için Scaltec SBA 31 marka 0,1 mg'a duyarlı analitik terazi kullanıldı.

4.1.3.7 Termostatlı su banyosu (NÜVE): Sıcaklığın korozyona etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde, çözeltilerin sıcaklıklarını sabit tutmak amacıyla NÜVE BM302 marka su banyosu kullanıldı.

4.1.3.8 Su ceketı: Çözelti sıcaklığını sabit tutmak için özel olarak imal ettirdiğimiz bir cam hücre kullanıldı (Şekil 4.5a). Bir motor yardımıyla su banyosundan alınan su, bu hücre içinden geçirildikten sonra tekrar su banyosuna geri verildi (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 Su banyosu (a) ve su ceketinin (b) genel görünümü

4.1.3.9 Dijital termometre (NEL): Çözeltilerin sıcaklıklarını ölçmek amacıyla NEL ET101 marka termometre kullanıldı

4.1.3.10 Bilgisayar (PHILIPS): Elektrokimyasal analizörden okunan verilerin değerlendirilmesinde Philips marka bilgisayar, verilerin saklanmasında LG marka CD yazıcı, yazdırma işlemlerinde Samsung ML-1640 ve HP LaserJet 1100 model (renkli yazıcının Samsung CLP-325) yazıcılar kullanıldı.

4.1.3.11 Gaz büreti: Tepkime sırasında açığa çıkan hidrojen gazının hacmini belirlemek için özel olarak imal ettirdiğimiz üstü kapalı 10 mL'lik gaz büretleri kullanıldı.

4.1.3.12 FT-IR cihazı (PERKIN-ELMER): Sentezlenen Schiff bazının yapısının aydınlatılmasında bölümümüz araştırma laboratuvarında bulunan Perkin-Elmer marka RXI FT-IR model cihaz kullanıldı.

4.1.3.13 Erime noktası tayin cihazı (ELECTROTHERMAL): Sentezlenen Schiff bazının erime sıcaklığının belirlenmesinde bölümümüzde bulunan Electrothermal marka A9100 model maksimum 400°C'e kadar ölçüm yapabilen 1°C'e duyarlı cihaz kullanıldı.

4.1.3.14 Distile su cihazı (TERMAL): Sentezlerde ve elektrokimyasal çalışmalarda bölümümüz elektrokimya araştırma laboratuvarında bulunan Termal Marka M 113500D model 3 L/saat kapasiteli distile su cihazı kullanıldı.

4.1.3.15 Isıtıcılı manyetik karıştırıcı (VELP): Çözeltileri ısıtmak ve karıştırmak amacıyla bölümümüz elektrokimya araştırma laboratuvarında bulunan Velp Scientifica ESP Stirrer marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanıldı.

4.1.3.16 ¹H-NMR cihazı (BRUKER): Sentezlenen Schiff bazının yapısının aydınlatılmasında, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Bruker marka 400 MHz'lik NMR cihazı kullanıldı.

4.1.3.17 Gaussian bilgisayar paket programı: Tepkime mekanizmasını aydınlatmak ve elektroda tutunacak bölgeleri saptamak için inhibitör etkisi incelenen bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamaları gaz ve su fazları için bölümümüz teorik kimya laboratuvarında bulunan Gaussian programı kullanıldı. DFT'nin B3LYP (Becke 3 term with Lee, Yang, Parr Exchange) modelinin 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p), 6-311++G(d,p), 6-311++G(2d,2p) temel setleri kullanıldı. Fukui indisleri AOMix programı kullanılarak hesaplandı [100,101].

4.1.3.18 Spectrolab Marka M5 Model analiz cihazı: Demir elektrotların kütlece yüzde bileşimini belirlemek için kullanıldı. Bölümümüzde bu cihaz bulunmamaktadır. Analizler, T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Küçük ve Orta Ölçekli Sanayi Geliştirme ve Destekleme İdaresi Başkanlığı (KOSGEB) laboratuvarlarında yaptırılmıştır.

4.1.3.19 Ultraviyole spektrofotometresi (Shimadzu): Sentezlenen Schiff bazının yapı tayini bölümümüzde bulunan Shimadzu marka A 160 model çift ışın yollu UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirildi.

4.1.4 Kullanılan cam kaplar ve diğer malzemeler

4.1.4.1 Payreks cam beher: Elektrokimyasal ölçüm yapmak amacıyla 150 mL'lik beherler kullanıldı.

4.1.4.2 Payreks bullü pipet: Çözeltilerin seyrelmesi için 50 mL'lik bullü pipet kullanıldı.

4.1.4.3 Payreks cam balon joje: Çözeltilerin hazırlanması ve seyrelmesi için 50- 1000 mL'lik payreks cam balon jojeler kullanıldı.

4.1.4.4 Zımpara kâğıdı: 60 (en kalın), 150 (kalın) ve 600 (ince) numara zımpara kâğıtları, elektrotların çözeltiyle temas edecek olan yüzeylerini parlatmak için kullanıldı.

4.1.4.5 Demir testeresi: Elektrodun yüzeyinden paralel kesit almak için kullanıldı. Piyasadan temin edildi.

4.1.4.6 Otomatik pipetler: Duyarlı bir şekilde seyreltik çözeltilerin hazırlanmasında LABART marka 50µL – 500 µL, 100µL – 1000 µL ve 1000µL – 5000 µL arasında ayarlanabilir otomatik pipetler kullanıldı.

4.1.4.7 2 cm x 47,7 cm boyutlarındaki payreks camdan yapılmış bir kolon: ¹H-NMR spektrumu alınacak Schiff bazını saflaştırmak için kullanıldı. Kolonun toplam hacmi: $\pi \times r^2 \times h = 3,14 \times 1 \times 47,7 = 149,778 \text{ mL} \cong 150 \text{ mL}$ 'dir.

4.2 Metot

4.2.1 2,0 M HCl çözeltisinin hazırlanması

Yaklaşık 12 M'lık HCl 6 kez (1 mL asit + 5 mL distile su) seyreltildi ve NaHCO₃ ile derişim kontrol edildi [102].

1,0 M HCl çözeltisinin hazırlanması

Çalışma günü bir litrelik balon jøjeye ayarlanmış 2,0 M'lık HCl çözeltisinden 500 mL konulduktan sonra distile su ile bir litreye tamamlandı.

4.2.2 Stok 1×10^{-3} M'lık inhibitör çözeltilerinin hazırlanması ve seyreltilmesi

4.2.2.1 Stok 1×10^{-3} M'lık Azür A, Azür B ve Azür C çözeltilerinin hazırlanması

Azür A'nın mol kütlesi 291,8 g 'dır. 1 L çözeltide 291,8 g Azür A çözülürse derişimi 1 M olur. $291,8 \text{ g} \times [(1000 \text{ mg}) / 1 \text{ g}] / (1000 \text{ mL} / 1\text{L}) = 291,8 \text{ mg} / \text{mL}$

$[291,8 \text{ g} / 291,8 \text{ g/mol}] / 1 \text{ L} = 1 \text{ mol} / 1 \text{ L} = 1 \text{ M'lık çözelti}$

291,8 mg Azür A 1000 mL'de çözülürse çözeltinin derişimi: $\{ [291,8 \text{ mg} / 291,8 \text{ g/mol}] \times (1 \text{ g} / 1000 \text{ mg}) \} / 1 \text{ L} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ olur. **291,8 mg Azür A**, tartım kâğıdı ile duyarlı bir şekilde tartıldı. Bir huni yardımıyla kantitatif olarak 1000 mL'lik balon jøjeye aktarıldı.

Birkaç mL distile su ile tartım kâğıdı yıkandı. Balon joje dikkatlice çalkalanarak Azür A'nın suda çözünmesi sağlandı. Hacim distile su ile tamamlandı. Kullanılıncaya kadar serin bir yerde saklandı. Aynı işlemler **305,85 mg Azür B** ve **277,78 mg Azür C** ile tekrarlandı.

4.2.2.2 Çalışılacak inhibitör çözeltilerinin hazırlanması (seyreltme)

(a) **1,0 M HCl + $1,0 \times 10^{-4}$ M Azür A çözeltilisinin hazırlanması**

1×10^{-3} M'lık stok çözelti **ne kadar** seyreltilmeli?

$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ formülü kullanılarak 1×10^{-3} M'lık çözeltinin hacmi hesaplandı.

$$1 \times 10^{-3} \text{ M} \times V_1 = 1 \times 10^{-4} \text{ M} \times 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = (1 \times 10^{-4} \text{ M} \times 100 \text{ mL}) / 1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$V_1 = 10 \text{ mL} = 2 \times 5000 \text{ } \mu\text{L} = 10\,000 \text{ } \mu\text{L}$$

1×10^{-3} M'lık stok çözelti 100 mL / 10 mL = **10 kez** seyreltilmeli.

2,0 M'lık HCl çözeltisinden bullü pipetle 50 mL alındı, 100 mL'lik balon jöjeye konuldu, üzerine 1000 μL – 5000 μL arasında ayarlanabilir otomatik pipetle 1×10^{-3} M'lık çözeltiden 10 mL (iki kez 5000 μL) eklendi ve hacim distile su ile tamamlandı.

(b) **1,0 M HCl + $5,0 \times 10^{-5}$ M Azür A çözeltilisinin hazırlanması**

$$1,0 \times 10^{-3} \text{ M} \times V_1 = 5,0 \times 10^{-5} \text{ M} \times 100 \text{ mL}$$

$V_1 = 5 \text{ mL}$ 5000 μL $1,0 \times 10^{-3}$ M Azür A alındı, yukarıda anlatıldığı gibi çalışıldı.

(c) **1,0 M HCl + $1,0 \times 10^{-5}$ M Azür A çözeltilisinin hazırlanması**

$$1,0 \times 10^{-3} \text{ M} \times V_1 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M} \times 100 \text{ mL}$$

$V_1 = 1 \text{ mL}$ 1000 μL $1,0 \times 10^{-3}$ M Azür A alındı, yukarıda anlatıldığı gibi çalışıldı.

(d) **1,0 M HCl + $5,0 \times 10^{-6}$ M Azür A çözeltilisinin hazırlanması**

$$1,0 \times 10^{-3} \text{ M} \times V_1 = 5,0 \times 10^{-6} \text{ M} \times 100 \text{ mL}$$

$V_1 = 0,5 \text{ mL}$ 500 μL $1,0 \times 10^{-3}$ M Azür A alındı, yukarıda anlatıldığı gibi çalışıldı.

(e) **1,0 M HCl + $1,0 \times 10^{-6}$ M Azür A çözeltilisinin hazırlanması**

$$1,0 \times 10^{-3} \text{ M} \times V_1 = 1,0 \times 10^{-6} \text{ M} \times 100 \text{ mL}$$

$V_1 = 0,1 \text{ mL}$ 100 μL $1,0 \times 10^{-3}$ M Azür A alındı, yukarıda anlatıldığı gibi çalışıldı. Aynı işlemler 1×10^{-3} M'lık stok Azür B ve Azür C çözeltileriyle tekrarlandı.

Ayrıca **$5,0 \times 10^{-4}$ M'lık** Azür B ve Azür C çözeltileri de hazırlandı.

$$1,0 \times 10^{-3} \text{ M} \times V_1 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M} \times 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = (5,0 \times 10^{-4} \text{ M} \times 100 \text{ mL}) / 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$V_1 = 50 \text{ mL} = 10 \times 5000 \mu\text{L} = 50\,000 \mu\text{L}$$

$1,0 \times 10^{-3}$ M'lık stok **Azür B veya Azür C** çözeltileri **2 kez** (1+1) seyreltildi. 2,0 M'lık HCl çözeltisinden bullü pipetle 50 mL alındı, 100 mL'lik balon jøjeye konuldu, üzerine 1000 μL – 5000 μL arasında ayarlanabilir otomatik pipetle $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltiden 50 mL (on kez 5000 μL) eklendi, balon çalkalandı. Diğer seyreltmeler de aynı şekilde yapıldı. Burada bir başka seyreltme daha yapıldı: 2,0 M'lık HCl çözeltisinden bullü pipetle 50 mL alındı, 100 mL'lik balon jøjeye konuldu, üzerine bullü pipetle $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltiden 50 mL eklendi, balon çalkalandı. EIS ölçümlerinde fark görülmediği için bu derişim için bullü pipetle seyreltmeye devam edildi.

(f) Bölüm 4.2.3'te sentezi anlatılan Schiff bazından stok $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık Schiff bazı çözeltisinin hazırlanması

Schiff bazı'nın mol kütlesi 440,92 g'dır. 1 L çözeltide 440,92 g Schiff bazı çözülürse derişimi 1 M olur. 440,92 mg Schiff bazı tartılarak Bölüm 4.2.2.2a-e'de anlatıldığı gibi çalışıldı.

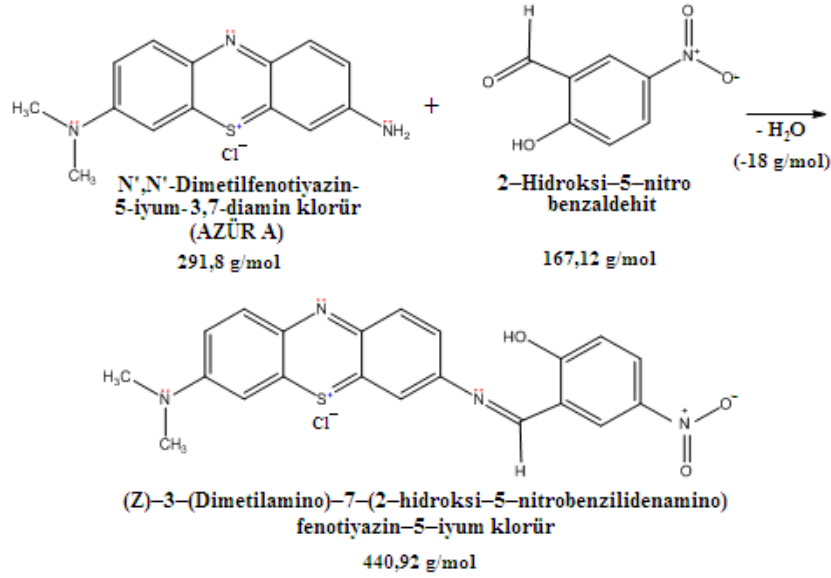
(g) $1,0 \times 10^{-3}$ M Azür C ve LiClO_4 polimerizasyon çözeltisinin hazırlanması

Azür C'nin ve LiClO_4 'ün mol kütleleri sırasıyla 277,78 g ve 106,39 g'dır. 138,89 mg Azür C + 53,20 mg LiClO_4 tartıldı, 500 mL'lik balon jøjeye konuldu, hacim asetonitril ile tamamlandı.

4.2.3 Schiff bazının sentezi

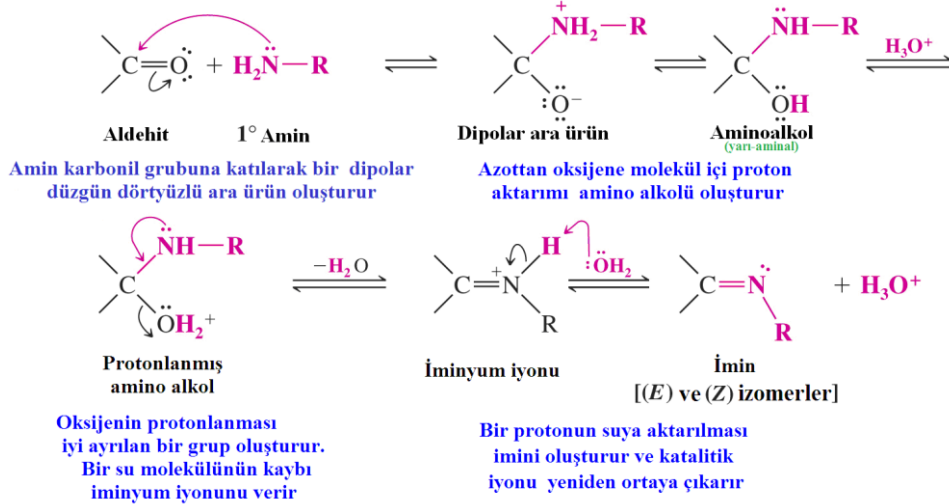
Bir aromatik amin olan Azür A ile bir aromatik aldehit olan 2–hidroksi–5–nitro benzaldehitin kondensasyon tepkimesi ile literatüre göre yeni bir Schiff bazı bileşigi sentezlendi (Şekil 4.6) [103,104]. İmin sentezi ile ilgili mekanizma Şekil 4.7'de verildi [105]. İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'de yavaştır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Bazı literatürlere göre pH 3–4 arası en uygun aralık olarak verilmektedir. 0,8754 g (3 mmol) Azür A, tartım kâğıdı ile duyarlı bir şekilde tartıldı. Bir huni yardımıyla kantitatif olarak 250 mL'lik tek boyunlu rodajlı payreks balona aktarıldı. 50 mL etanolün birkaç mL'si ile tartım kâğıdı yıkandı. Balona etanolün geri kalan kısmı ilave edilerek dikkatlice çalkalandı. Azür A'nın etanolde ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak çözünmesi sağlandı. 0,5014 g (3 mmol) 2–hidroksi–5–nitro benzaldehit tartım kâğıdı ile duyarlı bir şekilde tartıldı, 100 mL'lik bir behere

dikkatlice aktarıldı. Üzerine yavaş yavaş 50 mL etanol eklendi, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Bu çözelti yavaşça etanoldeki Azür A çözeltisine eklendi. Bu karışıma ayrıca kondensasyon tepkimesi sırasında açığa çıkan suyu tutmak için bir miktar moleküler elek eklendi. Karışım geri soğutucu altında 8 saat kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra beyaz Whatman No:43 süzgeç kâğıdıyla süzüldü.



Şekil 4.6 (Z)-3-(Dimetilamino)-7-(2-hidroksi-5-nitrobenzilidenamino) fenotiyazin-5-iyum klorürün sentezi

İmin oluşum mekanizması



Şekil 4.7 İmin oluşum mekanizması

Oluşan mor (viyole) renkli çökelek bir beherde belli oranlarda karıştırılan etanol, n-hekzan, diklorometan karışımı ile yıkanarak, havada kurutuldu, sabit tartıma getirildi. Schiff bazının kütlesi 0,9487 g bulundu.

Verimin hesaplanması: Şekil 4.6'daki denklem gereğince 167,12 g aldehit ile teorik olarak 440,92 g Schiff bazı elde edilmelidir. Bu çalışmada kullanılan aldehit miktarı 0,5014 g'dır. Schiff bazının miktarı $(0,5014 \times 440,92)/167,12 = 1,32$ g olmalıdır. 0,9487 g elde edilmiştir. Verim= $(0,9487 \text{ g} / 1,32 \text{ g}) \times 100 = 71,87 \cong \% 72$.

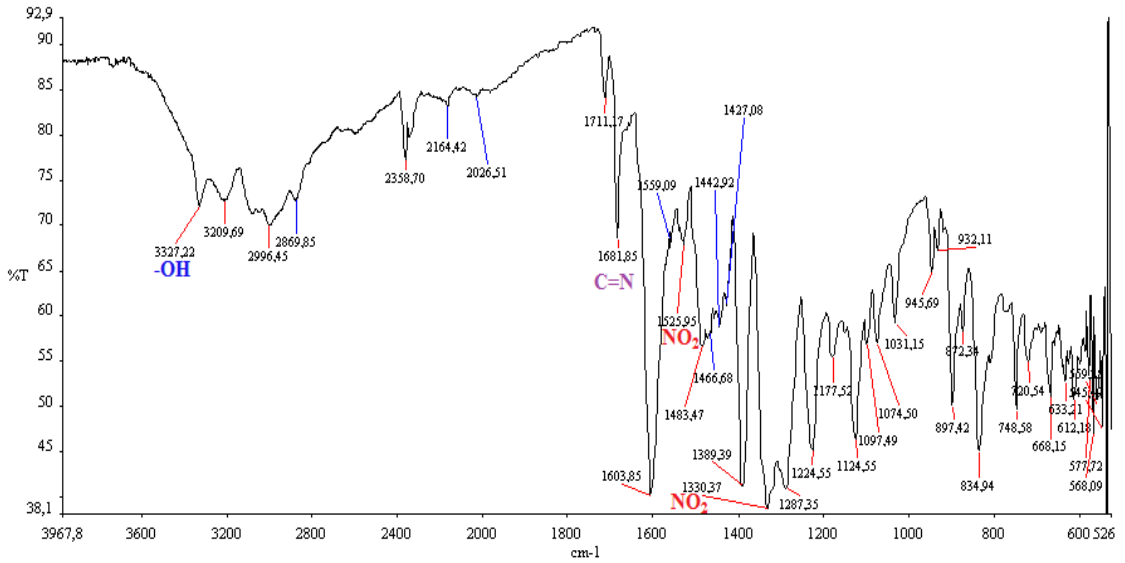
4.2.4 Schiff bazının karakterizasyonu

4.2.4.1 Schiff bazının erime noktası: 192 °C'de bozundu.

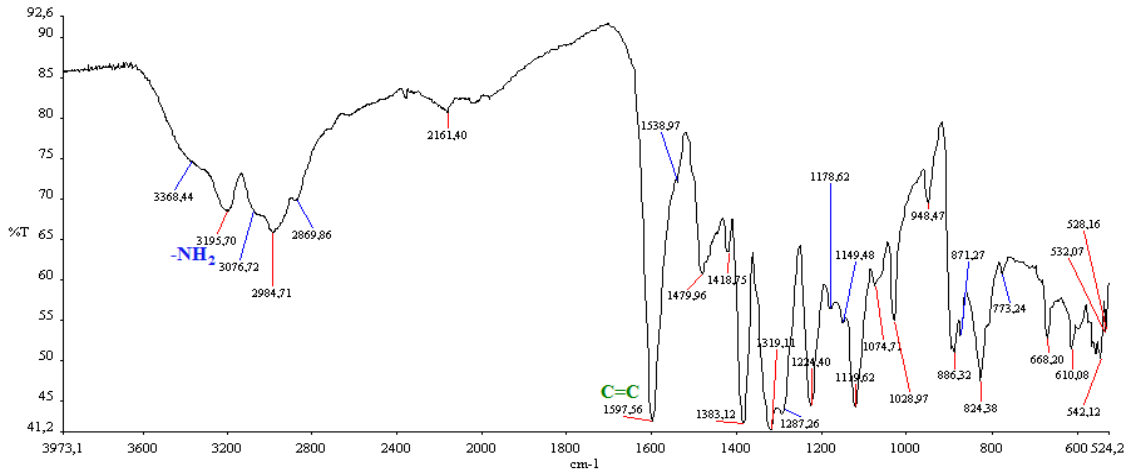
4.2.4.2 Schiff bazının FTIR spektrumu: Cihazın örnek konulan bölümüne çok az miktarda Schiff bazı, cihazın mikro spatülüyle yerleştirildi, spektrumu alındı ve spektrum Şekil 4.8'de verildi. Sentezin gerçekleştiğini anlamak için ayrıca Azür A ve 2-hidroksi-5-nitro benzaldehitin de FTIR spektrumları alındı, spektrumlar Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verildi.

Schiff bazının FTIR spektrumunda yeni oluşan C=N piki 1682 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aldehitin yapısında bulunan süstitüentlerden gelen $-\text{NO}_2$ ve Ar-OH pikleri biraz kayarak sırasıyla; 1330 cm^{-1} ile 1526 cm^{-1} ($-\text{NO}_2$) ve 3327 cm^{-1} 'de (Ar-OH) görüldü (Şekil 4.8). Azür A'nın yapısında bulunan $-\text{NH}$ gerilmesine ait pik Schiff bazı spektrumunda görülmedi.

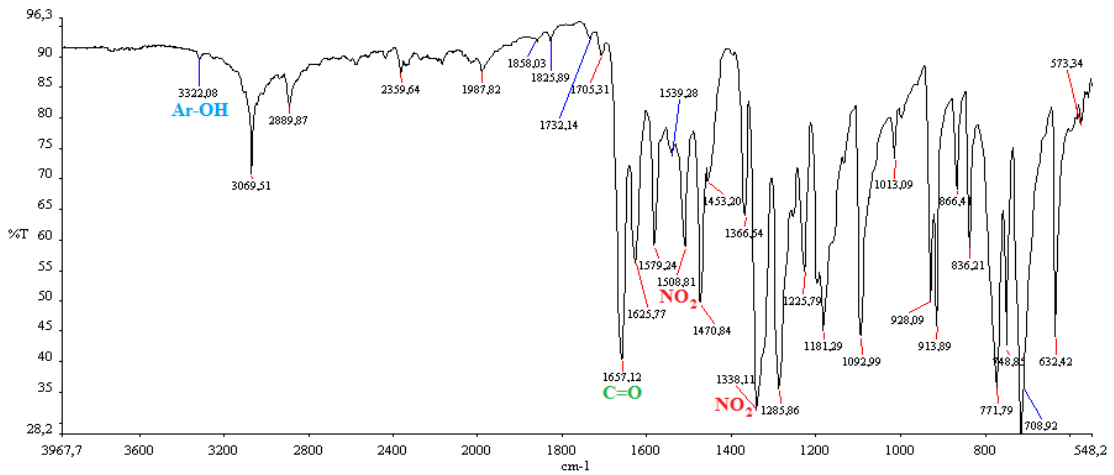
Azür A'nın FTIR spektrumunda (Şekil 4.9) 3196 cm^{-1} 'de gözlenen pik $-\text{NH}$ gerilmesine aittir. 1598 cm^{-1} 'de gözlenen pik aromatik C=C gerilme bandına ait piktir.



Şekil 4.8 Sentezlenen Schiff bazı'nın FTIR spektrumu

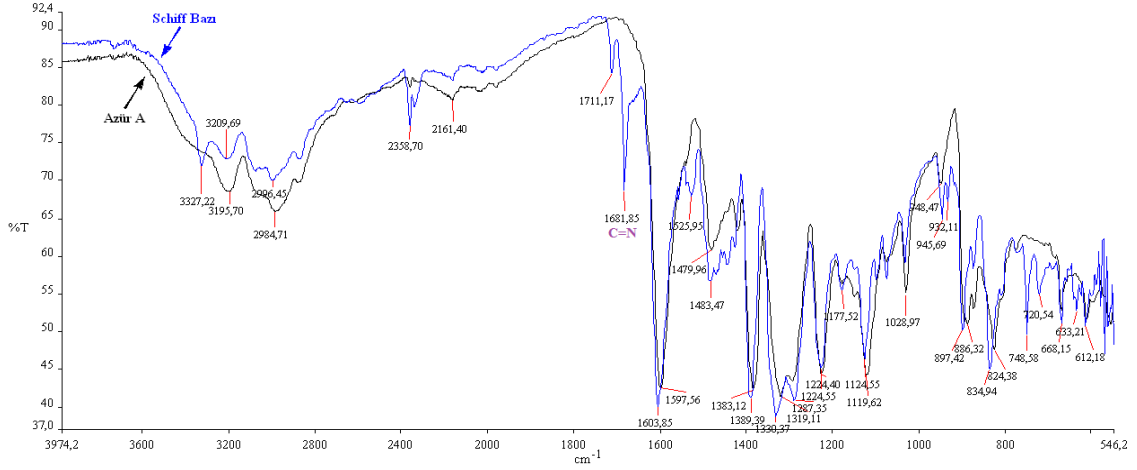


Şekil 4.9 Azür A'nın FTIR spektrumu



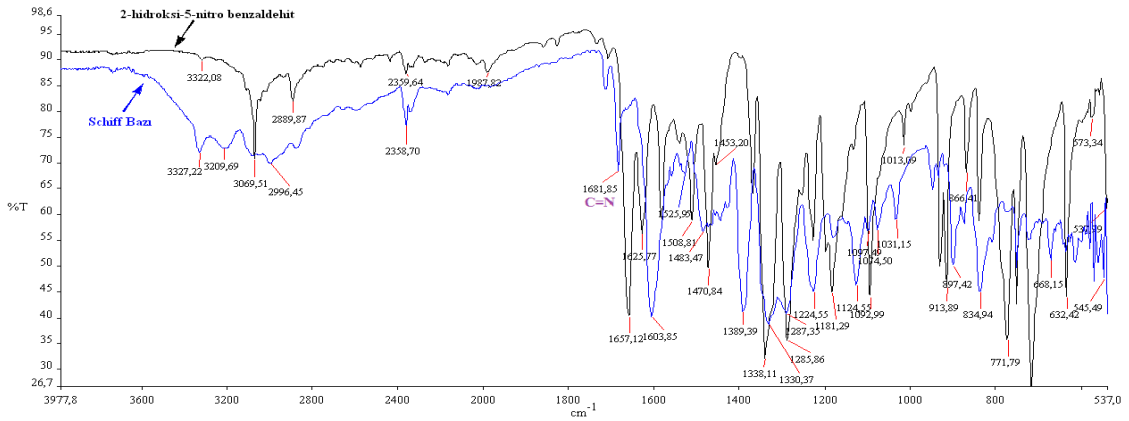
Şekil 4.10 2-Hidroksi-5-nitro benzaldehitin FTIR spektrumu

2-Hidroksi-5-nitro benzaldehitin FTIR spektrumunda (Şekil 4.10) 1657 cm^{-1} 'de gözlenen pik aldehitin C=O gerilmesine aittir. 1338 cm^{-1} ve 1509 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli iki pik $-\text{NO}_2$ grubuna ait gerilme pikleridir. Ayrıca 3322 cm^{-1} 'de aromatik $-\text{OH}$ gerilme bandı gözlenmektedir. Schiff bazıyla çıkış maddelerinin FTIR spektrumları arasındaki farkı kolayca görebilmek için Şekil 4.11'de Azür A ve Schiff bazının, Şekil 4.12'de 2-hidroksi-5-nitro benzaldehit ve Schiff bazının çakıştırılmış FTIR spektrumları verildi. Şekil 4.11'deki spektrum incelendiğinde Azür A'nın FTIR spektrumunda $-\text{NH}$ gerilmesine ait 3196 cm^{-1} 'de gözlenen pikin sentezlenen Schiff bazının FTIR spektrumunda görülmediği kolayca anlaşılacaktır. Bu bulgu $-\text{NH}_2$ grubunun tepkimeye girdiğinin bir kanıtıdır. Şekil 4.12'deki spektrum incelendiğinde aldehitin $-\text{NO}_2$ grubuna ait 1338 cm^{-1} ve 1509 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli iki pikin Schiff bazı spektrumunda biraz kayarak 1330 cm^{-1} ve 1526 cm^{-1} 'de görüldüğü kolayca anlaşılacaktır.



Şekil 4.11 Azür A ve Schiff bazının karşılaştırılmış FTIR spektrumu

Aldehitin FTIR spektrumunda 3322 cm^{-1} 'de görülen aromatik $-\text{OH}$ gerilme bandı Schiff bazında 5 cm^{-1} kayarak 3327 cm^{-1} 'de görüldü. 2-hidroksi-5-nitro benzaldehitin $\text{C}=\text{O}$ gerilmesine ait 1657 cm^{-1} 'deki pik de Schiff bazının FTIR spektrumunda görülmemektedir. Bu bulgu da $\text{C}=\text{O}$ grubunun tepkimeye girdiğinin diğer bir kanıtıdır.



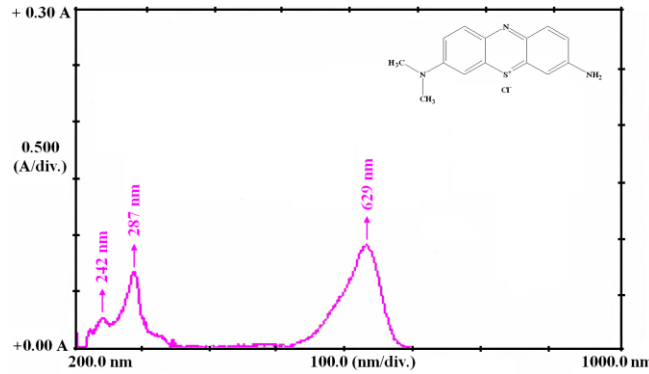
Şekil 4.12 Schiff bazı ve 2-hidroksi-5-nitro benzaldehit'in karşılaştırılmış FTIR spektrumu

Sonuç olarak, Azür A'nın $-\text{NH}$ gerilmesine ve 2-hidroksi-5-nitro benzaldehitin $\text{C}=\text{O}$ gerilmesine ait piklerin Schiff bazı spektrumunda görülmemesi; Azür A ve 2-hidroksi-5-nitro benzaldehit arasında bir kondensasyon tepkimesinin gerçekleştiğini ve Schiff bazının oluştuğunu doğrulamaktadır.

4.2.4.3 Schiff bazının UV-vis spektrumu

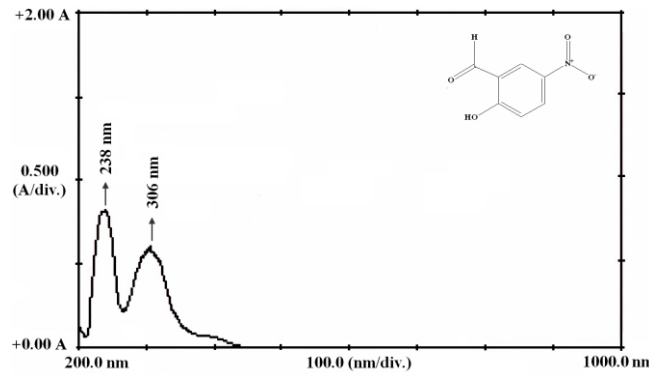
Etanolde $1,0 \times 10^{-3}\text{ M}$ 'lık stok Azür A çözeltisinin hazırlanması: 29,1800 mg Azür A tartıldı, 100 mL'lik balon jodede etanolde çözüldü ve hacim etanolle tamamlandı. Aynı işlemler 16,7120 mg 2-hidroksi-5-nitro benzaldehit ve 44,0920 mg Schiff bazı ile

tekrarlandı. Etanollü $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık stok çözeltiler 100 kez etanolla seyreltilerek $1,0 \times 10^{-5}$ M'lık çözeltiler hazırlandı. Bunun için otomatik pipet ile 0,25 mL stok çözelti alındı ve 25 mL'lik balon jøjeye aktarıldı ve hacim etanolle tamamlandı $\{[0,25 \text{ mL} \times 1,0 \times 10^{-3} \text{ M} = 25 \text{ mL} \times M] [M = (0,25 \text{ mL} \times 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}) / 25 \text{ mL}] (M = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M})\}$. Hazırlanan çözeltiler cihazın kuvarz hücresine aktarıldı ve 200–1000 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrumları elde edildi. Dalga boyuna karşı absorbans değişimini veren spektrumlar Şekil 4.13–4.15'te verildi. Bu şekiller üzerinde Azür A ve 2–hidroksi–5–nitro benzaldehit ve Schiff bazının yapısal formülleri de bulunmaktadır. Şekil 4.13'teki Azür A'nın UV-Vis spektrumunda; 629 nm'de gözlenen pik Azür A'nın karakteristik absorpsiyon bandına ait olan piktir. Çünkü benzen bileşiklerinin UV-vis spektrumları, kullanılan çözücülere ve halkadaki sübstitüentlere göre değişiklik gösterdiğinden 242 nm ve 287 nm'de gözlenen pikler benzendeki (konjüge çift bağların) $\pi-\pi^*$ geçişlerini ve yapısında bulunan amin grubundaki $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan absorpsiyon bantlarıdır [43].



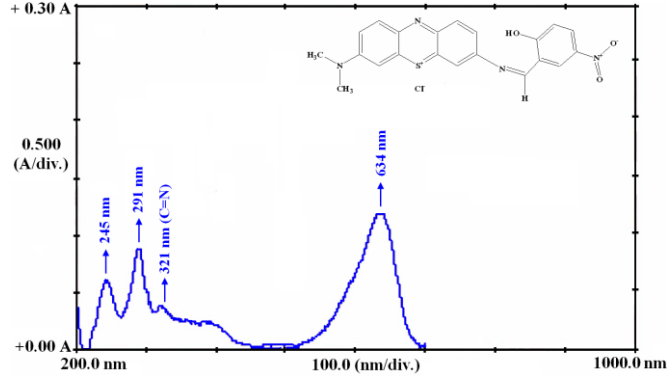
Şekil 4.13 Azür A'nın UV-Vis spektrumu

Şekil 4.14'deki 2–hidroksi–5–nitro benzaldehitin UV-vis spektrumunda 2–hidroksi–5–nitro benzaldehite ait 238 nm ve 306 nm'de iki pik gözlenmektedir. Bu pikler ise konjüge çift bağların $\pi-\pi^*$ elektronik geçişine karşılık gelmektedir [43].



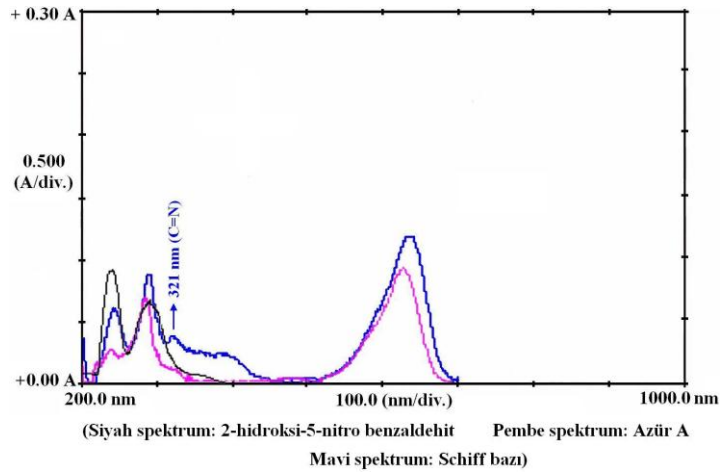
Şekil 4.14 2–Hidroksi–5–nitro benzaldehitin UV-Vis spektrumu

Sentezlenen Schiff bazının Şekil 4.15'teki UV-Vis spektrumunda Azür A ve 2-hidroksi-5-nitro benzaldehitin karakteristik piklerine ek olarak 321 nm'de C=N bağının n- π^* geçişine ait yeni bir pik görülmektedir. Bu yeni oluşan pik, literatürde de belirtildiği gibi Schiff bazının başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir başka kanıtıdır [106–109].



Şekil 4.15 Schiff bazının UV-Vis spektrumu

UV-vis spektrumları arasındaki farkı kolayca görebilmek için Şekil 4.16'da Azür A, 2-hidroksi-5-nitro benzaldehit ve Schiff bazının karşılaştırılmış spektrumları verildi. Azür A (pembe) ve 2-hidroksi-5-nitro benzaldehitin (siyah) spektrumlarında görülmeyen 321 nm'deki C=N piki Schiff bazının spektrumunda (mavi) görülmektedir.

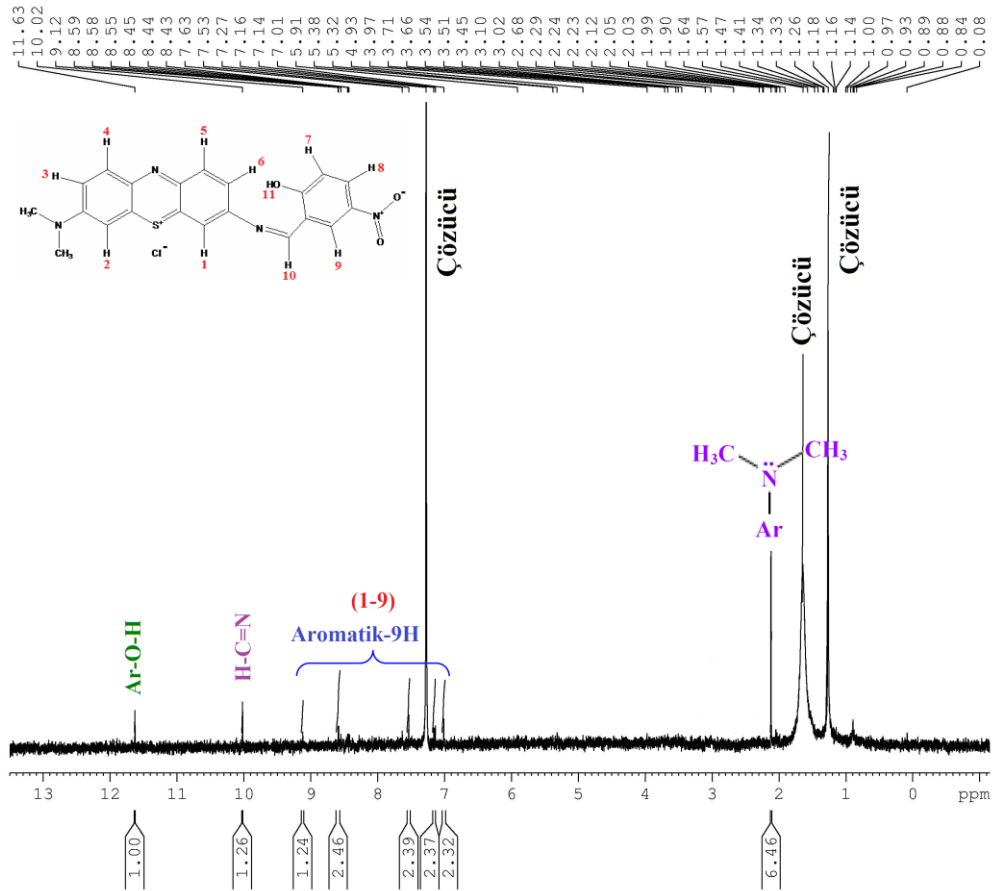


Şekil 4.16 Azür A, 2-hidroksi-5-nitro benzaldehit ve Schiff bazının karşılaştırılmış UV-vis spektrumları

4.2.4.4 Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Kolona 1 g saflaştırılacak maddeye karşılık 70 g silikajel olacak şekilde silikajel n-hekzan ile birlikte hava kabarcığı olmayacak şekilde yaklaşık kolonun üstünden 1–2 cm boşluk kalacak şekilde dolduruldu. Teflon musluk kapatıldı. Kolonun üst kısmına Schiff

bazı dikkatlice yerleştirildi, içinde çözücü karışımı olan musluklu huni yerleştirildi. Hem kolonun hem huninin muslukları açıldı. Yaklaşık 24 saat elüsyondan sonra mor renkli Schiff bazı bileşiği kolondan ayrıldı. Elüatlar 20 mL'lik deney tüplerinde toplandı. Her sekiz tüp için ince tabaka kromatografisi (TLC) uygulandı. TLC'de aynı R_f değeri veren (spotlar) çözeltiler biriktirilerek su banyosu üzerinde döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) ile çözelti buharlaştırıldı. Kalıntı, 100 mL'lik behere döküldü ve açık havada kurutuldu. Saflaştırılmış Schiff bazı CDCl₃'te çözülerek ¹H-NMR analizi yapıldı. Şekil 4.17'de ¹H-NMR spektrumu ve üzerinde protonları numaralandırılmış Schiff bazının molekül yapısı verildi.



Şekil 4.17 Yeni sentezlenen Schiff bazının ¹H-NMR spektrumu

Schiff bazının ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm) spektrumunda saptanan önemli pikleri: 2,12 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 7,01–9,12 (m, Ar-9H); 10,02 (s, 1H, HC=N); 11,63 (s, 1 Ar-O-H). Aromatik halkaya bağlı olan dimetil amino grubunun 6 hidrojeni yüksek alanda 2,12 ppm'de singlet (s) pik olarak görülmektedir. Aromatik halkaya bağlı 9 H'nin multipllet (m) pikleri 7,01–9,12 ppm'de izlenmektedir. Yeni sentezlenen Schiff bazının imin grubuna bağlı hidrojen 10,02 ppm'de singlet pik halinde görülmektedir. Aromatik

halkaya bağı OH grubunun hidrojeni en düşük alanda 11,63 ppm'de singlet pik şeklinde görülmektedir.

4.2.5 Çalışma elektrotlarının hazırlanması

Çalışmada kullanılan kütlece bileşimi Çizelge 4.1'de verilen 0,8 cm çapında, 5,0 cm boyunda bir silindirik demir çubuk, matkapla 0,5 cm üst kısımdan delindi. Bir ucuna iletkenliği sağlamak için 2,5 mm çapında 20 cm'lik bakır telle bağlantı yapıldıktan sonra sadece ölçüm yapılacak diğer ucu açıkta kalacak şekilde elektrodun yüzeyi bir spatül yardımıyla epoksi ile kapatıldı. Elektrot bir kalıba yerleştirildi. Üzerine, hızlandırıcı ve sertleştirici ile karıştırılmış polyester döküldü ve kurutuldu. Böylece elektrot polyestere gömülmüş oldu. Elektrodun bir yüzü, özel olarak imal ettirdiğimiz dönen çarklı elektrikli zımpara cihazı ile zımparalandı. Elektrodun açığa çıkarılan yüzeyi önce 60, sonra 150, daha sonra 600 numara zımpara kâğıdı ile zımparalanarak parlatıldı (Şekil 4.18). Parlatma sırasında, elektrot zımpara kâğıdına sıkıca bastırıldı ve yüzeyin fazla ısınmaması için ara ara distile su eklendi. Elektrot aseton ile silindi, distile sudan geçirildi, açıkta kurutuldu. Her ölçümden önce ince zımpara ile bu işlem tekrarlandı, yıkandı, kurutuldu. Bu şekilde hazırlanan elektrotların çözelti ile temas eden yüzey alanı $0,5024 \text{ cm}^2$ 'dir [$S=\pi r^2 = 3,14 \times (0,4^2) = 0,5024 \text{ cm}^2$].

Çizelge 4.1. Elektrot olarak kullanılan yumuşak çeliğin kütlece yüzde bileşimi (%)

Element	%	Element	%	Element	%
Karbon (C)	0,08400	Silisyum (Si)	0,10200	Mangan (Mn)	0,40900
Fosfor (P)	0,01100	Kükürt (S)	0,01900	Krom (Cr)	0,06030
Molibden (Mo)	0,01040	Nikel (Ni)	0,07890	Alüminyum (Al)	Eser
Kobalt (Co)	0,00198	Bakır (Cu)	0,21700	Niobyum (Nb)	0,00222
Titanyum (Ti)	Eser	Vanadyum (V)	0,01100	Tungsten (W)	Eser
Kurşun (Pb)	Eser	Kalay (Sn)	0,01620	Antimon (Sb)	Eser
Demir (Fe)	Kalan				

Çalışmada **karşı elektrot** olarak kullanılan **Pt** elektrot, 1 cm x 5 cm boyutlarındaki saf platinden 1x1 cm boyutlarında kesilerek hazırlanan levhalar, 3–4 cm uzunluğunda Pt teller ile tutturulduktan sonra sadece Pt levha dışarıda kalacak şekilde cam içine bakır telle bağlantı yapılmak suretiyle elde edildi.

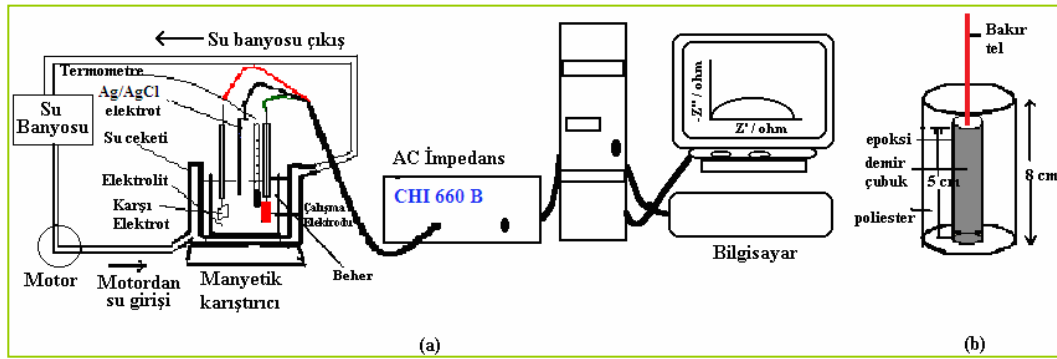
Potansiyel ölçümleri için **referans elektrot** olarak gümüş/gümüş klorür elektrot (**Ag/AgCl**) kullanıldı.



Şekil 4.18 Dönen çarklı elektrikli zımpara cihazı

4.2.6 Alternatif akım impedans yöntemiyle polarizasyon direncinin belirlenmesi

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı, üç elektrot tekniği ile 298 K’de 1,0 M HCl çözeltisine Azür A katılmadan, 1,0 M HCl içerisine inhibitör olarak $1,0 \times 10^{-6}$ M, $5,0 \times 10^{-6}$ M, $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M Azür A katılarak AC impedans yöntemiyle belirlendi. Bu amaçla, Şekil 4.19a’da şematik olarak gösterilen deney düzeneği kullanıldı. Bunun için, 150 mL’lik behere hazırlanışı Bölüm 4.2.2 ve 4.2.2.1’de anlatılan çözeltilerden 100 mL 1,0 M HCl içeren inhibitörsüz veya inhibitörlü çözelti konuldu. Çözeltiye; karşı elektrot olarak platin (Pt), çalışma elektrodu olarak yumuşak çelik (Fe) (Şekil 4.19b), referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot daldırıldı (Şekil 4.19). Aynı işlemler Azür B, Azür C ve Schiff bazı ile tekrarlandı. Ayrıca $5,0 \times 10^{-4}$ M’lık Azür B ve Azür C ile de çalışıldı.



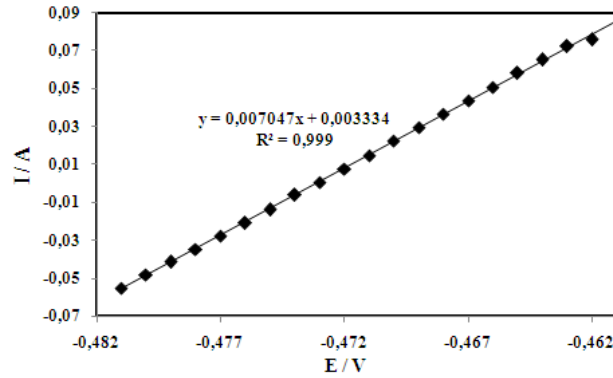
Şekil 4.19 Deney düzeneği: a) AC impedans spektrumlarının elde edildiği deney düzeneği b) Çalışma elektrodunun şematik görünümü

Bir saat bekleme süresi sonunda yumuşak çeliğin referans elektroda karşı açık devre potansiyeli belirlendi. 5 mV genlikte ve 10^5 Hz ile 5×10^{-3} Hz frekans aralığında tarama yapılarak impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edildi. EIS verilerini açıklamak ve “fitlemek: Deneysel verileri uyarlamak” için iki çeşit eşdeğer devre modeli önerildi.

Önerilen elektriksel eşdeğer devre modelleri Bölüm 5'te Şekil 5.1'de, bu eğrilerden elde edilen impedans parametreleri; çözelti direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p), indüktif direnç (R_L), indüktans (L), sabit faz elementi (CPE) ve inhibisyon etkinliği değerleri (% İE) Bölüm 5'te Çizelge 5.1'de verildi. Aynı çalışma; bekleme süreleri dört, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat olan çözeltilerle de yapıldı ve bulgular Bölüm 5'te Şekil 5.2–5.5 ve Çizelge 5.2–5.5'de verildi.

4.2.7 Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle polarizasyon direncinin belirlenmesi

Çalışmanın bu bölümünde, yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı üç elektrot tekniği ile 298 K'de 1,0 M HCl ortamında, bu ortama inhibitör olarak $1,0 \times 10^{-6}$ M, $5,0 \times 10^{-6}$ M, $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M Azür A katılarak ve katılmadan, bir başka teknik olan, polarizasyon direnci yöntemiyle belirlendi. Bunun için, 150 mL'lik behere hazırlanışı Bölüm 4.2.2 ve 4.2.2.1'de anlatılan çözeltilerden 100 mL 1,0 M HCl içeren inhibitörsüz veya inhibitörlü çözelti konuldu. Çözeltiye; çalışma elektrodu olarak Fe, karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl daldırıldı. Bir saat bekleme süresi sonunda, inhibitörsüz ve inhibitörlü her çözeltilerde, yumuşak çeliğin referans elektroda karşı açık devre potansiyeli belirlendi. 0,1 mV/s tarama hızıyla, ± 10 mV'luk potansiyel değişimi sağlanarak, akım-potansiyel (I-E) grafikleri çizildi. Aynı işlemler Azür B, Azür C ve Schiff bazı ile tekrarlandı. Ayrıca $5,0 \times 10^{-4}$ M'lık Azür B ve Azür C ile de çalışıldı. Örnek olarak inhibitörsüz çözelti için Şekil 4.20 verildi. Şekil 4.20'de görüldüğü gibi, korozyon potansiyeli dolayında, akım-potansiyel eğrisi, doğrusal olarak değiştiğinden, eğrinin eğiminin tersi R_p 'yi vermektedir ($1 / 0,007047 = 141,90 \Omega$ bu değer yumuşak çeliğin yüzey alanı ile çarpılarak; $R_p = 141,90 \Omega \times 0,5024 \text{ cm}^2 = 71,29 \Omega \cdot \text{cm}^2 \cong 71 \Omega \cdot \text{cm}^2$).



Şekil 4.20 298 K'de inhibitörsüz 1,0 M HCl çözeltisi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi

İkinci örnek eğri olarak 1,0 M HCl + 5,0x10⁻⁵ M Azür C çözeltisi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi verildi (Şekil 4.21). Bu derişim ve diğer derişimler için çizilen eğrilerin eğiminin tersinden hesaplanan *R_p değerleri Bölüm 5'te Çizelge 5.1'de verildi. İkinci örnek eğri olarak 1,0 M HCl + 5,0x10⁻⁵ M Azür C çözeltisi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi verildi (Şekil 4.21). Bu derişim ve diğer derişimler için çizilen eğrilerin eğiminin tersinden hesaplanan *R_p değerleri Bölüm 5'te Çizelge 5.1'de verildi.

1,0 M HCl + 5,0x10⁻⁵ M Azür C çözeltisi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisinden *R_p değerinin hesaplanması

Şekil 4.21'de verilen doğru denklemi: $y = 0,000935x + 0,0004688$ 'dir.

Bu doğrunun eğimi = 0,000935 V/A = 0,000935 Ω

$$\Delta E/\Delta i = 1/*R_p$$

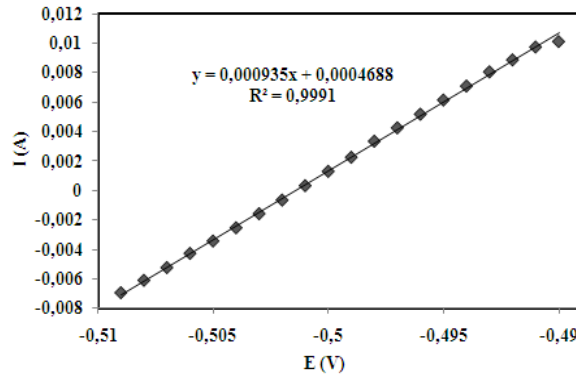
$$*R_p = 1 / \text{Eğim} = 1 / 0,000935 = 1069,5 \Omega$$

Bulunan *R_p değeri yumuşak çeliğin yüzey alanı ile çarpılarak;

$$*R_p = 1069,5 \Omega \times 0,5024 \text{ cm}^2$$

$$*R_p = 537,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$$

*R_p ≈ 537 Ω.cm² olarak bulundu. Bölüm 5'te Çizelge 5.1'de 'deki sonuçlar bu şekilde tam sayıya tamamlanarak verildi.



Şekil 4.21 298 K'de 1,0 M HCl + 5,0x10⁻⁵ M Azür C çözeltisi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi

İnhibisyon etkinliği (% *İE) değerlerinin hesaplanması

Yumuşak çelik elektrodun *R_p değeri inhibitörsüz ortamda 71 Ω, 1,0 M HCl + 5,0x10⁻⁵ M Azür C çözeltisinininki 537 Ω bulundu. % *İE değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanmaktadır:

$$\% *İE = [(R_{p \text{ inhibitörlü}} - R_{p \text{ inhibitörsüz}}) / R_{p \text{ inhibitörlü}}] \times 100$$

$$\% *İE = [(537 \Omega - 71 \Omega) / 537 \Omega] \times 100$$

% η = % 87'dir.

Diğer Azür bileşikleri ve Schiff bazının tüm derişimleri için de hesaplamalar yapıldı ve bulgular Bölüm 5 'te Çizelge 5.1'de verildi.

4.2.8 Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin belirlenmesi

298 K, 308 K, 318 K ve 328 K'de 1,0 M HCl ve bu ortamlara $1,0 \times 10^{-6}$ M– $1,0 \times 10^{-4}$ M Azür A ilave edilmiş çözeltilerde, yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı incelendi. Yumuşak çelik elektrodun referans elektrota karşı açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra, 1 mV/s tarama hızıyla önce katodik yöne doğru (-350 mV), daha sonra anodik yöne doğru (+350 mV) tarama yapıldı. Cihazdan elde edilen log i değerleri elektrodun yüzey alanına ($0,5024 \text{ cm}^2$) bölünerek yarı logaritmik [$\log i (\text{A.cm}^{-2})$] akım yoğunluğu değerleri belirlendi. Dört farklı sıcaklıkta elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Bölüm 5'te Şekil 5.7–5.10'da verildi. Korozyon potansiyelleri (E_{kor}) doğrudan cihazdan okundu. Bu eğrilerden, E_{kor} , Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile akım yoğunluğu (i_{kor}), katodik Tafel sabiti ($-\beta_c$) değerleri belirlendi, akım yoğunluğu değerlerinden % η değerleri hesaplanarak elde edilen bulgular Bölüm 5'te Çizelge 5.7-5.10'da verildi. Akım yoğunluğu ve katodik Tafel sabitlerinin hesaplanmasına ilişkin örnekler, aşağıda verildi.

Akım yoğunluğu değerlerinin hesaplanması (i_{kor}):

Şekil 4.22'deki doğrunun denklemi: $y = -9,296 x - 8,291$

$E_{kor} = -0,475$ V doğrudan cihazdan okundu. Bu değer denklemdeki "x" yerine konulursa

$$(\log i_{kor}) = [(-9,296) (-0,475)] - 8,291$$

$$\log i_{kor} = -3,8754$$

Akım yoğunluğu değerinin anti logaritması alınırsa

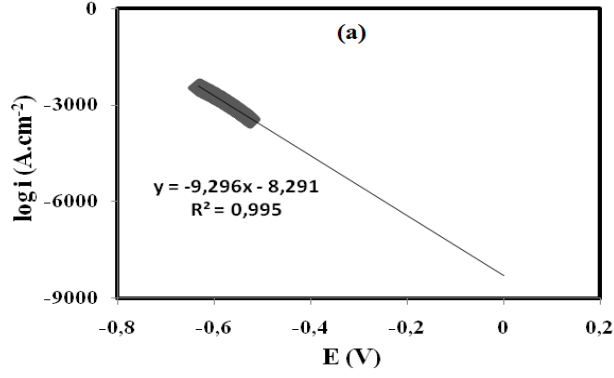
$$\text{Antilog}(-3,8754) = 1,3323 \times 10^{-4}$$

$i_{kor} = 1,3323 \times 10^{-4}$ A bu değer 10^6 ile çarpılarak,

Akım yoğunluğu değeri = $1,3323 \times 10^{-4} \text{ A} \times 10^6 \mu\text{A/A} = 133 \mu\text{A}$ olarak hesaplanmış ve yüzey alanına ($0,5024 \text{ cm}^2$) bölünerek

$i_{kor} = 133 \mu\text{A} / 0,5024 \text{ cm}^2 = 265 \mu\text{A.cm}^{-2}$ olarak hesaplandı. Bölüm 5'te Çizelge 5.6-5.9

'da ve metin içinde i_{kor} değerleri $\mu\text{A.cm}^{-2}$ olarak tartışıldı.



Şekil 4.22 298 K’de 1,0 M HCl çözeltisi ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi

Katodik Tafel sabitinin hesaplanması ($-\beta_c$):

298 K’de 1,0 M HCl çözeltisi ile elde edilen katodik Tafel sabiti Şekil 4.22’de verilen eğrinin denkleminde, eğimin tersi alınarak bulundu.

Doğrunun denklemi: $y = -9,296 x - 8,291$

Eğim = $-9,296 \text{ A.cm}^{-2}\text{V}^{-1}$

Katodik Tafel eğimi = $\beta_c = 1 / -9,296 \text{ A.cm}^{-2}\text{V}^{-1} = -0,10757 \text{ V.dec}^{-1}$

$\beta_c = -0,10757 \text{ V dec}^{-1} \times 1000 \text{ mV} / 1 \text{ V} = -108 \text{ mV dec}^{-1}$

Aynı işlemler 308 K, 318 K ve 328 K’de Azür A ile tekrarlandı. Daha sonra 298–328 K’de; $1 \times 10^{-6} \text{ M}$, $5 \times 10^{-6} \text{ M}$, $1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ve $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ Azür A, Azür B, Azür C ve Schiff bazı içeren çözeltiler ile aynı şekilde çalışıldı. Ayrıca $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ’lık Azür B ve Azür C ile de çalışıldı. Tüm bulgular Çizelge 5.6–5.9’da verildi.

4.2.9 Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

Arrhenius denklemi aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$k = A.e^{(-E_a^*/RT)}$$

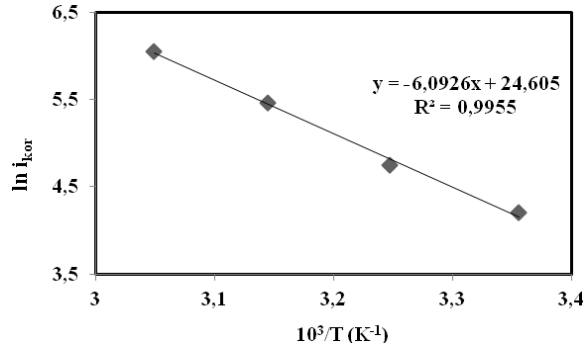
Bu denklemde; “k” tepkime hızı (inhibitör varlığında veya yokluğunda korozyon hızı), “A” Arrhenius sabiti (frekans faktörü), “ E_a^* ” aktivasyon enerjisi (korozyon aktivasyon enerjisi), “R” genel gaz sabiti, “T” ise mutlak sıcaklığı göstermektedir.

Korozyonun aktivasyon enerjisinin (E_a^*) hesaplanmasına örnek:

E_a^* ’ları belirlemek için 1,0 M HCl ortamında ve bu ortama inhibitör olarak $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $5,0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ve $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ Azür A katılmış çözeltilerin 298 K–328 K aralığındaki i_{kor} değerleri kullanıldı. E_a^* ’yı hesaplamak için $\ln i_{kor}$ ’a karşı $1/T$ grafiği çizilerek Arrhenius doğruları elde edildi. Aynı işlemler Azür B, Azür C ve Schiff

bazı ile tekrarlandı. Ayrıca $5,0 \times 10^{-4}$ M'lık Azür B ve Azür C ile de çalışıldı. Elde edilen 26 Arrhenius doğrusunun tümü Bölüm 5'te Şekil 5.11'da verildi.

Örnek E_a^* hesabı: 1,0 M HCl + $5,0 \times 10^{-6}$ M Azür C çözeltisi için elde edilen doğrunun eğiminden E_a^* değeri aşağıda gösterildiği gibi hesaplandı (Şekil 4.23).



Şekil 4.23 1,0 M HCl + $5,0 \times 10^{-6}$ M Azür C çözeltisi için çizilen Arrhenius doğrusu

Şekil 4.23'te verilen doğru denklemi: $y = -6,0926x + 24,605$ 'tir. Bu doğrunun eğiminden E_a^* bulunur.

$$\text{Eğim} = -6,0926 \times 10^3 \text{ 1/K}^{-1} = -E_a^*/R$$

$$E_a^* = -(-6,0926 \times 10^3 \text{ 1/K}^{-1} \times 8,314 \text{ J/mol.K}) = 50649 \text{ J/mol}$$

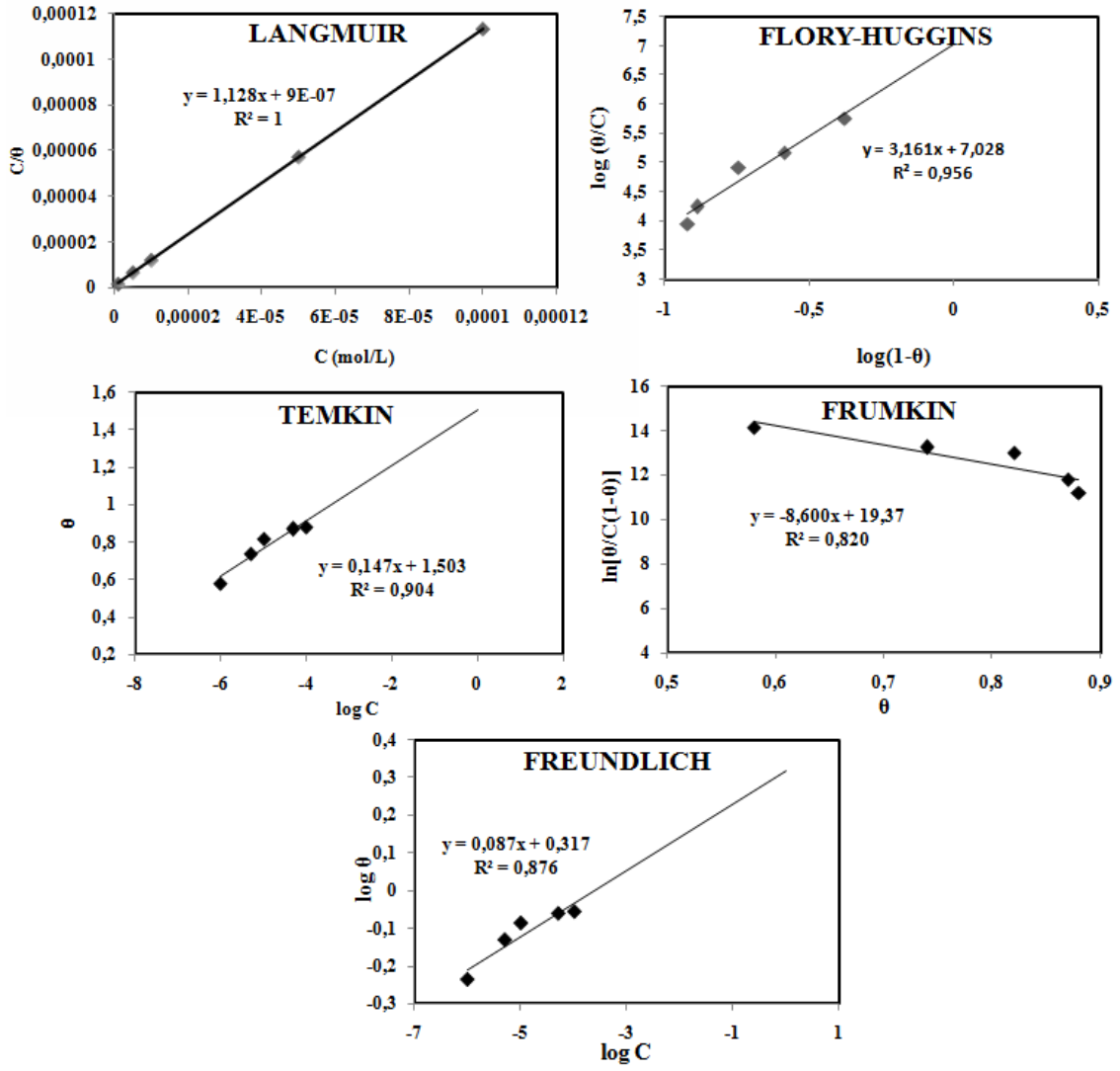
$$E_a^* = 50649 \text{ J/mol} \times (1\text{kJ}/1000 \text{ J}) = 50,6 \text{ kJ/mol'dür.}$$

Diğer 26 doğrunun eğimlerinden E_a^* değerleri aynı şekilde hesaplandı ve bulgular Bölüm 5'te Çizelge 5.10'da verildi.

4.2.10 Adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi

İnhibitör ve metal yüzeyi arasındaki ilişkiyi saptamak için adsorpsiyon izotermeleri kullanılmaktadır. Adsorpsiyonun, hangi izoterme uyduğunun belirlenmesi için beş farklı (Langmuir, Flory-Huggins, Temkin, Frumkin ve Freundlich) adsorpsiyon izotermi çizildi ve bu izotermeler aşağıda Şekil 4.24-27'de gösterildi.

Adsorpsiyon izotermi belirlenirken bir saat denge sonunda EIS yönteminden saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanıldı. Çizilen grafikler içerisinde en yüksek R^2 değeri, Langmuir adsorpsiyon izotermi ile elde edildiğinden tüm moleküllerin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğuna karar verildi (Şekil 4.24-4.27).



Şekil 4.24 298 K’de Azür A için elde edilen adsorpsiyon izotermeleri

Langmuir adsorpsiyon izoterminden; adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}) ve adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG°_{ads}) değerlerinin hesaplanması:

Şekil 4.26’deki Langmuir adsorpsiyon izotermine ait denklem: $y = 1,096x + 1 \times 10^{-6}$ ($R^2 = 1$)’dur.

Bu doğrunun “y” eksenini kestiği noktadan (kayma değerinden) $1/K$ hesaplanır.

$1/K = 1 \times 10^{-6}$ buradan $K = 1000000$ bulundu. K_{ads} yardımıyla ΔG°_{ads} hesaplanır. K_{ads} ve ΔG°_{ads} arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right)$$

$$1000000 = \frac{1}{55,5} \exp \left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{8,314 \text{ J/K.mol} \cdot 298 \text{ K}} \right)$$

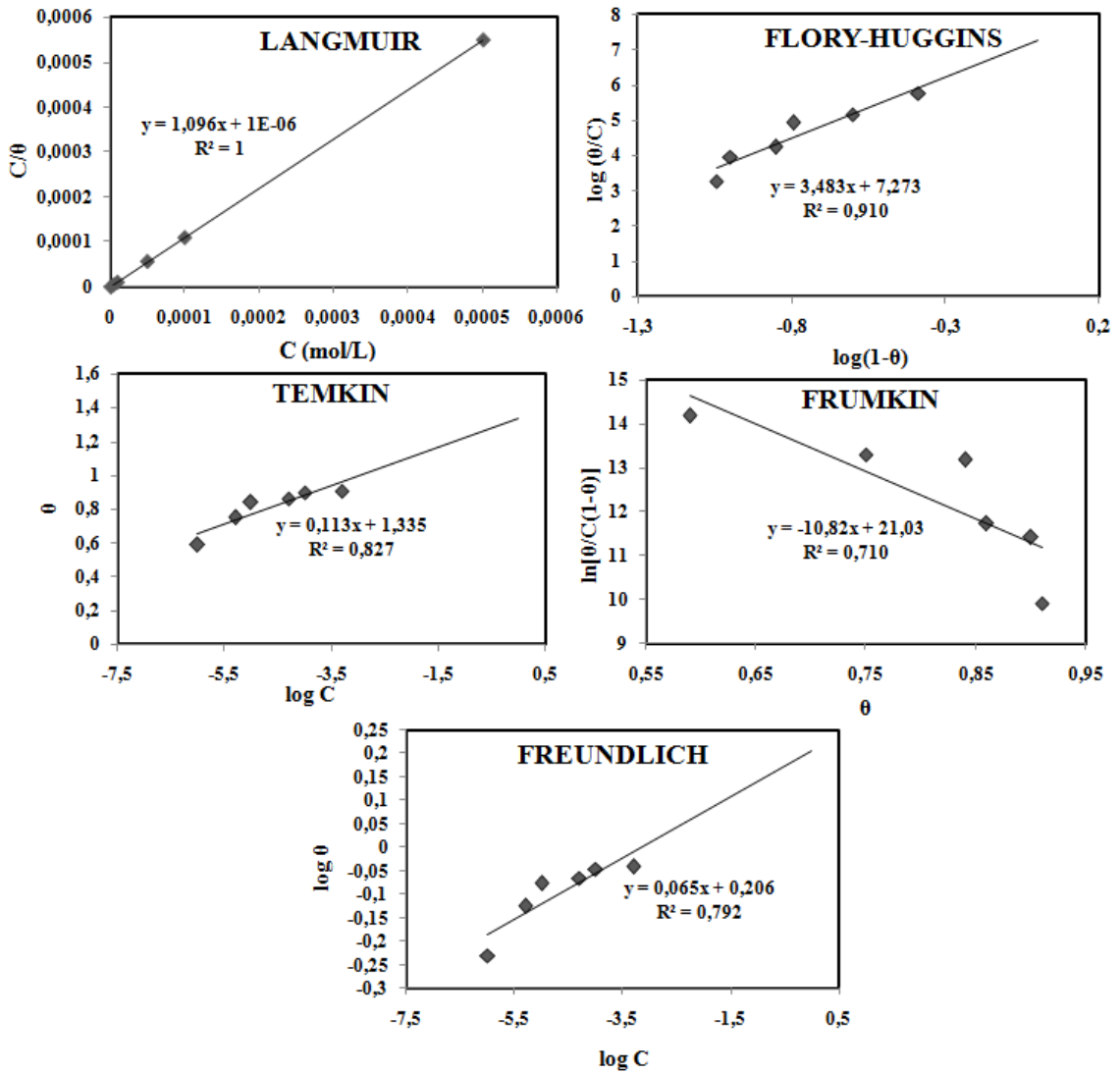
$$55500000 = \exp \left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{2477,572 \text{ J.mol}^{-1}} \right)$$

$$\ln 55500000 = \ln \exp \left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{2477,572 \text{ J.mol}^{-1}} \right)$$

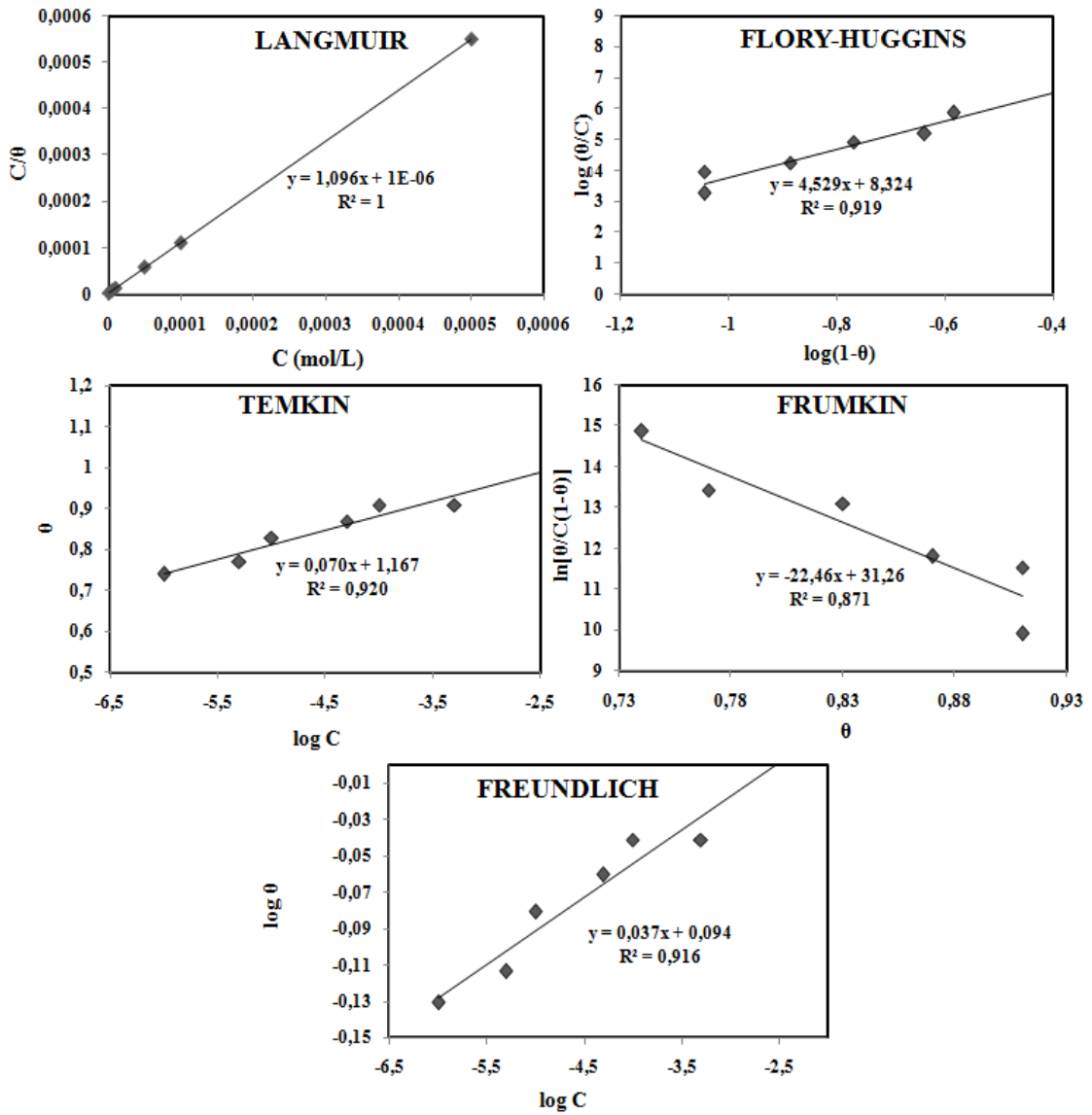
$$17,832 = -\Delta G^{\circ}_{ads} / 2477,572 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$-\Delta G^{\circ}_{ads} = 44179,800 \text{ J.mol}^{-1} \times (1 \text{ kJ}/1000 \text{ J})$$

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -44,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



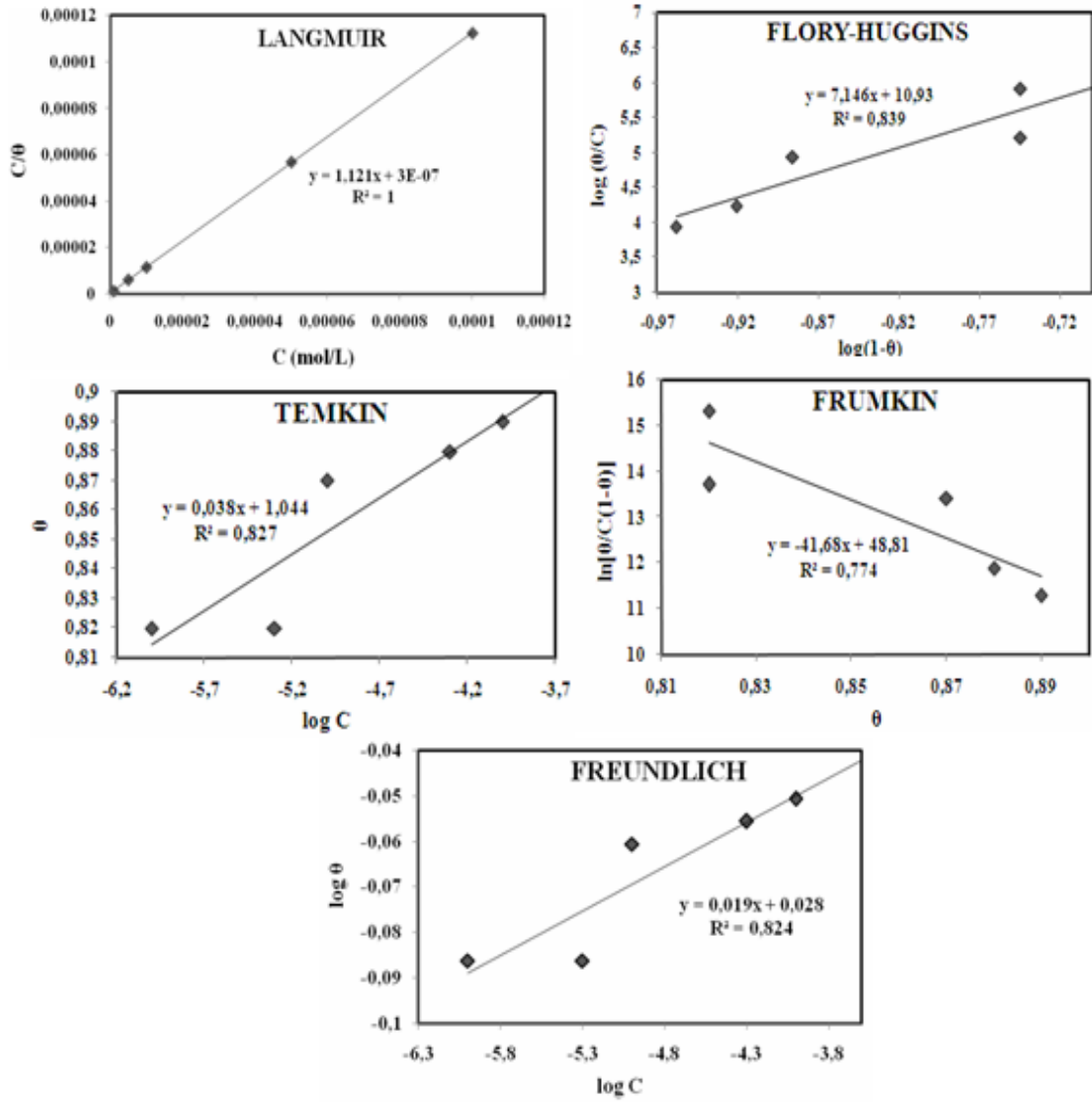
Şekil 4.25 298 K’de Azür B için elde edilen adsorpsiyon izotermeleri



Şekil 4.26 298 K’de Azür C için elde edilen adsorpsiyon izotermi

Hesaplanan K_{ads} ve ΔG°_{ads} değerlerinin elektrotların farklı çözeltilerde, farklı bekletilme sürelerine göre değişimini saptamak için aynı işlemler 4, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat bekleme süresi sonunda tekrarlandı. Tüm değerler Bölüm 5’te Çizelge 5.11’de verildi.

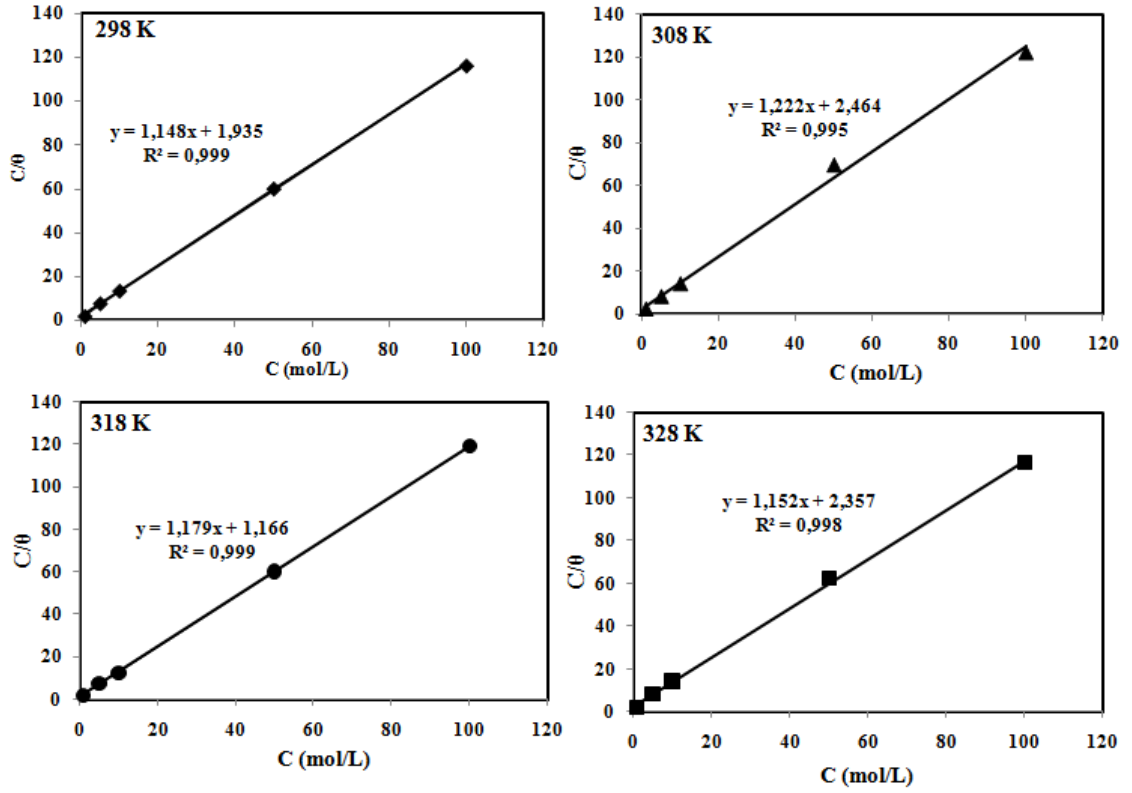
Sıcaklığın ΔG°_{ads} değerine etkisini belirlemek amacıyla dört farklı sıcaklıkta (298 K–328 K) bir saat denge sonunda potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden Azür A’nın beş derişimi için saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılarak her dört sıcaklıkta Langmuir adsorpsiyon izotermi çizildi.



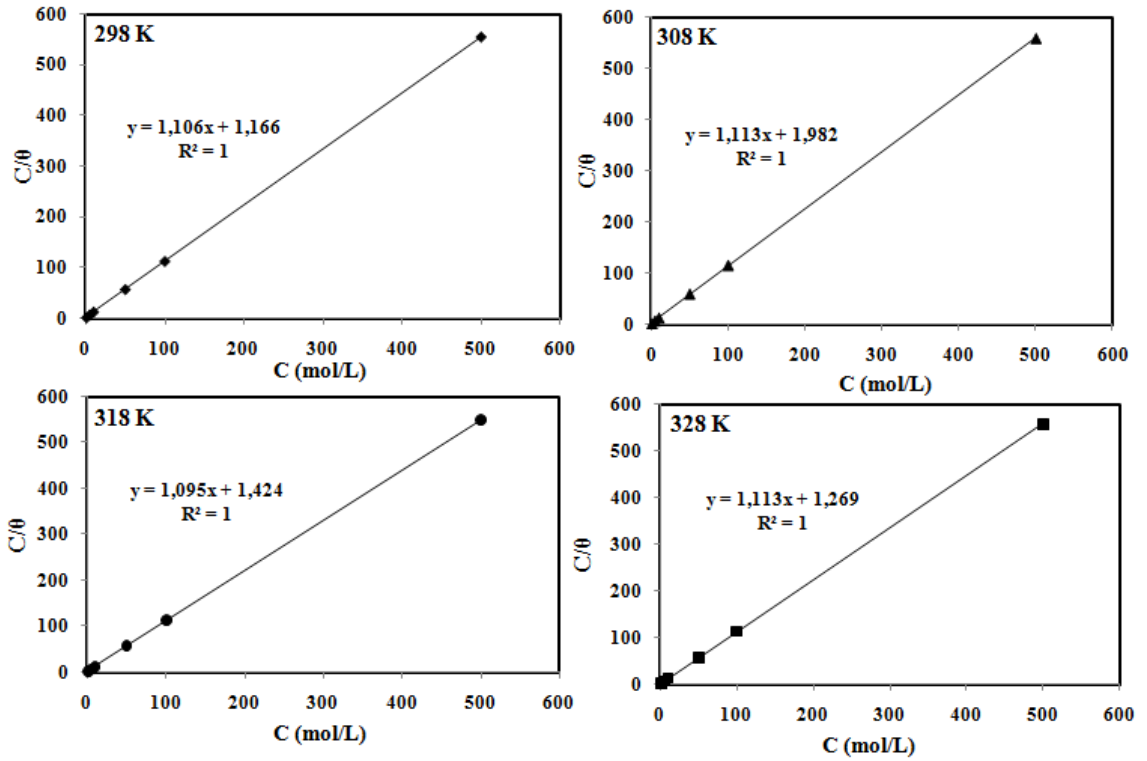
Şekil 4.27 298 K’de Schiff bazı için elde edilen adsorpsiyon izotermi

Farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 4.28’de verildi. Aynı işlemler Azür B, Azür C ve Schiff bazı ile tekrarlandı. Ayrıca $5,0 \times 10^{-4}$ M’lık Azür B ve Azür C ile de çalışıldı.

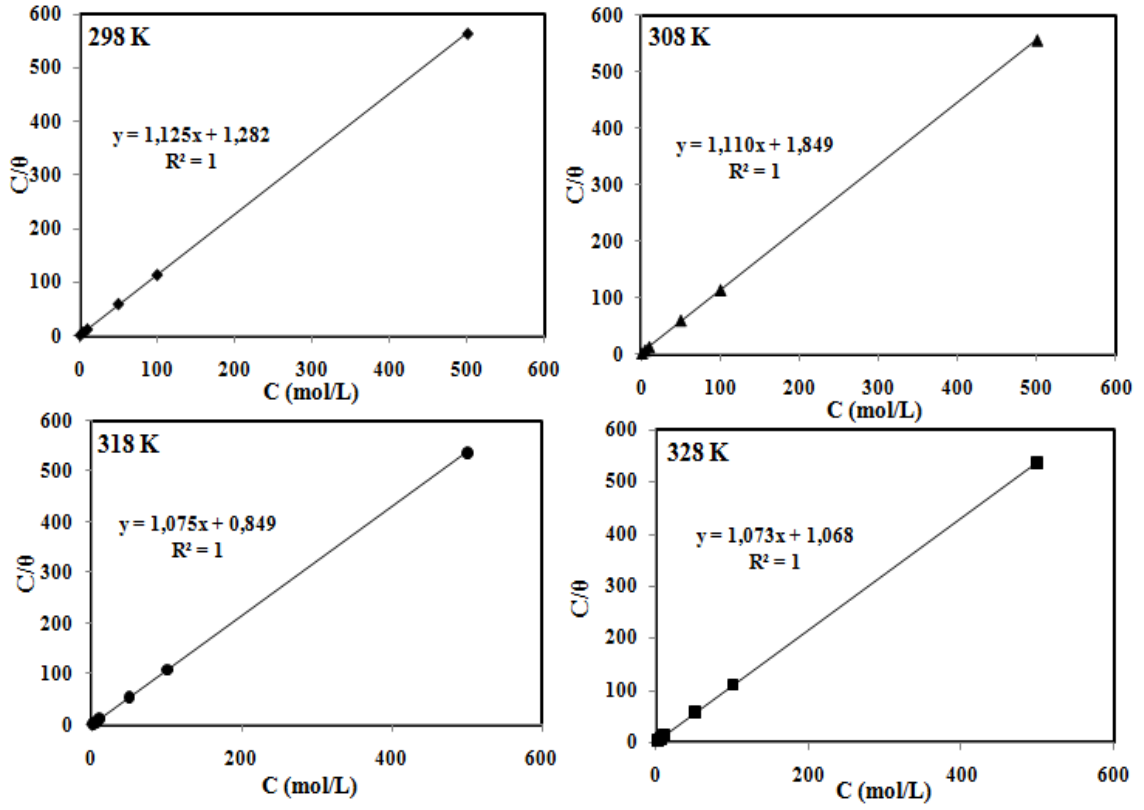
Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 4.29–4.31’de verildi. Bu izotermilerden saptanan ΔG_{ads}° ve K_{ads} değerleri Bölüm 5’te Çizelge 5.12’de verildi.



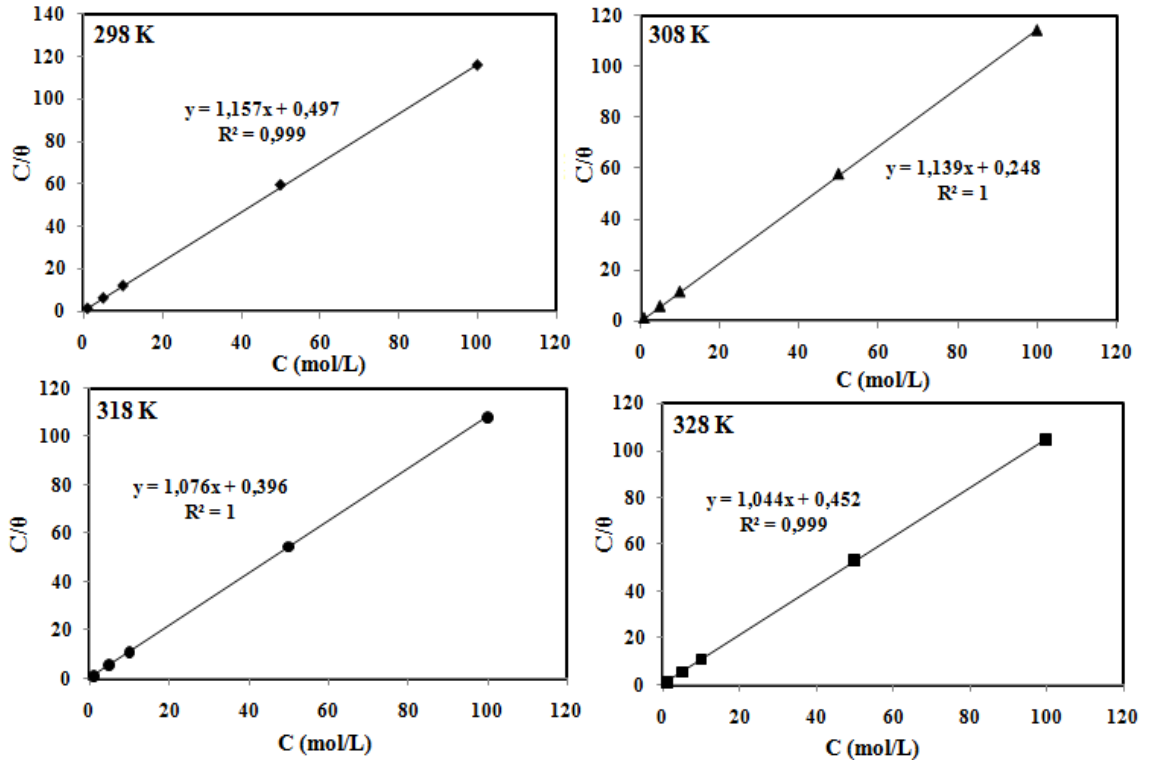
Şekil 4.28 Yumuşak çeliğin 298 K–328 K’de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + Azür A içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.29 Yumuşak çeliğin 298 K–328 K’de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + Azür B içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermleri



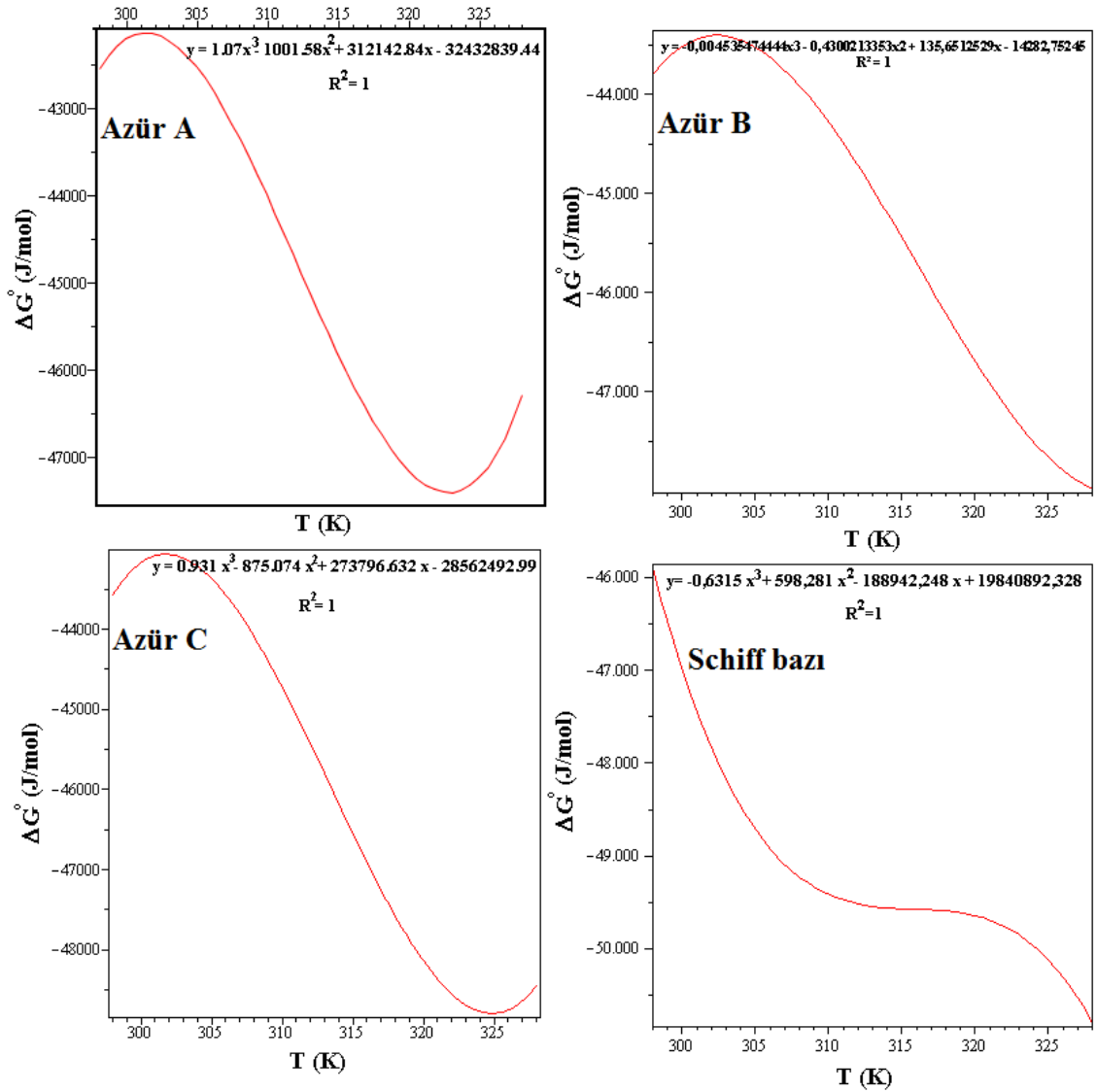
Şekil 4.30 Yumuşak çeliğin 298 K–328 K’de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + Azür C içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.31 Yumuşak çeliğin 298 K–328 K’de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + Schiff bazı içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi

4.2.11 Entalpi (ΔH°_{ads}) ve entropi (ΔS°_{ads}) değerlerinin belirlenmesi

Dört inhibitörün Langmuir adsorpsiyon izotermelerinden saptanan ΔG°_{ads} değerlerinin mutlak sıcaklığa karşı değişimi grafiğe geçirildi ve Şekil 4.32 elde edildi. MAPLE software (yazılımı) programı ile eşleştirme yapılarak saptanan 3°den polinom denklemi aynı şekil üzerinde verildi. Adsorpsiyon entropisi ve adsorpsiyon ısı gibi termodinamik adsorpsiyon parametreleri, farklı matematiksel metotlar kullanılarak hesaplanabilmektedir. Tüm sıcaklıklardaki entropi değerleri, Gibbs-Helmholtz denkleminde 3°den polinom denklemi ile hesaplandı (Şekil 4.32). Çizilen grafikler içerisinde en yüksek R^2 değeri ($R^2=1$), 3°den polinom denklemi ile elde edildiğinden adsorpsiyon entropisinin hesaplanmasında bu denklemin kullanılmasına karar verildi.



Şekil 4.32 Dört inhibitör için hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.32'deki 3'üncü denkleminin sabit basınçta türevi alınarak ΔS_{ads}° hesaplandı.

$$(dG/dT)_p = -\Delta S_{ads}^{\circ}$$

$$dG = -SdT + VdP \text{ (sabit basınç)}$$

$$dG = -SdT \text{ eşitliği elde edilir.}$$

$$y = 0,931x^3 - 875,074x^2 + 273796,632x - 28562492,99$$

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = 0,931T^3 - 875,074T^2 + 273796,632T - 28562492,99$$

$$(dG/dT)_p = 0,931T^3 - 875,074T^2 + 273796,632T - 28562492,99$$

$-\Delta S_{ads}^{\circ} = 2,793T^2 - 1750,148T + 273796,632 - 0$ denkleminde her bir sıcaklıktaki adsorpsiyon entropisi değerleri hesaplandı.

Örnek: Azür C'nin 298 K'de ΔS_{ads}° değerinin hesaplanması

$$-\Delta S_{ads}^{\circ} = 2,793T^2 - 1750,148T + 273796,632$$

$$-\Delta S_{ads}^{\circ} = 2,793 \times (298)^2 - 1750,148 \times (298) + 273796,632$$

$$-\Delta S_{ads}^{\circ} = 248029,572 - 521544,104 + 273796,632$$

$$-\Delta S_{ads}^{\circ} = 282,1 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S_{ads,298}^{\circ} = -282,1 \text{ J/mol'dür.}$$

Diğer sıcaklıklar için de ΔS_{ads}° değerleri aynı şekilde hesaplandı ve bulgular Bölüm 5'te Çizelge 5.12'de verildi.

Örnek: Azür C'nin 298 K'de adsorpsiyon ısısının (ΔH_{ads}°) hesaplanması

ΔS_{ads}° değerleri hesaplandıktan sonra aşağıdaki temel termodinamik eşitlikte ΔS_{ads}° değerleri yerine koyularak, her sıcaklık için ΔH_{ads}° değerleri hesaplandı.

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ}$$

Bölüm 5'te Çizelge 5.12'de verilen ΔG_{ads}° ile yukarıda hesaplanan ΔS_{ads}° değerleri yerine konularak ΔH_{ads}° hesaplanır.

$$-43564 \text{ J/mol} = \Delta H_{ads}^{\circ} - [298 \text{ K} \times (-282,1 \text{ J/mol})] = \Delta H_{ads}^{\circ} - (-84065,8)$$

$$\Delta H_{ads}^{\circ} = -127629,8 \text{ J/mol}$$

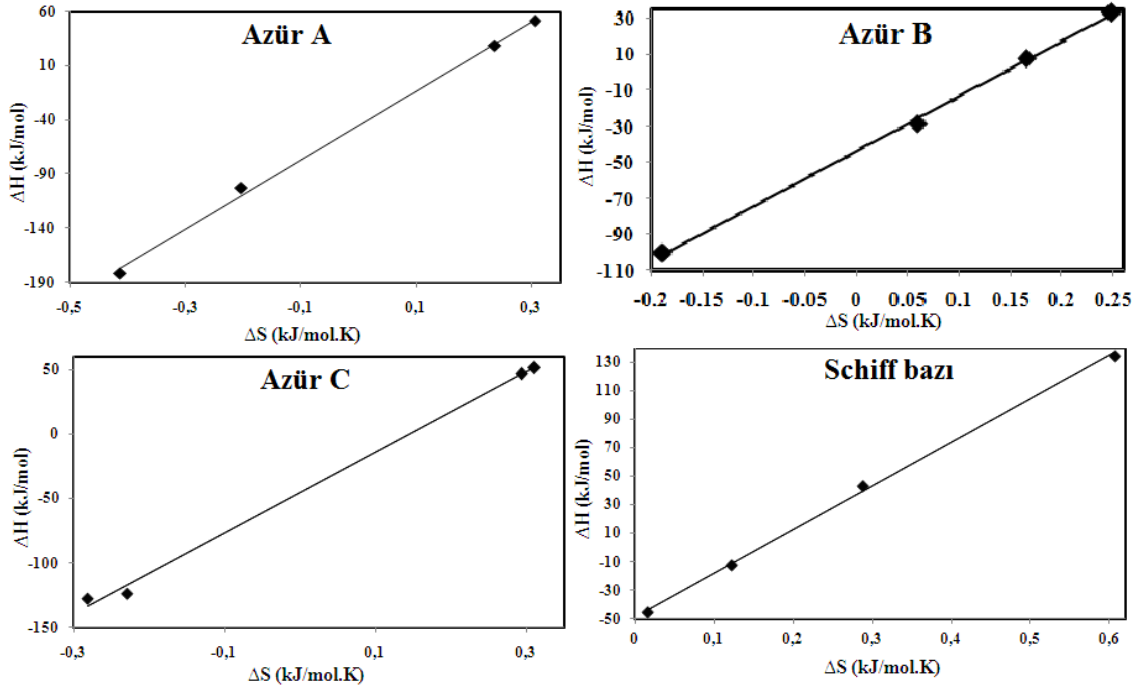
$$\Delta H_{298}^{\circ} = -127629,8 \text{ J/mol} \times (1 \text{ kJ} / 1000 \text{ J})$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -127,6 \text{ kJ/mol olarak bulundu.}$$

Diğer sıcaklıklar için de ΔH°_{ads} değerleri aynı şekilde hesaplandı. İnhibitör olarak kullanılan diğer üç bileşik için de aynı işlemler yapıldı ve bulgular Bölüm 5'te Çizelge 5.12'de verildi.

İzokinetik ilişkinin belirlenmesi

ΔS°_{ads} 'nin ΔH°_{ads} 'a göre değişimi çizilerek izokinetik ilişki saptandı. Bunun için Çizelge 5.12'nin verileri kullanıldı. ΔS°_{ads} değerlerinin ΔH°_{ads} değerlerine göre değişimini gösteren grafikler Şekil 4.33'te verildi. İki değişken arasındaki ilişkiler lineer olduğundan, izokinetik ilişki olarak değerlendirildi.



Şekil 4.33 Dört inhibitör molekülünün ΔS°_{ads} değerlerinin ΔH°_{ads} değerlerine göre değişimi (izokinetik ilişki)

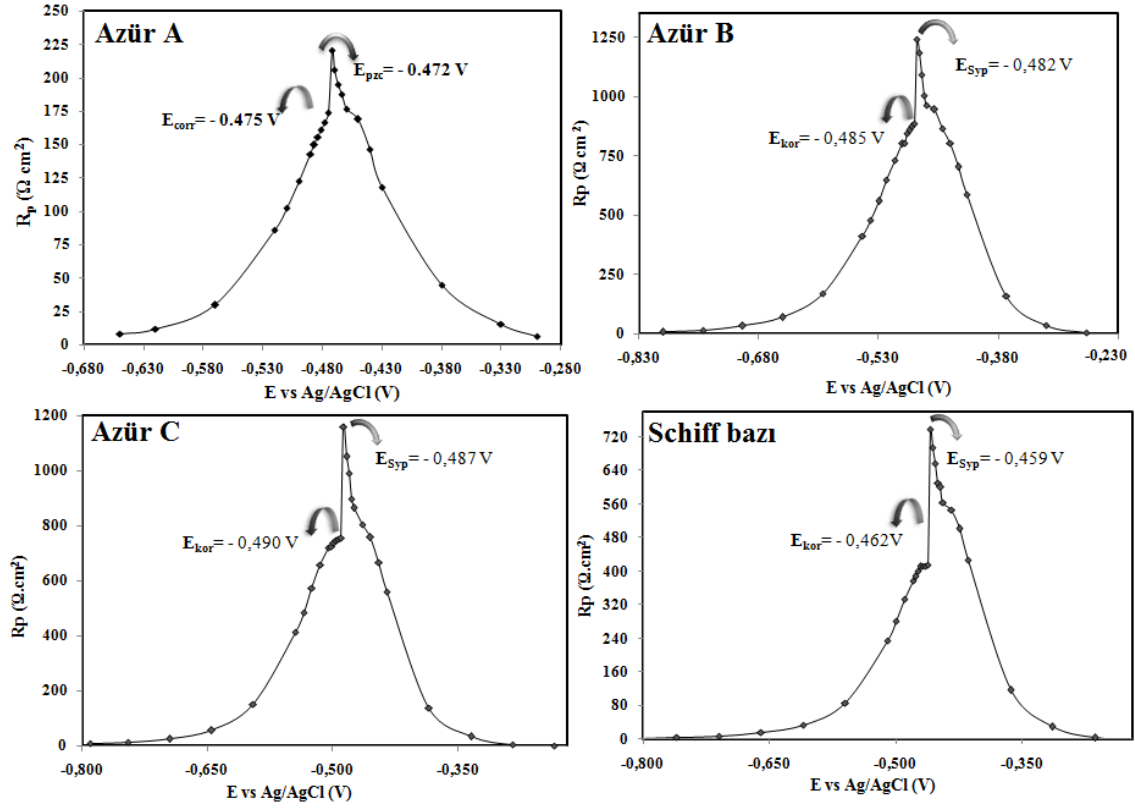
4.2.12 Sıfır yük potansiyelinin belirlenmesi

Bir çözelti içinde inhibitörün metal yüzeyine adsorplanabilmesi o metalin sıfır yük potansiyeline (E_{syp}) bağlıdır. Yumuşak çelik elektrodun yüzey yükünü belirlemek için 1,0 M HCl çözeltisine inhibitör ilave edilerek bir saat bekleme süresi sonunda korozyon potansiyelinde ve farklı potansiyelerde EIS ölçümleri yapıldı. Bu ölçümlerden bulunan R_p değerleri elektrodun yüzey alanıyla çarpılarak potansiyele karşı grafiğe geçirildi ve Şekil 4.34 elde edildi. Elde edilen eğrilerde maksimum noktalar E_{syp} 'yi göstermektedir. Örneğin 1,0 M HCl + $1,0 \times 10^{-4}$ M Azür C'de yumuşak çelik elektrodun denge

potansiyeli (korozyon potansiyeli: E_{kor}) -0,490 V, E_{syp} -0,487 V olarak belirlendi. Diğer inhibitörler için saptanan değerler Şekil 4.34'teki grafikler üzerinde not edildi.

$$\psi = E_{kor} - E_{syp}$$

$\psi = -0,490 - (-0,487) = -0,003$ V olarak hesaplandı. Aradaki fark negatif olduğu için yumuşak çelik elektrodun yüzeyinin negatif yüklü olduğuna karar verildi.



Şekil 4.34 Dört inhibitörün sıfır yük potansiyellerinin belirlenmesi

4.2.13 Tepkime sırasında açığa çıkan hidrojen gazının hacminin belirlenmesi

Çalışmanın bu aşamasında; tepkime sırasında açığa çıkan hidrojen gazının hacmini belirlemek için özel olarak imal ettirdiğimiz üstü kapalı 10 mL'lik gaz büretleri kullanıldı. 1,0 M'lık HCl çözeltisi 10 mL'lik gaz büretine doldurularak, içinde 1,0 M HCl bulunan 150 mL'lik behere ağzı kapatılarak ters çevrildi ve çalışma elektrodu bu gaz büretine daldırıldı. Bir saat'lik bekleme süresi sonunda elektrot yüzeyinde açığa çıkan hidrojen gazının hacmi 0,05 mL olarak okundu.

Dört, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat'lik bekleme süreleri sonunda hidrojen gazının hacimleri not edildi. İnhibitörlü çözeltiler (1,0 M HCl + $1,0 \times 10^{-6}$ M, $5,0 \times 10^{-6}$ M, $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M) ile aynı işlemler tekrarlandı. Ayrıca $5,0 \times 10^{-4}$ M'lık Azür B ve Azür C ile de çalışıldı. Ölçülen hidrojen gazı miktarları Bölüm 5'te Çizelge 5.13'te

verildi. Ayrıca, hidrojen gazının hacminin zamana karşı değişimini gösteren grafikler Bölüm 5’te Şekil 5.12’de verildi.

4.2.14 Yumuşak çelik elektrotların yüzey morfolojilerinin ve yüzey bileşimlerinin belirlenmesi

Farklı derişimlerde inhibitör ($1,0 \times 10^{-6}$ M– $1,0 \times 10^{-4}$ M) içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K’de 120 saat süreyle yumuşak çelik elektrotlar bekletildi. Ayrıca 1,0 M HCl + $5,0 \times 10^{-4}$ M’lık Azür B ve Azür C içeren çözeltilerle de aynı koşullarda çalışıldı. Yumuşak çelik elektrotlar bir demir testeresi yardımıyla yüzeyden 0,5 cm uzaklıktaki mesafeden kesilerek yüzey morfolojileri ve yüzey analizleri, SEM ve EDX ile belirlendi. SEM tekniği ile yumuşak çelik yüzeyine inhibitörlerin etkilerinin incelendiği çalışmada elde edilen yüzey mikrografları Bölüm 5’te Şekil 5.13–5.16’te verildi. Aynı elektrotların yüzey bileşimleri EDX analizi ile belirlendi. Elektrotların EDX analizi ile belirlenen yüzde bileşimleri Bölüm 5’te Çizelge 5.14’te verildi.

Ayrıca, inhibitör içermeyen ve $1,0 \times 10^{-4}$ M Azür A, Azür B, Azür C veya Schiff bazı içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K’de 120 saat süreyle bekletilen yumuşak çelik elektrotların yüzey morfolojileri AFM ile de incelendi. Elde edilen üç boyutlu yüzey mikrografları Bölüm 5’te Şekil 5.17–5.21’de verildi.

4.2.15 Azür A, Azür B, Azür C ve Schiff bazının kuantum kimyasal hesaplamaları

Günümüzde kuantum kimyasal hesaplamalar tepkime mekanizmalarını aydınlatma çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır [110]. Son zamanlarda yapılan korozyon çalışmaları kuantum kimyasal hesaplamaların inhibisyon mekanizması çalışmaları için ne kadar önemli olduğunu göstermiştir [75,111-114]. Azür A’nın kuantum kimyasal hesaplamaları yoğunluk fonksiyonel teorisi’nin (Density Functional Theory: DFT) B3LYP (Becke 3 term with Lee, Yang, Parr Exchange) modeli kullanılarak yapıldı. DFT’nin temelinde molekülün enerjisi hesaplanırken dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğu kullanılmaktadır. Bu teori Hoenburg ve Kohn tarafından ortaya atılmıştır. Temel teori sadece bir molekülün temel haldeki elektronik enerjisini belirlemek için uygulanmıştır. Bu teorinin pratik bir uygulaması Kohn ve Sham tarafından geliştirilmiştir. Geliştirilen metot yapısal olarak Hartree-Fock metoduna benzemektedir (hibrit yoğunluğu ve bölgesel olmayan yoğunluk fonksiyonel modelleri). Hartree-Fock yönteminde temel amaç, sistemin elektronik enerjisinin elde edilmesidir.

Hesaplamalar:

Gaz ve su fazı için B3LYP modeli ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p), 6-311++G(d,p), 6-311++G(2d,2p) temel setleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Fukui indislerinin hesaplanması

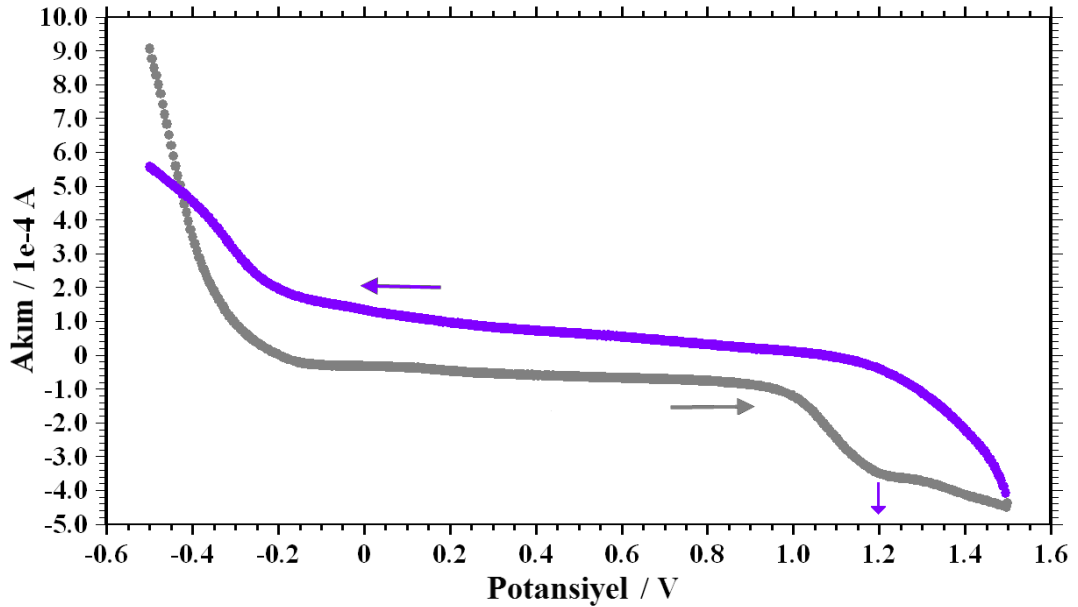
AOMix [100,101] programı kullanılarak Fukui indisleri hesaplandı. Bulgular Bölüm 5'te verildi.

Mulliken yüklerinin hesaplanması

Gaz ve su fazı için B3LYP modeli ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p), 6-311++G(d,p), 6-311++G(2d,2p) temel setleri, kullanılarak gerçekleştirildi. Bulgular Bölüm 5'te verildi.

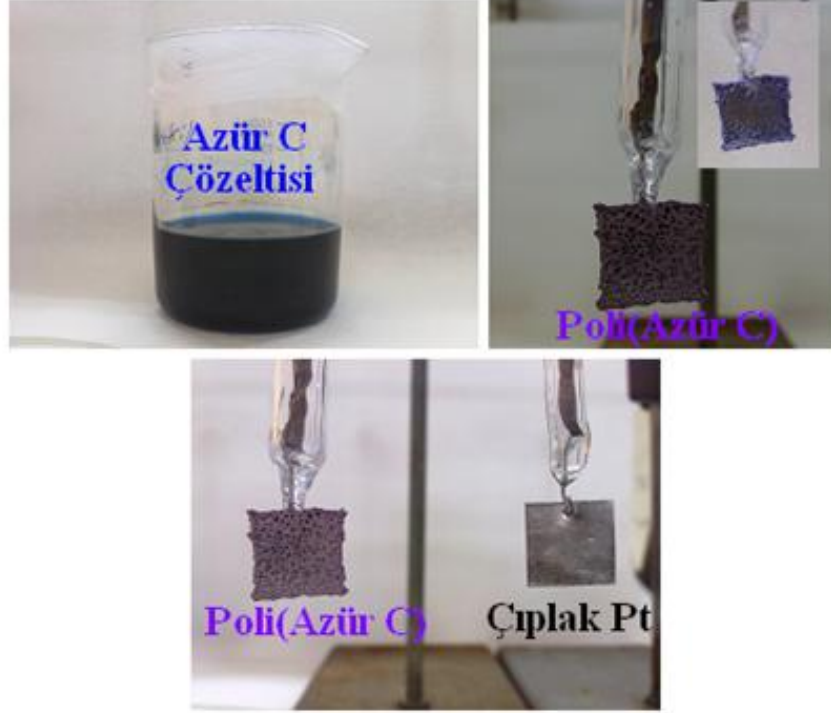
4.2.16 Azür C'nin elektrokimyasal polimerizasyonu

Platin elektrodun $1,0 \times 10^{-3}$ M Azür C ve 0,1 M LiClO₄ içeren 50 mL asetonitril çözeltisi içerisinde -0,5 V ile 1,5 V potansiyel aralığında $0,05 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızı ile dönüşümlü voltamogramı elde edildi ve Şekil 4.35'te verildi. Çalışmaların özellikle Pt gibi inert bir elektrot yüzeyinde yapılmasının amacı, sentez sırasında anodik yönde çözünmesi kolay olan bir metalde, metalin çözünmesinden dolayı meydana gelecek akım değişiminin polimerizasyondan gelecek net akım değişiminin belirlenmesinde hatalara neden olacağı ve böylece elde edilen sonuçların sadece polimer mekanizması ile ilgili olmayacağıdır.



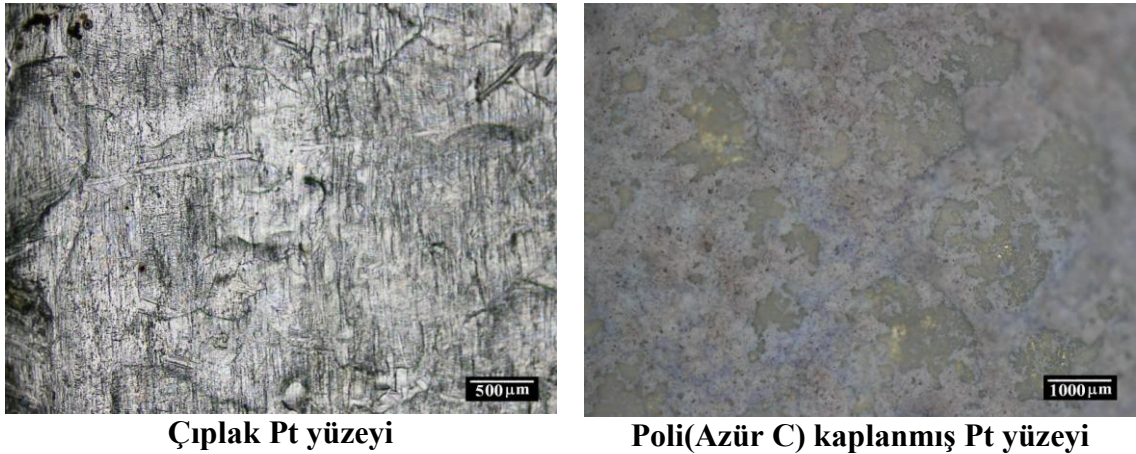
Şekil 4.35 $1,0 \times 10^{-3}$ M Azür C + 0,1 M LiClO₄ çözeltisi içerisinde Pt elektroda ait dönüşümlü voltamogram

Elde edilen voltamogramda pozitif yönlü tarama sırasında 1,2 V'ta bir anodik pik oluşmaktadır. Bunun sonucunda, Azür C'nin elektrokimyasal polimerizasyonunu gerçekleştirmek için 1,2 V sabit potansiyel uygulanarak 30 dakika boyunca Pt elektrotlar $1,0 \times 10^{-3}$ M Azür C + 0,1 M LiClO₄ içeren çözeltide bekletildi. Bu süre sonunda anot üzerinde viyole renkli polimer elde edildiği görüldü (Şekil 4.36).



Şekil 4.36 $1,0 \times 10^{-3}$ M Azür C + 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde poli(Azür C) filmi ile kaplanan Pt elektrodun görünümü

Şekil 4.36'da poli(Azür C) kaplanmış yüzey leylak renginde (lila) karnabahar görünümünde, kaplanmamış yüzey ise metalik gri renkte düz, pürüzsüz bir görünümde oldukları net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.37 Metal mikroskobu ile görüntülenmiş yüzey mikrografları

Ayrıca Şekil 4.37’de kaplanmamış ve poli(Azür C) kaplanmış Pt yüzeylerinin metal mikroskobu ile görüntülenmiş yüzey mikrografları verildi. Poli(Azür C) kaplanmış yüzeyin homojen, kaplanmamış yüzeyin ise heterojen yapıda oldukları görülmektedir. Polimerleşmenin gerçekleştiğini ispat etmek amacıyla ayrıca Azür C ve elektrot yüzeyinden kazınarak alınan poli(Azür C)’nin FTIR spektrumları alındı ve spektrumlar Bölüm 5.10’da verildi.

BÖLÜM V

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma; Azür A, Azür B, Azür C, yeni sentezlediğimiz ve sentezi Bölüm 4.2.3'te, karakterizasyonu Bölüm 4.2.4'te anlatılan Schiff bazının yumuşak çeliğin hidroklorik asit ortamındaki korozyon davranışına, inhibitör etkilerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bunun için inhibitör içermeyen ve inhibitör olarak $1,0 \times 10^{-6}$ M– $1,0 \times 10^{-4}$ M Azür A, Schiff bazı; $1,0 \times 10^{-6}$ M– $5,0 \times 10^{-4}$ M Azür B, Azür C içeren 1,0 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltilerle 298 K'de EIS ve LPR, 298–328 K'de potansiyodinamik polarizasyon ölçümler yapılmış, elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.

5.1 Schiff Bazının Karakterizasyonu

Schiff bazının erime noktası belirlendikten sonra (192 °C'de bozundu) yapısı FTIR, UV-vis ve ¹H-NMR ile aydınlatılmış ve ilgili spektrumlar Bölüm 4'te Şekil 4.8, Şekil 4.15 ve Şekil 4.17'de verilmiştir. Schiff bazının sentezi sırasında oluşan C=N grubunun karakteristik piki FTIR spektrumunda 1682 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Schiff bazının –NO₂ ve Ar–OH pikleri, 2–hidroksi–5–nitro benzaldehitin spektrumundaki piklere göre biraz kayarak sırasıyla; 1330 cm^{-1} ile 1526 cm^{-1} (–NO₂) ve 3327 cm^{-1} 'de (Ar–OH) gözlenmiştir (Şekil 4.8). Azür A'nın FTIR spektrumunda görülen –NH gerilmesine ait pik, Schiff bazınıkinden görülmemiştir. Schiff bazının ¹H-NMR spektrumunda saptanan önemli pikler: ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm): 2,12 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 7,01–9,12 (m, Ar-9H); 10,02 (s, 1H, HC=N); 11,63 (s, 1 Ar-O-H) olmuştur. H–C=N– işlevsel grubunun protonunun kimyasal kayma değeri literatürde rapor edilen birçok araştırmayla uyumludur [115–118]. Sentezlenen Schiff bazının Şekil 4.15'teki UV–Vis spektrumunda Azür A ve 2–hidroksi–5–nitro benzaldehitin karakteristik piklerine ek olarak 321 nm'de C=N bağının n–π* geçişine ait yeni bir pik görülmüştür. Bu yeni oluşan pik, Schiff bazının başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir başka kanıtıdır [106–109]. Bu pikin biçimi ve yeri, yapısındaki kromofor grup NO₂ varlığından kaynaklanmaktadır [115].

5.2 EIS Bulguları ve Değerlendirilmesi

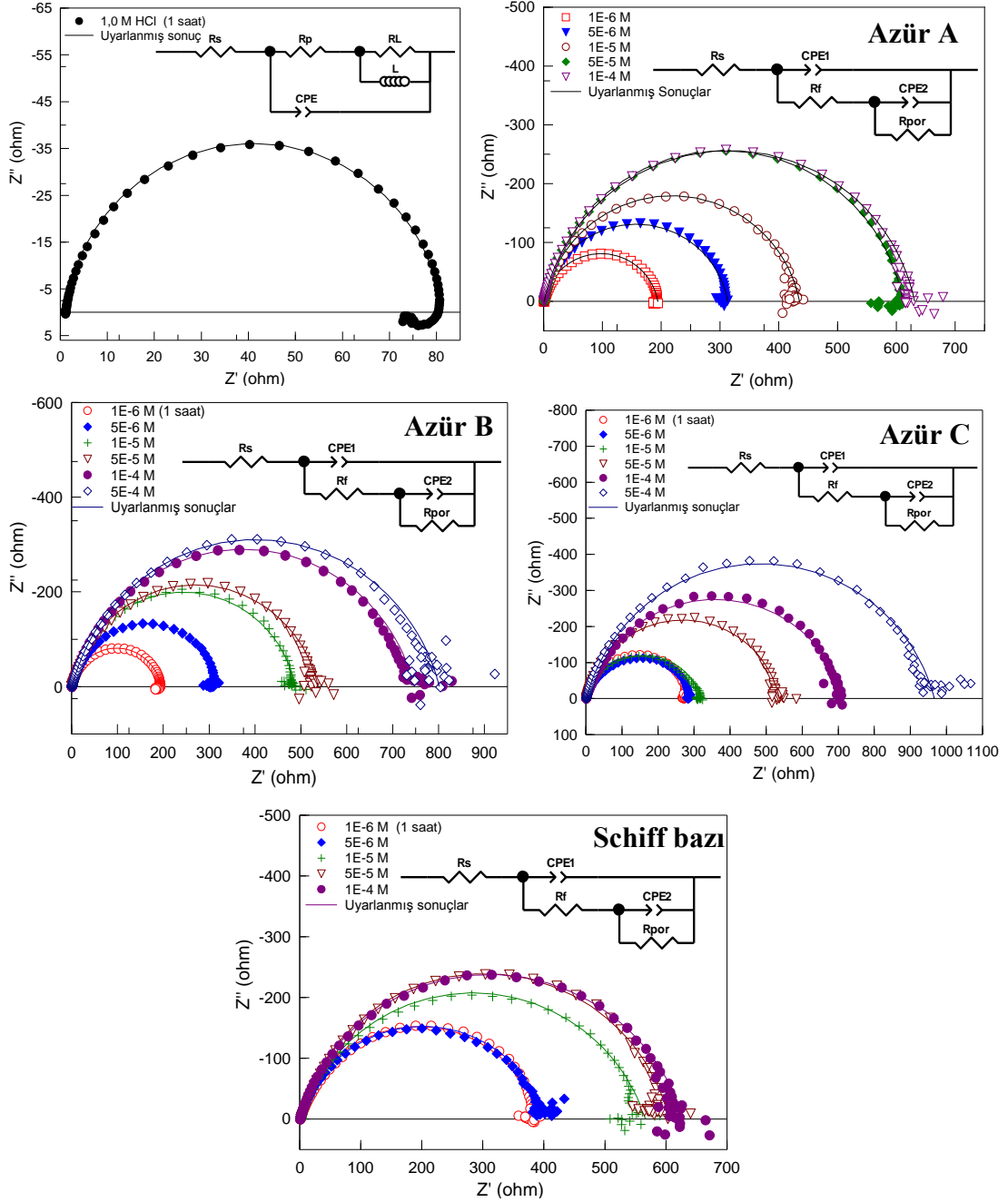
Elektrokimyasal impedans spektroskopisi metaller üzerinde organik inhibitörlerin koruyucu özelliklerinin araştırılmasında kullanılan hızlı ve kolay bir yöntemdir.

Metal/çözelti ara yüzeyini bozmadığı için bu yöntemle daha güvenilir sonuçlar elde edilmektedir [119]. Bu nedenle, yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışını belirlemek için; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü ortamlarda bir, dört, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda EIS ile ölçümler yapılmış ve değerlendirilmiştir. Ayrıca, bir saat bekleme süresi sonunda LPR ile de ölçümler yapılmış ve bulguları değerlendirilmiştir.

5.2.1 Bir saat bekleme süresi sonunda elde edilen EIS ve LPR bulgularının değerlendirilmesi

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışını belirlemek için; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü çözeltilerde elektrotların bir saat bekletilmesi sonunda 5 mV genlikte ve 10^5 Hz ile 5×10^{-3} Hz frekans aralığında tarama yapılarak impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir. CHI 660B model elektrokimyasal analizör cihazından elde edilen deneysel veriler “txt uzantılı” dosyalar halinde kaydedilerek bu verilerden ZView yazılımı yardımıyla sistemin eşdeğer devresi oluşturulmuş ve Şekil 5.1’de verilmiştir. Şekil 5.1’de inhibitörlü ortamlarda önerilen eşdeğer devre modelinin inhibitörsüz ortamda önerilen eşdeğer devre modelinden farklı olduğu görülmektedir. İnhibitörsüz ortamdaki eşdeğer devre modelinde; R_s , R_p , R_L , L ve CPE bulunurken, inhibitörlü ortamlarda; R_s , R_f , R_{por} ($R_p = R_f + R_{por}$, ($R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$)) CPE1 (film kapasitansı) ve CPE2 (çift tabaka kapasitansı) bulunmaktadır. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda bir saat bekleme süresi sonunda elde edilen impedans diyagramları yarım elips şeklinde olmuştur (Şekil 5.1) [81]. Şekil 5.1’den net bir şekilde görüldüğü gibi tüm inhibitörlü ortamlarda yüksek frekans bölgesinde oluşan yarım dairelerin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça yarıçaplar da artmıştır. Literatürde benzer bulgular birçok araştırmada rapor edilmiştir [39,63,81,86,88,95,96,120]. Nyquist eğrilerinden elde edilen impedans parametreleri; çözelti direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p), indüktif direnç (R_L), indüktans (L), sabit faz elementi (CPE: Constant phase element) ve inhibisyon etkinliği değerleri (% İE) Çizelge 5.1’de verilmiştir. İnhibitörsüz çözeltilde R_s değeri 1,2 Ω iken inhibitörlü ortamlarda önemli bir değişiklik göstermemiş, yani inhibitör derişiminin R_s değerine önemli bir etkisi olmamış, inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda yaklaşık 1 Ω olmuştur. Aynı yazılımdan okunan CPE ve sabit faz katsayısı (n) değerleri de aynı çizelgede verilmiştir. İnhibitörsüz ortamda “n” 0,94 iken

inhibitörlü ortamlarda daha küçük değerler almıştır. İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde R_p değeri 72Ω olmuştur. Bu ortama inhibitör eklendikçe, R_p değerleri de artmıştır.



$$R_p = R_f + R_{por} \quad (R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a)$$

(R_s : Çözelti direnci, R_{ct} : Yük transfer direnci, R_d : Difüz tabaka direnci, R_a : Metal/çözelti ara yüzeyinde birikmiş türlerin direnci, R_f : Film direnci, R_{por} : Por direnci, CPE_1 : Film kapasitansı, CPE_2 : Çift tabaka kapasitansı, L : İndüktans, R_L : indüktif direnç)

Şekil 5.1 Farklı derişimlerde inhibitör içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

R_p değerlerinin dağılım aralığı: Azür A'da 191–617 Ω , Azür B'de 194–800 Ω , Azür C'de 285–965 Ω ve Schiff bazında 391–628 Ω 'dur. R_p en yüksek değerini 5×10^{-4} M'luk Azür C çözeltisinde almış ve 965 Ω olmuştur (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1 İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda EIS ve LPR ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri (1 saat)

C (M)	E_{kor} (V)	CPE ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	n	R_s (Ω)	R_L (Ω)	L (H)	R_p (Ω)	$\dot{I}E$ (%)	* R_p (Ω)	* $\dot{I}E$ (%)
Azür A										
0	-0,474	110	0,94	1,2	8	4	72	-	71	-
1×10^{-6}	-0,468	111	0,89	1,3	-	-	191	62	194	63
5×10^{-6}	-0,462	95	0,88	1,2	-	-	309	77	294	76
1×10^{-5}	-0,456	74	0,88	1,3	-	-	425	83	425	83
5×10^{-5}	-0,441	63	0,91	1,2	-	-	595	88	584	88
1×10^{-4}	-0,446	63	0,91	1,1	-	-	617	88	667	89
Azür B										
0	-0,474	110	0,94	1,2	8	4	72	-	71	-
1×10^{-6}	-0,501	115	0,89	1,2	-	-	194	63	202	65
5×10^{-6}	-0,491	106	0,89	1,4	-	-	317	77	346	79
1×10^{-5}	-0,491	92	0,88	1,2	-	-	487	85	499	86
5×10^{-5}	-0,493	83	0,86	1,3	-	-	536	87	499	86
1×10^{-4}	-0,482	77	0,84	1,2	-	-	746	90	826	91
5×10^{-4}	-0,490	75	0,84	1,3	-	-	800	91	828	91
Azür C										
0	-0,474	110	0,94	1,2	8	4	72	-	71	-
1×10^{-6}	-0,509	75	0,90	1,1	-	-	285	75	268	74
5×10^{-6}	-0,518	69	0,85	1,1	-	-	291	75	303	77
1×10^{-5}	-0,510	66	0,82	1,1	-	-	319	77	428	83
5×10^{-5}	-0,499	62	0,87	1,2	-	-	535	87	537	87
1×10^{-4}	-0,495	59	0,84	1,1	-	-	715	90	758	91
5×10^{-4}	-0,478	54	0,84	1,3	-	-	965	93	813	91
Schiff bazı										
0	-0,474	110	0,94	1,2	8	4	72	-	71	-
1×10^{-6}	-0,478	76	0,90	1,4	-	-	391	82	343	79
5×10^{-6}	-0,464	70	0,83	1,4	-	-	400	82	363	80
1×10^{-5}	-0,474	66	0,82	1,2	-	-	565	87	462	85
5×10^{-5}	-0,463	60	0,81	1,2	-	-	604	88	466	85
1×10^{-4}	-0,456	50	0,78	1,3	-	-	628	89	529	87

(*): Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle saptanan değerler

Bir saat bekleme süresi sonunda R_p değerlerinden hesaplanan % $\dot{I}E$ değerleri, ortama inhibitör eklendikçe artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı: Azür A'da % 62–88, Azür B'de % 63–91, Azür C'de % 75–93 ve Schiff bazında % 82–89 olmuştur. İnhibisyon etkinliği en yüksek değerini 5×10^{-4} M'luk Azür C çözeltisinde almış ve % 93 olmuştur (Çizelge 5.1). Bu değerlere göre en etkin inhibitör Azür C'dir. İnhibitörsüz ortamda CPE değeri $110 \mu F/cm^2$ iken, ortama inhibitör ilave edildiğinde azalmıştır. Bu değerlerin dağılım aralığı: Azür A'da $111-63 \mu F/cm^2$, Azür B'de $115-75 \mu F/cm^2$, Azür C'de $75-54 \mu F/cm^2$ ve Schiff bazında $76-50 \mu F/cm^2$ 'dir. En düşük CPE

değeri $1,0 \times 10^{-4}$ M Schiff bazı içeren çözeltide $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ olmuştur (Çizelge 5.1). Korozyon potansiyeli değeri inhibitörsüz ortamda $-0,474$ V iken Azür A ve Schiff bazı derişiminin artmasıyla daha pozitif potansiyellere kaymış, Azür B ve Azür C’de daha negatif potansiyellere kaymıştır (Çizelge 5.1).

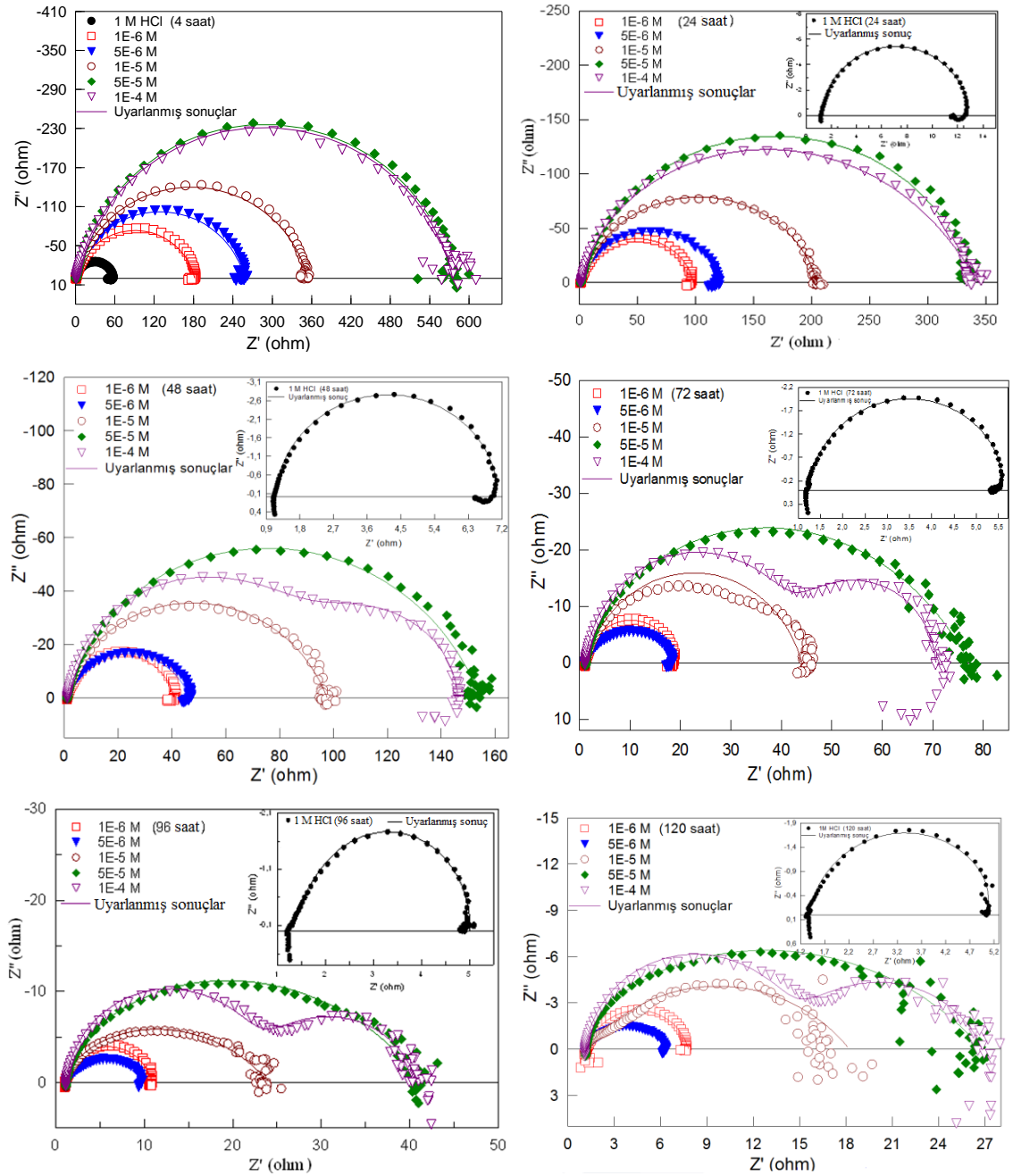
Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle saptanan $*R_p$ ve % $*IE$ değerleri Çizelge 5.1’de verilmiştir. İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde $*R_p$ değeri 71Ω iken ortama inhibitör eklendiğinde artmıştır. Lineer polarizasyon direnci değerlerinin dağılım aralığı: Azür A’da $194-667 \Omega$, Azür B’de $202-828 \Omega$, Azür C’de $268-813 \Omega$ ve Schiff bazında $343-529 \Omega$ ’dur. En yüksek $*R_p$ değeri 5×10^{-4} M’lık Azür B çözeltisinde 828Ω olmuştur (Çizelge 5.1). Bir saat bekleme süresi sonunda LPR verilerinden $*R_p$ değerlerinden hesaplanan % $*IE$ değerleri ortama inhibitör eklendikçe artmış ve dağılım aralığı: Azür A’da % $63-89$, Azür B’de % $65-91$, Azür C’de % $74-91$ ve Schiff bazında % $79-87$ olmuştur. İnhibisyon etkinliği en yüksek değerini 5×10^{-4} M’lık Azür B ve Azür C çözeltilerinde almış ve % 91 olmuştur (Çizelge 5.1). Schiff bazının her iki elektrokimyasal yöntemle saptanan inhibitör etkinliği bulguları, özellikle düşük derişimlerde, sentezlenmiş olduğu Azür A’nınki ile karşılaştırıldığında, Schiff bazının Azür A’dan daha etkin bir inhibitör etki gösterdiği saptanmıştır. Bu etkinin, Schiff bazı molekülünün, Azür A’dan daha büyük bir molekül yapısına sahip olduğu için, elektrot yüzeyinde kapatacağı alanın da daha büyük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Adsorpsiyon, hem aromatik sistemin hem de imin grubunun π -elektronlarının elektrot ile etkileşiminin bir sonucudur.

5.2.2 Farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulgularının değerlendirilmesi

Bölüm 5.2.1’de anlatılan çalışma; bekleme süreleri dört, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat olan çözeltilerle de yapılmış ve bulgular Şekil 5.2–Şekil 5.5 ve Çizelge 5.2–Çizelge 5.5’de verilmiştir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz altı farklı bekleme süresinde elde edilen impedans diyagramları yarım elips şeklinde olmuştur (Şekil 5.2–Şekil 5.5) [81]. Şekil 5.2–Şekil 5.5’ten net bir şekilde görüldüğü gibi tüm inhibitörlü ortamlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça yarıçaplar da artmıştır. Literatürde benzer bulgular birçok araştırmada rapor edilmiştir [39,63,81,86,88,95,96].

5.2.2.1 Azür A'nın farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulguları

Azür A'nın farklı bekleme süreleri sonunda saptanan Nyquist diyagramları Şekil 5.2'de verilmiştir. Her bekleme süresinde Azür A içeren çözeltilerde kapasitif lupun çapı, derişimin artmasıyla önemli ölçüde artmıştır (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 Değişik derişimlerde Azür A içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Her derişimde bekleme süresi arttıkça kapasitif lupun çapı azalmıştır. İmpedans diyagramlarından belirlenen impedans parametreleri ve hesaplanan % İE değerleri

Çizelge 5.2’de verilmiştir. Şekil 5.2’den görüldüğü gibi inhibitörlü çözeltide 72 saatlik bekleme süresi sonunda Nyquist eğrilerinde, biri yüksek diğeri düşük frekans bölgesinde hafif bozulmuş iki kapasitif lup oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesindeki birinci lup R_{ct} ve R_d , ikinci lup ise R_f ve diğer birikmiş türleri (korozyon ürünleri, inhibitör molekülleri vb) göstermektedir [1,121]. Çizelge 5.2’de görüldüğü gibi bekleme süresi uzadıkça polarizasyon direnci azalmıştır.

Çizelge 5.2 Farklı bekleme sürelerinde inhibitörsüz ve Azür A içeren ortamlarda yumuşak çeliğin impedans parametreleri

C (M) Zaman	R_s (Ω)	R_p (Ω)	CPE		R_L (Ω)	L (H)	iE (%)
			($\mu F/cm^2$)	n			
4 saat							
0	1,2	52	300	0,92	5	4	-
1×10^{-6}	1,2	181	155	0,86	-	-	71
5×10^{-6}	1,2	257	128	0,85	-	-	80
1×10^{-5}	1,2	352	108	0,85	-	-	85
5×10^{-5}	1,2	575	86	0,87	-	-	91
1×10^{-4}	1,2	574	77	0,86	-	-	91
24 saat							
0	1,2	11	2600	0,95	1,3	1,1	-
1×10^{-6}	1,2	95	429	0,89	-	-	89
5×10^{-6}	1,2	117	270	0,87	-	-	91
1×10^{-5}	1,2	204	168	0,73	-	-	95
5×10^{-5}	1,3	337	135	0,86	-	-	97
1×10^{-4}	1,3	332	75	0,87	-	-	97
48 saat							
0	1,1	5	10123	0,94	0,7	1	-
1×10^{-6}	1,1	40	1268	0,87	-	-	86
5×10^{-6}	1,2	45	7693	0,78	-	-	88
1×10^{-5}	1,2	96	327	0,75	-	-	94
5×10^{-5}	1,3	153	243	0,75	-	-	97
1×10^{-4}	1,2	149	230	0,60	-	-	96
72 saat							
0	1,2	4	19642	0,90	0,4	0,4	-
1×10^{-6}	1,1	18	3000	0,88	-	-	77
5×10^{-6}	1,1	17	2322	0,74	-	-	76
1×10^{-5}	1,3	43	395	0,81	-	-	90
5×10^{-5}	1,3	76	555	0,66	-	-	95
1×10^{-4}	1,2	74	350	0,61	-	-	94
96 saat							
0	1,3	4	38697	0,83	0,9	0,3	-
1×10^{-6}	1,1	10	6056	0,86	-	-	63
5×10^{-6}	1,2	9	6869	0,66	-	-	58
1×10^{-5}	1,2	23	2700	0,55	-	-	84
5×10^{-5}	1,2	40	1180	0,58	-	-	91
1×10^{-4}	1,2	43	2500	0,38	-	-	92
120 saat							
0	1,4	4	36520	0,89	0,4	0,3	-
1×10^{-6}	1,3	7	13000	0,84	-	-	44
5×10^{-6}	1,2	5	11242	0,66	-	-	30
1×10^{-5}	1,2	17	10923	0,57	-	-	79
5×10^{-5}	1,3	26	2095,7	0,55	-	-	86
1×10^{-4}	1,2	28	6034,1	0,32	-	-	87

Azür A'sız ortamda yumuşak çeliğin polarizasyon direnci dört saat bekleme süresi sonunda 52Ω iken, 120 saat sonra 4Ω olmuştur. Direnç değerleri dört saat sonunda $1,0 \times 10^{-6} M$, $5,0 \times 10^{-6} M$, $1,0 \times 10^{-5} M$, $5,0 \times 10^{-5} M$ ve $1,0 \times 10^{-4} M$ Azür A içeren çözeltilerde sırasıyla 181Ω , 257Ω , 352Ω , 575Ω ve 574Ω olmuştur. Diğer bekleme süreleri için R_p 'nin dağılım aralığı: 24 saat için $95-332 \Omega$, 48 saat için $40-149 \Omega$, 72 saat için $18-74 \Omega$, 96 saat için $10-43 \Omega$ ve 120 saat için $7-28 \Omega$ olmuştur. Bu sonuç, Azür A derişimi arttıkça yüzeyde oluşan koruyucu filmin büyüdüğü ve metal yüzeyinin çok iyi örtüldüğü şeklinde yorumlanabilir. Aynı derişimlerde saptanan % İE'nin dağılım aralığı: % 71-91 olmuştur. Bekleme süresi arttıkça, her derişimde R_p değerlerinin hızla azalmasına rağmen % İE değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Örneğin; $1,0 \times 10^{-4} M$ Azür A ile bir, dört, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda hesaplanan % İE değerleri sırasıyla; % 88, 91, 97, 96, 94, 92, 87 olmuştur. Bu bulgulara göre Azür A'nın, asidik ortamda uzun süre bekletilen yumuşak çelik için bile iyi bir korozyon inhibitörü görevi yaptığı sonucu çıkarılabilir (Çizelge 5.1-Çizelge 5.2). Çizelge 5.2'de görüldüğü gibi hem inhibitörsüz hem de inhibitörlü ortamlarda saptanan CPE değerleri bekleme süresi arttıkça hızla artmış ve Azür A derişiminin artmasıyla azalmıştır. Azür A derişiminin artmasına bağlı olarak, bekleme süresi arttıkça "n" değerlerinin daha belirgin bir şekilde azalması, Azür A moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun bir kanıtı olarak yorumlanabilir [122]. Azür A derişiminin artmasıyla; polarizasyon direnci ve inhibisyon etkinliği değerlerindeki artış ve CPE değerlerindeki azalış, bazı araştırmacıların da belirttikleri gibi yumuşak çelik yüzeyine tutunan organik moleküllerin sayısının artışından kaynaklanmaktadır [85,123,124]. Çizelge 5.2'de gösterildiği gibi Azür A eklenmesi CPE değerlerini azaltmış ve R_p değerlerini arttırmıştır. CPE'deki azalma, yerel dielektrik sabitindeki azalmadan ve/veya çift tabakanın kalınlığındaki artmadan kaynaklanmaktadır [124]. Bu olayların sebebi; metal yüzeyine inhibitör moleküllerin adsorpsiyonu sonucunda, metal yüzeyinde önceden adsorplanan diğer iyonların ve su moleküllerinin aşamalı olarak yer değiştirmesidir. İyon ve su moleküllerinden daha büyük Azür A moleküllerinin adsorpsiyonu, çift tabaka kalınlığındaki artma vasıtasıyla kapasitansı azalmaktadır [125]. Metal/çözelti ara yüzeyinde inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu, R_p değerlerini arttırmaktadır. R_p 'nin artması yumuşak çeliğin korozyon hızını azaltmaktadır. HCl içindeki yumuşak çeliğin korozyonuna 3,4-dihidropirimidin-2(1H)-on'ların (DHPM'ler) etkilerinin incelendiği bir çalışmada, ortama DHPM eklenmesi, elektrot

yüzeyindeki su moleküllerinin DHPM molekülleri ile yer değiştirmesi sonucunda C_{dl} değerlerinin düşmesine sebep olduğu belirtilmiştir. Sulu fazdaki organik inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunun, sulu fazdaki organik moleküller ve metal yüzeyindeki su molekülleri arasında, yer-değiştirme süreci gibi kabul edilebileceği öne sürülmüştür. Yumuşak çelik yüzeyine inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu, metal yüzeyinden su moleküllerinin desorpsiyonu (ayrılması) ile dengede olmak zorunda olduğu belirtilmektedir [74,77]:



5.2.2.2 Azür B'nin farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulguları

Azür B'nin farklı bekleme süreleri sonunda saptanan **Nyquist diyagramları** Şekil 5.3'te verilmiştir. Azür A'da da anlatıldığı gibi, Şekil 5.3'teki diyagramlar da yarım elips şeklinde olmuşlardır. Her bekleme süresince Azür B içeren çözeltilerde de kapasitif lupun çapı, derişimin artmasıyla önemli ölçüde artmıştır (Şekil 5.3). Her derişimde, bekleme süresi arttıkça, kapasitif lupun çapı azalmıştır. Azür B için impedans diyagramlarından belirlenen impedans parametreleri ve hesaplanan % İE değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Şekil 5.3'ten görüldüğu gibi inhibitörlü çözeltide 96 saatlik bekleme süresi sonunda Nyquist eğrilerinde, biri yüksek diğer dişük frekans bölgesinde hafif bozulmuş iki kapasitif lup oluşmaktadır. Çizelge 5.3'te görüldüğu gibi bekleme süresi uzadıkça polarizasyon direnci azalmıştır. Direnç değerleri dört saat sonunda $1,0 \times 10^{-6}$ M, $5,0 \times 10^{-6}$ M, $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M ve $5,0 \times 10^{-4}$ M Azür B içeren çözeltilerde sırasıyla 189 Ω , 261 Ω , 464 Ω , 519 Ω , 755 Ω ve 755 Ω olmuştur.

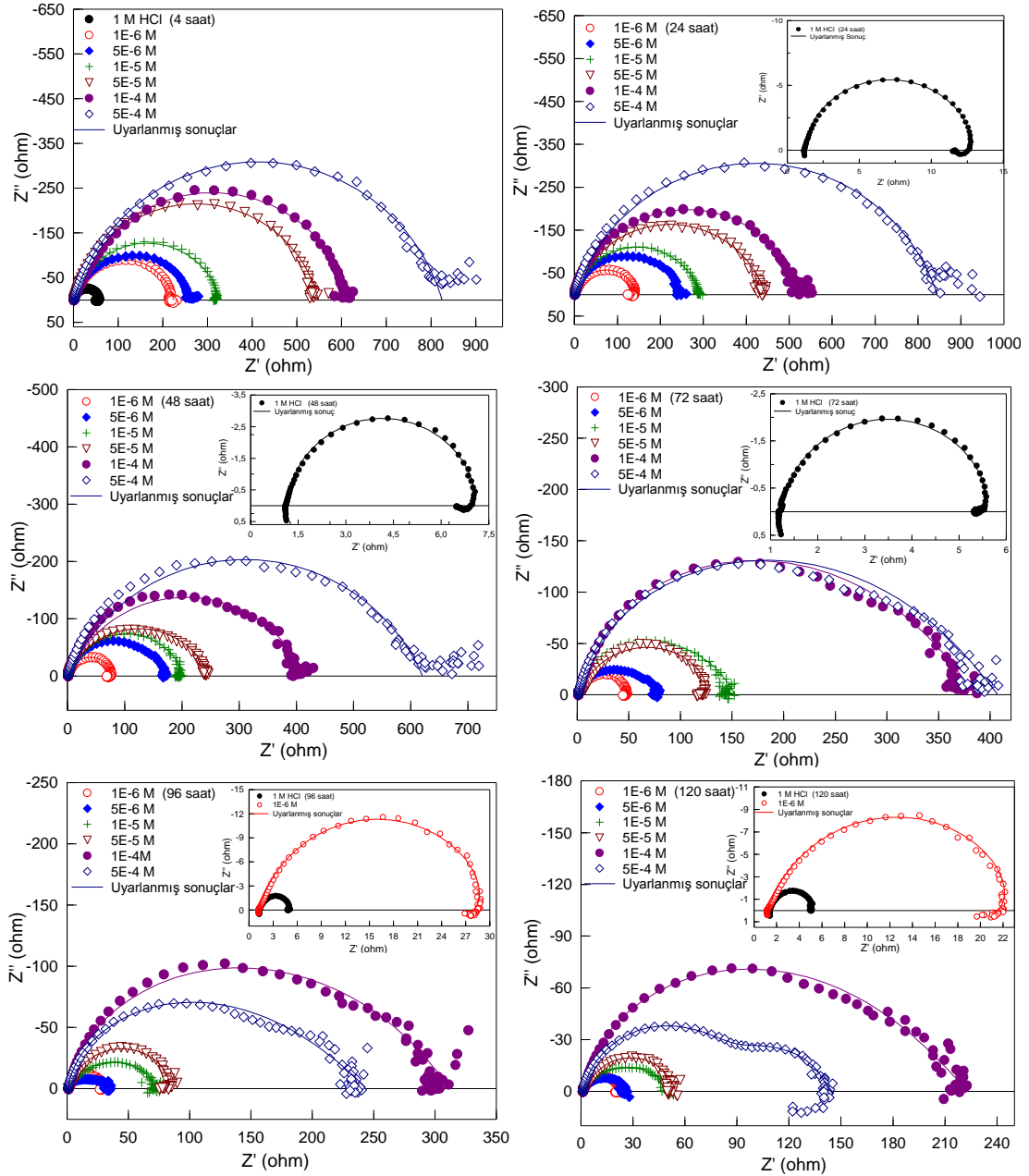
Diğer bekleme süreleri için R_p 'nin dağılım aralığı: 24 saat için 96–672 Ω , 48 saat için 56–606 Ω , 72 saat için 33–544 Ω , 96 saat için 22–487 Ω ve 120 saat için 14–379 Ω olmuştur. Bu sonuç, Azür A'da olduğu gibi Azür B derişimi arttıkça yüzeyde oluşan koruyucu filmin büyüdüğu ve metal yüzeyinin çok iyi örtüldüğu şeklinde yorumlanabilir. Aynı derişimlerde saptanan % İE'nin dağılım aralığı: % 73–99 olmuştur.

Çizelge 5.3 Farklı bekleme sürelerinde inhibitörsüz ve Azür B içeren ortamlarda yumuşak çeliğin impedans parametreleri

C (M) Zaman	R_s (Ω)	R_p (Ω)	CPE		R_L (Ω)	L (H)	$\dot{I}E$ (%)
			($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n			
4 Saat							
0	1,2	52	300	0,92	5	4	-
1×10^{-6}	1,3	189	175	0,88	-	-	73
5×10^{-6}	1,4	261	153	0,87	-	-	80
1×10^{-5}	1,2	464	105	0,86	-	-	89
5×10^{-5}	1,3	519	96	0,84	-	-	90
1×10^{-4}	1,3	755	89	0,83	-	-	93
5×10^{-4}	1,3	755	84	0,83	-	-	93
24 Saat							
0	1,2	11	2600	0,95	1,3	1,1	-
1×10^{-6}	1,7	96	480	0,88	-	-	89
5×10^{-6}	1,5	170	310	0,85	-	-	94
1×10^{-5}	1,2	372	122	0,85	-	-	97
5×10^{-5}	1,3	470	110	0,84	-	-	98
1×10^{-4}	1,3	600	90	0,83	-	-	98
5×10^{-4}	1,1	672	80	0,84	-	-	98
48 Saat							
0	1,1	5	10123	0,94	0,7	1	-
1×10^{-6}	1,3	56	712	0,90	-	-	91
5×10^{-6}	1,1	112	300	0,89	-	-	96
1×10^{-5}	1,2	245	196	0,78	-	-	98
5×10^{-5}	1,3	334	130	0,78	-	-	99
1×10^{-4}	1,2	414	100	0,77	-	-	99
5×10^{-4}	1,1	606	88	0,62	-	-	99
72 Saat							
0	1,2	4	19642	0,90	0,4	0,4	-
1×10^{-6}	1,2	33	2600	0,85	-	-	88
5×10^{-6}	1,2	76	1028	0,83	-	-	95
1×10^{-5}	1,2	165	265	0,81	-	-	98
5×10^{-5}	1,1	245	170	0,79	-	-	98
1×10^{-4}	1,1	325	135	0,60	-	-	99
5×10^{-4}	1,0	544	110	0,62	-	-	99
96 Saat							
0	1,3	4	38697	0,83	0,9	0,3	-
1×10^{-6}	1,2	22	4000	0,82	-	-	82
5×10^{-6}	1,6	50	1647	0,83	-	-	92
1×10^{-5}	1,2	100	322	0,78	-	-	96
5×10^{-5}	1,1	186	274	0,6	-	-	98
1×10^{-4}	1,1	250	360	0,45	-	-	98
5×10^{-4}	1,1	487	290	0,29	-	-	99
120 Saat							
0	1,4	4	36520	0,89	0,4	0,3	-
1×10^{-6}	1,2	14	6500	0,82	-	-	71
5×10^{-6}	1,3	34	2600	0,79	-	-	88
1×10^{-5}	1,2	58	1150	0,64	-	-	93
5×10^{-5}	1,4	114	474	0,55	-	-	97
1×10^{-4}	1,1	196	454	0,48	-	-	98
5×10^{-4}	1,1	379	333	0,33	-	-	99

5.2.2.3 Azür C'nin farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulguları

Azür C'nin farklı bekleme süreleri sonunda saptanan Nyquist diyagramları Şekil 5.4'te verilmiştir. Azür A ve Azür B'de de anlatıldığı gibi, Şekil 5.4'teki diyagramlar da yarım elips şeklinde olmuşlardır. Her bekleme süresince Azür C içeren çözeltilerde de kapasitif lupun çapı, derişimin artmasıyla önemli ölçüde artmıştır (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 Değişik derişimlerde Azür C içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Her derişimde bekleme süresi arttıkça kapasitif lupun çapı azalmıştır. Şekil 5.4'ten görüldüğü gibi inhibitörlü çözeltilerde 96 saatlik bekleme süresi sonunda Nyquist

eğrilerinde, biri yüksek diğeri düşük frekans bölgesinde hafif bozulmuş iki kapasitif lup oluşmaktadır.

Çizelge 5.4 Farklı bekleme sürelerinde inhibitörsüz ve Azür C içeren ortamlarda yumuşak çeliğin impedans parametreleri

C (M) Zaman	R_s (Ω)	R_p (Ω)	CPE		R_L (Ω)	L (H)	iE (%)
			($\mu F/cm^2$)	n			
4 Saat							
0	1,2	52	300	0,92	5	4	-
1×10^{-6}	1,1	223	166	0,87	-	-	77
5×10^{-6}	1,3	263	157	0,83	-	-	80
1×10^{-5}	1,3	327	145	0,84	-	-	84
5×10^{-5}	1,2	547	138	0,85	-	-	90
1×10^{-4}	1,5	619	120	0,84	-	-	92
5×10^{-4}	1,2	823	89	0,82	-	-	94
24 Saat							
0	1,2	11	2600	0,95	1,3	1,1	-
1×10^{-6}	1,3	144	420	0,86	-	-	92
5×10^{-6}	1,4	247	300	0,81	-	-	96
1×10^{-5}	1,2	290	215	0,83	-	-	96
5×10^{-5}	1,2	443	180	0,81	-	-	98
1×10^{-4}	1,1	524	122	0,83	-	-	98
5×10^{-4}	1,3	843	92	0,80	-	-	99
48 Saat							
0	1,1	5	10123	0,94	0,7	1	-
1×10^{-6}	1,2	77	956	0,90	-	-	94
5×10^{-6}	1,2	173	379	0,80	-	-	97
1×10^{-5}	1,2	203	250	0,80	-	-	98
5×10^{-5}	1,1	247	215	0,75	-	-	99
1×10^{-4}	1,3	412	170	0,75	-	-	99
5×10^{-4}	1,1	620	99	0,74	-	-	99
72 Saat							
0	1,2	4	19642	0,90	0,4	0,4	-
1×10^{-6}	1,3	48	1962	0,88	-	-	92
5×10^{-6}	1,2	78	595	0,69	-	-	95
1×10^{-5}	1,2	152	285	0,68	-	-	97
5×10^{-5}	1,3	134	252	0,70	-	-	97
1×10^{-4}	1,4	384	185	0,60	-	-	99
5×10^{-4}	1,1	406	110	0,56	-	-	99
96 Saat							
0	1,3	4	38697	0,83	0,9	0,3	-
1×10^{-6}	1,2	30	3224	0,86	-	-	87
5×10^{-6}	1,2	35	2700	0,55	-	-	89
1×10^{-5}	1,2	73	1050	0,67	-	-	95
5×10^{-5}	1,3	88	750	0,81	-	-	95
1×10^{-4}	1,2	311	558	0,61	-	-	99
5×10^{-4}	1,1	243	135	0,50	-	-	98
120 Saat							
0	1,4	4	36520	0,89	0,4	0,3	-
1×10^{-6}	1,2	23	5325	0,82	-	-	83
5×10^{-6}	1,1	26	2842	0,70	-	-	85
1×10^{-5}	1,0	51	1264	0,64	-	-	92
5×10^{-5}	1,2	53	824	0,63	-	-	92
1×10^{-4}	1,3	222	619	0,52	-	-	98
5×10^{-4}	1,1	145	353	0,51	-	-	97

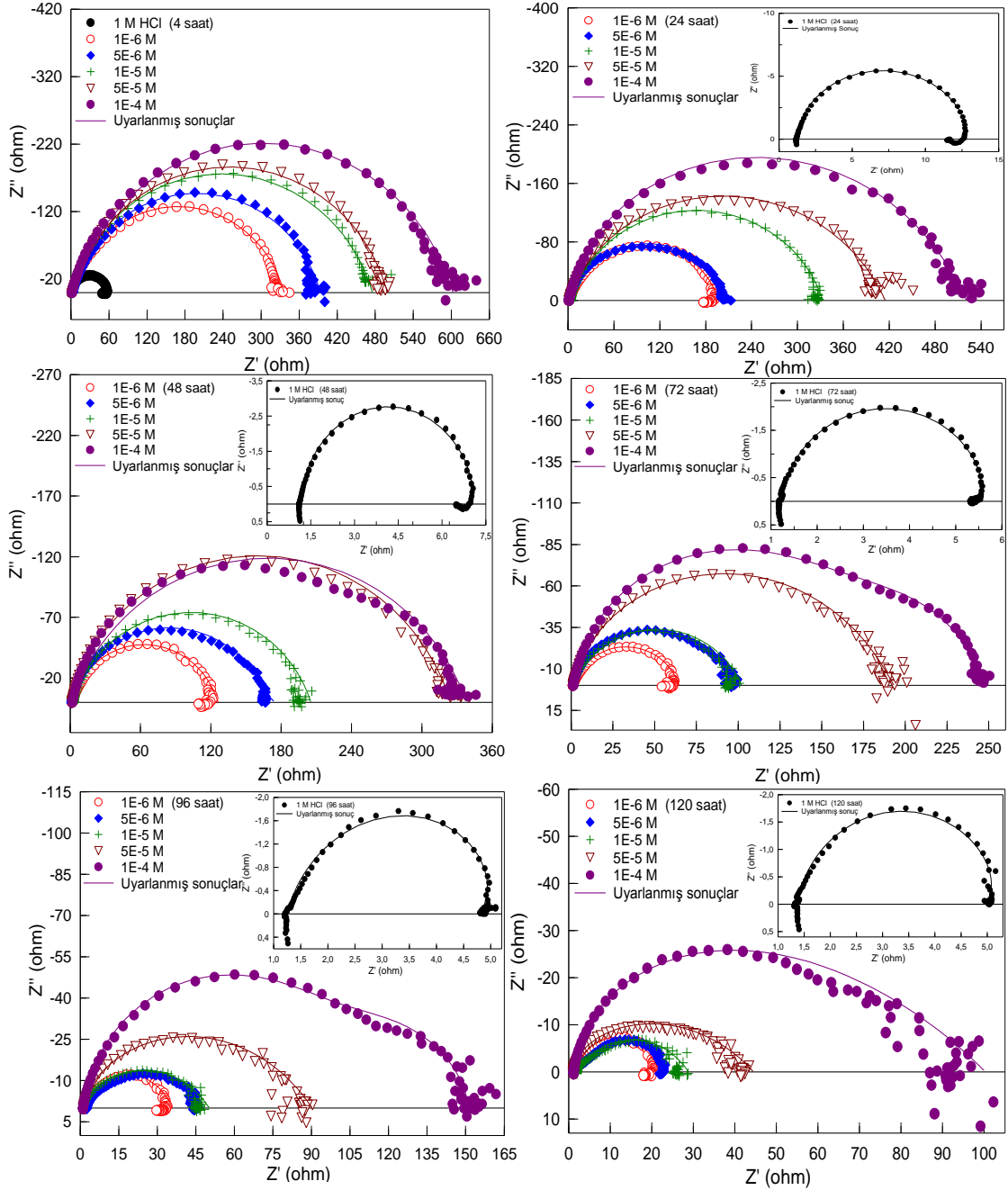
Azür C için impedans diyagramlarından belirlenen impedans parametreleri ve hesaplanan % İE değerleri Çizelge 5.4'te verilmiştir. Bu Çizelgede görüldüğü gibi bir değer dışında her Azür C derişiminde bekleme süresi uzadıkça R_p azalmıştır. Örneğin; $1,0 \times 10^{-4}$ M Azür C içeren çözeltilerde dört, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda R_p değerleri sırasıyla 619, 524, 412, 384, 311 ve 222 Ω olmuştur. Direnç değerleri dört saat sonunda $1,0 \times 10^{-6}$ M, $5,0 \times 10^{-6}$ M, $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M ve $5,0 \times 10^{-4}$ M Azür C içeren çözeltilerde sırasıyla 223 Ω , 263 Ω , 327 Ω , 547 Ω , 619 Ω ve 823 Ω olmuştur. Diğer bekleme süreleri için R_p 'nin dağılım aralığı: 24 saat için 144–843 Ω , 48 saat için 77–620 Ω , 72 saat için 48–406 Ω , 96 saat için 30–311 Ω ve 120 saat için 23–145 Ω olmuştur. Bu sonuç Azür C derişimi arttıkça yüzeyde oluşan filmin büyüdüğü ve metal yüzeyinin çok iyi örtüldüğü şeklinde yorumlanabilir. Aynı derişimlerde saptanan % İE'nin dağılım aralığı: % 77–99 olmuştur. Bekleme süresi arttıkça, her Azür C derişiminde R_p değerlerinin hızla azalmasına rağmen % İE değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Çalışılan tüm ortamlarda Örneğin; $5,0 \times 10^{-4}$ M Azür C ile bir, dört, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda hesaplanan % İE değerleri sırasıyla; % 93, 94, 99, 99, 99, 98 ve 97 olmuştur.

Çizelge 5.1–Çizelge 5.4'teki % İE değerleri kendi aralarında kıyaslandığında, Azür C'nin yaklaşık Azür B kadar, Azür A'dan daha etkin bir inhibitör olduğu anlaşılmaktadır. Bu bulgulara göre Azür C'nin, asidik ortamda uzun süre bekletilen yumuşak çelik için bile iyi bir korozyon inhibitörü görevi yaptığı sonucu çıkarılabilir (Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.4). Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.4'te görüldüğü gibi hem inhibitörsüz hem de inhibitörlü ortamlarda saptanan CPE değerleri bekleme süresi arttıkça artmış ve Azür C derişiminin artmasıyla azalmıştır. Azür C derişiminin ve bekleme süresinin artmasına bağlı olarak, “n” değerlerinin belirgin bir şekilde azalması, Azür C moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun bir kanıtı olarak yorumlanabilir.

5.2.2.4 Schiff bazının farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulguları

Azür A ve 2–hidroksi–5–nitrobenzaldehitin kondensasyon tepkimesi ile yeni sentezlediğimiz Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$, FTIR ve UV ile karakterizasyonu yapıldıktan sonra inhibitör özelliği aynı elektrokimyasal yöntemlerle araştırılmıştır. Schiff bazının farklı bekleme süreleri sonunda saptanan **Nyquist diyagramları** Şekil 5.5'te verilmiştir. Azür bileşiklerinde de anlatıldığı gibi, Şekil 5.5'teki diyagramlar da yarım elips

şeklinde olmuşlardır. Her bekleme süresince Schiff bazı içeren çözeltilerde de kapasitif lupun çapı, derişimin artmasıyla önemli ölçüde artmıştır (Şekil 5.5). Her derişimde bekleme süresi arttıkça kapasitif lupun çapı azalmıştır. Schiff bazı için impedans diyagramlarından belirlenen impedans parametreleri ve hesaplanan % İE değerleri Çizelge 5.5'te verilmiştir. Şekil 5.5'ten görüldüğü gibi inhibitörlü çözeltide 72 saatlik bekleme süresi sonunda Nyquist eğrilerinde, biri yüksek diğeri düşük frekans bölgesinde hafif bozulmuş iki kapasitif lup oluşmaktadır.



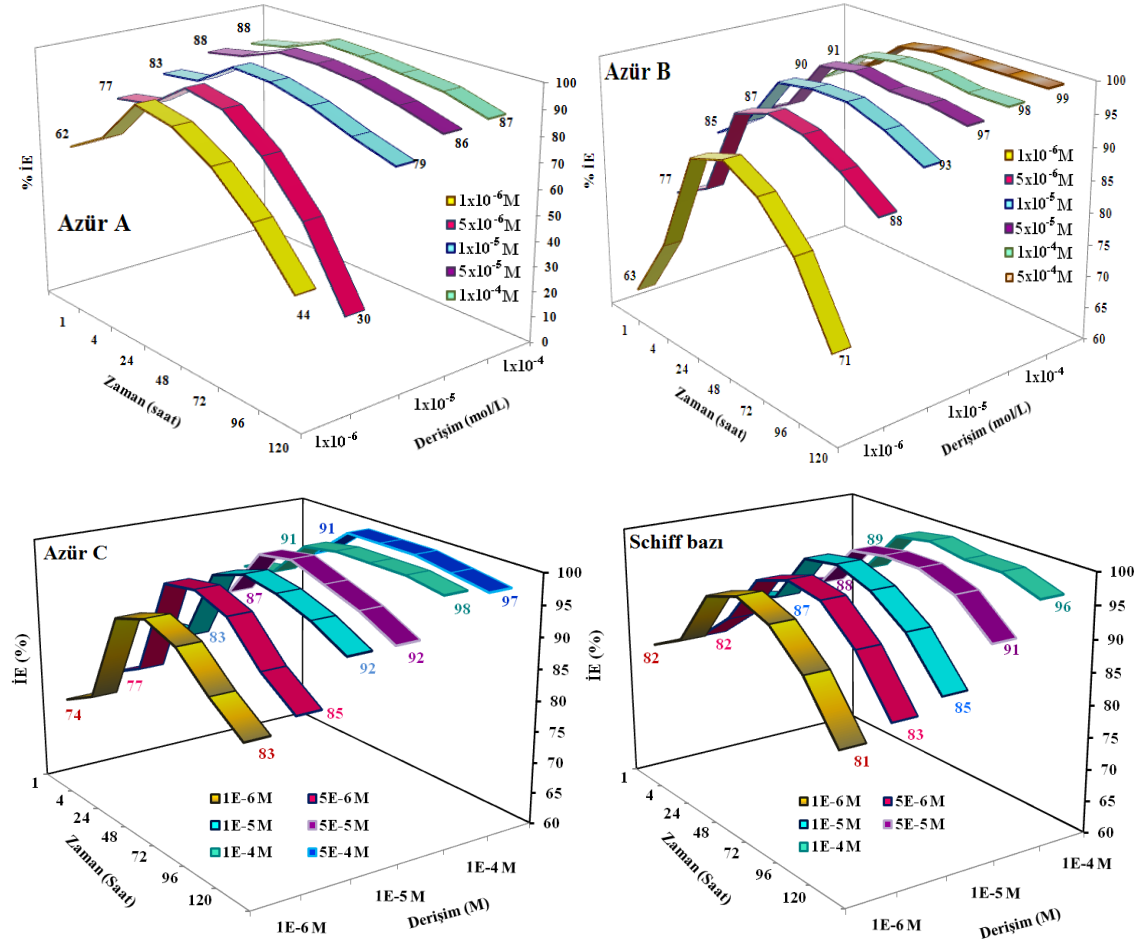
Şekil 5.5 Değişik derişimlerde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Çizelge 5.5'te görüldüğü gibi her Schiff bazı derişiminde bekleme süresi uzadıkça R_p değerleri azalmıştır. Örneğin; $1,0 \times 10^{-4}$ M Schiff bazı içeren çözeltilerde dört, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda R_p değerleri sırasıyla 600, 520, 337, 256, 160 ve 99 Ω olmuştur.

Çizelge 5.5 Farklı bekleme sürelerinde inhibitörsüz ve Schiff bazı içeren ortamlarda yumuşak çeliğin impedans parametreleri

C (M) Zaman	R_s (Ω)	R_p (Ω)	CPE		R_L (Ω)	L (H)	$\dot{I}E$ (%)
			($\mu F/cm^2$)	n			
4 Saat							
0	1,2	52	300	0,92	5	4	-
1×10^{-6}	1,2	335	151	0,83	-	-	85
5×10^{-6}	2,3	391	138	0,82	-	-	87
1×10^{-5}	1,4	474	111	0,81	-	-	89
5×10^{-5}	3,0	496	100	0,82	-	-	90
1×10^{-4}	2,5	600	90	0,81	-	-	91
24 Saat							
0	1,2	11	2600	0,95	1,3	1,1	-
1×10^{-6}	1,4	195	310	0,84	-	-	94
5×10^{-6}	1,3	215	215	0,83	-	-	95
1×10^{-5}	3,0	330	174	0,82	-	-	97
5×10^{-5}	1,9	413	125	0,72	-	-	97
1×10^{-4}	1,4	520	97	0,67	-	-	98
48 Saat							
0	1,1	5	10123	0,94	0,7	1	-
1×10^{-6}	1,3	125	702	0,84	-	-	96
5×10^{-6}	1,0	175	554	0,82	-	-	97
1×10^{-5}	1,3	204	358	0,82	-	-	98
5×10^{-5}	1,4	323	237	0,81	-	-	98
1×10^{-4}	1,1	337	121	0,71	-	-	99
72 Saat							
0	1,2	4	19642	0,90	0,4	0,4	-
1×10^{-6}	1,1	64	1170	0,80	-	-	94
5×10^{-6}	1,0	99	632	0,78	-	-	96
1×10^{-5}	1,0	102	453	0,77	-	-	96
5×10^{-5}	1,2	198	342	0,75	-	-	98
1×10^{-4}	1,3	256	257	0,59	-	-	98
96 Saat							
0	1,3	4	38697	0,83	0,9	0,3	-
1×10^{-6}	1,4	35	2568	0,82	-	-	89
5×10^{-6}	2,0	46	1502	0,64	-	-	91
1×10^{-5}	1,2	49	998	0,63	-	-	92
5×10^{-5}	1,2	89	550	0,61	-	-	96
1×10^{-4}	1,2	160	377	0,51	-	-	98
120 Saat							
0	1,4	4	36520	0,89	0,4	0,3	-
1×10^{-6}	1,2	21	5325	0,82	-	-	81
5×10^{-6}	1,2	24	2842	0,70	-	-	83
1×10^{-5}	1,8	27	1264	0,64	-	-	85
5×10^{-5}	1,1	43	824	0,63	-	-	91
1×10^{-4}	1,3	99	619	0,52	-	-	96

Direnç değerleri dört saat sonunda $1,0 \times 10^{-6}$ M, $5,0 \times 10^{-6}$ M, $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M ve $5,0 \times 10^{-4}$ M Schiff bazı içeren çözeltilerde sırasıyla 335 Ω , 391 Ω , 474 Ω , 496 Ω ve 600 Ω olmuştur. Diğer bekleme süreleri için R_p 'nin dağılım aralığı: 24 saat için 195–520 Ω , 48 saat için 125–337 Ω , 72 saat için 64–256 Ω , 96 saat için 35–160 Ω ve 120 saat için 21–99 Ω olmuştur. Bu sonuç da Schiff bazı derişimi arttıkça yüzeyde oluşan filmin büyüdüğü ve metal yüzeyinin çok iyi örtüldüğü şeklinde yorumlanabilir. Aynı derişimlerde saptanan % İE'nin dağılım aralığı: % 85–99 olmuştur. Bekleme süresi arttıkça, Schiff bazının her derişiminde R_p değerlerinin hızla azalmasına rağmen % İE değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Çalışılan tüm ortamlarda örneğin; $1,0 \times 10^{-4}$ M Schiff bazı ile bir, dört, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda hesaplanan % İE değerleri sırasıyla; % 89, 91, 98, 99, 98, 98 ve 96 olmuştur.



Şekil 5.6 Değişik bekleme süreleri ve derişimlerde dört inhibitör için Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri

Çizelge 5.1-Çizelge 5.5'te verilen % İE değerleri birbirleriyle kıyaslanarak hangi inhibitörün daha etkin olduğuna karar verilebilir. En düşük derişimde ($1,0 \times 10^{-6}$ M) Azür A, Azür B, Azür C ve Schiff bazı içeren çözeltilerinde saptanan % İE değerleri sırasıyla bir saat bekleme süresi sonunda; % 62, 63, 75 ve 82 olmuştur. Dört saat bekleme süresi sonundaki değerler; % 71, 73,77 ve 85'tir. Yirmi dört saat bekleme süresi sonunda saptananlar ise; % 89, 89, 92 ve 94'tür. Bekleme süresi 48 saat olduğunda elde edilen % İE değerleri; % 86, 91, 94 ve 96 olmuştur. 72 saatlik bekleme süresi sonunda saptanan değerler; % 77, 88, 92 ve 94'tür. Bekleme süresi 96 saat olduğunda elde edilen % İE değerleri; % 63, 82, 87 ve 89 olmuştur. Yüz yirmi saat bekleme süresi sonunda saptanan % İE değerleri ise; % 44, 71, 83 ve 81'dir. Bu durumda Schiff bazının Azür A'dan daha etkin bir inhibitör olduğu görülmektedir.

Azür A'nın % İE değerleri 24. saatin sonuna kadar artmış, 48. saatten sonra azalmıştır. Ancak en yüksek derişimde ($1,0 \times 10^{-4}$ M) 120. saatin sonunda bile inhibisyon etkinliği % 87 olmuştur. Azür B, Azür C ve Schiff bazının % İE değerleri 48. saatin sonuna kadar artmış, 72. saatten sonra azalmıştır. En yüksek derişimde ($1,0 \times 10^{-4}$ M) 120. saatin sonunda Azür B, Azür C ve Schiff bazının % İE değerleri sırasıyla % 99, 97 ve 96 olmuştur. Bu kadar çok sayının çizelgelerden izlenmesi zor olacağı düşüncesiyle değişik bekleme süreleri ve derişimlerde dört inhibitör için Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri üç boyutlu grafikler halinde çizilerek Şekil 5.6'da verilmiştir. Bu grafikler; artışın devam ettiği ve azalmanın başladığı inhibisyon etkinliği değerlerini daha kolay anlaşılır bir şekilde ifade etmektedirler.

Çizelge 5.1-Çizelge 5.5 ve Şekil 5.6'nın verileri karşılaştırılarak dört inhibitör maddenin inhibisyon etkinliği sıralaması aşağıdaki gibidir:

Kısa süreli bekleme süresi (1, 4, 24 saat) sonunda:

Schiff bazı > Azür C > Azür B > Azür A

Uzun süreli bekleme süresi (48, 72, 96, 120 saat) sonunda:

Azür B \geq Azür C > Schiff bazı > Azür A

Her iki durumda da Azür A'nın en az etkin inhibitör olduğu ortaya konulmuştur. Ancak yüksek derişimlerde ($1,0 \times 10^{-5}$ M– $1,0 \times 10^{-4}$ M) Azür A'nın inhibisyon etkinliği % 80'nin üzerinde olmuştur.

İnhibitör etkinliği araştırılan Azür A, Azür B, Azür C ve Schiff bazı için; R_p değerlerindeki artış, CPE değerlerindeki azalma, dolayısıyla inhibisyon etkinliğindeki

artış, inhibitör derişimi arttıkça yumuşak çelik yüzeyine tutunan organik molekül sayısının arttığının bir kanıtıdır. Bu durum, Behpour ve arkadaşlarının iddia ettiği gibi, muhtemelen elektrot yüzeyindeki su moleküllerinin inhibitör molekülleriyle yer değiştirmesinin bir sonucudur. Çünkü inhibitör molekülleri **Helmholtz modeline** uygun olarak çift tabaka kalınlığını artırarak kapasitansı azaltmaktadır $\{C_{dl} = (\epsilon\epsilon_0A / \delta)\}$. Burada ϵ : ortamın dielektirik sabiti, ϵ_0 : vakum geçirgenliği, **A**: elektrot yüzeyinin alanı, δ : koruyucu tabakanın kalınlığıdır [81]}. Benzer bulgular, birçok araştırmacı tarafından da rapor edilmiştir. Örneğin, Schiff bazlarının derişimi arttıkça inhibisyon etkinliğinin de arttığı bildirilmiştir. Araştırmacılar, bunun sebebinin inhibitörlerin temel olarak yumuşak çelik yüzeyine adsorplanarak etki gösterdiklerini ortaya koyduğunu iddia etmişlerdir [96,126]. Behpour ve arkadaşları % 15'lik HCl çözeltisi içindeki yumuşak çeliğin impedans cevabının, Schiff bazlarının eklenmesinden sonra önemli derecede değiştirdiğini belirtmişlerdir. Yerel dielektrik sabitinin ve/veya elektriksel çift tabakanın kalınlaşmasından kaynaklanan C_{dl} değerlerindeki azalma, inhibitör moleküllerinin metal/çözelti ara yüzeyinde adsorplanarak etki ettiğini vurgulamaktadır. Schiff bazı ilavesi C_{dl} değerlerinde azalmaya sebep olmaktadır. Schiff bazlarının etkin adsorpsiyonu nedeniyle C_{dl} değeri her zaman inhibitör varlığında, inhibitör olmadığı ortama göre daha küçüktür [81].

5.3 Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri ve Bulgularının Değerlendirilmesi

Bir başka elektrokimyasal yöntem olan potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle, yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü ortamlarda 298 K'de ve sıcaklığın inhibisyona etkisini belirleyebilmek için; 308, 318 ve 328 K'de yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek incelenmiştir. Elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 5.7-Şekil 5.10'da, bu eğrilerden elde edilen potansiyodinamik polarizasyon parametreleri Çizelge 5.6-Çizelge 5.9'da verilmiş ve değerlendirilmiştir.

5.3.1 Azür A'nın potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi

Yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden yumuşak çeliğin doğrudan okunan E_{kor} değerleri inhibitörsüz ortamda 298 K'de -0,475 V iken 308 K'de -0,487 V, 318 K'de -0,488 V ve 328 K'de -0,484 V olmuştur (Çizelge 5.6-Çizelge 5.9). Ortama inhibitör olarak Azür A eklendiğinde E_{kor} değerleri bir değer dışında daha pozitif potansiyellere

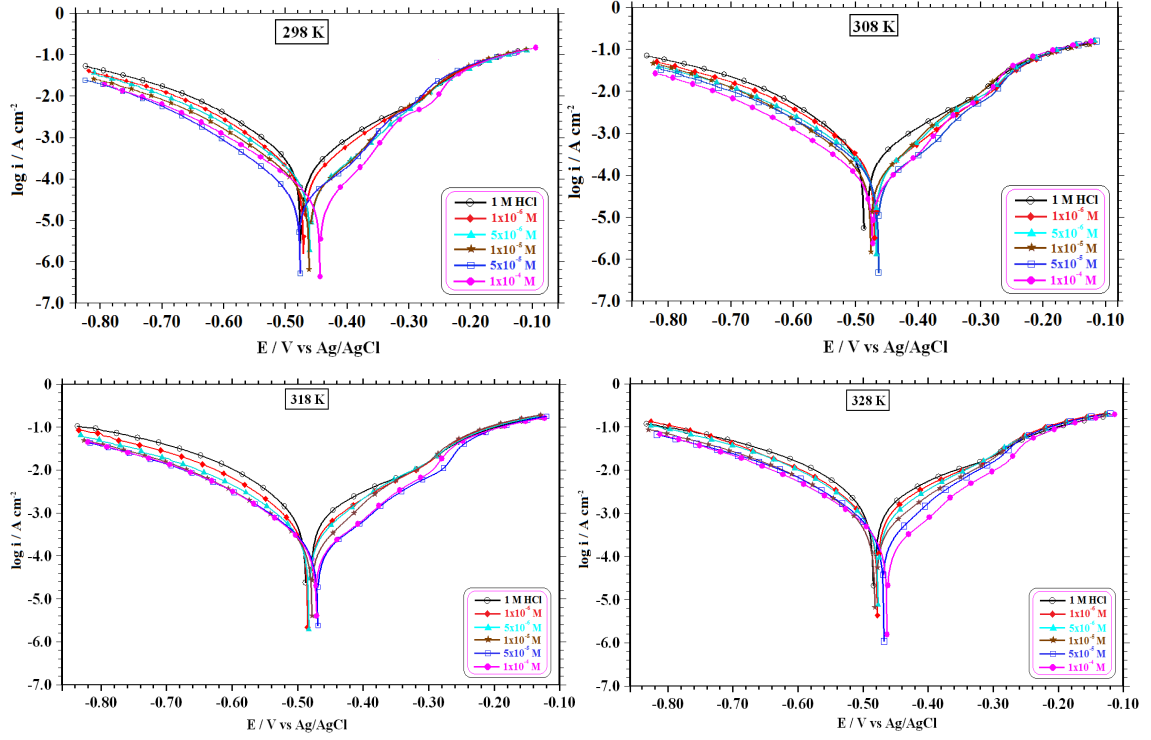
kaymıştır. Azür A derişimi $1,0 \times 10^{-6}$ M, $5,0 \times 10^{-6}$ M, $1,0 \times 10^{-5}$, $5,0 \times 10^{-5}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M olan çözeltilerde 298 K'de sırasıyla -0,470 V, -0,461 V, -0,462 V, -0,476 V ve -0,444 V olmuştur. İnhibitörsüz ve en yüksek derişimde inhibitör içeren çözeltideki maksimum potansiyel değişimi 31 mV'tur ($0,475 - 0,444 = 0,031$ V x 1000 mV/ 1 V = 31 mV).

İnhibitörsüz ortamda i_{kor} değeri $265 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ iken, inhibitör derişimi arttıkça azalmış sırasıyla 141, 98, 72, 44 ve $38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olmuştur. Tüm çözeltilerde, inhibitör derişimi arttıkça korozyon akım yoğunluğu değerleri düşmüş inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 47–86 olmuştur. Katodik Tafel sabiti ($-\beta_c$) inhibitörsüz ortamda 108 mV/dec iken inhibitörlü ortamlarda 96 mV/dec–103 mV/dec aralığında değişmektedir. Azür A içeren ve içermeyen ortamlarda hesaplanan katodik Tafel sabitlerinin, birkaç değer dışında çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının inhibitörden etkilenmediğini göstermektedir.

Asidik ortamda Azür A'nın derişiminin artması hem anodik hem de katodik akım yoğunluğunu azaltmakta (Şekil 5.7) ve korozyon potansiyelini fazla değiştirmemektedir. Bu nedenlerle Azür A'nın HCl'li ortamda karma–tip inhibitör olarak davrandığı düşünölmektedir. Ortama Azür A eklenmesinin katodik bölgede akım değerlerini azalttığı, anodik bölgede ise $-0,230$ V'a kadar azalttığı ve bu potansiyelden sonra Azür A'nın tüm derişimlerinde potansiyel ne kadar arttırılırsa arttırılısın elde edilen eğrilerin akım değerlerinin değişmediği ve inhibitörsüz çözeltide elde edilen eğrinin akım değerine yaklaştığı görölmektedir.

Bu durum, elektrot yüzeyine tutunmuş Azür A moleküllerinin elektrot yüzeyinden ayrılmasından (desorpsiyon) kaynaklanmaktadır. Bu potansiyel desorpsiyon potansiyeli olarak adlandırılmaktadır [96,127,128].

HCl'li ortamda yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonuna iki aminin: 2–[2–[bis–(2–hidroksietil)amino]etil}(2–2–hidroksietil)amino]etanol (DAME) ve 2–[2–[bis–(2–2–hidroksietil) amino]etil}(2–hidroksietil)amino]propanol (DAMP) etkisinin incelendiği bir çalışmada, DAME ve DAMP'ın inhibitör etkinlikleri adsorpsiyon mekanizması ile açıklanmıştır.



Şekil 5.7 Azür A içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K’de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

DAME’nin katılmasının polarizasyon eğrilerinin hem anodik hem katodik dallarında inhibitif etki yarattığı ve DAME’ nin ilavesi genellikle inhibitörsüz çelikle karşılaştırıldığında E_{kor} değerini negatif yöne kaydırmıştır. İnhibitörsüz ortamda $E_{kor} = 0,444$ V iken inhibitörlü ortamlarda $-0,442$ V ile $-0,461$ V arasında olmuştur.

Böylece bu inhibitörün katılması, demirin çözünmesini yavaşlattığı gibi hidrojen çıkışı tepkimesini de geciktirdiği şeklinde yorumlanmıştır. Paralel katodik Tafel eğrilerinin, hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığıyla etkilenmediği ifade edilmiştir. Aynı çalışmada katodik Tafel eğimi (β_c), DAME katılmasıyla çok az bir değişme göstermiştir. İnhibitörsüz ortamda β_c 178 mV/dec iken inhibitörlü ortamlarda 169 mV/dec – 179 mV/dec olmuştur. β_c ’deki bu çok az değişme, DAME derişimi arttırıldıkça metal yüzeyindeki uygun katodik bölgelerin, basit bir blokajla kapatılarak inhibitif etki gösterdiği, hidrojen çıkışı için gerekli alanın azaldığı, çözünme hızının yavaşladığı öne sürülmüştür [74].

Yumuşak çeliğin korozyonuna 0,5 M HCl çözeltisindeki 2–[(5–merkapt–1,3,4–tiyadiazol–2–ilimino)metil]fenol Schiff bazının (MTMP) incelendiği bir çalışmada β_c değerleri Schiff bazı varlığında azaldığından 0,5 M HCl çözeltisine MTMP ilavesinin, hidrojen çıkışı tepkimesinin mekanizmasını değiştirdiği şeklinde yorumlanmıştır [124].

Çizelge 5.6 Değişik sıcaklıklarda Azür A içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

Azür A Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	E_{kor} (V/ Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	I_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$I\dot{E}$ (%)
1,0 M HCl	298	-0,475	108	265	-
	308	-0,487	109	440	-
	318	-0,488	128	1296	-
	328	-0,484	157	2536	-
1,0x10 ⁻⁶	298	-0,470	100	141	47
	308	-0,470	107	231	48
	318	-0,485	116	631	51
	328	-0,478	134	1240	51
5,0x10 ⁻⁶	298	-0,461	103	98	63
	308	-0,467	109	161	63
	318	-0,483	121	452	65
	328	-0,477	125	991	61
1,0x10 ⁻⁵	298	-0,462	101	72	73
	308	-0,476	101	125	72
	318	-0,478	113	271	79
	328	-0,482	125	732	71
5,0x10 ⁻⁵	298	-0,476	96	44	83
	308	-0,464	108	123	72
	318	-0,469	113	221	83
	328	-0,468	120	514	80
1,0x10 ⁻⁴	298	-0,444	103	38	86
	308	-0,473	106	80	82
	318	-0,471	108	205	84
	328	-0,463	117	368	86

Azür A'nın, Şekil 5.7'de net bir şekilde görüldüğü gibi katodik Tafel eğrileri paraleldir. Bu durum, Herrag ve arkadaşlarının belirttiği gibi hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığıyla etkilenmediği şeklinde yorumlanabilir [74]. Sıcaklığın inhibisyona etkisini belirleyebilmek için; farklı derişimlerde Azür A içeren ve içermeyen 1,0 M HCl'li ortamda 298 K'de çalışıldıktan sonra 308 K, 318 K ve 328 K'de aynı çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 5.7'de verilmiştir. Katodik Tafel eğrileri; 298 K'de olduğu gibi 308 K, 318 K ve 328 K'de de paraleldir. Yüksek sıcaklıklarda elde edilen eğrilerden de hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığıyla etkilenmediği sonucuna varılmıştır.

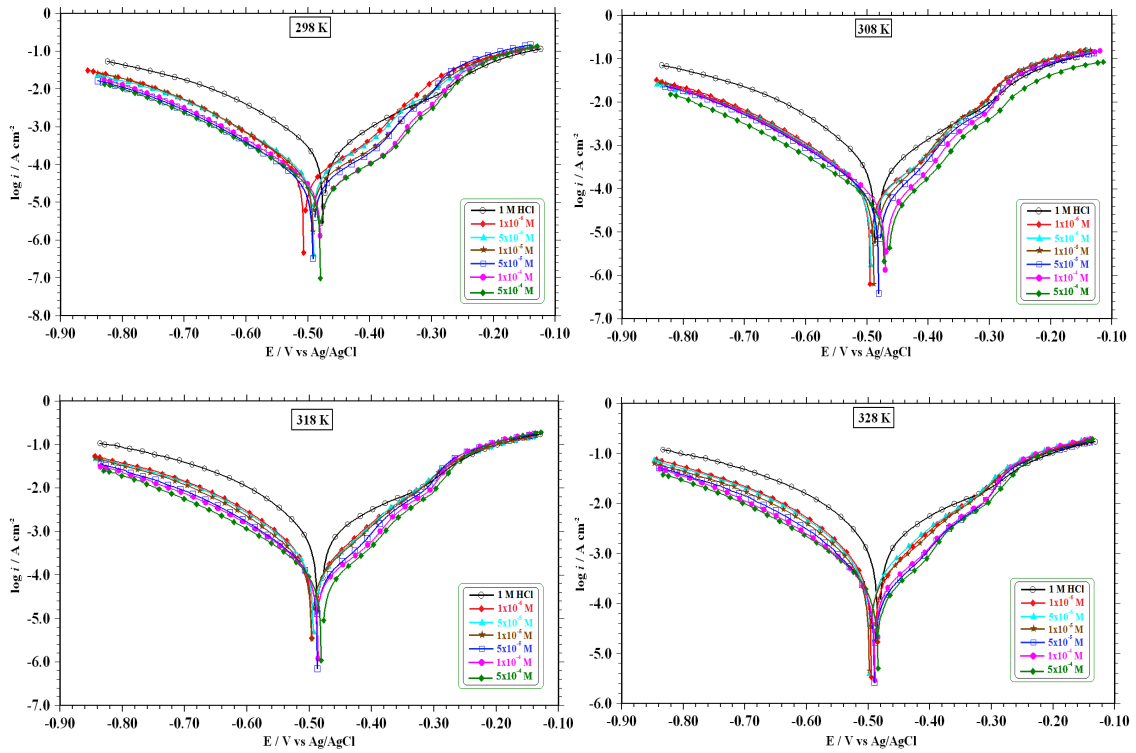
Şekil 5.7'deki eğrilerden 308–328 K'de hesaplanan korozyon parametreleri Çizelge 5.6'da verilmiştir. 1,0 M HCl çözeltisinde 308 K, 318 K ve 328 K'de saptanan; E_{kor}

değerleri sırasıyla $-0,487$ V, $-0,488$ V ve $-0,484$ V, i_{kor} değerleri de sırasıyla 440, 1296 ve $2536 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'dir (Çizelge 5.6). İnhibitörsüz ortamda sıcaklık arttıkça i_{kor} değerleri de artmıştır. Düşük derişimlerde ($1,0 \times 10^{-6}$ M, $5,0 \times 10^{-6}$ M ve $1,0 \times 10^{-5}$ M) Azür A moleküllerini içeren 1,0 M HCl'li ortamda E_{kor} değerlerinin dağılımı $-0,467$ V ile $-0,485$ V arasında değişmektedir. Aynı çözeltilerdeki i_{kor} değerleri ise $125 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ – $1240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ arasında değişmektedir. Akım yoğunluğu değerlerinden hesaplanan % İE değerlerinin dağılım aralığı % 48 – % 79 arasında olmuştur. Daha yüksek derişimlerde ($5,0 \times 10^{-5}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M) Azür A içeren ortamlarda ise E_{kor} değerlerinin dağılımı $-0,463$ V ile $-0,473$ V arasında değişmektedir. i_{kor} değerlerinin $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ – $514 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, % İE değerleri de % 72 – % 86 arasında değişmiştir (Çizelge 5.6). Beklenildiği gibi her derişimde sıcaklık arttıkça i_{kor} değerleri de artmıştır. Sıcaklık artışıyla i_{kor} değerlerinin artması, inhibitör moleküllerinin, metalin çözünmesi sonucu oluşan korozyon ürünleriyle birlikte yüzeyi kapatarak koruyucu etki gösterdiği sonucuna varılmıştır. İnhibitörlü ortamlarda hesaplanan i_{kor} değerleri inhibitörsüz ortamlarda elde edilenlerinkinden daha küçük olmuştur. Sıcaklık 298 K'den 328 K'e kadar artırıldığında, hem inhibitörsüz hem de inhibitörlü ortamda, iyonik iletkenlik arttığından, i_{kor} değerleri de artmıştır (Çizelge 5.6).

İnhibitör, korozyon potansiyelini tüm sıcaklıklarda birkaç değer dışında daha anodik değerlere kaydırmıştır. Çalışılan tüm sıcaklıklarda ortama inhibitör ilavesiyle i_{kor} değerleri azalmıştır. En yüksek derişimde ($1,0 \times 10^{-4}$ M) sıcaklığın 298 K'den 328 K'e artırıldığında, i_{kor} değerlerinden hesaplanan % İE değerleri, % 86; % 82; % 84 ve % 86 olmuştur. Görüldüğü gibi sıcaklık artışı korozif ortamdaki yumuşak çeliğin korozyonunu arttırmamış, hatta beklenildiğinin aksine yaklaşık aynı düzeyde kalmıştır. Tüm Azür A çözeltilerinin inhibisyon etkinliği değerleri, sıcaklık artışından çok fazla etkilenmemiş yaklaşık aynı büyüklükte olmuştur. Bu durum, inhibitör moleküllerinin, korozyon ürünleriyle birlikte metal yüzeyine *etkin* bir şekilde adsorplandıkları şeklinde yorumlanmıştır. İnhibitörlü ortamlarda aynı sıcaklık aralığında $-\beta_c$ değerleri, 96 mV/dec–134 mV/dec olarak hesaplanmıştır. Çalışılan tüm sıcaklıklarda inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda hesaplanan katodik Tafel sabitlerinin, birkaç değer dışında çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının sıcaklık ve inhibitörden etkilenmediğini göstermektedir [129].

5.3.2 Azür B'nin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı 298 K–328 K’de 1,0 M HCl ve bu ortamlara $1,0 \times 10^{-6}$ M– $5,0 \times 10^{-4}$ M Azür B ilave edilmiş çözeltilerde incelenmiştir. Yumuşak çeliğin 298 K’de inhibitörsüz ortamdaki E_{kor} değeri $-0,475$ V iken Azür B içeren ortamlarda Azür B derişimi arttıkça E_{kor} değerleri, inhibitörsüz ortama göre daha negatif potansiyellere kaymış ve $1,0 \times 10^{-6}$ M, $5,0 \times 10^{-6}$ M, $1,0 \times 10^{-5}$, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M ve $5,0 \times 10^{-4}$ M Azür B içeren çözeltilerde sırasıyla $-0,507$ V, $-0,491$ V, $-0,492$ V, $-0,492$ V, $-0,480$ V ve $-0,480$ V olmuştur (Çizelge 5.7 ve Şekil 5.8).



Şekil 5.8 Azür B içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K’de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

İnhibitörsüz ortamda 298 K’de i_{kor} değeri $265 \mu A/cm^2$ iken, ortama Azür B ilave edildiğinde daha küçük değerler almış, yukarıda belirtilen derişimlerde derişim arttıkça azalmış, sırasıyla 80 , 62 , 54 , 32 , 29 ve $26 \mu A/cm^2$ olmuştur. İnhibitörsüz ortamda $-\beta_c$ değeri 108 mV/dec iken inhibitörlü ortamlarda 97 mV/dec – 106 mV/dec aralığında değişmektedir.

Azür B içeren ve içermeyen ortamlarda hesaplanan $-\beta_c$ değerlerinin, birkaç değer dışında çok fazla değişmemesi, Azür A’da da belirtildiği gibi hidrojen oluşum mekanizmasının Azür B’den etkilenmediğini göstermektedir.

Sıcaklığın inhibisyona etkisini belirleyebilmek için; farklı derişimlerde Azür B içeren ve içermeyen 1,0 M HCl’li ortamda 298 K’de çalışıldıktan sonra 308 K, 318 K ve 328 K’de aynı çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 5.8’de verilmiştir. Katodik Tafel eğrileri; Azür A’da da olduğu gibi paraleldir. Yüksek sıcaklıklarda elde edilen eğrilerden de hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığıyla etkilenmediği sonucuna varılmıştır. İnhibitörsüz ve en düşük derişimde ($1,0 \times 10^{-6}$ M) Azür B içeren çözeltideki maksimum potansiyel değişimi 32 mV’tur.

Çizelge 5.7 Değişik sıcaklıklarda Azür B içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

Azür B Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	E_{kor} (V/ Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	I_{kor} ($\mu A/cm^2$)	$\dot{I}E$ (%)
1,0 M HCl	298	-0,475	108	265	-
	308	-0,487	109	440	-
	318	-0,488	128	1296	-
	328	-0,484	157	2536	-
$1,0 \times 10^{-6}$	298	-0,507	100	80	70
	308	-0,495	109	119	73
	318	-0,496	114	339	74
	328	-0,495	123	679	73
$5,0 \times 10^{-6}$	298	-0,491	103	62	77
	308	-0,494	111	112	75
	318	-0,493	112	282	78
	328	-0,498	124	677	73
$1,0 \times 10^{-5}$	298	-0,492	97	54	80
	308	-0,489	109	91	79
	318	-0,496	110	240	82
	328	-0,498	125	565	78
$5,0 \times 10^{-5}$	298	-0,492	101	32	88
	308	-0,481	109	70	84
	318	-0,487	112	153	88
	328	-0,490	116	320	87
$1,0 \times 10^{-4}$	298	-0,480	101	29	89
	308	-0,470	108	58	87
	318	-0,486	115	145	89
	328	-0,489	123	292	88
$5,0 \times 10^{-4}$	298	-0,480	106	26	90
	308	-0,472	117	46	90
	318	-0,481	121	115	91
	328	-0,484	129	263	90

Asidik ortamda Azür B’nin derişiminin artması hem anodik hem de katodik akım yoğunluğunu azaltmakta (Şekil 5.8 ve Çizelge 5.7) ve korozyon potansiyelini fazla

değiştirmemektedir. Bu nedenlerle Azür B'nin 1,0 M HCl'li ortamda karma-tip inhibitör olarak davrandığı düşünülmektedir.

Ortama Azür B eklenmesinin Azür A eklenmesinde olduğu gibi, katodik bölgede akım değerlerini azalttığı, anodik bölgede ise $-0,230$ V'a kadar azalttığı ve bu potansiyelden sonra Azür B'nin tüm derişimlerinde potansiyel ne kadar arttırılırsa arttırılsın elde edilen eğrilerin akım değerlerinin değişmediği ve inhibitörsüz çözeltide elde edilen eğrinin akım değerine yaklaştığı görülmektedir. Bu durum, elektrot yüzeyine tutunmuş Azür B moleküllerinin elektrot yüzeyinden ayrılmasından (desorpsiyon) kaynaklanmaktadır. Bu potansiyel, *desorpsiyon potansiyeli* olarak adlandırılmaktadır [96,127,128]. Şekil 5.8'deki eğrilerden 308–328 K'de hesaplanan korozyon parametreleri Çizelge 5.7'de verilmiştir. Tüm derişimlerde Azür B içeren çözeltilerin 308 K–328 K'de saptanan E_{kor} değerlerinin dağılım aralığı $-0,470$ V ile $-0,498$ V olmuştur (Çizelge 5.7). Düşük derişimlerde ($1,0 \times 10^{-6}$ M, $5,0 \times 10^{-6}$ M ve $1,0 \times 10^{-5}$ M) Azür B molekülünü içeren 1,0 M HCl'li ortamda E_{kor} değerlerinin dağılımı $-0,489$ V ile $-0,498$ V arasında değişmektedir. Aynı çözeltilerdeki i_{kor} değerleri ise $91 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ – $679 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ arasında değişmektedir. Akım yoğunluğu değerlerinden hesaplanan % İE değerlerinin dağılım aralığı ise % 73 ile % 82 arasında olmuştur. Daha yüksek derişimlerde ($5,0 \times 10^{-5}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M) Azür B içeren ortamlarda ise i_{kor} değerleri $58 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ile $320 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ arasında, % İE değerleri ise % 84 ile % 89 arasında değişmiştir (Çizelge 5.7). En yüksek derişimde Azür B ($5,0 \times 10^{-4}$ M) ilave edilmiş 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çelik elektrodun E_{kor} değerlerinin artan sıcaklığa göre (308 K–328 K) sırasıyla $-0,472$ V, $-0,481$ V ve $-0,484$ V olarak ölçülmüştür. Aynı çözeltilerde akım yoğunluğu değerleri de sırasıyla; 46, 115 ve $263 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ve % İE değerleri de sırasıyla % 90, % 91 ve % 90 olarak hesaplanmıştır. Beklenildiği gibi her derişimde sıcaklık arttıkça i_{kor} değerleri de artmıştır. Sıcaklık artışıyla i_{kor} değerlerinin artması, Azür A'da da olduğu gibi Azür B moleküllerinin de, metalin çözünmesi sonucu oluşan korozyon ürünleriyle birlikte yüzeyi kapatarak koruyucu etki gösterdiği sonucuna varılmıştır. İnhibitörlü ortamlarda hesaplanan i_{kor} değerleri inhibitörsüz ortamlarda elde edilenlerinkinden daha küçük olmuştur. Sıcaklık 298 K'den 328 K'e kadar arttırıldığında, hem inhibitörsüz hem de inhibitörlü ortamda, iyonik iletkenlik arttığından, i_{kor} değerleri artmıştır (Çizelge 5.7). Tüm çözeltilerde, inhibitör derişimi arttıkça korozyon akım yoğunluğu değerleri düşmüş inhibisyon etkinliği değerleri

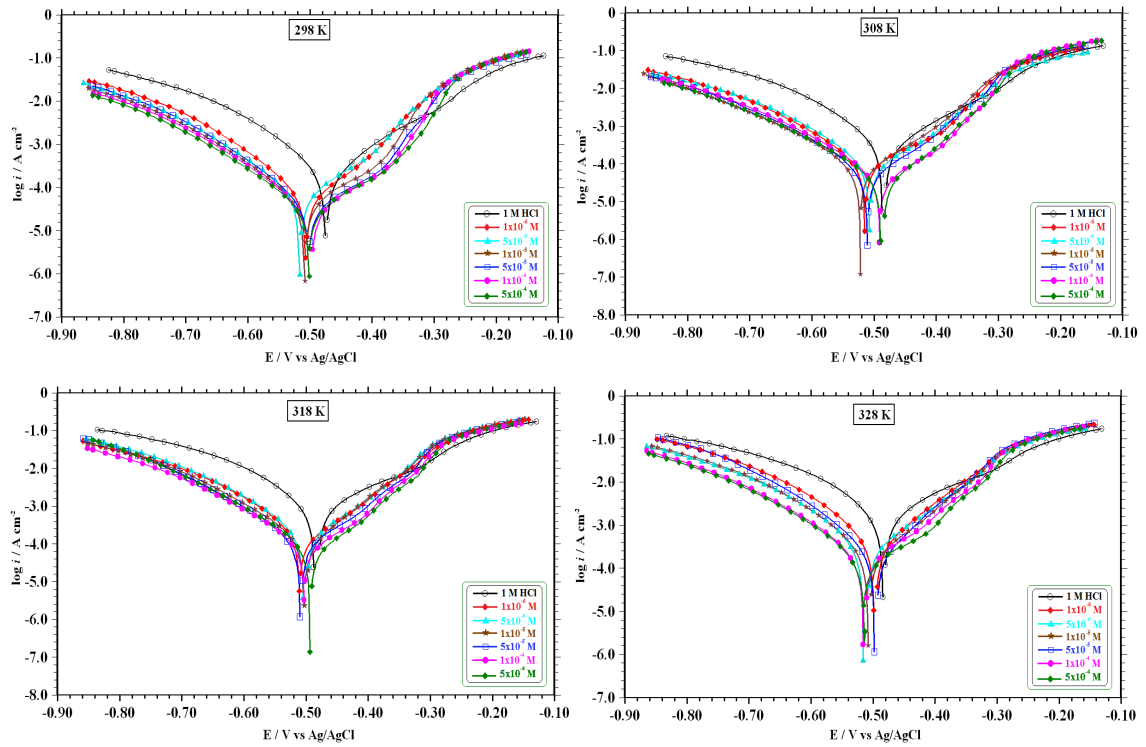
artmıştır. % İE değerlerinin dağılım aralığı % 70–91 olmuştur. İnhibitörsüz ortamda $-\beta_c$ değeri 108 mV/dec –157 mV/dec arasında değişirken, Azür B içeren ortamlarda 97 mV/dec–129 mV/dec arasında değişmektedir. Sıcaklık artışıyla i_{kor} değerlerinin artması, inhibitör moleküllerinin, metalin çözünmesi sonucu korozyon ürünleriyle birlikte yüzeyde koruyucu etki gösterdiği sonucuna varılmıştır. Azür A çözeltilerinde saptandığı gibi Azür B çözeltilerinde de inhibisyon etkinliği değerleri, sıcaklık artışından çok fazla etkilenmemiş yaklaşık aynı büyüklükte olmuştur. Bu durum, inhibitör moleküllerinin, korozyon ürünleriyle birlikte metal yüzeyine *etkin* bir şekilde adsorplandıkları şeklinde yorumlanmıştır Bölüm 5.4 ve 5.5'te açıklandığı gibi bu *adsorpsiyon*, **güçlü adsorpsiyondur**. Çalışılan tüm sıcaklıklarda inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda hesaplanan katodik Tafel sabitlerinin, birkaç değer dışında çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının sıcaklık ve inhibitörden etkilenmediğini göstermektedir [129].

5.3.3 Azür C'nin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı 298 K–328 K'de 1,0 M HCl ve bu ortamlara $1,0 \times 10^{-6}$ M– $5,0 \times 10^{-4}$ M Azür C ilave edilmiş çözeltilerde incelenmiştir. Yumuşak çeliğin 298 K'de inhibitörsüz ortamdaki E_{kor} değeri –0,475 V iken Azür C içeren ortamlarda Azür C derişimi arttıkça E_{kor} değerleri, inhibitörsüz ortama göre daha negatif potansiyellere kaymış ve $1,0 \times 10^{-6}$ M, $5,0 \times 10^{-6}$ M, $1,0 \times 10^{-5}$, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M ve $5,0 \times 10^{-4}$ M Azür C içeren çözeltilerde sırasıyla –0,507 V, –0,516 V, –0,508 V, –0,501 V, –0,500 V ve –0,501 V olmuştur (Çizelge 5.8 ve Şekil 5.9).

İnhibitörsüz ortamda i_{kor} değeri $265 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ iken, inhibitör derişimi arttıkça azalmıştır. Azür C derişimi $1,0 \times 10^{-6}$ M, $5,0 \times 10^{-6}$ M, $1,0 \times 10^{-5}$, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M ve $5,0 \times 10^{-4}$ M olan çözeltilerde sırasıyla 74, 67, 47, 42, 32 ve $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olmuştur. Katodik eğrilerde, Azür C'nin katkısı 1,0 M HCl'li ortamda daha düşük akım yoğunluğu göstermiştir (Şekil 5.9). Bu nedenlerle Azür C'nin HCl'li ortamda *katodik inhibitör* olarak davrandığı düşünülmektedir [39,130]. Çalışılan inhibitörlü tüm çözeltilerde, inhibitör derişimi arttıkça inhibisyon etkinliği değerleri de artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 72–89 olmuştur. İnhibitörsüz ortamda $-\beta_c$ değeri 108 mV/dec iken inhibitörlü ortamlarda 99 mV/dec –105 mV/dec aralığında değişmiştir. Azür C içeren ve içermeyen ortamlarda hesaplanan $-\beta_c$ değerlerinin, birkaç değer dışında çok fazla değişmemesi, Azür A ve Azür B'de de belirtildiği gibi hidrojen

oluşum mekanizmasının Azür C'den etkilenmediğini göstermektedir. Şekil 5.9'da net bir şekilde görüldüğü gibi, katodik Tafel eğrileri; Azür A ve Azür B'de de olduğu gibi paraleldir. Bu durum, Herrag ve arkadaşlarının belirttiği gibi, hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının Azür C varlığıyla etkilenmediği sonucuna varılmıştır [74]. Sıcaklığın inhibisyona etkisini belirleyebilmek için; farklı derişimlerde Azür C içeren ve içermeyen 1,0 M HCl'li ortamda 298 K'de çalışıldıktan sonra 308 K, 318 K ve 328 K'de aynı çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 5.9'da verilmiştir. Katodik Tafel eğrileri; 298 K'de olduğu gibi 308 K, 318 K ve 328 K'de de paraleldir (Şekil 5.9). Yüksek sıcaklıklarda elde edilen eğrilerden de hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının Azür C varlığıyla etkilenmediği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.9 Azür C içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Şekil 5.9'daki eğrilerden hesaplanan korozyon parametreleri Çizelge 5.8'de verilmiştir. Düşük derişimlerde ($1,0 \times 10^{-6}$ M, $5,0 \times 10^{-6}$ M ve $1,0 \times 10^{-5}$ M) Azür C molekülünü içeren 1,0 M HCl'li ortamda E_{kor} değerlerinin dağılımı $-0,499$ V ile $-0,522$ V arasında değişmektedir. Aynı çözeltilerdeki i_{kor} değerlerinin ise $47 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ – $553 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ arasında değişmektedir. Akım yoğunluğu değerlerinden hesaplanan % İE değerleri % 72 – % 89 arasında olmuştur. Daha yüksek derişimlerde ($5,0 \times 10^{-5}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M) Azür

C içeren ortamlarda ise i_{kor} değerleri $32 \mu\text{A}/\text{cm}^2 - 266 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, % İE değerleri ise % 84 – % 92 arasında değişmiştir (Çizelge 5.8). En yüksek derişimde Azür C ($5,0 \times 10^{-4}$ M) ilave edilmiş 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çelik elektrot için 298 K–328 K’de hesaplanan i_{kor} değerleri sırasıyla; 30, 45, 93 ve $176 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olmuştur.

Çizelge 5.8 Değişik sıcaklıklarda Azür C içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

Azür C Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	E_{kor} (V/ Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	i_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	İE (%)
1,0 M HCl	298	-0,475	108	265	-
	308	-0,487	109	440	-
	318	-0,488	128	1296	-
	328	-0,484	157	2536	-
$1,0 \times 10^{-6}$	298	-0,507	99	74	72
	308	-0,515	110	117	73
	318	-0,511	113	267	79
	328	-0,499	113	553	78
$5,0 \times 10^{-6}$	298	-0,516	105	67	75
	308	-0,507	110	115	74
	318	-0,505	109	236	82
	328	-0,516	118	422	83
$1,0 \times 10^{-5}$	298	-0,508	104	47	82
	308	-0,522	123	90	80
	318	-0,503	109	148	89
	328	-0,508	109	306	88
$5,0 \times 10^{-5}$	298	-0,501	99	42	84
	308	-0,511	113	71	84
	318	-0,510	105	129	90
	328	-0,498	99	266	90
$1,0 \times 10^{-4}$	298	-0,500	102	32	88
	308	-0,491	111	53	88
	318	-0,503	111	105	92
	328	-0,516	115	214	92
$5,0 \times 10^{-4}$	298	-0,501	105	30	89
	308	-0,489	116	45	90
	318	-0,494	107	93	93
	328	-0,513	113	176	93

Beklenildiği gibi sıcaklık arttıkça i_{kor} değerleri de artmıştır. Sıcaklık artışıyla i_{kor} değerlerinin artması, Azür A ve Azür B’de de olduğu gibi Azür C moleküllerinin de, metalin çözünmesi sonucu korozyon ürünleriyle birlikte yüzeyi kapatarak koruyucu etki gösterdiği sonucuna varılmıştır. Azür C’li ortamlarda hesaplanan i_{kor} değerleri inhibitörsüz ortamlarda elde edilenlerinkinden daha küçük olmuştur. Çalışılan tüm

sıcaklıklarda; derişim arttıkça i_{kor} değerleri azalmıştır. Sıcaklık 298K'den 328 K'e kadar arttırıldığında, hem inhibitörsüz hem de Azür C'li ortamda, iyonik iletkenlik arttığından, i_{kor} değerleri artmıştır (Çizelge 5.8).

En yüksek derişimde ($5,0 \times 10^{-4}$ M) artan sıcaklığa bağlı olarak i_{kor} değerlerinden hesaplanan % İE değerleri, % 89, % 90, % 93 ve % 93 olmuştur. Görüldüğü gibi sıcaklık artışı korozif ortamdaki yumuşak çeliğin korozyonunu arttırmamış, hatta beklenildiğinin aksine azaltmıştır. İnhibisyon etkinliği değerleri; iki değer dışında, hem Azür C derişimi, hem de sıcaklık arttıkça artmıştır. Bu durum, inhibitör moleküllerinin, korozyon ürünleriyle birlikte metal yüzeyine *etkin* bir şekilde adsorplandıkları şeklinde yorumlanmıştır. Bölüm 5.4 ve 5.5'te açıklandığı gibi bu *adsorpsiyon*, **güçlü adsorpsiyondur**. Sıcaklık arttıkça inhibisyon etkinliğinin artması, yumuşak çeliğin yüzeyindeki su molekülleri ile sulu fazdaki organik moleküllerin yer değiştirmesi sonucunda, inhibitörlerin metal yüzeyinde adsorplandıklarını ifade etmektedir.

İnhibitörsüz ortamda $-\beta_c$; 108 mV/dec –157 mV/dec arasında değişirken, Azür C içeren ortamlarda 99 mV/dec–123 mV/dec arasında değişmiştir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda hesaplanan $-\beta_c$ değerlerinin, birkaç değer dışında çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının sıcaklıktan etkilenmediğini göstermektedir [129].

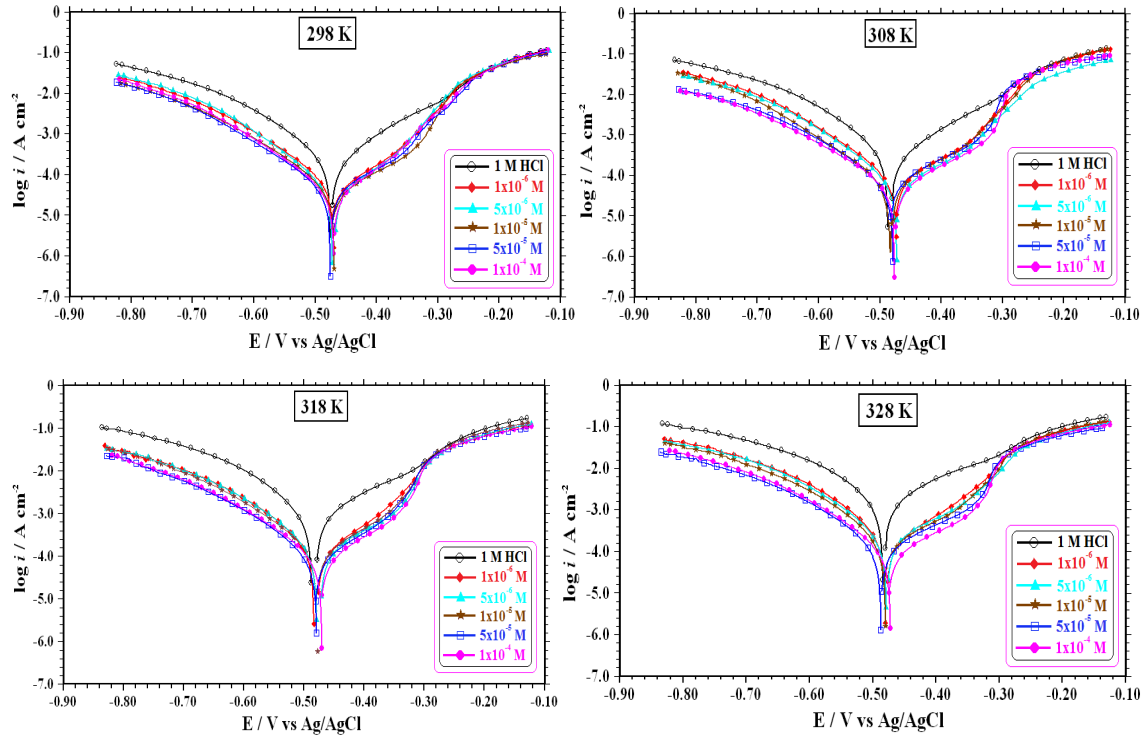
5.3.4 Schiff bazının potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı 298 K'de 1,0 M HCl ve bu ortamlara $1,0 \times 10^{-6}$ M– $1,0 \times 10^{-4}$ M Schiff bazı içeren çözeltilerde incelenmiştir. Yumuşak çeliğin 298 K'de inhibitörsüz ortamdaki E_{kor} değeri -0,475 V iken ortama inhibitör ilave edildikçe daha pozitif değerlere kaymış, $1,0 \times 10^{-6}$ M, $5,0 \times 10^{-6}$ M, $1,0 \times 10^{-5}$, $5,0 \times 10^{-5}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M Schiff bazı içeren çözeltilerde sırasıyla -0,470 V, -0,472 V, -0,469 V, -0,475 V ve -0,470 V olmuştur (Çizelge 5.9 ve şekil 5.10).

İnhibitörsüz ortamda i_{kor} değeri $265 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ iken, inhibitör derişimi arttıkça azalmış $1,0 \times 10^{-6}$ M, $5,0 \times 10^{-6}$ M, $1,0 \times 10^{-5}$, $5,0 \times 10^{-5}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M Schiff bazı içeren çözeltilerde sırasıyla 63, 50, 44, 42 ve $36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olmuştur. İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 76–86 olmuştur. Tüm çözeltilerde, inhibitör derişimi arttıkça i_{kor} değerleri düşmüş % İE değerleri artmıştır. İnhibitörsüz ortamda $-\beta_c$ değeri 108 mV/dec iken, Schiff bazı içeren ortamlarda 93 mV/dec–105 mV/dec aralığında

değiştirilmiştir. Schiff bazı içeren ve içermeyen ortamlarda hesaplanan β_c değerlerinin, birkaç değer dışında çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının Schiff bazından etkilenmediğini göstermektedir. Şekil 5.10’da net bir şekilde görüldüğü gibi katodik Tafel eğrileri paraleldir. Bu durum, hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığıyla etkilenmediği şeklinde yorumlanmıştır [74].

Asidik ortamda Schiff bazı’nun derişiminin artması hem anodik hem de katodik akım yoğunluğunu azaltmakta ve korozyon potansiyelini fazla değiştirmemektedir (Şekil 5.10). Bu nedenlerle Schiff bazı’nun 1,0 M HCl’li ortamda karma-tip inhibitör olarak davrandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.10 Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K’de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Ortamda Schiff bazı eklenmesinin katodik bölgede akım değerlerini azalttığı, anodik bölgede ise -0,300 V’a kadar azalttığı ve bu potansiyelden sonra Schiff bazı’nun tüm derişimlerinde potansiyel ne kadar arttırılırsa arttırılsın elde edilen eğrilerin akım değerlerinin değişmediği ve inhibitörsüz çözeltide elde edilen eğrinin akım değerine yaklaştığı görülmektedir. Bu durum, elektrot yüzeyine tutunmuş inhibitör moleküllerinin elektrot yüzeyinden ayrılmasından (desorpsiyon) kaynaklanmaktadır. Bu potansiyel, *desorpsiyon potansiyeli* olarak adlandırılmaktadır [96,127,128].

Çizelge 5.9 Değişik sıcaklıklarda Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

Schiff Bazı Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	E_{kor} (V/ Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	iE (%)
1,0 M HCl	298	-0,475	108	265	-
	308	-0,487	109	440	-
	318	-0,488	128	1296	-
	328	-0,484	157	2536	-
$1,0 \times 10^{-6}$	298	-0,470	103	63	76
	308	-0,473	102	86	80
	318	-0,483	114	210	84
	328	-0,480	113	343	86
$5,0 \times 10^{-6}$	298	-0,472	93	50	81
	308	-0,472	97	67	85
	318	-0,479	112	185	86
	328	-0,478	109	269	89
$1,0 \times 10^{-5}$	298	-0,469	105	44	83
	308	-0,481	103	60	86
	318	-0,477	112	147	89
	328	-0,480	112	236	91
$5,0 \times 10^{-5}$	298	-0,475	105	42	84
	308	-0,479	108	59	87
	318	-0,479	116	106	92
	328	-0,487	117	155	94
$1,0 \times 10^{-4}$	298	-0,470	98	36	86
	308	-0,476	117	54	88
	318	-0,470	115	95	93
	328	-0,472	109	111	96

Sıcaklığın inhibisyona etkisini belirleyebilmek için; farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl’li ortamda 298 K’de çalışıldıktan sonra 308 K, 318 K ve 328 K’de aynı çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 5.10’da verilmiştir. Katodik Tafel eğrileri; 298 K’de olduğu gibi 308 K, 318 K ve 328 K’de de paraleldir. Yüksek sıcaklıklarda elde edilen eğrilerden de hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının Schiff bazı varlığıyla etkilenmediği sonucuna varılmıştır. Şekil 5.10’daki eğrilerden hesaplanan korozyon parametreleri Çizelge 5.9’da verilmiştir. 1,0 M HCl çözeltisine Schiff bazı ilave edilmesi E_{kor} değerlerini hafifçe daha pozitif potansiyellere kaydırmış ancak önemli bir değişiklik saptanmamıştır. İnhibitörlü ortamlarda E_{kor} ’un dağılım aralığı $-0,469$ V ile $-0,487$ V arasında olmuştur (Çizelge 5.9). İnhibitörlü tüm ortamlarda ve tüm sıcaklıklarda i_{kor} değerleri inhibitörsüz ortamlardakinden daha düşük olmuştur. Hem

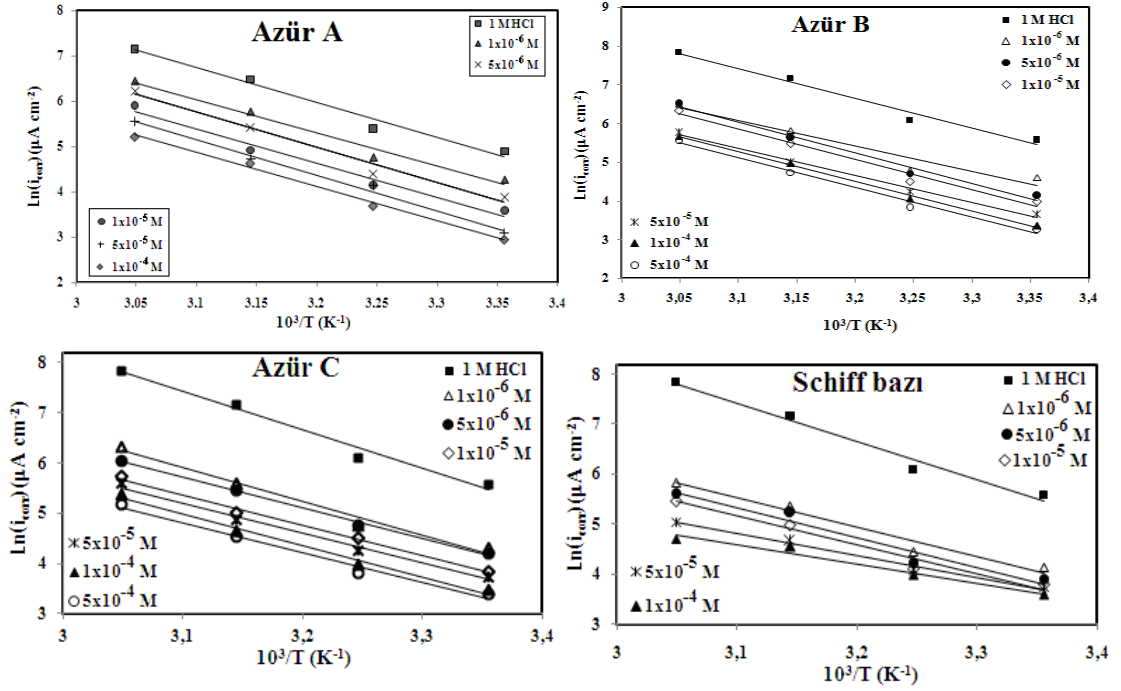
inhibitörlü hem inhibitörsüz ortamlarda sıcaklık arttıkça beklenildiği gibi i_{kor} değerleri de artmıştır. En az Schiff bazı ($1,0 \times 10^{-6}$ M) içeren çözeltide en yüksek sıcaklıkta (328 K) i_{kor} en yüksek değerini almış, $343 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, en çok Schiff bazı içeren çözeltide ($1,0 \times 10^{-4}$ M) en düşük sıcaklıkta (298 K) i_{kor} en düşük değerini almış, $36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olmuştur. Sıcaklık 298 K'den 328 K'e kadar arttırıldığında, hem inhibitörsüz hem de inhibitörlü ortamda, iyonik iletkenlik arttığından, akım yoğunluğu değerleri artmıştır (Çizelge 5.9). i_{kor} değerlerinden hesaplanan inhibisyon etkinliği değerleri; her sıcaklıkta derişim arttıkça ve her derişimde de sıcaklık arttıkça artmıştır. En az Schiff bazı içeren çözeltide en düşük sıcaklıkta inhibisyon etkinliği en küçük değerini almış % 76 olmuştur. İnhibisyon etkinliği en yüksek değerini en çok Schiff bazı içeren çözeltide en yüksek sıcaklıkta almış % 96 olmuştur (Çizelge 5.9). İnhibisyon etkinliği değerlerinden anlaşıldığı gibi sıcaklık artışı korozif ortamdaki yumuşak çeliğin çözünmesini arttırmamış, hatta beklenildiğinin aksine azaltmıştır. İnhibisyon etkinliği değerleri; hem Schiff bazı derişimi, hem de sıcaklık arttıkça artmıştır. Bu durum, inhibitör moleküllerinin, korozyon ürünleriyle birlikte metal yüzeyine *etkin* bir şekilde adsorplandıkları şeklinde yorumlanmıştır. Bölüm 5.4 ve 5.5'te açıklandığı gibi bu adsorpsiyon, **güçlü adsorpsiyondur**.

İnhibitörsüz ortamda $-\beta_c$ değerleri 108 mV/dec–157 mV/dec arasında değişirken, Schiff bazı içeren ortamlarda 93 mV/dec–117 mV/dec arasında değişmiştir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda Schiff bazı içeren ve içermeyen ortamlarda hesaplanan β_c değerlerinin, birkaç değer dışında çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının sıcaklıktan etkilenmediğini göstermektedir [129]. Sıcaklık arttıkça inhibisyon etkinliğinin artması, yumuşak çeliğin yüzeyindeki su molekülleri ile sulu fazdaki organik moleküllerin yer değiştirmesi sonucunda, inhibitörlerin metal yüzeyinde adsorplandıklarını ifade etmektedir [131,132].

5.4 Aktivasyon Enerjisi Bulguları ve Değerlendirilmesi

İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda beş farklı derişimde; $1,0 \times 10^{-6}$ M– $1,0 \times 10^{-4}$ M Azür A veya Schiff bazı, altı farklı derişimde; $1,0 \times 10^{-6}$ M– $5,0 \times 10^{-4}$ M Azür B veya Azür C içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde E_a^* değerleri saptanmıştır. Bunun için 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K'de potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen i_{kor} değerlerinin neperien logaritması (\ln) alınarak $\ln i_{kor}$ 'un $1/T$ 'ye göre değişimi çizilerek Şekil 5.11'deki Arrhenius doğruları elde edilmiştir. Yirmi üç doğrunun eğiminden,

inhibitörlü ortamlarda E_a^* hesaplanarak Çizelge 5.10'da verilmiştir. İnhibitörsüz ortamda E_a^* 63,7 kJ/mol bulunmuştur. Azür A ve Azür B'nin derişimi E_a^* 'yı çok fazla etkilememiş inhibitörsüz ortama göre yaklaşık aynı büyüklükte olmuştur. Azür C ve Schiff bazı içeren ortamlarda E_a^* değerleri, inhibitörsüz ortama göre daha düşük değerler almıştır. E_a^* 'nın dağılım aralığı; Azür A ve Azür B içeren ortamlarda sırasıyla 61,0–64,8 kJ/mol ve 60,4–65,6 kJ/mol, Azür C ve Schiff bazı içeren ortamlarda sırasıyla 48,9–55,6 kJ/mol ve 32,1–49,2 kJ/mol olmuştur. En yüksek derişimde Schiff bazı içeren ortamda 32,1 kJ.mol⁻¹'e kadar düşmüştür. Buna göre, inhibitör moleküllerinin artan sıcaklıkla metal yüzeyine kimyasal olarak adsorplandıkları, yumuşak çeliğin çözünmesi sonucu oluşan korozyon ürünleriyle birlikte yüzeyde tutundukları, dolayısıyla, metal yüzeyinde koruyucu bir film tabakası oluşturdukları, adsorpsiyonun güçlü adsorpsiyon olduğu sonucuna varılmıştır. Bu bulgu, literatürde, inhibitörlü çözeltilerdeki E_a değerinin inhibitörsüz çözeltilere göre daha küçük çıkması, metal yüzeyinde inhibitörün kimyasal olarak adsorplanması yorumuyla uyumludur [133,134].



Şekil 5.11 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl ile farklı derişimlerde inhibitör içeren ortamlarda elde edilen Arrhenius doğruları

Birçok araştırmacı, E_a 'nın inhibitörlü ortamda inhibitörsüz ortamdakinden daha düşük olduğunu bildirmişlerdir. Bu durumu, araştırmacılar sıcaklık artışıyla inhibitör

moleküllerinin metal yüzeyini kapatarak yüzey kaplama kesrinin artışına bağlamışlardır [133–135].

Çizelge 5.10 İnhibitör içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan E_a^* değerleri (kJ/mol)

İnhibitör Adı	İnhibitör Derişimi (M)						
	0	$1,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$
Azür A	63,7	61,0	64,7	62,7	64,8	63,2	–
Azür B	63,7	60,4	65,6	64,9	62,5	63,7	63,7
Azür C	63,7	55,6	50,6	49,6	49,7	51,7	48,9
Schiff bazı	63,7	48,4	49,2	48,1	36,5	32,1	–

N,N'-Difeniltiyöre (DPTU) ve N-naftil-N'-feniltiyöre'nin (NPTU) 0,5 M H₂SO₄'teki çeliğe korozyon davranışının incelendiği bir çalışmada korozyon aktivasyon enerjileri inhibitör yokluğunda 77,87 kJ/mol olarak saptanmıştır. İnhibitör varlığında aktivasyon enerjisinin azaldığı NPTU ve DPTU inhibitörleri için saptanan değerleri sırasıyla 33,36 kJ/mol ve 35,31 kJ/mol olduğu rapor edilmiştir [135]. Diğer yandan inhibitörlü çözeltide E_a 'nın azalmasını, metal yüzeyinde inhibitörün kimyasal olarak adsorplanması ile açıklamışlardır [136]. İnhibitör molekülleri varlığında, inhibitör içermeyen ortama göre E_a değerlerinin azalmasını birçok araştırmacı kimyasal adsorpsiyon olduğu şeklinde yorumlarken tersi durumu da fiziksel adsorpsiyon şeklinde yorumlamışlardır [135,137,138]. Benzer sonuçlar hidroklorik asitli ortamda sefatreksil ile yapılan deneylerde de bulunmuştur [139].

5.5 Adsorpsiyon İzoterm Bulguları ve Değerlendirilmesi

Metal/çözelti ara yüzeyindeki moleküler adsorpsiyonun, temel olarak korozyon inhibisyonu şeklindeki bir mekanizmaya dayandığı düşünülerek, metal yüzeyi ile inhibitör arasındaki ilişkiyi tanımlamak ve adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğunu belirlemek amacıyla Bölüm 4.2.10'da tüm inhibitörler için beşer farklı (Langmuir, Flory-Huggins, Temkin, Frumkin ve Freundlich) adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinin çiziminde 298 K'de 1–120 saatlik bekleme süreleri sonunda EIS yönteminden saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılmıştır. $R^2 = 0,950$ 'nin üzerindeki değerler, güvenilir kabul edilmektedir [140]. Azür A, Azür B, Azür C ve Schiff bazı moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonlarının, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu kabul edilmiştir. Langmuir adsorpsiyon

izoterminden farklı bekleme süreleri sonunda hesaplanan K_{ads} ve ΔG°_{ads} değerleri Çizelge 5.11’de verilmiştir.

Çizelge 5.11 Langmuir adsorpsiyon izoterminden 298 K’de hesaplanan K_{ads} ve ΔG°_{ads} (kJ/mol) değerlerinin bekleme süresine göre değişimi

Süre (saat)	İnhibitör							
	Azür A		Azür B		Azür C		Schiff bazı	
	K_{ads}	ΔG°_{ads}	K_{ads}	ΔG°_{ads}	K_{ads}	ΔG°_{ads}	K_{ads}	ΔG°_{ads}
1	1111111	-44,4	1000000	-44,2	1000000	-44,2	3333333	-47,2
4	1250000	-44,8	1250000	-44,7	1250000	-44,7	1250000	-44,7
24	3333333	-47,2	10000000	-49,9	2500000	-46,5	5000000	-48,2
48	3333333	-47,2	5000000	-48,2	16666667	-51,2	10000000	-49,9
72	1666667	-45,5	5000000	-48,2	3333333	-47,2	10000000	-49,9
96	1000000	-44,2	2500000	-46,5	2500000	-46,5	2000000	-45,9
120	333333	-41,5	1428571	-45,1	1428571	-45,1	1000000	-44,2

Tüm inhibitörlerin K_{ads} değerleri çok yüksek bulunmuştur. ΔG°_{ads} değerleri tüm bekleme süreleri sonunda negatif bulunmuş, dağılım aralıkları Azür A içeren çözeltilerde -41,5 – -47,2 kJ/mol, Azür B içeren çözeltilerde -44,2 – -49,9 kJ/mol, Azür C içeren çözeltilerde -44,2 – -51,2 kJ/mol ve Schiff bazı içeren çözeltilerde ise -44,2 – -49,9 kJ/mol olmuştur. 298 K’de 1–120 saatlik bekleme süreleri sonunda EIS yöntemiyle saptanan K_{ads} değerlerinin çok büyük olması ve ΔG°_{ads} değerlerinin büyük negatif değerler alması, dört inhibitör molekülünün de yumuşak çelik yüzeyine *kendiliğinden* etkin bir şekilde adsorplanarak inhibitör etkisi gösterdikleri ve adsorpsiyonlarının *güçlü adsorpsiyon* olduğu sonucuna varılmıştır.

Farklı sıcaklıklarda inhibitör içeren çözeltilerin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen % İE değerlerinden hesaplanan ΔG°_{ads} değerleri

Sıcaklığın ΔG°_{ads} değerine etkisini belirlemek amacıyla 298 K–328 K’de farklı derişimlerdeki inhibitörlerin bir saat denge sonunda potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılarak her sıcaklıkta Langmuir adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Bu izotermi hesaplanan ΔG°_{ads} ve K_{ads} değerleri Çizelge 5.12’de verilmiştir. Tüm inhibitörler için saptanan K_{ads} tüm sıcaklıklarda çok büyük olmuş, ΔG°_{ads} değerleri sıcaklık arttıkça -40 kJ/mol’den daha negatif değerler almıştır.

Metal/çözelti ara yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon kimyasal ya da fiziksel olabilir. Genellikle ΔG°_{ads} değerinin -20 kJ/mol veya daha düşük olduğu durumlarda yüklü metal ile yüklü organik moleküller arasında elektrostatik etkileşimler olduğu ve

adsorpsiyonun *fiziksel* olduğu kabul edilir. ΔG°_{ads} değerinin -40 kJ/mol ve daha negatif değerler aldığı durumlarda, organik molekülden metal yüzeyine koordine tip bağ yapmak için yük transferini gerektiren etkileşimler olduğu adsorpsiyonun *güçlü adsorpsiyon* olduğu kabul edilir [141,142].

Çizelge 5.12 Farklı sıcaklıklarda dört inhibitör için hesaplanan termodinamik parametreler

İnhibitör/ T (K)	K_{ads}	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/mol K)	ΔH°_{ads} (kJ/mol)
<u>Azür A</u>				
298	516796	-42,540	-262	-121
308	405844	-43,350	317	54
318	857633	-46,740	254	34
328	424268	-46,290	-451	-194
<u>Azür B</u>				
298	857633	- 43,799	-189	-100
308	504541	- 43,911	166	7
318	702247	- 46,210	249	33
328	788022	- 47,978	59	-29
<u>Azür C</u>				
298	780031	- 43,564	-282	-128
308	540833	- 44,088	294	46
318	1177856	- 47,578	311	51
328	936330	- 48,448	-230	-124
<u>Schiff bazı</u>				
298	2010050	- 45,910	606	135
308	4025765	- 49,229	121	-12
318	2524615	- 49,593	15	-45
328	2210922	- 50,791	288	44

Çizelge 5.12’de görülen dört inhibitöre ait ΔG°_{ads} değerlerinin -40 kJ/mol’den daha negatif değerlerde olması, adsorpsiyonun *kendiliğinden* ve *güçlü* olduğunu, çelik yüzeyine adsorplanmış tabakanın kararlı olduğunu kanıtlamaktadır [131]. İnhibitör molekülleri, yapılarında bulunan azot atomlarının ortaklaşmamış elektron çiftleri ile demir atomunun boş d-orbitallerinin etkileşimi sonucu koruyucu bir film tabakası (kimyasal olarak adsorplanmış bir film tabakası) oluşturarak yüzeyde tutunmuştur [74,77,143].

5.6 Termodinamik Parametrelerin (ΔS°_{ads} ve ΔH°_{ads}) Değerlendirilmesi

Bölüm 5.5’te belirlenen ΔG°_{ads} değerleri, mutlak sıcaklığa karşı grafiğe geçirilerek dört inhibitör için üçüncü dereceden dört polinom eğrisi elde edilmiştir. Bu eğrilerin matematiksel formülleri MAPLE yazılımı kullanılarak belirlenmiş ve bulgular Çizelge

5.12'de verilmiştir. ΔS_{ads}° 'nin 298 K'deki değerleri Azür bileşikleri için negatif, Schiff bazı için pozitif bulunmuştur.

Azür bileşiklerinin 308 K'deki ΔS_{ads}° değerleri artarak, Schiff bazınınki ise azalarak pozitif olmuştur. 318 K'de Azür A ve Schiff bazının ΔS_{ads}° değerlerinde azalma, Azür B ve Azür C'ninkilerde ise bu sıcaklıkta artış gözlenmiştir. Bu sıcaklıkta saptanan tüm değerler pozitif olmuştur. 328 K'de Azür A, Azür B, Azür C ve Schiff bazının ΔS_{ads}° değerleri sırasıyla -451, 59, -230 ve 288 J/mol.K olmuştur. Schiff bazı'nın ΔS_{ads}° değerleri tüm sıcaklıklarda pozitif olmuş ve sıcaklık 298 K'den 318 K'e kadar artarken entropi değerleri azalmıştır.

Schiff bazı molekülleri çözelti içerisinde başlangıçta serbestçe hareket ederken, adsorpsiyon başladıktan sonra bu moleküller düzenli biçimde sıralanmakta ve böylece entropi azalmaktadır. Adsorpsiyon sürecinden önce inhibitör molekülleri serbestçe düzensiz bir şekilde hareket edebilirken adsorpsiyon sürecinde metal yüzeyine düzenli bir şekilde tutunurlar [144]. İnhibitör moleküllerinin çelik yüzeyine adsorpsiyonu daha düzenli bir istiflenmeye sebep olduğundan entropide azalma olmaktadır [131].

Azür bileşiklerinde ΔS° değerlerinin negatiften pozitive değişmesi (298 K'den 308 K'e), çözeltilerde bulunan su moleküllerinin inhibitör molekülleri ile yer değiştirmesi sonucu düzensizliğin artması ile açıklanabilir. Sıcaklık 308 K'den 318 K'e çıktığında demir atomları ile inhibitör molekülleri arasındaki koordine kovalent bağ sayısı artmakta ve son olarak 318 K'den 328 K'e çıktığında ise koordinasyon süreci baskın olmaktadır. Bu son sıcaklıktaki entropi değişimi Schiff bazı için de geçerlidir.

Özetle ΔS_{ads}° değerlerinin negatif olması adsorpsiyon sürecinin, entropi değerlerini azalttığı anlamına gelmektedir. Bu durum, metal yüzeyinde moleküllerin **güçlü adsorpsiyonu** sırasında sıcaklık artışıyla birlikte moleküllerde meydana gelen yapısal değişiklik ile açıklanabilir. Yani, inhibitör molekülleri çözelti içerisinde başlangıçta serbestçe hareket ederken, adsorpsiyon başladıktan sonra bu moleküller düzenli biçimde sıralanmakta ve böylece entropi azalmaktadır.

Saptanan ΔS_{ads}° değerlerinden 11'i pozitif (beşi negatif) bulunmuş ancak sıcaklığın artışıyla bazı değerler giderek küçülürken, bazıları yeniden artmıştır. Artma davranışı şu şekilde açıklanabilir: İnhibitör moleküllerinin çelik yüzeyine adsorpsiyonundan önce, çözeltinin hacmi fazla olduğundan inhibitör molekülleri serbestçe hareket edebilmekte,

bununla birlikte adsorpsiyon sürecinin ilerlemesiyle, çelik yüzeyinde inhibitör molekülleri adsorplanarak daha düzenli bir hale geldiklerinden entropide azalma gözlemlenmektedir [142]. Termodinamik değerler, su moleküllerinin desorpsiyonu ve organik inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonunun cebirsel toplamı ile elde edilmektedir. Birbirine zıt iki etki bulunmaktadır.

Sıcaklık artışıyla iyonların, moleküllerin hareketliliği nedeniyle düzensizlik yani entropi hızla artar, adsorpsiyon arttıkça entropi azalır. Entropi değerlerinde düzenli bir artış veya düzenli bir azalma görülmediğinden inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonuyla oluşan düzen, sıcaklığın etkisiyle oluşan düzensizliği geçersiz kılmakta veya tam tersi olduğu düşünülmüştür.

İnhibitör moleküllerinin ekzotermik adsorpsiyonu ($\Delta H_{ads} < 0$) ya fiziksel adsorpsiyonu, ya kimyasal adsorpsiyonu ya da her ikisinin bir karışımını içerebilirken; endotermik adsorpsiyonu ($\Delta H_{ads} > 0$) kimyasal adsorpsiyon olarak nitelendirilmektedir [131,132].

Saptanan ΔH_{ads}° değerleri; Azür bileşikleri için 298 K ve 328 K'de, Schiff bazı için 308 K ve 318 K'de negatif olmuştur. ΔH_{ads}° 'nin, negatif değerlerinin inhibitör moleküllerinin adsorpsiyon süreçlerinin bahsedilen sıcaklıklarda ekzotermik, diğer sıcaklıklardaki pozitif değerlerinin ise endotermik olduğunu ortaya koymuştur.

Burada da entalpi artış ve azalmalarında entropide olduğu gibi bir düzen saptanmamıştır. ΔS_{ads}° 'nin ΔH_{ads}° 'a göre değişimi çizilerek dört inhibitör için dört grafik elde edilmiştir. Grafikler lineer olduğu için iki değişken arasındaki ilişkinin izokinetik ilişki olduğu ortaya çıkmıştır [145].

5.7 Sıfır Yük Potansiyelinin Değerlendirilmesi

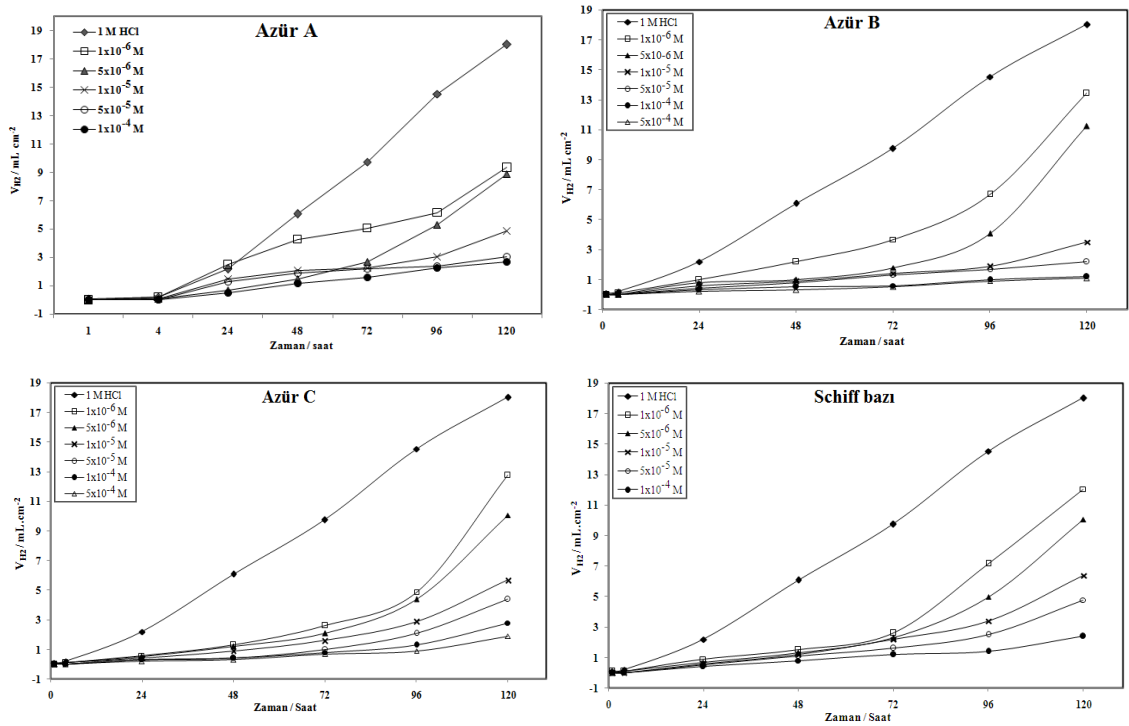
Korozyon koşullarında metallerin farklı yüklerde bulunması, inhibitörlerin seçiciliğinde önemli bir etkidir. İnhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunda; metalin yapısı ve yüzey yükü, kullanılan elektrolitin türü, kullanılan inhibitörün yapısı etkilidir. Metalin yüzey yükü metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektriksel alandan kaynaklanmaktadır. Bu sebeple yüzey yükü sıfır yük potansiyelinin (E_{syp}) korozyon potansiyeliyle (E_{kor}) karşılaştırılmasıyla belirlenir.

Metalin yüzey yükü eğer negatif ise elektrot yüzeyi negatif yüklüdür ve katyonların adsorpsiyonu söz konusudur. Eğer pozitif ise elektrot yüzeyi pozitif yüklüdür ve metal

yüzeyine anyonların adsorpsiyonu söz konusudur. Çalışılan dört inhibitör için $E_{kor}-E_{symp}$ farkları negatif ($-0,003$ V) bulunmuştur. Bu durumda çalışma elektrotlarının yüzeyleri negatif yüklüdür, dolayısıyla protonlanmış inhibitör molekülleri metal yüzeyine doğrudan adsorplanmaktadır [77].

5.8 Hidrojen Gazı Miktarları ve Değerlendirilmesi

Asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyonuna inhibitörün etkisini değerlendirmede, gazometri de kullanılmaktadır. 1,0 M HCl ortamında ve bu ortama inhibitör olarak farklı derişimlerde inhibitör içeren çözeltilerin 1–120 saat'lik bekleme sürelerinden sonra elektrotların yüzeyinde açığa çıkan hidrojen gazının hacmi ölçülmüştür. Farklı derişimlerde inhibitör içeren ortamlarda yumuşak çelik elektrodun korozyon reaksiyonu sonucu oluşan hidrojen gazının hacminin zamana karşı değişimi Şekil 5.12'de gösterilmiştir.



Şekil 5.12 Farklı derişimlerde inhibitör içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde zamana karşı hidrojen gazının hacminin değişimi

Hidrojen gazının hacmi elektrodun yüzey alanına bölünerek Çizelge 5.13'te verilmiştir. İnhibitörsüz çözeltide hidrojen gazının hacmi başlangıçta önemsiz iken zamanla yumuşak çeliğin çözünmesiyle artmıştır.

Örneğin 120 saatlik bekleme süresi sonunda hidrojen gazının hacmi 9,05 mL'ye kadar yükselmiştir. Bu değer, elektrodun alanına bölüldüğünde $9,05 \text{ mL}/0,5024 \text{ cm}^2 = 18,01 \text{ mL/cm}^2$ olur.

Ortama inhibitör ilave edildikçe açığa çıkan hidrojen gazının hacmi azalmıştır. Bu gidiş Şekil 5.12'deki grafiklerden kolayca anlaşılmaktadır. En çok hidrojen gazı, 120 saat sonunda en seyreltik çözeltiler ($1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ inhibitör) ile elde edilmiştir. En az H_2 inhibitör Azür A ile elde edilmiştir.

Çizelge 5.13 Tüm inhibitörlerin farklı derişimlerinde 1,0 M HCl çözeltilerinde zamana karşı hidrojen gazının hacminin değişimi (mL/cm^2)

Derişim (1,0 M HCl + X M İnhibitör)	Süre (saat)						
	1	4	24	48	72	96	120
Azür A							
0	0,10	0,20	2,19	6,07	9,75	14,53	18,01
$1,0 \times 10^{-6}$	0	0,20	2,49	4,28	5,08	6,17	9,36
$5,0 \times 10^{-6}$	0	0,10	0,70	1,49	2,69	5,27	8,86
$1,0 \times 10^{-5}$	0	0,10	1,49	2,09	2,29	3,09	4,88
$5,0 \times 10^{-5}$	0	0	1,29	1,89	2,19	2,39	3,09
$1,0 \times 10^{-4}$	0	0	0,50	1,19	1,59	2,29	2,69
Azür B							
0	0,10	0,20	2,19	6,07	9,75	14,53	18,01
$1,0 \times 10^{-6}$	0	0,10	1,00	2,19	3,68	6,67	13,44
$5,0 \times 10^{-6}$	0	0	0,80	1,00	1,79	4,08	11,25
$1,0 \times 10^{-5}$	0	0	0,60	0,90	1,39	1,89	3,48
$5,0 \times 10^{-5}$	0	0	0,40	0,80	1,29	1,69	2,19
$1,0 \times 10^{-4}$	0	0	0,30	0,50	0,60	1,00	1,19
$5,0 \times 10^{-4}$	0	0	0,20	0,30	0,50	0,90	1,09
Azür C							
0	0,10	0,20	2,19	6,07	9,75	14,53	18,01
$1,0 \times 10^{-6}$	0	0,10	0,60	1,29	2,59	4,88	12,74
$5,0 \times 10^{-6}$	0	0,10	0,50	1,19	2,09	4,38	10,05
$1,0 \times 10^{-5}$	0	0,10	0,40	0,90	1,59	2,89	5,67
$5,0 \times 10^{-5}$	0	0	0,30	0,40	1,00	2,09	4,38
$1,0 \times 10^{-4}$	0	0	0,30	0,40	0,80	1,29	2,79
$5,0 \times 10^{-4}$	0	0	0,20	0,30	0,70	0,90	1,89
Schiff bazı							
0	0,10	0,20	2,19	6,07	9,75	14,53	18,01
$1,0 \times 10^{-6}$	0,10	0,10	0,90	1,49	2,59	7,17	12,04
$5,0 \times 10^{-6}$	0	0,10	0,70	1,29	2,29	4,98	10,05
$1,0 \times 10^{-5}$	0	0	0,60	1,19	2,19	3,38	6,37
$5,0 \times 10^{-5}$	0	0	0,50	1,09	1,59	2,49	4,78
$1,0 \times 10^{-4}$	0	0	0,40	0,80	1,19	1,39	2,39

Buna göre inhibitörlerin etkinlik sıralaması: **Azür A** > **Schiff bazı** > **Azür C** > **Azür B** 'dir. En yüksek ortak derişim $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ inhibitör olduğu için, 120 saat sonunda açığa çıkan H_2 gazı miktarları: Azür C ile $2,79 \text{ mL/cm}^2$ > Azür A ile $2,69 \text{ mL/cm}^2$ > Schiff bazı ile $2,39 \text{ mL/cm}^2$ > Azür B ile $1,19 \text{ mL/cm}^2$ olmuştur.

Bu durumda inhibitör etkinlik sıralaması: **Azür B > Schiff bazı > Azür A >Azür C**’dir. Bu bulgulara göre inhibitör molekülleri, metal yüzeyinde tutunarak etkin yüzey alanını azaltmaktadırlar.

Muhtemelen, inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu, yumuşak çeliğin yüzeyine H⁺’nın yaklaşmasını dolayısıyla katodik tepkimeyi ($H^+ + e \rightarrow H_{ads}$) engelleyerek hidrojen gazının çıkışını da önlemektedir.

Güçlü asidik ortamda hız belirleyen basamağın dolayısıyla elektrot yüzeyinde tepkime bölgelerindeki demir iyonlarının ayrılmasının yavaşladığı, literatürde de belirtilmektedir [80].

5.9 Yumuşak Çelik Elektrotların SEM, AFM, EDX Analiz Bulguları ve Değerlendirilmesi

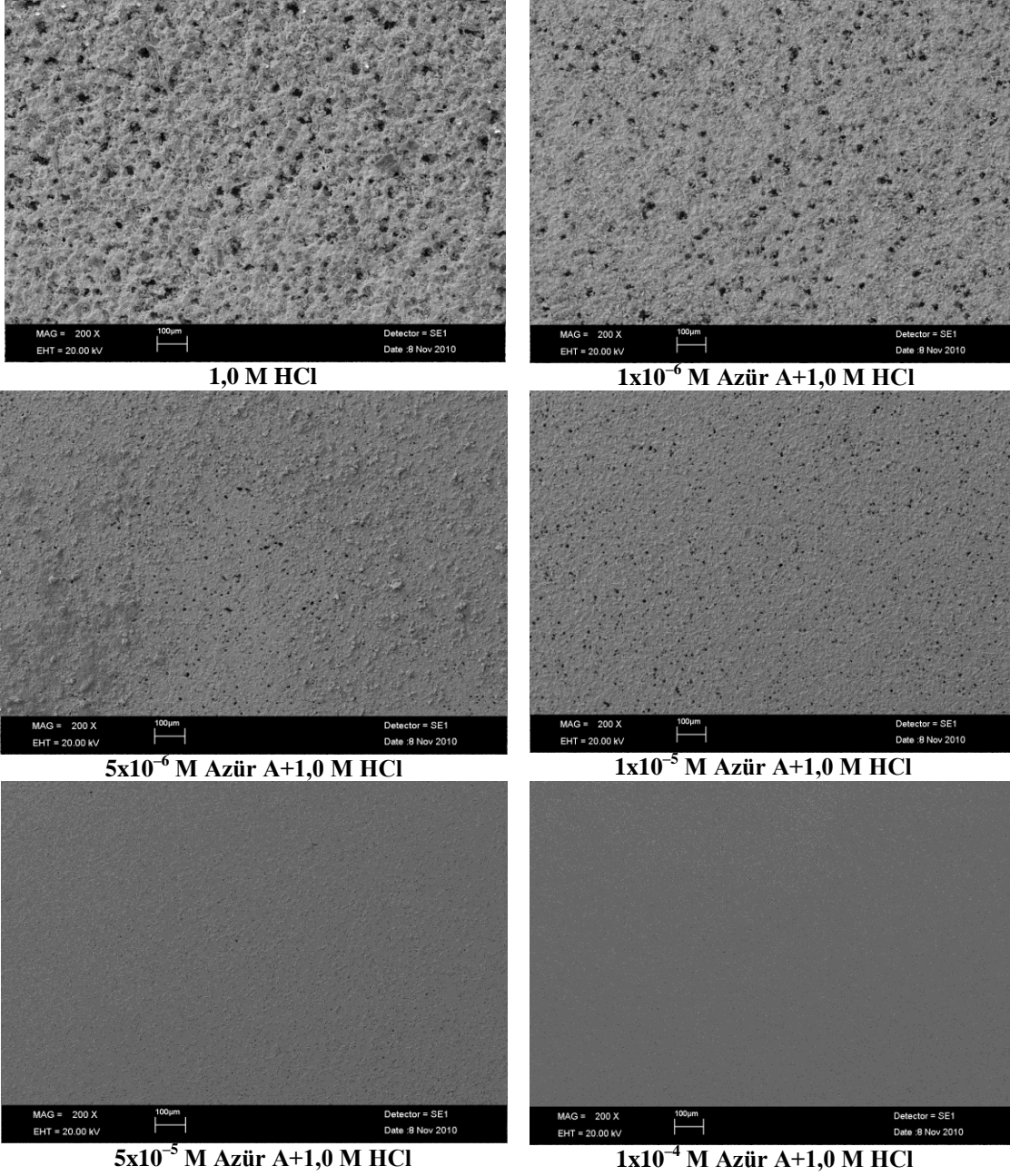
İnhibitörsüz ve farklı derişimlerde inhibitör içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde, 298 K’de 120 saat süreyle bekletilmiş olan elektrotların yüzey morfolojilerini belirlemek için ayrıntılı yüzey analizleri SEM ve AFM ile yüzey bileşimleri ise EDX analizi yapılarak incelenmiştir.

5.9.1 SEM bulguları

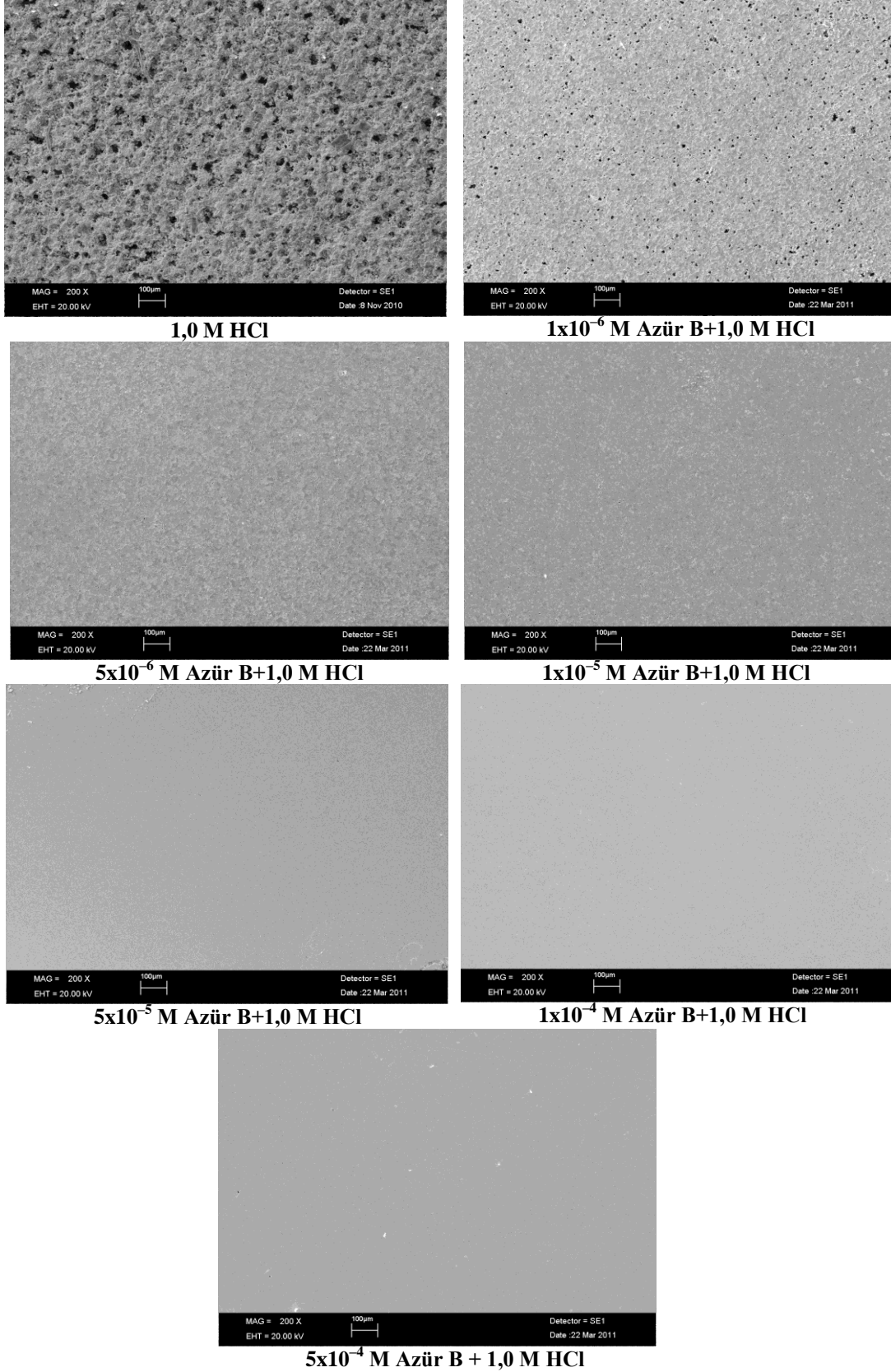
Elektrotların SEM tekniği ile incelenmiş ve 200 kat büyütülmüş yüzey mikrografları Şekil 5.13–Şekil 5.16’da verilmiştir. Bu mikrograflardan kolayca görüldüğü gibi asidik inhibitörsüz ortamda bekletilmiş elektrot yüzeylerinde girintili-çıkıntılı, çukurcuk görünümünde büyük kara lekeler gözlenmektedir.

Asidik ortama eklenen inhibitör derişimi arttıkça yüzeylerin daha düz bir görünüm aldığı, kara lekelerin (çukurcuk) hem sayıca azaldığı hem de küçüldükleri izlenmektedir.

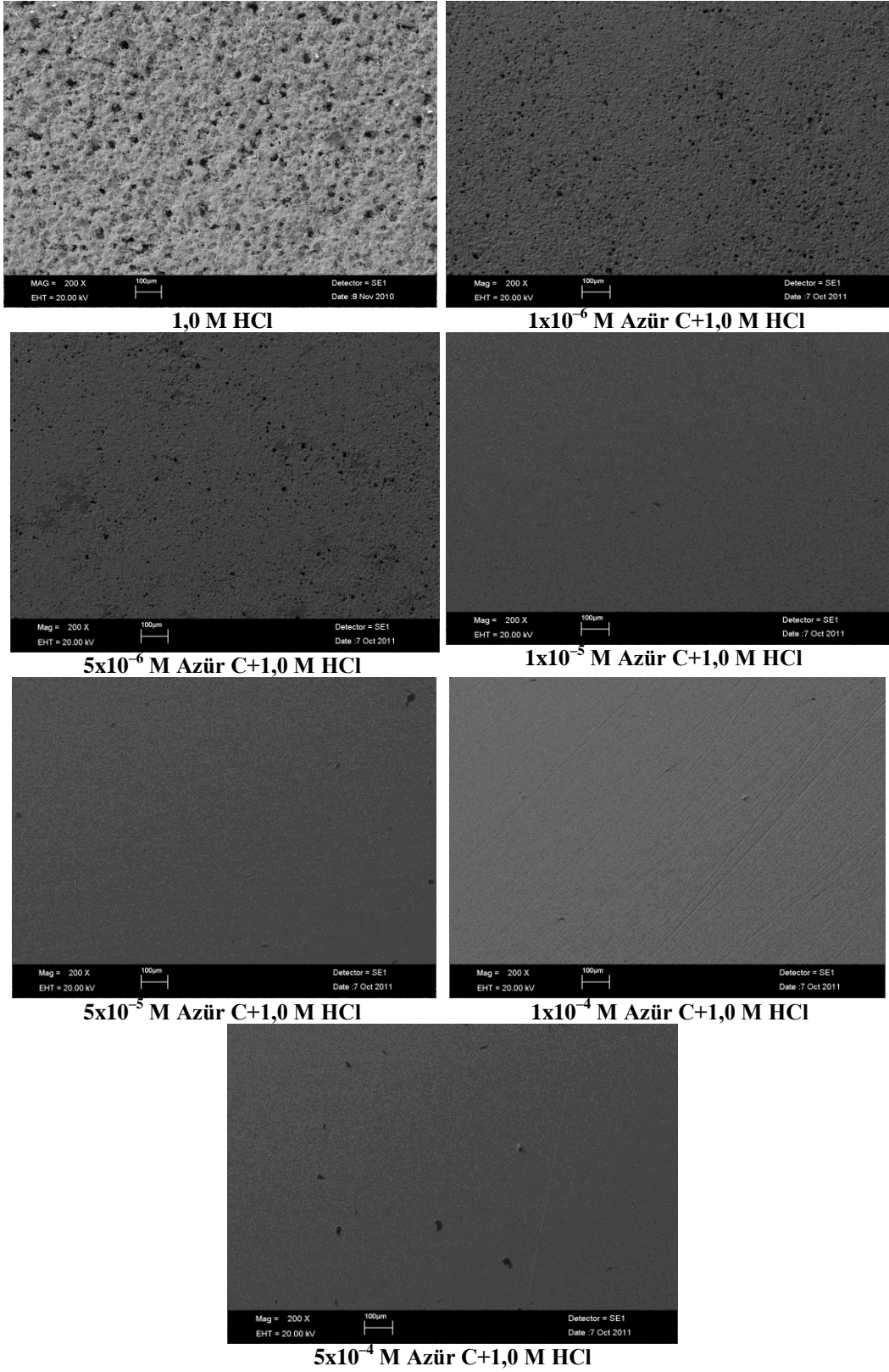
Elektrot yüzeyleri en düşük derişimde en pürüzlü, kara lekeler oldukça büyük ve çok sayıda, en yüksek derişimde ise en pürüzsüz yapıdadır (Şekil 5.13–Şekil 5.16).



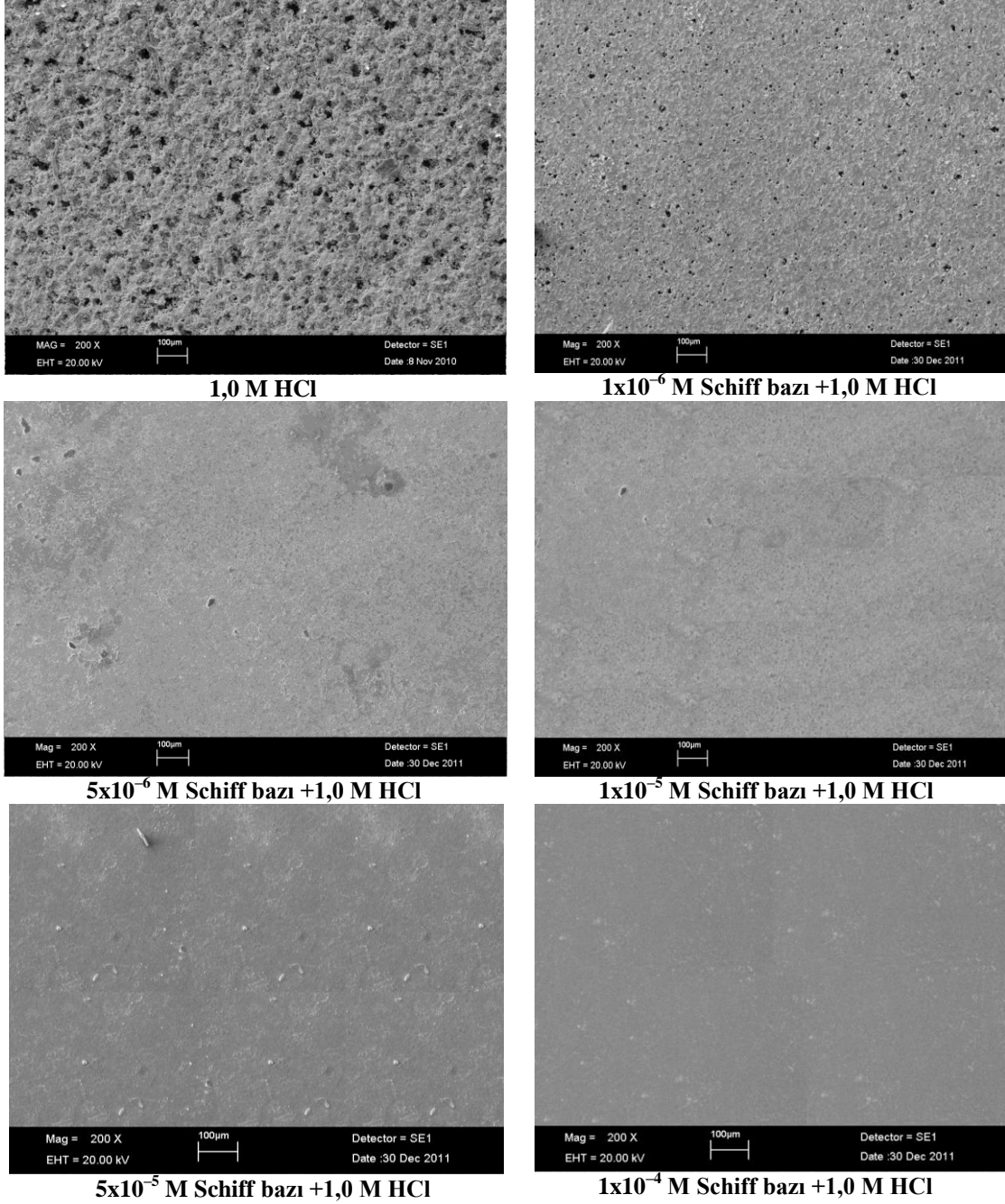
Şekil 5.13 Azür A içeren ve içermeyen asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların 200 kat büyütülmüş yüzey mikrografları



Şekil 5.14 Azür B içeren ve içermeyen asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların 200 kat büyütülmüş yüzey mikrografları



Şekil 5.15 Azür C içeren ve içermeyen asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların 200 kat büyütülmüş yüzey mikrografları



Şekil 5.16 Schiff bazı içeren ve içermeyen asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların 200 kat büyütülmüş yüzey mikrografları

5.9.2 EDX bulguları

Farklı derişimlerde inhibitör içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 120 saat süreyle bekletilen elektrotların yüzey bileşimleri EDX analizi ile belirlenmiş ve bulgular Çizelge 5.14'te verilmiştir. İnhibitör moleküllerinin yapılarında azot ve kükürt atomları bulunmasına rağmen Çizelge 5.14'te görüldüğü gibi inhibitörlü çözeltilerde bekletilen elektrotların yüzeyinde bu atomlar tespit edilememiştir. Bu sonuçlardan da görüldüğü

gibi EDX tekniği ile çalışılan inhibitör molekülleri için dikkate değer bir veri elde edilememiştir. Azür B içeren hiçbir ortamda elektrotların yüzeyinde oksijen saptanmamıştır (izelge 5.14). Burada sadece, Azür B'nin yumuşak elik elektrotları, diğer inhibitörlerden daha iyi koruduğu şeklinde bir yorum yapılabilir.

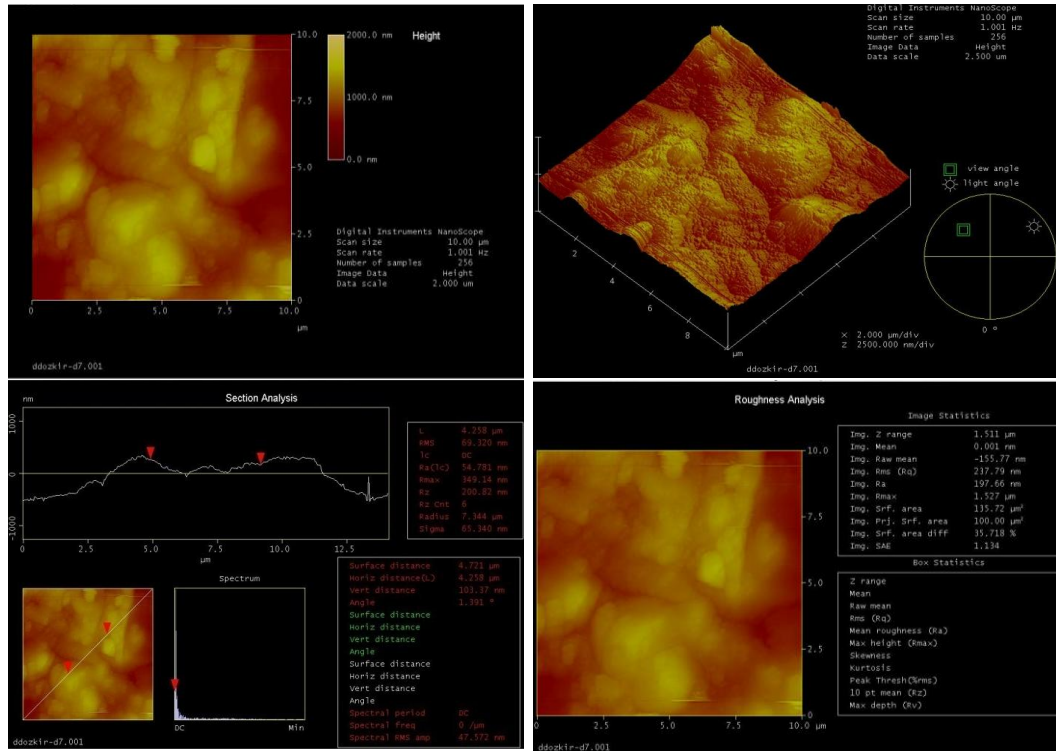
Çizelge 5.14 Elektrotların EDX analizi ile belirlenen kimyasal bileşimleri

Derişim (1 M HCl + X M İnhibitör)	% Bileşim			
	C (%)	O (%)	Fe (%)	Cu (%)
<u>Azür A</u>				
0	23,78	31,96	43,12	1,14
1,0x10 ⁻⁶	23,74	31,28	42,51	1,80
5,0x10 ⁻⁶	17,53	39,12	42,29	0,45
1,0x10 ⁻⁵	13,16	5,56	79,71	1,57
5,0x10 ⁻⁵	14,05	5,76	79,58	0,60
1,0x10 ⁻⁴	12,17	1,74	86,09	-
<u>Azür B</u>				
0	23,78	31,96	43,12	1,14
1,0x10 ⁻⁶	16,56	-	83,05	0,39
5,0x10 ⁻⁶	11,32	-	88,68	-
1,0x10 ⁻⁵	10,82	-	89,18	-
5,0x10 ⁻⁵	6,61	-	93,39	-
1,0x10 ⁻⁴	5,52	-	94,48	-
5,0x10 ⁻⁴	7,38	-	92,62	-
<u>Azür C</u>				
0	23,78	31,96	43,12	1,14
1,0x10 ⁻⁶	11,52	30,21	57,50	0,77
5,0x10 ⁻⁶	8,70	16,54	74,76	0,45
1,0x10 ⁻⁵	5,71	8,08	86,21	-
5,0x10 ⁻⁵	8,95	7,88	83,17	-
1,0x10 ⁻⁴	12,16	3,04	84,80	-
5,0x10 ⁻⁴	10,90	4,39	84,00	0,71
<u>Schiff bazı</u>				
0	23,78	31,96	43,12	1,14
1,0x10 ⁻⁶	8,33	35,86	55,80	-
5,0x10 ⁻⁶	23,05	16,23	60,73	-
1,0x10 ⁻⁵	16,33	10,51	73,16	-
5,0x10 ⁻⁵	15,30	18,08	66,61	-
1,0x10 ⁻⁴	14,17	9,43	76,41	-

5.9.3 AFM bulguları

Atomik kuvvet mikroskopisi yeni bir teknolojidir. Hemen bütün alanlarda nano seviyede çalışmak için çok yönlü ve kullanışlı bir tekniktir. Bu teknik, kimyasal ya da mühendislik süreçlerinde kullanımı moleküler seviyede görüntüler elde edilebildiği veya yüzeylerin doğrudan görüntüleri alınabildiği için çok değerlidir. Atomik seviyeye

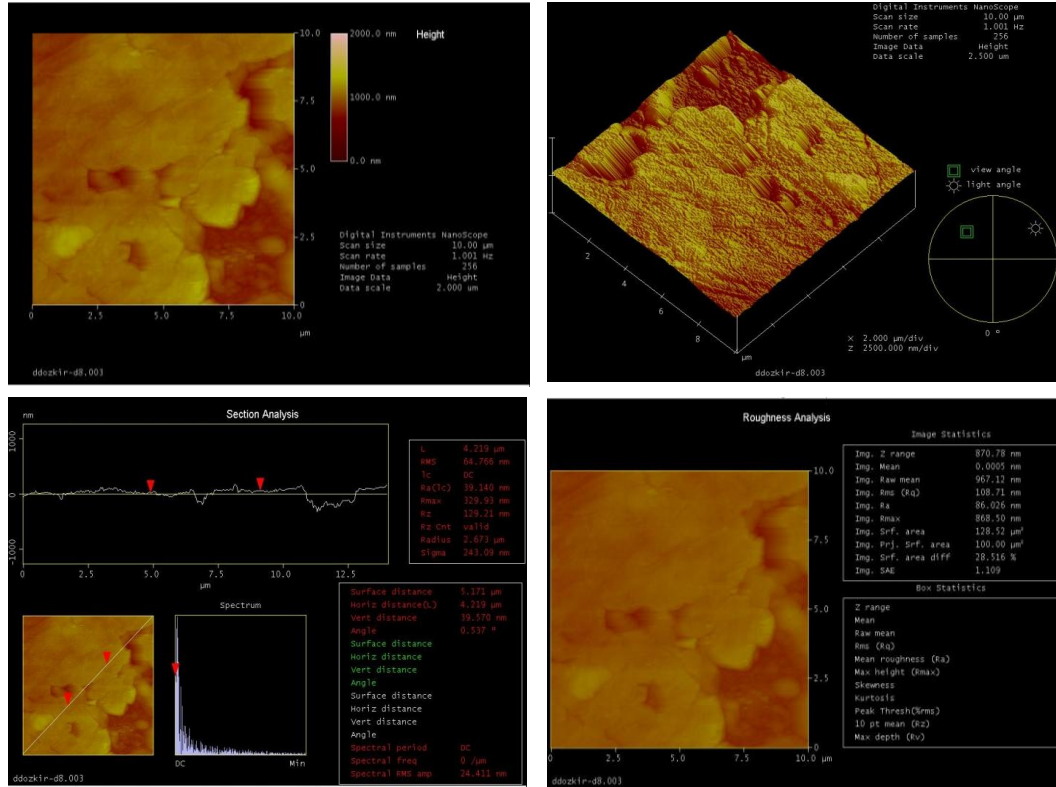
yakın çözünürlüğe sahip üç boyutlu görüntüler elde edilebilmekte ve ayrıca yüzey özellikleri, yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey esnekliği hakkında önemli bilgiler vermektedir [146]. Ayrıca son zamanlarda inhibitörlerin metal/çözelti ara yüzeyine etkilerini incelemek amacıyla da kullanılmaya başlanmıştır [70]. Yumuşak çelik yüzeyinin 1,0 M HCl çözeltisinde 120 saat bekletildikten sonra elde edilen iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri Şekil 5.17’de, inhibitör içeren ($1,0 \times 10^{-4}$ M) 1,0 M HCl çözeltilerinde 120 saat bekledikten sonra elde edilen iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri Şekil 5.18-Şekil 5.21’de verilmiştir.



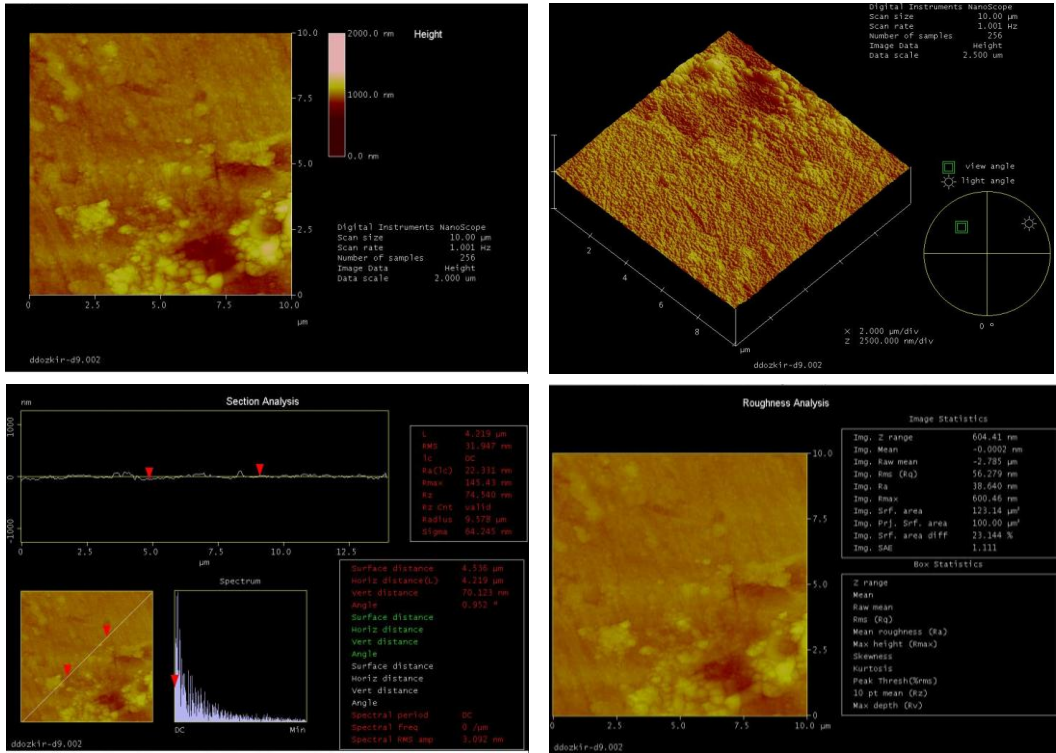
Şekil 5.17 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotun AFM görüntüleri

Şekil 5.17’den görüldüğü gibi yumuşak çelik elektrot yüzeyi korozif çözültiden oldukça etkilenerek büyük ve geniş boşluklara sahip pürüzlü bir yüzeye dönüşmüştür. Yüzeyin ortalama pürüzlülüğü 349,14 nm olmuştur. Ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri; Azür A, Azür B, Azür C ve Schiff bazı için sırasıyla 329,91 nm, 145,43 nm, 231,02 nm ve 281,65 nm olmuştur. İnhibitörlü çözeltilerde bekletilen elektrot yüzeylerinin daha düzgün bir yapıya sahip oldukları AFM tekniğiyle de belirlenmiştir. Bu bulgular inhibitör içeren çözeltilerin korozyona karşı yumuşak çelik yüzeyini koruduğunun bir başka kanıtıdır. En düşük yüzey pürüzlülüğü değeri Azür B ile elde edilmiştir. Dört inhibitör bileşiği içerisinde Azür B’nin yumuşak çeliği diğerlerinden daha iyi koruduğu

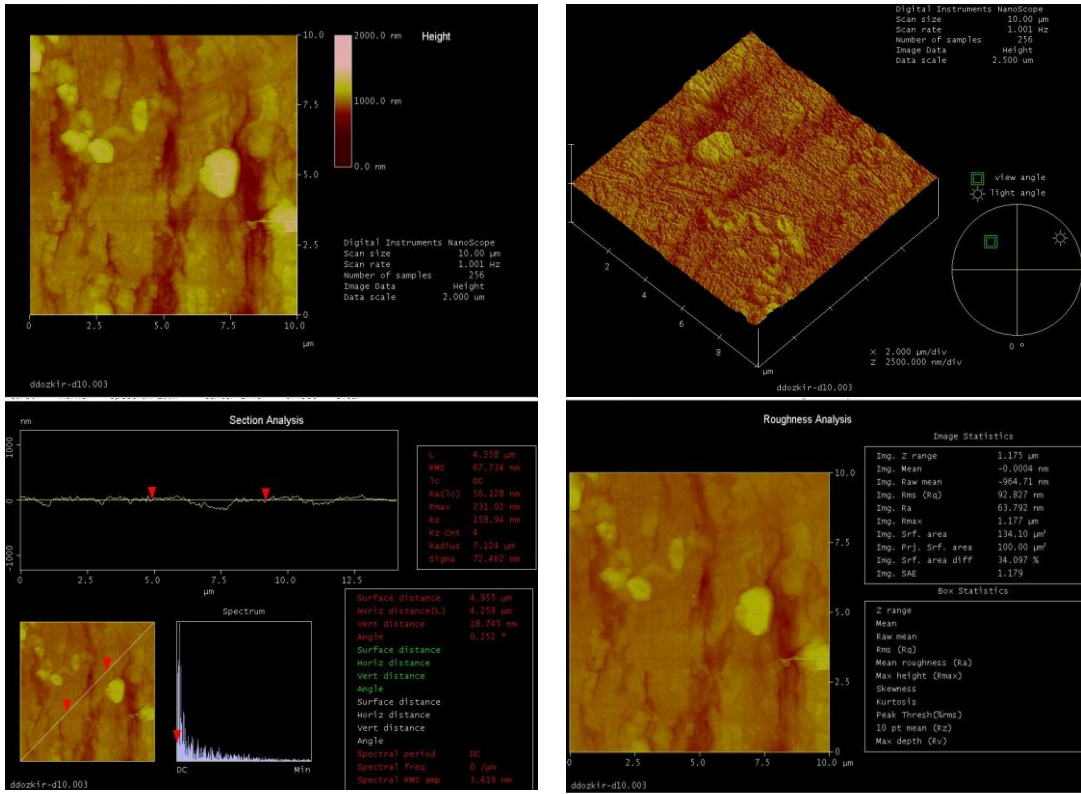
ortaya çıkmıştır. Ayrıca elde edilen AFM bulguları SEM ve EIS bulguları ile uyumlu olmuştur [65,70].



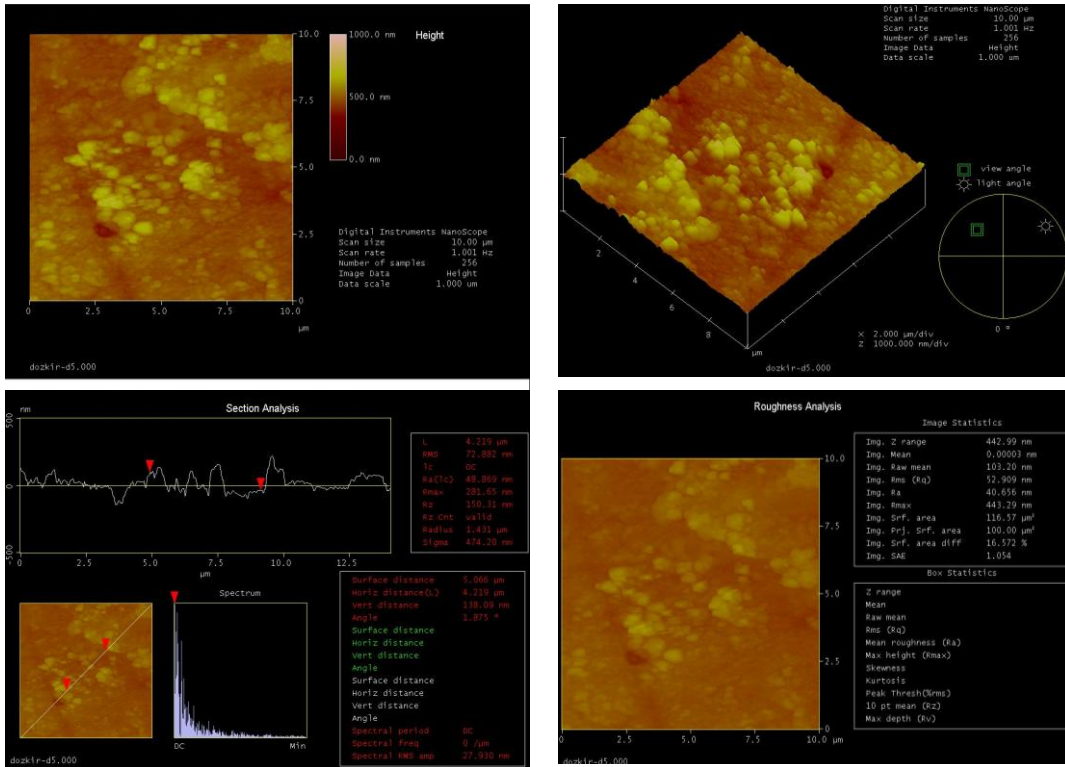
Şekil 5.18 $1,0 \times 10^{-4}$ M Azür A + 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun AFM görüntüleri



Şekil 5.19 $1,0 \times 10^{-4}$ M Azür B + 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun AFM görüntüleri



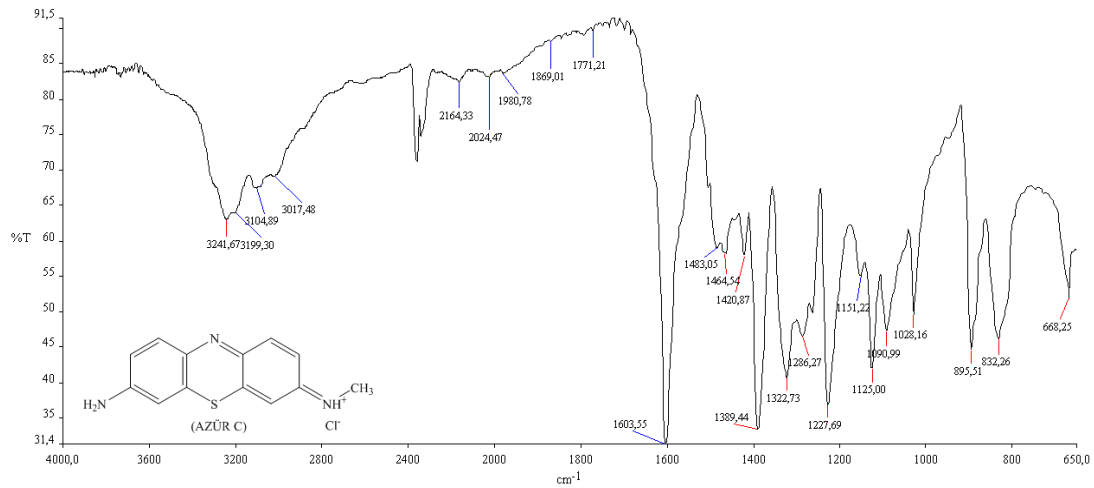
Şekil 5.20 $1,0 \times 10^{-4}$ M Azür C + 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun AFM görüntüleri



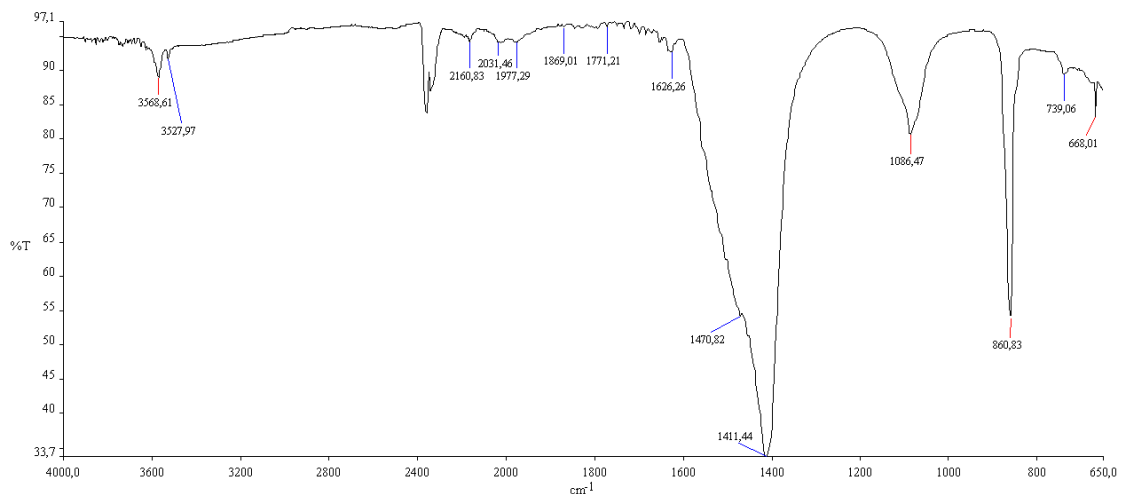
Şekil 5.21 $1,0 \times 10^{-4}$ M Schiff bazı + 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun AFM görüntüleri

5.10 Azür C'nin Elektrokimyasal Polimerizasyon Bulguları ve Değerlendirilmesi

Pt elektrotlar $1,0 \times 10^{-3}$ M Azür C + 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde 1,2 V sabit potansiyelde 30 dakika süreyle elektrokimyasal polimerizasyon gerçekleştirilmiş ve anot üzerinde viyole renkli polimer elde edilmiştir (Şekil 4.36). Polimerleşmenin gerçekleştiğini ispat etmek amacıyla Azür C ve elektrot yüzeyinden kazınarak alınan poli(Azür C)'nin FTIR spektrumları alınmış ve spektrumlar Şekil 5.22 ve Şekil 5.23'te verilmiştir. Şekil 5.22'deki spektrumda 3242 cm^{-1} 'de gözlenen pik, Azür C'nin $-\text{NH}_2$ grubundaki N-H gerilme titreşimine aittir. Aynı spektrumda 3017 cm^{-1} ve 3105 cm^{-1} 'deki pikler $-\text{CH}_3$ grubundaki C-H simetrik ve asimetrik titreşimlere aittir. Şekil 5.22 ve Şekil 5.23'teki spektrumlar karşılaştırıldığında, her ikisinde de 1770 cm^{-1} 'den sonra benzer pikler görülmektedir. Bu bulgu, literatürde Azür A'nın polimerizasyonu ile ilgili bulgularda belirtildiği gibi Azür C'nin polimerizasyonu sırasında $-\text{NH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarının değişmediğinin bir göstergesi olarak ileri sürülebilir [147].



Şekil 5.22 Azür C'nin FTIR spektrumu

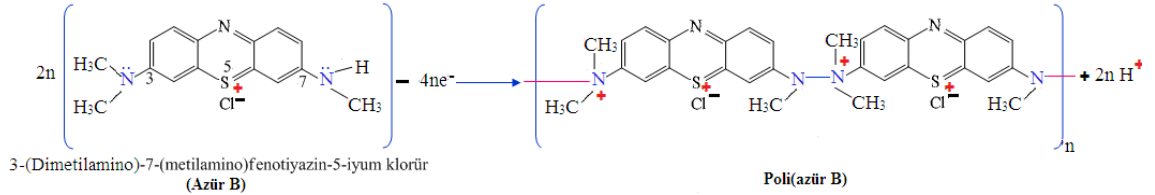


Şekil 5.23 Poli(Azür C)'nin FTIR spektrumu

Aromatik halkadaki C=C'nin gerilme titreşimine ait pik Şekil 5.22'de 1604 cm⁻¹'de Şekil 5.23'te biraz kayarak 1626 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Metil grubunun asimetric -CH₃ eğilme titreşimine ait pik, Azür C'nin FTIR spektrumunda 1389 cm⁻¹'de (şiddetli), poli(Azür C)'ninde biraz kayarak 1411 cm⁻¹'de (şiddetli) çıkmıştır. Bu bulgu, polimerizasyon sırasında -CH₃ gruplarında değişiklik olmadığını bir başka göstergesidir.

Azür C'ye ait FTIR spektrumunda aromatik halkalar için 1228 cm⁻¹ ve 1323 cm⁻¹'deki iki pik düzlem içi C-H eğilme titreşimlerinden ve 832 cm⁻¹'deki pik ise aromatik halkalardaki düzlem dışı C-H eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte Şekil 5.22'de gözlenen bu üç pik, Şekil 5.23'te kaybolmuştur. Bu durum Azür C'deki aromatik C-H eğilme titreşiminin polimerizasyondan güçlü bir şekilde etkilendiğini göstermektedir.

Literatürde Azür B'nin FTIR spektrumunda N-H gerilme titreşimine ait 3190 cm⁻¹'de gözlenen pikin, polimerleşmeden sonra kaybolduğu ve poli(Azür B) spektrumunda 3408 cm⁻¹'de yeni geniş ve şiddetli bir pik görüldüğü, bu bandın Azür B'nin polimerleşmesi sırasında, zincir oluşturmak üzere Azür B'deki N-H bağının kullanıldığının bir kanıtı olarak ileri sürülmüş ve aşağıdaki mekanizma önerilmiştir [148].

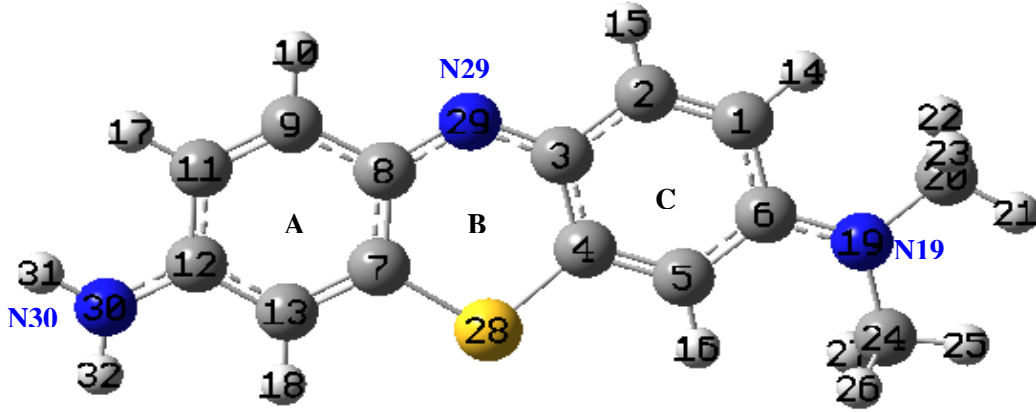


Poli(Azür C)'nin FTIR absorpsiyon pik sayısı, Azür C'ninkinden daha azdır. Bu durum monomerin polimerleşmesinin bir özelliğidir. FTIR spektrumu sonuçlarına göre polimerizasyon işleminden sonra yalnızca aromatik halkalardaki titreşimlere ait bantlar değişmiştir. Buna göre, aromatik halkaların zincir oluşturmak üzere kenetlenme yoluyla (coupling) Azür C'yi polimerleştirdiği düşünülmektedir. Oluşan açık viyole poli(Azür C) filmi Azür C'nin elektrokimyasal polimerizasyonu ile sentezlendiğinin bir kanıtıdır. Literatürde fenotiyazin grubu içeren bileşiklerin elektropolimerizasyonu için önerilen en olası mekanizma, fenotiyazin halkasının karbon atomu ve tersiyer amin grubunun azot atomu arasında bir bağlanma olduğu şeklindedir [147,149–151].

5.11 Azür A'nın Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi

5.11.1 Azür A'nın B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan optimize yapısı

Azür A'nın, **B3LYP** metodu **6-311++G(2d,2p)** temel setiyle hesaplanan ve numaraları atomlar üzerinde işaretlenmiş olan optimize yapısı Şekil 5.24'te gösterilmiştir.

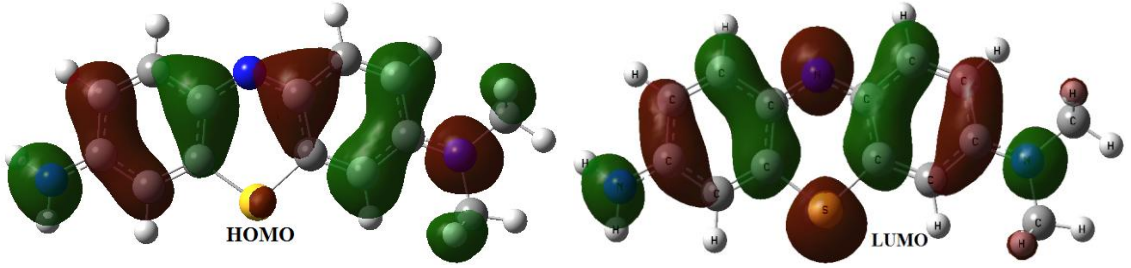


Şekil 5.24 Azür A'nın B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan işaretlenmiş numaraları içeren optimize edilmiş yapısının görünümü (Top ve çubuk modeli)

5.11.2 Azür A'nın B3LYP/6-311++G(2d,2p) temel setiyle hesaplan HOMO ve LUMO yoğunluklarının dağılımı

Tepkimelerde, elektronlar bir molekülün en yüksek enerjili dolu moleküler orbitalinden (HOMO) bir başka molekülün en düşük enerjili boş moleküler orbitaline (LUMO) geçerler. Moleküler orbitaller oluşurken, HOMO'nun değerlik elektronlarından biri LUMO'ya göç etmektedir [152]. İki molekül birbirine yaklaştığında, molekülün LUMO'su ile diğer molekülün HOMO'su arasında uygun etkileşimler oluşmakta ve tepkime gerçekleşmektedir. HOMO ve LUMO arasındaki aralığın dar olması [ΔE : Enerji farkı, (gap)] elektron geçişlerini kolaylaştırır. Konjuge sistemlerde ΔE çok küçüktür, çünkü HOMO ve LUMO birbirine çok yakındır. Konjuge bir moleküldeki HOMO ve LUMO arasındaki aralığın dar olması, π bağlarının konjügasyonundan kaynaklanmaktadır [152]. HOMO-LUMO orbitalleri kimyasal tepkimeleri yönlendirirler. İki molekül birbirine yaklaştığındaki orbital etkileşimleri bilgi vericidir. Bu etkileşimlerde HOMO ve LUMO orbitallerinin baskın rol oynadığı düşünülürse, daha düşük enerjili orbital HOMO, enerji kaybederken LUMO'nun enerjisi artmaktadır. Etkileşim temel olarak bir diğer orbitalin doldurulmasıyla devam etmektedir. Daha sonra HOMO'nun enerjisi artarken çoğunlukla diğer boş orbitallerle karışan LUMO'nun enerjisi azalmaktadır. Enerjideki net etki artma yönündedir ve bu arada

HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı azalmaktadır. Bu durum, orbital etkileşimlerinin ya da kovalent bağlanmanın bir sonucudur. İyonik bağlanmada, bir anyon ve bir kation birbirine yaklaştığında enerjide net bir azalma olmaktadır. Genel olarak; HOMO, anyonda bir atomik orbital, LUMO katyonun bir orbitali olabilir. İyonlar birbirine yaklaştıkça katyonun potansiyeli, HOMO'nun orbital enerjisini azaltırken, anyonun potansiyeli, LUMO'nun orbital enerjisini artırmaktadır. HOMO ve LUMO ayrı hareket edeceğinden dolayı kovalent ve iyonik bağlar benzer sonuçlar vermektedir [153]. Azür A'nın HOMO ve LUMO orbitalleri Şekil 5.25'te verilmiştir.



Şekil 5.25 Azür A'nın HOMO ve LUMO orbitalleri:
“+ katkılar” kırmızı, “- katkılar” yeşil

a) Azür A molekülünün **B3LYP/6-31G(d,p)** ile hesaplanması sonucunda; atomik orbitallerin (AO'ların) **HOMO**'ya en önemli katkıları sırasıyla % 13,5 (N19)_{2pz} – % 7,7 (C8)_{2pz} + % 7,2 (C3)_{2pz} – % 7,1 (N30)_{2pz} + % 6,5 (N19)_{3pz} – % 5,7 (C5)_{2pz}

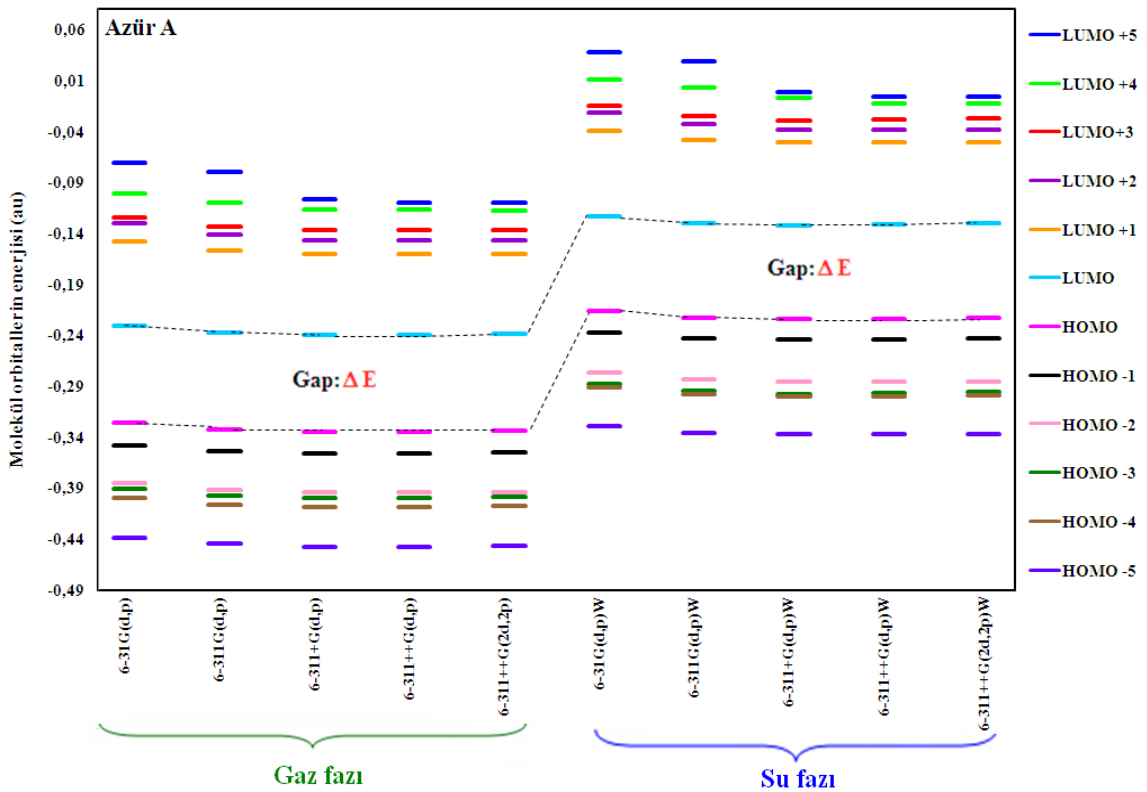
AO'ların **LUMO**'ya en önemli katkıları sırasıyla + % 14,4 (N29)_{2pz} + % 7,5 (N29)_{3pz} + % 6,3 (S28)_{3pz} – % 4,9 (C4)_{2pz} + % 4,9 (C12)_{2pz} – % 4,8 (C7)_{2pz} olarak saptanmıştır.

b) Azür A molekülünün **B3LYP/6-311G(d,p)** ile hesaplanması sonucunda; AO'ların **HOMO**'ya en önemli katkıları sırasıyla +9,1% (N19)_{3pz} +5,8% (N19)_{4pz} –5,7% (C8)_{3pz} +5,3% (C3)_{3pz} +4,8% (N19)_{2pz} –4,7% (N30)_{3pz}

AO'ların **LUMO**'ya en önemli katkıları sırasıyla +9,6% (N29)_{3pz} +6,7% (N29)_{4pz} +5,7% (S28)_{10pz} +5,1% (N29)_{2pz} +3,5% (C12)_{3pz} –3,4% (C4)_{3pz} olarak bulunmuştur.

Moleküllerde HOMO; çoğunlukla A halkasına bağlı amino grubu, C halkasına bağlı dimetil amino grubu ve temel olarak heterosiklik halkanın C3 (B ve C halkalarına ortak) ve C8 (A ve B halkalarına ortak) atomları üzerinde dağılmıştır (Şekil 5.24). Bu durum, metalik katyonlar aracılığıyla elektrofilik saldırı için tercih edilen bölgelerin azot atomları ve heterosiklik halka üzerinde yerleşmiş olduğunu işaret etmektedir. Muhtemelen, moleküllerin yüksek HOMO yoğunluklu bölümleri metalik yüzeye doğru yönelirler ve azot atomlarının ortaklanmamış elektron çiftlerinin ve heterosiklik

halkanın π -elektronlarının paylaşımıyla moleküllerin adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. c) Sınır orbital enerjileri (E_{HOMO} ve E_{LUMO}) tepkimelerde önemli parametrelerdir. Yüksek HOMO enerjisi, molekülün iyi bir elektron vericisi (*good electron donor*) olduğunu, LUMO enerjisi ise molekülün iyi bir elektron alıcısı (*good electron acceptor*) olduğunu göstermektedir. B3LYP metodu ile gaz ve su fazlarında HOMO ve LUMO orbitallerinin hesaplanan enerji değerleri ve sınır orbitallerine en yakın beş moleküler orbitalin hesaplanan enerji değerleri Şekil 5.26'da verilmiştir. Şekil 5.26'da kolayca görüldüğü gibi, çözelti içindeki Azür A molekülü, çözücünün (solvent) çözünenin molekül yapısına etkisinden dolayı, vakumdakinden çok farklı davranmaktadır (gaz fazı). Bu etki, polarize sürekli model (polarized continuum model: PCM) ile saptanabilmektedir [154]. Bu modelde, çözücü, dielektrik ortamın boşluğundaymış gibi incelenmekte ve çözünen, çözücü molekülleri tarafından sarılmış boşluktaki bir molekül gibi ele alınmaktadır. Tüm hesaplamalar, çözücünün su molekülleri olduğu durumlar (su fazı) için de yapılmıştır. Yüksek E_{HOMO} değeri, molekülden, uygun düşük enerjili moleküllere elektron verme olasılığının daha yüksek olduğunu ifade etmektedir. Şekil 5.26'dan da net bir şekilde görüldüğü gibi gaz fazında hesaplanan E_{HOMO} değerleri, su fazındakilerden daha düşük bulunmuştur.



Şekil 5.26 HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, HOMO-4, HOMO-5, LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, LUMO+4, LUMO+5 (au) enerji değerleri

5.11.3 Fukui fonksiyonları ile elde edilen verilerin değerlendirilmesi

Fukui fonksiyonları, bölge etkinliğini (site reactivity) genel bir şekilde tanımladığı bilinen sabit dış potansiyelde $u(r)$, sistemdeki toplam N elektron sayısına göre elektron yoğunluğunun bir türevi olarak bulunmuştur [113,114,155].

Bu fonksiyonlar, sonlu-fark yaklaşımı (finite-difference approximation) ile aşağıdaki eşitliklerle açıklanmaktadır:

$$f_k^+ = \rho_k(N+1) - \rho_k(N) \quad (\text{nükleofilik saldırı için})$$

$$f_k^- = \rho_k(N) - \rho_k(N-1) \quad (\text{elektrofilik saldırı için})$$

Burada; k nükleofilik, elektrofilik ve radikalik ajanlar için (atomlar/moleküler parçalar) etkin bölgeleri, ρ_k onların brüt elektron topluluğunu (gross electron populations) temsil etmektedir. f_k 'nin yüksek değeri, " k " bölgesinin yüksek bir etkinliğini zorunlu kılmaktadır. Fukui fonksiyonları Çizelge 5.15'te verilmiştir.

6-311G(d,p) temel setiyle HOMO için Şekil 5.24'teki Azür A bileşiğindeki C halkasının C1, C3, C5 ve C6 atomlarının katkıları sırasıyla % 6,66; % 11,16; % 10,18; % 2,79, A halkasının C7, C8, C11, C12 ve C13 atomlarının katkıları sırasıyla % 1,58; % 12,19; % 6,90; % 4,41 ve % 4,01 olmuştur. A ve C halkalarının uç konumlarındaki karbon atomlarının katkıları % 17,1 olmuştur. Halkaların dışındaki **N19** ve **N30** atomlarının katkıları, sırasıyla % **19,70** ve % **11,20**'dir. Bunun anlamı korozyon sürecinde eğer bir elektrofilik saldırı olursa bu atomlar temel rol oynayacaklardır. Bunun bir diğer anlamı N19 [-N(CH₃)₂] ve N30 (-NH₂) azot atomlarının bağ yapmamış elektron çiftlerinin korozyon süreci sırasında demir atomlarının boş d orbitallerine verileceğini ifade etmektedir. On dokuz numaralı azot atomuna iki tane elektron salıcı metil grubu bağlı olduğundan, N19 [-N(CH₃)₂]'un 30 numaralı azot atomuna göre daha etkili olması beklenmektedir. Saptanan % **19,70** ve % **11,20** katkı değerleri de, bu görüşü doğrulamaktadır.

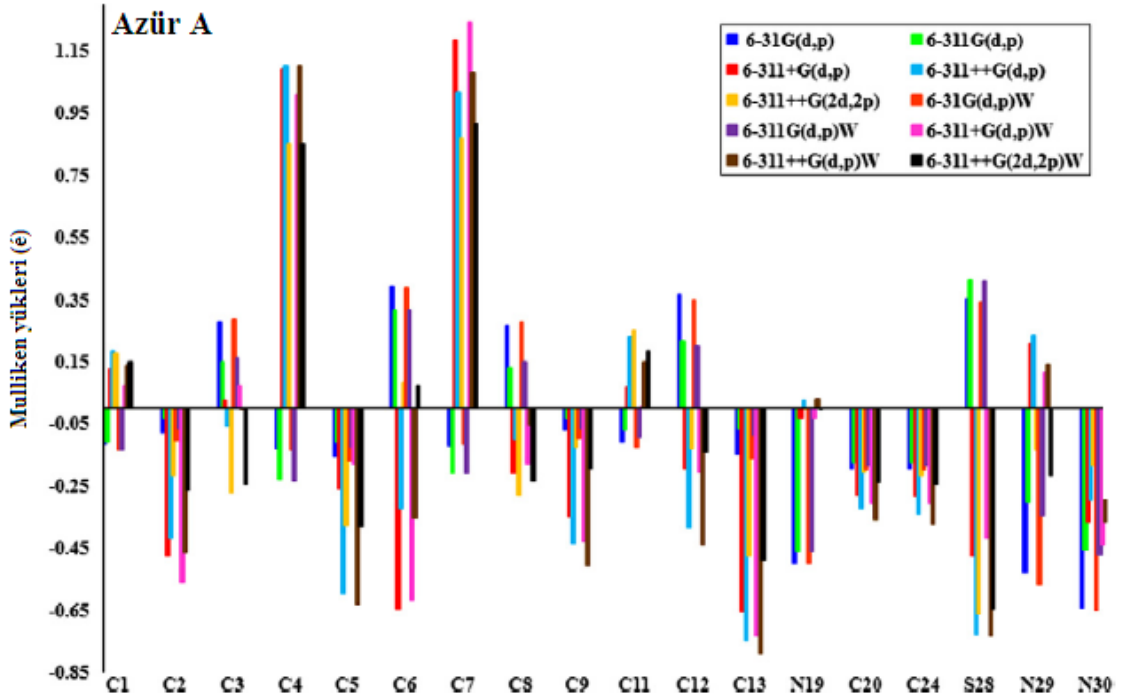
f_k^- , molekül elektron kaybettiğinde veya bir elektrofilik saldırıya göre etkinliği belirlemektedir. Azür A molekülü, elektrofilik saldırının güçlü kimyasal adsorpsiyon lehine olması için özellikle azot atomları (N19 ve N30) ve hetero-halkanın C3, C8 atomları üzerinde yerleşmiş birçok adsorpsiyon bölgesine sahiptir.

Çizelge 5.15 Azür A için hesaplanan Fukui fonksiyonları

Atomlar	HOMO		LUMO	
	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)
C1	6,76	6,66	2,54	2,66
C2	-	-	6,28	6,12
C3	11,18	11,16	3,07	3,32
C4	-	-	7,84	7,67
C5	10,08	10,18	-	-
C6	2,74	2,79	7,29	7,16
C7	1,52	1,58	7,64	7,46
C8	12,09	12,19	2,78	3,01
C9	-	-	6,09	5,93
C11	6,94	6,90	2,17	2,24
C12	4,40	4,41	7,64	7,56
C13	4,21	4,01	-	-
N19	20,09	19,70	6,41	6,29
S28	-	-	9,51	10,04
N29	-	-	21,85	21,38
N30	11,47	11,20	5,57	5,46

5.11.4 Azür A'nın Mulliken yüklerinin değerlendirilmesi

Azür A'nın atomlarının gaz ve sulu fazlardaki Mulliken yükleri Şekil 5.27'de verilmiştir. Şekil 5.27'den de görüldüğü gibi N atomlarının tümü ve birçok C atomunun negatif yüke sahip olduğu görülmektedir. Negatif yüke sahip atomlar, bağ oluşturmak üzere, yumuşak çelik yüzeyindeki metal atomlarına elektron sağlayan negatif yük merkezleridir (Şekil 5.28 ve Şekil 5.29).

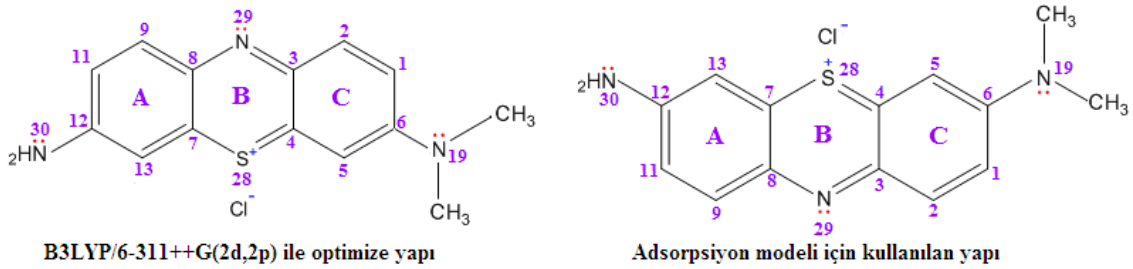


Şekil 5.27 Azür A molekülü için hesaplanan Mulliken atomik yükleri

Çalışmanın bu bölümünde; Azür A molekülündeki etkin bölgeler ve yükleri, kuantum kimyasal hesaplamalarla açıkça ortaya çıkarılmış ve Fukui fonksiyonlarına göre elektrofilik saldırıda N19 ve nükleofilik saldırıda N29 atomlarının temel rol oynadıkları ortaya konulmuştur.

5.12 Azür A Molekülü İçin Önerilen Adsorpsiyon Modeli

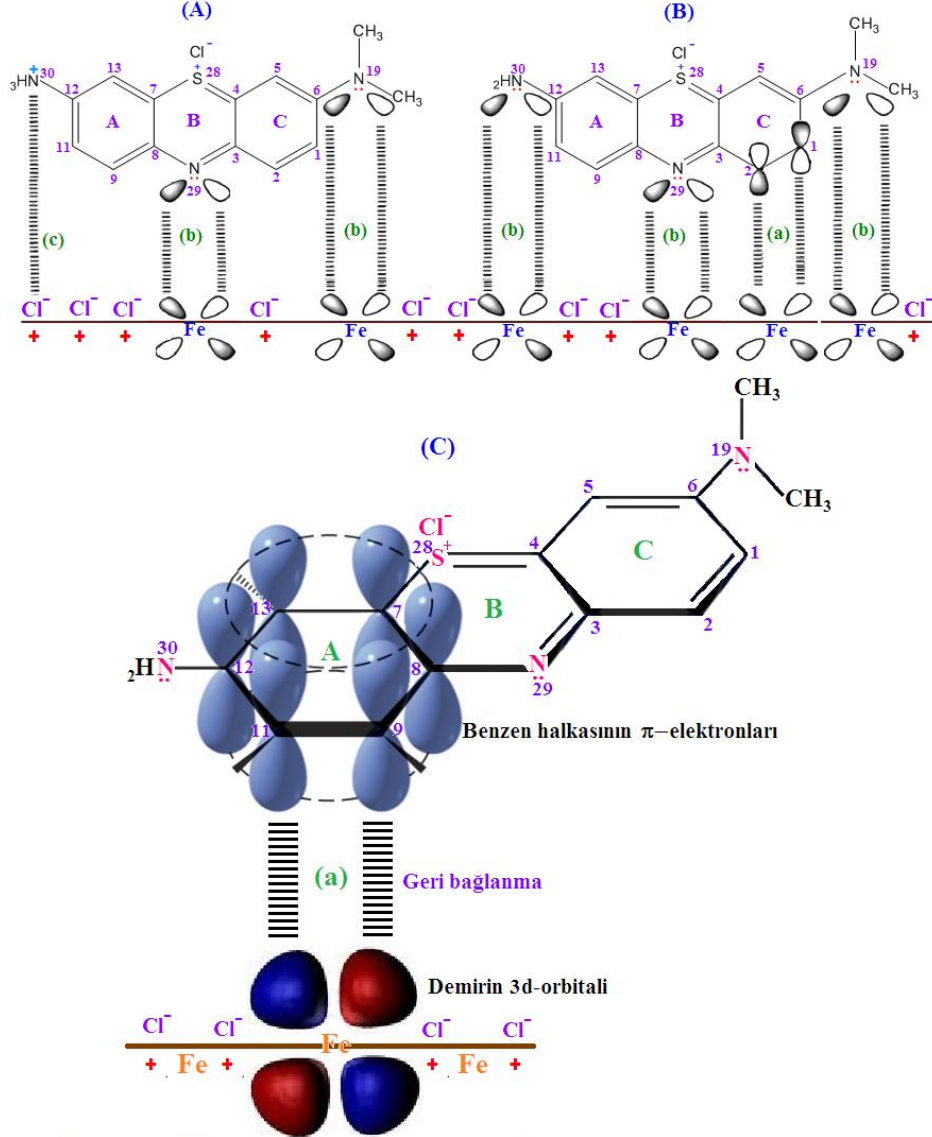
İnhibisyonun mekanizmasına açıklama getirmek için, metal yüzeyi ile koruyucu organik inhibitör arasındaki etkileşimi iyi anlamak gerekmektedir. Bu amaçla Azür A ile ilgili kuantum kimyasal hesaplamalar dikkate alınarak bir adsorpsiyon modeli önerilmiştir [77]. Azür A molekülleri, 1,0 M HCl çözeltisinde ya nötr molekül ya da protonlanmış halde (kasyon) bulunurlar. Bunun için Şekil 5.24'te Azür A'nın B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan top ve çubuk modelini gösteren işaretlenmiş numaraları içeren optimize edilmiş yapısı kullanılmıştır. Adsorpsiyon bölgelerini kolayca gösterebilmek için top ve çubuk modeli yerine çizgisel modelle sadece heteroatomlar ve π -bağları gösterilmiştir. Söz konusu model, düzlemde 180° döndürülerek Şekil 5.28'deki sağdaki yapı elde edilmiştir.



Şekil 5.28 Azür A moleküllerinin B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile optimize edilmiş ve adsorpsiyon modeli için kullanılan yapıları

Asidik çözeltilerde Azür A molekülleri amin grubu üzerinde protonlanırlar (kationik form). İnhibitör, protonlanmış amino fonksiyonel grubu aracılığıyla korozyona uğramış çelik yüzeyi ile elektrostatik olarak etkileşir, fiziksel adsorpsiyon gerçekleşir (Şekil 5.29c), karma tip inhibisyon mekanizmasında bir artışa sebep olur. Ortamda asit bulunduğu, nötral türler halinde bulunan bazı moleküllerin (Şekil 5.29b) hem N heteroatomları (N29) hem de $-NH_2$ ve $-N(CH_3)_2$ gruplarındaki N30 ve N19 atomları serbest baz gibi davranırlar. Böylece, incelenen Azür A moleküllerinin heterosiklik halkalarındaki ve amino gruplarındaki N atomlarının bağ yapmamış elektron çiftleri ile demir atomlarının 3d-orbitalleri [Demir atomunun elektronik konfigürasyonu: $_{26}Fe: 1s^2$

$2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ (${}_{26}\text{Fe}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ Fe^{2+} iyonu: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$) arasında bağlar oluşur, güçlü adsorpsiyon gerçekleşir (Şekil 5.29b, Şekil 5.30) böylece su moleküllerinin metal yüzeyinden uzaklaştırılmasıyla adsorpsiyon gerçekleşmiş olur [75].

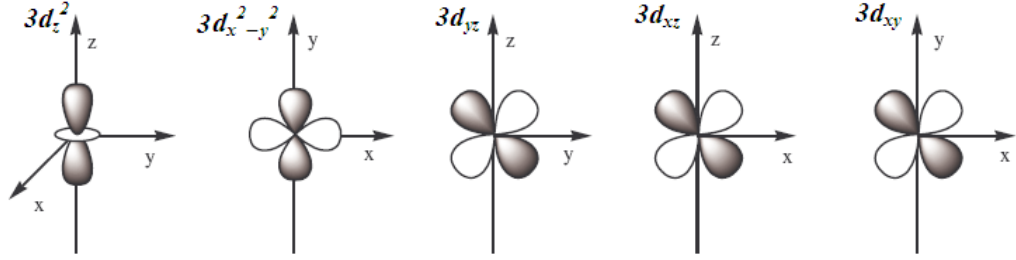


1,0 M HCl çözeltisindeki yumuşak çelik yüzeyinde Azür A moleküllerinin adsorpsiyon davranışlarının şematik gösterilişi:
(a) geri bağlanma (feedback bağı), (b) kimyasal adsorpsiyon, (c) elektrostatik etkileşim (fiziksel adsorpsiyon)
(A) Protonlanmış Azür A molekülü, (B) Protonlanmamış Azür A molekülü
(C) Benzen halkasıyla demirin d-orbitalleri arasındaki etkileşim

Şekil 5.29 Azür A molekülleri için önerilen adsorpsiyon modeli

Benzen halkası (A halkası), B ve C halkalarındaki π-elektronları ile yumuşak çelik yüzeyi arasındaki geri bağlanma feedback bağı gerçekleşir (Şekil 5.29a). Bu şekilde, örnek olarak C1-C2 arasındaki π-elektronları ile demir atomlarının d-orbitalleri ve benzen halkasının π-elektronları ile demir atomlarının d-orbitalleri arasındaki etkileşim verilmiştir. İnhibitör derişi arttıkça elektrot yüzeyinde tutunan organik molekül sayısı

artışına bağlı olarak CPE değerleri küçülmüş, R_p değerleri büyümüş, dolayısıyla % İE değerleri artmıştır. Korozyon ürünleriyle elektrot yüzeyi pasifleşmektedir. Bu bileşiklerin inhibitör etkileri pasif elektrot yüzeyine, agresif Cl^- iyonları ile organik moleküller arasındaki yarışan adsorpsiyon ile açıklanabilir. Bu yarışma sonucu Cl^- iyonlarının yıkıcı etkisi geciktirilmiştir [15].



Şekil 5.30 Demirin 3d-orbitalleri

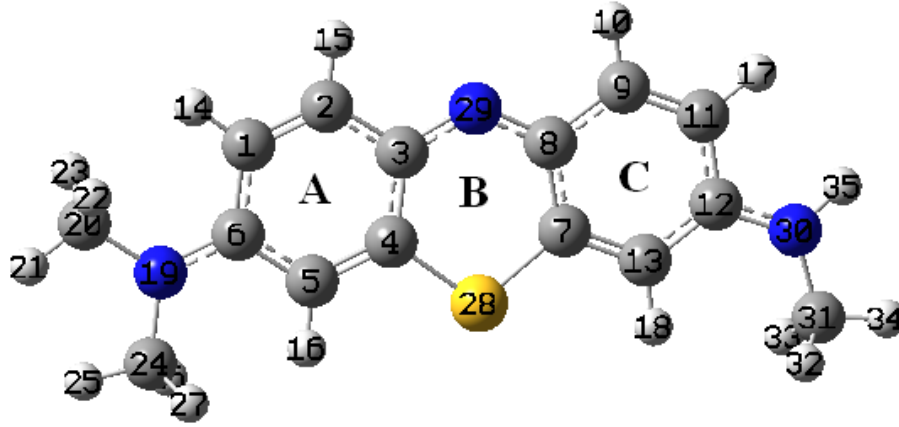
6-311G(d,p) temel setiyle yapılan hesaplamalarda **N19** ve **N30**'un HOMO'ya katkıları sırasıyla % **19,70** ve % **11,20** ve **N29**'un LUMO'ya katkısı % **21,38** olmuştur. **N19** ve **N30** atomlarından demirin 3d orbitallerine elektron akışı, demirden de **N29** atomuna elektron akışı olduğu düşünülerek Şekil 5.29b'deki model çizilmiştir. Bu veriler ile ΔG° değerlerinin tüm sıcaklıklarda **-40 kJ/mol**'den daha negatif değerler alması ve E_a^* değerlerinin inhibitörlü ortamlarda inhibitörsüz ortama göre daha düşük olması, inhibitörlerin metal yüzeyine *kimyasal* olarak adsorplandıklarına karar verilmiştir.

Aynı temel setle yapılan hesaplamalarda π -bulutundan özellikle C8, C3, C5, C11 ve C1'den olmak üzere HOMO'ya toplam katkı % 59,88 olmuştur. Bu bölgelerden de demirin 3d orbitallerine elektron akışı olacaktır. LUMO'ya katkı N29'un yanı sıra S28'den % 10,04; N19 ve N30'dan toplam % 11,93; karbon atomlarından özellikle C4, C12, C7, C6 ve C2 olmak üzere toplam % 53,13 olmuştur. Demirden N29 atomuna ek olarak bu bölgelere de elektron akışı olacağı ve geri bağlanmayla inhibitör moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyine adsorplanacakları düşünülmüştür. Bölüm 5.11.2'de ayrıntılı bir şekilde verildiği gibi N19, C8, C3 ve N30 atomik orbitallerinden demire, demirden N29, S28, C12 ve C4 atomik orbitallerine elektron akışının olabileceği bulunmuştur. Şekil 5.29'da karışıklığı önlemek için adsorpsiyon modeli üzerinde geri bağlanma bölgelerinin tamamı gösterilememiştir.

5.13 Azür B'nin Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi

5.13.1 Azür B'nin B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan optimize yapısı

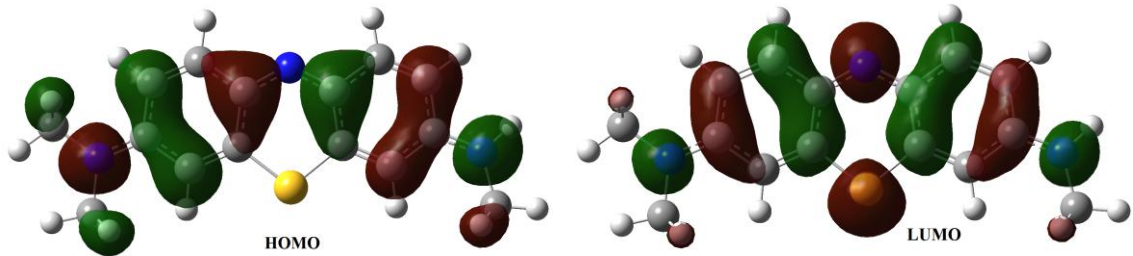
Azür B'nin, B3LYP metodu 6-311++G(2d,2p) temel setiyle hesaplanan ve numaraları atomlar üzerinde işaretlenmiş olan optimize yapısı Şekil 5.31'de gösterilmiştir.



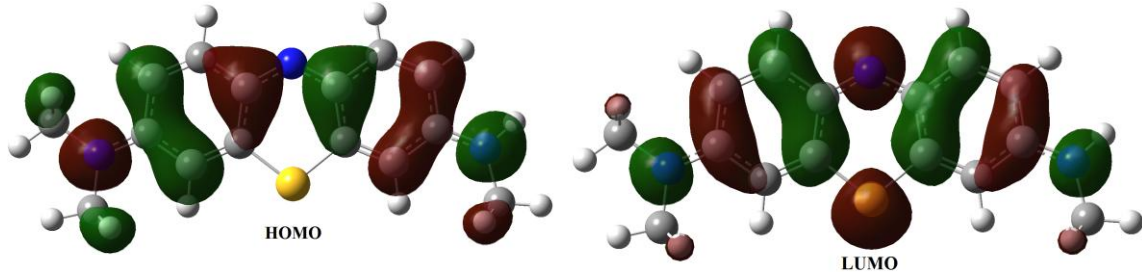
Şekil 5.31 Azür B'nin B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan işaretlenmiş numaraları içeren optimize edilmiş yapısının görünümü (Top ve çubuk modeli)

5.13.2 Azür B'nin B3LYP/6-31G(d,p) ve 6-311G(d,p) temel setleriyle hesaplanan HOMO ve LUMO yoğunluklarının dağılımı

Azür B'nin HOMO ve LUMO orbitalleri Şekil 5.32 ve Şekil 5.33'te verilmiştir.



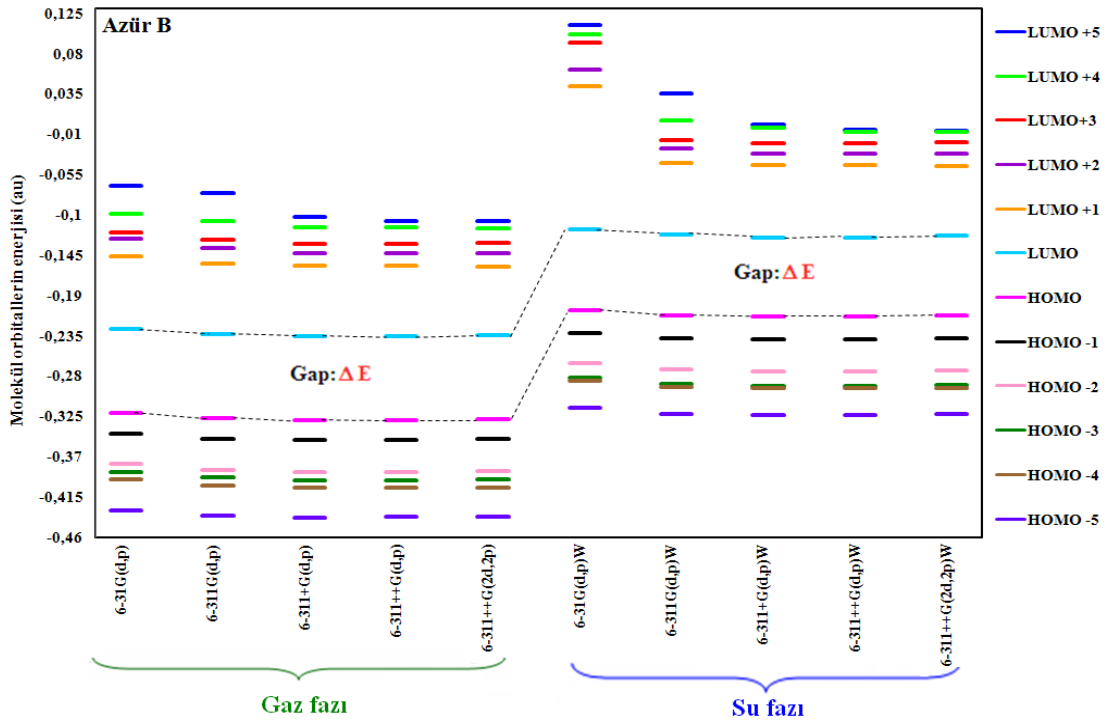
Şekil 5.32 Azür B'nin B3LYP/6-31 G(d,p) temel setiyle hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri: "+ katkı" kırmızı, "- katkı" yeşil



Şekil 5.33 Azür B'nin B3LYP/6-311 G(d,p) temel setiyle hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri: "+ katkı" kırmızı, "- katkı" yeşil

a) Azür B molekülünün **B3LYP/6-31G(d,p)** ile hesaplanması sonucunda; AO'ların **HOMO**'ya en önemli katkıları **gaz fazında** sırasıyla +% 12,6 (N19)_{2pz} – % 8,7 (N30)_{2pz} – % 7,5 (C8)_{2pz} + % 7,3 (C3)_{2pz} – % 7,1 + % 6,1 (N19)_{3pz} – % 5,0 (C5)_{2pz} ve **su fazında** sırasıyla +% 12,4 (N19)_{2pz} – % 9,2 (N30)_{2pz} + % 7,4 (C3)_{2pz} – % 7,3 (C8)_{2pz} + % 6,0 (N19)_{3pz} – % 5,0 (N30)_{3pz}, AO'ların **LUMO**'ya en önemli katkıları **gaz fazında** sırasıyla + % 14,3 (N29)_{2pz} + % 7,4 (N29)_{3pz} + % 6,3 (S28)_{3pz} – % 5,1 (C7)_{2pz} – % 4,8 (C4)_{2pz} – % 4,6 (C12)_{2pz} ve **su fazında** sırasıyla + % 14,0 (N29)_{2pz} + % 7,3 (N29)_{3pz} + % 6,2 (S28)_{3pz} – % 5,1 (C7)_{2pz} – % 4,6 (N30)_{2pz} + % 4,5 (C12)_{2pz} olarak saptanmıştır.

b) Azür B molekülünün **B3LYP/6-311G(d,p)** ile hesaplanması sonucunda; AO'ların **HOMO**'ya en önemli katkıları **gaz fazında** sırasıyla + % 8,5 (N19)_{3pz} – % 5,8 (N30)_{3pz} – % 5,5 (C8)_{3pz} + % 5,4 (N19)_{4pz} + % 5,4 (C3)_{3pz} + % 4,4 (N19)_{2pz} ve **su fazında** sırasıyla + % 12,4 (N19)_{2pz} – % 9,2 (N30)_{2pz} + % 7,4 (C3)_{2pz} – % 7,3 (C8)_{2pz} + % 6,0 (N19)_{3pz} – % 5,0 (N30)_{3pz}, AO'ların **LUMO**'ya en önemli katkıları **gaz fazında** sırasıyla + % 9,5 (N19)_{3pz} + % 6,6 (N29)_{4pz} + % 5,7 (S28)_{10pz} + % 5,0 (N29)_{2pz} – % 3,6 (C7)_{3pz} – % 3,3 (C4)_{3pz} ve **su fazında** sırasıyla + % 14,0 (N29)_{2pz} + % 7,3 (N29)_{3pz} + % 6,2 (S28)_{3pz} – % 5,1 (C7)_{2pz} – % 4,6 (N30)_{2pz} + % 4,5 (C12)_{2pz} olarak bulunmuştur. Şekil 5.34'ten de net bir şekilde görüldüğü gibi gaz fazında hesaplanan E_{HOMO} değerleri, su fazındakilerden daha düşük bulunmuştur.



Şekil 5.34 Azür B'nin HOMO, HOMO–1, HOMO–2, HOMO–3, HOMO–4, HOMO–5, LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, LUMO+4, LUMO+5 (au) enerji değerleri

5.13.3 Fukui fonksiyonları ile elde edilen verilerin değerlendirilmesi

Fukui fonksiyonları Çizelge 5.16’da verilmiştir. Gaz fazında 6-311G(d,p) temel setiyle HOMO için Şekil 5.31’deki Azür B bileşiğindeki A halkasının C1, C3, C5 ve C6 atomlarının katkıları sırasıyla % 6,76; % 11,24; % 8,86; % 2,84; C halkasının C7, C8, C11, C12 ve C13 atomlarının katkıları sırasıyla % 1,35; % 11,72; % 6,96; % 3,45 ve % 5,12 olmuştur. Halkaların dışındaki **N19** ve **N30** atomlarının katkıları, sırasıyla % **18,35** ve % **13,13**’tür. Bunun anlamı korozyon sürecinde eğer bir elektrofilik saldırı olursa bu atomlar temel rol oynayacaklardır. Bunun bir diğer anlamı N19 [-N(CH₃)₂] ve N30 (-NH-CH₃) azot atomlarının bağ yapmamış elektron çiftlerinin korozyon süreci sırasında demir atomlarının boş d orbitallerine verileceğini ifade etmektedir. On dokuz numaralı azot atomuna (N19) iki tane, 30 numaralı azot atomuna (N30) bir tane elektron salıcı metil grubu bağlı olduğundan, N19 [-N(CH₃)₂]’un N30’a göre daha etkili olması beklenmektedir. Saptanan % **18,35** ve % **13,13** katkı değerleri de, bu görüşü doğrulamaktadır (Çizelge 5.16).

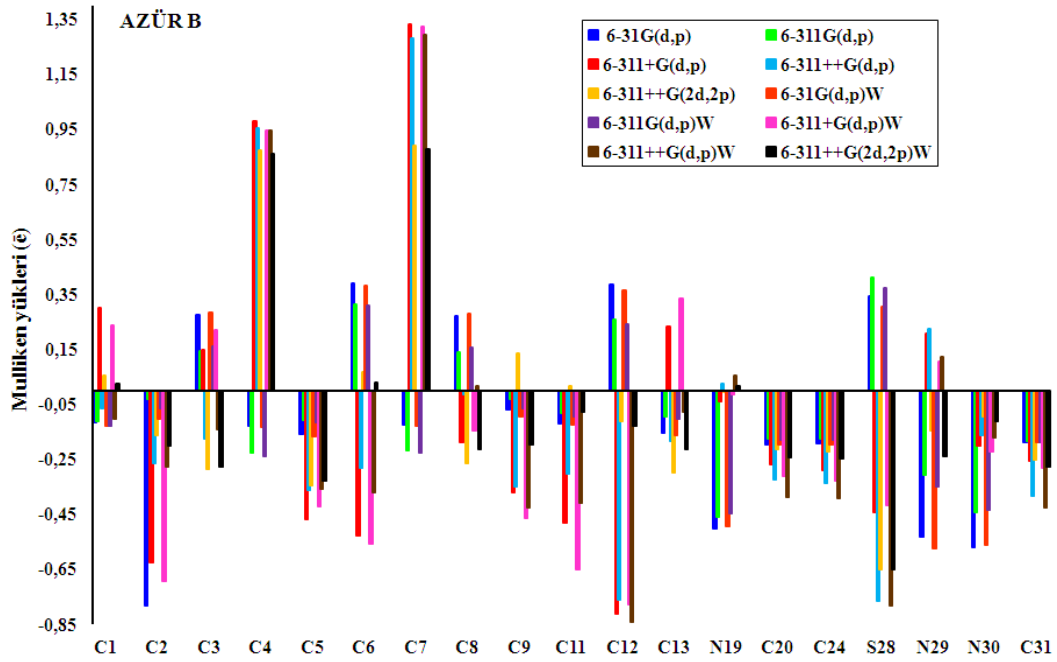
Çizelge 5.16 Azür B için hesaplanan Fukui fonksiyonları

Atomlar	AZÜR B-HOMO				AZÜR B-LUMO			
	Gaz fazı		Su fazı		Gaz fazı		Su fazı	
	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)
C1	6,82	6,76	7,21	7,21	2,47	2,58	2,53	2,53
C2	-	-	-	-	6,13	5,96	5,92	5,92
C3	11,22	11,24	11,57	11,56	2,94	3,18	2,84	2,85
C4	-	-	-	-	7,64	7,46	7,23	7,24
C5	8,80	8,86	8,00	7,99	-	-	-	-
C6	2,80	2,84	2,90	2,90	7,04	6,91	6,70	6,71
C7	1,28	1,35	-	0,99	8,19	8,06	8,12	8,12
C8	11,64	11,72	11,42	11,42	2,89	3,12	3,50	3,50
C9	-	-	-	-	5,61	5,41	5,44	5,44
C11	7,02	6,96	7,07	7,08	2,23	2,29	2,74	2,74
C12	3,44	3,45	3,04	3,04	7,30	7,19	7,27	7,26
C13	5,25	5,12	5,85	5,86	-	-	-	-
N19	18,70	18,35	18,39	18,58	6,14	6,01	5,86	5,86
S28	-	-	-	-	9,58	10,16	9,42	9,42
N29	-	-	-	-	21,64	21,18	21,33	21,33
N30	13,46	13,13	14,19	14,20	5,94	5,82	6,70	6,69

5.13.4 Azür B’nin Mulliken yüklerinin değerlendirilmesi

Azür B’nin atomlarının gaz ve sulu fazlardaki Mulliken yükleri Şekil 5.35’te verilmiştir. Şekil 5.35’ten de görüldüğü gibi N atomlarının tümü ve birçok C atomunun negatif yüke sahip olduğu görülmektedir. Negatif yüke sahip atomlar, bağ oluşturmak üzere,

yumuşak çelik yüzeyindeki metal atomlarına elektron sağlayan negatif yük merkezleridir.

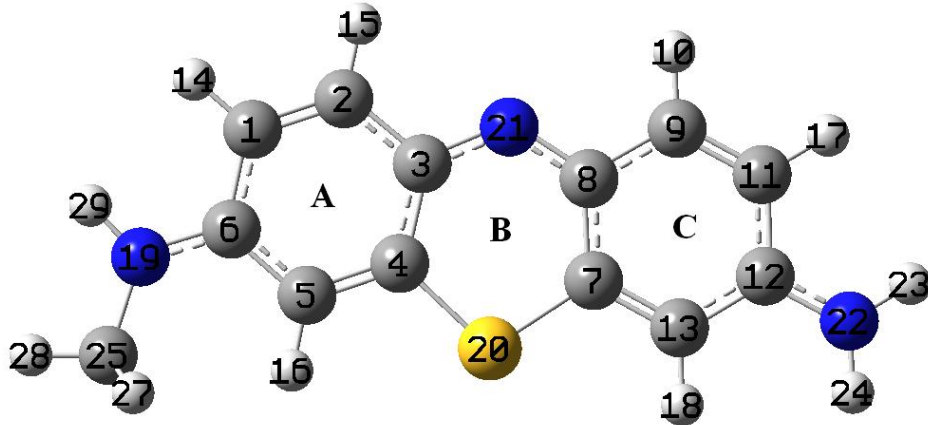


Şekil 5.35 Azür B molekülü için hesaplanan Mulliken atomik yükleri

5.14 Azür C'nin Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi

5.14.1 Azür C'nin B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan optimize yapısı

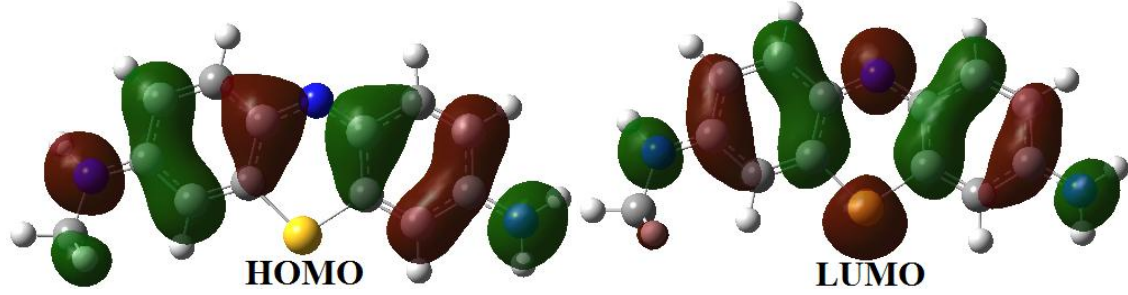
Azür C'nin, B3LYP metodu 6-311++G(2d,2p) temel setiyle hesaplanan ve numaraları atomlar üzerinde işaretlenmiş olan optimize yapısı Şekil 5.36'da gösterilmiştir.



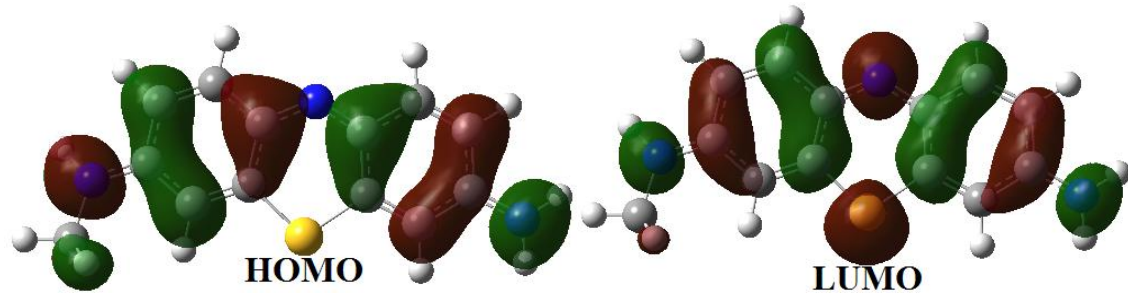
Şekil 5.36 Azür C'nin B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan işaretlenmiş numaraları içeren optimize edilmiş yapısının görünümü (Top ve çubuk modeli)

5.14.2 Azür C'nin B3LYP/6-31G(d,p) ve 6-311G(d,p) temel setleriyle hesaplanan HOMO ve LUMO yoğunluklarının dağılımı

Azür C'nin, B3LYP metodu 6-31G(d,p) ve 6-311G(d,p) temel setleriyle hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri Şekil 5.37 ve Şekil 5.38'de verilmiştir.



Şekil 5.37 Azür C'nin B3LYP/6-31 G(d,p) temel setiyle hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri: "+ katkı" kırmızı, "- katkı" yeşil

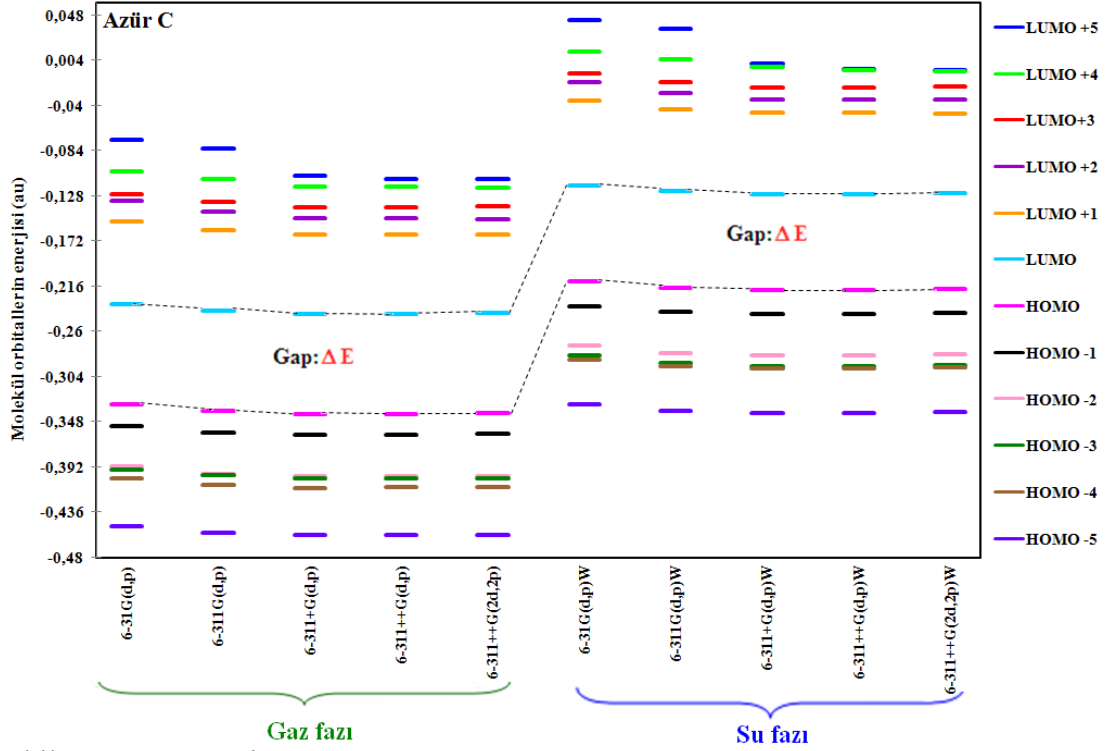


Şekil 5.38 Azür C'nin B3LYP/6-311 G(d,p) temel setiyle hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri: "+ katkı" kırmızı, "- katkı" yeşil

a) Azür C molekülünün B3LYP/6-31G(d,p) ile hesaplanması sonucunda; AO'ların HOMO'ya en önemli katkıları **gaz fazında** sırasıyla +% 11,1 (N19)_{2pz} - % 8,5 (N22)_{2pz} - % 8,2 (C8)_{2pz} + % 7,9 (C3)_{2pz} + % 6,1 (N19)_{3pz} - % 5,3 (N22)_{3pz} ve **su fazında** sırasıyla +% 10,9 (N19)_{2pz} - % 9,2 (N22)_{2pz} - % 8,1 (C8)_{2pz} + % 8,0 (C3)_{2pz} + % 6,0 (N19)_{3pz} - % 5,8 (N22)_{3pz}, AO'ların LUMO'ya en önemli katkıları **gaz fazında** sırasıyla + % 14,5 (N21)_{2pz} + % 7,5 (N21)_{3pz} + % 6,6 (S20)_{3pz} - % 5,3 (C4)_{2pz} + % 4,9 (C12)_{2pz} - % 4,9 (C7)_{2pz} ve **su fazında** sırasıyla + % 14,2 (N21)_{2pz} + % 7,4 (N21)_{3pz} + % 6,1 (S20)_{3pz} - % 5,1 (C4)_{2pz} + % 4,7 (C12)_{2pz} - % 4,6 (C7)_{2pz} olarak saptanmıştır.

b) Azür C molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanması sonucunda; AO'ların HOMO'ya en önemli katkıları **gaz fazında** sırasıyla + % 7,4 (N19)_{3pz} - % 6,0 (C8)_{3pz} + % 5,8 (C3)_{3pz} - % 5,7 (N22)_{3pz} + % 5,5 (N19)_{4pz} - % 4,9 (N22)_{4pz} ve **su fazında** sırasıyla + % 10,8 (N19)_{2pz} - % 9,2 (N22)_{2pz} - % 8,1 (C8)_{2pz} + % 8,0 (C3)_{2pz} + % 6,0 (N19)_{3pz} - % 5,8 (N22)_{3pz}, AO'ların LUMO'ya en önemli katkıları **gaz fazında** sırasıyla + % 9,6 (N21)_{3pz} + % 6,8 (N21)_{4pz} + % 6,0 (S20)_{10pz} + % 5,1 (N21)_{2pz} - %

3,7 (C4)_{3pz} + % 3,5 (C12)_{3pz} ve **su fazında** sırasıyla + % 14,2 (N21)_{2pz} + % 7,4 (N21)_{3pz} + % 6,2 (S208)_{3pz} - % 5,1 (C4)_{2pz} + % 4,7 (C12)_{2pz} - % 4,6 (C7)_{2pz} olarak bulunmuştur. Şekil 5.39'dan da net bir şekilde görüldüğü gibi gaz fazında hesaplanan E_{HOMO} değerleri, su fazındakilerden daha düşük bulunmuştur.



Şekil 5.39 Azür C'nin HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, HOMO-4, HOMO-5, LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, LUMO+4, LUMO+5 (au) enerji değerleri

5.14.3 Fukui fonksiyonları ile elde edilen verilerin değerlendirilmesi

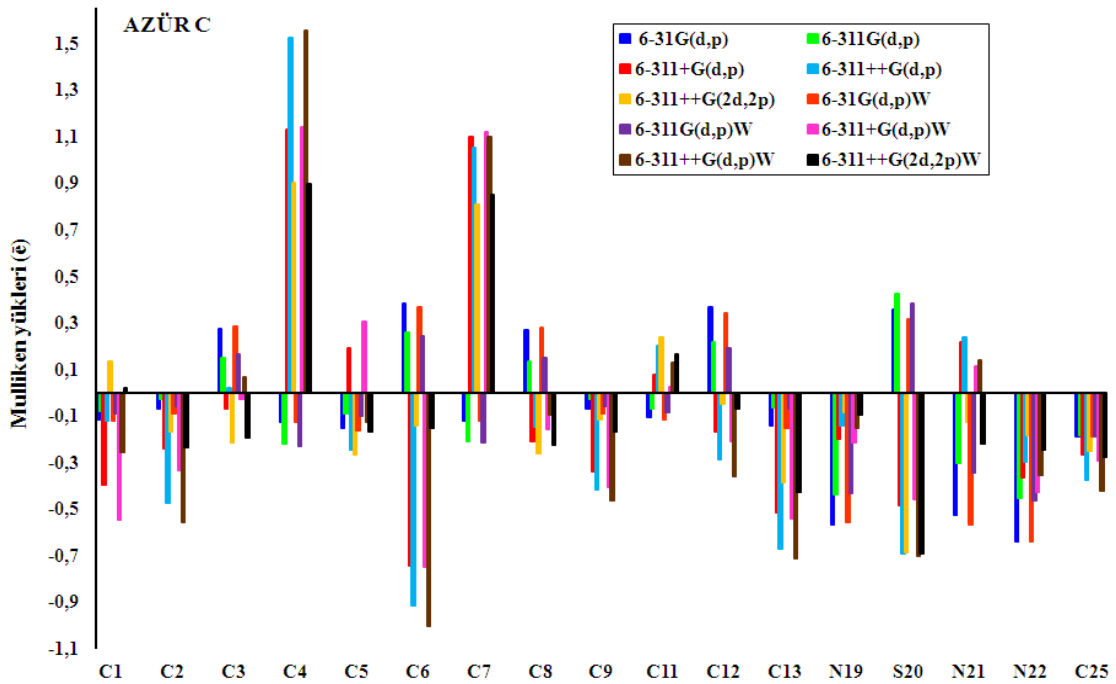
Fukui fonksiyonları Çizelge 5.17'de verilmiştir. Gaz fazında 6-311G(d,p) temel setiyle HOMO için Şekil 5.36'daki Azür C bileşiğindeki A halkasının C1, C3, C5 ve C6 atomlarının katkıları sırasıyla % 7,04; % 12,25; % 8,30; % 3,88; C halkasının C7, C8, C11, C12 ve C13 atomlarının katkıları sırasıyla % 1,42; % 12,82; % 6,95; % 5,03 ve % 6,01 olmuştur. Halkaların dışındaki N19 ve N22 atomlarının katkıları, sırasıyla % **16,83** ve % **13,60**'tır. Bunun anlamı korozyon sürecinde eğer bir elektrophilik saldırı olursa bu atomlar temel rol oynayacaklardır. Bunun bir diğer anlamı N19 (-NH-CH₃) ve N22 (-NH₂) azot atomlarının bağ yapmamış elektron çiftlerinin korozyon süreci sırasında demir atomlarının boş d orbitallerine verileceğini ifade etmektedir. On dokuz numaralı azot atomuna bir tane elektron salıcı metil grubu bağlı olduğundan, N19 (-NH-CH₃)'un 22 numaralı azot atomuna göre daha etkili olması beklenmektedir. Saptanan % **16,83** ve % **13,60** katkı değerleri de, bu görüşü doğrulamaktadır.

Çizelge 5.17 Azür C için hesaplanan Fukui fonksiyonları

Atomlar	AZÜR C-HOMO				AZÜR C-LUMO			
	Gaz fazı		Su fazı		Gaz fazı		Su fazı	
	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)
C1	7,17	7,04	7,67	7,63	2,35	2,43	2,60	2,61
C2	-	-	-	-	5,77	5,57	5,49	5,47
C3	12,22	12,25	12,41	12,43	3,11	3,36	3,22	3,23
C4	-	-	-	-	8,46	8,33	8,12	8,16
C5	8,33	8,30	7,53	7,57	-	-	-	-
C6	3,82	3,88	3,41	3,40	7,60	7,49	7,24	7,26
C7	1,33	1,42	0,93	0,94	7,69	7,51	7,31	7,33
C8	12,72	12,82	12,67	12,71	2,87	3,10	3,33	3,31
C9	-	-	-	-	6,11	5,94	5,97	5,94
C11	7,02	6,95	7,27	7,28	2,23	2,31	2,78	2,77
C12	4,98	5,03	4,40	4,40	7,68	7,58	7,41	7,41
C13	6,15	6,01	6,91	6,92	-	-	-	-
N19	17,18	16,83	16,89	16,81	6,26	6,14	6,55	6,57
S20	-	-	-	-	9,89	10,48	9,33	9,38
N21	-	-	-	-	22,00	21,52	21,59	21,51
N22	13,82	13,60	15,00	15,02	5,62	5,50	6,40	6,39

5.14.4 Azür C'nin Mulliken yüklerinin değerlendirilmesi

Azür C'nin atomlarının gaz ve sulu fazlardaki Mulliken yükleri Şekil 5.40'ta verilmiştir. Şekil 5.40'dan da görüldüğü gibi N atomlarının tümü ve birçok C atomunun negatif yüke sahip olduğu görülmektedir. Negatif yüke sahip atomlar, bağ oluşturmak üzere, yumuşak çelik yüzeyindeki metal atomlarına elektron sağlayan negatif yük merkezleridir.

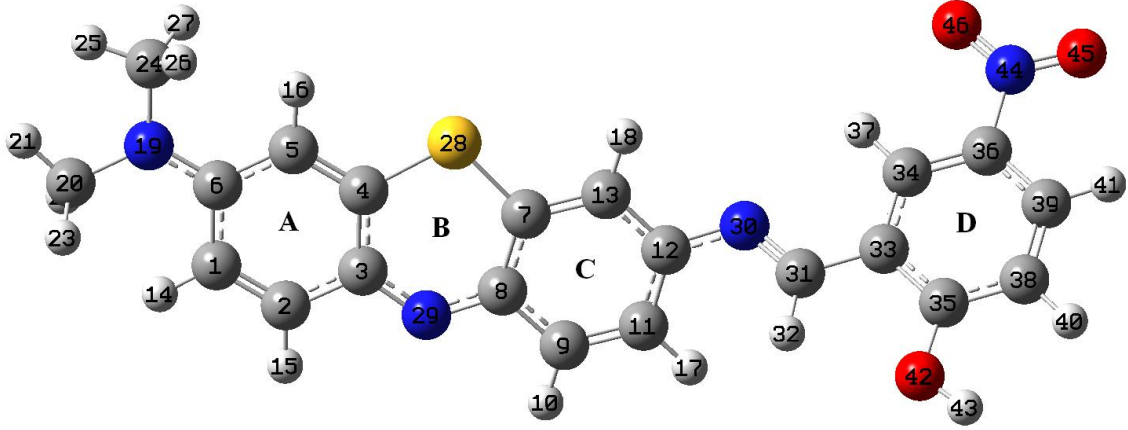


Şekil 5.40 Azür C molekülü için hesaplanan Mulliken atomik yükleri

5.15 Schiff Bazının Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi

5.15.1 Schiff bazının B3LYP/6–311G(d,p) ile hesaplanan optimize yapısı

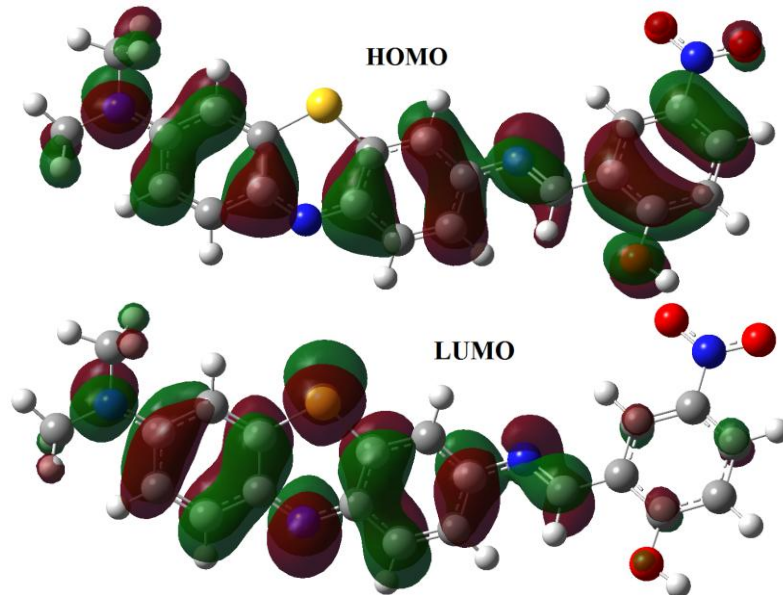
6–311G(d,p) temel setiyle hesaplanan ve numaraları atomlar üzerinde işaretlenmiş olan optimize yapısı Şekil 5.41’de gösterilmiştir.



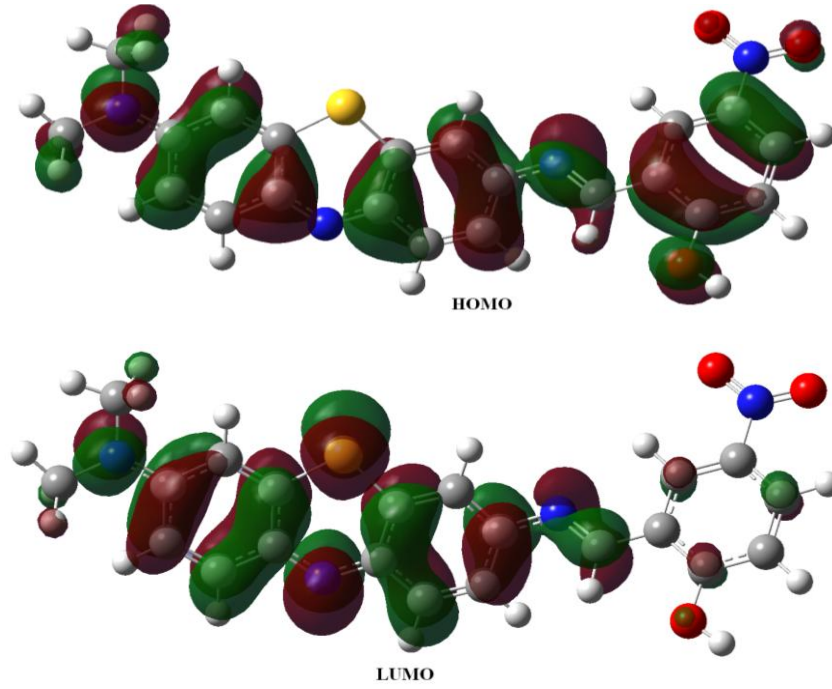
Şekil 5.41 Schiff bazının B3LYP/6–311G(d,p) ile hesaplanan işaretlenmiş numaraları içeren optimize edilmiş yapısının görünümü (Top ve çubuk modeli)

5.15.2 Schiff bazının B3LYP/6–31G(d,p) ve 6–311G(d,p) temel setleriyle hesaplan HOMO ve LUMO yoğunluklarının dağılımı

Schiff bazının, B3LYP metodu 6–31G(d,p) ve 6–311G(d,p) temel setleriyle hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri Şekil 5.42 ve Şekil 5.43’te verilmiştir.



Şekil 5.42 Schiff bazının B3LYP/6–31 G(d,p) temel setiyle hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri: “+ katkı” kırmızı, “- katkı” yeşil

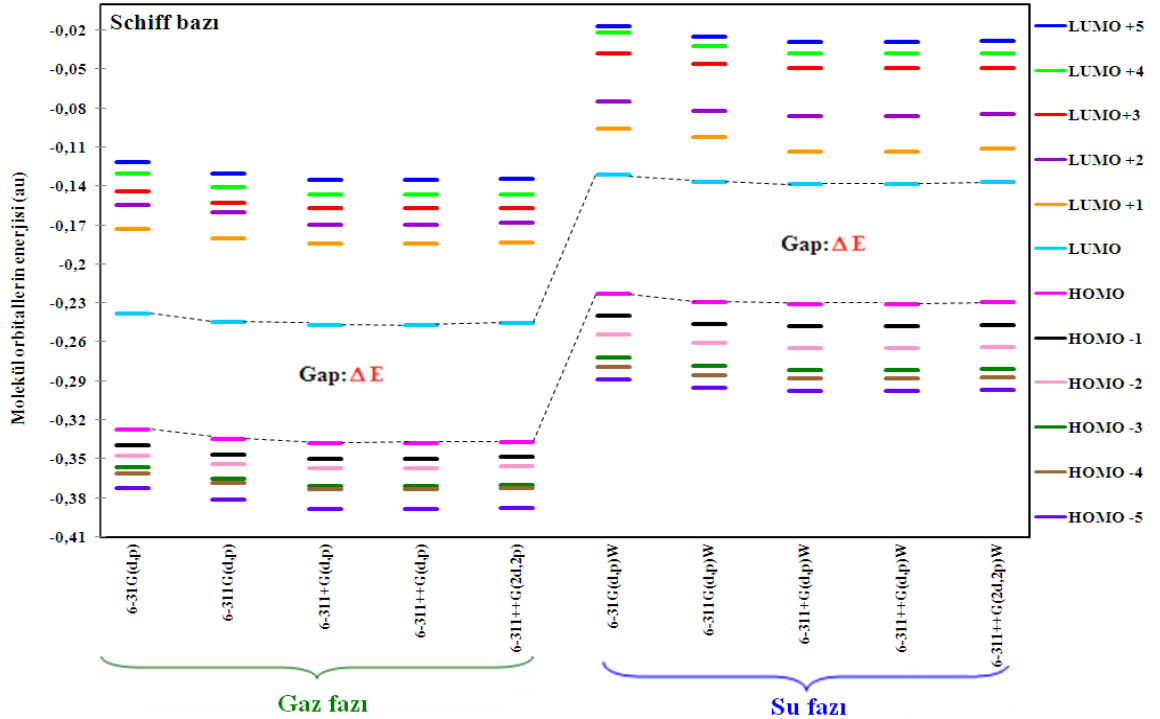


Şekil 5.43 Schiff bazının B3LYP/6–311 G(d,p) temel setiyle hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri: “+ katkıları” kırmızı, “– katkıları” yeşil

a) Schiff bazı molekülünün **B3LYP/6-31G(d,p)** ile hesaplanması sonucunda; AO'ların **HOMO**'ya en önemli katkıları **gaz fazında** sırasıyla + % 6,5 (N19)_{2pz} – % 5,6 (N30)_{2pz} – % 4,6 (C8)_{2pz} + % 4,4 (C33)_{2pz} + % 4,2 (C3)_{2pz} + % 3,1 (N19)_{3pz} ve **su fazında** sırasıyla + % 12,5 (N19)_{2pz} – % 7,4 (C5)_{2pz} + % 6,4 (N19)_{3pz} – % 5,4 (C5)_{3pz} – % 5,3 (C8)_{2pz} + % 4,4 (S28)_{3pz} bulunmuştur. AO'ların **LUMO**'ya en önemli katkıları **gaz fazında** sırasıyla + % 11,6 (N29)_{2pz} + % 6,1 (N29)_{3pz} + % 5,9 (S28)_{3pz} + % 4,4 (C12)_{2pz} – % 4,2 (N19)_{2pz} – % 4,1 (C4)_{2pz} ve **su fazında** sırasıyla + % 12,5 (N29)_{2pz} + % 6,8 (N29)_{3pz} + % 6,1 (S28)_{3pz} – % 4,9 (N19)_{2pz} – % 4,3 (C4)_{2pz} + % 4,1 (C6)_{2pz} olarak saptanmıştır.

b) Schiff bazı molekülünün **B3LYP/6-311G(d,p)** ile hesaplanması sonucunda; AO'ların **HOMO**'ya en önemli katkıları **gaz fazında** sırasıyla + % 4,6 (N19)_{3pz} – % 3,7 (N30)_{3pz} – % 3,58 (C8)_{3pz} + % 3,1 (C3)_{3pz} + % 2,9 (C33)_{3pz} + % 2,9 (N19)_{4pz} ve **su fazında** sırasıyla + % 7,9 (N19)_{3pz} – % 5,4 (C5)_{3pz} – % 5,1 (C5)_{4pz} + % 5,0 (N19)_{4pz} – % 4,1 (C8)_{3pz} + % 4,1 (N19)_{2pz} bulunmuştur. AO'ların **LUMO**'ya en önemli katkıları **gaz fazında** sırasıyla + % 7,7 (N29)_{3pz} + % 5,4 (N29)_{4pz} + % 5,3 (S28)_{10pz} + % 4,1 (N29)_{2pz} + % 3,1 (C12)_{3pz} – % 2,9 (C4)_{3pz} ve **su fazında** sırasıyla + % 7,5 (N29)_{3pz} + % 5,6 (S28)_{10pz} + % 5,4 (N29)_{4pz} + % 4,0 (N29)_{2pz} – % 3,1 (N19)_{3pz} – % 2,9 (C4)_{3pz} olarak bulunmuştur.

İki temel setle saptanan değerler karşılaştırıldığında **B3LYP/6-311G(d,p)** ile saptanan değerlerin **B3LYP/6-31G(d,p)** ile saptanankilerden biraz düşük olduğu görülecektir. **N19** atomunun HOMO'ya katkısı gaz fazında sırasıyla; % 7,5 (3pz + 4pz) ve % **9,6** (2pz + 3pz) bulunmuştur. Su fazında saptanan değerler ise sırasıyla % 12,9 (3pz + 4pz) ve % **18,9** (2pz + 3pz)'dur. Ayrıca su fazındaki değerler, her iki yöntemle de gaz fazındakilerden daha yüksek olmuştur. **N29** atomunun LUMO'ya katkısı gaz fazında sırasıyla; % 17,2 (2pz + 3pz + 4pz) ve % **17,7** (2pz + 3pz) bulunmuştur. Su fazında saptanan değerler ise sırasıyla % 16,9 (2pz + 3pz + 4pz) ve % **19,3** (2pz + 3pz)'tür. S28 atomunun LUMO'ya katkısı gaz fazında sırasıyla; % 5,3 (10pz) ve % **5,9** (3pz), su fazında % 5,6 (10pz) ve % **6,1** (3pz) bulunmuştur. N29 atomu için **B3LYP/6-31G(d,p)** ile saptanan değerler hem gaz fazında hem de su fazında **B3LYP/6-311G(d,p)** ile saptananlarınkinden hafifçe yüksek olmuştur. S28 atomu için farklı orbitallerden saptanan katkılar su fazında daha yüksek olmuştur. Schiff bazının beş farklı temel setle [B3LYP/6-31G(d,p)/6-311G(d,p)/6-311++G(d,p)/6-311++G(2d,2p)] gaz ve su fazlarında hesaplanan E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerleri Şekil 5.44'te verilmiştir. Bu Şekilden net bir şekilde görüldüğü gibi Schiff bazının gaz fazında hesaplanan E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerleri, su fazındakilerden daha düşük olmuştur.



Şekil 5.44 Schiff bazının HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, HOMO-4, HOMO-5, LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, LUMO+4, LUMO+5 (au) enerji değerleri

5.15.3 Fukui fonksiyonları ile elde edilen verilerin değerlendirilmesi

Schiff bazı molekülü için B3LYP/6-31G(d,p) ve 6-311G(d,p) temel setleriyle gaz ve su fazlarında hesaplanan Fukui fonksiyonları Çizelge 5.18’de verilmiştir. B3LYP/6-311G(d,p) temel seti daha duyarlı olduğundan bu temel setle saptanan sonuçlar aşağıda tartışılmıştır. HOMO ve LUMO’ya katkısı % 1’in altında olan atomların katkı değerleri bu çizelgede verilmemiştir. Gaz fazında hesaplama sonucunda, HOMO için Şekil 5.41’deki Schiff bazı bileşiğindeki A halkasının C1, C3, C5 ve C6 atomlarının katkıları sırasıyla % 4,46; % 7,59; % 5,54 ve % 1,82; C halkasının C8, C11, C12 ve C13 atomlarının katkıları sırasıyla % 8,71; % 5,06; % 3,82 ve % 4,01 olmuştur. İmin fonksiyonel grubunda bulunan C31 atomunun HOMO’ya katkısı % 2,04 olmuştur. D halkasının C33, C35, C36, C39 ve O42 atomlarının katkıları sırasıyla % 7,81; % 5,19; % 4,86; % 3,64 ve % 4,66 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.18 Schiff bazı için hesaplanan Fukui fonksiyonları

Atomlar	SCHIFF BAZI-HOMO				SCHIFF BAZI-LUMO			
	Gaz fazı		Su fazı		Gaz fazı		Su fazı	
	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)
C1	4,44	4,46	3,20	3,54	3,13	3,27	3,53	4,03
C2	-	-	-	-	6,08	5,96	5,68	5,95
C3	7,41	7,59	6,87	7,27	4,05	4,35	5,67	5,58
C4	-	-	-	-	7,56	7,40	8,02	7,43
C5	5,04	5,54	15,05	14,99	-	-	-	-
C6	1,74	1,82	2,19	2,40	7,18	7,09	7,70	7,39
C7	-	-	3,70	3,07	7,30	7,09	6,76	6,66
C8	8,34	8,71	9,92	10,27	1,37	1,57	1,14	1,12
C9	-	-	-	-	5,98	5,83	4,81	5,33
C11	4,90	5,06	6,61	7,19	-	1,01	-	-
C12	3,59	3,82	4,36	4,16	7,87	7,77	6,55	7,03
C13	4,35	4,01	4,35	-	-	-	-	-
N19	11,07	11,46	21,84	19,55	6,67	6,56	8,03	7,29
S28	-	-	7,15	6,54	10,13	10,63	10,55	10,96
N29	-	-	-	-	20,45	20,00	22,57	19,45
N30	10,52	10,18	3,40	4,18	1,67	1,69	-	1,12
C31	1,94	2,04	1,63	1,69	3,59	3,44	2,48	3,42
C33	8,40	7,81	1,53	1,66	-	-	-	-
C35	5,60	5,19	1,08	1,11	-	-	-	-
C36	5,26	4,86	5,26	-	-	-	-	-
C39	3,88	3,64	3,88	-	-	-	-	-
O42	5,14	4,66	5,14	-	-	-	-	-

Böylece **13** karbon atomunun HOMO’ya katkısı toplam % **64,55** olmuştur (Çizelge 5.18). A halkasının dışındaki **N19** [-N(CH₃)₂] atomunun katkısı tek başına % **11,46**’dır. C halkasının dışındaki imin bağımlı oluşturan **N30** atomunun katkısı ise % **10,18**

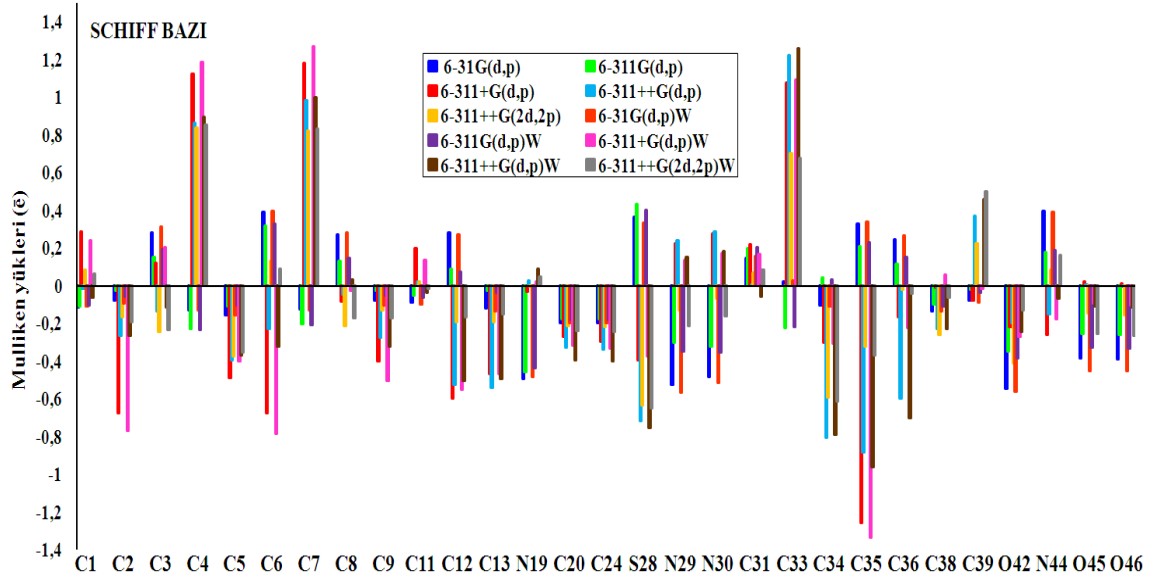
olmuştur. Bunun anlamı korozyon sürecinde eğer bir elektrofilik saldırı olursa bu atomlar temel rol ($\% 11,46 + \% 10,18 = \% 21,64$) oynayacaklardır. Bunun bir diğer anlamı **N19** [$-N(CH_3)_2$] ve **N30** ($-N=CH-$) azot atomlarının bağ yapmamış elektron çiftlerinin korozyon süreci sırasında demir atomlarının boş d orbitallerine verileceğini ifade etmektedir. On dokuz numaralı azot atomuna iki tane elektron salıcı metil grubu bağlı olduğundan, N19'un 30 numaralı azot atomuna göre daha etkili olması beklenmektedir. Saptanan $\% 11,46$ ve $\% 10,18$ katkı değerleri de, bu görüşü doğrulamaktadır.

Su fazında hesaplama sonucunda, HOMO'ya katkılar N19 ve N30 atomlarından toplam $\% 23,73$; 11 karbon atomundan toplam $\% 57,34$ ve S28 atomundan $\% 6,54$ olmuştur. Azot atomları için su fazında saptanan toplam katkı gaz fazındakinden daha yüksek olmuştur. Karbon atomları için durum tam tersidir (Çizelge 5.18).

Gaz fazında hesaplama sonucunda, LUMO'ya **N29** atomunun katkısı $\% 20,00$ 'dir. N19 atomunun $\% 6,56$, N30 atomunun $\% 1,69$, azot atomlarının toplam katkısı $\% 28,25$ olmuştur. Su fazında hesaplanan toplam değer biraz daha düşük olmuştur ($\% 27,86$). S28 atomunun gaz ve su fazlarındaki katkısı sırasıyla; $\% 10,63$ ve $\% 10,96$ 'dır. Bu durumda, N29 ve S28 atomları nükleofilik saldırı merkezleri olarak temel rol oynayacaklardır. Gaz ve su fazlarında 11 karbon atomunun LUMO'ya katkısı sırasıyla $\% 54,78$ ve $\% 54,21$ olmuştur (Çizelge 5.18).

5.15.4 Schiff bazının Mulliken yüklerinin değerlendirilmesi

Schiff bazının atomlarının beş farklı temel setle setle [B3LYP/6-31G(d,p)/6-311G(d,p)/6-311+G(d,p)/6-311++G(d,p)/6-311++G(2d,2p)] gaz ve sulu fazlardaki Mulliken yükleri Şekil 5.45'te verilmiştir. Bu şekilde görüldüğü gibi N19 atomunun Mulliken yükü; gaz fazında 6-31/6-311/6-311+G(d,p) ve su fazında 6-31/6-311G(d,p) temel setleriyle negatif bulunmuştur. N29 ve N30 atomlarınınki gaz ve su fazlarında 6-31G(d,p)/6-311G(d,p)/6-311++G(2d,2p) temel setleriyle negatif değerler almıştır. N44 atomu ise gaz ve su fazlarında 6-311+/6-311++G(d,p) temel setleriyle negatif olmuştur. Mulliken yük değerlerine göre azot ve karbon atomlarının büyük çoğunluğunun ve oksijen atomlarının tümünün negatif yüke sahip olduğu görülmektedir (Şekil 5.45). Negatif yüke sahip atomlar, bağ oluşturmak üzere, yumuşak çelik yüzeyindeki demir atomlarının 3d-orbitallerine elektron sağlayan negatif yük merkezleridir.



Şekil 5.45 Schiff bazı molekülü için hesaplanan Mulliken atomik yükleri

5.15.5 Schiff bazının hesaplanan bağ ve dihedral açılarının değerlendirilmesi

Altı farklı konformasyonun B3LYP/6–31G(d,p) temel setiyle enerji düzeyleri hesaplanmış ve değerler Çizelge 5.19’da verilmiştir. Saptanan değerler içerisinde 1. konformasyonun enerji değeri en düşük bulunmuştur [–1653,04504589 a.u. (Çizelge 5.19)].

Bu sebeple en kararlı yapı olarak sadece 1. konformasyonun farklı temel setlerle gaz ve su fazlarında bağ ve dihedral açıları hesaplanmıştır.

Çizelge 5.19 Çeşitli konformasyonların B3LYP/6–31G(d,p) temel setiyle hesaplanan enerji düzeyleri

Schiff bazı	6-31G(d,p)
Konformasyonu	Enerji (a.u)
1	–1653,04504589
2	–1653,03738528
3	–1653,03979638
4	–1653,03330313
5	–1653,03283114
6	–1652,50783480

B3LYP/6–31G(d,p) temel setiyle Schiff bazının altı farklı konformasyonu için bağ ve dihedral açıları hesaplanmış ve bulgular Çizelge 5.20’de verilmiştir.

Çizelge 5.20 Schiff bazının altı farklı konformasyonunun B3LYP/6–31G(d,p) temel setiyle hesaplanan bağ ve dihedral açıları

Schiff bazı	Bağ açıları (°)					
	1	2	3	4	5	6
C20-N19-C24	118	118	119	119	119	119
C20-N19-C6	121	121	121	121	121	120
N19-C6-C1	121	121	121	121	121	121
N19-C6-C5	121	121	121	121	121	121
C12-N30-C31	122	123	134	131	138	131
C13-C12-N30	117	117	120	120	120	119
C11-C12-N30	123	123	120	120	120	122
N30-C31-C33	122	122	-	-	-	-
N30-C31-C32	-	-	129	130	133	134
C31-C33-C35	120	122	-	-	-	-
C31-C32-C33	-	-	119	120	116	113
C33-C35-O42	117	125	122	115	-	-
C31-C33-C34	121	119	-	-	-	-
C31-C32-C34	-	-	123	122	126	129
C32-C33-O42	-	-	117	124	-	-
C32-C34-O40	-	-	-	-	118	124
O40-C34-C36	-	-	-	-	121	116
Schiff bazı	Dihedral açıları (°)					
	1	2	3	4	5	6
C24-N19-C6-C1	-180	-180	180	180	-180	179
C20-N19-C6-C1	0,22	0,13	-0,05	-0,06	-0,38	0,08
C20-N19-C6-C5	-180	-180	180	180	180	-180
C24-N19-C6-C5	0,27	0,24	-0,23	-0,18	-0,02	-0,52
C12-N30-C31-C33	174	173	-	-	-	-
C12-N30-C31-C32	-	-	-5	-8	-13	-17
C11-C12-N30-C31	-40	-40	-84	-76	-67	-54
N30-C31-C33-C34	-0,39	-5	-	-	-	-
N30-C31-C32-C34	-	-	-8	-17	-17	-14
N30-C31-C32-C33	-	-	173	166	165	164
N30-C31-C33-C35	180	177	-	-	-	-
O42-C35-C33-C34	-180	179	-	-	-	-
O42-C35-C38-C39	180	-179	-	-	-	-
C31-C33-C35-O42	-0,12	-2	-	-	-	-
C31-C32-C33-O42	-	-	-1	-5	-	-
C34-C32-C33-O42	-	-	-180	179	-	-
O42-C33-C35-C38	-	-	-180	-179	-	-
C31-C32-C34-O40	-	-	-	-	-2	-4
O40-C34-C36-C37	-	-	-	-	-178	-179
O40-C34-C32-C33	-	-	-	-	177	178

Schiff bazının en kararlı konformasyonunun (1) farklı temel setlerle gaz ve su fazlarının bağ ve dihedral açıları hesaplanarak bulgular Çizelge 5.21 ve Çizelge 5.22'de verilmiştir. Schiff bazının C12–N30–C31 atomları arasındaki bağ açısı çalışılan tüm setlerde, gaz fazında 122°, su fazında ise yaklaşık 119° olarak saptanmıştır (C31 ve N30 atomları sp² hibritleşmiş). Hem gaz hem de su fazında aynı temel setlerle N30–C31–C33 atomları arasındaki bağ açısı ise 122° olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.21 ve Çizelge 5.22).

Çizelge 5.21 Schiff bazının en kararlı konformasyonunun (1) farklı temel setlerle gaz fazında hesaplanan bağ ve dihedral açıları

Schiff bazı	Bağ açıları (°)				
	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)	6-311+G (d,p)	6-311++G (d,p)	6-311++G (2d,2p)
C20-N19-C24	118	118	118	118	118
C20-N19-C6	121	121	121	121	121
N19-C6-C1	121	121	121	121	121
N19-C6-C5	121	121	121	121	121
C12-N30-C31	122	123	122	122	122
C13-C12-N30	117	118	118	118	118
C11-C12-N30	123	123	123	123	123
N30-C31-C33	122	122	122	122	122
C31-C33-C35	120	120	120	120	120
C33-C35-O42	117	117	117	117	118
C31-C33-C34	121	121	121	121	121
Schiff bazı	Dihedral açıları (°)				
	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)	6-311+G (d,p)	6-311++G (d,p)	6-311++G (2d,2p)
C24-N19-C6-C1	-180	-180	-180	-180	-180
C20-N19-C6-C1	0,22	0,25	0,20	0,21	0,25
C20-N19-C6-C5	-180	-180	-180	-180	-180
C24-N19-C6-C5	0,27	0,34	0,29	0,30	0,33
C12-N30-C31-C33	174	174	175	175	175
C11-C12-N30-C31	-40	-42	-42	-42	-42
N30-C31-C33-C34	-0,39	-0,27	-0,16	-0,14	0,01
N30-C31-C33-C35	180	180	-180	-180	-180
O42-C35-C33-C34	-180	-180	-180	-180	-180
O42-C35-C38-C39	180	180	180	180	180
C31-C33-C35-O42	-0,12	-0,11	-0,19	-0,16	-0,18

Sentezden önce $-NH_2$ grubunun (H-N-H) bağ açısı $\sim 107^\circ$ dir (azot atomu sp^3 hibritleşmiş). Beş temel setle bağ açısı 122° bulunmuştur. Bu programla gaz ve su fazında hesaplanan açılar birbirleriyle uyumlu ve ayrıca beklenen teorik açıya da yakındır. Bunun anlamı Schiff bazı sentezlenmiş ve $-C=N$ işlevsel grubu oluşmuştur.

Dihedral açı, ilk üç atom tarafından oluşturulan düzlemlerle, dördüncü, üçüncü ve ikinci atomun oluşturduğu düzlemlerin yaptığı açı olarak tanımlanmaktadır. Kısacası bir bileşiğin yapısının herhangi bir kısmının düzlemlerde olup olmadığını anlamamızı sağlar. Değeri 0° , 360° veya -180° , $+180^\circ$ arasında değişir. Dihedral açı, 0° ve 180° olduğunda belirtilen bağ ya da gruplar düzlemlerde, aksi durumda ise düzlemlerden sapmalar meydana gelecektir.

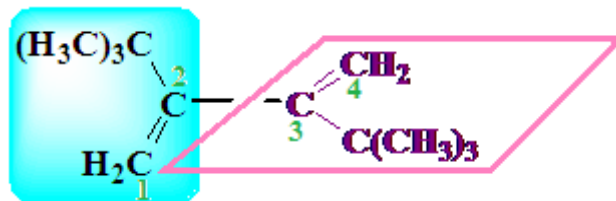
Schiff bazının C24-N19-C6-C1 atomları arasındaki dihedral açı, B3LYP/6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p), 6-311++G(d,p) ve 6-311G++(2d,2p) temel setleriyle gaz

fazında -180° ve su fazında 180° olarak saptanmıştır. Bu bulgu, söz konusu grubun düzlemde olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.22 Schiff bazının en kararlı konformasyonunun (1) farklı temel setlerle su fazında hesaplanan bağ ve dihedral açıları

Schiff bazı	Bağ açıları ($^\circ$)				
	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)	6-311+G (d,p)	6-311++G (d,p)	6-311++G (2d,2p)
C20-N19-C24	118	118	118	118	118
C20-N19-C6	121	121	121	121	121
N19-C6-C1	121	121	121	121	121
N19-C6-C5	121	121	121	121	121
C12-N30-C31	119	120	119	119	120
C13-C12-N30	118	118	118	118	118
C11-C12-N30	123	123	123	123	123
N30-C31-C33	122	122	122	122	122
C31-C33-C35	120	120	120	120	120
C33-C35-O42	118	118	118	118	118
C31-C33-C34	121	121	122	122	122
Schiff bazı	Dihedral açıları ($^\circ$)				
	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)	6-311+G (d,p)	6-311++G (d,p)	6-311++G (2d,2p)
C24-N19-C6-C1	180	180	180	180	180
C20-N19-C6-C1	1	1	1	1	1
C20-N19-C6-C5	-179	-179	-179	-179	-178
C24-N19-C6-C5	0,17	0,24	0,34	0,33	0,40
C12-N30-C31-C33	177	177	177	177	177
C11-C12-N30-C31	-40	-40	-41	-41	-41
N30-C31-C33-C34	-2	-2	-2	-2	-2
N30-C31-C33-C35	178	178	178	178	178
O42-C35-C33-C34	180	180	180	180	180
O42-C35-C38-C39	-180	-180	-180	-180	-180
C31-C33-C35-O42	0,08	-0,04	-0,14	-0,15	-0,07

Delokalize olan sistemin tüm atomları aynı düzlemde veya düzlem yapıya çok yakın bir durumda olmak zorundadır. Molekülde konjügasyonun tam olabilmesi için dihedral açıların 180° veya 180° 'ye çok yakın olması gerekmektedir.



Şekil 5.46 2,3-Di-ter-bütül-1,3-bütadienin yapısı

2,3-Di-ter-bütül-1,3-bütadien'de ter-bütül grupları çok hacimli gruplar olduğu için yapıyı döndürürler. İkili bağların aynı düzlemde bulunabilmesini engellerler. Bu yüzden bu bileşik Konjüge olmayan bir dien gibi davranır. C2 ve C3'teki p orbitalleri aynı

düzlemde bulunmadığı için iyi örtüşemezler ve delokalizasyon dolayısıyla rezonans önlenir (Şekil 5.46). En iyi (maksimum) örtüşme aynı büyüklükteki paralel orbitaller arasında gerçekleşir [152]. İmin grubunun bulunduğu bölgede C12–N30–C31–C33 atomları arasındaki dihedral açı gaz ve su fazlarında sırasıyla 175° ve 177°'dir. Bu değerler 180°'ye çok yakın oldukları için bu bölgede konjügasyon olduğu Şekil 5.41'de açıkça görülmektedir.

Çizelge 5.21 ve Çizelge 5.22'ye göre, C20–N19–C6–C5, N30–C31–C33–C35, O42–C35–C33–C34 ve O42–C35–C38–C39 atom gruplarının gaz fazındaki dihedral açıları sırasıyla –180°, 180°, –180° ve 180°'dir. Su fazında ise O42–C35–C33–C34 ve O42–C35–C38–C39 gruplarının 180° ve –180° olarak hesaplanmıştır. Bu bulguya göre, söz konusu atom gruplarının düzlemde olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı düzlemde oldukları için bu bölgede konjügasyon olmakta ve bu da Şekil 5.41'de açıkça görülmektedir.

BÖLÜM VI

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1 Sonuçlar

Bu çalışma; Azür A, Azür B, Azür C, yeni sentezlediğimiz Schiff bazının 1,0 M HCl ortamındaki yumuşak çeliğin korozyon davranışına, inhibitör etkilerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bunun için inhibitör içermeyen ve inhibitör olarak $1,0 \times 10^{-6}$ M– $1,0 \times 10^{-4}$ M Azür A, Schiff bazı; $1,0 \times 10^{-6}$ M– $5,0 \times 10^{-4}$ M Azür B, Azür C içeren 1,0 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltilerle 298 K’de EIS ve LPR, 298–328 K’de potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri yapılmış, elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.

1) Bir aromatik amin olan Azür A ile bir aromatik aldehit olan 2–hidroksi–5–nitro benzaldehitin kondensasyon tepkimesi ile literatüre göre [(Z)–3–(dimetilamino)–7–(2–hidroksi–5–nitrobenzilidenamino)fenotiyazin–5–iyum klorür] yeni bir Schiff bazı sentezlenmiş ve yapısı FTIR, UV-vis ve $^1\text{H-NMR}$ analizleriyle aydınlatılmıştır.

Schiff bazının erime noktası 192 °C (bozunma) olmuştur.

Schiff bazının sentezi sırasında oluşan C=N işlevsel grubunun karakteristik piki FTIR spektrumunda 1682 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Schiff bazının –NO₂ ve Ar–OH pikleri, 2–hidroksi–5–nitro benzaldehitin spektrumundaki piklere göre biraz kayarak sırasıyla; 1330 cm^{-1} ile 1526 cm^{-1} (–NO₂) ve 3327 cm^{-1} ’de (Ar–OH) gözlenmiştir. Azür A’nın FTIR spektrumunda görülen –NH gerilmesine ait pik, Schiff bazınında görülmemiştir. Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda saptanan önemli pikler: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, δ ppm): 2,12 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 7,01–9,12 (m, Ar-9H); 10,02 (s, 1H, H–C=N); 11,63 (s, 1 Ar-O-H) olmuştur. H–C=N– işlevsel grubunun protonunun kimyasal kayma değeri literatürde rapor edilen birçok araştırmayla uyumlu olmuştur. Schiff bazının UV–Vis spektrumunda 321 nm’de C=N bağının n– π^* geçişine ait bir pik görülmüştür.

2) Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışını belirlemek için; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü ortamlarda bir, dört, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda EIS ile ölçümler yapılmış ve değerlendirilmiştir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz yedi farklı bekleme süresinde elde edilen impedans diyagramları yarım elips şeklinde olmuştur. Ayrıca, bir saat bekleme süresi sonunda LPR ile de ölçümler

yapılmış, EIS ve LPR verilerinden R_p ve $*R_p$ değerlerinden hesaplanan inhibisyon etkinliği değerleri, ortama inhibitör eklendikçe artmıştır. Tüm inhibitörlü ortamlarda oluşan yarım dairelerin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça yarıçaplar da artmıştır. Tüm inhibitörlerde bekleme süresi arttıkça kapasitif lupun çapı azalmıştır. Hem inhibitörsüz hem de inhibitörlü ortamlarda CPE değerleri, bekleme süresi arttıkça artmış ve inhibitör derişiminin artmasıyla azalmıştır. İnhibitör derişiminin artmasına bağlı olarak, bekleme süresi arttıkça “sabit faz katsayısı: n ” değerleri azalmıştır, bu durum inhibitör moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun bir kanıtı olarak yorumlanmıştır.

Bir, dört, 24 saat bekleme süreleri sonunda Azür A ve Schiff bazı $1,0 \times 10^{-4}$ M iken % İE dağılımı sırasıyla % 88–97 ve % 89–98, Azür B ve Azür C $5,0 \times 10^{-4}$ M iken % İE dağılımı sırasıyla % 90–98 ve % 90–99 olmuştur. Kırk sekiz, 72, 96 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda Azür A ve Schiff bazı $1,0 \times 10^{-4}$ M iken % İE dağılımı sırasıyla % 96–87 ve % 99–96, Azür B ve Azür C $5,0 \times 10^{-4}$ M iken % İE dağılımı sırasıyla % 99–99 ve % 99–97 olarak saptanmıştır. Tüm derişimlerde % İE değerlerine göre zamana bağlı etkinlik sıralaması:

Kısa süreli beklemelemlerde (1, 4, 24 saat): Schiff bazı > Azür C > Azür B > Azür A,

Uzun süreli beklemelemlerde (48, 72, 96, 120 saat): Azür B \geq Azür C > Schiff bazı > Azür A olmuştur.

İmpedans bulgularının sonuçlarına göre; R_p değerlerindeki artış, CPE değerlerindeki azalma, dolayısıyla inhibisyon etkinliğindeki artış, inhibitör derişimi arttıkça yumuşak çelik yüzeyine tutunan organik molekül sayısının arttığıın bir kanıtı olarak ileri sürülmüştür.

3) Potansiyodinamik polarizasyon (Tafel ekstrapolasyon) yöntemiyle yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü ortamlarda 298, 308, 318 ve 328 K’de yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek incelenmiştir. Çalışılan dört sıcaklıkta tüm inhibitörler için elde edilen katodik Tafel eğrileri paralel olduğundan, hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığıyla etkilenmediği şeklinde yorumlanmıştır. İnhibitör içeren ve içermeyen tüm ortamlarda hesaplanan β_c değerlerinin, birkaç değer dışında çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının inhibitörlerden etkilenmediğini göstermiştir. İnhibitörlü ortamlarda hesaplanan i_{kor} değerleri

inhibitörsüz ortamlarda elde edilenlerinkinden daha küçük olmuştur. Tüm inhibitörlerde çalışılan tüm sıcaklıklarda; i_{kor} değerleri derişim arttıkça azalmış, sıcaklık arttıkça iyonik iletkenlik arttığından dolayı artmıştır.

Tüm çözeltilerde, her sıcaklıkta inhibitör derişimi arttıkça % İE değerleri de artmıştır. Asidik ortamda Azür A, Azür B ve Schiff bazı derişimlerinin artması hem anodik hem de katodik i_{kor} değerlerini azalttığı ve E_{kor} değerlerini fazla değiştirmediği için bu bileşiklerin *karma-tip inhibitör* ve Azür C derişimi arttıkça katodik i_{kor} değerlerinin azalması, E_{kor} değerlerinin inhibitörsüz ortama göre daha negatif potansiyellere kayması, Azür C'nin *katodik inhibitör* olarak davrandiğı sonucuna varılmıştır. Azür A ve Azür B çözeltilerinin inhibisyon etkinliği değerleri, sıcaklık artışından çok fazla etkilenmemiş yaklaşık aynı büyüklükte olmuştur. İnhibisyon etkinliği değerleri; hem sıcaklık hem de Azür C veya Schiff bazı derişimi, arttıkça artmıştır. Bu durum, inhibitör moleküllerinin, korozyon ürünleriyle birlikte metal yüzeyine *etkin* bir şekilde adsorplandıkları şeklinde yorumlanmıştır. Bu adsorpsiyon, *güçlü adsorpsiyondur*. Sıcaklık arttıkça inhibisyon etkinliğinin artması, yumuşak çeliğin yüzeyindeki su molekülleri ile sulu fazdaki organik moleküllerin yer değiştirmesiyle, inhibitörlerin metal yüzeyinde adsorplandıklarına karar verilmiştir.

Ortama Azür A, Azür B ve Schiff bazı eklenmesinin katodik bölgede akım değerlerini azalttığı, anodik bölgede ise Azür A ve Azür B için $-0,230$ V ve Schiff bazı için $-0,300$ V'a kadar azalttığı ve bu potansiyelden sonra Azür A, Azür B ve Schiff bazının tüm derişimlerinde potansiyel ne kadar arttırılırsa arttırılsın elde edilen eğrilerin akım değerlerinin değişmediği ve inhibitörsüz çözeltide elde edilen eğrinin akım değerine yaklaştığı görülmüştür. Bu durum, elektrot yüzeyine tutunmuş Azür A, Azür B ve Schiff bazı moleküllerinin elektrot yüzeyinden ayrılmasından (desorpsiyon) kaynaklanmaktadır. Bu potansiyeller, *desorpsiyon potansiyeli* olarak adlandırılmaktadır.

4) Metal/çözelti ara yüzeyindeki moleküler adsorpsiyonun, temel olarak korozyon inhibisyonu şeklindeki bir mekanizmaya dayandığı düşünülerek, metal yüzeyi ile inhibitör arasındaki ilişkiyi tanımlamak ve adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğunu belirlemek için beşer farklı (Langmuir, Flory-Huggins, Temkin, Frumkin ve Freundlich) adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinin çiziminde 298 K'de 1–120 saatlik bekleme süreleri sonunda EIS yönteminden saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılmıştır. Azür A, Azür B, Azür C ve Schiff bazı moleküllerinin yumuşak

çelik yüzeyine adsorpsiyonlarının, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu kabul edilmiştir. Langmuir adsorpsiyon izotermelerinden 298 K’de 1–120 saatlik bekleme süreleri sonunda EIS yönteminden saptanan; K_{ads} değerlerinin çok büyük olması (333333 – 16666667) ve ΔG°_{ads} değerlerinin büyük negatif değerler alması (-41,5 – -51,2 kJ/mol), dört inhibitör molekülünün de yumuşak çelik yüzeyine *kendiliğinden* etkin bir şekilde adsorplanarak inhibitör etkisi gösterdikleri ve adsorpsiyonlarının *güçlü* olduğu sonucuna varılmıştır.

5) Tüm inhibitörler için 298–328 K’de potansiyodinamik polarizasyon yönteminden saptanan K_{ads} değerlerinin tüm sıcaklıklarda çok büyük olması, ΔG°_{ads} değerlerinin –40 kJ/mol’den daha negatif değerler almasından dolayı, adsorpsiyonun *kendiliğinden* ve *güçlü* olduğuna ve çelik yüzeyine adsorplanmış tabakanın kararlı olduğuna karar verilmiştir. İnhibitör moleküllerinin, yapılarında bulunan azot atomlarının ortaklaşmamış elektron çiftleri ile demir atomlarının boş 3d-orbitallerinin etkileşimi sonucu koruyucu bir film tabakası (kimyasal olarak adsorplanmış bir film tabakası) oluşturarak yüzeyde tutunduğu düşünülmüştür.

6) İnhibitörsüz ortamda E_a^* 63,7 kJ/mol bulunmuştur. Azür A ve Azür B’nin derişimi E_a^* ’yı çok fazla etkilememiş inhibitörsüz ortama göre yaklaşık aynı büyüklükte olmuştur. Azür C ve Schiff bazı içeren ortamlarda E_a^* değerleri, inhibitörsüz ortama göre daha düşük değerler almıştır. E_a^* ’nın dağılım aralığı; Azür A ve Azür B içeren ortamlarda sırasıyla 61,0–64,8 kJ/mol ve 60,4–65,6 kJ/mol, Azür C ve Schiff bazı içeren ortamlarda sırasıyla 48,9–55,6 kJ/mol ve 32,1–49,2 kJ/mol olmuştur. Buna göre, inhibitör moleküllerinin artan sıcaklıkla metal yüzeyine kimyasal olarak adsorplandıkları, yumuşak çeliğin çözünmesi sonucu oluşan korozyon ürünleriyle birlikte yüzeyde tutundukları, dolayısıyla, metal yüzeyinde koruyucu bir film tabakası oluşturdukları, adsorpsiyonun güçlü adsorpsiyon olduğu sonucuna varılmıştır. Bu bulgu, literatürde, inhibitörlü çözeltilerdeki E_a^* değerinin inhibitörsüz çözeltiye göre daha küçük çıkması, metal yüzeyinde inhibitörün kimyasal olarak adsorplanması bulgusuyla uyumludur.

7) Entropi değerlerinde sıcaklık değişimiyle düzenli bir artış veya düzenli bir azalma görülmediğinden inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonuyla oluşan düzenin, sıcaklığın etkisiyle oluşan düzensizliği geçersiz kıldığı veya tam tersi olduğu düşünülmüştür.

8) Saptanan ΔH_{ads}° değerleri; Azür bileşikleri için 298 K ve 328 K'de, Schiff bazı için 308 K ve 318 K'de negatif olmuştur. ΔH_{ads}° 'nin, negatif değerlerinin inhibitör moleküllerinin adsorpsiyon süreçlerinin bahsedilen sıcaklıklarda ekzotermik, diğer sıcaklıklardaki pozitif değerlerinin ise endotermik olduğunu ortaya koymuştur. Burada da entalpi artış ve azalmalarında entropide olduğu gibi bir düzen saptanmamıştır. ΔS_{ads}° 'nin ΔH_{ads}° 'a göre değişimi çizilerek dört inhibitör için dört grafik elde edilmiştir. Grafikler lineer olduğu için iki değişken arasındaki ilişkinin izokinetik ilişki olduğu ortaya çıkmıştır.

9) Gazometri yöntemiyle 298 K'de elektrotların inhibitörsüz ve inhibitörlü ($1,0 \times 10^{-6}$ M– $1,0 \times 10^{-4}$ M Azür A ve Schiff bazı, $1,0 \times 10^{-6}$ M– $5,0 \times 10^{-4}$ M Azür B ve Azür C) 1,0 M HCl ortamlarında 1–120 saat bekletildikten sonra açığa çıkan hidrojen gazı miktarları belirlenmiştir. İnhibitörsüz ortamda 120. saatin sonunda açığa çıkan hidrojen gazının hacmi $18,01 \text{ mL/cm}^2$ olmuştur. Ortama inhibitör eklendikçe açığa çıkan hidrojen gazı miktarı azalmış ve inhibitörlerin etkinlik sıralaması, derişimden etkilenmiştir. Etkinlik sıralaması;

En az inhibitör ($1,0 \times 10^{-6}$ M) içeren çözeltilerde Azür A ($9,36 \text{ mL/cm}^2$) > Schiff bazı ($12,04 \text{ mL/cm}^2$) > Azür C ($12,74 \text{ mL/cm}^2$) > Azür B ($13,44 \text{ mL/cm}^2$) ve

En çok inhibitör ($1,0 \times 10^{-4}$ M) içeren çözeltilerde Azür B ($1,19 \text{ mL/cm}^2$) > Schiff bazı ($2,39 \text{ mL/cm}^2$) > Azür A ($2,69 \text{ mL/cm}^2$) > Azür C ($2,79 \text{ mL/cm}^2$) olmuştur.

Bu bulgulara göre inhibitör moleküllerinin, metal yüzeyinde tutunarak etkin yüzey alanını azalttıkları sonucuna varılmıştır.

10) İnhibitörlerin metal/çözelti ara yüzeyine etkilerini incelemek için SEM ve AFM teknikleri kullanılmıştır. İnhibitörsüz ve farklı derişimlerde inhibitör içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde, 298 K'de 120 saat süreyle bekletilmiş olan 23 yumuşak çelik elektrodun yüzey morfolojileri ayrıntılı bir şekilde SEM tekniği ile incelenmiştir. Asidik inhibitörsüz ortamda bekletilmiş elektrot yüzeylerinin SEM görüntülerinde girintili-çukurlu, çukurcuk görünümünde büyük kara lekeler gözlenmiştir. Asidik ortama eklenen inhibitör derişimi arttıkça yüzeylerin daha düz bir görünüm aldığı, kara lekelerin (çukurcuk) hem sayıca azaldığı hem de küçüldükleri izlenmiştir. Elektrot yüzeylerinin; en düşük derişimde inhibitör içeren ortamlarda en pürüzlü, kara lekelerin

oldukça büyük ve çok sayıda, en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamlarda ise en pürüzsüz yapıda olduğu tespit edilmiştir.

İnhibitörsüz ve $1,0 \times 10^{-4}$ M inhibitör içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde 120 saat bekletilen beş elektrodun iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri elde edilmiştir. İnhibitörsüz ortamda bekletilen yumuşak çelik elektrodun yüzeyi korozif çözeltiden oldukça etkilenecek büyük ve geniş boşluklara sahip pürüzlü bir yüzeye dönüşmüştür. İnhibitörlü çözeltilerde bekletilen elektrot yüzeylerinin daha düzgün bir yapıya sahip oldukları AFM tekniğiyle de belirlenmiştir. İnhibitörsüz ortamda yüzeyin ortalama pürüzlülüğü 349,14 nm olmuştur. İnhibitörlü ortamlarda ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri; Azür A, Azür B, Azür C ve Schiff bazı için sırasıyla 329,91 nm, 145,43 nm, 232,02 nm ve 281,65 nm olmuştur. Bu bulgular, inhibitör içeren çözeltilerin korozyona karşı yumuşak çelik yüzeyini koruduğunun bir başka kanıtı olarak öne sürülmüştür.

Bu yöntemle inhibitörlerin etkinlik sıralaması: Azür B (145,43 nm) > Azür C (232,02 nm) > Schiff bazı (281,65) > Azür A (329,91 nm) olmuştur.

Yüz yirmi saatin sonunda Azür B'nin en iyi inhibitör etki gösterdiği saptanmıştır. Azür B ile ilgili bu bulgu SEM ve EIS bulguları ile uyumlu olmuştur.

11) Yumuşak çelik elektrotların yüzey yükleri, E_{kor} ile sıfır yük potansiyellerinin (E_{syp}) karşılaştırılması sonucu belirlenmiştir. Dört inhibitör için $E_{kor}-E_{syp}$ farkları negatif ($-0,003$ V) bulunmuştur. Bu durumda çalışma elektrotlarının yüzeyleri negatif yüklü olduğundan, protonlanmış inhibitör moleküllerinin metal yüzeylerine doğrudan adsorplandıklarına karar verilmiştir.

12) Pt elektrotlar $1,0 \times 10^{-3}$ M Azür C + 0,1 M LiClO₄ içeren çözeltiye daldırılarak 1,2 V sabit potansiyelde 30 dakika süreyle elektrokimyasal polimerizasyon gerçekleştirilmiş ve anot üzerinde eflatun (açık mor) renkli polimer elde edilmiştir. Polimerleşmenin gerçekleştiği FTIR yöntemiyle kanıtlanmıştır.

13) Azür A'nın, B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile kuantum kimyasal hesaplamaları yapılmış, optimize yapısı ve HOMO-LUMO orbitalleri belirlenmiştir.

- Azür A molekülünün atomik orbitallerinin (AO'ların) B3LYP/6-31G(d,p) ile hesaplanması sonucunda; HOMO'ya en önemli katkıları sırasıyla % 13,5 (N19)_{2pz} - % 7,7 (C8)_{2pz} + % 7,2 (C3)_{2pz} - % 7,1 (N30)_{2pz} + % 6,5 (N19)_{3pz} - %

5,7 (C5)_{2pz} olmuştur. AO'ların LUMO'ya en önemli katkıları sırasıyla + % 14,4 (N29)_{2pz} + % 7,5 (N29)_{3pz} + % 6,3 (S28)_{3pz} -% 4,9 (C4)_{2pz} + % 4,9 (C12)_{2pz} - % 4,8 (C7)_{2pz} olarak saptanmıştır.

- Azür A molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanması sonucunda, AO'ların HOMO'ya en önemli katkıları sırasıyla +9,1% (N19)_{3pz} +5,8% (N19)_{4pz} -5,7% (C8)_{3pz} +5,3% (C3)_{3pz} +4,8% (N19)_{2pz} -4,7% (N30)_{3pz} olmuştur. AO'ların LUMO'ya en önemli katkıları sırasıyla +9,6% (N29)_{3pz} +6,7% (N29)_{4pz} +5,7% (S28)_{10pz} +5,1% (N29)_{2pz} +3,5% (C12)_{3pz} -3,4% (C4)_{3pz} olarak bulunmuştur.
- Moleküllerde HOMO'nun; çoğunlukla amino grubu, dimetil amino grubu ve temel olarak heterosiklik halkanın C3 ve C8 atomları (π -bağı) üzerinde dağıldığı saptanmıştır. Gaz fazında hesaplanan E_{HOMO} değerleri, su fazındakilerden daha düşük bulunmuştur.
- Fukui fonksiyonları ile elde edilen veriler değerlendirilerek HOMO'ya halkaların dışındaki azot atomlarının katkılarının yaklaşık % 11–20 olduğu belirlenmiştir. Azür A molekülünün, özellikle azot atomları (N19 ve N30) ve hetero-halkanın C3, C8 atomları üzerinde yerleşmiş birçok adsorpsiyon bölgesine sahip olduğu bulunmuştur.
- Azür A'nın atomlarının gaz ve sulu fazlardaki Mulliken yükleri belirlenmiştir. N atomlarının tümünün ve birçok C atomunun negatif yüke sahip olduğu görülmüştür. Negatif yüke sahip olan atomların, bağ oluşturmak üzere, yumuşak çelik yüzeyindeki Fe atomlarına elektron sağlayan negatif yük merkezleri olduklarına karar verilmiştir.
- Azür A molekülündeki etkin bölgeler ve yükleri, kuantum kimyasal hesaplamalarla açıkça ortaya çıkarılmış ve Fukui fonksiyonlarına göre elektrofilik saldırıda N19 ve nükleofilik saldırıda N29 atomlarının temel rol oynadıkları ortaya konulmuştur.

14) İnhibisyonun mekanizmasına açıklama getirmek ve metal yüzeyi ile koruyucu organik inhibitör arasındaki etkileşimi iyi anlamak için Azür A ile ilgili kuantum kimyasal hesaplamalar dikkate alınarak bir adsorpsiyon modeli önerilmiştir.

- 6-311G(d,p) setiyle yapılan hesaplamalarda N19 ve N30'un HOMO'ya katkıları sırasıyla % 19,70 ve % 11,20 ve N29'un LUMO'ya katkısı % 21,38 olmuştur. N19 ve N30 atomlarından demirin 3d orbitallerine elektron akışı, demirden de N29 atomuna elektron akışı olduğu düşünülmüştür.
- Bu veriler, ΔG° değerlerinin tüm sıcaklıklarda -40 kJ/mol'den daha negatif değerler alması ve E_a^* değerlerinin inhibitörlü ortamlarda inhibitörsüz ortama göre daha düşük olması, inhibitörlerin metal yüzeyine *kimyasal* olarak adsorplandıkları yorumunu desteklemiştir.

15) Azür B'nin B3LYP/6-31G(d,p) ve 6-311G(d,p) temel setleriyle kuantum kimyasal hesaplamaları yapılmış, optimize yapısı ve HOMO-LUMO orbitalleri belirlenmiştir.

a) Azür B molekülünün B3LYP/6-31G(d,p) ile hesaplanması sonucunda; AO'ların HOMO'ya en önemli katkıları gaz fazında sırasıyla +% 12,6 (N19)_{2pz} - % 8,7 (N30)_{2pz} - % 7,5 (C8)_{2pz} + % 7,3 (C3)_{2pz} - % 7,1 + % 6,1 (N19)_{3pz} - % 5,0 (C5)_{2pz} ve su fazında sırasıyla +% 12,4 (N19)_{2pz} - % 9,2 (N30)_{2pz} + % 7,4 (C3)_{2pz} - % 7,3 (C8)_{2pz} + % 6,0 (N19)_{3pz} - % 5,0 (N30)_{3pz}

AO'ların LUMO'ya en önemli katkıları gaz fazında sırasıyla + % 14,3 (N29)_{2pz} + % 7,4 (N29)_{3pz} + % 6,3 (S28)_{3pz} - % 5,1 (C7)_{2pz} - % 4,8 (C4)_{2pz} - % 4,6 (C12)_{2pz} ve su fazında sırasıyla + % 14,0 (N29)_{2pz} + % 7,3 (N29)_{3pz} + % 6,2 (S28)_{3pz} - % 5,1 (C7)_{2pz} - % 4,6 (N30)_{2pz} + % 4,5 (C12)_{2pz} olarak saptanmıştır.

b) Azür B molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanması sonucunda; AO'ların HOMO'ya en önemli katkıları gaz fazında sırasıyla + % 8,5 (N19)_{3pz} - % 5,8 (N30)_{3pz} - % 5,5 (C8)_{3pz} + % 5,4 (N19)_{4pz} + % 5,4 (C3)_{3pz} + % 4,4 (N19)_{2pz} ve su fazında sırasıyla + % 12,4 (N19)_{2pz} - % 9,2 (N30)_{2pz} + % 7,4 (C3)_{2pz} - % 7,3 (C8)_{2pz} + % 6,0 (N19)_{3pz} - % 5,0 (N30)_{3pz}

AO'ların LUMO'ya en önemli katkıları gaz fazında sırasıyla + % 9,5 (N19)_{3pz} + % 6,6 (N29)_{4pz} + % 5,7 (S28)_{10pz} + % 5,0 (N29)_{2pz} - % 3,6 (C7)_{3pz} - % 3,3 (C4)_{3pz} ve su fazında sırasıyla + % 14,0 (N29)_{2pz} + % 7,3 (N29)_{3pz} + % 6,2 (S28)_{3pz} - % 5,1 (C7)_{2pz} - % 4,6 (N30)_{2pz} + % 4,5 (C12)_{2pz} olarak bulunmuştur.

16) Azür C'nin B3LYP/6-31G(d,p) ve 6-311G(d,p) temel setleriyle kuantum kimyasal hesaplamaları yapılmış, optimize yapısı ve HOMO-LUMO orbitalleri belirlenmiştir.

a) Azür C molekülünün B3LYP/6-31G(d,p) ile hesaplanması sonucunda; AO'ların HOMO'ya en önemli katkıları gaz fazında sırasıyla +% 11,1 (N19)_{2pz} - % 8,5 (N22)_{2pz} - % 8,2 (C8)_{2pz} + % 7,9 (C3)_{2pz} + % 6,1 (N19)_{3pz} - % 5,3 (N22)_{3pz} ve su fazında sırasıyla +% 10,9 (N19)_{2pz} - % 9,2 (N22)_{2pz} - % 8,1 (C8)_{2pz} + % 8,0 (C3)_{2pz} + % 6,0 (N19)_{3pz} - % 5,8 (N22)_{3pz}

AO'ların LUMO'ya en önemli katkıları gaz fazında sırasıyla + % 14,5 (N21)_{2pz} + % 7,5 (N21)_{3pz} + % 6,6 (S20)_{3pz} - % 5,3 (C4)_{2pz} + % 4,9 (C12)_{2pz} - % 4,9 (C7)_{2pz} ve su fazında sırasıyla + % 14,2 (N21)_{2pz} + % 7,4 (N21)_{3pz} + % 6,1 (S20)_{3pz} - % 5,1 (C4)_{2pz} + % 4,7 (C12)_{2pz} - % 4,6 (C7)_{2pz} olarak saptanmıştır.

b) Azür C molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanması sonucunda; AO'ların HOMO'ya en önemli katkıları gaz fazında sırasıyla + % 7,4 (N19)_{3pz} - % 6,0 (C8)_{3pz} + % 5,8 (C3)_{3pz} - % 5,7 (N22)_{3pz} + % 5,5 (N19)_{4pz} - % 4,9 (N22)_{4pz} ve su fazında sırasıyla + % 10,8 (N19)_{2pz} - % 9,2 (N22)_{2pz} - % 8,1 (C8)_{2pz} + % 8,0 (C3)_{2pz} + % 6,0 (N19)_{3pz} - % 5,8 (N22)_{3pz}

AO'ların LUMO'ya en önemli katkıları gaz fazında sırasıyla + % 9,6 (N21)_{3pz} + % 6,8 (N21)_{4pz} + % 6,0 (S20)_{10pz} + % 5,1 (N21)_{2pz} - % 3,7 (C4)_{3pz} + % 3,5 (C12)_{3pz} ve su fazında sırasıyla + % 14,2 (N21)_{2pz} + % 7,4 (N21)_{3pz} + % 6,2 (S208)_{3pz} - % 5,1 (C4)_{2pz} + % 4,7 (C12)_{2pz} - % 4,6 (C7)_{2pz} olarak bulunmuştur.

17) Schiff bazının B3LYP/6-31G(d,p) ve 6-311G(d,p) temel setleriyle kuantum kimyasal hesaplamaları yapılmış, optimize yapısı ve HOMO-LUMO orbitalleri belirlenmiştir.

a) Schiff bazı molekülünün B3LYP/6-31G(d,p) ile hesaplanması sonucunda; AO'ların HOMO'ya en önemli katkıları gaz fazında sırasıyla +% 6,5 (N19)_{2pz} - % 5,6 (N30)_{2pz} - % 4,6 (C8)_{2pz} + % 4,4 (C33)_{2pz} + % 4,2 (C3)_{2pz} + % 3,1 (N19)_{3pz} ve su fazında sırasıyla +% 12,5 (N19)_{2pz} - % 7,4 (C5)_{2pz} + % 6,4 (N19)_{3pz} - % 5,4 (C5)_{3pz} - % 5,3 (C8)_{2pz} + % 4,4 (S28)_{3pz} bulunmuştur. AO'ların LUMO'ya en önemli katkıları gaz fazında sırasıyla +% 11,6 (N29)_{2pz} + % 6,1 (N29)_{3pz} + % 5,9 (S28)_{3pz} + % 4,4 (C12)_{2pz} - % 4,2 (N19)_{2pz} - % 4,1 (C4)_{2pz} ve su fazında sırasıyla + % 12,5 (N29)_{2pz} + % 6,8 (N29)_{3pz} + % 6,1 (S28)_{3pz} - % 4,9 (N19)_{2pz} - % 4,3 (C4)_{2pz} + % 4,1 (C6)_{2pz} olarak saptanmıştır.

b) Schiff bazı molekülünün B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanması sonucunda; AO'ların HOMO'ya en önemli katkıları gaz fazında sırasıyla + % 4,6 (N19)_{3pz} - % 3,7 (N30)_{3pz} -

% 3,58 (C8)_{3pz} + % 3,1 (C3)_{3pz} + % 2,9 (C33)_{3pz} + % 2,9 (N19)_{4pz} ve su fazında sırasıyla + % 7,9 (N19)_{3pz} - % 5,4 (C5)_{3pz} - % 5,1 (C5)_{4pz} + % 5,0 (N19)_{4pz} - % 4,1 (C8)_{3pz} + % 4,1 (N19)_{2pz} bulunmuştur. AO'ların LUMO'ya en önemli katkıları gaz fazında sırasıyla + % 7,7 (N29)_{3pz} + % 5,4 (N29)_{4pz} + % 5,3 (S28)_{10pz} + % 4,1 (N29)_{2pz} + % 3,1 (C12)_{3pz} - % 2,9 (C4)_{3pz} ve su fazında sırasıyla + % 7,5 (N29)_{3pz} + % 5,6 (S28)_{10pz} + % 5,4 (N29)_{4pz} + % 4,0 (N29)_{2pz} - % 3,1 (N19)_{3pz} - % 2,9 (C4)_{3pz} olarak bulunmuştur. İki temel setle saptanan değerler karşılaştırıldığında B3LYP/6-311G(d,p) ile saptanan değerlerin B3LYP/6-31G(d,p) ile saptanankilerden biraz düşük olduğu görülmüştür. Schiff bazının gaz fazında hesaplanan E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerleri, su fazındakilerden daha düşük olmuştur.

- Fukui fonksiyonlarına göre, korozyon sürecinde eğer bir elektrofilik saldırı olursa N19 ve N30 atomları, nükleofilik saldırı olursa N29 ve S28 atomlarının temel rol oynayacakları sonucuna varılmıştır.
- Mulliken yük değerlerine göre azot ve karbon atomlarının büyük çoğunluğunun ve oksijen atomlarının tümünün negatif yüke sahip olduğu görülmüştür. Negatif yüke sahip atomlar, bağ oluşturmak üzere, yumuşak çelik yüzeyindeki demir atomlarının 3d-orbitallerine elektron sağlayan negatif yük merkezleridir.
- Altı farklı konformasyonun B3LYP/6-31G(d,p) temel setiyle enerji düzeyleri belirlenmiş ve 1. konformasyonun enerji değeri en düşük bulunmuştur. Bu değer -1653,04504589 a.u.'dur.
- En kararlı yapının farklı temel setlerle gaz ve su fazlarında bağ ve dihedral açılar hesaplanmıştır. Schiff bazının C12-N30-C31 atomları arasındaki bağ açısı çalışılan tüm setlerde, gaz fazında 122°, su fazında ise yaklaşık 119° (C31 ve N30 atomları sp² hibritleşmiş), hem gaz hem de su fazında N30-C31-C33 atomları arasındaki bağ açısı ise 122° olarak hesaplanmıştır. Gaz ve su fazında hesaplanan açılar birbirleriyle uyumlu ve ayrıca beklenen teorik açığa da yakın olmuştur.
- Molekülde konjügasyonun tam olabilmesi için dihedral açılarının 180° veya 180°'ye çok yakın olması gerekmektedir. İmin grubunun bulunduğu bölgede C12-N30-C31-C33 atomları arasındaki dihedral açı gaz ve su fazlarında sırasıyla 175° ve 177°'dir. Bu değerler 180°'ye çok yakın oldukları için bu

bölgede etkiye yakın konjügasyon olduğu optimize yapıda net bir şekilde görölmüştür.

- C20–N19–C6–C5, N30–C31–C33–C35, O42–C35–C33–C34 ve O42–C35–C38–C39 atom gruplarının gaz fazındaki dihedral açıları sırasıyla -180° , 180° , -180° ve 180° , su fazında ise O42–C35–C33–C34 ve O42–C35–C38–C39 gruplarının 180° ve -180° olarak hesaplanmıştır. Bu bulguya göre, söz konusu atom gruplarının düzlemde olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı düzlemde oldukları için bu bölgede etkin konjügasyon olmakta ve bu da optimize yapıda açıkça görölmüştür.

6.2 Öneriler

- 1) Azür bileşikleri ve sentezlenen Schiff bazının farklı ortamlarda yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışına etkilerinin incelenmesini,
- 2) Azür bileşikleri ve sentezlenen Schiff bazının 1,0 M HCl ortamındaki farklı metallerin elektrokimyasal davranışına etkilerinin belirlenmesini,
- 3) Azür bileşikleriyle farklı aldehitler kullanarak yeni Schiff bazları sentezleyerek farklı metallerin farklı ortamlardaki elektrokimyasal davranışlarına etkilerinin incelenmesini,
- 4) En yüksek derişimdeki Azür A, Azür B, Azür C ve Schiff bazı moleküllerinin endüstride birer korozyon inhibitörü olarak kullanılmasını önermekteyiz.

KAYNAKLAR

- [1] Erbil, M., Korozyon İnhibitöleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması, Segem, Ankara, 3–146, 1984.
- [2] Üneri, S., Korozyon İnhibitörlerinin Prensipleri ve Pratiği, Segem, Ankara, 121, 1984.
- [3] Mernari, B., Attari, H.E., Traisnel M., Bentiss, F. and Lagrenee, M., Inhibiting Effects of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles on the Corrosion for Mild Steel in 1M HCl Medium, *Corrosion Science*, 40, 2/3, 391–399, 1998.
- [4] Bentiss, F., Traisnel, M., Chaibi, N., Mernari, B., Vezin, H. and Lagrenee, M., 2,5-bis(n-metoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazoles Used as Corrosion Inhibitors in Acidic Media: Correlation Between Inhibition Efficiency and Chemical Structure, *Corrosion Science*, 44, 2271–2289, 2002a.
- [5] Solmaz, R., Kardaş, G., Yazıcı, B. and Erbil, M., Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312, 7–17, 2008.
- [6] Sastri, V.S. and Perumaraddi J.R., Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion Inhibitors, *Corrosion*, 53, 617–622, 1997.
- [7] Stoyanova, A.E. and Peyerimhoff, S.D., On the Relationship between corrosion inhibiting effect and molecular structure, *Electrochimica Acta*, 47, 1365–1371, 2002.
- [8] Höltje, H.D., Sippl, W., Rognan, D. and Folkers, G., “Molecular Modelling”, 2nd ed., Willey, 18–78, 2003.
- [9] Üneri, S., Korozyon ve Önlenmesi, Korozyon Derneği, Ankara, 1998.
- [10] Erbil M., Korozyon–1: Segem, Ankara, 1985.
- [11] Fine, L.W. and Beall, H., *Chemistry for Engineers and Scientists*. Saunders College Publishing, International Ed., Philadelphia, USA, 707–755, 1990.
- [12] Chang, R., *Chemistry*, International Ed., Fifth Edition, McGRAW-HILL, Inc., USA, 790, 1994.
- [13] Sato, N., Toward a More Fundamental Understanding of Corrosion Processes, *Corrosion*, 45, 354–368, 1989.
- [14] Pourbaix M., Thermodynamics and Corrosion, *Corrosion Science*, 30, 963–988,

-
- 1990.
- [15] Bayol, E., Hekzametilentetramin'in klorürlü ve sülfatlı ortamlarda çeliğin korozyon davranışına etkilerinin incelenmesi, Doktora Tezi, N.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, 2005.
- [16] Jayalakshmi, M. and Muralidharan, V.S., Empirical and Deterministic Models of Pitting Corrosion-An Overview, *Corrosion Reviews*, 14, 375–402, 1996.
- [17] Routoulas, A.T. and Batis, G., Performance Evaluation of Steel Rebars Corrosion Inhibitors with Strain Gouges, *Anti-corrosion Methods and Materials*, 46/4, 276–283, 1999.
- [18] Wheat, H.G., Using Polymers to Minimize Corrosion of Steel in Concrete, Cement and Concrete Composites, 24, 119–126, 2002.
- [19] Elleithy, W.M., Sharif, A.M., Maslehuddin, M. and Azad, A.K., Effects of Holidays and Surface Damage to FBEC on Reinforcement Corrosion, *Construction and Buildings Materials*, 12, 185–193, 1998.
- [20] Erbil, M., Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi, *Doğa, TU Kim. D.C.*, 11/3, 100–111, 1987.
- [21] Erbil, M., Korozyon Hızının AC İmpedans Tekniği ile Ölçümü ve Uygulamaları. VIII. Uluslararası Korozyon Sempozyumu, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 29–40, 2002.
- [22] Özcan, M., Dehri, İ. and Erbil, M., Organic Sulphur-containing Compounds as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Media: Correlation Between Inhibition Efficiency and Chemical Structure, *Applied Surface Science*, 236, 155–164, 2004.
- [23] Gabrielli, G. and Keddan, M., Review of Application of Impedance and Noise Analysis to Uniform and Localized Corrosion, *Corrosion*, 48, 794–810, 1992.
- [24] Tüken, T., Yazıcı, B. and Erbil, M., An Investigation on Natural Occuring Corrosion Inhibitors, in *Proceeding of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors (9 SEIC)* Ann. Univ. Ferrara N.S., Sez. V, Suppl., 11, 115–126, 2000.
- [25] Gürten, A.A., Polivinilprolidon (PVP) ve tiyosemikarbazitin (TSC) betonarme demirinin korozyon davranışına ve beton dayanımı üzerine etkilerinin araştırılması, Doktora Tezi, N.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, 2002.
- [26] Hosseini, M., Mertens, F.L.S. and Arshadi, R.M., Synergism and Antagonism in

-
- Mild Steel Corrosion Inhibition by Sodium Dodecylbenzenesulphonate and Hexamethylenetetramine, *Corrosion Science*, 45, 1473–1489, 2003.
- [27] Luo, H., Guan, Y.C. and Han, K.N., Inhibition of Mild Steel Corrosion by Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate and Sodium Oleate in Acidic Solution, *Corrosion* 54/8, 619–627, 1998.
- [28] Luo, H., Guan, Y.C. and Han, K.N., Corrosion Inhibition of Mild Steel by Aniline and Alkyl Amine in Acidic Solution, *Corrosion*, 54/9, 721–731, 1998.
- [29] Sarıkaya Y., *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 2000.
- [30] Martinez, S. and Stern, I., Thermodynamic Characterization of Metal Dissolution and Inhibitor Adsorption Processes in the Low Carbon Steel/Mimosa tannin/Sulphuric Acid System, *Applied Surface Science*, 199, 83–89, 2002.
- [31] Emregül, K.C. and Hayvalı, M., Studies on the Effect of Vanillin and Protocatechualdehyde on the Corrosion of Steel in Hydrochloric Acid, *Material Chemistry and Physics*, 83, 209–216, 2003.
- [32] Bouklah, M., Attayibat, A., Kertit, S., Ramdani, A. and Hammouti, B., A Pyrazine Derivative as Corrosion Inhibitor for Steel in Sulphuric Acid Solution, *Applied Surface Science*, 242, 399–406, 2005.
- [33] Schiff, H., *Annalen der Chemie*, 150, 193–200, 1869.
- [34] Pfeiffer, P., Buchholz, E. and Bauer, O., *J. Prakt. Chem.*, 129, 163, 1931.
- [35] Erdemir S., Schiff bazı ve polimerlerinin geçiş metal komplekslerinin sentezi karakterizasyonu ve oksidasyon katalizörü olarak etkilerini İncelenmesi, Doktora Tezi, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2007.
- [36] Emregül K.C. and Atakol O., Corrosion inhibition of mild steel with Schiff base compounds in 1M HCl, *Mater. Chem. Phys.*, 82, 188–193, 2003.
- [37] Emregül K.C., Akay A.A. and Atakol O., The corrosion inhibition of steel with Schiff base compounds in 2 M HCl, *Materials Chemistry and Physics*, 93, 325–329, 2005.
- [38] Behpour M., Ghoreishi S.M., Salavati-Niasari M. and Ebrahimi B., Evaluating two new synthesized S–N Schiff bases on the corrosion of copper in 15% hydrochloric acid, *Mater. Chem. Phys.*, 107, 153–157, 2008.
- [39] Yurt A., Duran B. and Dal H., An experimental and theoretical investigation on adsorption properties of some diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors at

-
- acidic solution/mild steel interface, *Arabian Journal of Chemistry*, doi:10.1016/j.arabjc.2010.12.010 (Article in press).
- [40] Ahamad I., Prasad R. and Quraishi M.A., Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media, *Corrosion Science*, 52, 1472–1481, 2010.
- [41] Solomons, G.T.W. and Fryhle, C.B., *Organik kimya 7. basımdan çeviri*, Ed. Okay, G., Yıldırım, Y., Literatür yayıncılık, 661–692, 2002.
- [42] Solomons, G.T.W. and Fryhle, C.B., *Organik kimya 7. basımdan çeviri*, Ed. Okay G., Yıldırım, Y., Literatür yayıncılık, 366 – 370, 591-595, 599, 2002.
- [43] Erdik, E., *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 10–28, 1993.
- [44] Özcan, M., *Tiyöüre ve Türevlerinin Yumuşak Çeliğin Asidik Ortamda Korozyonuna Sistematik Etkilerinin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi*, Çukurova Üniversitesi, Doktora Tezi, s: 25–28, 2005.
- [45] Hohenberg P. and Kohn W., Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, 136, 3B, B864–B871, 1964.
- [46] *Gaussian 98*, Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Zakrzewski, V.G., Montgomery, Jr. J.A., Stratmann, R.E., Burant, J.C., Dapprich, S., Millam, J.M., Daniels, A.D., Kudin, K.N., Strain, M.C., Farkas, Ö., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G.A., Ayala, P.Y., Cui, Q., Morokuma, K., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Cioslowski, J., Ortiz, J.V., Baboul, A.G., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komáromi, I., Gomperts, R., 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., Andres, J.L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E.S. and Pople, J.A. *Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.*
- [47] Foresman, J.B. and Frisch, Æ., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed., Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1996.
- [48] Montgomery, J.A., Frisch, M.J., Ochterski, J.W. and Petersson, G.A., *A Complete Basis Set Model Chemistry V. Use of Density Functional Geometries and*

-
- Frequencies, *J. Chem. Phys.*, 110, 2822-2827, DOI: 10.1063/1.477924, 1999.
- [49] Montgomery, J.A., Frisch, M.J., Ochterski, J.W. and Petersson, G.A., A Complete Basis Set Model Chemistry. VII. Use of the Minimum Population Localization Method, *J. Chem. Phys.*, 112, 6532-6542, DOI: 10.1063/1.481224, 2000.
- [50] Hinchliffe, S.J., Crang, M.A., Reimer, S.M. and Hudson, A.C., Software for qualitative research: 2. Some thoughts on 'aiding' analysis, *Environment and Planning A*, 29, 6, 1109 – 1124, 1997.
- [51] Atkins, P.W. and Friedman, R.S., Solutions manual for Molecular quantum mechanics, Oxford University Press , 3rd ed., ISBN 0198559682, 258, 1997.
- [52] Jensen, F., Introduction to Computational Chemistry, Chichester, England, John Wiley and Sons, 150–176, ISBN 0471984156, 1999.
- [53] Skoog, D.A., West, D.M. and Holler, F.J., Analitik Kimya Temelleri 2, 7. baskıdan tercüme Ed: E. Kılıç, F. Köseoğlu, 592–593, 1999.
- [54] Erdik, E., Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, ISBN 975-7313-04-1, 82, 87, 97, 129–132, 1998.
- [55] Kumalar, M., 7-Asetoksi-6-(2,3-dibromopropil)-4,8-dimetilkumarin ve Kumarin 481 Moleküllerinin İnfrared Titreşim Spektroskopisi ve NMR Çalışmaları, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [56] Solomons, T.W.G. and Fryhle, C.B., Organic chemistry seventh edition, John Wiley & Sons, 366–401, 2000.
- [57] Balcı M., Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş., 2. basım, Ankara, 25–60, 2004.
- [58] Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, A., Principles of instrumental analysis fifth edition, Harcourt Brace & Company, USA, 445, 1998.
- [59] Erdik, E., Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, ISBN 975-7313-04-1, 183–213, 1998.
- [60] Ahamad, I., Prasad, R. and Quraishi, M.A., Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Corrosion Science*, 52, 933–942, 2010.
- [61] Negm, N.A., Ghuiba, F.M. and Tawfik, S.M., Novel isoxazolium cationic Schiff base compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid, *Corrosion Science*, 53, 3566–3575, 2011.

-
- [62] Mallaiya, K., Subramaniam, R., Srikandan, S.S., Gowri, S., Rajasekaran, N. and Selvaraj, A., Electrochemical characterization of the protective film formed by the unsymmetrical Schiff's base on the mild steel surface in acid media, *Electrochimica Acta* 56, 3857–3863, 2011.
- [63] Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Mohammadi, N., Soltani, N. and Salavati-Niasari, M., Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel, *Corrosion Science*, 52, 4046–4057, 2010.
- [64] Jacob, K.S. and Parameswaran, G., Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by Schiff base furoin thiosemicarbazone, *Corrosion Science*, 52, 224–228, 2010.
- [65] Solmaz, R., Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid, *Corrosion Science*, 52, 3321–3330, 2010.
- [66] Patel, A.S., Panchal, V.A., Mudaliar, G.V. and Shah, N.K., Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of Al-Pure by organic Schiff base in hydrochloric acid. *Journal of Saudi Chemical Society*, doi:10.1016/j.jscs.2011.06.003, 2011, (Article in press)
- [67] Soltani, N., Behpour, M., Ghoreishi, S.M. and Naeimi, H., Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by some double Schiff bases, *Corrosion Science*, 52 1351–1361, 2010.
- [68] Silva, A.B., D'Elia, E. and Gomes, J.A.C.P., Carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid solution using a reduced Schiff base of ethylenediamine, *Corrosion Science*, 52, 788–793, 2010.
- [69] Ahamad, I., Prasad, R. and Quraishi, M.A., Experimental and quantum chemical characterization of the adsorption of some Schiff base compounds of phthaloyl thiocarbohydrazide on the mild steel in acid solutions, *Materials Chemistry and Physics*, 124, 1155–1165, 2010.,
- [70] Döner, A., Solmaz, R., Özcan, M. and Kardaş, G., Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, *Corrosion Science*, 53, 2902–2913, 2011.

-
- [71] Mert, B.D., Mert, M.E., Kardaş, G. and Yazıcı, B., Experimental and theoretical investigation of 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium, *Corrosion Science*, 53, 4265–4272, 2011.
- [72] Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Mohammadi, N. and Salavati-Niasari M., Investigation of the inhibiting effect of N-[(Z)-1-phenylemethyleidene]-N-{2-[(2-[(Z)-1phenylmethyldene]amino}phenyl)disulfanyl]phenyl} amine and its derivatives on the corrosion of stainless steel 304 in acid media, *Corrosion Science*, 53, 3380–3387, 2011.
- [73] Hegazy, M.A., Ahmed, H.M. and El-Tabei, A.S., Investigation of the inhibitive effect of p-substituted 4-(N,N,N-dimethyldodecylammonium bromide)benzylidene-benzene-2-yl-amine on corrosion of carbon steel pipelines in acidic medium, *Corrosion Science*, 53, 671–678, 2011.
- [74] Herrag, L., Hammouti, B., Elkadiri, S., Aouniti, A., Jama, C., Vezin, H. and Bentiss F., Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: Experimental and theoretical investigations, *Corrosion Science*, 52, 3042–3051, 2010.
- [75] Arslan, T., Kandemirli, F., Ebenso, E.E., Love, I. and Alemu, H., Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium, *Corrosion Science*, 51, 35–47, 2009.
- [76] Kumar, A.S. and Quraishi, M.A., Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution, *Corrosion Science*, 52, 152–160, 2010.
- [77] Kumar, Y.D., Maiti, B. and Quraishi, M.A., Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 52, 3586–3598, 2010.
- [78] Li, S.L., Wang, Y.G., Chen, S.H., Yu, R., Lei, S.B., Ma, H.Y. and Liu, D., Some aspects of quantum chemical calculations for the study of Schiff base corrosion inhibitors on copper in NaCl solutions, *Corrosion Science*, 41, 1769-1782, 1999.
- [79] Obot, I.B. and Obi-Egbedi, N.O. Anti-corrosive properties of xanthone on mild steel corrosion in sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations *Current Applied Physics*, 11,382-392, 2011.

-
- [80] Abiola, O.K. and Otaigbe J.O.E., Adsorption Behaviour of 1-phenyl-3-methylpyrazol-5-one on Mild Steel from HCl Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3, 191–198, 2008.
- [81] Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Soltani, N., Salavati-Niasari, M., Hamadani, M. and Gandomi, A., Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 50, 2172–2181, 2008.
- [82] Hasanov, R., Bilge, S., Bilgiç, S., Gece, G. and Kılıç, Z., Experimental and theoretical calculations on corrosion inhibition of steel in 1 M H₂SO₄ by crown type polyethers, *Corrosion Science*, 52, 984–990, 2010.
- [83] Kosari, A., Momeni, M., Parvizi, R., Zakeri, M., Moayed, M.H., Davoodi, A. and Eshghi, H., Theoretical and electrochemical assessment of inhibitive behavior of some thiophenol derivatives on mild steel in HCl, *Corrosion Science*, 53, 3058–3067, 2011.
- [84] John, S., Joseph, B., Balakrishnan, K.V., Aravindakshan, K.K. and Joseph, A., Electrochemical and quantum chemical study of 4-[(E)-[(2,4-dihydroxy phenyl) methylidene] amino]-6-methyl-3-sulphonylidine-2,3,4,5-tetra hydro-1,2,4-triazin-5-one [DMSTT], *Materials Chemistry and Physics*, 123, 218–224, 2010.
- [85] Bayol, E., Gürten, T., Gürten, A.A. and Erbil, M., Interactions of some Schiff base compounds with mild steel surface in hydrochloric acid solution, *Materials Chemistry and Physics*, 112, 624–630, 2008.
- [86] Oguzie, E.E., Onuoha, G.N. and Onuchukwu, A.I., Inhibitory mechanism of mild steel corrosion in 2 M sulphuric acid solution by methylene blue dye, *Materials Chemistry and Physics*, 89, 305–311, 2005.
- [87] Oguzie, E.E., Okolue, B.N., Ebenso, E.E., Onuoha, G.N. and Onuchukwu, A.I., Evaluation of the inhibitory effect of methylene blue dye on the corrosion of aluminium in hydrochloric acid, *Materials Chemistry and Physics*, 87, 394–401, 2004.
- [88] Ashassi-Sorkhabi, H., Seifzadeh, D. and Hosseini, M.G., EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1 M HCl solution, *Corrosion Science*, 50, 3363–3370, 2008.

-
- [89] Özcan, M., Solmaz, R., Kardeş, G. and Dehri, İ., Adsorption properties of barbiturates as green corrosion inhibitors on mild steel in phosphoric acid, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 325, 57–63, 2008.
- [90] Zhang, S., Tao, Z., Li, W. and Hou, B., The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid, *Applied Surface Science*, 255, 6757–6763, 2009.
- [91] Ju, H., Kai, Z-P. and Li, Y., Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: A quantum chemical calculation, *Corrosion Science*, 50, 865–871, 2008.
- [92] Roque, J.M., Pandiyan, T., Cruz, J. and García-Ochoa, E., DFT and electrochemical studies of tris(benzimidazole-2-ylmethyl)amine as an efficient corrosion inhibitor for carbon steel surface, *Corrosion Science*, 50, 614–624, 2008.
- [93] Khaled, K.F., Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles, *Electrochimica Acta*, 53, 3484–3492, 2008.
- [94] Özcan, M., Karadağ, F. and Dehri, İ., Interfacial behavior of cysteine between mild steel and sulfuric acid as corrosion inhibitor, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 24, 1387–1392, 2008.
- [95] Yan, Y., Li, W., Cai, L. and Hou, B., Electrochemical and quantum chemical study of purines as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution, *Electrochimica Acta*, 53, 5953–5960, 2008.
- [96] Bayol, E., Kayakırılmaz, K. and Erbil, M., The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel, *Materials Chemistry and Physics*, 104, 74–82, 2007.
- [97] Özkır, D. and Bayol E., Inhibition efficiency of Benzidine for mild steel in acidic media, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 47, 4, 517–527, 2011.
- [98] Chen, C. and Gao, Y., Electrochemical polymerization of azure B in H₂SO₄ solution and properties of poly(azure B), *Materials Letters*, 58, 3385–3387, 2004.
- [99] Keleş, H., Electrochemical and thermodynamic studies to evaluate inhibition effect of 2-[(4-phenoxy-phenylimino)methyl]-phenol in 1 M HCl on mild steel, *Materials Chemistry and Physics*, 130, 1317–1324, 2011.

-
- [100] Gorelsky, S.I., AOMix Program, <<http://www.sg-chem.net/>>.
- [101] Gorelsky, S.I. and Lever, A.B.P., Electronic structure and spectra of ruthenium diimine complexes by density functional theory and INDO/S. Comparison of the two methods, *J. Organomet. Chem.*, 635, 187–196, 2001.
- [102] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., *Analitik Kimya 7. baskıdan tercüme Ed: Kılıç, E., Köseoğlu, F.*, 248–250, 1996.
- [103] Emregül, K.C. and Atakol, O., Corrosion inhibition of mild steel with Schiff base compounds in 1M HCl, *Mater. Chem. Phys.*, 82, 188–193, 2003.
- [104] Emregül, K.C., Akay, A.A. and Atakol, O., The corrosion inhibition of steel with Schiff base compounds in 2 M HCl, *Materials Chemistry and Physics*, 93, 325–329, 2005.
- [105] Solomons, G.T.W. and Fryhle, C.B., *Organik kimya 7. basımdan çeviri*, Ed. Okay. G., Yıldırım, Y., Literatür yayıncılık, 738–742, 2002.
- [106] Saheb, V. and Sheikhshoaie, I., A new Schiff base compound N,N'-(2,2-dimethylpropane)-bis(dihydroxyacetophenone): Synthesis, experimental and theoretical studies on its crystal structure, FTIR, UV–visible, ¹H NMR and ¹³C NMR spectra, *Spectrochimica Acta Part A*, 81, 144–150, 2011.
- [107] Hranjec, M., Starčević, K., Pavelić, S.K., Lućin, P., Pavelić, K. and Zamola, G.K., Synthesis, spectroscopic characterization and antiproliferative evaluation in vitro of novel Schiff bases related to benzimidazoles, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46, 2274–2279, 2011.
- [108] İspir, E., The synthesis, characterization, electrochemical character, catalytic and antimicrobial activity of novel, azo-containing Schiff bases and their metal complexes, *Dyes and Pigments*, 82, 13–19, 2009.
- [109] Taha, Z.A., Ajlouni, A.M., Al-Hassan, K.A., Hijazi, A.K. and Faiq, A.B., Syntheses, characterization, biological activity and fluorescence properties of bis-(salicylaldehyde)-1,3-propylenediimine Schiff base ligand and its lanthanide complexes, *Spectrochimica Acta Part A*, 81, 317–323, 2011.
- [110] Obot, I.B. and Obi-Egbedi, N.O., Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors, *Corrosion Science*, 52, 657–660, 2010.
- [111] Ma, H., Chen, S., Liu, Z. and Sun, Y., Theoretical study of benzimidazole and its

-
- derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors, *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 774, 19–22, 2006.
- [112] Bahrami, M.J., Hosseini, S.M.A. and Pilvar, P., Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium, *Corrosion Science*, 52, 2793–2803, 2010.
- [113] Kandemirli, F. and Sagdinc, S., Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones, *Corrosion Science*, 49, 2118–2130, 2007.
- [114] Amin, M.A., Ahmed, M.A., Arida, H.A., Kandemirli, F., Saracoglu, M., Arslan, T. and Basaran, M.A., Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic surfactants of the TRITON-X series – Part III. Immersion time effects and theoretical studies, *Corrosion Science*, 53, 1895–1909, 2011.
- [115] Asadi, M., Sepehrpour, H. and Mohammad, K., Tetradentate Schiff base ligands of 3,4-diaminobenzophenone: Synthesis, characterization and thermodynamics of complex formation with Ni(II), Cu(II) and Zn(II) metal ions, *J. Serb. Chem. Soc.*, 76, 1, 63–74, 2011.
- [116] Rana, A., Dinda, R., Sengupta, P., Ghosh, S. and Falvello, L.R., Synthesis, characterisation and crystal structure of cis-dioxomolybdenum(VI) complexes of some potentially pentadentate but functionally tridentate (ONS) donor ligands, *Polyhedron*, 21, 1023–1030, 2002.
- [117] Santos, J.E., Dockal, E.R. and Cavaleiro, E.T.G., Synthesis and characterization of Schiff bases from chitosan and salicylaldehyde derivatives, *Carbohydrate Polymers*, 60, 277–282, 2005.
- [118] Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Mohammadi, N. and Salavati-Niasari, M., Investigation of the inhibiting effect of N-[(Z)-1-phenylethylidene]-N-{2-[(2-[(Z)-1-phenylethylidene]amino)phenyl]disulfanyl}phenyl} amine and its derivatives on the corrosion of stainless steel 304 in acid media, *Corrosion Science*, 53, 3380–3387, 2011.
- [119] Erbil, M., The determination of corrosion rates by analysis of AC impedance diagrams, *Chim. Acta Turc.*, 1, 59–70, 1988.
- [120] Kardaş, G., Solmaz, R., Yazıcı, B. ve Erbil, M., Aluminyumun Klorürlü Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarına Tiyoüenin Etkisi, IV. Elektrokimya Günleri, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye, 185-188, 2003.

-
- [121] Solmaz, R., Kardeş, G., Yazıcı, B. and Erbil, M., Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 312, 7–17, 2008.
- [122] Amin, M.A. and Khaled, K.F., Copper corrosion inhibition in O₂-saturated H₂SO₄ solutions, *Corrosion Science*, 52, 1194–1204, 2010.
- [123] Sürme, Y., Gürten, A.A. and Bayol, E., Corrosion behavior of mild steel in the presence of scale inhibitor in sulfuric acid solution, *Prot. Met. Phys. Chem.*, 47, 1, 117–120, 2011.
- [124] Solmaz, R., Altunbas, E. and Kardas, G., Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl)phenol Schiff base on mild steel, *Materials Chemistry and Physics*, 125, 796–801, 2011.
- [125] Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Soltani, N. and Salavati-Niasari, M., The inhibitive effect of some bis-N,S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.*, 51, 1073–1082, 2009.
- [126] Bentiss, F., Traisnel, M., Gengembre, L. and Lagrenée, M., Inhibition of Acidic Corrosion of Mild Steel by 3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole, *Applied Surface Science*, 161, 194–202, 2000.
- [127] Fuchs-Godec, R., Inhibitory effect of non-ionic surfactants of the TRITON-X series on the corrosion of carbon steel in sulphuric acid, *Electrochimica Acta*, 52, 4974–4981, 2007.
- [128] Elayyachy, M., Elkodadi, M., Aouniti, A., Ramdani, A., Hammouti, B., Malek, F. and Elidrissi, A., New bipyrazole derivatives as corrosion inhibitors for steel in hydrochloric acid solutions, *Materials Chemistry and Physics*, 93, 281–285, 2005.
- [129] Osman, M.M., El-Ghazawy, R.A. and Al-Sabagh, A.M., Corrosion inhibitor of some surfactants derived from maleic-oleic acid adduct on mild steel in 1 M H₂SO₄, *Materials Chemistry and Physics*, 80, 55–62, 2003.
- [130] Bentiss, F., Traisnel, M., Vezin, H., Hildebrand, H.F. and Lagrenée, M., 2,5-Bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole and 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media, *Corrosion Science*, 46, 2781–2792, 2004.
- [131] Keleş, H., Electrochemical and thermodynamic studies to evaluate inhibition

-
- effect of 2-[(4-phenoxy-phenylimino)methyl]-phenol in 1 M HCl on mild steel, *Materials Chemistry and Physics*, 130,1317–1324, 2011.
- [132] Singh, A.K. and Quraishi, M.A. Investigation of adsorption of isoniazid derivatives at mild steel/hydrochloric acid interface: Electrochemical and weight loss methods, *Mater. Chem. Phys.*, 123, 666–677, 2010.
- [133] Lagrenée, M., Mernari, B., Bouanis, M., Traisnel, M. and Bentiss, F., Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media, *Corrosion Science*, 44, 573–588, 2002.
- [134] Touhami, F., Aouniti, A., Abed, Y., Hammouti, B., Kertit, S., Ramdani, A. and Elkacemi, K., Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives, *Corrosion Science*, 42, 929–940, 2000.
- [135] Benali, O., Larabi, L., Mekelleche, S.M. and Harek, Y., Influence of substitution of phenyl group by naphthyl in a diphenylthiourea molecule on corrosion inhibition of cold-rolled steel in 0.5M H₂SO₄, *J. Mater. Sci.*, 41, 7064–7073, 2006.
- [136] Sankarapavinasam, S., Pushpanaden, F. and Ahamed, M., Piperidine, piperidones and tetrahydrothiopyrones as inhibitors for the corrosion of copper in H₂SO₄, *Corros. Sci.*, 32, 193–203, 1991.
- [137] Szauer, T. and Brandt, A., Adsorption of oleates of various amines on iron in acidic solution, *Electrochimica Acta*, 26, 1253–1256, 1981.
- [138] Foroulis, Z.A., in *Proceedings of the 7th European corrosion inhibitors*. Ferrara, 149, 1990.
- [139] Morad, M.S., Inhibition of iron corrosion in acid solutions by Cefatrexyl: Behaviour near and at the corrosion potential, *Corrosion Science*, 50, 436–448, 2008.
- [140] Sümbüloğlu, K., Sümbüloğlu, V., *Biyoistatistik*, 7. Baskı, Hatiboğlu Yayınevi, 1997.
- [141] Cheng, S., Chen, S., Liu, T., Chang, X. and Yin, Y., Carboxymethylchitosan as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl, *Materials Letters*, 61, 3276–3280, 2007.
- [142] Noor, E.A. and Al-Moubaraki, A.H., Thermodynamic study of metal corrosion

-
- and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4'(-X)-styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems, *Materials Chemistry and Physics*, 110, 145–154, 2008.
- [143] Li, W-H., He, Q., Zhang, S-T., Pei, C-L. and Hou, B-R., Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium, *J. Appl. Electrochem.*, 38, 289–295, 2008.
- [144] Tebbji, K., Faska, N., Tounsi, A., Oudda, H., Benkaddour, M. and Hammouti, B., The effect of some lactones as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid, *Mater. Chem. Phys.*, 106, 260–267, 2007.
- [145] El-Batouti, M., Sadek, O.M. and Assaad, F., Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na–montmorillonite clay mineral, *J. Colloid Interf. Sci.*, 259, 223–227, 2003.
- [146] Hilal, N., Bowen, W.R., Alkhatib L. and Ogunbiyi, O., A Review of atomic force microscopy applied to cell interactions with membranes, *Chem. Eng. Research Design.*, 84, A4, 282–292, 2006.
- [147] Chen, C. and Mu, S., Electrochemical polymerization of Azure A and properties of poly(Azure A), *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 1218–1224, 2003.
- [148] Shan, D. and Mu, S.L., Electrochemical synthesis and properties of poly(Azure B), *Chinese Journal of Polymer Science*, 19, 4, 359–370, 2001.
- [149] Kalyoncu, E. and Alanyalıoğlu, M., Chronoamperometric and morphological investigation of nucleation and growth mechanism of poly(azure A) thin films, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 660, 133–139, 2011.
- [150] Dağcı, K. and Alanyalıoğlu M., Surface-Confined Electropolymerization of Methylene Blue on Gold Electrodes, *Electroanalysis*, 23, 3, 777–783, 2011.
- [151] Chen, C. and Gao Y., Detection of Intermediate during Electrochemical Polymerization of Azure A and X-ray Photoelectron Spectroscopy of Poly(azure A), *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 44, 8, 809–815, 2007.
- [152] Solomons, G.T.W. and Fryhle, C.B., *Organik kimya 7. basımdan çeviri*, Ed. Okay. G., Yıldırım, Y., Literatür yayıncılık, 583, 594, 604– 609, 2002.
- [153] Pearson, R.G., The principle of maximum hardness, *Accounts of Chemical Research*, 26, 250–255, 1993.

-
- [154] Cancès, E., Mennucci, B. and Tomasi, J., A new integral equation formalism for the polarisable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics, *Journal of Chemical Physics*, 107, 3032–3041, 1997.
- [155] Thanikaivelan, P., Padmanabhan, J., Subramanian, V. and Ramasami, T., Chemical reactivity and selectivity using Fukui functions: basis set and population scheme dependence in the framework of B3LYP theory, *Theor. Chem. Acc.*, 107, 326–335, 2002.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Kilis'te doğdu. İlk, Orta ve Lise eğitimini Gaziantep'te tamamladı. 1998 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde başladığı Lisans eğitimini 2002 yılı bahar döneminde tamamladı. Aynı yıl Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Prof. Dr. Mehmet SEZGİN'in danışmanlığında başladığı Yüksek Lisans Eğitimini "Bazı Kaliks[4]aren Türevlerinin Sentezi ve Bazı Azo Boyarmaddelerinin Ekstraksiyonunda Kullanılması" isimli yüksek lisans tezini 2005 yılında tamamladı. 2007 yılında Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Doktora eğitimine başladı. Basılmış olan 2 adet Yurt dışı yayını vardır. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan 5 adet, Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan 4 adet, olmak üzere toplam 9 bildirisi bulunmaktadır. Ocak 2004 tarihinden bu yana Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.