

**T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İSOTİYOSİYANATTAN SENTEZLENEN
BİSKARBOTİYOAMİD TÜREVLERİNİN VE TETRAZOL
TÜREVLERİNİN KOROZYON İNHİBİSYON ETKİSİNİN
DENEYSEL VE KUANTUM KİMYASAL OLARAK
İNCELENMESİ**

Mahmud Ibrahim A. ELUSTA

Danışman	Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ
II. Danışman	Doç. Doç. Dr. Emel BAYOL
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Murat SARAÇOĞLU
Jüri Üyesi	Doç. Dr. M. Serdar ÇAVUŞ
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Mehmet İzzettin YILMAZER
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Nuray EMİN

**DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

KASTAMONU – 2020

TEZ ONAYI

Mahmud Ibrahim A. ELUSTA tarafından hazırlanan “İsotiyosiyanattan Sentezlenen Biskarbotiyoamid Türevlerinin ve Tetrazol Türevlerinin Korozyon İnhibisyon Etkisinin Deneysel ve Kuantum Kimyasal Olarak İncelenmesi” adlı tez çalışması **03/02/2020 tarihinde** aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve **oy birliği** ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman

Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ
Kastamonu Üniversitesi



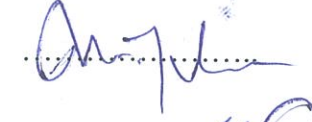
Jüri Üyesi

Prof.Dr. Murat SARAÇOĞLU
Erciyes Üniversitesi



Jüri Üyesi

Dr.Öğr. Üyesi M. İzzettin YILMAZER
Erciyes Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. M. Serdar ÇAVUŞ
Kastamonu Üniversitesi



Jüri Üyesi

Dr. Öğr. Üyesi Nuray EMİN
Kastamonu Üniversitesi



Enstitü Müdürü

Doç Dr. Nur BELKAYALI



TAAHHÜTNAME

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildirir ve taahhüt ederim.

Mahmud Ibrahim A. ELUSTA

ELUSTA

ÖZET

Doktora Tezi

İSOTİYOSİYANATTAN SENTEZLENEN BİSKARBOTİYOAMİD TÜREVLERİNİN VE TETRAZOL TÜREVLERİNİN KOROZYON İNHİBİSYON ETKİSİNİN DENEYSEL VE KUANTUM KİMYASAL OLARAK İNCELENMESİ

Mahmud Ibrahim A. ELUSTA
Kastamonu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ

II. Danışman: Doç. Dr. Emel BAYOL

Yumuşak çeliğin 1,0 M HCl ortamındaki korozyonuna N-2-florofenil-hidrazin-1,2-biskarbotiyoamid (2F-PhenHC), N-benzilhidrazin-1,2-biskarbotiyoamid (BenzHC) ve N-sikloheksilhidrazin-1,2-biskarbotiyoamid (ChexHC)'in inhibisyon etkisi potansiyodinamik polarizasyon tekniği, lineer polarizasyon direnci ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak 298-328 K sıcaklık aralığında deneysel olarak araştırıldı. Ayrıca 2F-PhenHC'nin aynı ortamda korozyon inhibisyon etkisi, ağırlık azalması yöntemiyle 298 K'de 24 saat ve 48 saat bekleme süresi sonunda belirlendi. Sonuçlar, çalışılan üç maddenin de asidik ortamda inhibitör etki sergilediğini ve % inhibisyon etkinliğinin BenzHC > ChexHC > 2F-PhenHC sırasını takip ettiğini gösterdi. Ayrıca, inhibitörlerin metal yüzeyine Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun adsorplandığı tespit edildi. Termodinamik ve kinetik parametreler hesaplandı. B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemi kullanılarak bileşiklerin nötr ve protonlanmış formlarının gaz ve su fazında kuantum kimyasal hesaplamaları yapıldı. Kuantum kimyasal parametre tanımlayıcılar; en yüksek dolu ve en düşük boş moleküler orbital enerjileri (E_{HOMO} , E_{LUMO}), enerji farkı (ΔE), dipol momenti (DM), elektrofiliklik (ω), proton afinitesi (PA), polarizebilitesi (α), hiperpolarizibilitesi (β), elektronegatiflik (χ), sertlik (η) ve yumuşaklık (σ) değerleri hesaplandı ve deneysel inhibisyon verimleriyle (%İE) ilişkilendirildi. Elde edilen deneysel sonuçlara göre molekülerin yumuşak çeliğe fiziksel olarak adsorbe olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca tetrazol (T), 5-merkapt-1-metil tetrazol (5-Mc-1-Me-T), 5-merkapt-1-fenil tetrazol (5-Mc-1-Ph-T), 5-fenil tetrazol (5-Ph-T) ve 5-amino tetrazol (5-NH₂-T) moleküllerinin gaz ve su fazında nötr ve protonlanmış formlar için kuantum kimyasal hesaplamaları yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, Bis karbotiyoamid, Tetrazol, İnhibitör, Kuantum Kimyasal Hesaplama, Adsorpsiyon, İzotiyosiyanat.

2020, 116 sayfa

Bilim Kodu: 91

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

EXPERIMENTAL AND QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATIONS OF THE CORROSION INHIBITION EFFECT FOR BIS CARBOTHIOAMIDE DERIVATIVES SYNTHESIZED FROM ISOTHIOCYANATE AND TETRAZOLE DERIVATIVES

Mahmud Ibrahim A. ELUSTA

Kastamonu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Materials Science and Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Emel BAYOL

The inhibition effect of N-2-fluorophenyl-hydrazine-1,2-biscarbotioamide (2F-PhenHC), N-benzylhydrazine-1,2-biscarbotioamide (BenzHC) and N-cyclohexylhydrazine-1,2-biscarbotioamide (ChexHC) was investigated experimentally in the 298-328 K temperature range using the potentiodynamic polarization technique, linear polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques for the corrosion of mild steel in 1.0 M HCl environment. In addition, the corrosion inhibition effect of 2F-PhenHC in the same environment was determined by weight reduction method at 298 K after 24 hours and 48 hours waiting time. The results showed that all three substances studied had an inhibitory effect in an acidic environment and the % inhibition efficiency was BenzHC > ChexHC > 2F-PhenHC. In addition, it was found that inhibitors were adsorbed on the metal surface in accordance with Langmuir adsorption isotherm. Thermodynamic and kinetic parameters were calculated. Quantum chemical calculations of the neutral and protonated forms of the compounds in gas and water phase were made using the B3LYP / 6-311 ++ G (2d, 2p) method. The quantum chemical parameters/descriptors, namely, energy gap (ΔE), dipole moment (DM), electrophilicity (ω), proton affinity (PA), Polarizability (α), hyperpolarizability (β) highest occupied and lowest unoccupied molecular orbital energy (E_{HOMO} , E_{LUMO}), electronegativity (χ), hardness (η) and softness (σ) were calculated and correlated with the experimental inhibition efficiencies (%IE). According to the experimental results obtained, the molecules were physically adsorbed to mild steel. In addition, quantum chemical calculations were made for neutral and protonated forms of tetrazole (T), 5-mercapto-1-methyl tetrazole (5-Mc-1-Me-T), 5-mercapto-1-phenyl tetrazole (5-Mc-1-Ph-T), 5-phenyl tetrazole (5-Ph-T) and 5-amino tetrazole (5-NH₂-T) molecules in gas and water phase.

Key Words: Corrosion, Bis carbotioamide, Tetrazole, Inhibitor, Quantum Chemical Calculation, Adsorption, Isothiocyanate.

2020, 116 pages

Science Code: 91

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamı yönlendiren, çalışmalarım boyunca yol gösterici ve destekleyici olan danışmanım Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ ve eş danışmanım Doç. Dr. Emel BAYOL'a minnettarlığımı belirtmek istiyorum. Görüş ve önerilerileri ile tez çalışmama destek veren Tez İzleme Komitesi üyelerine, çalışmalarında bana yardımcı oldukları için arkadaşlarıma teşekkür ediyorum. Eşime ve çocuklarıma katkıları ve fedakarlıkları, teşvik, sabır ve motivasyonları için teşekkür etmek istiyorum.

Mahmud Ibrahim A. ELUSTA
2020



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ ONAYI.....	ii
TAAHHÜTNAME.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Korozyonun	1
1.1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi	1
1.1.2. Korozyon Çeşitleri	3
1.1.2.1. Düzgün (genel) korozyon.	4
1.1.2.2. Galvanik (iki metalli) korozyon.....	4
1.1.2.3. Çatlak korozyonu.....	4
1.1.2.4. Çukurcuk korozyonu	5
1.1.2.5. Seçimli korozyon (alaşım giderme).....	5
1.1.2.6. Taneler arası korozyon	5
1.1.2.7. Erozyon aşınması.....	5
1.1.2.8. Kavite korozyonu	5
1.1.2.9. Aşınma korozyonu.....	6
1.1.2.10. Gerilme korozyonu çatlaması	6
1.1.2.11. Yorulmalı korozyon.....	6
1.1.3. Korozyonu Önleme Yöntemleri	6
1.1.3.1. Koruyucu Kaplama Uygulaması.	6
1.1.3.2. Katodik Koruma	6
1.1.3.3. Malzeme Seçimi	7
1.1.3.4. Korozyon Önleyiciler	8
1.1.3.5. Anodik Korozyon İnhibitörleri	8
1.1.3.6. Katodik Korozyon İnhibitörleri	9
1.1.3.7. Korozyon Hızının Ölçümü	12
1.1.4. Adsorpsiyon izotermi	19
1.1.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon	19
1.1.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	20
1.1.5. Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG°_{ads})	22
1.1.6. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar	22
1.1.6.1. Tanımlar ve Denklemler	23
1.1.6.2. Küresel Kimyasal Reaktivite	23
1.1.6.3. Moleküler Orbital Enerjileri	25
1.1.6.4. Enerji Aralığı (ΔE)	25
1.1.6.5. Dipol Moment (DM)	26
1.1.6.6. Dipol Polarizasyonu (α).....	26
1.1.6.7. Anizotropis Polarizasyon ($\langle \Delta \alpha \rangle$).....	27
1.1.6.8. Hiperpolarizebilite (β)	27

1.1.6.9. Proton İlgisi (PA).....	28
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM	38
3.1. Materyal.....	38
3.1.1. Sentezde Kullanılan Kimyasallar	38
3.1.2. Elektrotlar	38
3.1.3. Kullanılan Cihazlar	38
3.2. Yöntem	39
3.2.1. N-Benzilhidrazin-1,2-Bis Karbotioamid (BenzHC) Sentezi.....	39
3.2.2. N-2-Florofenil-Hidrazin-1,2-Bis Karbotioamid'in (2F-PhenHC) Sentezi.....	39
3.2.3. N-Sikloheksilhidrazin-1,2-Bis Karbotioamidin (ChexHC) Sentezi	40
3.3. Ağırlık Kaybı Deneyleri	40
3.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	41
3.5. Lineer Polarizasyon Direnci (LPR).....	41
3.6. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri	41
3.7. Teori ve Hesaplama Detayları	41
3.8. Hesaplama Yöntemi	42
3.9. Kuantum Kimyasal Parametreler	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
4.1. Ağırlık Kaybı Ölçümleri ve Bulguların Değerlendirilmesi.....	44
4.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ve Bulguların Değerlendirilmesi	46
4.2.1. BenzHC için Empedans ve LPR Parametreleri	47
4.2.2. ChexHC için Empedans ve LPR Parametreleri.....	51
4.2.3. F-PhenHC için İmpedans ve LPR Parametreleri	54
4.3. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri ve Bulguların Değerlendirilmesi	57
4.3.1. BenzHC'nin Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	57
4.3.2. ChexHC'nin Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi	59
4.3.3. F-PhenHC'nin Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi	61
4.4. Adsorpsiyon İzoterm Bulguları ve Değerlendirilmesi	64
4.5. Kinetik ve Termodinamik Bulgular ve Değerlendirilmesi.....	67
4.6. Kuantum Kimyasal Çalışmalar	72
4.6.1. Bis Karbotiyoamid Türevlerinin Kuantum Kimyasal Çalışması.....	72
4.6.2. Tetrazol ve Tetrazol Türevlerinin Kuantum Kimyasal Hesaplamaları	96
5. SONUÇ	105
KAYNAKLAR	107
ÖZGEÇMİŞ	116

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

χ	Elektronegatiflik
η	Mutlak Sertlik
E_e	Elektrofugalite
ϵ	Global Moleküler Nükleofiliklik
ω	Global Elektrofiliklik İndeksi
β	Hiperpolarizibilite
i_{cor}	Korozyon hızı
β_c	Katodik Tafel eğimi
β_a	Anodik Tafel eğimi
E_{corr}	Korozyon potansiyeli
I_c	Korozyon akımı
ΔG	Gibbs serbest enerjisi
E_a	Aktivasyon enerjileri
ΔH^0	Aktivasyon entalpisi
ΔS^0	Aktivasyon entropisi
α	Polarizasyon

Kısaltmalar

MS	Yumuşak Çelik
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
LPR	Lineer Polarizasyon Direnci
IE	İnhibisyon Etkinliği
CPE	Sabit Faz Elementi
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
CR	Korozyon hızı
AC	Alternatif akım
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
Emf	Elektrik hareket gücü (volt)
C	Konsantrasyon
SCE	Doygun kalomel elektrot
M	Molarite
R	Evrensel gaz sabiti (8.314 J /mol. K)

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Demirin oksidasyon reaksiyonu	2
Şekil 1.2. Korozyon çeşitleri	4
Şekil 1.3. Katodik koruma düzeneği	7
Şekil 1.4. Anodik inhibitörün Tafel eğimine etkisi	9
Şekil 1.5. Katodik inhibitörün Tafel eğimine etkisi	10
Şekil 1.6. Karma tip inhibitörün Tafel eğimine etkisi	11
Şekil 1.7. Polarizasyon direncini belirlemek için potansiyel akım eğrisinin çizimi	12
Şekil 1.8. Nyquist grafiği	14
Şekil 1.9. Eşdeğer devre	14
Şekil 1.10. Tafel bölgelerinin ekstrapolasyonunu gösteren toplam akıma karşı potansiyel	18
Şekil 3.1. BenzHC'nin sentez reaksiyonu	39
Şekil 3.2. 2F-PhenHC'nin sentez reaksiyonu	40
Şekil 3.3. ChexHC'nin sentez reaksiyonu	40
Şekil 4.1. Farklı derişimlerde 2F-phenHC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin ağırlık kaybı (—: 48 saat, : 24 saat)	45
Şekil 4.2. Farklı derişimlerde 2F-phenHC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin %İE değişimi (—: 48 saat, : 24 saat)	46
Şekil 4.3. a) 1,0 M HCl çözeltisinde elde edilen ve b) İnhibitör içeren 1,0 M HCl çözeltisinde elde edilen empedans spektralarını uyarlamak için kullanılan eşdeğer devre modelleri	47
Şekil 4.4. 1,0 M HCl (●), $1,0 \times 10^{-5}$ M (○), $5,0 \times 10^{-5}$ M (■), $1,0 \times 10^{-4}$ M (■), $5,0 \times 10^{-4}$ M (★) ve $1,0 \times 10^{-3}$ M (▲) BenzHC çözeltisinde 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K'de yumuşak çeliğin Nyquist ve Bode eğrileri	48
Şekil 4.5. 1,0 M HCl (●), $1,0 \times 10^{-5}$ M (○), $5,0 \times 10^{-5}$ M (■), $1,0 \times 10^{-4}$ M (■), $5,0 \times 10^{-4}$ M (★) ve $1,0 \times 10^{-3}$ M (▲) ChexHC çözeltisinde 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K'de yumuşak çeliğin Nyquist ve Bode eğrileri	52
Şekil 4.6. 1,0 M HCl (●), $1,0 \times 10^{-5}$ M (○), $5,0 \times 10^{-5}$ M (■), $1,0 \times 10^{-4}$ M (■), $5,0 \times 10^{-4}$ M (★) ve $1,0 \times 10^{-3}$ M (▲) 2F-PhenHC çözeltisinde 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K'de yumuşak çeliğin Nyquist ve Bode eğrileri	55
Şekil 4.7. 1,0 M HCl (●), $1,0 \times 10^{-5}$ M (○), $5,0 \times 10^{-5}$ M (■), $1,0 \times 10^{-4}$ M (■), $5,0 \times 10^{-4}$ M (★) ve $1,0 \times 10^{-3}$ M (▲) BenzHC içeren ortamlarda 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K'de yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	58

Şekil 4.8.	1,0 M HCl (●), $1,0 \times 10^{-5}$ M (○), $5,0 \times 10^{-5}$ M (■), $1,0 \times 10^{-4}$ M (■), $5,0 \times 10^{-4}$ M (★) ve $1,0 \times 10^{-3}$ M (▲) ChexHC içeren ortamlarda 298, 308, 318 ve 328 K’de potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	60
Şekil 4.9.	1,0 M HCl (●), $1,0 \times 10^{-5}$ M (○), $5,0 \times 10^{-5}$ M (■), $1,0 \times 10^{-4}$ M (■), $5,0 \times 10^{-4}$ M (★) ve $1,0 \times 10^{-3}$ M (▲) 2F-PhenHC içeren ortamlarda 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K’de potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	62
Şekil 4.10.	Yumuşak çelik yüzeyinde 1,0 M HCl çözeltisi içinde BenzHC, ChexHC, 2F-PhenHC’nin Langmuir adsorpsiyonu 298 K (▲), 308 K (■), 318 K (◆), 328 K (●)	65
Şekil 4.11.	$1,0 \times 10^{-5}$ M (◆), 5×10^{-5} M (▲), $1,0 \times 10^{-4}$ M (●), $5,0 \times 10^{-4}$ M (*), ve $1,0 \times 10^{-3}$ M (■) BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC molekülleri içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Arrhenius grafikleri	68
Şekil 4.12.	1 M HCl (■), 1×10^{-5} M (●), 5×10^{-5} M (*), 1×10^{-4} M (×), 5×10^{-4} M (▲), ve 1×10^{-3} M (◆), BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonu için Eyring grafikleri	70
Şekil 4.13.	BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC için optimize edilmiş HOMO, LUMO yapısı	73
Şekil 4.14.	N-R-hydrazin-1,2 bis karbotiyomid R= hyxyle, Benzl, 2-Fluorofenil	74
Şekil 4.15.	S10 atomundan protonlanan BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC için HOMO ve LUMO’nun optimize edilmiş moleküler yapısı	75
Şekil 4.16.	BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri	79
Şekil 4.17.	BenzHC-w, ChexHC-w ve 2F-PhenHC-w için B3LY/6-31++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri	80
Şekil 4.18.	S1 atomundan protonlanan BenzHC-S10, ChexHC-S10 ve 2F-PhenHC- S10 bileşiklerinin sınır moleküler yörünge enerjileri	81
Şekil 4.19.	S10 atomundan protonlanan BenzHC-S-w, ChexHC-S1-w ve 2F-PhenHC-S10-w bileşiklerinin sınır moleküler orbital enerjileri	81
Şekil 4.20.	Gaz fazında nötr ve protonlanmış BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC formu için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan ΔE değerleri	82
Şekil 4.21.	Su fazındaki notral ve protonlanmış BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC formu için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan ΔE değerleri	83
Şekil 4.22.	Gaz ve su fazı için BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC’nin elektron yoğunlukları	84
Şekil 4.23.	Gaz fazında nötl ve protonlanmış BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC formu için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Dipol Moment değerleri	90

Şekil 4.24.	Su fazında notral ve protonlanmış BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC formu için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Dipol Moment değerleri	90
Şekil 4.25.	Tetrazol türevlerinin nötr ve su fazındaki HOMO, LUMO ve toplam yük yoğunluğu	97
Şekil 4.26.	Protonlanmış molekülün şematik gösterimi	98
Şekil 4.27.	B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemi kullanılarak gaz ve çözücü fazındaki protonlanmış bileşikleri için eV değerlerinde hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} ve ΔE	100



TABLOLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1.1. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırması	20
Tablo 4.1. Değişik derişimlerde 2F-phenHC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin ağırlık azalması deneylerinden üretilen korozyon parametreleri	45
Tablo 4.2. Farklı sıcaklıklarda BenzHC yokluğunda ve varlığında 1,0 M HCl'de MS için Nyquist eğrilerinden elde edilen parametreler.....	49
Tablo 4.3. Farklı sıcaklıklarda ChexHC yokluğunda ve varlığında 1,0 M HCl'de MS için Nyquist eğrilerinden elde edilen parametreler.....	53
Tablo 4.4. Farklı sıcaklıklarda 2F-phenHC yokluğunda ve varlığında 1,0 M HCl'de MS için Nyquist eğrilerinden elde edilen parametreler.....	55
Tablo 4.5. 298 K sıcaklıklarda BenzHC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl ortamlarında MS için potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen parametreler	59
Tablo 4.6. Farklı sıcaklıklarda ChexHC'nin yokluğunda ve varlığında 1,0 M HCl'de MS için potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen parametreler	61
Tablo 4.7. Farklı sıcaklıklarda 2F-PhenHC'nin yokluğunda ve varlığında 1,0 M HCl'de MS için potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen parametreler	63
Tablo 4.8. Bis karbotiyomid türevlerini içeren 1,0 M HCl'de yumuşak çelik için korozyon verilerinden elde edilen adsorpsiyon izotermi parametreleri	66
Tablo 4.9. Çeşitli konsantrasyonlarda BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC moleküllerini içeren 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonu için termodinamik aktivasyon parametreleri	71
Tablo 4.10. Çalışılan Moleküllerin gaz ve su fazındaki Proton afinite enerjileri	76
Tablo 4.11. Proton affinite değerleri	77
Tablo 4.12. Protonlanmış gaz ve çözücü fazındaki bileşikleri için B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemi kullanılarak hesaplanan kuantum kimyasal parametreler (eV birimi)	78
Tablo 4.13. N-benzilhidrazin-1,2-biskarbotioamid (BenzHC) için B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemi kullanılarak hesaplanan diğer kuantum kimyasal parametreler (protonlanmış ve nötr gaz ve çözücü faz bileşikleri)	85
Tablo 4.14. B3LYP/6-311++G(2d,2p) metodu kullanılarak protonlanmamış ve protonlanmış gaz ve çözücü faz bileşikleri içinde N- sikloheksilhidrazin -1,2- biskarbotiyomid (ChexHC) için hesaplanan diğer kuantum kimyasal parametreler	87
Tablo 4.15. B3LYP/6-311++G(2d,2p) metodu kullanılarak protonlanmamış ve protonlanmış gaz ve çözücü faz bileşikleri içinde N-2-flüorofenil- hidrazin-1,2-biskarbiyoamid (2F-PhenHC) için hesaplanan diğer kuantum kimyasal parametreler	88
Tablo 4.16. B3LYP/6-311++G(2d,2p) bas setine göre hesaplanan korelasyon Parametreleri	92
Tablo 4.17. S10 üzerinden proronlanmış BenzHC, ChexHC, 2F-PhenHC molekülünün bazı atomlarının Mulliken Yükleri	93

Tablo 4.18.	B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemi kullanılarak, bis karbotioamid için yumuşak çeliğin Polarize edilebilirliği	94
Tablo 4.19.	Bis karbotioamid için İnhibitörleri Molekülleri, B3LYP/6-11++G (2d,2p) baz seti kullanılarak yumuşak çeliğin hiperpolarize	95
Tablo 4.20.	B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemi kullanılarak gaz ve çözücü fazındaki protonlanmış bileşikler için eV değerlerinde hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} ve ΔE	98
Tablo 4.21.	B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemi kullanılarak, nötr, gaz ve çözücü fazındaki bileşikler için hesaplanmış olan diğer kuantum kimyasal parametreler	102
Tablo 4.22.	Deneysel inhibisyon etkinliği ve hesaplanan parametreler arasındaki ikorelasyon katsayıları	103
Tablo 4.23.	B3LYP/6-311++G(2d,2p) baz seti ile azot ve oksijen atomları üzerinde hesaplanan Mulliken yükleri	104

1. GİRİŞ

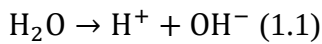
1.1. Korozyon

1.1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi

Yumuşak çelik, birçok endüstride, boru hatlarında ve makinelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzeme aşındırıcı ortamlara karşı hassastır. Bu nedenle çoğu endüstri dallarında korozyonu azaltmak için sentetik inhibitörler kullanılır.

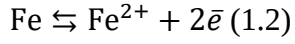
Elektrokimya, elektriksel ve kimyasal reaksiyonlar arasındaki bağlantıyla ilgilenen kimya dalıdır. Yükseltgenme ve indirgenme Redoks reaksiyonlarında önemli bir yere sahiptir. Oksijen, doğal ortamda iyi bir yükseltgendir. Çoğu metalin yükseltgenme potansiyeli oksijenden fazladır. Bu nedenle metaller oksijen içeren ortamlarda hızla oksitlenirler, Ancak altın, gümüş ve platin gibi metaller kolayca okside olmazlar. Buna karşın en aşındırıcı işlemlerden biri, demirin oksidasyonudur. Demir ve bakır metalleri oksijen ve sulu elektrolit çözeltisinde kolayca oksidasyona uğrar (Habeb, vd., 2018). Çelik, gerilimin yüksek olduğu bölgelerde gerilimin az olduğubölgelere göre oksidasyona daha duyarlıdır. Çeliğin fiziksel gerilme kısmında, daha güçlü bir alan oluşturulur. Sonuçta, bu bölgeler anodiktir (oksidasyon meydana gelir) ve diğer bölgeler indirgenme (redüksiyon) reaksiyonunun (genellikle O₂) meydana geldiği katodik bölgedir.

Sulu ortamda demirin korozyonu (Şekil 1.1), nötr ve seyreltik asit ortamında suyun hidrojen ve hidroksil iyonlarına ayrışmasıyla başlar (McCafferty, vd., 2010).

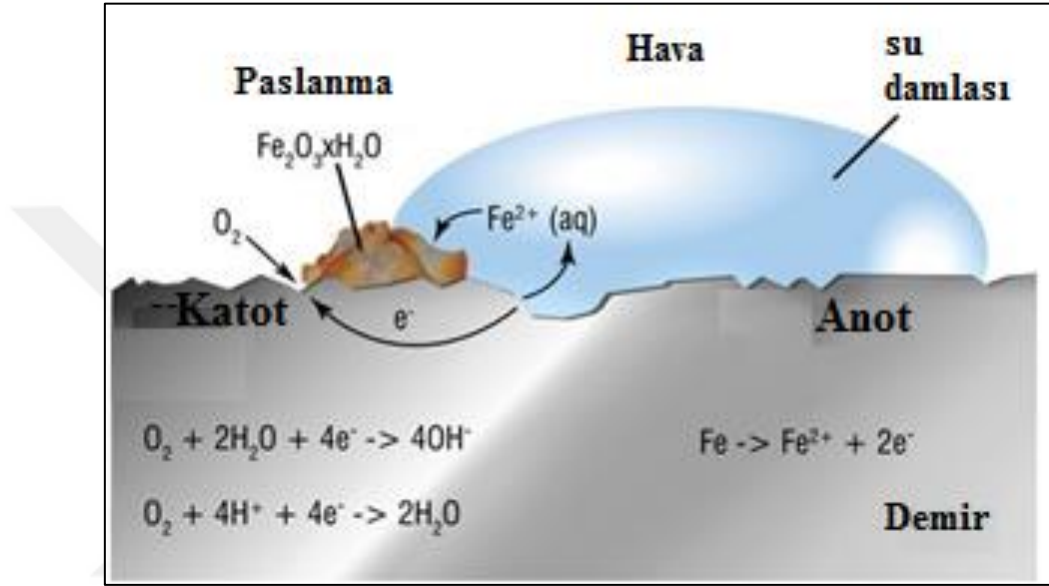
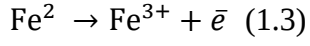


Metalin sulu çözeltiye batırılması, metal-sıvı ara yüzündeki elektrik yükü farkı nedeniyle yüzeyde iyonlaşmaya neden olur. Bu kavram, demir iyonları oluşturmak için suda çözünen demir ile gösterilebilir (McCafferty, vd., 2010).

Anodik reaksiyonu (korozyon):



Salınan elektronlar demir metal boyunca oksijenle reaksiyona girdikleri katodik bölgeye akar:



Şekil 1.1. Demirin oksidasyon reaksiyonu (McCafferty, vd., 2010)

Korozyon işleminin devam etmesi için, indirgenme reaksiyonunun da aynı anda gerçekleşmesi gerekir. İndirgeme sürecinde, reaksiyon ortama bağlıdır, eğer ortamda serbet oksijen var ise, reaksiyon şu şekilde gerçekleşir:

Katodik reaksiyonlar (McCafferty, vd., 2010):

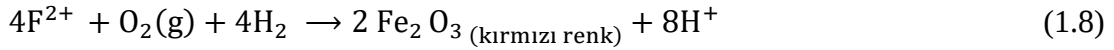
(asidik ortam)



(alkali veya nötr ortam)



Bu iki yarı reaksiyon birlikte toplam reaksiyonu verir:



Metal ve alaşımları sanayide yaygın olarak kullanıldığı için korozyon çalışmaları çok önemlidir. Birçok yeni teknolojinin gelişmesinde nadir ve pahalı metaller kullanılmaktadır. Ayrıca, artan çevre kirliliği daha aşındırıcı bir ortam oluşturmaktadır. Bu nedenle, korozyon koruma tekniklerine daha fazla ihtiyaç duyulmaktadır. Korozyon hem doğrudan hem de dolaylı olarak muazzam maddi kayıplarla sonuçlanır. Örneğin, koruma yöntemlerinin kullanılması, paslanmış ekipmanın değiştirilmesi, daha pahalı diğer dayanıklı metallerin kullanılması, ayrıca üretim ve verimlilik kaybı ile korozyondan kaynaklanan endüstriyel kazalar gibi maliyetler söz konusudur (McCafferty, vd., 2010).

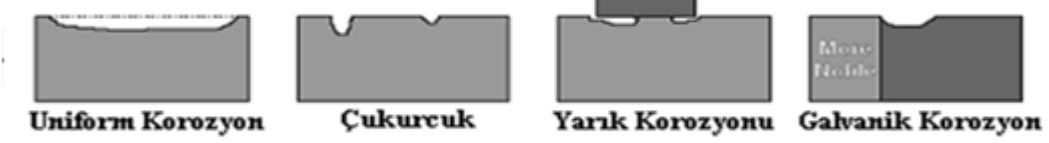
Korozyonun niteliği ve kapsamı metale ve çevreye bağlıdır. Korozyon işlemini etkileyebilecek önemli faktörler şunlardır: Metalin doğası, çevrenin doğası ile korozyon ürünleri, sıcaklık, elektrolit konsantrasyonu, elektrot potansiyeli, havalandırma, çalkalama, elektrolitin pH'ı ve hidrojen aşırı gerilimidir.

1.1.2 Korozyon Çeşitleri

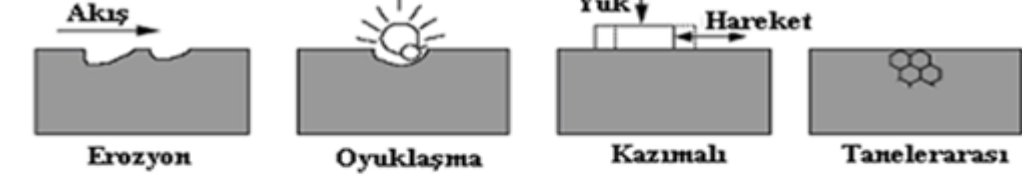
Korozyon malzemenin çevrenin çeşitli etkileri ile kimyasal ve elektrokimyasal değişimidir. Korozyon sorununun kapsamını anlamaya başlamak için, ilk önce hasarın nasıl başladığına dair mekanizmaların bilinmesi önemlidir (Brycki, vd., 2018). Birçok korozyon türünün ortaya çıkması farklı nedenlerden veya farklı mekanizmalardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, bazı durumlarda gerçekleşen korozyon olaylarında oldukça karmaşık olabilen kendine özgü bir mekanizma vardır. Bu iki veya daha fazla korozyon türünün aynı anda meydana gelmesiyle olur. (Şekil 1.2)'deki korozyon çeşitleri tanımlanabilir (Anaee, vd., 2018).

KOROZYON TÜRLERİ

I. Grup: Göz kontrolüyle belirlenebilenler



II. Grup: Özel teçhizatla belirlenebilenler



III. Grup: Mikroskop yardımıyla belirlenebilenler



Şekil 1.2. Korozyon çeşitleri

1.1.2.1 Düzgün (genel) korozyon

Geniş bir yüzeyde ya da bütün yüzeyin her yanında kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimenin aynı ölçüde yürümesiyle, metal yüzeyinin her tarafında eşdeğer ölçüde oluşan korozyon çeşididir. Korozyon sonucunda metalin kalınlığı yüzeyin her noktasında aynı miktarda azalır ve metal giderek incelir ve zamanla kullanılamaz hale gelir.

1.1.2.2. Galvanik (iki metalli) korozyon

Bimetalik korozyon olarak da bilinir, bir metalin bir elektrolit varlığında diğer metalle elektriksel temas halindeyken tercihi olarak korozyona uğradığı bir elektrokimyasal işlemdir (Anaee, vd., 2018).

1.1.2.3. Çatlak korozyonu

Metalin yüzeyinde bulunan aralık, çatlak veya cep gibi çözeltinin durgun halde kaldığı bölgelere oksijen transferi zorlaşır. Dolayısıyla bu bölgeler anot, çatlağın çevresindeki metal yüzeyleri katot olur. Çatlak korozyonu sadece metalin yüzeyinde bulunan bir çatlakta değil metal olmayan bir malzemeyle metal yüzeyi arasında da meydana gelebilir.

1.1.2.4. Çukurcuk korozyonu

Malzemede oyukların veya deliklerin oluşturulduğu yerel bir korozyon şeklidir. Çukurlaşma tek tip korozyon hasarından daha tehlikeli olarak kabul edilir, çünkü tespit edilmesi, tahmin edilmesi ve tasarlanması daha zordur. Korozyon ürünleri genellikle çukurları kaplar (Anaee, vd., 2018).

1.1.2.5. Seçimli korozyon (alaşım giderme)

Alaşımında bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon çeşididir. Pirinç alaşımı içinde bulunan çinkonun bakırdan önce korozyona uğraması örnek verilebilir.

1.1.2.6. Taneler arası korozyon

Malzemenin kristal yapısında tanelerin sınır çizgisi boyunca meydana gelen korozyon çeşididir.

1.1.2.7. Erozyon aşınması

Genellikle hızlı akan bir sıvı veya gazda asılı kalan parçacıklar, kabarcıklar veya damlacıklar, kavitasyondan dolayı mekanik etki nedeniyle malzemenin yüzeyinin bozulmasıyla meydana gelen korozyondur (Anaee, vd., 2018).

1.1.2.8. Kavitasyon korozyonu

Metal yüzeyindeki kabarcıkların patlaması nedeniyle oluşan özel bir erozyon korozyonu şeklindedir. Genellikle akışkan dinamiği parametreleriyle (örneğin, türbin kanatları ve iticiler) ilişkilidir.

1.1.2.9. Aşınma korozyonu

Birbiri üzerinde kayan iki yüzeyin aşınması ile oluşan korozyon olaylarına aşınmalı korozyon denir. İki metal yüzeyi birbiri ile mekanik sürtünme yaptığında çok küçük metal parçalar yüzeyden kopar. Kopan metal parçaları kolayca oksitlenerek korozyona uğrar.

1.1.2.10. Gerilme korozyonu çatlaması

Korozif ortamlarda çatlak oluşumunun büyümesidir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda çekme gerilimine maruz kalan normal sünek metallerin yanlışlıkla aniden bozulmasına neden olabilir.

1.1.2.11. Yorulmalı korozyon

Periyodik olarak yükleme-boşaltma şeklinde etkiyen dinamik bir stres altında bulunan bir metal zamanla yorulur. Yorulmuş halde bulunan metal, normalden daha küçük gerilmelerin etkisi ile çatlayabilir. Yorulma ve korozyonun birlikte etkisi metalin kısa sürede çatlamasına neden olur (Anaee, vd., 2018).

1.1.3. Korozyonu Önleme Yöntemleri

Korozyon doğal bir işlem olsa da etkili yöntem ve stratejiler kullanılarak kontrol edilebilir. Metalik malzeme yapıları birçok yolla korozyondan korunabilir.

1.1.3.1. Koruyucu Kaplama Uygulaması

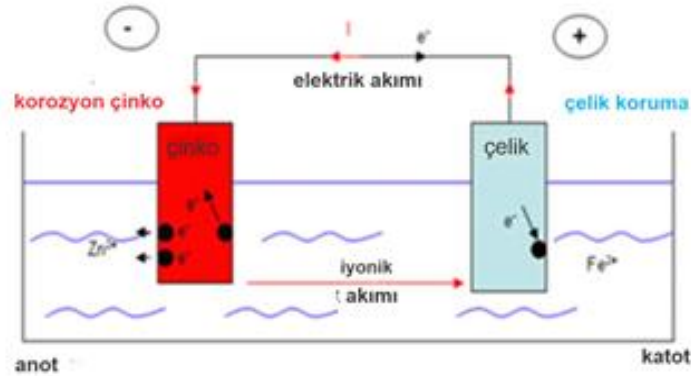
Yaygın bir teknik olan koruyucu kaplama uygulaması yüzey yapısındaki boyalardan, plastiklerden ve değerli metallerden yapılmış filmlerden yapılan koruyucu kaplama uygulamalarını içerir. Bu kaplamalar, çelik ve oksidan arasında bir bariyer oluşturur.

Ancak, yalnızca malzeme tamamen kapladığında etkilidir. Kaplamadaki kusurların metalde daha hızlı erozyon meydana getirdiği bulunmuştur.

1.1.3.2. Katodik Koruma

Katodik koruma iki yolla yapılabilir. Birincisi bir dış enerji kaynağından potansiyel uygulayarak katodik koruma. Bu amaçla bir elektroliz devresi kurulur ve 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 (Şekil 1.3).

İkincisi kurban anot ile katodik koruma. Korunacak metalden daha aktif olan bir başka metal ya da alaşım, korunacak metale bağlanır. Aktif metal, çiftin anodu olacağından korunacak metal katot olur ve korozyona karşı korunmuş olur (McCafferty, vd., 2010).



Şekil 1.3. Katodik koruma düzeneği

1.1.3.3. Malzeme Seçimi

Korozyonu önlemek için malzeme seçimine dikkat etmek gereklidir. Bunun için;

- Plastik ve metal olmayan malzemeler de dahil olmak üzere zorlu ortamlarda korozyona dayanıklı malzemeler kullanılmalıdır.
- Farklı metal çiftlerinden.
- Sırt sırta yapı şekilleri kullanmaktan.
- Stres korozyonuna duyarlı alaşımları kullanmaktan kaçınılmalıdır.

1.1.3.4. Korozyon Önleyiciler

Korozif bir ortama az miktarda eklendiğinde korozyonu yavaşlatan veya durduran maddelere inhibitör denir. Organik korozyon inhibitörleri hem asidik hem de alkali ortamlarda yaygın olarak kullanılır. Organik inhibitörlerin bazıları Schiff bazı, imidazol türevleri, tiyoüre türevleri ve sülfonatlar, aminler ve kuaterner amonyum tuzlarıdır. Aşağıdaki yöntemler ile korozyon hızı azaltılabilir (Brycki, vd., 2018):

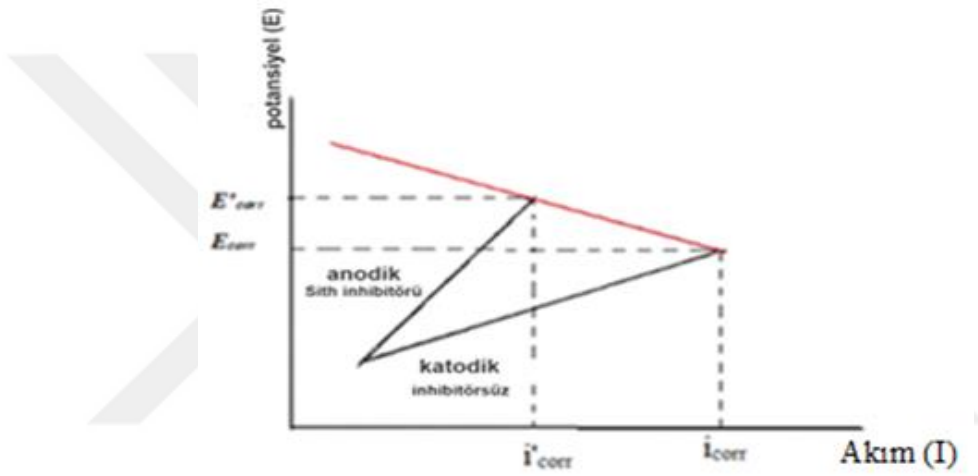
- i. Bir atom veya madde molekülleri için iyonların metalik yüzeye adsorpsiyonu.
- ii. Katodik veya anodik bir reaksiyonu azaltmak veya arttırmak.
- iii. Reaktantların metal yüzeye difüzyon hızını azaltmak.
- iv. Metal yüzeyin elektrik direncini azaltmak.
- v. İnhibitörleri düzenli olarak kullanmak.

Maliyet ve miktar, erişim kolaylığı ve çevre kirliliği ve güvenlik inhibitörleri seçerken göz önünde bulundurulması gereken faktörlerdir. İnhibitörlerin uygulaması genellikle kolaydır ve yerinde uygulama avantajına sahiptir. İnhibitörlere karar verirken, maliyet ve miktarla birlikte, erişim kolaylığı ve çevreye ve türüne karşı maksimum önemli güvenliği dikkate almayı unutmamak gerekir (Brycki, vd., 2013). Metaller üzerindeki korozyon, erozyon önleyici malzemelerin kullanılması, çevre ortamın değiştirilmesi veya kontrol edilmesi ve ardından koruyucu kaplamalar gibi bazı korozyon önleyici teknikler kullanılarak en aza indirgenebilecektir. Uygun erozyon kontrol tekniğine karar vermeyi içeren seçim süreci, yapılacak uygulamaya bağlıdır. Korozyon önleyici türleri, anodik korozyon önleyici, katodik korozyon önleyici, karma ve adsorpsiyon olarak dört yönteme ayrılabilir (Brycki, vd., 2013).

1.1.3.5. Anodik Korozyon İnhibitörleri

Bu tip inhibitörler anodik reaksiyonları engelleyerek korozyon oranını azaltır. Bazı Anodik inhibitöre örnek olarak nitrit iyonu (NO_2^{2-}) verilebilir. Tipik olarak nötr pH seviyelerinde ve korozyon ürünlerinin (oksitler, tuzlar ve hidroksitlerin) çözünebilir olduğu çözeltilerde kullanılırlar. Ayrıca yaygın olarak pasifleştirici inhibitörleri olarak da adlandırılırlar (McCafferty, vd., 2010). Pasifleştirici inhibitörler, Şekil 1.4'de

gösterildiği gibi akımı azaltırlar. Negatif eğim katodu ve pozitif eğim anodu temsil eder. Eğer denge pasivasyon bölgesinde ise, bu anot bölgesinde şeffaf ve ince bir pasivasyon oksit filmi oluşumu ile sonuçlanır ve korozyon hızı azalır. İnhibitör anot kapasitesini azaltarak oksidasyon işlemini inhibe eder. Bununla birlikte, pasivasyon inhibitörleri ile ilgili önemli bir dezavantaj vardır, eğer konsantrasyonları her zaman optimum seviyenin üstünde değilse, anot yüzeyi örtülemediği için korozyon hızını arttırlar (Şekil 1.4). Bu nedenle anodik inhibitörlere çoğu kez tehlikeli inhibitörler denir (Al Hamzi, vd., 2013).



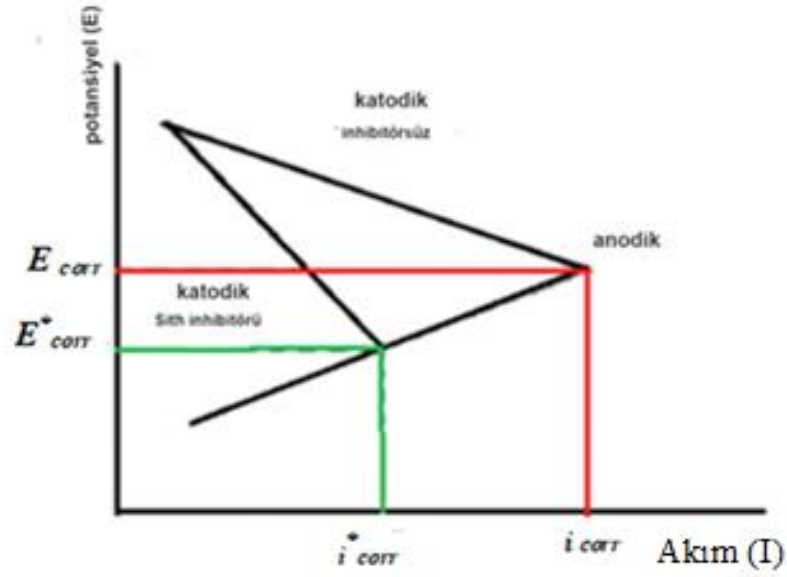
Şekil 1.4. Anodik inhibitörün Tafel eğimine etkisi

1.1.3.6. Katodik Korozyon İnhibitörleri

Katodik inhibitörlerin korozyon hızını yavaşlatması iki türlü olabilir. Birincisi, metal yüzeyinde katot tepkimesinin sürdüğü alan küçüldüğü için hız azalır. İkincisi katodik tepkime basamaklarından biri yavaşlatılarak korozyon hızı azaltılır. Örneğin, selenitler ve sülfidler metal yüzey üzerinde adsorblanırken, arsenik ve antimon bileşikleri katotta indirgenerek metal bir tabaka oluşturur. Ayrıca, silikatlar, fosfatlar ve boratlar gibi bileşikler, oksijenin metal yüzeye (difüzyonla) taşınmasını sınırlandıran koruyucu bir film oluşturarak korozyon hızını azaltırlar. Buna karşılık, katodik çökeltici, katod pozisyonunun alkalinitesini arttırarak ve seçici olarak çözünmeyen bir bileşik olarak çökerek hareket eder. Bu, katod konumunda bir bariyer film oluşmasına neden olur. Bu nedenle, katod reaksiyonu için uygun alan azaldıkça, korozyon hızı düşer. Tipik

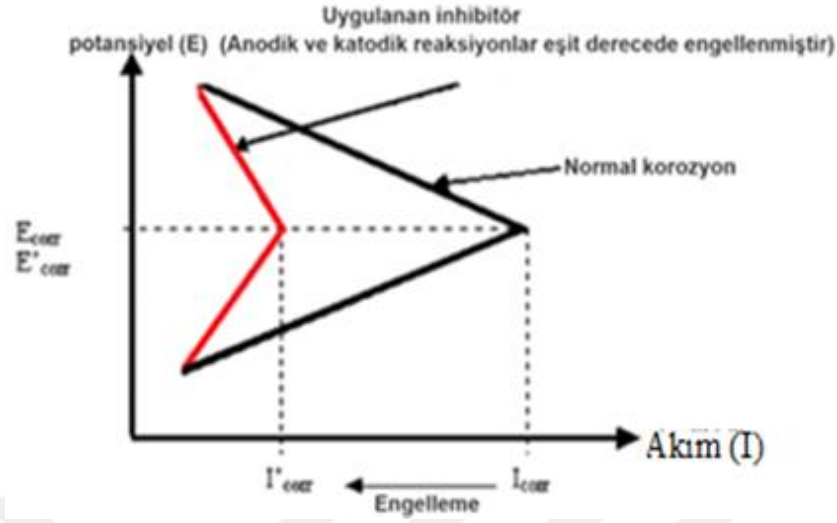
katodik çökeltiler, polifosfatlar, çinko tuzları, kalsiyum tuzları ve magnezyum tuzlarıdır (Dehghani, vd., 2019).

Şekil 1.5’den görülebileceği gibi, inhibitör kullanıldığında, katot Tafel eğimi değişir ve aşağı doğru kayar. Bu, inhibitörün reaksiyon mekanizmasını etkilediğini gösterir. Sadece eğim etkilenirse, inhibitör aktif bölgeyi bloke ederek etki eder (Brycki, vd., 2013).



Şekil 1.5. Katodik inhibitörün Tafel eğimine etkisi

Karma inhibitörler, bütün inhibitörlerin %80’ini oluşturan, anodik veya katodik tipte olmayan organik bileşiklerdir. Organik moleküllerin adsorpsiyonu yoluyla metal çözelti arayüzündeki korozyonu engelleyerek etki gösterirler. Bu organik moleküller, stabil bir bağ oluşturdıkları metalik yüzeye adsorbe olurlar ve bunun sonucu olarak korozyon hızı azalır (Dehghani, vd., 2019). Bu inhibisyon tipi, mevcut yüzey alanı miktarının azaltılmasıyla meydana gelir ve bu da korozyon reaksiyonları hızında bir düşüşe yol açar (Şekil 1.6). Bu inhibisyon modu nedeniyle, karma inhibitörler ayrıca adsorpsiyon inhibitörleri olarak da bilinir. Adsorpsiyona metalin yüzey yükü ve elektrolit türü gibi etkisi olan faktörler vardır (Nethaji, vd., 2013).



Şekil 1.6. Karma tip inhibitörün Tafel eğimine etkisi

Önleyici kullanılarak oluşturulan filmin verimliliği, temas süresine ve konsantrasyonuna bağlıdır. İnhibitörün etkinliği, metal yüzeyinin kaplama ve adsorbe edildiği miktara bağlıdır (Vinutha, vd., 2016). Farklı bariyer oluşturuvcu inhibitör tipleri, uçucu korozyon inhibitörlerinden, yüzey aktif maddelerden ve yağ ve su bazlı inhibitörlerden oluşur. Sürfaktanlar, bir amfifilik (hidrofilik ve lipofilik) molekül içeren organik bileşiklerden yapılıır. Grup, baş olarak bilinir ve bu kuyruk adı verilen polar olmayan bir hidrofobik gruba eklenir.

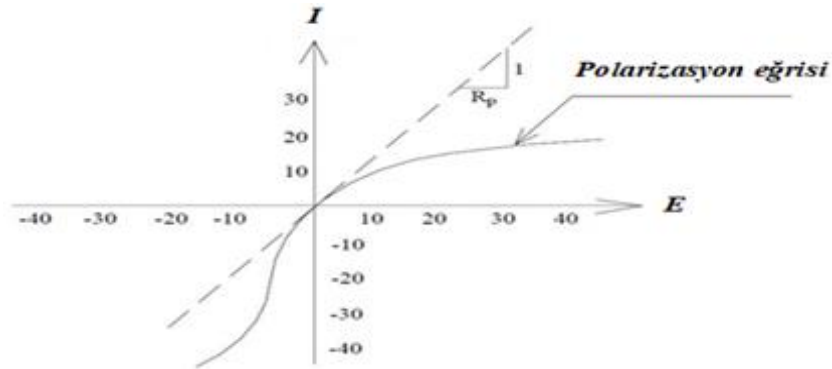
Sonuç olarak, yüzey aktif maddeler polar ve polar olmayan çözücülerde çözünebilirler. Sürfaktanların inhibisyon etkisi, yüzeydeki etkileri, sürfaktanın hidrokarbon zincirleri arasındaki etkileşimi Van der Waals kuvvetleri vasıtasıyla başlatmak için yüzeyde yeterince yüksek hale geldiğinde başlar. Bunlar, hemimisel olarak bilinen ve katı metalin yüzeyini kaplayan ve dolayısıyla korozyon reaksiyonlarını azaltan organize bir yapı oluşturur. Bununla birlikte, yüzey aktif maddelerin metal üzerinde adsorpsiyonu metallerin korozyona dayanıklılığını etkileyebilir. Sürfaktanlar genellikle yüksek inhibisyon etkili, düşük toksisiteli ve düşük maliyetlidirler. Yüzey aktif maddeler ara yüzeyde tercihli adsorpsiyon yoluyla arayüzey serbest enerjisini değiştirirler (Vinutha, vd., 2016).

1.1.3.7. Korozyon Hızının Ölçümü

Termodinamik, bir alaşımın veya metalik maddenin paslanmasının mümkün olup olmadığını tahmin eder. Fakat, korozyon hızını belirleyemez. Korozyon hızı çok az olursa, ortaya çıkan hasar pratikte çok az öneme sahiptir. Korozyon hızı malzemede ağırlık kaybı, penetrasyon derinliği ve birim alanda oluşan çukur sayısının belirlenmesi gibi birçok teknik kullanılarak ölçülebilir. Bu yöntemler araştırmacılar tarafından yoğun olarak kullanılmasına rağmen, uygulaması zaman alır. Bununla birlikte, korozyon hızını hızlı bir şekilde belirlemek için elektrokimyasal teknikler kullanılabilir (Ghazoui, vd., 2017). Yapılan elektrokimyasal ölçümler, lineer polarizasyon direnci (LPR), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleri ve dönüşümlü voltametriyi içerir.

Lineer Polarizasyon Direnci (LPR)

LPR hızlı bir şekilde korozyon hızını ölçmek için kullanılan ve sanayide etkin bir şekilde kullanılmakta olan elektrokimyasal yöntemdir (Ghazoui, vd., 2017). Elektrotlar arasında küçük bir potansiyel uygulanır ve takip eden akım ölçülür. Bu potansiyel doğal korozyon sürecini etkilememektedir. Bu nedenle, LPR metoduyla korozyon hızı belirlenirken metal yüzeyine fazla zarar verilmez. Bu testin amacı bir metalin oksidasyon direncini gösteren polarizasyon direncini (R_p) ölçmektir. Polarizasyon direnci Stern-Geary denkleminin kullanılmasıyla belirlenebilir. Şekil 1.7’de Polarizasyon direncini belirlemek için akım-potansiyel eğrisi verilmiştir.



Şekil 1.7. Polarizasyon direncini belirlemek için akım-potansiyel eğrisi

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 (i_{corr})(\beta_a + \beta_c)} \quad (1.9)$$

R_p : Polarizasyon direnci, I_{corr} : korozyon akımı β_a ve β_c : anodik ve katodik Tafel eğimleridir. LPR testi -10 mV ile +10 mV arasında bir tarama aralığında gerçekleştirilir. LPR değerlerini kullanarak inhibisyon etkinliği Denklem 1.10 kullanılarak belirlenir.

$$\%IE = \frac{LPR_i - LPR_{blank}}{LPR_i} \times 100 \quad (1.10)$$

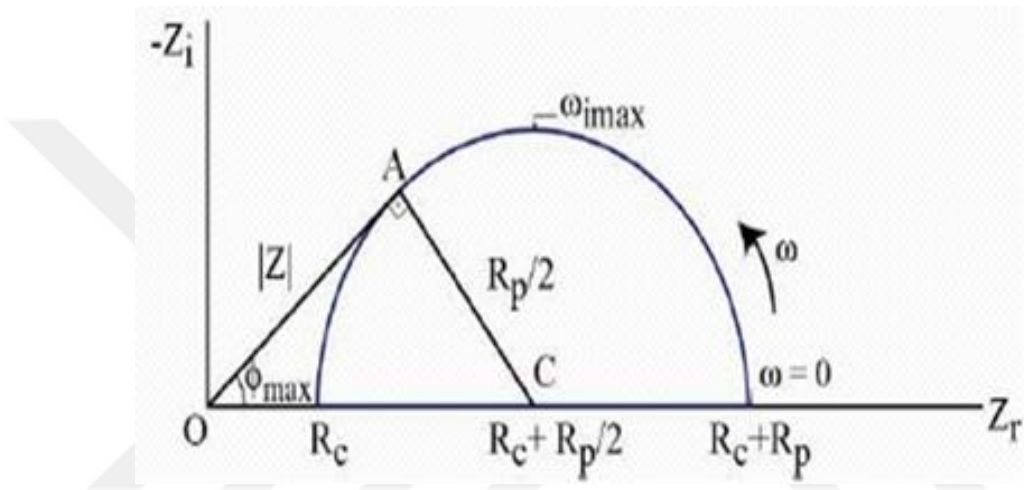
LPRinhibitör içeren ortamdaki lineer polarizasyon direnci değeri ve R_{ct}° inhibitörsüz ortamdaki lineer polarizasyon direnci değeridir.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrodun yüzey yapısını bozmayan (non destructive) elektrokimyasal bir teknik olan empedans tekniği korozyon hızı belirleme yöntemlerinden biridir. Direncin yüksek olduğu ortamlarda da ölçme yapılabilmesi diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır. Bu yöntemde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım empedansı ölçülür. Değişik frekans aralığında küçük genlikli düşük frekanslı alternatif akım elektrot yüzeyine belli sürelerde uygulanmaktadır. AC empedans tekniğinde ölçülen polarizasyon direnci (R_p) toplam dirence eşittir. Polarizasyon direnci; yük transfer direncine (R_t) ek olarak çift tabakanın kapasitif direnci (R_c), difüz tabaka direnci (R_d) ve dışa doğru birikintilerin oluşturduğu direnç (R_a) gibi dirençleri içermektedir. Değişik ortamlarda AC yöntemiyle elde edilen kompleks diyagramlar incelendiğinde genel olarak yarım daireden sapan konikler elde edilir. Sapma daha çok düşey eksen boyunca gösterilen kompleks empedans üzerinde olmaktadır. Basit sistemde, örneğin Fe/çözelti sisteminde difüzyon 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 empedansı yönteminde küçük alternatif akım frekanslarında gözlenen

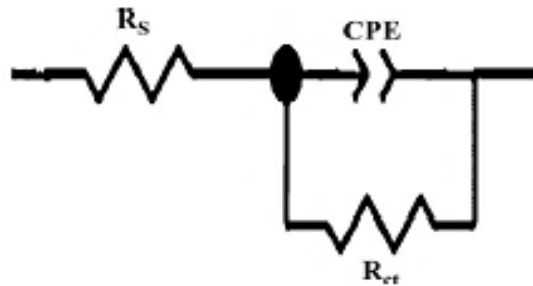
indüktif lupların oluşması da aynı nedenlere dayanıyor olmalıdır (Ghazoui, vd., 2017). Nyquist grafikleri, klasik paralel kapasitör (C_{dl}) ve seri olarak R_c 'ye bağlı bir dirençten (R_{ct}) oluşan bir devreye benzetilebilir (Şekil 1.8). R_c çözelti direncidir, R_{ct} yük transfer direnci ve C_{dl} çift tabaka kapasitanstır. Burada Z_i hayali empedans, Z_r ise gerçek empedansdır (Ghazoui, vd., 2017).

$$Z = Z_r + iZ_i \quad (1.11)$$



Şekil 1.8. Devrenin Empedans Nyquist grafiği

Şekil 1.9'da eşdeğer devre modeli verilmiştir. CPE, sistemde homojen olmayan veya pürüzlü, gözenekli bir yüzey olarak görülebilen çift katmanlı kapasitansı temsil eder. Böylece CPE, elde edilen verilere doğru şekilde uyması için kullanılabilir. Bu amaçla aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenir (Quraishi, vd., 2012).



Şekil 1.9. Eşdeğer devre modeli

$$Y_{CPE} = Y_0 (J\omega)^n \quad (1.12)$$

$$Z_{CPE} = \left(\frac{1}{Y_0}\right) [(J\omega)_n]^{-1} \quad (1.13)$$

Çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) değerleri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır (Quraishi, vd., 2012).

$$C_{dl} = \frac{Y\omega^{n-1}}{\sin\left(n\left(\frac{\pi}{2}\right)\right)} \quad (1.14)$$

C_{dl} değerinin, metal yüzeyi üzerindeki inhibitör moleküllerinin lokal dielektrik sabiti veya elektriksel çift tabakanın kalınlığının artmasına bağlı inhibitörlerin varlığında azaldığı görülür. C_{dl} , Helmholtz modelinin ifadesine göre yüzey alanı ile de ilişkilidir.

$$C_{dl} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} S \quad (1.15)$$

burada ϵ_0 , boş alanın ($8,854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$) geçirgenliğidir ve ϵ , ortamın yerel dielektrik sabiti, S , elektrotun yüzey alanıdır. Denklem (1.15), C_{dl} 'nin koruyucu tabakanın kalınlığı ile ters orantılı olduğunu göstermektedir.

Devrenin empedansı:

$$Z = Z_r + IZ_i = R_c + \frac{R_p}{1+i\omega R_p C_{dl}} \quad (1.16)$$

$$\omega = 2\pi f, i = \sqrt{-1} \quad (1.17)$$

Denklemin (1.16) son değerini pay $1 - I\omega R_p C_{dl}$ değeri ile çarpıldığında.

$$Z = R_c + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} - \frac{I\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (1.18)$$

Eğer (1.13) ve (1.14) denklemlerini karşılaştırsak, Z_r ve Z_i 'nin.

$$Z = R_c + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2 d i} \quad (1.19)$$

$$Z = R_c - \frac{I \omega R_p^2 C d i}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2 d i} \quad (1.20)$$

ye eşit olduğu görülür.

Denklem, $(R_c + R_p / 2, 0)$ merkezli; ve yarıçapı $R_p / 2$ olan dairesel bir denklemdir.

Eğer bu denklemin Z_r yatay ekseninde grafiği çizilirse ve üzerindeki grafik Şekil 1.8 ve Şekil 1.9 devrenin empedans Nyquist grafiğini ve Eşdeğer devre grafiğini göstermektedir.

$$\left[Z_r - \left[R_c + \frac{R_p}{2} \right] \right]^2 + Z_i^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (1.21)$$

$$\omega_{imax} = \sqrt{\frac{1}{R_p C d_1}} \quad (1.22)$$

$$\emptyset = \arctan \left(\frac{Z_i}{Z_r} \right) \quad (1.23)$$

$$\sin \emptyset_{\max} = \frac{R_p/2}{R_c + R_p/2} \text{ dur} \quad (1.24)$$

Büyük yük transfer direnci sistemin daha yavaş paslandığını gösterir. İnhibitör molekülleri, metalin yüzeyine bir bariyer oluşturarak adsorbe olur. Elektrolit ve metal yüzey arasındaki çift katman, elektriksel kapasitör olarak kabul edilir. İnhibitör molekülleri, metal yüzeyinde adsorbe edilen su moleküllerini ve diğer iyonları uzaklaştırır, böylece elektrik kapasitesini azaltır. İnhibitör molekülleri, daha yüksek bir dielektrik sabiti olan su moleküllerini yerinden çıkarabilmek için daha düşük bir dielektrik sabitine sahip olmalıdır. R_{ct} , yumuşak çeliğin korozyon hızını etkiler ve bu nedenle inhibisyon etkinliği şu şekilde hesaplanır:

$$\%IE = \frac{R_{cti} - R_{ctblank}}{R_{cti}} \times 100 \quad (1.25)$$

Burada R_{ct} , seçilen inhibitör konsantrasyonuna karşılık gelen değerdir ve R_{ct} Boş, inhibitörsüz durumda elde edilen değerdir.

Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Metallerin ve alaşımların korozyon davranışı, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri kullanılarak değerlendirilebilir. Elektrokimyada yaygın olarak kullanılan bu teknik, seçilen potansiyel aralıkları arasında değişen elektrot potansiyeline karşı değişen akımı ölçer. Elektrot aktivitesinin olabileceği potansiyel bölgeleri tanımlayabilir. Korozyon süreci metal yüzeyinde elektron transfer reaksiyonunun kinetiği ile katodik ve anodik mekanizmaların hızını belirleme varsayımı kullanılarak modellenmiştir.

Tafel denklemi şöyle verilir:

$$I = I_o e^{\frac{2,3(E-E_o)}{\beta}} \quad (1.26)$$

Burada: I reaksiyondan elde edilen akım, I_o akım değişimi (reaksiyona bağlı sabit), E elektrot potansiyelidir, E_o verilen reaksiyon için sabit olan denge potansiyelidir ve β reaksiyon Tafel sabitidir (Ghazoui, vd., 2017). Tafel bölgelerinin ekstrapolasyonunu gösteren toplam akıma karşı potansiyel eğrisi Şekil 1.10'da verilmiştir.

Bir korozyon sisteminde, anodik ve katodik olan iki zıt reaksiyon vardır. Bu iki reaksiyon için Tafel denkleminde Butler-Volmer denklemi elde edilebilir:

$$I = I_a + I_c = I_{corr} e^{\frac{2,3(E-E_o)}{\beta_a}} - e^{\frac{2,3(E-E_o)}{\beta_c}} \quad (1.27)$$

Burada: I_{corr} korozyon akımı (amper cinsinden), β_a anodik ve β_c katodik Tafel sabitidir ve E_{oc} korozyon potansiyelidir.

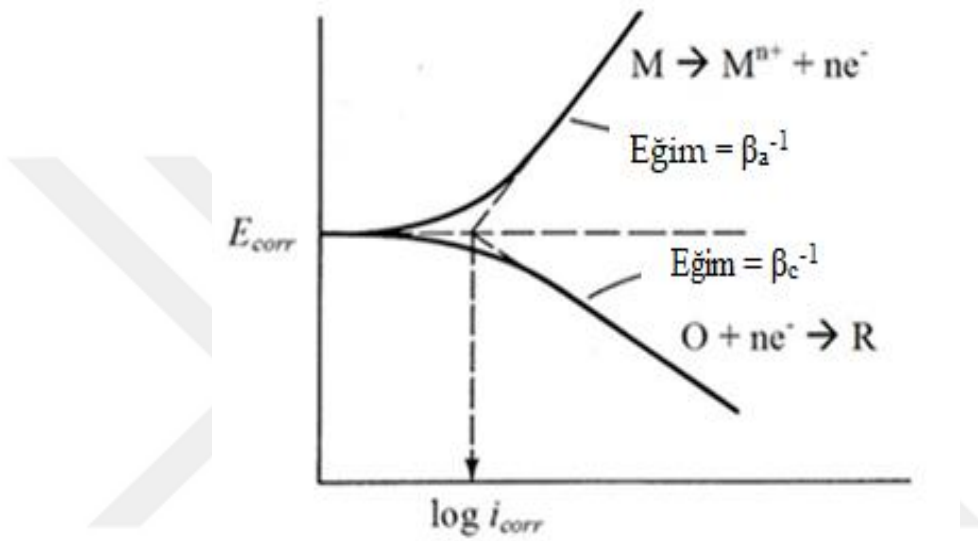
$$I_{rxn} = I_o \left(e^{-\beta_{RT}^{nF} \eta_{rxn}} - e^{1-\beta_{RT}^{nF} \eta_{rxn}} \right) \quad (1.28)$$

η_{rxn} katodik (negatif) olduğunda, yukarıdaki denklemdeki ikinci terim ihmal edilebilir ve bu nedenle:

$$I_{rxn} = I_c = I_o = \left(e^{-\beta \frac{nF}{RT} \eta_{rxn}} \right) \quad (1.29)$$

veya

$$\eta_{rxn} = \eta_c = b_c \log \left(\frac{I_c}{I_o} \right) \quad (1.30)$$



Şekil 1.10. Tafel bölgelerinin ekstrapolasyonunu gösteren toplam akıma karşı potansiyel eğrisi

I_c 'nin katodik akım olduğu ve b_c 'nin katodik Tafel sabiti olduğu durumlarda Eşitlik (1.30) yazılabilir.

$$\beta_c = -2,303 \left(\frac{RT}{\beta nF} \right) \quad (1.31)$$

Ancak η_{rxn} pozitif olduğunda (anodik), denklemin (1.29) ilk terimi ihmal edilebilir ve bu nedenle:

$$I_{rxn} = I_a = -I_o \left(-e^{1-\beta \frac{nF}{RT} \eta_{rxn}} \right) \quad (1.32)$$

veya

$$\eta_a = \beta_a \log \left(\frac{I_a}{I_0} \right) \quad (1.33)$$

$$\beta_a = -2,303 \left(\frac{RT}{\beta_{nF}} \right) \quad (1.34)$$

Tafel düz çizgisinin ekstrapolasyonu, korozyon akımı yoğunluğunu (I_{corr}) belirler. İnhibisyon etkinliği şu şekilde hesaplanabilir:

$$IE\% = \frac{i_{corrBoş} - i_{corri}}{i_{corrBoş}} \times 100 \quad (1.35)$$

i_{corri} 'nin seçilen inhibitör konsantrasyonuna karşılık gelen değer ve $i_{corrBoş}$ inhibitörsüz durumda elde edilen değerdir.

1.1.4. Adsorpsiyon izotermi

Organik molekülün metal yüzeyine adsorpsiyonu, organometalik kompleks oluşumu, fiziksel veya elektrostatik adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon yoluyla olabilir. Adsorbe olan inhibitörler, çelik yüzey üzerindeki reaksiyon yerini geometrik bloklama vasıtasıyla azaltarak etki ederler. Ayrıca, anodik ve katodik reaksiyonların ortalama aktivasyon enerji bariyerlerini değiştirerek bileşiklerin elektro katalitik etkisi veya reaksiyon ürünleri vasıtasıyla korozyonu önleyebilir (Nethaji, vd., 2013). Adsorpsiyon iki şekilde sınıflandırılabilir (Tablo 1.1).

1.1.4.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Metalik yüzey ile inhibitör arasındaki elektrostatik çekimin kullanılması yoluyla gerçekleşen bir adsorpsiyon mekanizmasıdır. Burada karşıt yükler inhibitörün metalik yüzeye adsorpsiyonu ile sonuçlanır. Fiziksel olarak adsorbe olan inhibitörler hızlı etkileşime sahiptir, ancak yüzeyden zorlanmadan da çıkarılabilirler. Ayrıca, sıcaklıktaki bir artış, adsorbe edilmiş inhibitör moleküllerinin desorpsiyonuna sebep olur (Nethaji, vd., 2013).

1.1.4.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Yükün metal yüzeyle inhibitör moleküller arasında paylaşıldığı veya aktarıldığı diğer bir adsorpsiyon mekanizmasıdır. Ayrıca, sıcaklık arttığında adsorpsiyon ve inhibisyon artar (Nethaji, vd., 2013).

İzotermeler, adsorban adsorbant üzerinde (yumuşak çelik yüzeyi) adsorbe edilen inhibitör moleküllerinin miktarı arasındaki ilişkiyi kullanarak adsorpsiyonu tarif eder. Bazı adsorpsiyon izotermeleri Langmuir izotermi, Temkin izotermi, Flory-Huggins (FH) izotermi ve Frumkin izotermidir.

Tablo 1.1. Fiziksel adsorpsiyon ve Kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırması

Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
• Düşük 20-40 KJ/mol aralığında adsorpsiyon ısısı • Çekim kuvveti Van der Waals kuvvetidir • Genellikle düşük sıcaklıkta gerçekleşir ve sıcaklık arttıkça düşer • Geri dönüşümlüdür • Gazın sıvılaştırma kolaylığı ile ilgilidir • Çok spesifik değil	• 40-400 kJ/mol⁻¹ aralığında yüksek adsorpsiyon ısısı • Çekim kuvvetleri kimyasal bağ kuvvetleridir • Yüksek sıcaklıkta gerçekleşir • Geri dönüşüm yoktur • Adsorpsiyon derecesi genellikle gazın sıvılaştırılması ile ilişkili değildir • Son derece spesifik

Langmuir izotermi

$$\frac{C}{\theta} = 1 + \frac{K}{C} \quad (1.36)$$

ile verilir. C inhibitörün konsantrasyonu, K adsorpsiyon denge sabiti ve θ inhibitörün yüzey kapsama kesridir.

$$\log \frac{C}{\theta} = \log C + \log K \quad (1.37)$$

$\log (C/\theta)$ 'ya karşı $\log C$ grafiği doğrusaldır (Nwabanne, vd., 2012).

Temkin izotermi

$$\theta = \frac{-2,303 \log K}{2a} - \frac{2,303 \log C}{2a} \quad (1.38)$$

Eşitliği ile belirtilir. C; inhibitör konsantrasyonu, θ ; inhibitörün kapladığı yüzey derecesi, K ise adsorpsiyon denge sabiti ve a itme parametresidir. $\theta - \log C$ grafiğinde $-2,303/2a$ ve kayma $(-2,303 \log K)/2a$ yı verir. “a” değerleri adsorpsiyon katmanında itmenin olduğunu kanıtlamak için negatif olmalıdır (Nwabanne, vd., 2012).

Frumkin İzotermi

Frumkin adsorpsiyon izotermi, Eşitlik (1.38) ile verilir (Dehghani, vd., 2019).

$$\log \left(C \times \frac{\theta}{1-\theta} \right) = -2,303 \log K + 2 \alpha \theta \quad (1.39)$$

C; inhibitör konsantrasyonu, θ ; yüzey kaplama kesri, K adsorpsiyon-desorpsiyon sabiti ve α adsorbe edilen tabakadaki etkileşimi (yanal etkileşim terimi) tanımlar. $\log (C \times \theta/(1 - \theta))$ grafiği θ 'ya karşılık doğrusal bir ilişki sağlar, burada 2α eğim, $2,303 \log K$ ise kaymadır. α değeri pozitif olmalıdır bu, inhibitörün hafif çelik yüzeye çekildiğini gösterir (Nwabanne, vd., 2012).

The Flory-Huggins izotermi

$$\log \left(\frac{\theta}{C} \right) = \log K + x \log(1 - \theta) \quad (1.40)$$

ile belirtilir. C: inhibitör konsantrasyonu, θ : inhibitör tarafından kaplanan yüzeyin derecesi, K, adsorpsiyon denge sabiti ve x: boyut parametresidir.

$\log (\theta/C)$ karşı $\log (1-\theta)$ grafiği doğrusaldır. Burada, x eğim ve $\log K$ kesişimdir. x'in değerleri pozitif olmalıdır, çünkü bu, adsorbe edilen türlerin, su moleküllerini yumuşak çelik yüzeyinden değiştirebilmesinden dolayı hacimli olarak tanımlanabileceği anlamına gelir (Nwabanne, vd., 2012).

1.1.5. Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG°_{ads})

Adsorpsiyon denge sabiti (K), adsorpsiyon izoterminden belirlenir ve standart Gibbs serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG°_{ads}) aşağıda verilen eşitliklerden bulunur (Tazouti, vd., 2016).

$$K = e^{\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right)} \quad (1.41)$$

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -2,303 RT \log(55,5K) \quad (1.42)$$

T: K cinsinden sıcaklık ve R ise evrensel gaz sabitidir. Serbest adsorpsiyon enerjisi, Langmuir'den elde edilen K değerlerinden hesaplanır. Serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG°_{ads}) değerleri -20 kJ/mol'den düşükse fiziksel adsorpsiyon, -40 kJ/mol'den yüksekse kimyasal adsorpsiyon mekanizmasını gösterir (Tazouti, vd., 2016).

1.1.6. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar

Tüm hesaplamalar, Gaussian (09) (Frisch, vd., 2009), yazılım paket programı yardımıyla, Becke'nin 1988 değiş-tokuş fonksiyoneli, Lee, Yang ve daha sonra Parr fonksiyonel korelasyonun bir araya getirilmiş şekli olan, B3LYP fonksiyonel yoğunluk teorisi (DFT) yöntemi ve 6-311++G(2d,2p) baz seti kullanılarak yapılmıştır.

Tüm hesaplamalar gaz ve çözücü (su) fazında da nötr ve protonlanmış formlarda yapılmıştır. Bu formlarda, E_{HOMO} , E_{LUMO} , enerji farkı (ΔE), elektron ilgisi (A), elektronegativite (χ), kimyasal potansiyel (μ), iyonlaşma potansiyeli (I), sertlik (η), yumuşaklık (σ), küresel elektrofilite indeksi (ω) gibi kuantum kimyasal parametreler incelenmiştir. Genel olarak, kuantum kimyasal parametrelerin çoğu, temel kümelerin seçimine bağlıdır ve polarizasyon ve difüzyon fonksiyonlarının eklenmesiyle daha iyi sonuçlar elde edilir (Eşme, vd., 2014).

1.1.6.1. Tanımlar ve Denklemler

Elektronegatiflik (χ), kimyasal potansiyel (μ) ve kimyasal sertlik (η) gibi kuantum kimyasal parametreleri, elektronların veya kimyasal bileşiklerin reaktivitelerini kabul eden ölçümler olabilir (Verma, vd., 2016). Kuantum kimyasının gelişimine önemli katkılar sağlayan Kavramsal Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinde (CDFT), yukarıda belirtilen kuantum kimyasal parametreleri, sabit bir dış potansiyel $v(r)$, Elektron (N) sayısına göre elektronik enerjinin (E) türevi olarak aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} \quad (1.43)$$

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{v(r)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(r)} \quad (1.44)$$

(1.44) nolu eşitlikte, elektronegativite kimyasal potansiyelin negatif işareti olarak verilmektedir. Yaklaşık elektronegatifliği, kimyasal potansiyel ve kimyasal sertliği hesaplamak için, Pearson ve Parr sonlu farklar yaklaşımı tekniği kullanılabilir (Verma, vd., 2016).

1.1.6.2. Küresel Kimyasal Reaktivite

Kimyasal reaktivite, B3LYP yöntemi ve 6-311++G(2d,2p) temel seti kullanılarak belirlenmiştir. Elektronegativite (χ), sertlik (η), yumuşaklık (S), elektrofiliklik endeksi (ω) gibi nitel kimyasal kavramlar açısından kimyasal reaktivite ve seçicilik ile ilgili teorik bilgiler sağlamada başarılı olduğu bulunmuştur. Yoğunluk fonksiyonellik teorisi ile kimyasal reaktivite arasındaki temel ilişki tam olarak Parr tarafından kurulan ilişkidir (Li, vd., 2017). DFT'nin kimyasal potansiyelini, n elektron sayısına göre enerjinin ilk türevi ile ve dolayısıyla elektronegatifliğin negatif (χ) ile bağdaşmaktadır. İyonlaşma potansiyeli (I) ve moleküllerin elektron ilgisi (A) Koopmans teoreminin yardımıyla hesaplanabilir (Gunavathy, vd., 2012). Bu teoriye göre, en yüksek dolu ve en düşük boş moleküler orbital enerjinin negatif değeri, iyonlaşma potansiyeli (I) (Eş. 1.45) ve elektron ilgisi (A) olarak ifade edilir (Eş. 1.46).

A, bir sisteme bir proton eklendiğinde salınan enerji olarak tanımlanır. İyonlaşma enerjisi ile E_{HOMO} arasındaki ilişki Eşitlik (1.45) deki gibi yazılır:

$$I = -E_{HOMO} \quad (1.45)$$

I, bir elektronu bir molekülden çıkarmak için gereken enerji miktarı olarak tanımlanır (Li, vd., 2017).

En düşük boş moleküler orbital enerjinin (E_{LUMO}) negatif değeri, Eşitlik (1.46) de gösterildiği gibi, elektron afinitesi A ile benzer şekilde ilişkilidir (Saracoglu, vd., 2018, Dehghani, vd., 2017).

$$A = -E_{LUMO} \quad (1.46)$$

I ve A için her iki değer de bilindiğinde, elektronegatiflik (χ) ve global sertliği (η) belirlenebilir. χ , bir atomun veya bir atom grubunun elektronları kendine doğru çekme gücünün ölçüsü olarak tanımlanır. Yüksek elektronegativite (χ) iyi bir inhibitöre işaret eder (Kubba, vd., 2017).

Sertlik (η), DFT içerisinde N'ye göre E'nin ikinci türevi olarak hem kararlılığı hem de reaktiviteyi ölçen bir özellik olarak tanımlanabilir (Saracoglu, vd., 2018).

$$\mu = -\chi \cong \left(\frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \right) \quad (1.47)$$

$$\eta \cong -\left(\frac{E_{HOMO} - E_{LUMO}}{2} \right) \quad (1.48)$$

Kimyasal yumuşaklık (σ), bir atomun veya bir atom grubunun elektron alma kapasitesinin bir ölçüsüdür. σ , aşağıdaki denklem kullanılarak tahmin edilir:

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \cong -\left(\frac{2}{E_{HOMO} - E_{LUMO}} \right) \quad (1.49)$$

Verici ve alıcı arasındaki azami elektron akışı nedeniyle, enerji azaltma ölçüsü olarak elektrofiliklik endeksi (ω) Eşitlik (1.50) deki gibi tanımlandılar:

$$\omega = -\frac{\mu^2}{2\eta} \quad (1.50)$$

Tanıma göre, bu endeks kimyasal türlerin elektronları kabul etme eğilimini ölçer. İyi, reaktif bir nükleofil, daha düşük bir μ , ω ; ve tersine, iyi bir elektrofil, daha yüksek bir ω değeri ile karakterize edilir. Global elektrofilik indeks düşük bir değere sahip olduğunda, molekül iyi bir inhibe edici etkiye sahiptir (Dehghani, vd., 2017).

Parr ve iş arkadaşlarına göre, global moleküler elektrofiliklik (ω) ve global moleküler nükleofilite (ϵ) endeksi, denklem (1.51) yardımıyla sırasıyla incelenen bileşiklerin moleküler elektronegatiflik ve moleküler sertlik değerlerine dayanarak hesaplanabilir (Li, vd., 2017).

$$\epsilon = \frac{1}{\omega} \quad (1.51)$$

1.1.6.3. Moleküler Orbital Enerjileri

E_{HOMO} çoğu zaman molekülün elektron verme kabiliyeti ile ilişkilidir. Bu nedenle, yüksek E_{HOMO} değerlerine sahip inhibitörler, düşük boş moleküler orbital enerjili uygun bir alıcıya elektronlarını verme eğilimindedir. Buna karşılık, E_{LUMO} , molekülün elektron kabul etme kabiliyetini gösterir, değeri ne kadar düşükse, elektronları kabul etme kabiliyeti o kadar yüksek olur (Kubba, vd., 2017).

1.1.6.4. Enerji Aralığı (ΔE)

Sınır orbitalleri arasındaki enerji farkı (boşluk enerjisi) aşağıdaki şekilde bulunur:

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (1.52)$$

Bu değer, moleküler aktivitenin tanımlanmasındaki bir başka önemli faktördür. Bu nedenle ΔE azaldığında, inhibitör etkinliği artar (Verma, vd., 2018).

1.1.6.5. Dipol Moment (DM)

Çok önemli bir elektronik parametre olan DM molekül içindeki çeşitli atomlardaki eşit olmayan dağılımından etkilenir. Polariteyi tanımlayan özellik, molekülün dipol momentidir. DM, kutupsal bir kovalent bağın polaritesinin bir ölçüsüdür. Atomlar üzerindeki yükün ürünü ve iki bağlı atom arasındaki mesafe olarak tanımlanır. Bununla birlikte, toplam DM, bir molekülün sadece küresel polaritesini yansıtır. Tam bir molekül için, toplam moleküler dipol momenti, tek tek bağ dipol momentlerinin vektörlerinin toplamı olarak yaklaşılabılır. Dipol, bir moleküldeki elektronik dağılım hakkında veri elde etmek için başka bir parametreye sahiptir ve birçok kimyasal sistemin yapısını ve reaktivitesini tartışmak ve rasyonelleştirmek için geleneksel olarak kullanılan özelliklerden biridir. Yüksek DM değeri, bir kimyasal bileşik ile metal yüzey arasındaki adsorpsiyonu artırır (Kubba, vd., 2017).

1.1.6.6. Dipol Polarizasyonu (α)

Enerjideki ikinci merteye değişimi olarak tanımlanan elektrik dipol polarizasyonu (α), elektron yoğunluğunun sonsuz küçük bir elektrik alanı (F) varlığında doğrusal tepkisinin bir ölçüsüdür. Polarizasyon fonksiyonlarının etkisi çok net bir şekilde görülür, *d*-polarizasyon fonksiyonları hiperpolarize edilebilirlik büyüklüğünde hem statik hem de dinamik (β) azalma eğiliminde iken, *p*-polarizasyon fonksiyonları daha küçük değişikliklere yol açar (Xiaojing, vd., 2015). Polarizasyon (α) ortalama değer olarak hesaplanır.

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (1.53)$$

Polarizabilitenin, sertlik değerlerinin üçüncü derecesi ile ters orantılı olduğu ifade edilir. Bugüne kadar kabul gören minimum polarizasyon kabiliyetinin (MPP) ilkesi, evrimin doğal yönünün herhangi bir minimum polarize edilebilirlik durumudur. 6-311++G(2p,2d) baz seti kullanılarak elde edilen sonuçlar arasında mükemmel bir uyum, daha hassas baz setleri ile yapılan hesaplamalarda daha hassas sonuçlar elde edildiği gösterilmiştir (Weinan, vd., 2017).

1.1.6.7. Anizotropis Polarizasyon ($\langle \Delta \alpha \rangle$)

Anizotropi Polarizasyonun, elektronik özelliklerinin bir başka önemli atomik elemanıdır. Polarize edilebilirliğin anizotropisi ($\langle \Delta \alpha \rangle$)

$$\langle \alpha \rangle \geq \left[\frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.54)$$

Aromatik moleküllerin π elektronları plana dik yönde polarizasyona katkıda bulunmaz. Bununla birlikte, moleküllerin dikey yönde polarizasyonu temel olarak σ bağlarının polarizasyonuna uygundur. Anizotropi j, küresel simetrik yük dağılımı için sıfır değer haline geldiğinden, küresel dimetri sapmalarının bir ölçümünü verir ve Denklem (1.61) kullanılarak tanımlanır (Labidi, vd., 2016).

$$k = \frac{(\alpha_{xx}^2 + \alpha_{yy}^2 + \alpha_{zz}^2)}{6\langle \alpha \rangle^2} \quad (1.55)$$

Ortalama kutuplaşma ve anizotropi, optoelektronik ve moleküller arası kuvvetler teorisinde deneysel olarak ilgi çeken parametrelerdir (EŞME, vd., 2014)

1.1.6.8. Hiperpolarizebilite (β)

Hiperpolarizebilite veya birinci dereceden hiperpolarizibilite (β), alana göre polarizabilitenin birinci türevidir. Hiperpolarizibilite, sınır moleküler orbital enerjilerin hesaplanması ile açıklanmaktadır. İlk olarak, hiperpolarizibilite, 3x3x3'lük bir matris ile tanımlanabilen üçüncü dereceden bir tensördür. Kleinman simetrisi nedeniyle (3D) matrisin yirmi yedi bileşeni on bileşene indirgenebilir. Bu çalışmada, hiperpolarizibilite değerleri aşağıdaki denklem kullanılarak elde edilmiştir (Labidi, vd., 2016).

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1.56)$$

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \quad (1.57)$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx} \quad (1.58)$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy} \quad (1.59)$$

1.1.6.9. Proton İlgisi (PA)

Protonlanma bölgeleri, protonlama reaksiyonunun negatif gaz fazı olarak tanımlanırlar. Nötr bir atom veya bir anyon veya molekülün kimyasındaki önemli bir kimyasal reaksiyon sınıfı olan proton afinitesi (PA), yukarıdaki türler ile gaz faz protonu arasındaki reaksiyondaki entalpi değişimi için negatiftir (Verma, vd., 2016). Bu işlem asit-baz reaksiyonları, sayısız enzim reaksiyonu ve elektrofilik ekleme anlamında çok önemli bir rol oynar. Denklemden bazı elektronik yapısı hakkında faydalı bilgiler verir ve aromatik bileşiklerin elektrofilik süstitüsyon duyarlılığının bir göstergesi olarak görev yapar (Gong, vd., 2019). Protonun gaz fazındaki PA, farklı test ve deneysel teknikler kullanılarak tahmin edilebilir. Ancak, belirli bir türün tercih edilen protonlanma alanı deneysel olarak elde edilemez ve bilgiyi elde etmek için teorik hesaplamalar uygulanmalıdır. Ancak, belirli bir tür arasında tercih edilen protonlanma alanı deneysel olarak saptanamaz ve beklenti bilgisine göre teorik hesaplamalara başvurulmalıdır. Nitel moleküler orbital yöntemler, yapılar, enerjiler ve protonasyon reaksiyonu için negatif gaz fazı entalpi olarak tanımlanan protonasyon alanları gibi, deneysel verilerin tamamlanması için bilgiler sağlar (Labidi, vd., 2016).



reaksiyonu için proton afinitesi (PA), aşağıdaki denklem kullanılarak elde edilir:

$$PA = E_{\text{pro}} - (E_{\text{non-pro}} + E_{H^+}) \quad (1.61)$$

Burada E_{H^+} , E_{pro} ve $E_{\text{non-pro}}$, H^+ ion'ün protonlanmış ve protonlanmamış inhibitörlerinin enerjileridir, sırasıyla. E_{H^+} aşağıdaki gibi elde edilmiştir:

$$E_{H^+} = E_{(H_3O^+)} - E_{(H_2O)} \quad (1.62)$$

2. LİTERATÜR TARAMASI

Azot atmosferinde değişik derişimlerde hekzametilentetramin (HMTA) içeren ve içermeyen 0,3 M HCl, 0,1 M H₂SO₄ ve 0,1 M H₂SO₄ + 1×10⁻³M HCl çözeltilerinde çeliğin korozyonu elektrokimyasal çalışmalar ile belirlenmiştir. Asidik çözeltilerde çeliğin korozyonu için HMTA'nın iyi bir korozyon önleyici görevi gördüğü bulunmuştur. HMTA konsantrasyonunun artması ile inhibisyon etkinliği artmıştır. Bu sonuç çelik yüzeyinde inhibitörün adsorplandığını ve adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon izoterminden denge sabiti değerleri (K_{ads}), adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri (ΔG°_{ads}) hesaplanmıştır. Sıcaklığın korozyon davranışına etkisi 1,0×10⁻¹ M inhibitör içeren ortamlarda 293-323 K sıcaklık aralığında çalışılmıştır. HMTA'nın inhibisyon etkinliğinin sıcaklığın 323 K'e kadar arttıkça, arttığı görülmüştür. Aktivasyon enerjileri (E_a) farklı sıcaklıklarda elde edilen korozyon hızlarından hesaplanmıştır. Potansiyodinamik polarizasyondan ve AC empedans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar, bileşiğin çeliğin korozyonuna karşı etkili bir inhibitör olduğunu ve HCl'de H₂SO₄'den daha iyi etkinlik gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Bu çalışmada, asidik ortamlarda çeliğin yüzey analizleri de yapılmıştır (Bayol, vd., 2007).

Dört tiyosemikarbazon ve iki semikarbazon'un 1,0 M HCl'de karbon çeliği korozyonuna karşı inhibisyon etkisi, farklı inhibitör konsantrasyonlarında potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile araştırılmış, ayrıca moleküler modelleme çalışmaları yapılmıştır. Polarizasyon eğrileri, değerlendirilen tüm bileşiklerin karma tip inhibitörler olarak davrandığını göstermiştir. EIS deneyleri inhibitörlerin varlığının, korozyon işleminin yük transfer direncini arttırdığını ve inhibisyon etkinliğini arttırdığını göstermişlerdir. Değerlendirilen inhibitörlerin adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Teorik sonuçlar, deneysel verilerle desteklenmiştir. Hem deneysel hem de teorik veriler tiyosemikarbazonların, semirbazonlardan daha iyi korozyon inhibitörleri olduğunu göstermiştir (Goulart, vd., 2013).

(E)-3-fenil-2-(1H-tetrazol-5-il) akrilonitril (PTA), (E)-3-(4-nitrofenil)-2-(1H-tetrazol-5-il) akrilonitril (NTA) ve (E)-3-(4-hidroksifenil)-2-(1H-tetrazol-5-il) akrilonitril

(HTA)'ın 1,0 M HCl'de yumuşak çeliğin korozyon önleme etkinliği deneysel ve teorik yöntemler kullanılarak test edilmiştir. Sonuçlar, inhibisyon etkinliğinin artan konsantrasyonla arttığını ve 40 mg/L konsantrasyonda maksimum değere ulaştığını göstermiştir. İncelenen inhibitörlerin inhibisyon etkinliği, HTA (%98,69)>NTA (%96,60)>PTA (%93,99) sırasını izlemiştir. Polarizasyon çalışmaları, tetrazollerin katodik inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. Tetrazollerin yumuşak çelik yüzeyinde adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izoterminde uymuştur. Bu çalışmada, adsorpsiyon serbest enerjisinin değerleri 34,92 ila 39,71 kJ/mol arasında değişmiştir. Tetrazollerin yumuşak yüzey üzerindeki adsorpsiyonu SEM, EDX ve AFM çalışmaları ile desteklenmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamalar deneysel sonuçlarla uyumlu çıkmıştır (Verma, vd., 2016).

Laktik asit, nikotinik asit ve karoten gibi çok sayıda aktif bileşik içeren Hodan çiçeği ekstresinin (BFE) 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin (MS) korozyonuna inhibisyon etkisi araştırılmıştır. Ekstraktın inhibisyon etkisi potansiyodinamik polarizasyon (PPL) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile araştırılmıştır. Hodan çiçeği ekstraktının farklı bileşenleri FT-IR ve UV-Vis yöntemleriyle incelenmiştir. Yüzey morfolojisi AFM ve SEM analizleri ile incelenmiş ve yüzey hidrofiliği/hidrofobikliği temas açısı testi ile değerlendirilmiştir. EIS bulguları, HCl çözeltisinde Hodan çiçeği özü içeriğinin artması ve daldırma süresinin artmasıyla HCl ortamında korozyon önleme etkinliğinin arttığını ve 5 saat sonra 800 ppm'de %91'lik en yüksek değerin elde ettiğini göstermiştir. Polarizasyon eğrilerine dayanarak, Hodan çiçeği ekstraktının katodik kontrollü karma tip inhibitör etki gösterdiği bulunmuştur. SEM ve AFM incelemeleri, BFE bileşenlerinin MS yüzeyindeki adsorpsiyonundan dolayı, az hasarlı pürüzsüz bir yüzey morfolojisine yol açtığını göstermiştir. Temas açısının analizi, BFE miktarının artışı ile yüzey hidrofobikliğinin geliştiğini göstermiştir. Ayrıca, yeşil inhibitör molekülleri ile yüzey kaplaması, moleküller arası etkileşime sahip olmayan bir tek inhibitör molekül tabakasının çelik yüzeyi kapladığını gösteren Langmuir izoterminde uygun olmuştur. Ek olarak, moleküler simülasyonlar, BFE'nin organik moleküllerinin çelik substrat üzerinde adsorbe olduğunu göstermiştir. Teorik araştırmaların sonuçları, yeşil inhibitör türlerinin donör-alıcı etkileşimlerini göstermiştir (Dehghani, vd., 2019).

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve ab initio (HF ve MP2) hesaplamalarıyla kuinolin molekülü (QL) ve onun kinolin (QLD) ve kuinaldik asit (QLDA) olarak adlandırılan türevlerinin, yumuşak çelik için asidik ortamda, korozyon önleyici olarak etkilerini araştırmak üzere yapılmıştır. Protonlanmamış ve protonlanmış formlar için vakumda ve suda hesaplamalar yapılmıştır. Moleküllerin reaktivitesi ve seçiciliği hakkında bir öngörü sağlamak için bazı kuantum kimyasal parametreler hesaplanmış ve tartışılmıştır. Farklı hesaplama yöntemlerinin performansı da mevcut deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar DFT-B3LYP baz setinin çalışılan sistemlerin geometrisi ve kuantum kimyasal parametrelerini tanımlamak için yeterli olduğunu göstermiştir. Hem deneysel hem de teorik sonuçlar QLDA'nın en yüksek inhibisyon etkinliğine sahip olduğunu göstermiştir. Su çözeltisindeki ve vakumdaki kuantum kimyasal parametrelerin eğilimlerindeki bir karşılaştırma, çözücü etkilerinin asgari etkisini göstermektedir (Ebenso, vd., 2012).

Musa acuminate (Cultivar variety-Nendran) (MNP)'nin olgunlaşmamış meyve kabuğu ekstraktının 1,0 M HCl'de yumuşak çeliğin korozyonu üzerine inhibisyonu ağırlık kaybı ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile çeşitli ekstrakt konsantrasyonlarında 30-80 °C sıcaklık aralığında yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, MNP ekstraktının asit ortamında etkili bir inhibitör olarak etki ettiğini ve %2 inhibitör konsantrasyonunda %96 gibi yüksek verime sahip karma tipte bir inhibitör olduğunu göstermektedir. MNP ekstraktının inhibisyon etkinliği, konsantrasyon artışı ile artmış ancak sıcaklık artışı ile azalmıştır. Deneysel veriler adsorpsiyonun Langmuir ve Temkin adsorpsiyon izotermine göre meydana geldiğini ortaya koymuştur (Gunavathy, vd., 2012).

4-hidroksilbenzilidenaminometil-5-etil-1,3,4-tiadiazol sentezlenmiş ve potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, açık devre potansiyeli yöntemleriyle 1,0 M HCl çözeltisi içinde yumuşak çelik üzerinde korozyon inhibitörü olarak test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, 4-hidroksilbenzilidenaminometil-5-etil-1,3,4-tiadiazolün, HCl çözeltisinde %90'ın üzerinde bir verim ile yumuşak çelik için iyi bir korozyon önleyici olarak etki ettiğini göstermiştir. Empedans parametrelerindeki değişikliklerin, inhibitörün yumuşak çelik numunelerin yüzeyinde adsorplanarak koruyucu kaplama tabakası oluşumuna neden olduğunu belirtmişlerdir.

İnhibisyon etkinliğinin inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla arttığı ve sıcaklığın artmasıyla azaldığını bulmuşlardır (Habeb, vd., 2018).

N-(7-asetoksi-2-okso-2*H*-1-benzopiran-4-il)metil)-2-(akriloiloksi)-N,N-dimetiletan-aminium bromür (AOBAB) olarak isimlendirilen yeni bir korozyon önleyici sentezleyerek, bunların yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonu üzerindeki etkilerini 1,0 M HCl çözeltilerinde, ağırlık kaybı ölçümü, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), Tafel polarizasyon tekniği ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelemişlerdir. Tüm deney sonuçlarına göre, inhibisyon etkinliği AOBAB konsantrasyonun ve sıcaklığın artmasıyla artmıştır. Tafel polarizasyon çalışmaları, AOBAB'nin karma tip inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. AOBAB'nin hafif çelik yüzey üzerinde 1,0 M HCl çözeltilerinde adsorpsiyonu, Langmuir izotermine uymuştur. Aktivasyon enerjisi (E_a), aktivasyon entalpisi (ΔH^0) aktivasyon entropisi (ΔS^0), adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}), ve adsorpsiyon için standart serbest enerji (ΔG^0_{ads}) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Yumuşak çelik yüzeyinin SEM görüntüleri inhibitör moleküllerinin yüzeye kuvvetle adsorbe olduğunu doğrulamıştır (Fu, vd., 2011).

Vernonia amygdalina'nın etanol ekstraktının 0,2 M H₂SO₄ çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna inhibitör etkisi ağırlık kaybı tekniği kullanılarak araştırılmıştır. İnhibisyon etkinliği 303 ve 323 K'de sırasıyla %23,37 ila %8,59 ve %22,45 ila %35,78 arasında değişmiştir. Ekstraktın inhibisyon etkinliği, daldırma sıcaklığı ve süresi arttıkça azalmış, ekstrakt konsantrasyonundaki artışla artmıştır. İnhibitörün yumuşak çelik yüzeyindeki adsorpsiyonunun ekzotermik, kendiliğinden olduğu ve adsorpsiyon ısısının -2,12 ila -4,87 kJ.mol⁻¹ arasında değişen fiziksel adsorpsiyon mekanizmasıyla uyumlu olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon verileri Langmuir, Temkin, Frumkin ve Flory-Huggins adsorpsiyon izotermine uyarlanmıştır (Nwabanne, vd., 2012).

2-3-Phenil-4-okso-3,4-dihidrokinazolinon-2-il-tiyo-asetofenil tiyosemikarbazit (PQPS) olarak isimlendirilen yeni sentezlenmiş kinazolinon türevinin 1,0 M HCl'de karbon çeliği için çeşitli konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda, potansiyodinamik polarizasyon tekniği ve SEM kullanılarak inhibitör etkinliği deneysel olarak araştırılmıştır. İnhibitörün adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu

ve fiziksel olarak adsorplandığı bulunmuştur. Polarizasyon eğrileri, bileşiğin karma tip inhibitör olarak etki ettiğini göstermiştir. 5 ppm inhibitör kullanılarak maksimum %96,75 inhibisyon etkinliği elde edilmiştir. SEM görüntüsü, inhibitörün karbon çeliği yüzeyi üzerinde koruyucu bir film oluşturduğunu doğrulamıştır. Yarı deneysel yöntemlerden biri olan PM3 ve B3LYP/6-311++G(2p,2d) düzeyindeki Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ile Gaussian-09 programını kullanılarak, 2-[(3-phenyl-4-oxo-3,4-dihydroquinazolinone-2-yl-thio) aceto] phenyl thiosemicarbazide molekülünün, yapısal, elektronik ve reaktivite parametreleri vakumda ve iki sıvı ortamda (DMSO ve H₂O) incelenmiş ve bir korozyon önleyici olarak deneysel etkinlikleri ile uyumu incelenmiştir (Kubba, vd., 2017).

1,0 M HCl N-fenilhidrazin-1,2-dityokarboamit (PDA) içerisindeki yumuşak çeliğin korozyonunun önlenmesi ağırlık kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. İnhibisyon etkinliği, inhibitör konsantrasyonunda ve çözelti sıcaklığındaki artışla artmıştır, daldırma süresinin ve asit konsantrasyonunun artmasıyla çok yavaş bir oranda düşmüştür. PDA'nın hafif çelik üzerinde hidroklorik asit çözeltisinde adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uymuştur. Potansiyodinamik polarizasyon, PDA'nın karma tip inhibitör olarak etki ettiğini göstermektedir. Termodinamik parametreler adsorpsiyonun kendiliğinden ve ekzotermik bir süreç olduğunu göstermektedir. Kullanılan üç yöntemden elde edilen sonuçlar iyi bir uyum içinde olduğu bulunmuştur (Shukla, vd., 2011).

Bu araştırmada, kazeinin 0,1 M HCl'de yumuşak çeliğin korozyon davranışına etkisi farklı analitik tekniklerle incelenmiştir. Ağırlık kaybı ölçümlerine göre, kazein konsantrasyonunun 50 ppm'den 400 ppm'e artması, yumuşak çeliğin korozyon hızının düşmesine neden olmuştur. Örneğin, 298 K'da kazein içermeyen çözelti için hesaplanan ağırlık kaybı 98,1 mpy iken, 50 ppm kazein içeren ortamda 34,3 mpy ve 400 ppm kazein içeren ortamda 3,9 mpy'ye düştüğü bulunmuştur. Bununla birlikte, sıcaklığın 298 K'den 343 K'e yükseltilmesi korozyon hızını artırmıştır. Termodinamik hesaplamalara göre, korozyon aktivasyon enerjisi ve aktivasyon entalpisi 400 ppm inhibitör içeren ortamda 8,61 kJ/mol'den 45,89 kJ/mol'e ve 5,95 kJ/mol'den 43,23 kJ/mol'e artmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon deneylerinden kazein içeren

ortamlarda azalmıştır. EIS sonuçlarına göre yük transfer direnci $121,4 \Omega \text{ cm}^2$ 'den $917,9 \Omega \text{ cm}^2$ 'ye kadar artmıştır. ATR-FTIR ve EDS analizleri kazeinin yumuşak çelik üzerinde yüzey adsorpsiyonunu doğrulamıştır. Ayrıca AFM kazeinin varlığında numunelerin yüzeylerinin düzgün olduğunu göstermiştir (Rabizadeh, vd., 2019).

Ham alkaloitlerin ve flavonoid ekstralarının *Ocimum tenuiflorum* köklerinin HCl ortamında yüksek karbon çeliğinin korozyonuna etkisi termometrik, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Fito bileşiklerinin HCl ortamında yüksek karbonlu çeliğin korozyonunu önlediğini bulmuşlardır. Alkaloitler flavonoid özütlerine kıyasla daha yüksek inhibisyon etkinliği göstermiş ve inhibisyon etkinliği maksimum 2,0 g/L konsantrasyonda, sırasıyla %98,1 ve %93,6 bulunmuştur. Ekstrakt konsantrasyonunda artış ile inhibisyon etkinliği artmıştır. İnhibitörlerin adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon sonuçları, çelik yüzeyinde inhibitörlerin yük transfer direncinin arttığını ve korozyon akım yoğunluğu değerlerinin azaldığını göstermiştir. Gibbs adsorpsiyon serbest enerjisinden elde edilen veriler adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ve inhibitörlerin metal yüzeyinde kararlı adsorplandıklarını göstermiştir (Ugi, vd., 2018).

Merkapto-triazol bileşiği olan Salisilidenamino-3-fenil-5-merkapto-1,2,4-triazol (SAPMT) sentezlenmiş ve yumuşak çeliğin 1,0 M HCl çözeltisindeki korozyonuna inhibisyon etkisi ağırlık kaybı ve elektrokimyasal tekniklerle araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar SAPMT'nin HCl çözeltisinde yumuşak çelik için bir korozyon önleyici olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları, SAPMT'nin hem anodik hem de katodik reaksiyonları engellediğini ve metalin aktif bölgesini bloke ederek yumuşak çeliğin korozyonunu inhibe ettiğini göstermiştir. Potansiyodinamik teknik kullanılarak bazı triazol türevlerinin değişen fonksiyonel gruplarının inhibisyon verimi üzerindeki etkisi de rapor edilmiştir. SAPMT'nin aynı moleküldeki phenil, merkaptto ve azometin grupları, karşılık gelen bileşiklerden daha yüksek koruma etkinliğine sahiptir. Sıcaklığın 1,0 M HCl'de 0,5 g/L SAPMT içeren ortamlarda yumuşak çeliğin korozyon davranışı üzerindeki etkisi 25 ila 75 °C sıcaklık aralığında incelenmiştir. Aktivasyon enerjisi ve serbest

adsorpsiyon enerjileri belirlenmiştir. Asitli ortamlarda yumuşak çeliğin korozyon inhibisyon mekanizmasını oluşturmak için yüzey analizleri yapılmıştır. İnhibisyon süreci için termodinamik parametreler, istatistiksel model temelinde hesaplanmıştır (Wang, vd., 2002).

Yumuşak çelik korozyonu üzerinde 2-amino-4-(4-metoksifenil)-tiyazol (MPT)'ün inhibitör etkileri, sırasıyla 0,5 M H₂SO₄ ve 1,0 M HCl çözeltilerinde araştırılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin ve elektrokimyasal empedans spektroskopisinin analizinden MPT'nin asitli çözeltilerde yumuşak çeliğin korozyonunu etkili bir şekilde önlediği bulunmuştur. Optimum koşullar altında, inhibisyon etkinliği (η), 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde %95 olarak bulunmuştur. MPT'nin inhibisyon etkinliği korozyon inhibitörü olarak rapor edilen 2-amino-4-feniltiyazolün (APT)'ninkinden çok daha iyi bulunmuştur. Polarizasyon eğrileri MPT'nin yumuşak çeliğin HCl çözeltisinde anodik korozyonunu ve H₂SO₄ çözeltisindeki katodik korozyonu engellediğini göstermiştir. MPT'nin yumuşak çelik yüzeyinde adsorpsiyonunun, her iki asit çözeltisinde Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Kuantum hesaplamalarından elektron donör grubunun (-OCH₃) eklenmesinin, molekülün yumuşak çelik yüzeyinde daha iyi adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğunu göstermektedir. Protonlanmış MPT ve Fe yüzeyindeki anyonlar arasındaki etkileşim ilk olarak moleküler dinamik uyarımlar kullanılarak araştırılmış ve sonuçlar sülfat iyonlarının adsorpsiyonu ile MPTH⁺'nin Fe yüzeyinde üstün bir bağlanma enerjisine sahip olduğunu göstermiştir. UV-spektrum araştırılması, deneysel verilerin ve teorik hesaplamaların doğrudan korelasyonunu göstermiştir (Gong, vd., 2019).

Yeni sentezlenmiş üç triazolotriazepin türevinin, 9-etil, 6-metil, 7*H*-1,2,4 triazol[4,3-b][1,2,4 triazepin 8(9*H*)-bir (TTY), 7,9 didecyl 6 metil 7*H*-1,2,4 triazol[4,3-b][1,2,4] triazepin 8 bir (TTY4), ve 7,9 ditetradecyl 6 metil 7*H*-1,2,4 triazol[4,3-b][1,2,4] triazepin 8 bir (TTY5)'nin inhibe edici etkisi, 1,0 M HCl'deki karbon çeliği için potansiyodinamik polarizasyon (PDP), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve yüzey analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar, karbon çeliğinin HCl çözeltisindeki korozyonunun bu yeni organik inhibitörler tarafından verimli bir şekilde inhibe edildiğini göstermektedir. Test edilen inhibitörlerin karbon çeliği

yüzeyinde adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğu ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Demir üzerinde bu inhibitörlerin korozyon önleyici mekanizması kuantum kimyasal hesaplamalar ve moleküler dinamik simülasyonlar ile açıklanmıştır. Deneysel verilerle teorik sonuçların uyumlu olduğu ve inhibisyon etkinlik sırasının TTY5, TTY4, TTY olduğunu göstermiştir (El Bakri, vd., 2019).

Rosa canina meyve özü, 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonunu önlemek için kullanılmıştır. İnhibitörün inhibisyon etkinliği, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon testi ile incelenmiştir. Sonuçlar, *Rosa canina* meyve ekstraktının karma tip bir inhibitör olarak etki yaptığını ve yumuşak çeliğin korozyon akım yoğunluğunu 110 mA/cm²'den (0,0 ppm) 44 mA/cm²'ye (800 ppm) düşürdüğünü göstermiştir. Maksimum korozyon önleme etkinliği (yaklaşık %86) 800 ppm inhibitör kullanılarak elde edilmiştir. Hafif çelik yüzey üzerindeki inhibitör adsorpsiyonu, su temas açısını önemli ölçüde artırmıştır (yaklaşık %50) (Sanaei, vd., 2019).

Yumuşak çelik için 1,0 M HCl çözeltisinde, p-metoksibenzaldehit tiyosemikarbazon (MOBT), p-karboksibenzaldehit tiyosemikarbazon (COBT) ve petilbenzalaldehit tiyosemikarbazon (EBT) olarak isimlendirilen üç benzaldehit tiyosemikarbazon türevinin inhibisyon davranışı, gravimetrik ölçümler, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağıtıcı spektrum kullanılarak incelenmiştir. Gravimetrik ölçümler korozyon hızının, inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla azaldığını ve COBT inhibitörünün, 300 mM'de en yüksek %96,4 inhibisyon etkinliği sergilediğini ortaya koymuştur. Potansiyodinamik polarizasyon sonuçlarında, bu üç bileşiğin, karma tip inhibitör olarak etki gösterdiği bulunmuştur. Bu üç inhibitörün 1,0 M HCl çözeltisindeki hafif çelik yüzeyde adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Teorik hesaplamalar da yapılmış ve deneysel ölçümlerle uyumlu olduğu bulunmuştur (Zhang, vd., 2019).

Yapılan çalışmada, Lee-Yang-Parr (B3LYP)'nin 6-311++G(2d,2p) ile fonksiyonel olarak gradyan ile düzeltilmiş korelasyon yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), korelasyon tutarlılığı, polarize değerlik, X-zeta (cc-pVTZ) temel seti, 6-

311++G(2d,2p) temel seti ile ayarlanan BP86 ve gaz içerisinde Hartree-Fock (HF)/6-311++G(2d,2p) metodu kullanılarak ab initio hesaplamaları ile yöntemleriyle, nötr ve protonlanmış molekül formlarının gaz ve su fazlarında, 4-metil asetofenon tiyosemikarbazon, 4-metoksi asetofenon tiyosemikarbazon, Benzaldehit tiyosemikarbazon, Benzaldehit tiyosemikarbazo, 4-etil benzaldehit tiyosemikarbazon ve 4-bromo benzaldehit tiyosemikarbazon olarak adlandırılan altı tiyosemikarbazon türevi araştırılmıştır. Kuantum kimyasal parametreler/tanımlayıcılar, yani, dipol momenti (DM), en yüksek dolu moleküler orbital enerji (E_{HOMO}), en düşük boş moleküler orbital enerji (E_{LUMO}), HOMO-LUMO enerji farkı (ΔE), mutlak elektronegativite (χ) sertlik (η), yumuşaklık (σ), proton afinitesi (PA), elektrofiliklik (ω) ve nükleofiliklik (ϵ) hesaplanmış ve deneysel inhibisyon verimleriyle (%IE) ilişkilendirilmiştir. Teorik ve deneysel sonuçların iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür (Saraçoğlu, vd., 2018).

N-fenilhidrazin-1,2-bis (karbotioamid) bileşiği, tiyosemikarbazit ile fenilizotiyosiyanatın etanol çözeltinde reaksiyonu ile sentezlendi. Elde edilen yeni bileşik, çeşitli spektral ve elementel analizlerle karakterize edildi. Antibakteriyel, antioksidan ve salamura karides ölümcül biyo-tahliline tabi tutuldu. Bileşik, IC_{50} değeri 12,79 μg olan salamura karides öldürücülüğünü göstermiştir, bu, IC_{50} değeri 0,33 μg olan vincristine benzerdir. Bileşik, Gram+ ve Gram- ve organizmalarına karşı ve ayrıca test edilen mantar suşlarına karşı antimikrobiyal aktivite sergilemediği, ancak, referans standardı butile hidroksitolüen (BHT) ile IC_{50} değeri 1,43 μg olan 0,185-100 μg konsantrasyon aralığındaki IC_{50} değeri 16,46 μ ile karşılaştırıldığında çok iyi serbest radikal süpürme aktivitesi gözlemlendiği rapor edilmiştir (Hossain, vd., 2012).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Sentezde Kullanılan Kimyasallar

Bileşiklerin sentezinde kullanılan Tiyosemikarbazid, Benzil izotiyosiyanat, 2-Floro fenil izotiyosiyanat, Sikloheksil izotiyosiyanat, Etanol ve HCl Merck markadır.

3.1.2. Elektrotlar

Elktrokimyasal testlerde;

- Çalışma elektrodu olarak bileşimi %0,11 Si, %1,01 Cr, %0,99 Mn ve %97,89 Fe içeren elektrot.
- Karşı elektrot olarak 1x1 cm boyutlarında platin elektrot.
- Referans elektrot olarak Ag/AgCl (3,0 M KCl) elektrodu kullanılmıştır.

Elektrokimyasal deneylerde üç elektrotlu bir hücre düzeneği kullanılmıştır. Silindirik çalışma elektrotlarının elektriksel iletkenliği bir bakır tel ile sağlanmıştır. Poliester içine gömülen yumuşak çelik elektrotların korozif ortam ile temas halinde tutulan bölümü 0,6359 cm² yüzey alanına sahiptir. Her bir deneyden önce, yumuşak çelik yüzeyler mekanik olarak farklı kalınlıklarda zımpara kâğıdı (1000, 600 ve 150) ile zımparalanıp, aseton ile temizlendikten sonra distile suyla yıkanarak hücreye yerleştirilmiştir.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

- I. Elektrokimyasal deneyler, bilgisayar kontrolü altında CHI 660B model elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.
- II. Yumuşak çelik elektrotların yüzeyini temizlemek için zımpara cihazı kullanılmıştır.

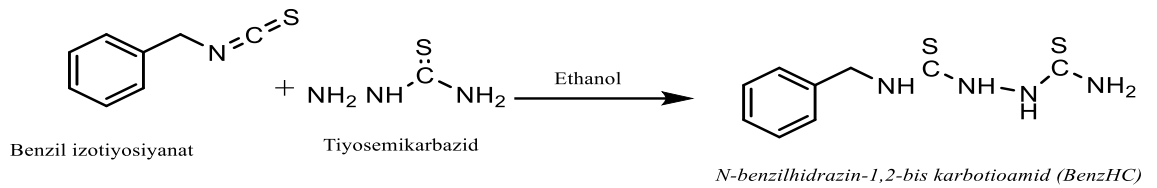
- III. Sabit sıcaklıkta çalışmak için NUVE BM 302 model su banyosu kullanılmıştır. Tüm deneyler, çift cidarlı bir çalışma hücresi su sirkülatörüne bağlanarak yapılmıştır.
- IV. Kuponların kurutulması için NUVE FN 400 model etüv kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

N-2-Florofenilhidrazin-1,2-biskarbotioamid (2F-PhenHC), N-Benzilhidrazin-1,2-biskarbotioamid (BenzHC) ve N-Sikloheksilhidrazin-1,2-biskarbioyoid (ChexHC) inhibitörleri sentezlenmiş (Hossain, vd., 2012) ve bu inhibitörlerin yumuşak çeliğin korozyonuna etkisi, ağırlık azalması, lineer polarizasyon direnci (LPR), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon testleri ile araştırılmıştır.

3.2.1. N-Benzilhidrazin-1,2-Bis Karbotioamid (BenzHC) Sentezi

Tiyosemikarbazid (0,9113 g, 10 mmol) sıcak etanol (10 mL) içinde çözülerek, 10 mL sıcak Etanol içerisinde çözülen Benzil izotiyosiyanat (1,492 g, 10 mmol) çözeltisine damla damla ilave edildi ve karışım 100 °C’de 2 saat riflaks edildi ve beyaz toz şeklinde bir çökme oluştu, (%50) süzme işlemi yapıldı soğuk Etanol ile yıkandı ve kurutucuda kurutuldu (Hossain, vd., 2012).

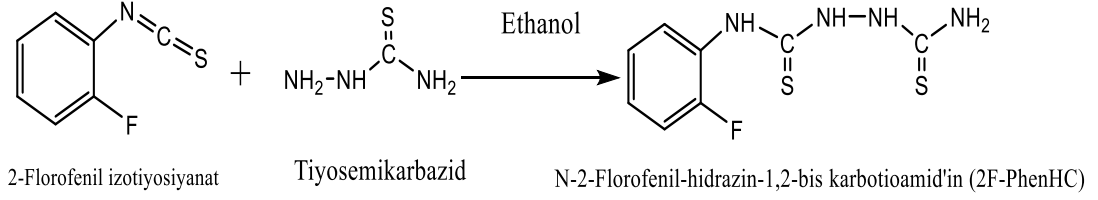


Şekil 3.1. BenzHC’nin sentez reaksiyonu

3.2.2. N-2-Florofenil-Hidrazin-1,2-Bis Karbotioamid’in (2F-PhenHC) Sentezi

Tiyosemikarbazid (0,9113g, 10 mmol) sıcak Etanol (10 ml) içinde çözülerek, 10 mL sıcak Etanol içerisinde çözülen 2-Florofenil izotiyosiyanat (1,532g, 10 mmol) çözeltisine damla damla ilave edildi ve karışım 100 ° C’de 2 saat riflaks edildi ve beyaz

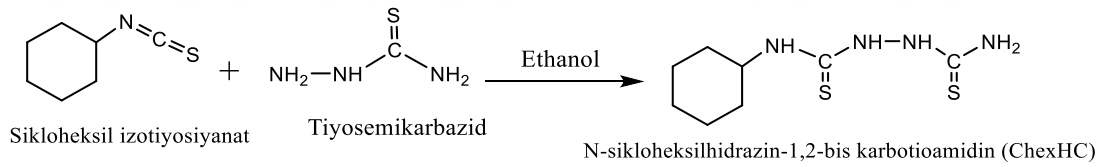
toz şeklinde bir çökme oluştu, süzme işlemi yapıldı soğuk Etanol ile yıkandı ve kurutucuda kurutuldu (%50) (Hossain, vd., 2012).



Şekil 3.2. 2F-PhenHC'nin sentez reaksiyonu

3.2.3. N-Sikloheksilhidrazin-1,2-Bis Karbotioamidin (ChexHC) Sentezi

Tiyosemikarbazid (0,9113 g, 10 mmol) sıcak etanol (10 mL) içinde çözülerek, 10 mL sıcak etanol içerisinde çözülen Sikloheksil izotiyosiyanat (1,412 g, 10 mmol) çözeltisine damla damla ilave edildi ve karışım 100 °C'de 2 saat reflaks edildi ve beyaz toz şeklinde bir çökme oluştu, süzme işlemi yapıldı soğuk etanol ile yıkandı ve kurutucuda kurutuldu (%50) (Hossain, vd., 2012).



Şekil 3.3. ChexHC'nin sentez reaksiyonu

3.3. Ağırlık Kaybı Deneyleri

Ağırlık kaybı deneylerinde uzunluğu 4,00 cm, genişliği 1,90 cm ve kalınlığı 0,03 cm ve toplam yüzey alanı 15,554 cm² olan dikdörtgen şeklindeki yumuşak çelik kuponlar kullanılmıştır. Kuponlar bir dizi zımpara kâğıdı ile temizlenmiş, daha sonra distile su ile yıkanmış ve aseton ile silindikten sonra etüvde kurutulup tartılmıştır. Ağırlığı belirlenen kuponlar, inhibitör içeren ve içermeyen 100 mL 1,0 M HCl çözeltisine daldırılmış 24 saat ve 48 saat süreyle çözeltilerde bekletildikten sonra çıkarılmış ve distile su ile yıkandıktan sonra etüvde kurutulmuş ve tartılmıştır. Ağırlık kaybı, elektrotların deney öncesi ve sonu arasındaki farktan hesaplanmıştır.

3.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Deneyler, 1×10^{-5} , 5×10^{-5} , 1×10^{-4} , 5×10^{-4} ve 1×10^{-3} M bis karbotioamid türevleri olan ve olmayan 1,0 M HCl çözeltilerinde gerçekleştirildi. Elektrokimyasal ölçümler, bir saatlik bekleme süresinin sonunda açık devre korozyon potansiyelini (E_{corr}) belirledikten sonra yapıldı. EIS ölçümleri, korozyon potansiyelinde 5 mV genlik uygulanarak 10^5 ila 10^{-2} Hz frekansında gerçekleştirildi.

3.5. Lineer Polarizasyon Direnci (LPR)

0,1 mV/s'lik tarama hızında korozyon potansiyeline göre ± 10 mV potansiyel aralığında akım-potansiyel eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerden lineer polarizasyon direnci (R_{lp}) değerleri hesaplanmıştır.

3.6. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri

Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, korozyon potansiyelinden -0,300 V katodik potansiyelde ve +0,300 V anodik potansiyelde 1,0 mV/s tarama hızında potansiyodinamik teknik kullanılarak elde edilmiştir. Korozyon akım yoğunluğu değerleri katodik akım potansiyel eğrilerinin Tafel ekstrapolasyon metodu ile belirlenmiştir.

3.7. Teori ve Hesaplama Detayları

Tezin teorik çalışmasında, Density Fonksiyon Teorisi (yoğunluk fonksiyonel teorisi, DFT) kullanılmıştır. Bu yöntemler son yıllarda çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Bhawsar, vd., 2018). Çünkü bu metod ile daha az zamanda hassas sonuçlar elde edilmekte ve hesaplama maliyeti açısından son derece ekonomik olmaktadır. DFT sonuçlarına uygun olarak, bir polielektronik sistemin temel durumunun enerjisi, toplam elektronik yoğunluk aracılığıyla ifade edilebilir ve enerjiyi hesaplamak için dalga fonksiyonu yerine elektronik yoğunluğun kullanılması DFT'nin temelini oluşturur. Tüm hesaplamalar Gaussian (09) yazılımı (Frisch, vd., 2009) ile Becke'nin üç parametrelili değişim fonksiyonu (B_3) ile Lee–Yang–Parr korelasyon fonksiyonundan (LYP) oluşan B3LYP fonksiyoneli ile birlikte 6-311++G(2d,2p) baz

setleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin, geniş kapsamlı sistemler için uygun geometriler sağladığı gösterilmiştir. Bu temel set iyi geometri optimizasyonları sağlamaktadır (Shahraki, vd., 2016).

3.8. Hesaplama Yöntemi

Bu çalışmada, inhibitör moleküllerinin sınır moleküler orbital veya tam geometri optimizasyonu, DFT kullanılarak yapılmıştır. Söz konusu hesaplamalar gaz ve su ortamında, nötral ve protonlanmış formlarda yapılmıştır (Frisch, vd., 2009).

3.9. Kuantum Kimyasal Parametreler

Kuantum-kimyasal hesaplamalar reaksiyon mekanizmasını incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca korozyon kontrol mekanizmasını incelemek için çok önemli bir araç olduğu kanıtlanmıştır (Ebenso, vd., 2012). Kuantum kimyasal hesaplamalar ile, sınır moleküler orbital (MO), HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital), LUMO (en düşük boş moleküler orbital), dipol momenti (μ) gibi parametreler hesaplanmış, inhibitörün yapısı Gaussian (09) paket programı kullanılarak optimize edilmiştir. Sınır moleküler orbital (HOMO ve LUMO) enerjileri, sertlik, yumuşaklık, kimyasal potansiyel gibi parametreleri belirlemek için metal yüzey üzerindeki inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonunu yorumlamak için kullanılmıştır (Li, vd., 2017).

BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC moleküllerinin; E_{HOMO} , E_{LUMO} , I, A, Enerji aralığı dipol moment, Mulliken atomik yükleri, sertlik, yumuşaklık, elektronegatiflik, kimyasal potansiyel, global elektrofiliklik indeksi, global moleküler nükleofiliklik, SEZPE, nukleofugalite, elektrofugalite, anizotropi, ortalama polarizibilite, Kappa parametreleri (bağımsız değişkenler) ile bu moleküllerin inhibisyon etkinliği ile (IE) bağımlı değişken arasındaki ilişki doğrusal regresyon kullanılarak incelenmiştir. DeneySEL inhibitör etkinliği ile yüksek korelasyon katsayısı olan teorik olan arasında iyi bir ilişki olduğu görülmüştür.

Ayrıca tetrazol (T), 5-merkapt-1-metil tetrazol (5-Mc-1-Me-T), 5-merkapt-1-fenil tetrazol (5-Mc-1-Ph-T), 5-fenil tetrazol (5-Ph-T) ve 5-amino tetrazol (5-NH₂-T)

moleküllerinin gaz ve su fazında nötr ve protonlanmış formlar için kuantum kimyasal hesaplamaları yapılmış ve bulunan sonuçlar ile deneysel inhibisyon etkinliği arasındaki ilişki tartışılmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Farklı derişimlerde BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC inhibitörlerini içeren ve içermeyen 1,0 M HCl ortamında yumuşak çeliğin korozyonu 298, 308, 318 ve 328 K’de elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), lineer polarizasyon direnci (LPR) ve potansiyodinamik polarizasyon eğrileri belirlenerek araştırılmıştır. Ayrıca 298 K’de farklı derişimde 2F-PhenHC içeren ve içermeyen asidik ortamda, 24 saat ve 48 saat bekleme süreleri sonunda ağırlık kaybı ölçümleri yapılmıştır. EIS’den elde edilen yüzey kaplama kesri değerleri kullanılarak adsorpsiyon izotermi belirlenmiş ve Gibbs adsorpsiyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden belirlenen korozyon akım yoğunluğu değerlerinden Eyring denklemi kullanılarak entalpi ve entropi değerleri hesaplanmıştır. Arrhenius grafiğinden aktivasyon enerjisi bulunmuştur. Ayrıca bu bileşikler için fonksiyonel yoğunluk teorisi (DFT) ile nötr ve protonlanmış molekül formlarının gaz ve su fazında 6-311++G(2d,2p) baz seti kullanılarak kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır.

4.1. Ağırlık Kaybı Ölçümleri ve Bulguların Değerlendirilmesi

Farklı derişimlerde 2F-PhenHC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonu 298 K’de, 24 saat ve 48 saat daldırma süresinden sonra ağırlık kaybıyla incelenmiştir. Yumuşak çeliklerin korozyon hızı (KH), aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenmiştir (Rabizadeh, vd., 2019):

$$\text{Korozyon Hızı (KH)} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (4.1)$$

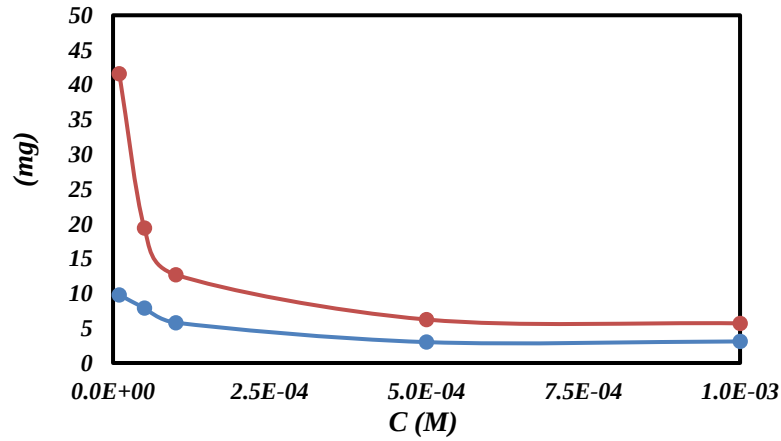
Δm , kütle kaybını, S, elektrotun yüzey alanını (8,22 cm²) ve t, daldırma süresini (24 ve 48 saat) göstermektedir. İnhibisyon etkinliği (%IE), Eşitlik (4.2) kullanılarak bulunmuştur (Rabizadeh, vd., 2019):

$$\%IE = \frac{KH_0 - KH}{KH} \times 100 \quad (4.2)$$

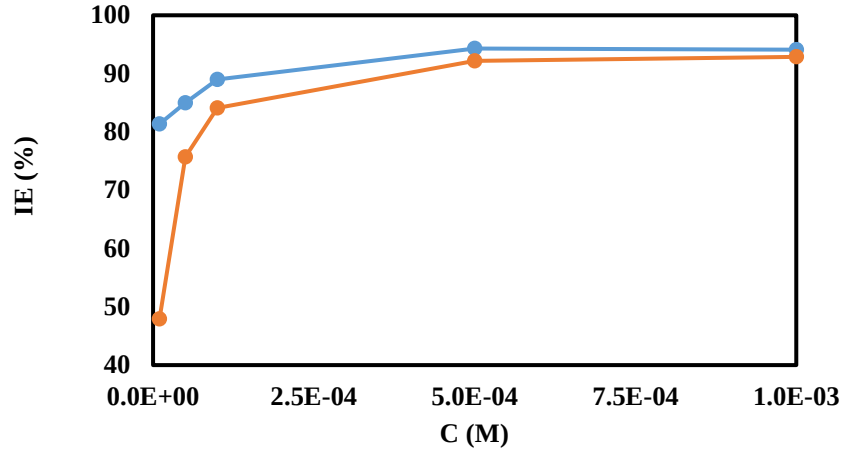
Burada KH₀ ve KH sırasıyla inhibitörün yokluğunda ve varlığında korozyon hızlarıdır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1 ve Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmiştir

Tablo 4.1. Değişik derişimlerde 2F-PhenHC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin ağırlık azalması deneylerinden üretilen korozyon parametreleri

Zaman (saat)	Konsantrasyon (M)	Ağırlık Kaybı (mg)	KH (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	θ	%IE
24	0	52,6	0,1409	-	-
	1,0x10 ⁻⁵	9,8	0,0263	0,81	81,4
	5,0x10 ⁻⁵	7,9	0,0212	0,85	85,0
	1,0x10 ⁻⁴	5,8	0,0155	0,89	89,0
	5,0x10 ⁻⁴	3,0	0,0080	0,94	94,3
	1,0x10 ⁻³	3,1	0,0083	0,94	94,6
48	0	79,9	0,1070	-	-
	1,0x10 ⁻⁵	41,6	0,0557	0,48	47,9
	5,0x10 ⁻⁵	19,4	0,0260	0,76	75,7
	1,0x10 ⁻⁴	12,7	0,0170	0,84	84,1
	5,0x10 ⁻⁴	6,3	0,0084	0,92	92,2
	1,0x10 ⁻³	5,7	0,0076	0,93	92,9



Şekil 4.1. Farklı derişimlerde 2F-PhenHC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin ağırlık kaybı (—: 48 saat , — : 24 saat)



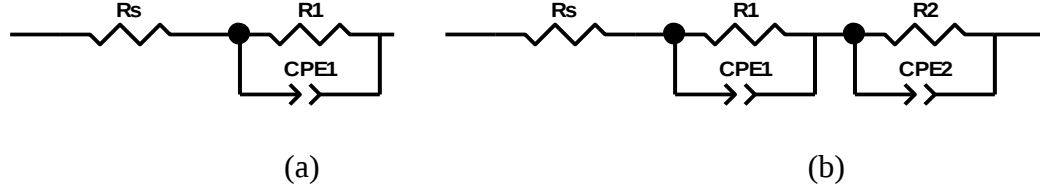
Şekil 4.2. Farklı derişimlerde 2F-PhenHC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin %IE değışimi (—: 48 saat , — : 24 saat)

İnhibitör derişiminin artması ile 24 ve 48 saat bekleme sürelerinin sonunda korozyon hızı azalmış ve %IE artmıştır. Daldırma süresi 24 saatten 48 saate arttığında, düşük derişimlerde inhibitör içeren ortamlarda inhibisyon etkinliği azalmıştır. Düşük derişimlerde ($1,0 \times 10^{-5} - 1,0 \times 10^{-4}$ M) inhibisyon etkinliğindeki düşüş, muhtemelen metal yüzey üzerinde yeterince adsorbe olmuş molekülün bulunmamasından kaynaklanmaktadır. İnhibisyon etkinliği yüksek derişimlerde ($5,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-4}$ M) inhibitör içeren ortamlarda bekleme süresi artmasına rağmen fazla değışmemiştir. Yüksek inhibitör konsantrasyonu ile, yumuşak çelik üzerinde metal üzerindeki kimyasal saldırıyı azaltan kompakt ve sıkı bir koruyucu tabaka oluşmuştur ve yüksek oranda yüzey kaplamanın 48 saatte bile muhafaza edildiğini göstermektedir.

4.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ve Bulguların Değerlendirilmesi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), organik inhibitörlerle kaplı metallerin performansını değerlendirmek için kullanılan elektrot yüzeyine zarar vermeyen, hızlı ve kullanışlı bir tekniktir (Kaczerewska, vd., 2018). Aynı zamanda, organik inhibitörlerin metaller üzerindeki koruyucu özelliklerinin araştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknik ile, metal-çözelti ara yüzeyindeki çift tabaka katmanı önemli ölçüde bozulmadığından güvenilir sonuçlar elde edilebilir. Ayrıca, EIS elektrokimyasal sistemlerin karakterizasyonu için detaylı bilgi sağlayabilir. Bu yöntem kinetik ve mekanik bilgi zenginliğine katkıda bulunur. Bis karbotiyoamid

türevlerini içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde elde edilen deneysel verilerden ZView yazılımı yardımıyla Şekil 4.3.a ve b’de önerilen eşdeğer devre oluşturulmuş ve elektrokimyasal empedans parametreleri belirlenmiştir (Tazouti, vd., 2016).



Şekil 4.3. a) 1.0 M HCl çözeltisinde elde edilen ve b) İnhibitör içeren 1,0 M HCl çözeltisinde elde edilen empedans spektralarını uyarlamak için kullanılan eşdeğer devre modelleri

$$R_p = R_f + R_{por}, R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a \quad (4.3)$$

Burada; R_p : 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 ve CPE_2 : Çift tabaka kapasitansıdır.

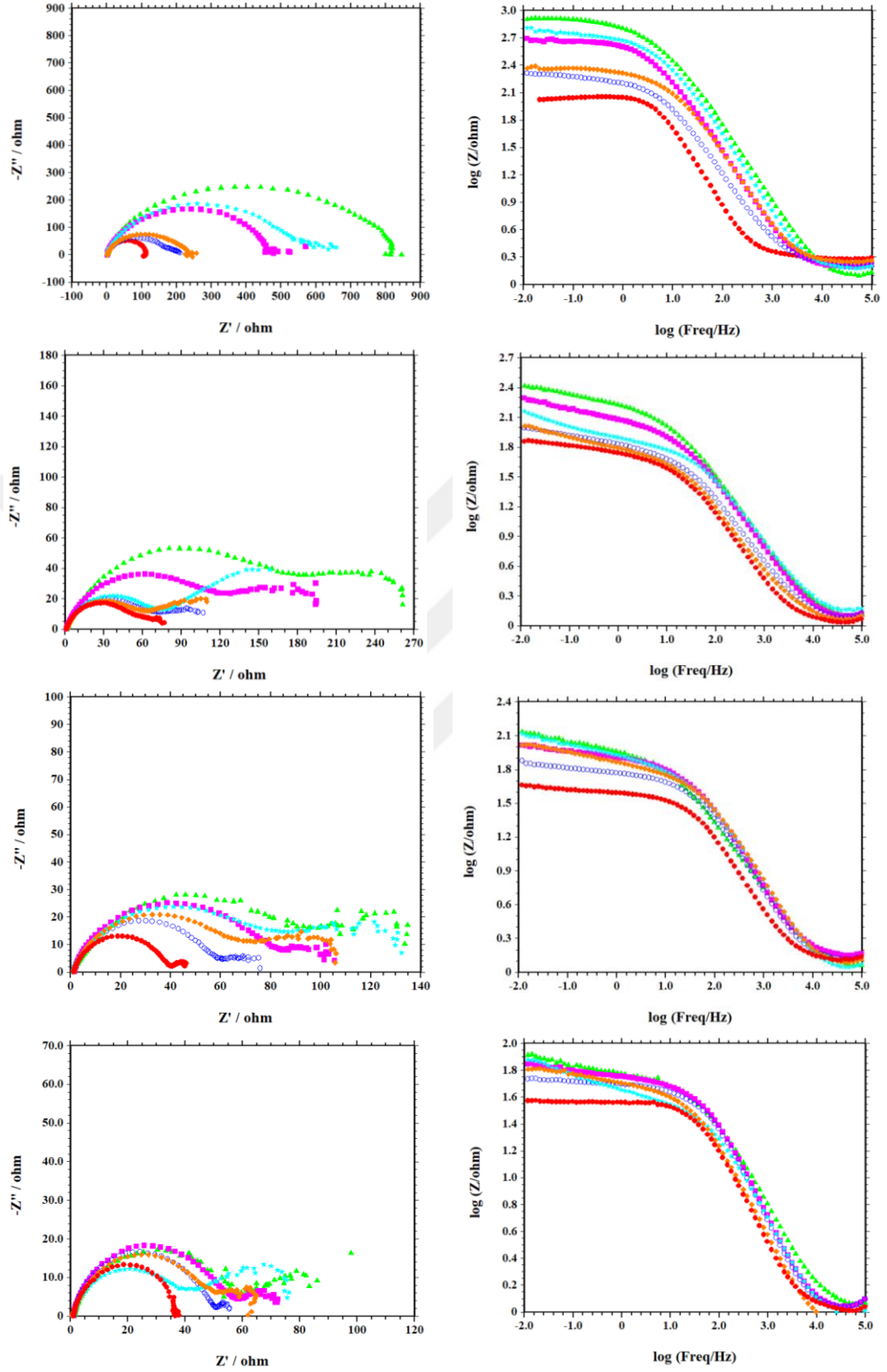
Yüzde inhibisyon etkinliği değerleri (%IE), aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\%IE = \left(\frac{R_p - R_p^0}{R_p} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

Burada R_p ve R_p^0 , yumuşak elektrotun sırasıyla inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda polarizasyon direncidir. Her bir sisteme karşılık gelen korozyon parametreleri Tablo 4.2-4’de verilmiştir.

4.2.1. BenzHC için Empedans ve LPR Parametreleri

Farklı derişimlerde 298, 308, 318 ve 328 K’de BenzHC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin elektrokimyasal empedans eğrileri Şekil 4.4’de ve bu eğrilerden elde edilen korozyon parametreleri Tablo 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.4. 1,0 M HCl (●), $1,0 \times 10^{-5}$ M (○), $5,0 \times 10^{-5}$ M (■), $1,0 \times 10^{-4}$ M (■), $5,0 \times 10^{-4}$ M (★) ve $1,0 \times 10^{-3}$ M (▲) BenzHC çözeltilerinde 298, 308, 318 ve 328 K’de yumuşak çeliğin Nyquist ve Bode eğrileri

Tablo 4.2. Farklı sıcaklıklarda değişik derişimlerde BenzHC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çelik için Nyquist eğrilerinden elde edilen parametreler

Sıcaklık (K)	BenzHC derişimleri						
	Parametreler	1,0 M HCl	1x10 ⁻⁵ M	5x10 ⁻⁵ M	1x10 ⁻⁴ M	5x10 ⁻⁴ M	1x10 ⁻³ M
298	R _s	1,98	1,68	1,77	1,58	1,52	1,28
	R _{por}	112	160	113	394	431	548
	CPE _{dl}	348	305	139	211	220	247
	n	0,94	0,83	0,85	0,88	0,87	0,86
	R _f	-	47	117	66	132	248
	CPE _f	-	529	777	206	93	80
	n	-	0,74	0,89	0,91	0,92	0,89
	R _p	110	205	228	458	562	795
	%IE	-	46	52	76	80	86
	θ	-	0,46	0,52	0,76	0,80	0,86
	R _{lp}	103	205	212	530	578	863
308	R _s	1,09	1,198	1,169	1,211	1,383	1,196
	R _{por}	73	51	66	102	133	125
	CPE _{dl}	24118	27466	32403	13068	25272	9911
	n	0,65	0,59	0,60	0,63	0,55	0,66
	R _f	-	56	53	99	64	147
	CPE _f	-	340	456	220	201	235
	n	-	0,77	0,76	0,78	0,77	0,76
	R _p	72	106	118	200	196	270
	%IE	-	32	39	64	63	73
	θ	-	0,32	0,39	0,64	0,63	0,73
	R _{lp}	69	106	122	163	151	276
318	R _s	1,30	1,28	1,19	1,38	1,07	1,09
	R _{por}	47	21	50	34	67	43
	CPE _{dl}	202000	50998	14845	21497	13355	16220
	n	0,58	0,61	0,62	0,63	0,62	0,68
	R _f	-	52	56	68	64	81
	CPE _f	-	1961	151	174	193	448
	n	-	0,81	0,81	0,81	0,79	0,71
	R _p	46	72	105	101	130	123
	%IE	-	36	56	54	64	62
	θ	-	0,36	0,56	0,54	0,64	0,62
	R _{lp}	53	77	112	104	138	151
328	R _s	1,10	1,15	0,79	1,12	0,93	1,09
	R _{por}	35	26	22	20	47	45
	CPE _{dl}	262000	823	29258	43148	27979	56873
	n	0,90	0,84	0,67	0,62	0,58	0,56
	R _f	-	25	42	52	34	53
	CPE _f	-	96	266	132	209	242
	n	-	0,92	0,81	0,79	0,81	0,76
	R _p	34	49	63	71	80	97
	%IE	-	30	46	52	57	64
	θ	-	0,30	0,46	0,52	0,57	0,64
	R _{lp}	36	54	76	72	77	91
	%IE	-	35	53	51	54	61

Şekil 4.4'den görüldüğü gibi inhibitörlü ortamlarda elde edilen 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 diğeri birikmiş türleri (korozyon ürünleri, inhibitör molekülleri vb.) göstermektedir. Nyquist eğrilerinde görüldüğü gibi oluşan yarım dairelerin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça yarıçaplar da artmıştır. İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde 298, 308, 318 ve 328 K sıcaklıklarda R_p değeri sırasıyla 110, 72, 46 ve 34 Ω olmuştur. Bu ortama inhibitör eklendiğinde, BenzHC derişimi arttıkça çalışılan tüm sıcaklıklarda R_p değerleri de artmıştır (Tablo 4.2). Çalışılan tüm sıcaklıklarda en yüksek derişim olan 1×10^{-3} M BenzHC içeren çözeltelerde, 298 K'de 795 Ω , 308 K'de 270 Ω , 318 K'de 123 Ω ve 328 K'de 97 Ω olmuştur. BenzHC derişimi arttıkça R_p değerleri artarken, sıcaklık arttıkça R_p değerleri azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkinliği değeri de 298 K'de en yüksek derişimde BenzHC içeren ortamda ($1,0 \times 10^{-3}$ M) saptanmıştır (%86).

İnhibitörsüz ortamda sabit faz elementi (CPE) değeri 298 K'de 348 $\mu F/cm^2$, 308 K'de 24118 $\mu F/cm^2$, 318 K'de 202000 $\mu F/cm^2$ ve 328 K'de 262000 $\mu F/cm^2$ iken, ortama BenzHC ilave edildiğinde çalışılan tüm sıcaklıklarda ve genel olarak tüm derişimlerde azalmış, en yüksek derişimlerde 298 K'de 80 $\mu F/cm^2$, 308 K'de 9911 $\mu F/cm^2$, 318 K'de 16220 $\mu F/cm^2$ ve 328 K'de 56873 $\mu F/cm^2$ olmuştur (Tablo 4.2).

Polarizasyon direnci değerleri; BenzHC derişimi arttıkça artmış, sabit faz elementi değerleri genel olarak azalmıştır. Sıcaklık artışıyla inhibisyon etkinliği değerleri azalmıştır. Sıcaklığın artmasıyla polarizasyon direncindeki azalma, çift tabaka kapasitansındaki artma, sıcaklık artışına bağlı olarak karbon çeliğinin yüzeyine tutunan BenzHC molekül sayısının azaldığının bir kanıtıdır.

Sabit faz elementi katsayısı (n), inhibitörsüz ortamlarda 298 K'de 0,94, 308 K'de 0,80, 318 K'de 0,98 ve 328 K'de 0,94 iken en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamlarda 298 K'de 0,86, 308 K'de 0,66, 318 K'de 0,68 ve 328 K'de 0,56 bulunmuştur. Diğeri derişimlerde de bu değerler genel olarak inhibitörsüz ortamdakinden daha düşüktür. Bu düşme organik moleküllerin çift tabakaya yerleşmesi sonucu ideal kapasitörden sapmayı göstermektedir (Ramya, vd., 2017).

BenzHC içeren asidik ortamlarda LPR analizlerinden elde edilen sonuçlarda derişim arttıkça polarizasyon direnci değerleri artmış, sıcaklık arttıkça azalmıştır. EIS ve LPR sonuçları uyumlu bulunmuştur.

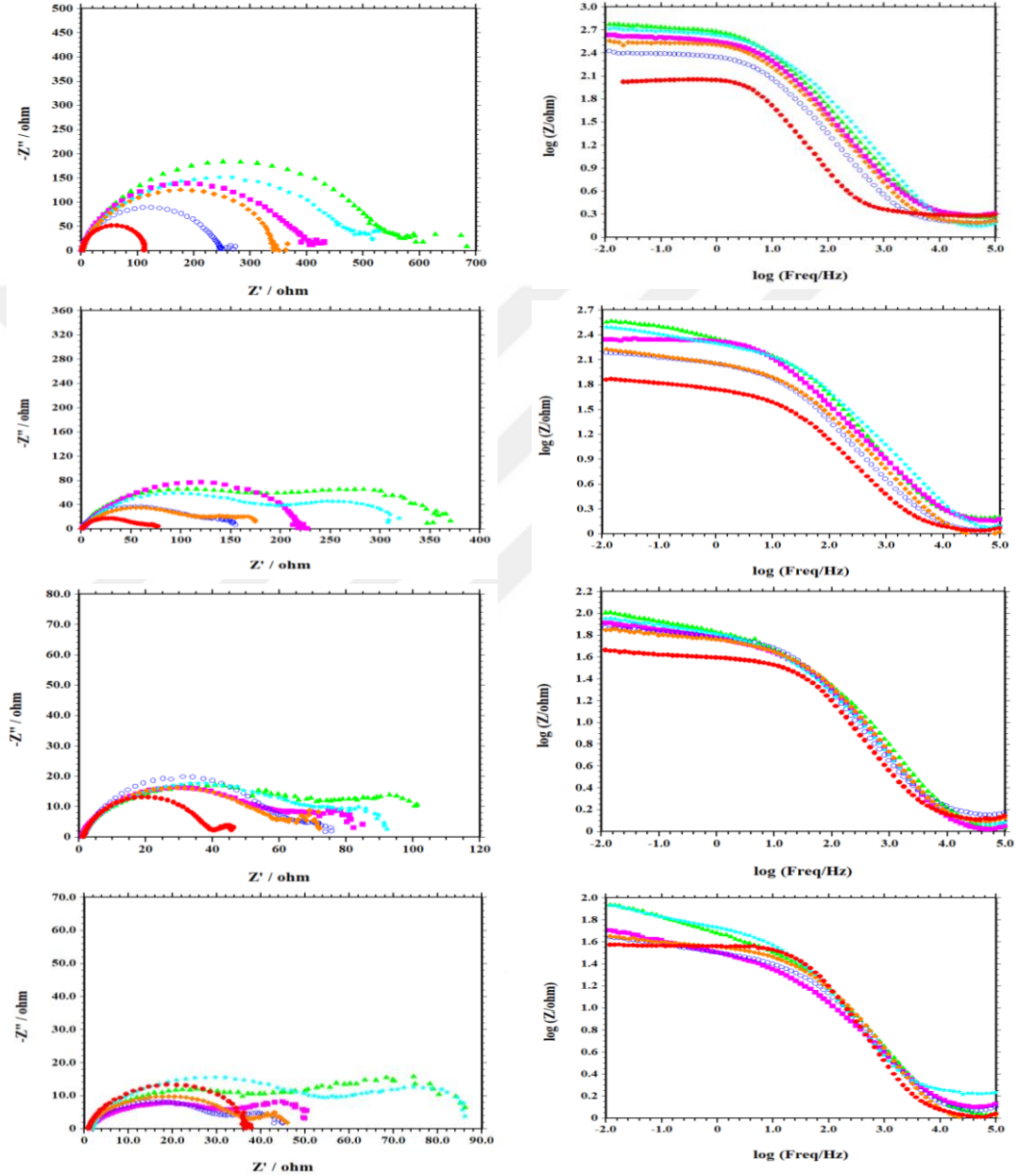
4.2.2. ChexHC için Empedans ve LPR Parametreleri

Farklı derişimlerde 298, 308, 318 ve 328 K'de ChexHC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde yumuşak çeliğin elektrokimyasal empedans eğrileri Şekil 4.5'da ve bu eğrilerden elde edilen korozyon parametreleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde 298, 308, 318 ve 328 K sıcaklıklarda R_p değeri sırasıyla 110, 72, 46 ve 34 Ω olmuştur. Bu ortama inhibitör eklendiğinde, ChexHC derişimi arttıkça çalışılan tüm sıcaklıklarda R_p değerleri de artmıştır (Tablo 4.4). Çalışılan tüm sıcaklıklarda en yüksek derişim olan 1×10^{-3} M ChexHC içeren çözeltilerde, 298 K'de 508 Ω , 308 K'de 368 Ω , 318 K'de 99 Ω ve 328 K'de 89 Ω olmuştur. ChexHC derişimi arttıkça R_p değerleri artarken, sıcaklık arttıkça R_p değerleri azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkinliği değeri de 308 K'de en yüksek derişimde ChexHC içeren ortamda ($1,0 \times 10^{-3}$ M) saptanmıştır (%80). İnhibitörsüz ortamda sabit faz elementi (CPE) değeri 298 K'de 348 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 308 K'de 24118 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 318 K'de 202000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ve 328 K'de 262000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ iken, ortama ChexHC ilave edildiğinde çalışılan tüm sıcaklıklarda ve genel olarak tüm derişimlerde azalmış, en yüksek derişimlerde 298 K'de 98 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 308 K'de 81 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 318 K'de 2700 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ve 328 K'de 16873 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ olmuştur (Tablo 4.3).

Polarizasyon direnci değerleri; ChexHC derişimi arttıkça artmış, sabit faz elementi değerleri genel olarak azalmıştır. Sıcaklık artışıyla inhibisyon etkinliği değerleri genel olarak azalmıştır. Sıcaklığın artmasıyla polarizasyon direncindeki azalma, çift tabaka kapasitansındaki artma, sıcaklık artışına bağlı olarak karbon çeliğinin yüzeyine tutunan ChexHC molekül sayısının azaldığının bir kanıtıdır. Sabit faz elementi katsayısı (n), inhibitörsüz ortamlarda 298 K'de 0,94, 308 K'de 0,65, 318 K'de 0,58 ve 328 K'de 0,90 iken en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamlarda 298 K'de 0,90, 308 K'de 0,77, 318 K'de 0,65 ve 328 K'de 0,58 bulunmuştur. Diğer derişimlerde de bu değerler genel olarak olarak inhibitörsüz ortamdakinden daha düşüktür. Bu düşme

organik moleküllerin çift tabakaya yerleşmesi sonucu ideal kapasitörden sapmasını göstermektedir (Kaczerewska, vd., 2018). ChexHC içeren asidik ortamlarda LPR analizlerinden elde edilen sonuçlarda derişim arttıkça polarizasyon direnci değerleri artmış, sıcaklık arttıkça azalmıştır. EIS ve LPR sonuçları uyumlu bulunmuştur.



Şekil 4.5. 1,0 M HCl (●), $1,0 \times 10^{-5}$ M (○), $5,0 \times 10^{-5}$ M (■), $1,0 \times 10^{-4}$ M (■), $5,0 \times 10^{-4}$ M (★) ve $1,0 \times 10^{-3}$ M (▲) ChexHC çözeltilerinde 298, 308, 318 ve 328 K’de yumuşak çeliğin Nyquist ve Bode eğrileri

Tablo 4.3. Farklı sıcaklıklarda değişik derişimlerde ChexHC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çelik için Nyquist eğrilerinden elde edilen parametreler

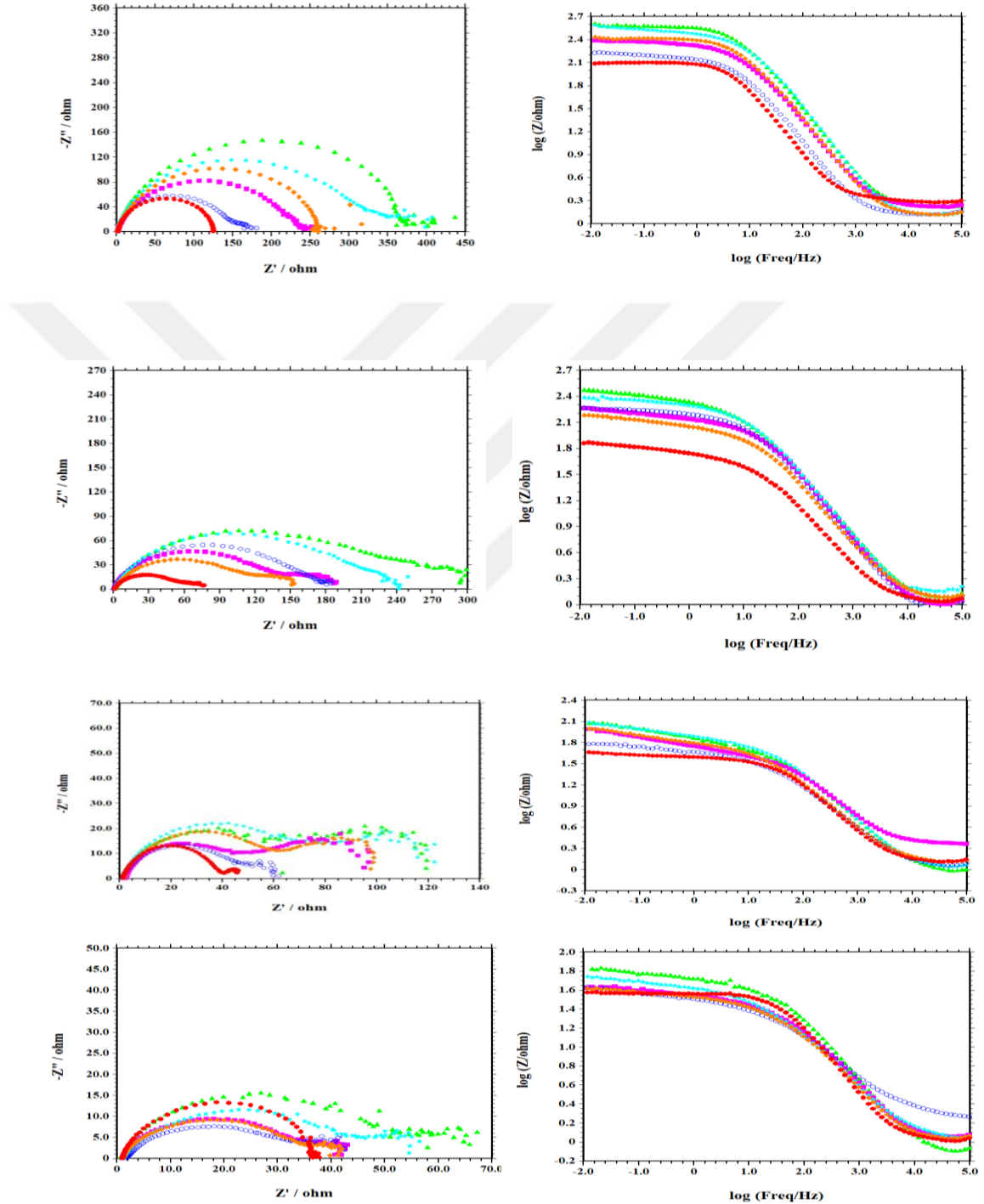
Sıcaklık (K)	ChexHC Derişimleri						
	Parametreler	1,0 M HCl	1x10 ⁻⁵ M	5x10 ⁻⁵ M	1x10 ⁻⁴ M	5x10 ⁻⁴ M	1x10 ⁻³ M
298	R _s	1,98	1,57	1,58	1,90	1,41	1,79
	R _{por}	112	70	48	299	101	73
	CPE _{dl}	348	222	148	102	47	98
	n	0,94	0,91	0,92	0,87	0,93	0,90
	R _f	-	176	291	109	380	437
	CPE _f	-	384	167	2182	150	201
	n	-	0,87	0,87	0,81	0,75	0,85
	R _p	110	245	337	406	480	508
	%IE	-	55	67	73	77	78
	θ	-	0,55	0,67	0,73	0,77	0,78
	R _{lp}	103	265	353	374	578	636
	%IE	-	61	71	73	82	84
308	R _s	1,09	1,13	0,94	1,44	1,11	1,50
	R _{por}	73	105	110	6	175	170
	CPE _{dl}	24118	225,58	400	93	115	81
	n	0,65	0,74	0,68	0,93	0,70	0,77
	R _f	-	50	65	212	150	200
	CPE _f	-	11500	19000	176	6088	2186
	n	-	0,70	0,65	0,81	0,66	0,68
	R _p	72	154	174	216	324	368
	%IE	-	53	59	67	78	80
	θ	-	0,53	0,59	0,67	0,78	0,80
	R _{lp}	69	159	182	227	318	374
	%IE	-	57	62	70	78	82
318	R _s	1,30	1,12	1,22	1,02	0,50	0,93
	R _{por}	47	75	60	55	75	60
	CPE _{dl}	202000	600	300	200	800	2700
	n	0,58	0,58	0,63	0,67	0,55	0,65
	R _f	-	18	13	30	20	40
	CPE _f	-	60000	55000	14319	75000	9000
	n	-	0,82	0,80	0,63	0,70	0,65
	R _p	46	92	72	84	95	99
	%IE	-	50	36	45	51	53
	θ	-	0,50	0,36	0,45	0,51	0,53
	R _{lp}	53	75	74	87	94	106
	%IE	-	29	28	39	43	50
328	R _s	1,10	1,15	1,09	1,19	1,61	1,03
	R _{por}	35	19	24	30	46	58
	CPE _{dl}	262000	356	305	864	475	526
	n	0,90	0,59	0,69	0,54	0,60	0,58
	R _f	-	23	14	22	44	32
	CPE _f	-	27982	30910	34829	30472	16870
	n	-	0,78	0,83	0,69	0,77	0,73
	R _p	34	41	37	52	88	89
	%IE	-	16	5	34	61	61
	θ	-	0,16	0,5	0,34	0,61	0,61
	R _{lp}	36	44	45	51	83	78
	%IE	-	19	20	30	57	54

4.2.3. F-PhenHC için İmpedans ve LPR Parametreleri

Farklı derişimlerde 298, 308, 318 ve 328 K'de 2F-PhenHC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde yumuşak çeliğin elektrokimyasal empedans eğrileri Şekil 4.6'da ve bu eğrilerden elde edilen korozyon parametreleri Tablo 4.4'de verilmiştir. İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde 298, 308, 318 ve 328 K sıcaklıklarda R_p değeri sırasıyla 110, 72, 46 ve 34 Ω olmuştur. Bu ortama inhibitör eklendiğinde, 2F-PhenHC derişimi arttıkça çalışılan tüm sıcaklıklarda R_p değerleri de artmıştır. Çalışılan tüm sıcaklıklarda en yüksek derişim olan 1×10^{-3} M 2F-PhenHC içeren çözeltilerde, 298 K'de 376 Ω , 308 K'de 286 Ω , 318 K'de 120 Ω ve 328 K'de 63 Ω olmuştur. 2F-PhenHC derişimi arttıkça R_p değerleri artarken, sıcaklık arttıkça R_p değerleri azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkinliği değeri de 308 K'de en yüksek 2F-PhenHC içeren ortamda ($1,0 \times 10^{-3}$ M) saptanmıştır (%71). İnhibitörsüz ortamda sabit faz elementi (CPE) değeri 298 K'de 348 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 308 K'de 24.118 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 318 K'de 202.000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ve 328 K'de 262.000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ iken, ortama 2F-PhenHC ilave edildiğinde çalışılan tüm sıcaklıklarda ve genel olarak tüm derişimlerde azalmış, en yüksek derişimlerde 298 K'de 151 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 308 K'de 4647 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 318 K'de 10.714 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ve 328 K'de 16.139 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ olmuştur.

Polarizasyon direnci değerleri; 2F-PhenHC derişimi arttıkça artmış, sabit faz elementi değerleri azalmıştır. Sıcaklık artışıyla inhibisyon etkinliği değerleri genel olarak azalmıştır. Sıcaklığın artmasıyla polarizasyon direncindeki azalma, çift tabaka kapasitansındaki artma, sıcaklık artışına bağlı olarak karbon çeliğinin yüzeyine tutunan 2F-PhenHC molekül sayısının azaldığının bir kanıtıdır. Sabit faz elementi katsayısı ("n"), inhibitörsüz ortamlarda 298 K'de 0,94, 308 K'de 0,65, 318 K'de 0,58 ve 328 K'de 0,90 iken en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamlarda 298 K'de 0,90, 308 K'de 0,73, 318 K'de 0,63 ve 328 K'de 0,65 bulunmuştur. Diğer derişimlerde de bu değerler genel olarak olarak inhibitörsüz ortamdakinden daha düşüktür. Bu düşme organik moleküllerin çift tabakaya yerleşmesi sonucu ideal kapasitörden sapmasını göstermektedir (Kaczerewska, vd., 2018).

2F-PhenHC içeren asidik ortamlarda LPR analizlerinden elde edilen sonuçlarda derişim arttıkça polarizasyon direnci değeri artmış, sıcaklık arttıkça azalmıştır. EIS ve LPR sonuçları uyumlu bulunmuştur.



Şekil 4.6. 1,0 M HCl (●), 1,0x10⁻⁵ M (○), 5,0x10⁻⁵ M (■), 1,0x10⁻⁴ M (■), 5,0x10⁻⁴ M (★) ve 1,0x10⁻³ M (▲) 2F-PhenHC çözeltilerinde 298, 308, 318 ve 328 K’de yumuşak çeliğin Nyquist ve Bode eğrileri

Tablo 4.4. Farklı sıcaklıklarda değişik derişimlerde 2F-PhenHC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çelik için Nyquist eğrilerinden elde edilen parametreler

Sıcaklık (K)	2F-PhenHC Derişimleri						
	Parametreler	1,0 M HCl	1x10 ⁻⁵ M	5x10 ⁻⁵ M	1x10 ⁻⁴ M	5x10 ⁻⁴ M	1x10 ⁻³ M
298	R _s	1,98	1,15	1,35	1,34	1,32	1,65
	R _{por}	112	158	231	45	110	330
	CPE _{dl}	348	822	178	9465	6217	151
	n	0,94	0,84	0,92	0,77	0,78	0,90
	R _f	-	25	24	119	280	48
	CPE _f	-	96	269	276	87	203
	n	-	0,91	0,93	0,91	0,85	0,93
	R _p	110	181	254	163	389	376
	%IE	-	39	57	33	72	71
	θ	-	0,39	0,57	0,33	0,72	0,71
	R _{lp}	103	177	193	245	454	454
	%IE	-	42	47	58	77	77
308	R _s	1,09	0,94	1,22	1,04	1,40	1,19
	R _{por}	73	75	55	65	91	116
	CPE _{dl}	24118	1320	13984	11542	1941	4647
	n	0,65	0,82	0,68	0,70	0,79	0,73
	R _f	-	97	97	125	139	172
	CPE _f	-	133	213	116	120	151
	n	-	0,86	0,80	0,80	0,85	0,82
	R _p	72	172	151	189	229	286
	%IE	-	58	52	62	69	75
	θ	-	0,58	0,52	0,62	0,69	0,75
	R _{lp}	69	182	155	155	236	303
	%IE	-	62	56	56	71	77
318	R _s	1,30	1,11	1,26	2,24	1,08	0,93
	R _{por}	47	23	52	66	63	72
	CPE _{dl}	202000	27132	28520	17680	14988	10714
	n	0,58	0,63	0,63	0,54	0,62	0,63
	R _f	-	37	53	37	65	49
	CPE _f	-	473	438	270	233	257
	n	-	0,75	0,76	0,78	0,75	0,79
	R _p	46	59	104	101	127	120
	%IE	-	22	56	54	63	61
	θ	-	0,22	0,56	0,54	0,63	0,61
	R _{lp}	53	77	103	101	120	125
	%IE	-	30	48	47	55	57
328	R _s	1,10	1,78	1,08	1,11	1,09	0,80
	R _{por}	35	19	10	22	21	24
	CPE _{dl}	262000	77612	30910	30400	43471	16139
	n	0,90	0,47	0,80	0,80	0,57	0,65
	R _f	-	27	30	19	35	40
	CPE _f	-	1098	305	9387	726	256
	n	-	0,63	0,65	0,65	0,70	0,79
	R _p	34	44	39	39	55	63
	%IE	-	21	12	12	37	46
	θ	-	0,21	0,12	0,12	0,37	0,46
	R _{lp}	35	49	42	55	55	66
	%IE	-	28	17	36	36	46

4.3. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri ve Bulguların Değerlendirilmesi

İnhibitörlerin metalin anodik çözünmesi ve katodik indirgeme üzerindeki etkisini anlamak için potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Farklı derişimlerde 298, 308, 318 ve 328 K’de BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde yumuşak çeliğin polarizasyon eğrileri Şekill 4.7-9’da verilmiştir.

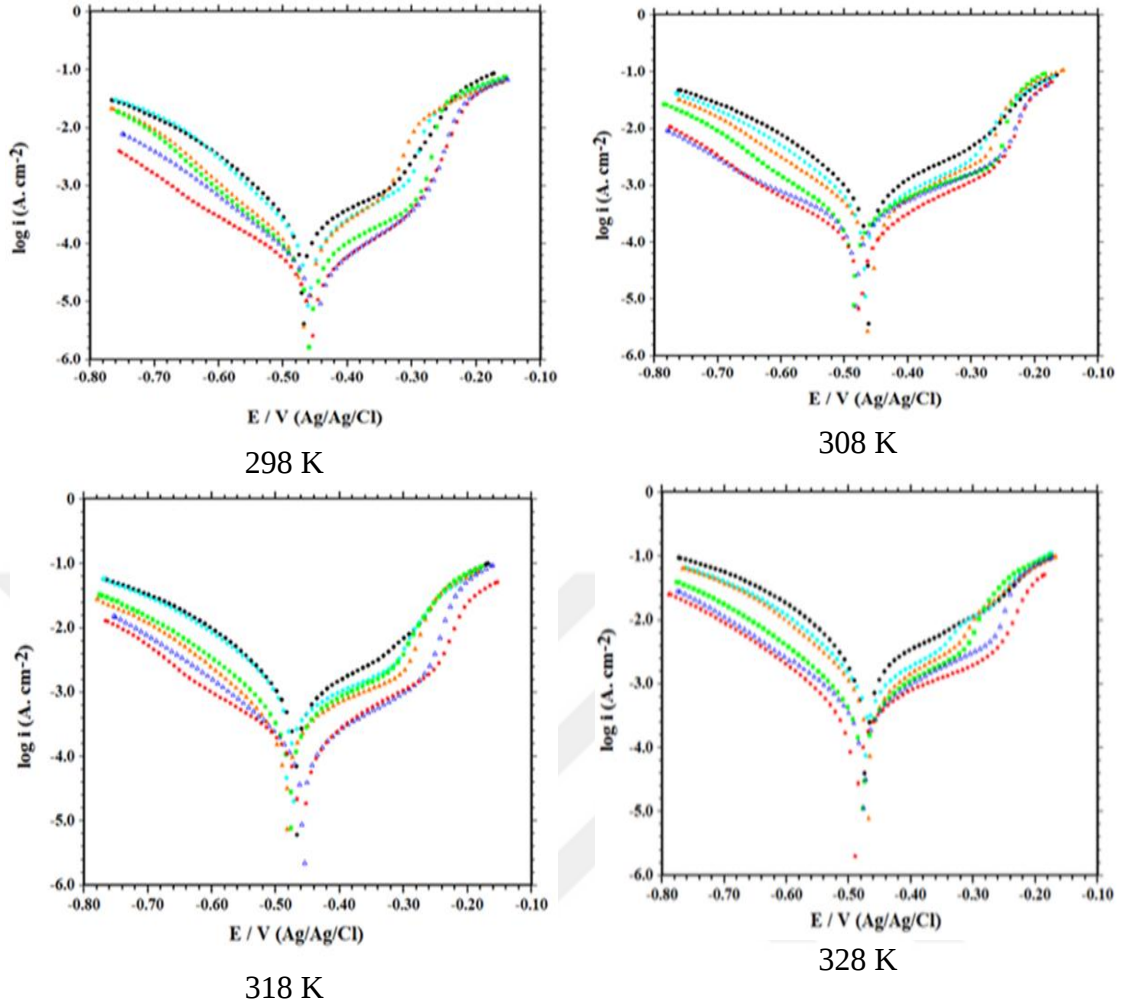
Katodik eğrilerden korozyon akımı yoğunluğu (i_{corr}) değerleri hesaplanmıştır. Katodik Tafel eğimi (β_c), korozyon akımı yoğunluğu (i_{corr}) ve korozyon potansiyeli (E_{corr}), % inhibisyon etkinliği değerleri Tablo 4.5-7’de verilmiştir. İnhibisyonu etkinliği (%IE) aşağıdaki denklem ile bulunmuştur (Ebenso, vd., 2010).

$$IE\% = \frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}}{i_{corr}^{\circ}} \times 100 \quad (4.5)$$

Burada, i_{corr}° ve i_{corr} , sırasıyla HCl çözeltisinde inhibitör içeren ve içermeyen ortamlarda korozyon akım yoğunluklarıdır.

4.3.1. BenzHC’nin Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Farklı derişimlerde 298, 308, 318 ve 328 K’de BenzHC içeren 1,0 M HCl ortamlarında elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.7’de, bu eğrilerden hesaplanan korozyon parametreleri Tablo 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.7. 1,0 M HCl (●), $1,0 \times 10^{-5}$ M (○), $5,0 \times 10^{-5}$ M (■), $1,0 \times 10^{-4}$ M (■), $5,0 \times 10^{-4}$ M (★) ve $1,0 \times 10^{-3}$ M (▲) BenzHC içeren ortamlarda 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K’de yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

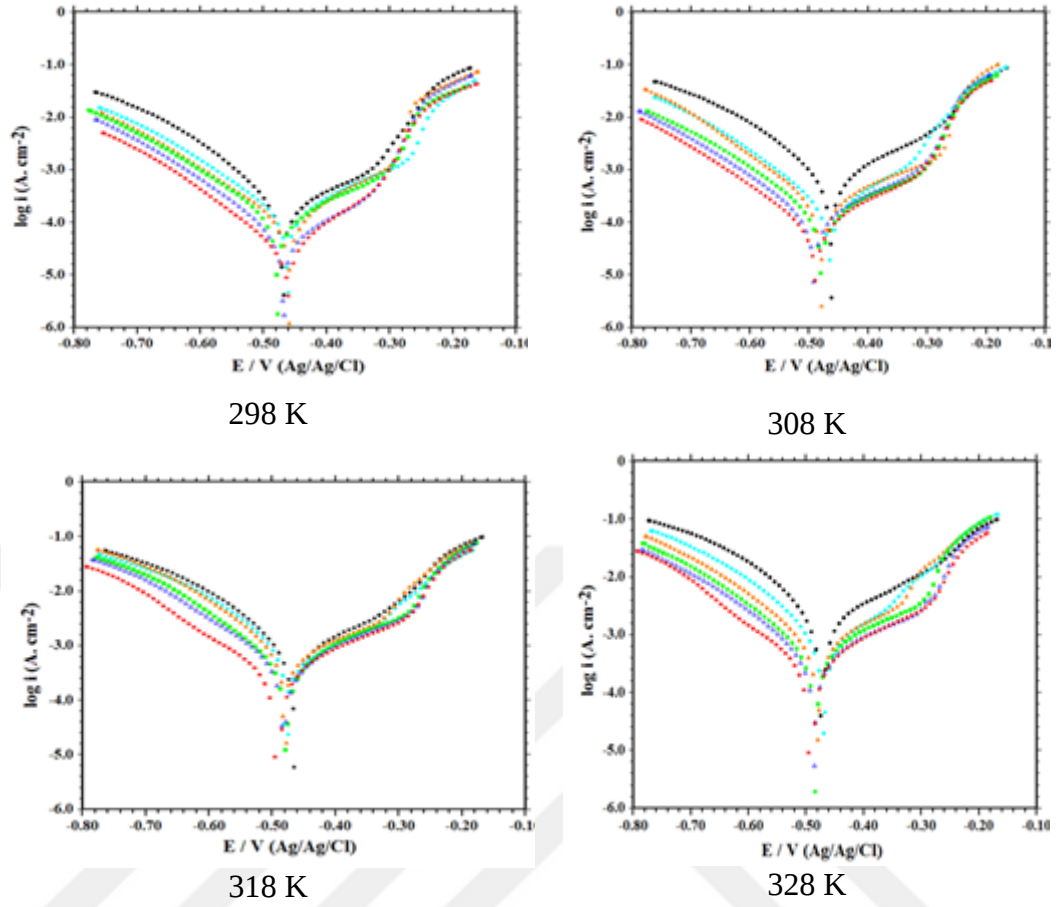
BenzHC derişimi arttıkça, katodik ve anodik korozyon akım yoğunluğu değerinin azaldığı ve inhibisyon etkinliği değerlerinin arttığı bulunmuştur. Genel olarak inhibitör derişimi 1×10^{-3} M BenzHC içeren ortamda inhibisyon etkinliği maksimum değere ulaşmıştır. 1,0 M HCl’de 298, 308, 318 ve 328 K’deki karşılık gelen inhibisyon etkinliği değerleri yüzde olarak sırasıyla 85, 73, 64 ve 59’dır. İnhibisyon etkinliği inhibitör derişimi arttıkça artmış sıcaklık arttıkça azalmıştır. BenzHC derişimin artmasıyla katodik Tafel sabiti (β_c) değerleri hafifçe artmakta ve korozyon potansiyeli değerleri fazla değişmemektedir.

Tablo 4.5. Farklı sıcaklıklarda BenzHC'nin yokluğunda ve varlığında 1,0 M HCl'de MS için potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen parametreler

Sıcaklık (K)	C (M)	E _{cor} (V)	i _{cor} (μA/ cm ²)	-β _c (mV/dec)	θ	IE (%)
298	0	-0,467	191	108	-	-
	1x10 ⁻⁵	-0,462	95	94	0,50	50
	5x10 ⁻⁵	-0,468	80	107	0,58	58
	1x10 ⁻⁴	-0,459	41,9	108	0,78	78
	5x10 ⁻⁴	-0,451	32,8	114	0,83	83
	1x10 ⁻³	-0,456	29	149	0,85	85
308	0	-0,472	365	108	-	-
	1x10 ⁻⁵	-0,467	275	126	0,25	25
	5x10 ⁻⁵	-0,464	269	135	0,26	26
	1x10 ⁻⁴	-0,485	143	128	0,61	61
	5x10 ⁻⁴	-0,481	123	187	0,66	66
	1x10 ⁻³	-0,478	98	158	0,73	73
318	0	-0,463	633	118	-	-
	1x10 ⁻⁵	-0,485	450	139	0,29	29
	5x10 ⁻⁵	-0,482	350	121	0,45	45
	1x10 ⁻⁴	-0,476	230	128	0,64	64
	5x10 ⁻⁴	-0,479	271	136	0,57	57
	1x10 ⁻³	-0,460	228	157	0,64	64
328	0	-0,469	964	121	-	-
	1x10 ⁻⁵	-0,463	643	130	0,33	33
	5x10 ⁻⁵	-0,468	424	99	0,56	56
	1x10 ⁻⁴	-0,477	433	130	0,55	55
	5x10 ⁻⁴	-0,476	373	151	0,61	61
	1x10 ⁻³	-0,490	396	131	0,59	59

4.3.2. ChexHC'nin Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Farklı derişimlerde 298, 308, 318 ve 328 K'de ChexHC içeren 1,0 M HCl ortamlarında elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.8'de, bu eğrilerden hesaplanan korozyon parametreleri Tablo 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.8. 1,0 M HCl (●), $1,0 \times 10^{-5}$ M (○), $5,0 \times 10^{-5}$ M (■), $1,0 \times 10^{-4}$ M (■), $5,0 \times 10^{-4}$ M (★) ve $1,0 \times 10^{-3}$ M (▲) ChexHC içeren ortamlarda 298, 308, 318 ve 328 K’de potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

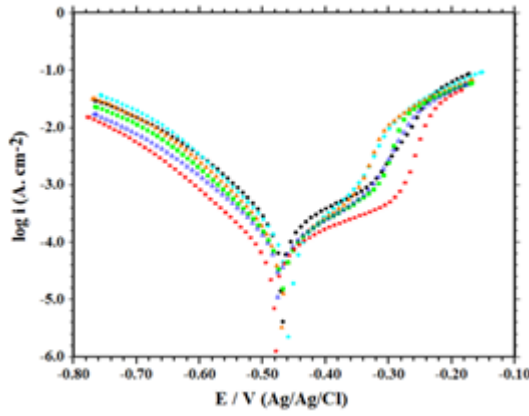
ChexHC derişimi arttıkça, katodik akım yoğunluğu daha fazla olmak üzere hem katodik hemde anodik korozyon akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı ve inhibisyon etkinliği değerlerinin arttığı bulunmuştur. Genel olarak 1×10^{-3} M ChexHC içeren ortamlarda inhibisyon etkinliği maksimum değere ulaşmıştır. 1,0 M HCl’de 298, 308, 318 ve 328 K’de inhibisyon etkinliği değerleri sırasıyla %82, %83, %68 ve %69’dur. İnhibisyon etkinliği inhibitör derişimi arttıkça artmış sıcaklık arttıkça azalmıştır. ChexHC derişimin artmasıyla katodik Tafel sabiti (β_c) değerleri hafifçe artmakta ve korozyon potansiyeli değerleri fazla değişmemektedir.

Tablo 4.6. Farklı sıcaklıklarda ChexHC'nin yokluğunda ve varlığında 1,0 M HCl'de MS için potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen parametreler

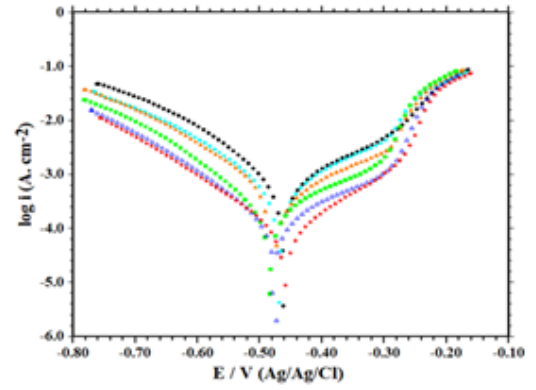
Sıcaklık (K)	Konsantrasyon (M)	E _{cor} (V)	i _{cor} (μA/cm ²)	-β _c (mV/dec)	θ	IE (%)
298	0	-0,467	191	108	-	-
	1x10 ⁻⁵	-0,461	115	124	0,40	40
	5x10 ⁻⁵	-0,459	86	128	0,55	55
	1x10 ⁻⁴	-0,477	65	130	0,66	66
	5x10 ⁻⁴	-0,467	48	117	0,75	75
	1x10 ⁻³	-0,456	35	111	0,82	82
308	0	-0,472	365	108	-	-
	1x10 ⁻⁵	-0,463	261	120	0,28	28
	5x10 ⁻⁵	-0,479	190	122	0,48	48
	1x10 ⁻⁴	-0,475	113	127	0,69	69
	5x10 ⁻⁴	-0,489	103	129	0,72	72
	1x10 ⁻³	-0,486	64	127	0,83	83
318	0	-0,463	633	118	-	-
	1x10 ⁻⁵	-0,475	445	143	0,30	30
	5x10 ⁻⁵	-0,478	386	126	0,39	39
	1x10 ⁻⁴	-0,479	325	122	0,49	49
	5x10 ⁻⁴	-0,485	292	135	0,54	54
	1x10 ⁻³	-0,496	200	134	0,68	68
328	0	-0,469	964	121	-	-
	1x10 ⁻⁵	-0,470	855	135	0,11	11
	5x10 ⁻⁵	-0,480	616	133	0,36	36
	1x10 ⁻⁴	-0,484	426	132	0,56	56
	5x10 ⁻⁴	-0,486	348	134	0,64	64
	1x10 ⁻³	-0,487	300	142	0,69	69

4.3.3. F-PhenHC'nin Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi

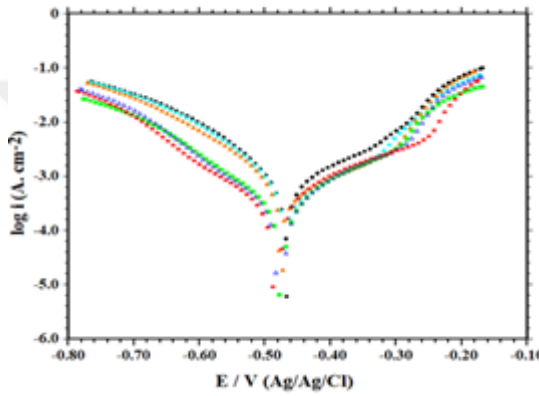
Farklı derişimlerde 298, 308, 318 ve 328 K'de 2F-PhenHC içeren 1,0 M HCl ortamlarında elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.9'da bu eğrilerden hesaplanan korozyon parametreleri Tablo 4.7'de verilmiştir.



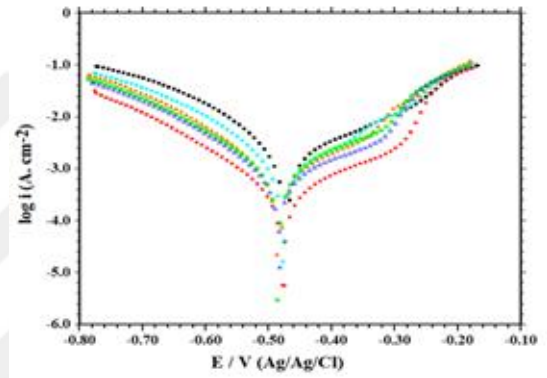
298 K



308 K



318 K



328 K

Şekil 4.9. 1,0 M HCl (●), $1,0 \times 10^{-5}$ M (○), $5,0 \times 10^{-5}$ M (■), $1,0 \times 10^{-4}$ M (■), $5,0 \times 10^{-4}$ M (★) ve $1,0 \times 10^{-3}$ M (▲) 2F-PhenHC içeren ortamlarda 298, 308, 318 ve 328 K’de potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

2F-PhenHC derişimi arttıkça, katodik akım yoğunluğu daha fazla olmak üzere hem katodik hemde anodik korozyon akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı ve inhibisyon etkinliği değerlerinin arttığı bulunmuştur. Genel olarak 1×10^{-3} M 2F-PhenHC içeren ortamlarda inhibisyon etkinliği maksimum değere ulaşmıştır. 1,0 M HCl’de 298, 308, 318 ve 328 K’de inhibisyon etkinliği değerleri sırasıyla %71, %79, %66 ve %68’dir. İnhibisyon etkinliği inhibitör derişimi arttıkça artmış sıcaklık arttıkça azalmıştır. 2F-PhenHC derişimin artmasıyla katodik Tafel sabiti (β_c) değerleri hafifçe artmakta ve korozyon potansiyeli değerleri fazla değişmemektedir.

Tablo 4.7. Farklı sıcaklıklarda 2F-PhenHC'nin yokluğunda ve varlığında 1,0 M HCl'de MS için potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen parametreler

Sıcaklık (K)	Konsantrasyon (M)	E_{cor} (V)	i_{cor} ($\mu A/cm^2$)	$-\beta_c$ (mV/dec)	θ	IE (%)
298	0	-0,467	191	108	-	-
	$1,0 \times 10^{-5}$	-0,459	100	91	0,48	48
	$5,0 \times 10^{-5}$	-0,47	111	95	0,42	42
	$1,0 \times 10^{-4}$	-0,466	86	99	0,55	55
	$5,0 \times 10^{-4}$	-0,468	70	108	0,63	63
	$1,0 \times 10^{-3}$	-0,479	55	103	0,71	71
308	0	-0,472	365	108	-	-
	$1,0 \times 10^{-5}$	-0,463	135	119	0,63	63
	$5,0 \times 10^{-5}$	-0,483	166	121	0,55	55
	$1,0 \times 10^{-4}$	-0,483	175	116	0,52	52
	$5,0 \times 10^{-4}$	-0,473	105	123	0,71	71
	$1,0 \times 10^{-3}$	-0,458	78	130	0,79	79
318	0	-0,463	633	118	-	-
	$1,0 \times 10^{-5}$	-0,468	490	130	0,23	23
	$5,0 \times 10^{-5}$	-0,473	484	138	0,24	24
	$1,0 \times 10^{-4}$	-0,478	422	137	0,33	33
	$5,0 \times 10^{-4}$	-0,483	217	114	0,66	66
	$1,0 \times 10^{-3}$	-0,488	218	124	0,66	66
328	0	-0,469	964	121	-	-
	$1,0 \times 10^{-5}$	-0,478	734	134	0,24	24
	$5,0 \times 10^{-5}$	-0,487	810	129	0,16	16
	$1,0 \times 10^{-4}$	-0,486	778	139	0,19	19
	$5,0 \times 10^{-4}$	-0,482	582	133	0,40	40
	$1,0 \times 10^{-3}$	-0,478	309	133	0,68	68

Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden görüldüğü gibi inhibitör içeren asidik ortamlarda akım yoğunluğu inhibitör içermeyen asidik ortamdan daha düşüktür. Asidik çözeltiye Bis tiyokarbamit türevleri eklendiğinde hem anodik metal çözünmesi hem de katodik hidrojen indirgenmesi reaksiyonları yavaşlatılmıştır. Bis tiyokarbamit türevleri, yumuşak çeliğin yüzeyinde adsorbe olarak koruyucu bir film oluşturmuş, böylece korozyonu yavaşlatmıştır. Tablo 4.5-7'den görülebileceği gibi, E_{corr} değerindeki maksimum değişim BenzHC için 23 mV, ChexHC için 20 mV, 2F-PhenHC için 21 mV olmuştur. E_{corr} değerindeki maksimum değişiklik 85 mV'tan az olduğu için, inhibitörlerin karma tip inhibitör olarak etki ettiği söylenebilir. Katodik

Tafel sabiti (β_c) değerlerinin inhibitör varlığında fazla değişmediği bulunmuştur. Ayrıca katodik polarizasyon eğrilerinin paralel olduğu görülmektedir. Bu durum inhibitör ilavesinin, hidrojen iyonu indirgenme mekanizmasını değiştirmediyi ve yumuşak çelik yüzeyindeki hidrojen iyonlarının indirgenmesinin esas olarak yük transfer mekanizması vasıtasıyla meydana geldiğini göstermektedir. Bu şekilde H^+ iyonları için mevcut yüzey alanı azalmakta, gerçek reaksiyon mekanizması ise etkilenmemektedir (Al Hamzi vd. 2013, Bentiss vd. 2005, Gunavathy et al. 2012).

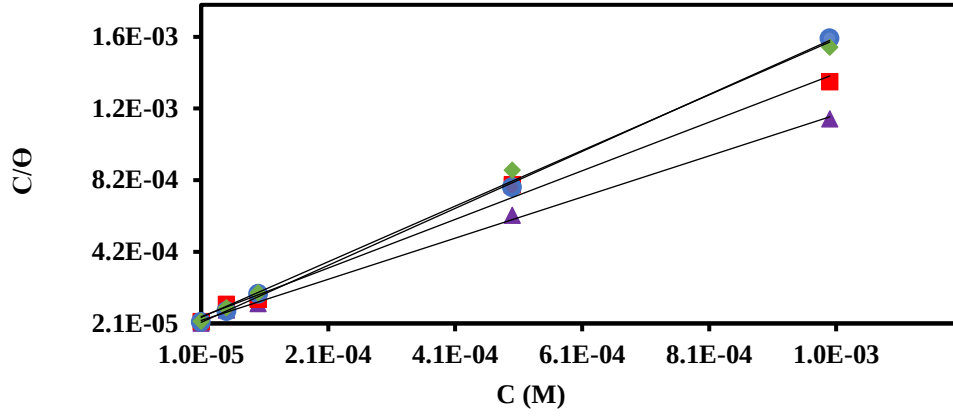
Çalışılan üç Bis tiyokarbamat bileşiğinde de anodik bölgede, genellikle yaklaşık -350 mV'den daha yüksek potansiyellerde inhibitörleri içeren ortamlarda akım yoğunluğu değeri inhibitörsüz ortamdaki kadar olmuştur. Bu potansiyel, desorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanabilir. Bu durumda, inhibitörün desorpsiyon oranı, adsorpsiyon oranından daha yüksektir. Bu sonuçlar, inhibitörün inhibisyon modunun elektrot potansiyeline bağlı olduğunu göstermektedir (Bayol, vd., 2007).

4.4. Adsorpsiyon İzoterm Bulguları ve Değerlendirilmesi

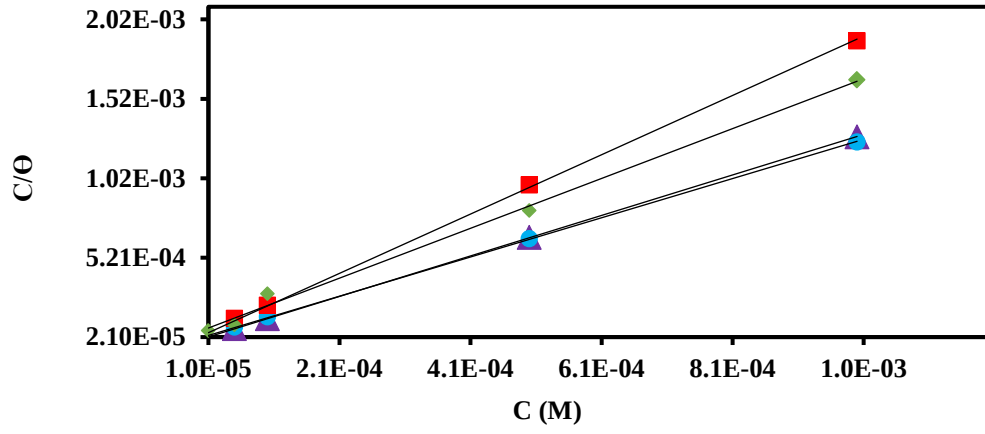
Metal/çözelti ara yüzeyindeki moleküler adsorpsiyonun, temel olarak korozyon inhibisyonu şeklindeki bir mekanizmaya dayandığı düşünülerek, metal yüzeyi ile inhibitör arasındaki ilişkiyi tanımlamak ve adsorpsiyonun hangi izoterm uydüğünü belirlemek çalışılan tüm inhibitörler için Langmuir, Flory-Huggins, Temkin, Frumkin ve Freundlich adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Adsorpsiyon izotermi belirlenmesinde EIS yönteminden saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılmıştır. Langmuir izotermi aşağıdaki gibidir (Shukla, vd., 2011).

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (4.6)$$

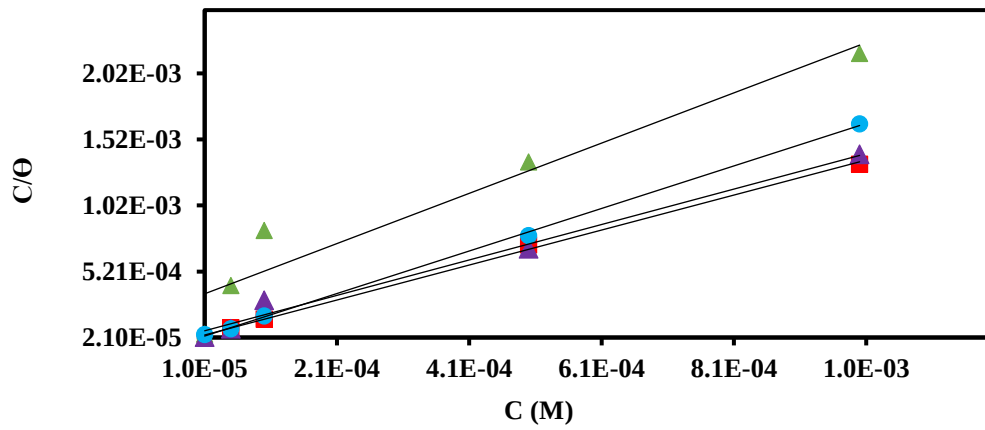
Burada θ , yüzey kaplama kesri, K_{ads} , adsorpsiyon reaksiyonunun denge sabiti ve C, inhibitörün konsantrasyonudur.



(A). BenzHC



(B). ChexHC



(C). 2F-PhenHC

Şekil 4.10. Yumuşak çelik yüzeyinde 1.0 M HCl çözeltisi içinde (A). BenzHC, (B). ChexHC ve (C). 2F-PhenHC'nin Langmuir adsorpsiyonu 298 K (▲), 308 K (■), 318 K (●), 328 K (◆)

C/θ'nin C'ye karşı grafiği çizildiğinde korelasyon katsayısının 0,95'ten yüksek olması bu inhibitörlerin adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izoterminde uyduğunu göstermiştir (Şekil 4.10). Langmuir izoterm eğrilerinde doğruların C/θ eksenini kestiği yerden 1/K_{ads} bulunmuş, adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}) değerleri hesaplanmıştır. Bulunan K_{ads} değerlerinden eşitlik (4.7) kullanılarak adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG⁰_{ads} değerleri hesaplanmış ve Tablo 4.8'de verilmiştir (Herrag, vd., 2012 ve Kaczerewska, vd., 2018).

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (4.7)$$

Tablo 4.8. Bis karbotiyomid türevlerini içeren 1,0 M HCl'de yumuşak çelik için korozyon verilerinden elde edilen adsorpsiyon izotermi parametreleri

İnhibitör	Sıcaklık (K)	K _{ads}	- ΔG ⁰ _{ads} (kJ/mol)
BenzHC	298	38462	36,1
	308	22222	35,9
	318	100000	41,1
	328	25461	38,7
ChexHC	298	11111	33,0
	308	52631	38,1
	318	33333	38,2
	328	16129	37,4
2F-PhenHC	298	16949	34,1
	308	37037	37,2
	318	62500	39,8
	328	3333	33,1

ΔG⁰_{ads} değerleri, deneysel koşullar altında, adsorpsiyon sürecinin istemli olup olmadığını belirler. Çalışılan tüm sıcaklıklarda, ΔG⁰_{ads} değerleri negatiftir. Negatif değerler, demir yüzeyinde inhibitör moleküllerinin tutunma tepkimesinin kendiliğinden (istemli) olduğunu göstermektedir. Genellikle ΔG⁰_{ads} değerlerinin; -20 kJ/mol'den daha pozitif değerler alması durumunda, yüklü moleküllerle yüklü metal arasındaki elektrostatik etkileşimi (fiziksel adsorpsiyon), -40 kJ/mol'den daha negatif değerler alması durumunda ise, yük ortaklaşması (charge sharing) veya koordine tip bağ oluşturmak üzere, inhibitör moleküllerinden metal yüzeyine yük transferinin (kimyasal adsorpsiyon) olduğunu işaret etmektedir (Rbaa, vd., 2019). Bu araştırmada

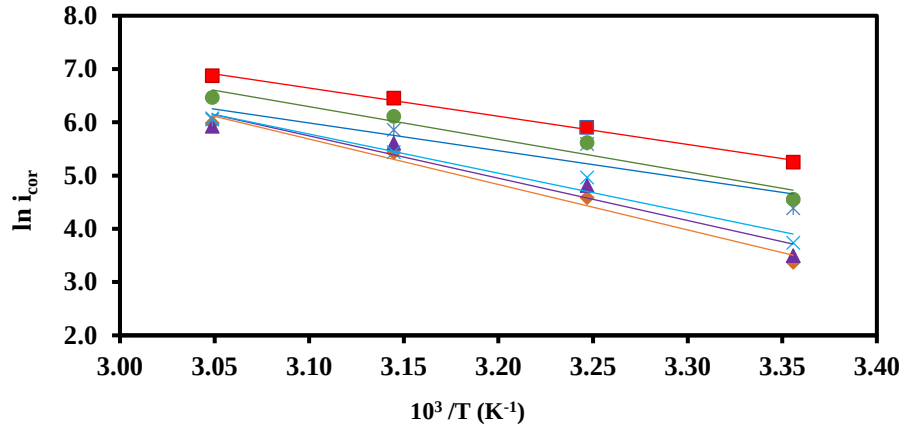
$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ değerlerinin dağılım aralığı BenzHC için -35,9 kJ/mol - 41,1 kJ/mol, ChexHC için 33,0 kJ/mol - 38,2 kJ/mol ve 2F-PhenHC için 34,1 kJ/mol - 39,8 kJ/mol aralığında hesaplanmıştır (Tablo 4.8). $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ değerlerinin -20 kJ/mol ve -40 kJ/mol arasında değerler alması inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonunun sadece fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olmadığını, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun birlikte gerçekleştiğini göstermektedir. Organik çözelti arayüzünde organik moleküllerin adsorpsiyonu dört tip adsorpsiyon ile gerçekleşebilir;

- a) Yüklü moleküller ve yüklü metal arasındaki elektrostatik çekim (Fiziksel adsorpsiyon)
- b) π -elektronlarının metal ile etkileşimi (Kimyasal adsorpsiyon)
- c) Molekülde paylaşılmamış elektron çiftlerinin metalle etkileşimi (Kimyasal adsorpsiyon)
- d) Yukarıdakilerin bir kombinasyonu

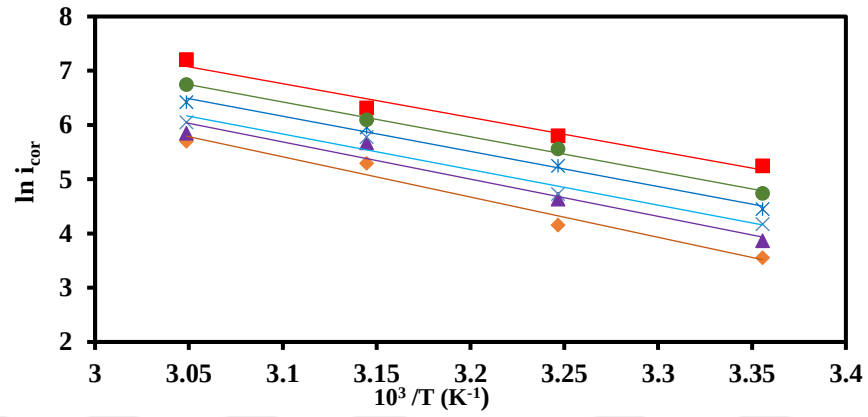
Çalışılan inhibitör molekülleri üç adsorpsiyon bölgesine sahiptir; protonlanmış heteroatomlar, delokalize π -elektronlar ve hetero atomların üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri. Protonlanmış heteroatomlar elektrostatik etkileşimle karbon çeliği yüzeyinde adsorbe olmuş Cl^- iyonları ile etkileşime girer. Fiziksel adsorpsiyona ek olarak inhibitor molekülünün p-elektronları ve hetero atomlar üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri ile demir yüzeyindeki boş d-orbitalleri arasında koordine tip bağ oluşarak kimyasal adsorpsiyon gerçekleşir (Verma, vd., 2016).

4.5. Kinetik ve Termodinamik Bulgular ve Değerlendirilmesi

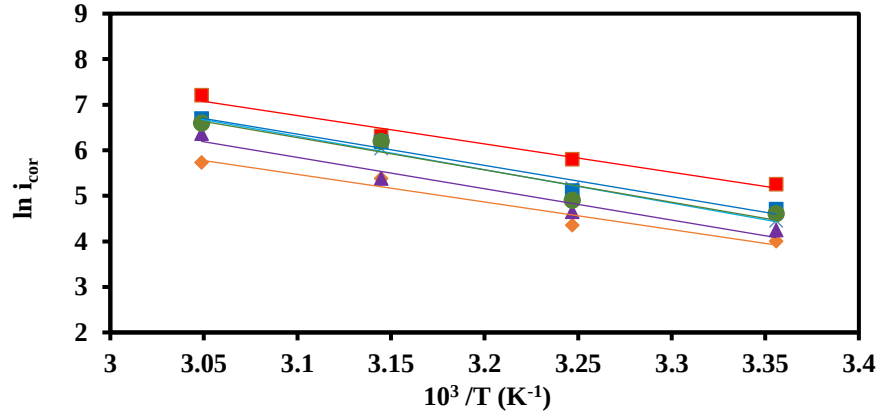
İnhibitörlerin korozyonu önleme mekanizmasını açıklamak için kinetik modelden faydalanılabilir. Çalışılan üç bis karbotiyoamid türevinin 1,0 M HCl çözeltisindeki inhibisyon mekanizmasını belirlemek için, potansiyodinamik polarizasyon tekniğinden elde edilen korozyon akım yoğunluğu değerleri kullanılarak sıcaklığın inhibitorlerin etki mekanizması üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Korozyon reaksiyonunun görünen aktivasyon enerjisi, E_a , aşağıda verilen Arrhenius denklemi kullanılarak belirlenebilir. Arrhenius denklemi (Nwabanne, vd., 2012):



(A). BenzHC



(B). ChexHC



(C). 2F- PhenHC

Şekil 4.11. 1,0 M HCl (■), $1,0 \times 10^{-5}$ M (●), $5,0 \times 10^{-5}$ M (*), $1,0 \times 10^{-4}$ M (×), $5,0 \times 10^{-4}$ M (▲), ve $1,0 \times 10^{-3}$ M (◆), (A). BenzHC, (B). ChexHC ve (C). 2F-PhenHC molekülleri içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Arrhenius grafikleri

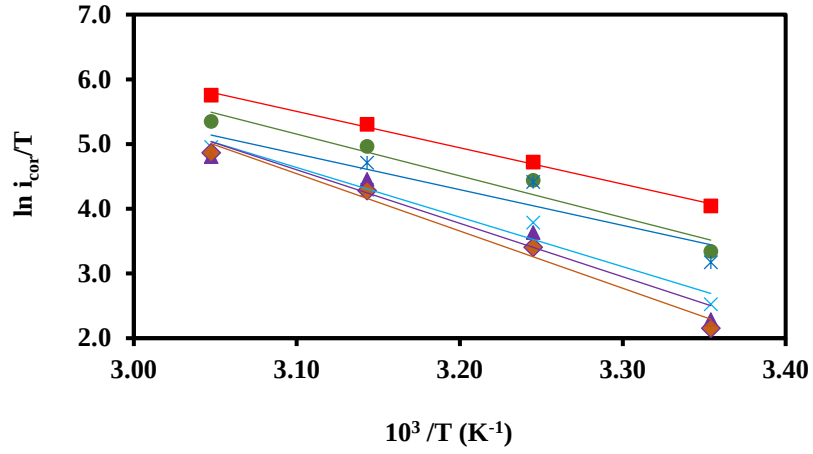
$$\ln i_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.8)$$

Burada, E_a , aktivasyon enerjisi, R , gaz sabiti, A , Arrhenius sabiti ve i_{corr} , potansiyodinamik polarizasyon yönteminden elde edilen korozyon hızını göstermektedir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda 298, 308, 318 ve 328 K'de potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen i_{kor} değerlerinden $\ln i_{kor}$ 'un $1/T$ 'ye göre değişimi çizilerek Şekil 4.11'deki Arrhenius doğruları elde edilmiştir. Bu doğruların eğiminden hesaplanan E_a değerleri Tablo 4.10'da verilmiştir. İnhibitörsüz ortamda E_a değeri 44,0 kJ/mol bulunmuştur. BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC içeren ortamlarda E_a değerleri, inhibitörsüz ortama göre daha büyük değerler almıştır. E_a 'nın dağılım aralığı; BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC içeren ortamlarda sırasıyla; 43,3 - 70,9 kJ/mol, 53,9 - 61,7 kJ/mol ve 57,2 - 60,9 kJ/mol olmuştur. Bu değerlerden, inhibitör içeren asidik ortamlarda aktivasyon enerji değerleri inhibitörsüz asidik ortamdaki değerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, inhibisyon etkinliği değerleri çözeltinin sıcaklığının artmasıyla azalmıştır. Bunlar, yumuşak çelik yüzeyindeki bis tiyokarbamid moleküllerinin fiziksel adsorpsiyon yoluyla adsorplandığını göstermektedir. 298, 308, 318 ve 328 K'deki inhibitörsüz ve farklı derişimlerde inhibitör içeren ortamlarda, entalpi ve entropi değerlerini, hesaplamak için $\ln (i_{cor}/T)$ 'ye karşı $1/T$ grafikleri çizilerek Şekil 4.12'deki Eyring doğruları elde edilmiştir (El Bakri, vd., 2019).

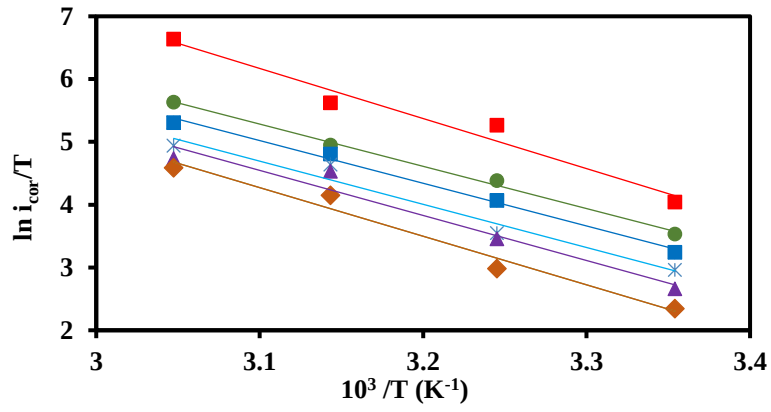
$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (4.9)$$

$$\ln i_{corr} = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) + \ln\left(\frac{RT}{Nh}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (4.10)$$

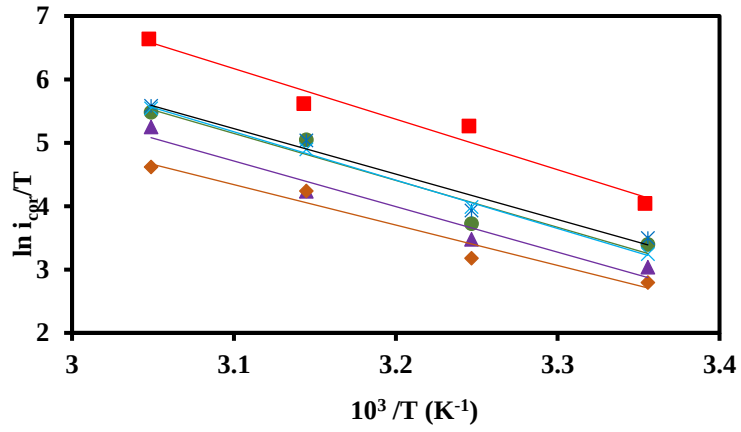
Burada N , Avogadro sayısı, h Planck sabiti, ΔS° , entropi ve ΔH° , entalpi değerleridir. Doğruların eğiminden ΔH° ve kayma değerlerinden ΔS° değerleri hesaplanarak Tablo 4.9'da verilmiştir.



(A). BenzHC



(B). ChexHC



(C). 2F-PhenHC

Şekil 4.12. 1 M HCl (■), 1×10^{-5} M (●), 5×10^{-5} M (*), 1×10^{-4} M (×), 5×10^{-4} M (▲), ve 1×10^{-3} M (◆), (A). BenzHC, (B). ChexHC ve (C). 2F-PhenHC içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonu için Eyring grafikleri

Tablo 4.9. Çeşitli konsantrasyonlarda BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC moleküllerini içeren 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonu için termodinamik aktivasyon parametreleri

İnhibitör	Konsantrasyon (M)	E _a (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹)
	0	44,0	45,7	-7,1
BenzHC	1x10 ⁻⁵	51,0	52,5	11,5
	5x10 ⁻⁵	43,3	45,0	-14,8
	1x10 ⁻⁴	61,0	62,3	38,4
	5x10 ⁻⁴	66,0	67,2	53,6
	1x10 ⁻³	70,9	61,2	31,4
ChexHC	1x10 ⁻⁵	53,3	54,7	19,8
	5x10 ⁻⁵	53,9	55,3	19,5
	1x10 ⁻⁴	54,5	55,9	18,7
	5x10 ⁻⁴	57,0	58,4	25,3
	1x10 ⁻³	61,7	63,0	37,5
2F-PhenHC	1x10 ⁻⁵	59,0	60,2	36,1
	5x10 ⁻⁵	57,1	58,3	30,8
	1x10 ⁻⁴	60,9	62,1	42,2
	5x10 ⁻⁴	57,2	58,5	27,0
	1x10 ⁻³	50,4	51,8	2,8

Araştırmada, Eyring doğruları yardımıyla elde edilen ΔH° değerleri inhibitörsüz ortamda 45,7 kJ/mol iken BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC içeren ortamlarda dağılım aralığı sırasıyla 45,0 -67,2 kJ/mol ve 54,7 - 63,0 kJ/mol, 51,8 - 62,1 kJ/mol olmuştur. Aktivasyon entalpisinin pozitif değerleri, metal çözünme işleminin endotermik yapısına işaret eder. İnhibitör varlığında, ΔH° değerleri artar, bu da korozyon reaksiyonunun enerji bariyerinde bir artış olduğunu gösterir, bu çeliğin çözünmesinin zor olduğu anlamına gelir.

Bu araştırmada, Eyring doğruları yardımıyla elde edilen ΔS° değerleri inhibitörsüz ortamda -7,1 J.mol⁻¹.K⁻¹ iken BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC içeren ortamlarda dağılım aralığı sırasıyla -14,8 - 53,6 J.mol⁻¹.K⁻¹ ve 18,7 - 37,5 J.mol⁻¹.K⁻¹, 2,8 - 42,2 J.mol⁻¹.K⁻¹ olmuştur. İnhibitör varlığında ΔS° daha pozitif değerlere kaymıştır. ΔS°'nin inhibitör varlığında daha pozitif değerlere kayması, dolayısıyla düzensizliğin artması, inhibitörün metal yüzeye adsorpsiyonu göstermektedir (Yadav, vd., 2015).

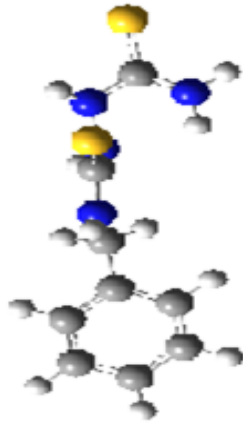
İnhibitör varlığında, hız belirleyici basamak, adsorplanmış hidrojen atomları oluşturmak üzere hidrojen iyonlarının çıkış (hidrojen iyonlarının deşarjı) basamağıdır. Elektrot yüzeyi inhibitör molekülleri ile kaplanmış olduğundan, metal yüzeyinde hidrojen iyonlarının deşarjı gecikmektedir. Bu olay, sistemin daha düzenli bir halden daha düzensiz bir hale geçmesine sebep olmaktadır. Dolayısıyla pozitif aktivasyon entropisi gözlenmektedir.

4.6. Kuantum Kimyasal Çalışmalar

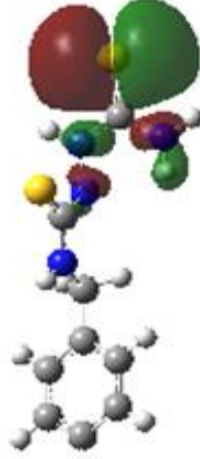
4.6.1. Bis Karbotiyoamid Türevlerinin Kuantum Kimyasal Çalışması

Teorik çalışma; B3LYP yöntemi ve 6-311G++(2d,2p) baz seti (Ugi, vd., 2018) kullanılarak BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC bileşikleri için korozyon önleme etkinliği gerçekleştirilmiştir. Bu temel set, çok çeşitli organik bileşikler için geometrilerin ve elektronik özelliklerin belirlenmesi açısından daha doğru sonuçlar verdiği için seçilmiştir. Deneysel olarak elde edilen inhibitör etkinliği değerleri, teorik hesaplamalardan elde edilen parametrelerle karşılaştırıldı. BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC bileşikleri için optimize edilmiş geometriler, HOMO ve LUMO, Şekil 4.13’de verilmiştir (Ugi, vd., 2018).

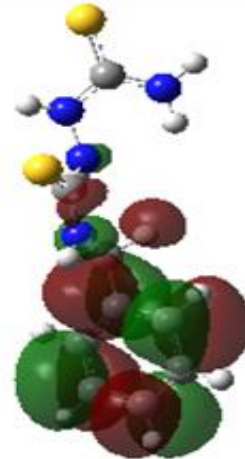
Şekil 4.13’den görüldüğü gibi, enerjisi en yüksek dolu moleküler orbital, BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC bileşikleri için elektronlar esas olarak birinci tiyoüre grubu Şekil 4.14’de verilen tiyoüre grupları üzerinde delokalize olmuştur. En düşük boş moleküler orbitalde LUMO, esas olarak BenzHC bileşikleri için benzil gruplarından oluşur, ChexHC ve 2F-PhenHC için birinci tiyoüre grubunun Sülfür atomu hariç tüm molekülden oluşur.



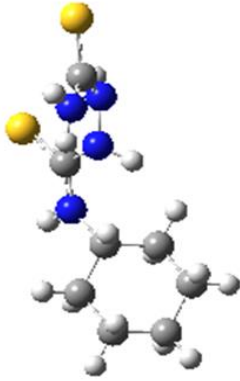
BenzHC-OPT



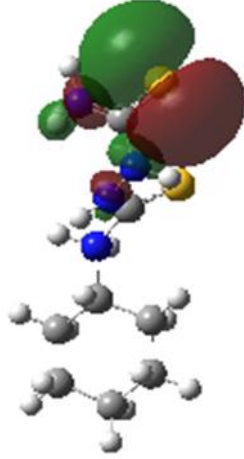
BenzHC-HOMO



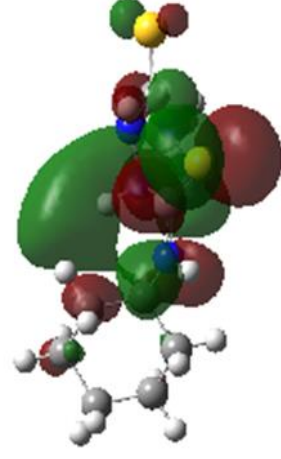
BenzHC-LUMO



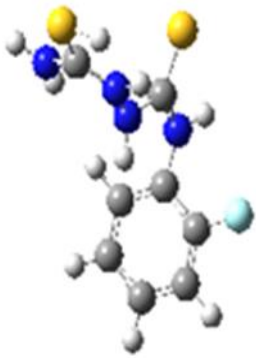
ChexHC-OPT



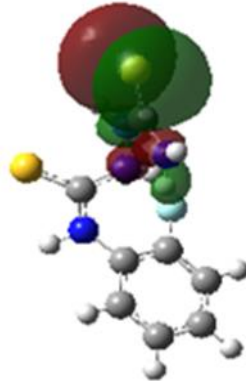
ChexHC-HOMO



ChexHC-LUMO



2F-PhenHC- OPT

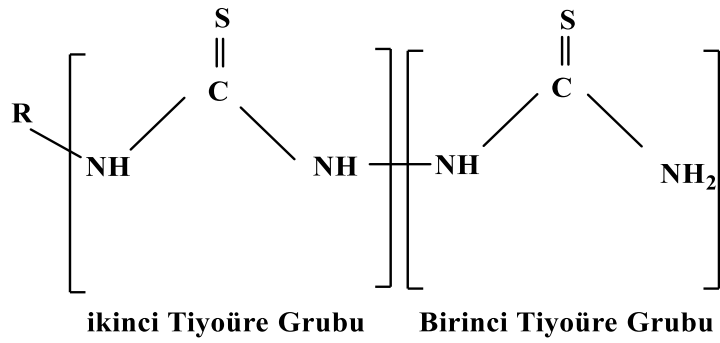


2F-PhenHC- HOMO



2F-PhenHC- LUMO

Şekil 4.13. BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC için optimize edilmiş HOMO, LUMO yapısı



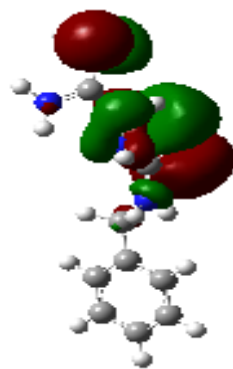
Şekil 4.14. N-R-hydrazin-1,2 bis karbotiyomid R= hyxyle, Benzl, 2- Fluorofenil

Optimize edilmiş geometriler, HOMO, LUMO ve S10 atomundan protonlanmış olan BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC bileşikleri için toplam elektron yoğunluğu, Şekil 4.13’de verilmiştir. Şekil 4.13’den görüldüğü gibi, HOMO, temel olarak, BenzHC bileşiği için NH₂ grupları hariç, birinci ve ikinci tiyoüre gruplarında delokalize edilir. ChexHC için ikinci tiyoüre grubunun esas olarak S atomu delokalize olmuştur ve 2F-PhenHC bileşiği için tiyoüre grubu üzerinde delocalize olmuştur. En düşük boş moleküler orbital LUMO, temel olarak BenzHC bileşiklerinin benzil gruplarından ve ChexHC için birinci ve ikinci tiyoüre gruplarından ve 2F-PhenHC için fenil grubunun bileşiminden oluşur.

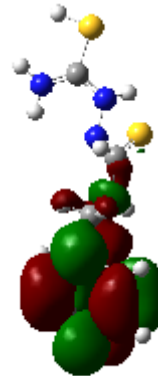
B3LYP metodu ve 6-311G++(2d,2p) baz seti kullanılarak BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC moleküllerinin S₁, N₂, N₅, N₆, S₁₀, N₁₁ atomlarından protonlanıp bu protonlanmış moleküller için B3LYP-6-311++G(2d,2p) yöntemi ile hesaplanan proton afinite enerjileri Tablo 4.10 ‘da verilmiştir. Protonların afinitesi yüksek olan bir kimyasal bileşiğin iyi bir korozyon önleyici görevi gördüğü not edilmelidir. Kimyasal bileşiklerin inhibisyon verimlerini tahmin etmek için kullanılan önemli bir parametredir. Proton afinitesi, bir atomun veya bir molekülün bir gaz fazında proton kabul etme kabiliyetini belirler (Dehghani, vd., 2019). Proton afinitesi, kimyasal bileşiklerin inhibe edici verimini tahmin etmek için kullanılan önemli bir parametredir. Tablo 4.10’da kimyasal bileşiklerin inhibe edici bir verimini tahmin etmek için çalışılan moleküllerin proton afinite değerleri verilmiştir.



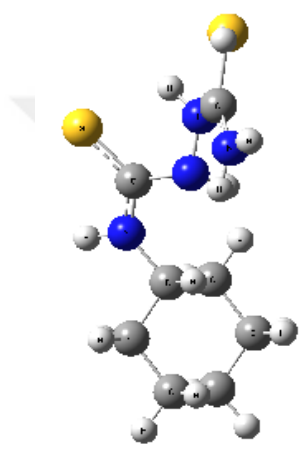
OPT- BenzHC-S10



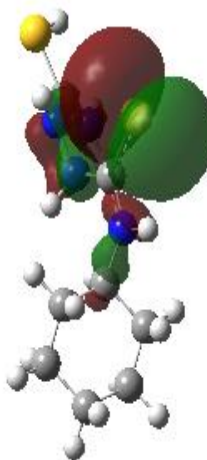
HOMO - BenzHC-S10



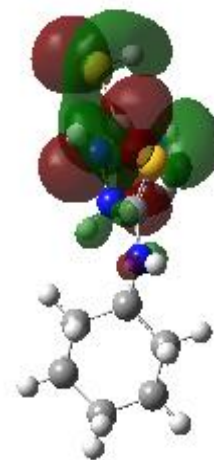
LUMO - BenzHC-S10



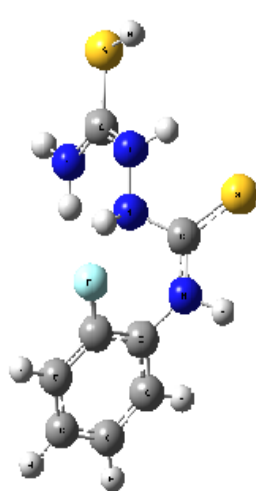
OPT- ChexHC-S10



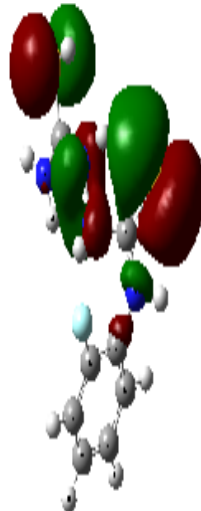
HOMO- ChexHC-S10



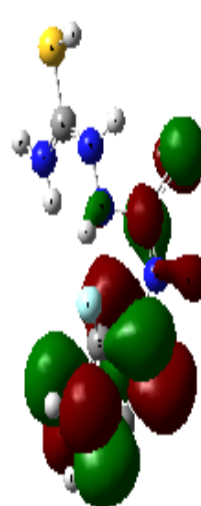
LUMO- ChexHC-S10



OPT- 2F-PhenHC-S10



HOMO- 2F-PhenHC-S10



LUMO- 2F-PhenHC-S10

Şekil 4.15. S10 atomundan protonlanan BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC için HOMO ve LUMO'nun optimize edilmiş moleküler yapısı

Tablo 4.10. Çalışılan Moleküllerin gaz ve su fazındaki Proton afinite enerjileri

Inhibitör Molekülleri	Proton Afiniti Enerjileri PA (KJ/mol)	
	Gaz Fazı	Su Fazı
BenzHC-N2	-153,615	-47,464
BenzHC-N5	-124,934	5,474
BenzHC-N6	-193,232	-46,695
BenzHC-N11	-192,247	-51,384
BenzHC-S1	-234,704	-102,226
BenzHC-S10	-247,782	-98,435
ChexHC-N2	-158,614	-53,337
ChexHC-N5	-131,580	2,355
ChexHC-N6	-198,283	-49,596
ChexHC-N11	-195,592	-51,835
ChexHC-S1	-238,411	-105,613
ChexHC-S10	-251,869	-99,543
2F-PhenHC-N2	-130,227	-18,680
2F-PhenHC-N5	-131,808	8,835
2F-PhenHC-N6	-190,336	-39,480
2F-PhenHC-N11	-191,662	-49,895
2F-PhenHC-S1	-224,971	-95,124
2F-PhenHC-S10	-252,048	-98,900

Gaz fazında molekülün protonlanması olarak tanımlanan proton afinite enerjileri (PA), proton transferi reaksiyonlarını içeren sistemler çalışılırken önemli bir parameter olarak kullanılır. Bilindiği gibi, Lewis asid baz teorisinde bir baz elektron çifti vericisi olarak tanımlanır. Deneysel ve teorik proton afiniteleri arasında iyi bir korelasyon sözkonusudur (Valadbeigi, vd., 2016.). Proton Afinitesi, ayrıca kimyasal bileşiklerin inhibisyon verimini tahmin etmek için kullanılan önemli bir parametredir. Her ne kadar bazı yazarlar proton afinitesinin elektronegatifliğin negatif olduğunu vurgulasa da incelenen moleküllerin proton afinitesi eşitlik (4.6) ve (4.7) kullanılarak hesaplanmıştır (Smith, vd., 1995).

$$PA = E_{\text{pro}} - (E_{\text{notr}} + E_{\text{H}^+}) \quad (4.6)$$

$$E_{\text{H}^+} = E_{(\text{H}_3\text{O}^+)} - E_{(\text{H}_2\text{O})} \quad (4.7)$$

Burada $E_{n\ddot{o}tr}$, nötr moleküllerin enerjisidir ve E_{pro} , protonlanan inhibitörlerin enerjileridir, E_{H^+} , H^+ iyonunun enerjisidir.

Tiyoüre grupları gibi azot ve kükürt heteroatomlarını içeren organik moleküller, asidik ortamlarda ve sulu çözeltide protonasyona karşı yüksek e ilime sahiptir. Kaya ve di . ark. proton afinitesinin negatif değeri arttıkça korozyon inhibisyon etkinliğinin arttığını bildirmiştir (Kaya, vd., 2016). S1, N2, N5, N6, S10, N11 atomlarından protonlamı  BenzHC bile i inin PA değerleri, sırasıyla sıvı fazı için -234,704; -153.615; -124,934; -193.232; -247,782; -192,247 eV, ve gaz fazı içinse -102,226; -47,464; 5,474; -46,695; -98.435 ve -51,384 eV'dır.

Tablo 4.11'de molekülün yanında yazılan harfler ve numaralar hangi atomun kaç numaralı atomdan protanlandığını göstermektedir. w harfi ise protonlanmanın su fazında olduğunu aksi takdirde gaz fazında olduğunu belirtmektedir. Örneğin, BenzHC-S1-w etiketi, bile i in, su fazında 1 numaralı kükürt atomu üzerinde protonlanmış olduğunu gösterir. BenzHC-S10 etiketi, BenzHC'nin, gaz fazında 10 numaralı kükürt atomunda protonlandığı anlamına gelir. Çalışılan moleküllerin Gaz ve su fazında proton afinitesi en yüksek olan atomlar Tablo 4.11'de verilmiştir. Buna gore gaz fazında BenzHC molekülüne S10 atomundan proton ba landığını, su fazında ise S1 atomundan ba landığı bulunmuştur.

Tablo 4.11. Proton affinite değerleri

Inhibitör Molekülleri	PA (J/mol)
BenzHC-S10	-234,704
BenzHC-S1-w	-102,226
ChexHC-S10	-251,869
ChexHC-S1-w	-105,613
2F-PhenHC-S10	-252,048
2F-PhenHC-S10-w	-98,900

Bileşiklerin kimyasal özellikleri bile i in enerji aralığına bağlıdır. E_{HOMO} - E_{LUMO} aralığının büyük olması, yüksek kinetik stabilite ve bile i in düşük moleküler reaktivitesini gösterir. Çünkü, bileşiklerin reaksiyona girmesi için daha fazla enerjiye ihtiyaç olduğundan, moleküllerin daha yüksek enerji boşluklarını polarize etmek zordur. Ancak daha düşük enerji aralığının polarize edilmesi kolaydır ve yüksek enerji

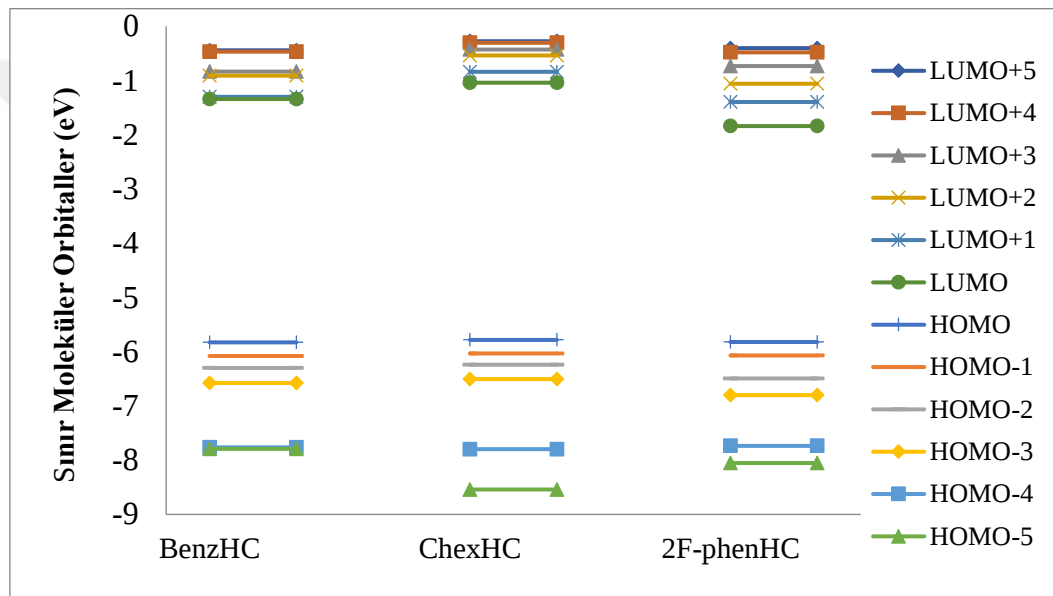
değerlerinden daha verimli tepki verir. Çalışılan bileşiklerin nötr formları için yapılan hesaplamalara ek olarak, protonlanmış formların hem gaz fazında hem de su fazında kuantum kimyasal parametreleri hesaplanmıştır. Bileşiklerin nötr ve protonlanmış şekli için gaz ve çözücü fazında B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemi kullanılarak eV birimlerinde hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE değerleri Tablo 4.12’de verilmiştir.

Tablo 4.12. Protonlanmış gaz ve çözücü fazındaki bileşikleri için B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemi kullanılarak hesaplanan kuantum kimyasal parametreler (eV birimi)

Molekül	Nötr Faz			Çözücü (sulu) Faz		
	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE
BenzHC	-5,827	-1,341	4,486	-6,440	-1,465	4,975
BenzHC-N2	-9,046	-6,283	2,763	-6,615	-2,859	3,756
BenzHC-N5	-10,000	-5,878	4,122	-6,877	-2,749	4,128
BenzHC-N6	-10,110	-5,687	4,423	-7,207	-2,279	4,929
BenzHC-N11	-9,966	-5,883	4,083	-7,123	-2,537	4,586
BenzHC-S1	-9,817	-5,491	4,326	-6,693	-2,027	4,666
BenzHC-S10	-9,731	-5,640	4,091	-6,762	-1,771	4,992
ChexHC	-5,782	-1,038	4,743	-6,392	-0,919	5,472
ChexHC-N2	-9,015	-3,234	5,781	-6,607	-2,759	3,848
ChexHC-N5	-9,950	-5,819	4,131	-6,867	-2,373	4,493
ChexHC-N6	-10,564	-5,635	4,928	-7,237	-2,241	4,997
ChexHC-N11	-10,347	-5,841	4,506	-6,960	-2,490	4,470
ChexHC-S1	-9,773	-5,452	4,320	-6,690	-1,755	4,936
ChexHC-S10	-9,840	-5,592	4,248	-6,617	-1,755	4,862
2F-PhenHC	-5,821	-1,838	3,982	-6,440	-1,465	4,975
2F-PhenHC-N2	-9,054	-6,278	2,776	-6,615	-2,859	3,756
2F-PhenHC-N5	-9,928	-6,131	3,797	-6,877	-2,749	4,128
2F-PhenHC-N6	-10,509	-5,647	4,862	-7,207	-2,279	4,929
2F-PhenHC-N11	-10,334	-5,857	4,477	-7,123	-2,537	4,586
2F-PhenHC-S1	-9,365	-5,706	3,659	-6,693	-2,027	4,666
2F-PhenHC-S10	-9,930	-5,542	4,388	-6,762	-1,771	4,992

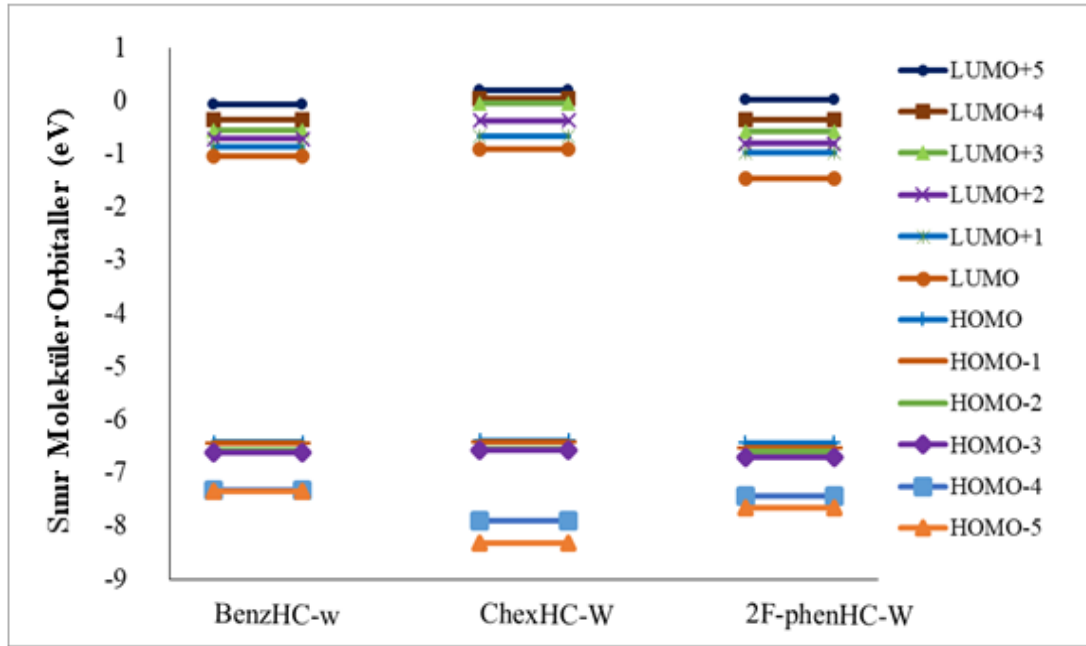
E_{HOMO} değerinin yüksek olması, inhibitörün elektron verme kabiliyetini artırır, bu da yüksek inhibisyon etkinliği anlamına gelir (Chandrabhan, vd., 2018). LUMO, moleküllerin metalik yüzeyden elektronları kabul etme yeteneğini ifade eder, E_{LUMO} değeri ne kadar düşük olursa, elektronları kabul etmek o kadar duyarlı olur, Protonlu türlerin elektronik özelliklerinin analizi, inhibitörlerin metale elektron verme kabiliyeti gibi kimyasal özelliklerinde bir değişiklik olduğunu ortaya koymaktadır. BenzHC,

ChexHC ve 2F-PhenHC bileşikleri için parametreler dört farklı durum için hesaplandı (gaz ve su fazında nötr ve protonlanmış şekilde), gaz fazındaki protonlanmış moleküller için olan hesaplanan HOMO enerjileri, gaz fazındaki nötr moleküllerden daha düşüktür. Nötr BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC'nin HOMO enerjileri sırasıyla; -5,827, -5,782 ve -5,821 eV'dir.ve S1'den protonlanmış BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC formları için sırasıyla -9,817, -9,773 ve -9,365 eV'dir ve S10'dan protonlanmış BenzHC formu için, ChexHC ve 2F-PhenHC, sırasıyla -9,731, -9,840 ve -9,930 eV'dir (Şekiller 4.16-19).



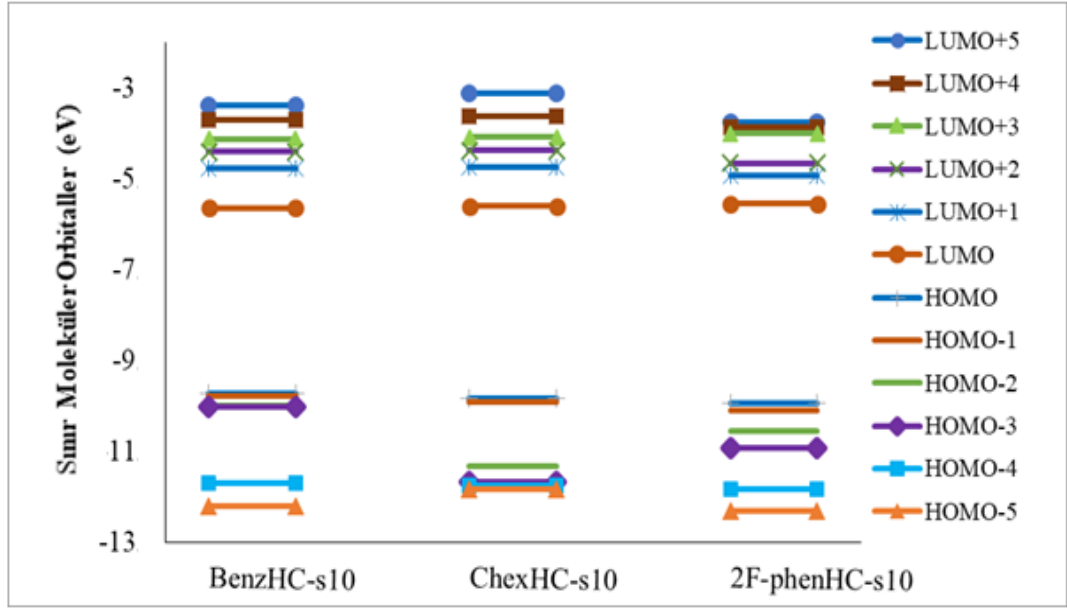
Şekil 4.16. BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri

Daha küçük enerji aralığı ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) genellikle daha kuvvetli bir adsorpsiyon olduğunu ve bu da daha fazla inhibisyon etkinliği olarak yorumlanır. Böylece, ΔE azalırsa, molekülün reaktivitesi artar, bu da daha iyi bir inhibisyon etkinliği sağlar. Korozyon önleyici etkinliği, ΔE değerlerine göre şu şekilde yazılabilir: ChexHC-N2 > 2F-PhenHC-N6 > BenzHC-N6 gaz fazı için. Moleküllerin ΔE değerleri sırasıyla 5,781, 4,862 ve 4,423 eV gaz fazlarında bulunmuştur.

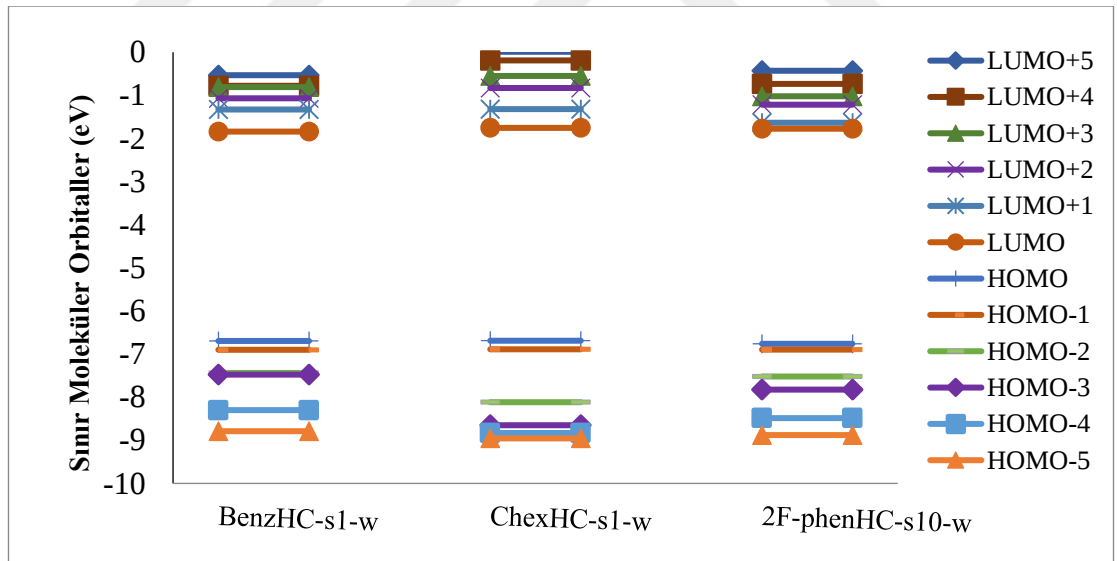


Şekil 4.17. BenzHC-w, ChexHC-w ve 2F-PhenHC-w için B3LY/6-31++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri

HOMO ve LUMO'nun enerji değerleri ve enerji farkları, molekülün biyolojik aktivitesini yansıtır. Küçük bir sınır orbital aralığı enerjisine sahip olan bir molekül daha polarize edilebilir ve genellikle yüksek bir kimyasal reaktivite ve düşük kinetik stabilite ile ilişkilidir. E_{HOMO} enerjisi elektron verme kabiliyetini, LUMO ise elektron alma kabiliyetini karakterize eder. Öte yandan, E_{LUMO} doğrudan elektron ilgisi ile ilgilidir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak temel olarak hesaplanan parametreler (küresel sertlik ve elektrofilitilite gibi) moleküllerin yapısını ve reaktivitelerini anlamada yardımcı olmuştur (Ugi, vd., 2018).



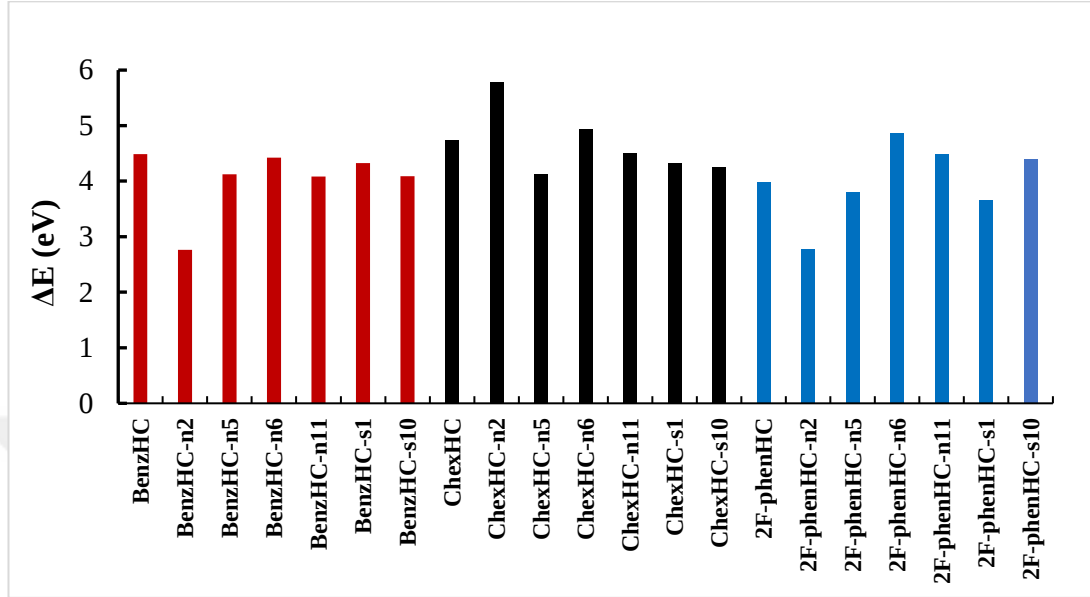
Şekil 4.18. S1 atomundan protonlanan BenzHC-S10, ChexHC-S10 ve 2F-PhenHC-S10 bileşiklerinin sınır moleküler yörünge enerjileri



Şekil 4.19. S10 atomundan protonlanan BenzHC-S-w, ChexHC-S1-w ve 2F-PhenHC-S10-w bileşiklerinin sınır moleküler orbital enerjileri

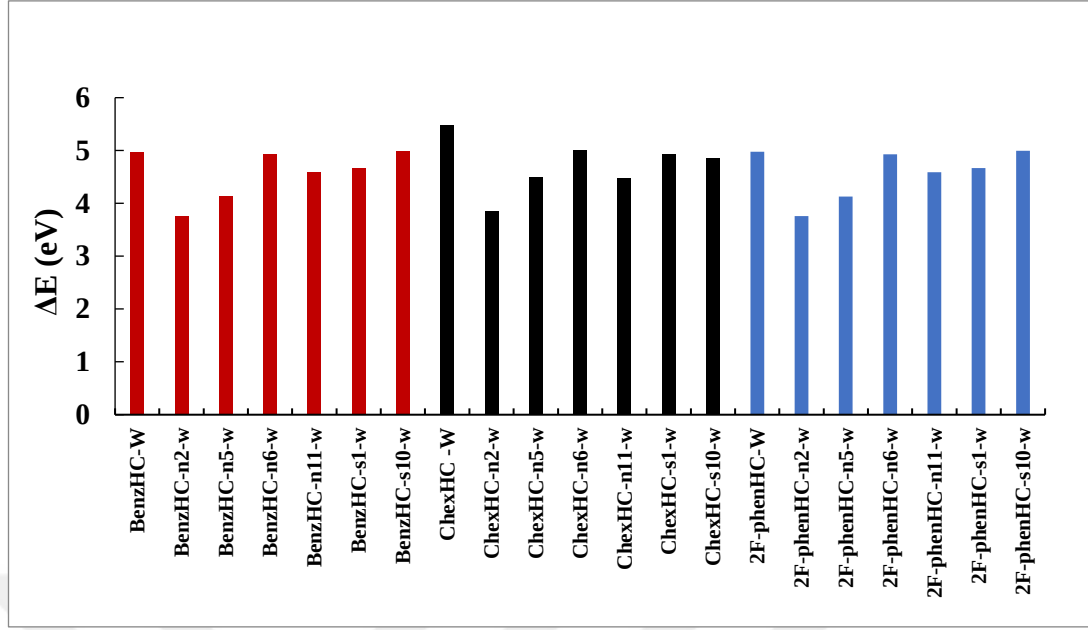
E_{LUMO} ile E_{HOMO} arasındaki fark, statik moleküler reaktivite tanımında büyük önem taşıdığı ifade edilmektedir. Enerji aralığı arasındaki fark arttıkça (Şekil 4.20), molekülün kararlılığı artmakta fakat reaktivitesi azalmaktadır. Gerçekten de enerji boşluğunun büyük değerleri (ΔE), yüksek elektronik stabilite ve düşük reaktivite

anlamına gelir; düşük bir enerji aralığı, statik moleküler reaktiviteyi tarif ederken daha yüksek inhibitör verimleri anlamına gelir (Kubba, vd., 2017).



Şekil 4.20. Gaz fazında nötr ve protonlanmış BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC formu için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan ΔE değerleri

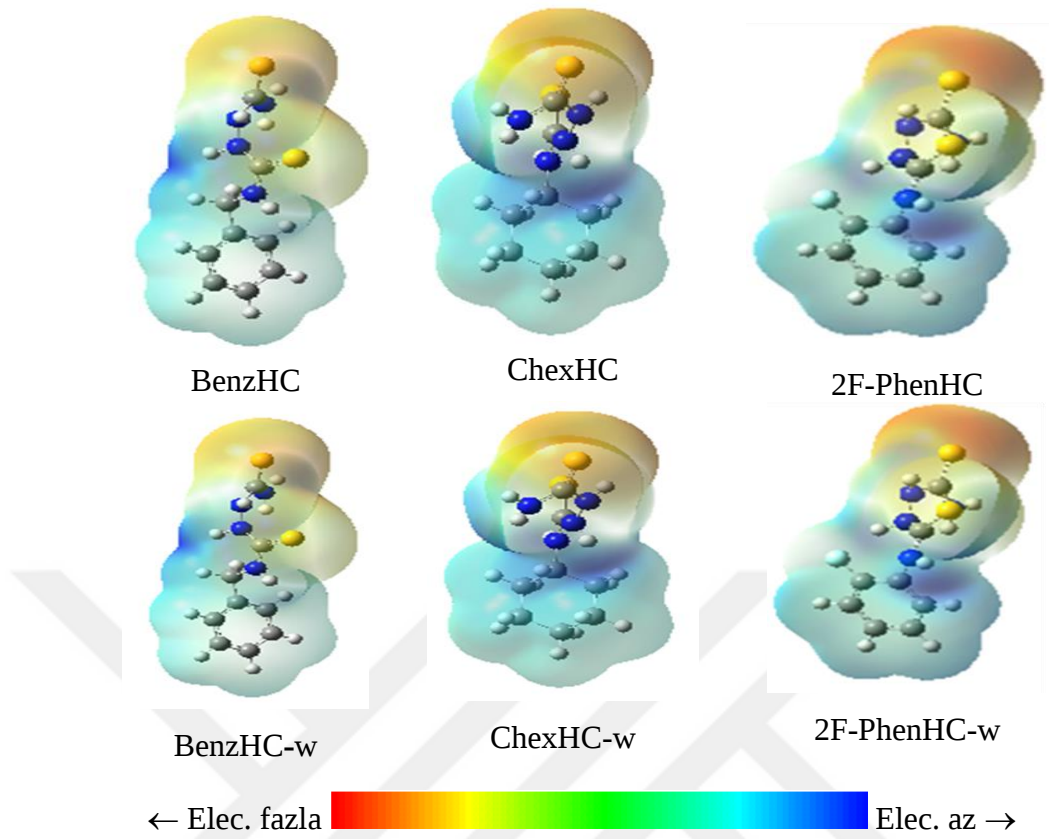
S10 atomundan protonlanmış bileşiklerin gaz fazı için B3LYP/6-311G(2d,2p) ile hesaplanan ΔE değerleri (BenzHC-S10, ChexHC-S10 ve 2F-PhenHC-S10) için 4,091, 4,248 ve 4,388 eV'dir (Tablo 4.12). ΔE değerlerine göre sırasıyla 2F-PhenHC-S10>ChexHC-S10>BenzHC-S10 olarak yazılabilir. Sonuçlardan görüldüğü gibi, ΔE değerleri çalışılan korozyon inhibitörlerinin reaktivitesinin kesin bir açıklaması gibi görünmemektedir.



Şekil 4.21. Su fazındaki notral ve protonlanmış BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC formu için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan ΔE değerleri

BenzHC-s1-w, ChexHC-s1-w, and 2F-PhenHC-S10-w bileşikleri için ΔE değerleri 4,859 eV, 4,936 eV ve 4,992 eV'dir, su fazı için Şekil 4.21'e göre 2F-phenHC-S10-w > ChexHC-S1-w > BenzHC-s1-w yazılabilir. Bu sonuçlar protonlamanın inhibitörlerin elektron verme yeteneğini azalttığının bir göstergesidir, Bununla birlikte, LUMO'nun enerjisi protonlanmış gazda, protonlanmamış gaz fazındakinden daha düşüktür, bu da elektronda metallerin *d*-orbitalinden inhibitörlerin kabiliyetinde bir artış olduğunu göstermektedir. HOMO-LUMO enerji aralığı ne kadar büyükse molekül o kadar stabil ne kadar küçükse o kadar reaktif olduğundan, protonlanmış moleküllerin yüzeye daha kolay bir şekilde adsorpsiyonunu destekler (Kubba, vd., 2017).

DFT çalışmasının kullanılması bis karbotioamid türevlerinin moleküler davranışını ve bileşiklerin yapısal konformasyonunu anlamak için daha iyi olabilir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yaklaşımı, bileşiğin elektrostatik potansiyel (ESP) dağılımını daha kesin bir şekilde incelemeye yardımcı olur (Kubba, vd., 2017). Gaz ve su fazında protonlanmış formlar için biskarbioyoid türevlerinin ESP yüzeyleri, Şekil 4.22'de gösterilmektedir. ESP, moleküllerin elektrofilik ve nükleofilik yapısını ve bileşiklerin reaktivite doğasını incelemek için gerekli araçları gösterir.



Şekil 4.22. Gaz ve su fazı için BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC'nin elektron yoğunlukları

ESP grafiklerindeki mavi renk, nükleofilik reaksiyonun gerçekleştiği pozitif bölgenin maksimum hacmini ve kırmızımsı bölge, elektrofilik tepkinin gerçekleştiği negatif bölgeyi temsil eder. Farklı renkler, bileşiklerin elektrostatik potansiyel tabanındaki ayırt edici değerleri belirtir ve kırmızı < turuncu < sarı < yeşil < mavi potansiyel eğilimine göre çeşitliliği artacaktır. Elektron yoğunluğu, tüm bileşikler için hemen hemen her bölge arasında homojen olarak dağılır (Kubba, vd., 2017). Şekil 4.22 elektron yoğunluğunun kükürt atomları etrafında hafifçe arttığını göstermektedir. Bu sonuç, metal yüzeyindeki moleküllerin kükürt atomları ile adsorpsiyonun daha kolay olduğunu göstermektedir. Özellikle, elektrofilik reaksiyonların çoğu BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC bileşikleri üzerindeki kükürt atomların etrafında yerini alır ve Şekil 4.10 da kırmızı renkli bölge, maksimum elektronegatifliği gösterir (Dehghani, vd., 2019).

Tablo 4.13. N-benzilhidrazin-1,2-biskarbotioamid (BenzHC) için B3LYP/6-311++G(2d,2p) yöntemi kullanılarak hesaplanan diğer kuantum kimyasal parametreler (protonlanmış ve nötr gaz ve çözücü faz bileşikleri)

Moleküller	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	I (eV)	A (eV)	ΔE (eV)	DM Debye	TNC (eV)	η (eV)	σ (eV))	χ (eV)
BenzHC	-5,827	-1,341	5,827	1,341	4,486	9,356	-3,269	2,243	0,446	3,584
BenzHC-W	-6,421	-1,053	6,421	1,053	5,368	12,670	-3,679	2,684	0,373	3,737
BenzHC-n2	-9,046	-6,283	9,046	6,283	2,763	9,489	-2,600	1,382	0,724	7,664
BenzHC-n2-w	-6,608	-2,823	6,608	2,823	3,785	10,792	-3,169	1,893	0,528	4,716
BenzHC-n5	-10,000	-5,878	10,000	5,878	4,122	4,037	-2,919	2,061	0,485	7,939
BenzHC-n5-w	-6,871	-2,476	6,871	2,476	4,395	6,519	-3,311	2,197	0,455	4,673
BenzHC-n6	-10,110	-5,687	10,110	5,687	4,423	5,649	-2,779	2,211	0,452	7,898
BenzHC-n6-w	-7,256	-2,270	7,256	2,270	4,986	4,120	-2,904	2,493	0,401	4,763
BenzHC-n11	-9,966	-5,883	9,966	5,883	4,083	9,720	-2,793	2,041	0,490	7,925
BenzHC-n11-w	-6,961	-2,503	6,961	2,503	4,459	7,678	-3,012	2,229	0,449	4,732
BenzHC-s1	-9,817	-5,491	9,817	5,491	4,326	4,024	-2,389	2,163	0,462	7,654
BenzHC-s1-w	-6,699	-1,841	6,699	1,841	4,859	4,067	-2,843	2,429	0,412	4,270
BenzHC-S10	-9,731	-5,640	9,731	5,640	4,091	11,128	-2,814	2,045	0,489	7,686
BenzHC-S10-w	-6,667	-1,796	6,667	1,796	4,871	12,872	-2,767	2,436	0,411	4,232
Moleküller	μ (eV)	ω (eV)	ε (eV ⁻¹)	En (eV)	k	Ee (eV)	<α>	kappa	SEZPE (eV)	
BenzHC	-3,584	2,864	0,349	0,401	16,8	7,570	298	0,014	-1365,588	
BenzHC-W	-3,737	2,602	0,384	0,207	15,4	7,680	292	0,012	-1365,615	
BenzHC-n2	-7,664	21,257	0,047	14,284	23,0	29,610	296	0,020	-1365,905	
BenzHC-n2-w	-4,716	5,874	0,170	2,105	19,0	11,540	289	0,016	-1366,005	
BenzHC-n5	-7,939	15,292	0,065	8,383	18,8	24,260	296	0,011	-1365,894	
BenzHC-n5-w	-4,673	4,970	0,201	1,395	19,2	10,740	294	0,013	-1365,985	
BenzHC-n6	-7,898	14,105	0,071	7,312	18,2	23,110	295	0,015	-1365,920	
BenzHC-n6-w	-4,763	4,550	0,220	1,033	18,2	10,560	292	0,017	-1366,005	
BenzHC-n11	-7,925	15,383	0,065	8,479	20,9	24,330	293	0,025	-1365,919	
BenzHC-n11-w	-4,732	5,022	0,199	1,405	20,3	10,870	291	0,024	-1366,007	
BenzHC-s1	-7,654	13,542	0,074	6,970	15,6	22,280	285	0,013	-1365,936	
BenzHC-s1-w	-4,270	3,752	0,266	0,697	18,0	9,240	278	0,017	-1366,026	
BenzHC-S10	-7,686	14,439	0,069	7,776	13,9	23,150	285	0,011	-1365,941	
BenzHC-S10-w	-4,232	3,676	0,272	0,662	13,2	9,130	279	0,010	-1366,025	

TNC: Toplam negatif yük, En = Çekirdeksellik, Ee: Elektrofülgenlik, <α>: polarizasyon, A: anizotropi k, DM: Dipol Moment, G: Gaz Faz, W: Su Faz, χ: Elektronegatiflik, ΔE: Enerji açığı, η: Mutlak sertlik, S: yumuşaklık, ω: Global elektrofiliyet indeksi, ε: global moleküler nükleofilite.

İyonlaşma enerjisi, elektron ilgisi, elektronegatiflik (χ), kimyasal potansiyel (μ), en yüksek dolu MO enerjisi (E_{HOMO}) ve en düşük boş MO enerjisi (E_{LUMO}), enerji aralığı (ΔE), dipol momenti (DM), Global elektrofiliyet indeksi (ω), küresel moleküler nükleofilite (ε), Mulliken Atomik (TNC), nükleofugalite, elektrofiliyet, polarizabilite, küresel yumuşaklık (S) ve mutlak sertlik (η), en yüksek dolu MO (E_{HOMO}) ve en düşük boş MO (E_{LUMO}) gibi (Tablo 4.13-Tablo 4.15)' de verilen kuantum kimyasal parametreleri, bir molekülün kimyasal reaktivitesini aydınlatmak için çok faydalıdır ve moleküllerin inhibisyon verimini teorik olarak tahmin etmek için önemli ipuçları sağlar (Dehghani, vd., 2019).

Yumuşaklık (σ), kimyasal türlerin polarize edilebilirliğinin bir ölçüsüdür. Yumuşak moleküller elektronlarını metal yüzeye kolayca verir ve iyi korozyon inhibitör olarak tanımlanır. İnhibitörün metalik bir yüzeye adsorpsiyonu, yumuşaklığın büyük olması ve sertliğin küçük olması sonucu meydana gelir (Ebenso, vd., 2010). BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC'nin gaz fazındaki yumuşaklık değerleri sırasıyla 0,446, 0,422 ve 0,502 olarak bulunmuştur. Kimyasal yumuşaklık değerlerine göre, gaz fazı için moleküllerin inhibisyon etkinliği sırası ile şu şekilde yazılabilir: 2F-PhenHC>BenzHC>ChexHC. Su fazı için 2F-PhenHC-w>BenzHC-w>ChexHC-w yazılabilir (Tablo 4.15). Bu sonuç, deneysel sonuçlarla uyumludur. Bu sonuçlara göre, gaz ve su fazında nötr ve protonlanmış form için en iyi korozyon önleyici 2F-PhenHC molekülü bulunmuştur.

Elde edilen sonuçlara göre, bir metal ve bir inhibitör birbirine yaklaştığında elektronegativite değeri düşük bir inhibitörden, elektronegativite değeri yüksek olan metale, kimyasal potansiyelleri veya elektronegatiflikleri eşit oluncaya kadar elektron akar. Bu ifadeden kolayca anlaşılabileceği üzere, inhibitör molekülünün elektronegatifliği, inhibitörden metal yüzeye aktarılan elektronların fraksiyonunu belirler. Genel olarak, düşük elektronegativiteye sahip bir inhibitör molekülü, yüksek elektron verme eğilimi ile ilişkilidir ve bu nedenle daha yüksek elektronegativite değerine sahip bir inhibitöre kıyasla daha yüksek inhibisyon etkinliği sergiler. Tablo 4.13 - Tablo 4.15'den sırasıyla BenzHc, ChexHC ve 2F-PhenHC gaz fazı molekülleri için 3,584, 3,410 ve 3,830 olarak gözlemlenmiştir.

Tablo 4.14. B3LYP/6-311++G(2d,2p) metodu kullanılarak protonlanmamış ve protonlanmış gaz ve çözücü faz bileşikleri içinde N-sikloheksilhidrazin-1,2-biskarbotiyomid (ChexHC) için hesaplanan diğer kuantum kimyasal parametreler

Moleküller	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	I (eV)	A (eV)	ΔE (eV)	DM Debye	TNC (eV)	η (eV)	σ (eV)	χ (eV)
ChexHC	-5,782	-1,038	5,782	1,038	4,743	9,587	-2,7845	2,372	0,422	3,410
ChexHC-W	-6,392	-0,919	6,392	0,919	5,472	13,159	-3,2544	2,736	0,365	3,655
ChexHC-n2	-9,015	-3,234	9,015	3,234	5,781	10,667	-2,6215	2,891	0,346	6,124
ChexHC-n2-w	-6,607	-2,759	6,607	2,759	3,848	12,887	-2,7452	1,924	0,520	4,683
ChexHC-n5	-9,950	-5,819	9,950	5,819	4,131	5,0661	-2,5382	2,066	0,484	7,885
ChexHC-n5-w	-6,867	-2,373	6,867	2,373	4,493	7,0173	-2,8382	2,247	0,445	4,620
ChexHC-n6	-10,564	-5,635	10,564	5,635	4,928	3,8959	-2,4147	2,464	0,406	8,100
ChexHC-n6-w	-7,237	-2,241	7,237	2,241	4,997	2,594	-2,6871	2,498	0,400	4,739
ChexHC-n11	-10,347	-5,841	10,347	5,841	4,506	8,279	-2,4305	2,253	0,444	8,094
ChexHC-n11-w	-6,960	-2,490	6,960	2,490	4,470	5,887	-2,6731	2,235	0,447	4,725
ChexHC-s1	-9,773	-5,452	9,773	5,452	4,320	5,8827	-2,4105	2,160	0,463	7,613
ChexHC-s1-w	-6,690	-1,755	6,690	1,755	4,936	4,7012	-2,4900	2,468	0,405	4,223
ChexHC-S10	-9,840	-5,592	9,840	5,592	4,248	8,8332	-2,3795	2,124	0,471	7,716
ChexHC-S10-w	-6,617	-1,755	6,617	1,755	4,862	10,168	-2,4468	2,431	0,411	4,186
Moleküller	μ (eV)	ω (eV)	ε (eV ⁻¹)	En (eV)	k	Ee (eV)	<α>	kappa	SEZPE (eV)	
ChexHC	-3,410	2,328	0,408	0,227	14,03	7,05	268	0,0114	-36187,26	
ChexHC-W	-3,655	2,676	0,410	0,154	11,74	7,47	263	0,0084	-36187,96	
ChexHC-n2	-6,124	20,742	0,154	1,808	13,17	14,06	263	0,0033	-36195,92	
ChexHC-n2-w	-4,683	5,520	0,175	1,978	8,41	11,34	257	0,0022	-36198,64	
ChexHC-n5	-7,885	15,050	0,066	8,196	20,77	23,97	266	0,0196	-36195,64	
ChexHC-n5-w	-4,620	4,865	0,211	1,253	20,09	10,49	266	0,0170	-36198,06	
ChexHC-n6	-8,100	13,312	0,075	6,444	13,21	22,64	266	0,0071	-36196,33	
ChexHC-n6-w	-4,739	4,588	0,222	1,004	14,02	10,48	263	0,0104	-36198,60	
ChexHC-n11	-8,094	14,537	0,069	7,569	16,27	23,76	263	0,0175	-36196,30	
ChexHC-n11-w	-4,725	4,881	0,200	1,387	15,62	10,84	261	0,0169	-36198,62	
ChexHC-s1	-7,613	13,413	0,075	6,880	14,27	22,11	255	0,0118	-36196,75	
ChexHC-s1-w	-4,223	3,732	0,277	0,623	11,70	9,07	250	0,0083	-36199,18	
ChexHC-S10	-7,716	14,014	0,071	7,359	11,94	22,79	255	0,0094	-36196,89	
ChexHC-S10-w	-4,186	3,829	0,277	0,633	9,20	9,00	249	0,0057	-36199,12	

TNC: Toplam negatif yük, En = Çekirdeksellik, Ee: Elektrofülgenlik, <α>: polarizasyon, A: anizotropi k, DM: Dipol Moment, G: Gaz Faz, W: Su Faz, χ: Elektronegatiflik, Δ E: Enerji açığı, η: Mutlak sertlik, S: yumuşaklık, ω: Global elektrofiliyet indeksi, ε: global moleküler nükleofiliklik.

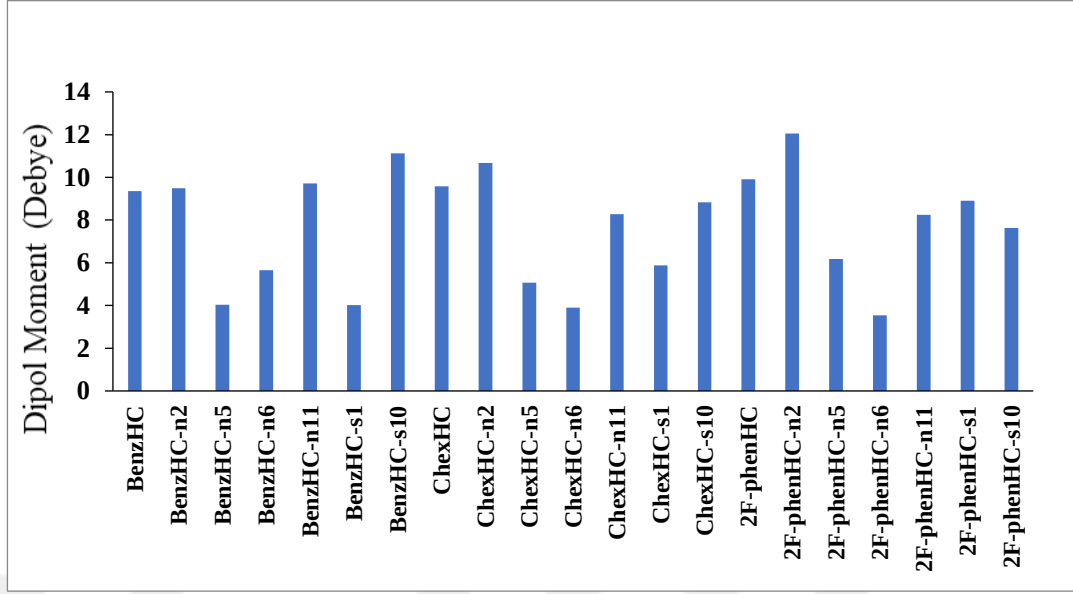
Tablo 4.15. B3LYP / 6-311 ++ G (2d, 2p) metodu kullanılarak nötr ve protonlanmış gaz ve çözücü faz bileşikleri içinde N-2-florofenil-hidrazin-1,2-biskarbiyoamid (2F-PhenHC) için hesaplanan diğer kuantum kimyasal parametreler

Moleküller	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	I (eV)	A (eV)	ΔE (eV)	DM Debye	TNC (eV)	η (eV)	σ (eV)	χ (eV)
2F-PhenHC	-5,821	-1,838	5,821	1,838	3,982	9,9070	-2,630	1,991	0,502	3,830
2F-PhenHC-W	-6,440	-1,465	6,440	1,465	4,975	13,018	-3,042	2,488	0,402	3,953
2F-PhenHC-n2	-9,054	-6,278	9,054	6,278	2,776	12,052	-1,923	1,388	0,720	7,666
2F-PhenHC-n2-w	-6,615	-2,859	6,615	2,859	3,756	12,696	-2,488	1,878	0,532	4,737
2F-PhenHC-n5	-9,928	-6,131	9,928	6,131	3,797	6,1858	-2,070	1,898	0,527	8,030
2F-PhenHC-n5-w	-6,877	-2,749	6,877	2,749	4,128	7,4899	-2,485	2,064	0,484	4,813
2F-PhenHC-n6	-10,509	-5,647	10,509	5,647	4,862	3,5386	-2,065	2,431	0,411	8,078
2F-PhenHC-n6-w	-7,207	-2,279	7,207	2,279	4,929	3,8238	-2,409	2,464	0,406	4,743
2F-PhenHC-n11	-10,334	-5,857	10,334	5,857	4,477	8,2448	-2,152	2,238	0,447	8,096
2F-PhenHC-n11-w	-7,123	-2,537	7,123	2,537	4,586	6,8805	-2,118	2,293	0,436	4,830
2F-PhenHC-s1	-9,365	-5,706	9,365	5,706	3,659	8,8996	-1,726	1,830	0,547	7,536
2F-PhenHC-s1-w	-6,693	-2,027	6,693	2,027	4,666	10,193	-2,009	2,333	0,429	4,360
2F-PhenHC-S10	-9,930	-5,542	9,930	5,542	4,388	7,6285	-2,104	2,194	0,456	7,736
2F-PhenHC-S10-w	-6,762	-1,771	6,762	1,771	4,992	7,6971	-2,259	2,496	0,401	4,266
Moleküller	μ (eV)	ω (eV)	ε (eV ⁻¹)	En (eV)	k	Ee (eV)	<α>	kappa	SEZPE (eV)	
2F-PhenHC	-3,830	3,683	0,272	0,849	20,35	8,51	285	0,0117	-38791,70	
2F-PhenHC-W	-3,953	3,140	0,318	0,431	16,86	8,34	279	0,0113	-38792,38	
2F-PhenHC-n2	-7,666	21,168	0,047	14,19	16,44	29,53	277	0,0026	-38800,06	
2F-PhenHC-n2-w	-4,737	5,974	0,167	2,176	13,01	11,65	270	0,0014	-38802,70	
2F-PhenHC-n5	-8,030	16,982	0,059	9,902	26,61	25,96	283	0,0163	-38800,08	
2F-PhenHC-n5-w	-4,813	5,611	0,178	1,831	25,63	11,46	282	0,0148	-38802,41	
2F-PhenHC-n6	-8,078	13,422	0,075	6,559	21,05	22,72	283	0,0119	-38800,69	
2F-PhenHC-n6-w	-4,743	4,564	0,219	1,053	20,71	10,54	280	0,0115	-38802,91	
2F-PhenHC-n11	-8,096	14,640	0,068	7,664	19,84	23,85	281	0,0252	-38800,70	
2F-PhenHC-n11-w	-4,830	5,086	0,197	1,403	17,44	11,06	276	0,0146	-38803,02	
2F-PhenHC-s1	-7,536	15,520	0,064	8,899	11,67	23,97	268	0,0014	-38801,05	
2F-PhenHC-s1-w	-4,360	4,074	0,245	0,881	9,32	9,60	262	0,0040	-38803,49	
2F-PhenHC-S10	-7,736	13,638	0,073	6,999	18,68	22,47	272	0,0105	-38801,33	
2F-PhenHC-S10-w	-4,266	3,647	0,274	0,628	15,65	9,16	264	0,0081	-38803,53	

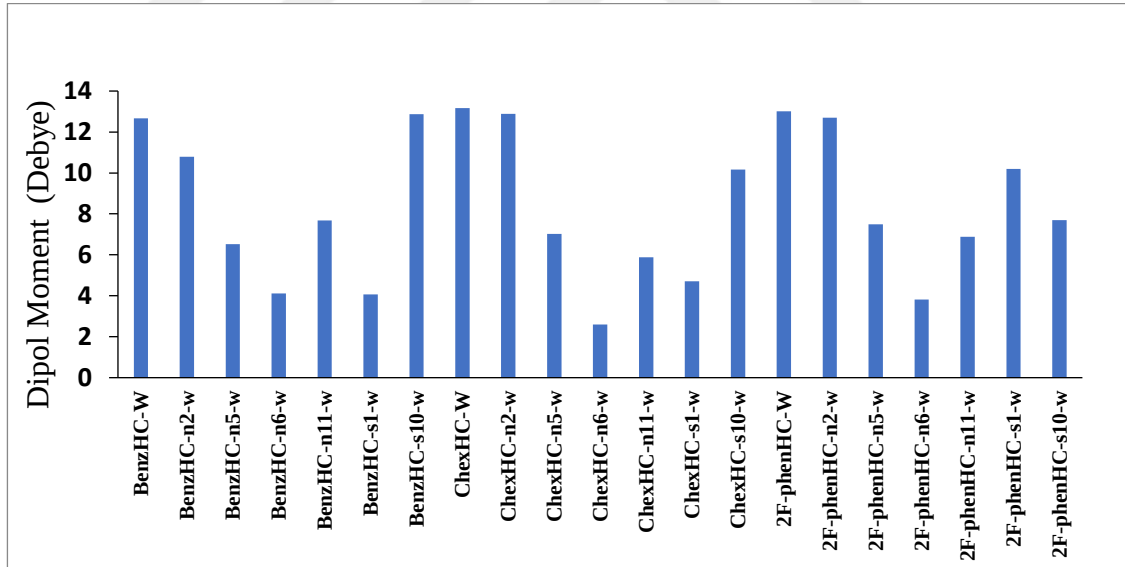
TNC: Toplam negatif yük, En = Çekirdeksellik, Ee: Elektrofülganlık, <α>: polarizasyon, A: anizotropi k, DM: Dipol Moment, G: Gaz Faz, W: Su Faz, χ: Elektronegatiflik, Δ E: Enerji açığı, η: Mutlak sertlik, S: yumuşaklık, ω: Global elektrofiliklik indeksi, ε: global moleküler nükleofiliklik.

Son zamanlarda, bazı yazarlar korozyon çalışmalarında moleküllerin küresel elektrofiliyetlik (ω) ve nükleofiliyetlik (ϵ) gibi parametreler hesaplamış ve bu parametrelerin, moleküllerin metal yüzeylerinin korozyona karşı inhibe edici performanslarının öngörülmesinde faydalı teorik parametreler olduğu rapor edilmiştir (Weinan. vd. 2019). Gaz fazında BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC molekülleri için global elektrofiliyetlik değerlerinin sırasıyla 2,864, 2,328 ve 3,665 eV olduğu bulunmuştur. Metalin korozyonunu önlemek için yüksek elektrofiliyetlik değerlerine sahip moleküllerin etkisiz olduğu ve düşük elektrofiliyetliğe veya yüksek nükleofiliyetlik değerine sahip moleküllerin iyi bir korozyon önleyici olduğu rapor edilmiştir. (Saraçoğlu, vd., 2018). Nötr ve protonlanmış molekül formlarının gaz ve su fazları için elektrofiliyetlik ve nükleofiliyetlik değerlerinin sonuçları Tablo 4.13-Tablo 4.15’den görülebilir. Moleküllerin toplam negatif yükünün (TNC) toplamı Tablo 4.13-Tablo 4.15’de verilmiştir. TNC değerleri, BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC’nin gaz fazı için sırasıyla -3,2685, -2,785 ve -2,630 eV olarak bulunmuştur. Negatif yük yoğunluklarının aktif moleküllerde arttığı görülmüştür. Diğer kuantum kimyasal hesaplamalarının sonuçları: sertlik, molar hacim ve elektronik ve sıfır nokta enerjilerin toplamı (SEZPE) Tablo 4.13-Tablo 4.15’de verilmiştir.

Dipol momenti (DM), kimyasal bileşiklerin korozyon önleme etkinliğinin bir başka göstergesidir. Elde edilen sonuçlara göre korozyon inhibitör etkinliği, dipol momentin artmasıyla artış göstermiştir (Şekil 4.23 ve 4.24). Gaz fazında BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC moleküllerinin dipol moment değerleri sırasıyla 9,356, 9,587 ve 9,907 Debye’dir. Gaz ve su fazında hesaplanan dipol momenti sonuçlarına göre, 2F-PhenHC’nin korozyonu en iyi şekilde önlediği bulunmuştur.



Şekil 4.23. Gaz fazında nötl ve protonlanmış BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC formu için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Dipol Moment değerleri



Şekil 4.24. Su fazında notral ve protonlanmış BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC formu için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Dipol Moment değerleri

Dipol momenti, kimyasal bileşiklerin korozyon önleme etkinliğinin bir başka göstergesidir. Elde edilen sonuçlar, korozyon önleyici verimin, dipol momentinin artmasıyla arttığını göstermiştir (Şekil 4.23 ve 4.24). Sonuç, gaz fazı için BenzHc, ChexHC ve 2F-PhenHC molekülleri için dipol moment değerlerinin sırasıyla 9,356,

9,587 ve 9,907 Debye olduğunu göstermiştir. Dipol momenti sonuçlarına göre, 2F-PhenHC'nin en iyi korozyon önleyici olduğu ve gaz fazı ve su fazı için aktif olduğu bulundu.

Örneğin, Şekil 4.23 ve 4.24'de gaz fazındaki bis karbotioamid inhibitör molekülleri için hesaplanan dipol moment değerleri ChexHC>BenzHC>2F-PhenHC için sırasıyla 13,018, 12,670 ve 13,1599 Debye'dir. ChexHC-w, BenzHC-S10-w ve 2F-PhenHC-w'nin en iyi korozyon önleyici olduğu ve su fazı için aktif olduğu bulunmuştur.

Bu sonuçlardan (13,018, 12,670 ve 13,1599 Debye), inhibitörlerin çalışmasının inhibitörler için kimyasal bileşik ile metal yüzey arasında iyi adsorpsiyon gösterdiği ve artan dipol momenti ile inhibisyon veriminin (%IE) arttığına işaret edilmiştir. İnhibitör moleküllerinde yüksek dipol momenti muhtemelen metal yüzeydeki adsorpsiyonu artırır (Kubba, vd., 2017).

DeneySEL inhibisyon etkinliği (% IE) ile hesaplanan sonuçlar arasındaki korelasyon katsayısı Tablo 4.16'de verilmiştir.

Gaz fazında en yüksek korelasyon değerleri E_{HOMO} için su fazında nötr formda ve gaz fazında N5 atomundan protonlanmış şeklinde, su fazında N6 atomundan ve N11 atomundan protonlanmış protonlanmış şeklinde su fazında S1 ve S10 atomlarından protonlanmış şeklinde sırasıyla % 99,90; % 99,25 ; % 99,62; % 99,99 ; % 99,97; % 91,64 olarak gözlemlenmiştir. E_{LUMO} için su fazında nötr formda ve gaz fazında ve su fazında N5 atomundan protonlanmış şeklinde sırasıyla % 91,30 ve % 97,07, % 94,17 olarak gözlemlenmiştir.

Tablo 4.16. B3LYP-6-311++G(2d,2p) baz setine göre hesaplanan korelasyon parametreleri

Parametreler	% R ²						
	G	W	G-N2	W-N2	G-N5	W-N5	G-N6
E _{HOMO}	0,45	99,90	32,18	4,80	99,25	13,46	44,47
E _{LUMO}	68,87	91,30	15,31	26,46	97,07	94,17	12,26
ΔE	72,03	93,60	19,59	4,80	98,59	72,81	1,16
DM	90,16	11,80	87,22	27,63	85,71	82,84	50,85
TNC	58,34	67,80	98,08	72,42	88,05	77,39	83,13
η	72,03	93,60	19,59	4,80	98,59	72,81	1,16
S	76,80	94,10	21,02	4,71	98,64	75,39	0,14
χ	65,70	87,60	7,40	46,26	93,36	92,65	90,16
μ	65,70	87,60	7,40	46,26	93,36	92,65	90,16
ω	74,40	91,00	18,93	24,56	98,00	94,29	3,61
ε	62,50	90,10	18,02	24,32	97,60	93,43	5,70
E _n	80,70	93,20	19,18	20,61	98,14	91,22	2,47
E _e	72,30	90,12	18,66	30,67	97,82	98,70	5,42
k	71,20	40,00	8,92	3,45	98,11	99,98	49,6
<α>	100,00	0,00	4,57	4,03	0,07	0,07	0,04
Kappa	25,40	3,70	38,93	39,85	6,82	0,25	0,08
	W-N6	G-N11	W-N11	G-S1	W-S1	W-S10	G-S10
E _{HOMO}	99,62	32,28	99,99	43,58	99,97	91,64	79,84
E _{LUMO}	13,03	5,63	87,66	40,09	91,10	82,51	84,54
ΔE	94,12	29,28	54,87	41,43	95,69	63,13	81,44
DM	5,12	37,14	0,24	92,58	99,97	81,90	69,05
TNC	88,82	78,07	92,71	98,06	89,88	71,59	73,46
η	94,12	29,28	54,87	41,43	95,69	63,13	81,44
S	94,25	29,81	55,06	56,55	95,92	63,32	79,85
χ	97,50	35,99	94,84	34,37	71,93	86,35	74,86
μ	97,50	35,99	94,84	34,37	71,93	86,35	74,86
ω	8,22	24,96	87,64	55,86	91,17	83,17	81,29
ε	8,28	24,44	87,31	39,67	90,24	82,46	82,55
E _n	60,4	26,51	84,79	56,89	93,05	81,91	80,87
E _e	70,72	20,92	91,00	56,04	87,00	84,92	81,72
k	50,94	3,62	5,40	94,84	61,82	50,95	84,18
<α>	0,00	0,00	1,42	4,05	3,25	1,08	0,29
kappa	21,18	22,46	59,66	100,00	68,11	0,02	1,15

TNC: Toplam negatif yük, E_n = Çekirdeksellik, E_e: Elektrofülganlık, <α>: polarizasyon, A: anizotropi, DM: Dipol Moment, G: Gaz Faz, W: Su Faz, χ: Elektronegatiflik, ΔE: Enerji açığı, η: Mutlak sertlik, S: Yumuşaklık, ω: Global elektrofiliyet indeksi, ε: Global moleküler nükleofiliklik

Bu tür çalışmalarda, moleküllerdeki atomlar için elektronik yük analizi önemlidir, çünkü bir molekülün bağlanma kabiliyeti, molekülün heteroatomlarındaki elektronik

yükünede bağlıdır. Bağlanma, heteroatom üzerindeki negatif yük arttıkça kolaylaşır (Gece, vd., 2008). Bu çalışmada, atom yüklerini hesaplamak için Mulliken atomik yükleri kullanılmıştır. Gaz fazı için BenzHC –S10, ChexHC-S10 and 2F-PhenHC-S10 moleküllerinin ve su fazındaki BenzHC-s1-w, ChexHC-s1-w, 2F-PhenHC-S10-w’lerin Mulliken yükleri Tablo 4.17’de verilmiştir.

Tablo 4.17. S10 üzerinden proronlanmış BenzHC, ChexHC, 2F-PhenHC molekülünün bazı atomlarının Mulliken Yükleri

Molekül (Gaz Fazı)	Atom	Mulliken Yükü, e	Molekül (Su Fazı)	Mulliken Yükü, e
BenzHC-S10	N ₂	-0,129198	BenzHC-S1-w	-0,055036
	N ₅	0,040843		0,153400
	N ₆	-0,174755		-0,258176
	N ₁₁	-0,174755		-0,150737
	S ₁	-0,488794		-0,023034
	S ₁₀	-0,177263		-0,567348
ChexHC-S10	N ₂	0,018415	ChexHC-S1-w	0,144876
	N ₅	0,011666		0,200331
	N ₆	-0,154612		-0,416900
	N ₁₁	-0,170994		-0,219645
	S ₁	-0,616675		-0,128067
	S ₁₀	-0,172102		-0,582270
2F-PhenHC-S10	N ₂	-0,098795	2F-PhenHC-S10-w	-0,070122
	N ₅	-0,161531		0,009048
	N ₆	-0,062561		-0,138819
	N ₁₁	-0,187630		-0,163962
	S ₁	-0,537333		-0,681064
	S ₁₀	-0,213105		-0,226102
	F ₂₄	-0,312135		-0,328856

Gaz fazında S10 atomundan protonlanmış BenzHC, 2F-PhenHC moleküllerinde gaz fazında N2 atomu büyük bir negatif yük yoğunluğuna, su fazında ise N6 atomu büyük bir negatif yük yoğunluğuna sahiptir. Molekülün negatif değerin daha yüksek olduğu heteroatomlardan bağlanması daha kolaydır. Sonuç olarak, bu moleküller üzerindeki heteroatomların negatif değerleri güçlü adsorpsiyona ve metal yüzey üzerindeki inhibitörlere neden olur (Murrell, vd., 1985). Korozyon inhibitörünün daha iyi bir sentezi, inhibitör grubu moleküllerinin bütün elektronik özelliklerinin kontrol

edilmesiyle inhibiston etkinliği yüksek moleküller sentezlenebilir. Tablo 4.18.'de verilen kuantum kimyasal hesaplamadan elde edilen değerler gaz ve su fazında metal yüzeyine absorblanma sırasının BenzHC-S10> 2F-PhenHC-S10> ChexHC-S10 şeklinde olduğu bulunmuştur. Gaz ve su fazında metal yüzeyi ile inhibitörlerin adsorbsiyonu sözkonusudur (El Bakri, vd., 2019).

Tablo 4.18. B3LYP-6-311++G(2d, 2p) yöntemi kullanılarak, bis karbotioamid için yumuşak çeliğin Polarizibilitesi

BenzHC				BenzHC-w		
	$\langle\alpha\rangle$	k	A	$\langle\alpha\rangle$	k	A
nötr	298	0,0143	16,81	292	0,0122	15,39
n2	296	0,0196	23,04	289	0,0160	18,99
n14	296	0,0106	18,75	294	0,0131	19,22
n15	295	0,0148	18,19	292	0,0170	18,18
n11	293	0,0245	20,90	291	0,0237	20,26
s1	285	0,0132	15,60	278	0,0170	17,96
S10	285	0,0110	13,97	279	0,0098	13,21
ChexHC				ChexHC-w		
	$\langle\alpha\rangle$	k	A	$\langle\alpha\rangle$	k	A
nötr	268	0,0114	14,03	263	0,0084	11,74
n2	263	0,0033	13,17	257	0,0022	8,41
n14	266	0,0196	20,77	266	0,0170	20,09
n15	266	0,0071	13,21	263	0,0104	14,02
n11	263	0,0175	16,27	261	0,0169	15,62
s1	255	0,0118	14,27	250	0,0083	11,70
S10	255	0,0094	11,94	249	0,0057	9,20
2F-PhenHC				2F-PhenHC-w		
	$\langle\alpha\rangle$	k	A	$\langle\alpha\rangle$	k	A
nötr	285	0,0117	20,35	279	0,0113	16,86
n2	277	0,0026	16,44	270	0,0014	13,01
n14	283	0,0163	26,61	282	0,0148	25,63
n15	283	0,0119	21,05	280	0,0115	20,71
n11	281	0,0252	19,84	276	0,0146	17,44
s1	268	0,0014	11,67	262	0,0040	9,32
S10	272	0,0105	18,68	264	0,0081	15,65

Herhangi bir inhibisyon molekülü için Hiperpolarizibilite (β) değerleri, B3LYP/6-311++G(2d,2p) baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. Hiperpolarizibilite önemli bir kuantum kimyasal parametredir. Hesaplanan polarizibilite ve hiperpolarizibilite değerleri, kullanılan baz setinin hassaslığına duyarlıdır. Genellikle daha büyük baz setleri setleri daha hassas hiperpolarizibilite değerleri verir. d-polarizasyon

fonksiyonları çok önemlidir, p-polarizasyon fonksiyonunun hidrojen atomlarına eklenmesi polarizibilite ve hiperpolarizibilite değerleri üzerinde ihmal edilebilir bir etkiye sahiptir. Bundan dolayı, ekonomik nedenlerle, karmaşık hidrojen bağlı sistemlerin hiperpolarizasyon değerlerinin hesaplanması için 6-311++G(2d,2p) baz seti önerilmiştir (Tablo 4.19).

Tablo 4.19. Bis karbotioamid için İnhibitörleri Molekülleri, B3LYP-6-311++G(2d,2p) baz seti kullanılarak yumuşak çeliğin hiperpolarizibilitesi

BenzHC			ChexHC		2F-PhenHC	
Atomlar	Gaz	Su	Gaz	Su	Gaz	Su
nötr	2,913	5,568	3,736	26,23	11,068	8,041
N ₂	10,064	27,316	26,323	19,527	35,872	20,023
N ₅	20,857	34,818	11,592	63,46	14,542	86,203
N ₆	39,163	50,846	28,017	64,99	20,78	49,355
N ₁₁	40,267	46,093	33,089	63,205	31,827	59,573
S ₁	8,212	9,688	17,972	17,939	12,353	7,914
S ₁₀	46,885	18,120	38,261	34,096	22,799	26,561

B3LYP/6-311++G(2d,2p) baz seti kullanılarak hesaplanan BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC moleküllerinden elde edilen hiperpolarizibilite (β) değerleri Tablo 4.19’da verilmiştir. Sonuç, BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC molekülleri için hiperpolarizibilite büyüklüğünün (β), arbotioamid yapısındaki elektron çiftinin mevcudiyetine bağlı olduğunu söylenebilir. Mleküllerin hiperpolarizibilite büyüklüğünün, hekzatrien lineer zinciri ile konjuge olan azot atomundaki elektron çiftine bağlı olduğu rapor rdilmiştir (Labidi, vd., 2011).

Sonuç, BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC moleküllerinin hiperpolarizite büyüklüğünün, bis karbotioamid yapısındaki konjuge atomdaki konjuge ortaklanmamış elektron çiftinin mevcudiyetine bağlı olduğunu gösterir. İç moleküler yük transferi π konjuge elektron ile elektron bulut hareketinden ile ilişkilidir (Prashantha, vd., 2016). Subsitue bis karbotioamid türevlerinin hiperpolarizite tensörünün, bis karbotioamid moleküllerinin elektronik yapısına güçlü bir şekilde bağlı olduğu açıktır. HOMO-LUMO hesaplamaları, bu türevlerin hiperpolarizasyonunun doğrudan HOMO-LUMO enerji aralığı ile ilişkili olduğunu

göstermektedir. Bu nedenle, HOMO-LUMO enerji aralığı elektrikli taşıma özelliklerinde yer alır. Hiperpolarizitenin teorik olarak belirlenmesi hem moleküler yapı hem de doğrusal olmayan optik özellikler arasındaki ilişkiyi anlamada oldukça faydalıdır. BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC moleküllerinin kimyasal stabiliteni anlamak için hiperpolarizibilite değerleri hesaplanmıştır.

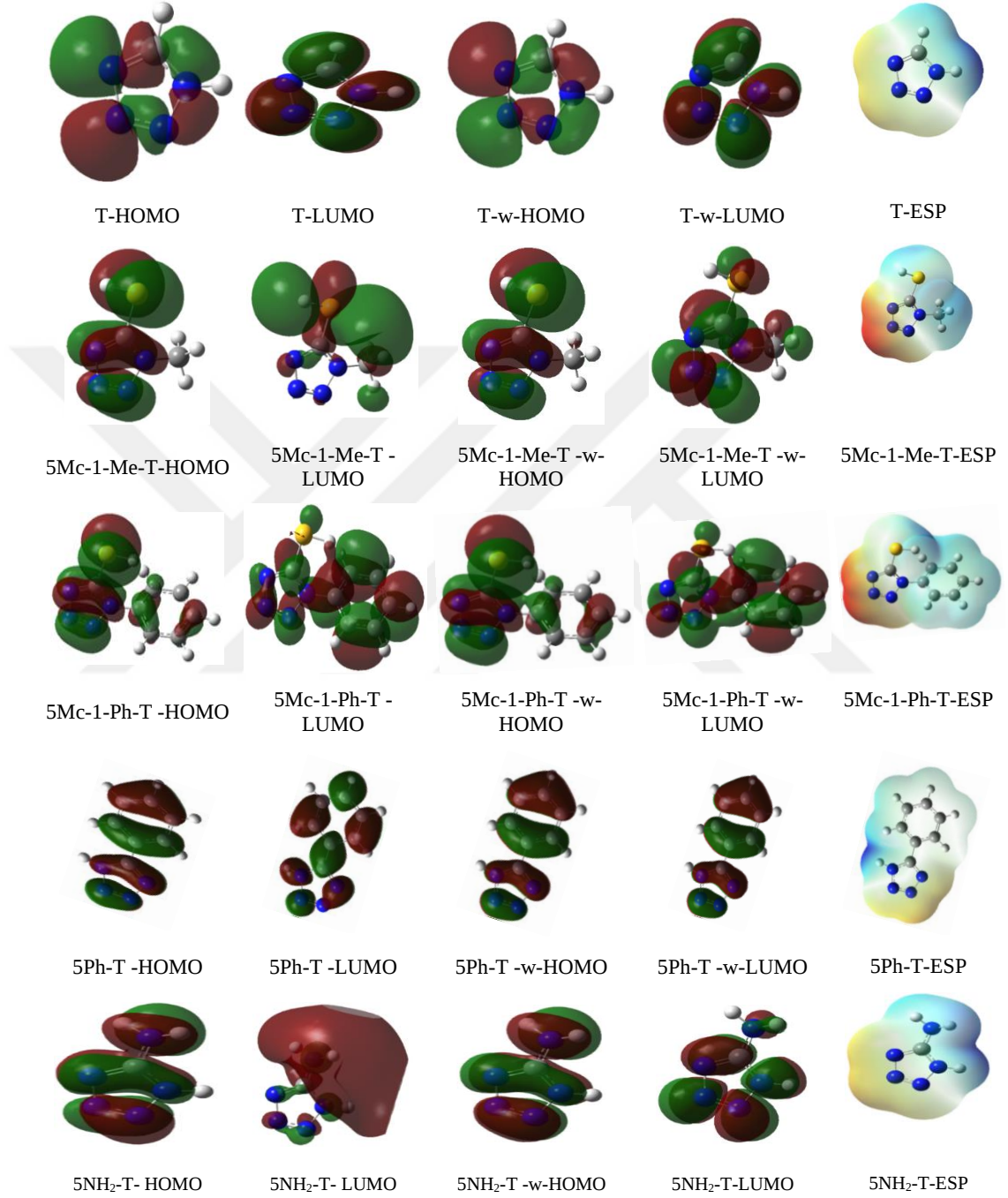
4.6.2. Tetrazol ve Tetrazol Türevlerinin Kuantum Kimyasal Hesaplamaları

Sınır moleküler orbital teorisine (FMO) göre, molekülün kimyasal reaktivitesi, reaksiyona giren türlerin HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki etkileşimin bir fonksiyonudur (Musa vd., 2010). Tetrazol ve türevlerinin HOMO ve LUMO seviyelerinin yük yoğunluk dağılımı Şekil 4.25’de verilmiştir.

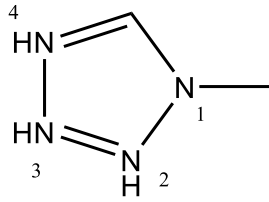
Moleküllerin HOMO dağılımları esas olarak tetrazolün tetrazol halkasında yoğunlaşmıştır. Tetrazol halkasına ilave olarak 5Mc-1-Me-T ve 5Mc-1-Ph-T moleküllerinde fenil halkasında ve 5NH₂-T molekülünde amino grubunda yoğunlaşmıştır. Molekülün elektronca zengin bölgelerinin daha aktif olduğu söylenebilir. Çalışılan tetrazol türevlerinde, tetrazol halkasının hetero atomları ile birlikte kükürt atomlarının varlığı, inhibitörlerin metal yüzeyinde güçlü adsorpsiyonuna neden olur.

Şekil 4.25’den görüldüğü gibi, 5Mc-1-Me-T ve 5Mc-1-Ph-T moleküllerinde elektron yoğunluğu kükürt atomu civarında 5NH₂-T molekülünde amino grubu civarındadır. Sonuçlar, metal yüzeyinde moleküllerin tetrazol halkası, fenil halkası, C = S bağı ve amino grubu ile adsorpsiyonunun daha kolay olduğunu göstermektedir. (Obi-Egbedi vd., 2011) metal yüzeyle C=S bağının daha kolay adsorbe edildiğini göstermiştir.

Tablo 4.21-22’de, tetrazol ve tetrazol türevlerinin nötr ve protonlu formlarının gaz ve su fazında hesaplanan kuantum kimyasal parametreleri verilmiştir. Burada w ve p harfleri molekülün su fazını ve protonlanmış formunu belirtmektedir. Örneğin, 5Mc-1Me-T-2pw şeklinde yazım 5Mc-1Me-T’nin su fazında 2 numaralı azot atomu üzerinde protonlandığını gösterir. İncelenen bileşiklerin şematik temsili, Şekil 4.26’de azot hetero atomunun sayısı ve yerleri ile birlikte açıkça gösterilmiştir.



Şekil 4.25. Tetrazol türevlerinin nötr ve su fazındaki HOMO, LUMO ve toplam yük yoğunluğu



Şekil 4.26. Protonlanmış molekülün şematik gösterimi

E_{HOMO} , bir molekülün elektron verme kapasitesi ile ilişkilidir ve E_{LUMO} elektron kabul etme yeteneği ile ilgilidir. E_{HOMO} 'nun yüksek olması molekülün elektronlarını diğer moleküllere vermesinin daha kolay olduğunu ve E_{LUMO} 'nun düşük değerleri elektron kabul etmesinin daha kolay olduğunu belirtir (Gece vd., 2009). İnhibitör ve metal yüzeyleri arasındaki bağlanma eğilimi, HOMO enerjisindeki artış ve LUMO enerji değerlerinin azalmasıyla orantılıdır (Djenane vd., 2019).

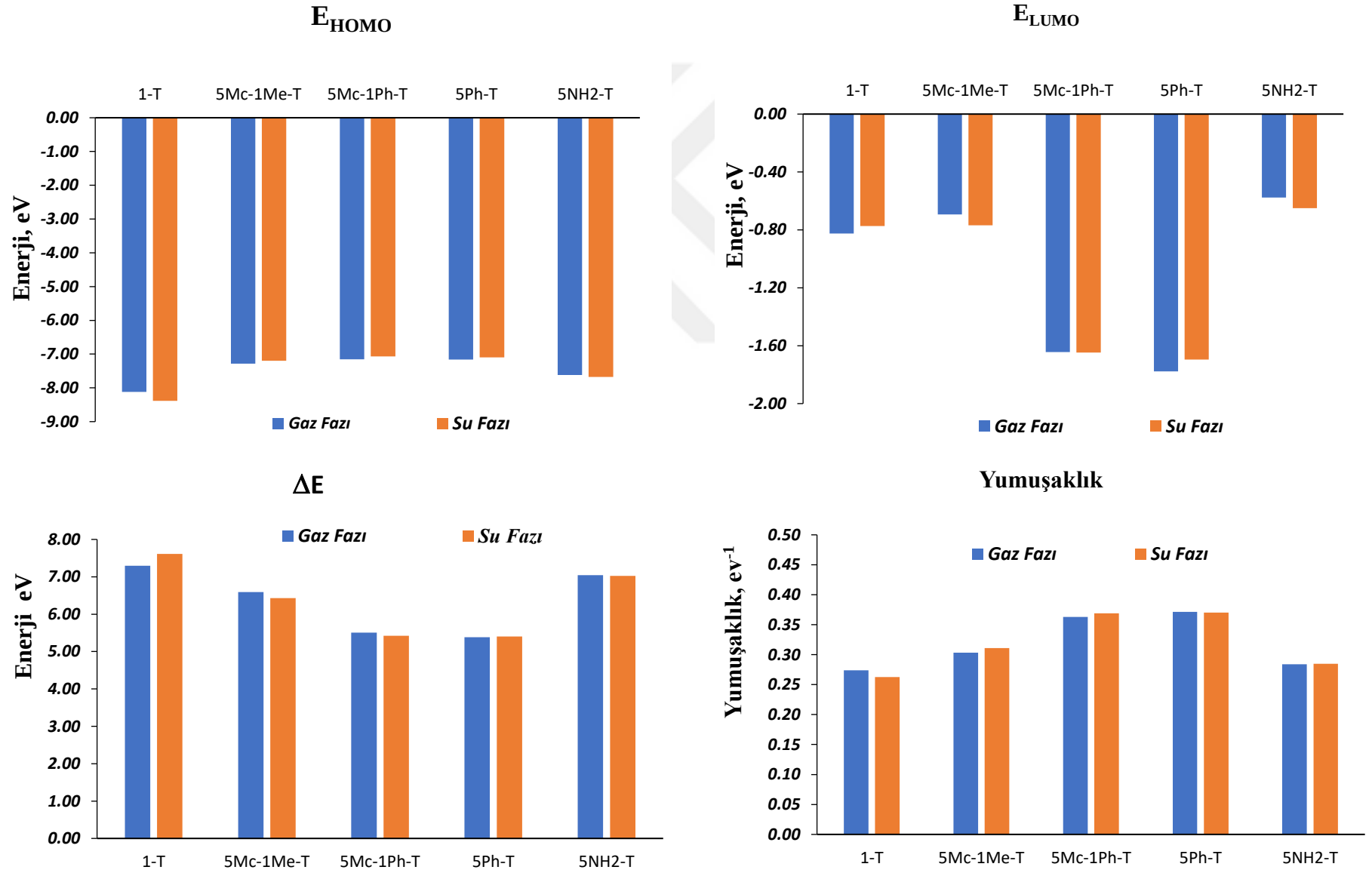
Tablo 4.20. B3LYP /6-311++ G (2d, 2p) yöntemi kullanılarak gaz ve çözücü fazındaki protonlanmış bileşikler için eV değerlerinde hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} ve ΔE

Moleküller	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	Moleküller	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE
T-2p	-14,57	-8,27	6,30	T-2pw	-10,08	-3,28	6,80
T-3p	-15,45	-8,03	7,42	T-3pw	-10,59	-3,12	7,47
T-4p	-15,11	-7,44	7,67	T-4pw	-10,55	-2,42	8,13
5Mc-1Me-T -2p	-12,36	-7,18	5,17	5Mc-1Me-T -2pw	-8,21	-2,92	5,29
5Mc-1Me-T -3p	-12,23	-7,11	5,12	5Mc-1Me-T -3pw	-8,13	-2,84	5,29
5Mc-1Me-T -4p	-12,82	-6,41	6,42	5Mc-1Me-T -4pw	-8,45	-2,15	6,30
5Mc-1Ph-T -2p	-11,67	-6,85	4,83	5Mc-1Ph-T -2pw	-7,97	-3,02	4,95
5Mc-1Ph-T -3p	-11,34	-6,84	4,50	5Mc-1Ph-T -3pw	-7,90	-3,26	4,64
5Mc-1Ph-T -4p	-11,30	-6,04	5,26	5Mc-1Ph-T -4pw	-7,88	-2,24	5,64
5Ph-T -2p	-11,32	-7,22	4,10	5Ph-T -2pw	-7,27	-1,94	5,33
5Ph-T -3p	-11,23	-7,05	4,18	5Ph-T -3pw	-7,76	-2,99	4,77
5Ph-T -4p	-11,73	-6,85	4,88	5Ph-T -4pw	-8,00	-2,98	5,02
5NH ₂ -T -2p	-12,90	-7,16	5,74	5NH ₂ -T -2pw	-8,30	-2,65	5,66
5NH ₂ -T -3p	-12,69	-7,25	5,43	5NH ₂ -T -3pw	-8,18	-2,74	5,44
5NH ₂ -T -4p	-13,34	-6,30	7,04	5NH ₂ -T -4pw	-8,60	-1,99	6,61

p: protonlanmış form, w: su phase, pw:su fazında protonlanma

Tetrazol ve tetrazol türevleri için elektron gaz fazında nötr moleküller elektron verme eğilimleri şu şekilde yazılabilir: 5-Ph-Tetr> 5Mc-1-Ph-T> 5NH₂-T> 5Mc-1-Me-T> T. E_{HOMO} değerleri sırasıyla -7,27, -7,28, -7,35, -7,36 ve -8,38 eV olarak bulunmuştur

(Tablo 4.21). Daha az negatif HOMO enerjisi genellikle daha güçlü bir adsorpsiyon bağı ve belki de daha yüksek inhibisyon verimliliği ile yorumlanır (Khaled, vd. 2009). Tetrazol halkasına bağlanan grupların E_{HOMO} değerlerinin düşmesine neden olduğu görülür. Gaz ve çözücü fazındaki protonlanmış moleküller için E_{HOMO} değerleri Tablo 4.21’de verilmiştir. Gaz ve çözücü fazındaki protonlanmış formlar içinde inhibisyon etkinliği sırası benzer şekilde yazılabilir. E_{LUMO} , molekülün elektron kabul etme yeteneğini göstermektedir. E_{LUMO} ’nun değerinin düşük olması elektronları kabul etme kabiliyetini artıracaktır ve bu da inhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonunu ve dolayısıyla daha iyi inhibisyon verimliliğini olmasını sağlayacaktır (Şekil.4.25 ve Tablo.4.21).



Şekil 4.27. B3LYP/6-311++G (2d,2p) yöntemi kullanılarak gaz ve çözücü fazındaki protonlanmış bileşikler için eV değerlerinde hesaplanan E_{HOMO} , E_{LUMO} , yumuşaklık, ΔE ve değerleri

Korozyon inhibisyon etkinliği ΔE değerlerine göre reaktivite sırası şu şekilde yazılabilir: gaz fazı için 5Ph-T> 5Mc-1Ph-T> 5NH₂-T> 5Mc-1Me-T> T ve gaz fazı için sırasıyla 5,33, 5,62, 6,34, 6,50 ve 7,32 eV olarak bulunmuştur, benzer sonuçlar protonlanmış gaz ve çözücü fazı için yazılabilir (Tablo 4.20 and şekil 4.27). Bu sonuç büyük ölçüde deneysel sonuçlarla tutarlıdır. (Zucchi, vd., 1996) tarafından, deneysel inhibisyon etkinliği sırası: 5Ph-T> 5Mc-1Ph-T> 5Mc-1Me-T> 5NH₂-T> T şeklinde olduğu bulunmuştur.

İyonlaşma enerji değerlerine göre, nötr formların gaz fazı için inhibisyon etkinliği reaktivite sırasına göre şu şekilde yazılabilir: 5Ph-T> 5Mc-1Ph-T> 5NH₂-T> 5Mc-1Me-T> T. Bu moleküllerin iyonlaşma enerji değerleri sırasıyla 7,27, 7,28, 7,35, 7,36 ve 8,38 eV olarak bulunmuştur. 5Ph-T molekülü, diğer moleküllere kıyasla daha yüksek inhibisyon etkinliği ve reaktiviteyi gösterir. Çünkü 5Ph-T en düşük iyonlaşma enerji değerine sahiptir. Tablo 4.21den, protonlanmış ve protonlanmamış gaz ve su fazı için, en düşük inhibitör etkinliğinin T'ye ait olduğu görülebilir.

Tablo 4.21'de verilen sertlik değerlerine göre, incelenen moleküllerin korozyon nleme etkinliği sıralaması şu şekilde verilebilir: gaz fazı için 5Ph-T> 5Mc-1Ph-T> 5NH₂-T> 5Mc-1Me-T> T ve çözücü fazı için 5Ph-T> 5Mc-1Ph-T> 5Mc-1Me-T> 5NH₂-T> T şeklinde dir çözücü fazının sonucu, elde edilen deneysel verilerle iyi uyum içindedir (Zucchi vd., 1996).

Gaz fazında nötr moleküller için tetrazol ve tetrazol türevlerinin yumuşaklık değerleri sırasıyla 0,27, 0,31, 0,36, 0,38, 0,32 eV bulunmuştur. Kimyasal yumuşaklık değerlerine göre, gaz fazı için moleküllerin inhibisyon etkinliği sırası şu şekilde yazılabilir: 5Ph-T> 5Mc-1Ph-T> 5NH₂-T> 5Mc-1Me-T> T. Su fazı için 5Ph-T> 5Mc-1Ph-T> 5Mc-1Me-T> 5NH₂-T> T olarak yazılabilir (Tablo 4.21). Bu sonuç deneysel sonuçlarla aynıdır. Bu sonuçlara göre, protonlanmış ve nötr gaz ve su fazı için en iyi korozyon inhibitörü 5Ph-T ve en düşük T bulunmuştur.

Tablo 4.21. B3LYP / 6-311++G (2d,2p) yöntemi kullanılarak, nötr, gaz ve çözücü fazındaki bileşikler için hesaplanmış olan diğer kuantum kimyasal parametreler

Moleküller	I eV	η eV	σ eV ⁻¹	χ eV	MV cm ³ /mol	TNC eV	ω eV	ε eV ⁻¹	μ Debye	Enerji eV
T-1	8,38	3,66	0,27	4,72	56,28	-0,39	3,04	-4,72	5,41	-7028,34
T- 2	7,36	3,25	0,31	4,11	65,20	-0,77	2,60	-4,11	5,18	-18933,77
T -3	7,28	2,81	0,36	4,47	129,27	-1,63	3,55	-4,47	6,89	-24151,10
T- 4	7,27	2,67	0,38	4,60	110,24	-1,74	3,97	-4,60	6,04	-13315,42
T- 5	7,35	3,17	0,32	4,18	51,98	-0,85	2,75	-4,18	6,22	-8534,94
T- 1-w	8,65	3,82	0,26	4,84	42,99	-0,51	3,07	-4,84	6,98	-7028,77
T- 2-w	7,27	3,19	0,31	4,09	88,12	-0,88	2,62	-4,09	6,92	-18934,13
T -3-w	7,29	2,96	0,34	4,33	115,86	-1,69	3,16	-4,33	9,23	-24151,47
T -4-w	7,18	2,67	0,37	4,50	126,98	-1,92	3,79	-4,50	8,02	-13315,82
T- 5-w	7,16	3,23	0,31	3,93	50,86	-1,00	2,40	-3,93	8,43	-8535,48
T-2p	14,57	3,15	0,32	11,42	44,79	-0,18	20,68	-11,42	6,08	-7036,32
T-3p	15,45	3,71	0,27	11,74	40,30	-0,17	18,59	-11,74	1,82	-7036,99
T-4p	15,11	3,84	0,26	11,28	47,60	0	16,58	-11,28	5,23	-7037,02
5Mc-1Me-T-2p	12,36	2,59	0,39	9,77	70,08	-0,42	18,45	-9,77	4,90	-18942,28
5Mc-1Me-T-3p	12,23	2,56	0,39	9,67	67,61	-0,44	18,26	-9,67	1,55	-18942,84
5Mc-1Me-T-4p	12,82	3,21	0,31	9,62	67,31	-0,28	14,41	-9,62	3,31	-18942,85
5Mc-1Ph-T-2p	11,67	2,41	0,41	9,26	130,84	-1,30	17,76	-9,26	3,32	-24159,86
5Mc-1Ph-T-3p	11,34	2,25	0,44	9,09	141,53	-1,26	18,35	-9,09	1,91	-24160,33
5Mc-1Ph-T-4p	11,30	2,63	0,38	8,67	98,01	-1,14	14,28	-8,67	4,06	-24160,43
5Ph-T-2p	11,73	2,05	0,49	9,27	115,49	-1,62	20,94	-9,27	6,43	-13324,03
5Ph-T-3p	11,23	2,09	0,48	9,14	102,88	-1,73	19,98	-9,14	4,26	-13324,57
5Ph-T-4p	11,32	2,44	0,41	9,29	107,27	-1,34	17,67	-9,29	1,01	-13324,68
5NH ₂ -T-2p	12,90	2,87	0,35	10,03	41,64	-0,53	17,54	-10,03	5,89	-8543,57
5NH ₂ -T-3p	12,69	2,72	0,37	9,97	52,79	-0,53	18,29	-9,97	2,16	-8544,05
5NH ₂ -T-4p	13,34	3,52	0,28	9,82	53,73	-0,27	13,70	-9,82	6,08	-8544,11
T-2-pw	10,08	3,40	0,29	6,68	42,81	-0,22	6,56	-6,68	7,62	-7039,26
T-3pw	10,59	3,74	0,27	6,86	41,25	-0,23	6,29	-6,86	2,25	-7039,68
T-4pw	10,55	4,07	0,25	6,49	39,93	0	5,17	-6,49	6,40	-7039,84
5Mc-1Me-T-2pw	8,21	2,64	0,38	5,56	86,26	-0,49	5,85	-5,56	6,27	-18944,77
5Mc-1Me-T-3pw	8,13	2,65	0,38	5,48	69,24	-0,50	5,68	-5,48	1,99	-18945,15
5Mc-1Me-T-4pw	8,45	3,15	0,32	5,30	70,42	-0,36	4,46	-5,30	4,36	-18945,31
5Mc-1Ph-T-2pw	7,97	2,48	0,40	5,50	142,57	-1,33	6,11	-5,50	3,82	-24162,11
5Mc-1Ph-T-3pw	7,90	2,32	0,43	5,58	108,87	-1,42	6,71	-5,58	3,07	-24162,43
5Mc-1Ph-T-4pw	7,88	2,82	0,36	5,06	116,92	-1,29	4,54	-5,06	5,87	-24162,63
5Ph-T-2pw	8,00	2,67	0,38	4,60	108,62	-1,92	3,97	-4,60	9,36	-13326,45
5Ph-T-3pw	7,76	2,39	0,42	5,38	97,56	-1,83	6,06	-5,38	6,41	-13326,82
5Ph-T-4pw	7,27	2,51	0,40	5,49	110,48	-1,40	6,00	-5,49	0,43	-13326,97
5NH ₂ -T-2pw	8,30	2,83	0,35	5,47	46,63	-0,63	5,30	-5,47	7,49	-8546,33
5NH ₂ -T-3pw	8,18	2,72	0,37	5,46	59,81	-0,61	5,47	-5,46	2,64	-8546,61
5NH ₂ -T-4pw	8,60	3,31	0,30	5,30	54,65	-0,32	4,24	-5,30	7,53	-8546,87

p: protonlanma, w: su fazı, pw: su fazında protonlanma

Genel olarak, daha düşük elektronegatifliğe sahip bir inhibitör molekülü, daha yüksek elektron verme eğilimi ile ilişkilidir ve bu nedenle daha yüksek elektronegatifliğe sahip bir inhibitöre kıyasla daha yüksek bir inhibisyon etkinliği sergilemiştir (Verma vd., 2017). Tablo 4.21'den, gaz fazında T, 5Mc-1-Me-T, 5Mc-1-Ph-T, 5-Ph-Tetr, 5NH₂-T molekülleri için sırasıyla 4,72, 4,11, 4,47, 4,60 ve 4,18 eV' hesaplanmıştır.

Benzer eğilim nötr ve protonlanmış molekül formlarının gaz ve su fazında da görülmektedir (Tablo 4.21').

Bazı çalışmalarda yazarlar, dipol moment değerinin artmasının elektron taşıma işlemini kolaylaştırdığını desteklemişlerdir (Sahin, vd., 2008, Quraishi, vd., 2003). Örneğin, Tablo 4.21'de, gaz fazı için Tetrazol ve tetrazol türevleri için hesaplanan dipol moment değerleri sırasıyla 5,41, 5,18, 6,89, 6,04 ve 6,22'dir.

Dipol moment sonuçlarına göre, 5Mc-1Ph-T'nin en iyi korozyon inhibitörü olduğu ve gaz fazı ve su fazı için reaktif olduğu bulunmuştur. Toplam negatif yükün (TNC) toplamı Tablo 4.21'den görülebilir. TNC değerleri, 5Ph-T, 5Mc-1Ph-T, 5NH₂-T, 5Mc-1Me-T ve T' nin gaz fazı için, sırasıyla -1,74, -1,63, -0,85, -0,77 ve -0,39 eV olarak bulunmuştur. Bu sonuç, gaz fazı için diğer yöntemlerle bulunan moleküllerin inhibisyon etkinliği sırası ile aynıdır. Diğer kuantum kimyasal hesaplamalarının sonuçları: sertlik, molar hacim ve elektronik ve sıfır nokta enerjilerinin (SEZPE) toplamı Tablo 4.22'de görülebilir. Deneysel inhibisyon etkinliği (%IE) ile hesaplanan sonuçlar arasındaki korelasyon katsayısı Tablo 4.22'de verilmiştir.

Tablo 4.22. Deneysel inhibisyon etkinliği ve hesaplanan parametreler arasındaki korelasyon Katsayıları

Korelasyonlar	E _{HOMO}	E _{LUMO}	ΔE	I	η	σ	χ	TNC	ω	ε	μ
Gaz Fazı	0,95	0,25	0,80	0,95	0,80	0,73	0,19	0,66	0,13	0,19	0,23
Su Fazı	0,89	0,18	0,88	0,89	0,88	0,80	0,34	0,64	0,04	0,34	0,29

Gaz ve su fazlarında en yüksek korelasyon değerleri E_{HOMO} için sırasıyla % 95 ve % 89 olarak gözlemlenmiştir. Bu sonuç aralarında iyi bir korelasyon olduğunu göstermektedir. E_{HOMO}, AE, I, η, σ ve TNC için deney sonuçlar ile iyi korelasyon (% 64'den yüksek) gözlemlenmiştir.

Nötr tetrazol ve tetrazol türevlerinin, gaz ve su fazlarının moleküllerinin hetero atomları ve oksijen atomu için Mullikan yükleri, Tablo 4.23'te verilmiştir. Azot atomlarının negatif yükü, T, 5NH₂-T için N2 atomunda ve 5Mc-1Me-Tetr, 5Mc-1Ph-T için N2, N4 atomunda ve 5Ph-T için N4 atomunda daha fazladır.

Tablo 4.23. B3LYP / 6-311++G (2d, 2p) baz seti ile azot ve oksijen atomları üzerinde hesaplanan Mulliken yükler

Atom	T	T-w	5Mc-1Me-T	5Mc-1Me-T-w	5Mc-1Ph-T	5Mc-1Ph-T-w	5Ph-T	5Ph-T-w	5NH ₂ -T	5NH ₂ -T-w
N2	-0,258	-0,323	-0,131	-0,157	-0,244	-0,245	0,053	0,005	-0,300	-0,388
N3	-0,044	-0,089	-0,066	-0,116	0,065	0,005	-0,052	-0,088	-0,064	-0,098
N4	-0,070	-0,099	-0,251	-0,311	-0,243	-0,294	-0,266	-0,342	-0,086	-0,131

Metal iyonları, negatif değerin daha yüksek olduğu hetero atomlardan bağlamak daha kolaydır. Sonuç olarak, bu moleküllerin üzerindeki hetero atomların negatif değerleri güçlü adsorpsiyona ve metal yüzeyindeki inhibitörlere neden olur.

5. SONUÇ

Farklı derişimlerde BenzHC, ChexHC ve 2F-PhenHC inhibitörlerini içeren ve içermeyen 1,0 M HCl ortamında yumuşak çeliğin korozyonu 298 K - 328 K sıcaklık aralığında araştırılmıştır.

Gravimetrik deneyler 2F-PhenHC derişiminin artmasıyla inhibisyon etkinliğinin arttığını, bekleme süresinin artması ile azaldığını göstermiştir. EIS çalışmaları polarizasyon dirençlerinin inhibitörlerin derişimlerinin artmasıyla arttığını, sıcaklığın artmasıyla azaldığını göstermiştir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, biskarbotiyoamid türevlerinin karma tipte korozyon inhibitörü olarak davrandığını göstermiştir. İnhibisyon etkinliğindeki artış ChexHC>BenzHC>2F-PhenHC şeklinde olmuştur. Asidik ortamda yumuşak çelik yüzeyde biskarbotiyoamid türevlerinin adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uymuştur. Adsorpsiyon işleminde Gibbs serbest enerjisinin değerleri, yumuşak çelik yüzey üzerindeki inhibitörlerin adsorpsiyonunun fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun bir arada olduğunu göstermiştir.

B3LYP/6-311++G(2d,2p) baz seti kullanılarak E_{HOMO} , E_{LUMO} , enerji aralığı, elektronegatiflik (χ), sertlik (η), yumuşaklık (σ), kimyasal potansiyel, elektrofiliklik, elektrofugalite, nükleolojiklik, polarizibilite ve hiperpolarizabilite değerleri hesaplandı. Hem deneysel hem de teorik veriler, bis karbotiyoamid türevlerinin yani N-2-florofenil-hidrazin-1,2-biskarbotiyoamid (2F-PhenHC), N-benzilhidrazin-1,2-biskarbotiyoamid (BenzHC) ve N-sikloheksilhidrazin-1,2-biskarbotiyoamid (ChexHC)'nin iyi korozyon inhibitörleri olduklarını göstermiştir. Biskarbotiyoamid türevlerinden elde edilen sonuçlar deneysel verilerle iyi bir uyum içindedir.

E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerlerine göre, enerji aralığı, iyonizasyon enerjisi, sertlik ve yumuşaklık sonuçları, gaz fazı için korozyon inhibisyon etkinliği sıralaması şu şekilde bulundu: 5-Ph-T > 5Mc-1-Ph-T > 5NH₂-T > 5Mc-1-Me-T > T. Gaz fazının sonuçları deney sonuçlarıyla büyük ölçüde tutarlı olduğu görülmüştür. Su ortamı için, sertlik ve yumuşaklık sonuçları kullanılarak inhibisyon etkinliği sırasının 5-Ph-T > 5Mc-1-Ph-T > 5Mc-1-Me-T > 5NH₂-T > T olduğu bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Ahmed, M. H. O., Al-Amiery, A. A., Al-Majedy, Y. K., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., & Gaaz, T. S. (2018). Synthesis and characterization of a novel organic corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Results in Physics*, 8, 728–733.
- Al Hamzi A., Zarrok, A. H. H. S., Zarrouk, A., Hammouti, Al-Deyab, Bouachrine, B. S. S., Amine A., & Guenoun, F. (2013). The Role of Acridin-9(10H)-one in the Inhibition of Carbon Steel Corrosion: Thermodynamic, Electrochemical and DFT Studies. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 2586 – 2605.
- Ammal, R., M. Prajila, & Joseph, A. (2018). Effective inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid using EBIMOT, a 1, 3, 4-oxadiazole derivative bearing a 2-ethylbenzimidazole moiety: Electro analytical, computational and kinetic studies. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27, 823-833.
- Anaee, R. A. M., Abdulmajeed, & M. H. (2018). *Tribocorrosion, textbook*, 23/06/2019 tarihinde <https://www.researchgate.net/publication/311678132>
- Arslan, T., Kandemirli, F., Ebenso, E. E., Love, I., & Alemu, H. (2009). Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium. *Corrosion Science*, 51, 35–47.
- Atta, N. F., Fekry, A. M., & Hassaneen, H. M. (2011). Corrosion inhibition, hydrogen evolution and antibacterial properties of newly synthesized organic inhibitors on 316L stainless steel alloy in acid medium. *International journal of hydrogen energy*, 36, 6462-6471.
- Babaei-Satia, R., Parsaa J. B., & Azghandib, M. V. (2019). Electrodeposition of polypyrrole metal oxide nanocomposites for corrosion protection of mild steel. A comparative study. *Synthetic Metals*, 247, 183–190.
- Badr, G. E. (2009). The role of some thiosemicarbazide derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in acidic media. *Corrosion Science*, 51, 2529–2536.
- Balachandrana, V., Lalitha, S., & Rajeswari, S. (2012). Density functional theory, comparative vibrational spectroscopic studies, NBO, HOMO–LUMO analyses and thermodynamic functions of N-(bromomethyl) phthalimide and N-(chloromethyl) phthalimide. *Spectrochimica Acta Part A*, 91, 146– 157.
- Bayol, E., Kayakırılmaz, K., & Erbil, M. (2007). The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel, *Materials Chemistry and Physics journal.*, 104, 74–82.
- Benbouguerra, K. B., Chafaa, S., Chafai, N., Mehri, M., Moumeni, O., & Hellal, A. (2018). Synthesis, spectroscopic characterization and a comparative study of

the corrosion inhibitive efficiency of an aminophosphonate and Schiff base derivatives: Experimental and theoretical investigations. *Journal of Molecular Structure*, 1157, 165-176.

Bentiss, F., Lebrini, M., & Lagrene, M. (2005). Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel / 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/ hydrochloric acid system. *Corrosion Science*, 47, 2915–2931.

Bhawsar, J., Jain, P., Valladares-Cisneros, M. G., Cuevas-Arteaga, C., & Bhawsar, M. R. (2018). Quantum chemical assessment of two natural compounds Vasicine and Vasicinone as green corrosion inhibitors. *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 3200-3209.

Brycki, B. E, Kowalczyk, I. H., Szulc, A., Kaczerewska, O., & Pakiet, M. (2018). Organic Corrosion Inhibitors. <http://www.dx.doi.org/10.5772/intechopen.72943>.

Chaubey, N., Savita, Singh, V. K., & Quraishi M. A. (2017). Corrosion inhibition performance of different bark extracts on aluminium in alkaline solution. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 22, 38–44.

Chauhana, D. S., Ansari, K. R., Sorour, A. A., Quraishi, M. A., Lgazd, H., & Salghi, R. (2018). Thiosemicarbazide and thiocarbohydrazide functionalized chitosan asecofriendly corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acidsolution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 1747–1757.

Dasami, P. M., Parameswari, K., & Chitra, S. (2016). Synergistic Effect of Schiff base on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Sulphuric Acid. *DJ Journal of Engineering Chemistry and Fuel*, 1(4), 17-22.

Dasami, P. M., Parameswari, K., Chitra, S., & Jayamoorthy, K. (2016). Experimental and Quantum Chemical Studies on the Corrosion Inhibition of Mild Steel by Quinolone Schiff Bases. *DJ Journal of Engineering Chemistry and Fuel*, 1(4), 1-16.

Dehghani, A., Bahlakeh, G., Ramezanzadeh, B., & Ramezanzadeh, M. (2019). Potential of Borage flower aqueous extract as an environmentally sustainable corrosion inhibitor for acid corrosion of mild steel Electrochemical and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 895–911.

Devika, B. G., Doreswamy, B. H., & Tandon, H. C. (2019). Corrosion behaviour of metal complexes of antipyrine based azo dye ligand for soft-cast steel in 1 M hydrochloric acid. *Journal of King Saud University Science*, journal homepage: www.sciencedirect.com

Djenane, M., Chafaa, S., Chafai, N., Kerkour, R., & Hellal, A. (2019). Synthesis, spectral properties and corrosion inhibition efficiency of new ethyl hydrogen

- [(methoxyphenyl) (methylamino) methyl] phosphonate derivatives: Experimental and theoretical investigation, *Journal of Molecular Structure*, 1175, 398-413.
- Dopieralski, P., Panek, J., Mierzwicki K., Latajka, Z., Ratajczak, H., & Barnes, A. (2009). Theoretical study on the polarizability and hyperpolarizability of hydrogen bonded complexes of nitropyridines with hydrogen fluoride. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 916, 72–75.
- Ebenso, E. E. (2003). Synergistic effect of halide ions on the corrosion inhibition of aluminium in H₂SO₄ using 2-acetylphenothiazine. *Materials Chemistry and Physics*, 79, 58-70.
- Ebenso, E. E., Kabanda, M. M., Arslan, T., Saracoglu, M., Kandemirli, F., Murulana, L.C., Singh, A.K., Shukla, S.K., Hammouti, Khaled, B., K.F., Quraishi, M.A., Obot, I.B., & Eddy, N.O. (2012). Quantum chemical investigations on quinolone derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 5643-5676.
- Ebenso, E. E., Isabirye, D. A., & Eddy, N. O. (2010). Adsorption and Quantum Chemical Studies on the Inhibition Potentials of Some Thiosemicarbazides for the Corrosion of Mild Steel in Acidic Medium. *International Journal of Molecular Sciences*, 11, 2473-2498.
- El Bakri, Y. E., Lei, G., Anouar, E., & Essassi, E. (2019). Electrochemical, DFT and MD simulation of newly synthesized triazotriazepine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl. *Journal of Molecular Liquids*, 274 , 759–769.
- Elmsellem, H., Basbas, N., Chetouani , A., Aouniti, A., & Hammouti, B. (2014). Quantum Chemical Studies and Corrosion Inhibitive Properties of Mild Steel by Some Pyridine Derivatives in 1.0 N HCl Solution. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 32(2), 77-108.
- Eşme, S., & Sağdıç, S. G. (2014). The linear, nonlinear optical properties and quantum chemical parameters of some sudan dyes. *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi Cilt*, 16, 47-75.
- Finšgar, M., & Jackson, J. (2014). Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. *Corrosion Science*, 86, 17–41.
- Frisch, M. J., Trucks, G.W., Schlegel, H. B., Scuseria, G.E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J.,

- Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, Ö., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., & Fox, D. J., (2009). Gaussian Inc., Wallingford CT.
- Fu, J., Pan, J., Liu, Z., Li, S., & Wang, Y. (2011). Corrosion Inhibition of Mild Steel by Benzopyranone Derivative in 1.0 M HCl Solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 2072 – 2089.
- Gao, G., Liang, C. (2007). Electrochemical and DFT studies of β -amino-alcohols as corrosion inhibitors for brass. *Electrochim. Acta*, 52, 4554-4559.
- Gece, G. (2008). The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion Science*, 50, 2981-2992.
- Gece, G., & Bilgiç, S. (2009). Quantum chemical study of some cyclic nitrogen compounds as corrosion inhibitors of steel in NaCl media. *Corrosion Science*, 51, 1876-1878.
- Gong, W., Yin, X., Liu, Y., Chen, Y., & Yang, W. (2019). 2-Amino-4-(4-methoxyphenyl)-thiazole as a novel corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. *Progress in Organic Coatings*, 126, 150–161.
- Goulart, C. M., Esteves-Souza, A., Martinez-Huitle, C. A., Rodrigues, C. J. F., Maciel, M. A. M., & Echevarria, A. (2013). Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 67, 281–291.
- Guo, L., Zhu, S., Zhang, S., He, Q., & Li, W. (2014). Theoretical studies of three triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium. *Corrosion Science*, 87, 366-375.
- Habeeb, H. J., Luaibi, H. M. L., Abdullah, T. A., Dakhil, R. M., Kadhum, A. A. H., & Al-Amiery, A. A. (2018). Case study on thermal impact of novel corrosion inhibitor on mild steel. Case Studies in Thermal Engineering. *Results in Physics*, 12, 64–68.
- Habeeb, H. J., Luaibi, H. M., Dakhil, R. M., Kadhum, A. A. H., Al-Amiery, A. A., & Gaaz, T. S. (2018). Development of new corrosion inhibitor tested on mild steel supported by electrochemical study. *Results in Physics*, 8, 1260–1267.
- Hasanov, R., Sadıkoğlu, M., & Bilgiç, S. (2007). Electrochemical and quantum chemical studies of some Schiff bases on the corrosion of steel in H₂SO₄ solution. *Applied Surface Science*, 253, 3913-3921.

- Herrag L., Chetouani, A., Hammouti, B., Aouniti, A., Zarrouk A., & El Kadiri S. (2012). The effect of 3-cyclohexylamino-propionitrile and aminocyclohexane on the behaviour steel in HCl solution. *Der Pharma Chemica Journal*, 4, 1522-1534.
- Hossain, G. M. G., Abedin, M. M., & Bachar, S. C. (2012). Synthesis and Characterization of N-Phenylhydrazine-1,2-bis (carbothioamide) and Its Evaluation for Antimicrobial, antioxidant, and Brine Shrimp Lethality Bioassay. *Organic Chemistry International*, 2012, 6.
- Izquierdo, J., & Kranz, C. (2016). Electrochemical techniques for investigating redox active macromolecules. *European Polymer Journal*, 20, 122-144.
- Kabanda, M. M., Murulana, L. C., Ozcan, M., Karadag, F., Dehri, I., Obot, I. B., & Ebenso, E. E. (2012). Quantum Chemical Studies on the Corrosion Inhibition of Mild Steel by Some Triazoles and Benzimidazole Derivatives in Acidic Medium. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 5035 – 5056.
- Kaczerewska, O., Garcia, R. L., Akid, R., Brycki, B., Kowalczyk, I., & Pospieszny, T. (2018). Heteroatoms and π electrons as favorable factors for efficient corrosion protection. *Materials and Corrosion*, 70, 1099–1110.
- Kadhim, Al-Okbi, A.A.K, Jamil, D.M., Qussay, A., Al-Amiery, A.A., Gaaz, T.S., Kadhum, A.A.H., Mohamad, A.B., & Nassir, M.H. (2017). Experimental and theoretical studies of benzoxazines corrosion Inhibitors. *Results in Physics*, 7, 4013–4019.
- Kaya, S., Kaya, C., Guo, L., Kandemirli, F., Tüzün, B., Uğurlu, İ., Madkour, L. H., & Saracoglu, M. (2016). Quantum chemical and molecular dynamics simulation studies on inhibition performances of some thiazole and thiadiazole derivatives against corrosion of iron. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 497-504.
- Khadom, .A. A. (2017). Quantum Chemical Calculations of Some Amines Corrosion Inhibitors Copper Alloy Interaction in Hydrochloric Acid. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8(4), 1153-1160.
- Khadom, Yaro, A.A.S., Kadum, A.A., AlTaie, A.S., & Musa, A.S. (2009). The effect of temperature and acid concentration on corrosion of low carbon steel in hydrochloric acid media. *American Journal of Applied Science*, 6, 1403–1409.
- Khaled, K. F. (2010). Studies of iron corrosion inhibition using chemical, electrochemical and computer simulation techniques. *Electrochim. Acta*, 55, 6523-6532.
- Khaled, K. F., & Qahtani, M. M. (2009). The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies. *Materials Chemistry and Physics*, 113, 150-158.

- Kubba, R. M., & Alag, A. S. (2017). Experimental and Theoretical Evaluation of new Quinazolinone Derivative as Organic Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in 1M HCl Solution. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 16, 2319-7064.
- Kumari, P., Shetty, P., & Rao, S. A. (2017). Electrochemical measurements for the corrosion Inhibition of mild steel in 1 M hydrochloric acid by using an aromatic hydrazide derivative. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 653–663.
- Labidi, N. S. (2016). Semi empirical and Ab initio methods for calculation of polarizability (α) and the hyperpolarizability (β) of substituted polyacetylene chain. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, 81252–81259.
- Labidi, N. S., Djebaili, A., & Rouina, I. (2011). Substitution effects on the polarizability (α) and first hyperpolarizability (β) of all-trans hexatriene. *Journal of Saudi Chemical Society*, 15, 29–37.
- Li, H. P., Tong, Z., Xu, R. F., Han, K., Li, M. X., Shen, X. P., & XiWu, Y. (2017). Theoretical study on electronic polarizability and second hyperpolarizability of hexagonal graphene quantum dots: Effects of Size, substituent, and frequency. *Carbon*, journal homepage, www.elsevier.com/locate/carbon, 122, 756 – 760.
- Liu, X., Xu, X., & Zhang, C. (2015). Hyperpolarizability calculation and kinetic effect of impurities on LVP. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 378–382.
- Loto, R. T., Loto, S. A., Joseph, O., & Olanrewaju, G. (2016). Adsorption and corrosion inhibition properties of thiocarbanilide on the electrochemical behavior of high carbon steel in dilute acid solutions. *Results in Physics*, 6, 305–314.
- Louadi, Y. E., Bouyanzer, A., Touzani, R., El Assyry, A., Zarrouk, A., & Hammoutia, A. (2017). Theoretical and Experimental Studies on the Corrosion Inhibition Potentials of Two Tetrakis Pyrazole Derivatives for Mild Steel in 1.0 M HCl. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 35(3), 159-178.
- Martinez, S., & Štagljar, I. (2003). Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibition efficiency of chestnut tannin in acidic solutions. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 640, 167-174.
- Musa, A. Y., Kadhum, A. H., Mohamad, A. B., Rohoma, A. B., & Mesmari, H. (2010). Electrochemical and quantum chemical calculations on 4,4-dimethyloxazolidine-2-thione as inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Journal of Molecular Structure*, 969, 233-237.
- Nethaji, S., Sivasamy A., & Mandal, B. (2013). Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from Juglans regia shell biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10, 231–242.

- Nwabanne, J. T., & Okafor, V. N. (2012). Adsorption and Thermodynamics Study of the Inhibition of Corrosion of Mild Steel in H₂SO₄ Medium Using *Vernonia amygdalina*. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 11, 885-890.
- Obi-Egbedi, N. O., Obot, I. B., & El-Khaiary, M. (2011). Quantum chemical investigation and statistical analysis of the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular structure of xanthene and its derivatives on mild steel in sulphuric acid. *Journal of Molecular Structure*, 1002, 86-96.
- Pal, S., Lgaz, H., Tiwari, P., & Prakash, G. R. (2019). Experimental and theoretical investigation of aqueous and methanolic extracts of *Prunus dulcis* peels as green corrosion inhibitors of mild steel in aggressive chloride media. *Journal of Molecular Liquids*, 276, 347–361.
- Paredes, H., Mitnik, D. G., Moller, A. D., & Flores, N. (2009). Theoretical calculations of molecular dipole moment, polarizability, and first hyperpolarizability of glycine sodium nitrate. *Journal of Molecular Structure Theochem*, 905, 76–80.
- Pearson, R. G. (1963). Hard and soft acids and bases. *Journal of The American Chemical Society*, 85, 3533-3539.
- Prawoto, Y., Ibrahim, K. M., & Nik, W. S. W. (2009). Effect of pH and chloride concentration on the corrosion of duplex stainless steel. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 34, 2C.
- Quraishi, M. A., & Sardar, R. (2003). Hector bases – a new class of heterocyclic corrosion inhibitors for mild steel in acid solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33, 1163-1168.
- Rabizadeh, T., & As, S. K. (2019). Casein as a natural protein to inhibit the corrosion of mild steel in HCl solution. *Journal of Molecular Liquids*, 276, 694–704.
- Rbaa, M., Benhiba, F., Obot, I. B., Oudda, H., Waradd, I., Lakhrissi, B., & Zarrouk, A. (2019). Two new 8-hydroxyquinoline derivatives as an efficient corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: Synthesis, electrochemical, surface morphological, UV–visible and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, 276, 120–133.
- Sahin, M., Gece, G., Karci, F., & Bilgic, S. (2008). Experimental and theoretical study of the effect of some heterocyclic compounds on the corrosion of low carbon steel in 3.5% NaCl medium. *Journal of Appl Electrochem*, 38, 809-815.
- Sanaei, Z., Ramezanzadeh, M., Bahlakeh, G., & Ramezanzadeh, B. (2019). Use of *Rosa canina* fruit extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: A complementary experimental, molecular dynamics and quantum mechanics investigation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 69, 18–31.

- Saracoglu, M., Elusta, M. I., Kaya, S., Kaya, C., & Kandemirli, F. (2018). Quantum Chemical Studies on the Corrosion Inhibition of Fe₇₈B₁₃Si₉ glassy alloy in Na₂SO₄ Solution of Some Thiosemicarbazone Derivatives. *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 8241 – 8259.
- Saracoglu, M., Kandemirli, F., Amin, M. A., Vurdu, C. D, Cavus, M. S., & Sayiner, G. (2014). The Quantum Chemical Calculations of Some Thiazole Derivatives. *3rd International Conference on Computation for Science and Technology*.
- Saracoglu, M., Kandemirli, S. G., Sayiner, H. S., Başaran, A. M., & Kandemirli, F. (2019). The Quantum Chemical and QSAR Studies for the Development of MRI Contrast. *Journal of Institue Of Science and Technology*, 35, 1.
- Shahraki, M., Dehdab, M., & Elmi, S. (2016). Theoretical studies on the corrosion inhibition performance of three amine derivatives on carbon steel: Molecular dynamics simulation and density functional theory approaches. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62, 313–321.
- Shukla, S. K., Singh, A. K., & Quraishi, M. A. (2011). Corrosion Inhibition and Adsorption Properties of N-Phenylhydrazine-1, 2-Dicarbothioamide on Mild Steel in Hydrochloric Acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 5779 – 5791.
- Solmaz, R. (2014). Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene) rhodanine. *Corrosion Science*, 79, 169-176.
- Tazouti, A., Galai, M., Tourir, R., Touhami, M. E., Zarrouk, A., Ramli, Y., Saraçoğlu, M., Kaya, S., Kandemirli, F., & Kaya, C. (2016). Experimental and theoretical studies for mild steel corrosion inhibition in 1 M HCl by three new quinoxalinone derivatives. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 815-832.
- Tuken, T., YAZICI, B. U., & ERBİL, M. (2002). The Effect of Nicotinamide on Iron Corrosion in Chloride Solutions. *Turkish Journal of Chemistry*, 26, 735- 742.
- Ugi1, Obeten, B.U.M.E., & Ikeuba A. I. (2018). Inhibition Efficiency of Eco-friendly Green Inhibitors (Ocimum tenuiflorum Phytocompounds) on Corrosion of High Carbon Steel in HCl Environment using Thermometric and Electrochemical Methods. *Journal of Advanced Electrochemistry*, 4, 158-161.
- Valadbeigi, Y. (2016). Proton affinities of hydrated molecules. *Chemical Physics Letters*, 660, 301–306.
- Verma, C., Haque J., Ebenso, E. E. , & Quraishi, M. A. (2018). Melamine derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in acidic solution Chemical, electrochemical, surface and DFT studies. *Results in Physics* , 9,100–112.

- Verma, C., Quraishi, M. A., Kluza, K., Makowska-Janusik, M., Olasunkanmi, L. O., & Ebenso, E. E. (2017). Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl by D-glucose derivatives of dihydropyrido [2,3-d:6,5-d'] dipyrimidine-2, 4, 6, 8(1H, 3H, 5H, 7H)-tetraone. *Scientific Reports Journal*, 7: 44432-1-17.
- Verma, C., Quraishia, M. A., & Singh, A. (2016). ScienceDirect5-Substituted 1H-tetrazoles as effective corrosion inhibitors for mildsteel in 1 M hydrochloric acid. *Journal of Taibah University for Science*, 10, 718–733.
- Vinutha, M. R., & Venkatesha, T. V. (2016). Review on Mechanistic Action of Inhibitors on Steel Corrosion in Acidic Medi. *Portugaliae Electrochimica Acta.*, 34(3), 157-184.
- Wang, H. L., Fan, H. B., & Zheng, Z. S. (2002). Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by a mercapto-triazole compound. *Materials Chemistry and Physics*, 77, 655–661.
- Yadav, M. Y., Kumar, S., Kumari, N., I Bahadur, I., & Ebenso, E. (2015). Experimental and Theoretical Studies on Corrosion Inhibition Effect of Synthesized Benzothiazole Derivatives on Mild Steel in 15%HCl Solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 602 – 624.
- Yıldız, R. (2015). An electrochemical and theoretical evaluation of 4, 6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions. *Corrosion Science*, 90, 544-553.
- Zhang, H. H., & Chen, Y. (2019). Experimental and theoretical studies of benzaldehyde thiosemicarbazone derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acid media. *Journal of Molecular Structure*, 1177, 90-100.
- Zheng, X., Gong, M., & Liu, C. (2017). Inhibitive Effect of L-Lysine on the Corrosion of Mild Steel in Acidic Solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, 12, 5553 – 5566.
- Zucchi, F., TrabANELLI, G., & Fonsati, M. (1996). Tetrazole derivatives as corrosion inhibitors for copper in chloride solutions. *Corrosion Science.*, 38, 11, 2019-2029.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mahmoud Ibrahim A. ELUSTA
Doğum Yeri ve Yılı : 22.10.1962 Yefrin- Libya
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce ve Başlangıç Türkçesi
E-posta : elustam@gmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Tripoli high School, (1980).
Lisans : Al-Fateh Üniversitesi - Mühendislik Fakültesi, Kimya
Mühendisliği Bölüm, Mühendislik Bilimlerinde Lisans,
Trablus –Libya, (1986).
Yüksek Lisans : Pekin Kimyasal – Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik
Bilimleri, Yüksek Enstitüsü , Pekin- Çin, (2006).

Mesleki Deneyim

İş Yeri : Yüksek Öğrenim ve Bilimsel Araştırma Bakanlığı,
Trablus – Libya, (1988 -2020)).
İş Yeri : Ulusal Bilimsel Araştırma Konseyi, (2010-2014).

Yayınları

Elusta, M. I. A., Kandemirli, F., & Saraçoğlu, M. (2009). Theoretical Studies on Mild Steel Corrosion Inhibition by 5-Substituted 1H-Tetrazoles in Acidic Media. *International Journal of Electrochemical Science*, 14, 2743 – 2756.

Saraçoğlu, M., Elusta, M. I. A., Savaş, K., Kaya, C., & Kandemirli, F. (2018). Quantum Chemical Studies on the Corrosion Inhibition of Fe₇₈B₁₃Si₉ glassy alloy in Na₂SO₄ Solution of Some Thiosemicarbazone Derivatives. *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 8241–8259.

Elusta, M. I. A., Bayol, E., & Kandemirli, F. (2019). Investigation of the Effects of BenzHC on the Behaviour of Steel Corrosion in Acidic Solution. International Turkic World Congress on Science and Engineering (UTUFEM. 19). Niğde – Turkey. Uluslararası Türk Dünyası Bilim ve Mühendislik Kongresi, 17-18 Haziran 2019, Niğde – Türkiye.

Elusta, M. I. A., & Kandemirli, F. (2018). Theoretical Studies on the Corrosion Inhibition performance for the 5-Substituted 1H-Tetrazoles for mild steel in 1.0 M hydrochloric acid. *5TH International Conference on Comutation for Science and Technology*. ICCT Antalya 2018, September 23-26.

