

114408

**AZOT İÇEREN BAZI HETEROSİKLİK MADDELERİN  
DEMİRİN ASİTLİ ORTAMDA KOROZYONUNA  
İNHİBİTÖR ETKİLERİNİN  
KUANTUM KİMYASAL İNCELENMESİ**

**Evrin SOFUOĞLU**  
**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**  
**OCAK-2001**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU**  
**DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**AZOT İÇEREN BAZI HETEROSİKLİK MADDELERİN DEMİRİN  
ASİTLİ ORTAMDA KOROZYONUNA İNHİBİTÖR ETKİLERİNİN  
KUANTUM KİMYASAL İNCELENMESİ**

**Evrım Sofuoğlu**

**Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliđi Uyarınca  
Kimya Anabilim Dalı  
Fizikokimya Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak hazırlanmıştır**

**Danışman: Prof. Dr. Gözen Bereket**

**Ocak 2001**

114408

Evrım Sofuoğlu'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Azot İçeren Bazı Heterosiklik Maddelerin Demirin Asitli Ortamda Korozyonuna İnhibitör Etkilerinin Kuantum Kimyasal İncelenmesi" başlıklı bu çalışma jürimizce lisansüstü yönetmeliğın ilgili maddeleri uyarınca değeriendirilerek kabul edilmiştir.

Üye: Prof. Dr. (Danışman) Gözen Bereket




Üye: Prof. Dr. Cemil Öğretir



Üye: Doç. Dr. Hayrettin Türk



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun .....30-01-2001.....gün ve ..2001-2/23.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

  
Prof. M. Selami KILIÇKAYA

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada, demirin HCl içeren asidik çözeltideki korozyonu için inhibitör özelliği gösteren imidazol, benzimidazol ve benzimidazol türevleri MOPAC programına yerleştirilmiş olan MINDO/3, MNDO, PM3 ve AM1 yarıdeneysel yöntemler kullanılarak gaz ve sıvı fazlarında bileşiğin toplam yükü (Z), işgal edilmiş en yüksek moleküler orbital enerjisi ( $E_{HOMO}$ ), en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital enerjisi ( $E_{LUMO}$ ), bu enerjiler arasındaki fark ile deneysel olarak bulunan inhibasyon yüzdeleri (P) arasındaki korelasyonlar araştırılmıştır. Ayrıca inhibasyon yüzdesi,  $E_{HOMO}$  ve  $E_{LUMO}$  enerjileri arasında regrasyon analizi yöntemiyle dört ayrı yarıdeneysel yöntem için eşitlikler çıkartılmıştır.



## SUMMARY

In this work some computational studies on imidazole, benzimidazole and benzimidazole derivatives which behave as corrosion inhibitors for iron in hydrochloric acid were carried out in gas and liquid phases using semiempirical methods such as MINDO/3, MNDO, PM3 and AM1. Possible correlations between experimentally obtained inhibition efficiencies and calculated highest occupied molecular energy level ( $E_{\text{HOMO}}$ ), lowest unoccupied molecular energy level ( $E_{\text{LUMO}}$ ), the differences between highest occupied molecular orbital energies and lowest unoccupied molecular orbital energies ( $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ) were searched. Correlation between inhibition efficiencies and total charges of molecules were also investigated. Regression analysis were performed on inhibition efficiencies vs the ( $E_{\text{HOMO}}$ ) and ( $E_{\text{LUMO}}$ ) energies of the molecules.

## TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenmiş olan ve bana bu çalışma süresince yol gösterip, benden bilgilerini ve emeğini esirgemeyen değerli Hocam Prof. Dr. Gözen Bereket'e, çalışmalarım süresince beni yönlendiren ve her türlü imkanı sağlayan Bölüm Başkanımız Sayın Prof.Dr. Cemil Öğretir' e, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi ve elemanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmamın başından sonuna kadar yanımda olup her türlü yardım ve sabrından dolayı sevgili eşim Deniz Hür'e, sağladığı bilgisayar olanakları için Metin Akgün'e ve bugünlere gelmemde hiç bir fedakarlıktan kaçınmayan aileme teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Korozyon Çalışmaları.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Teorik Hesaplamalar ve Yöntemler.....	5
2.1.1. Ab-initio yöntemler.....	6
2.1.2. Yarı deneysel yöntemler.....	7
2.2. Korozyon.....	8
2.2.1. Korozyon çeşitleri.....	11
2.2.2. Korozyon hızı.....	12
2.2.3. Korozyonun önlenmesi.....	13
2.2.4. İnhibitörler ve inhibitörlerin sınıflandırılması.....	13
2.2.5. İnhibitör etkinliği.....	14
2.2.6. Teorik yaklaşımlarla organik bileşiklerin inhibitör etkinliklerinin incelenmesi.....	15
2.3. Korozyon Ölçümlerinde Kullanılan Deneysel Yöntemler.....	17
2.3.1. Korozyon hızının ölçülmesi ve ölçme yöntemleri.....	17
2.3.1.1. Korozyon hasarlarının göz veya mikroskop yardımıyla araştırılması.....	17
2.3.1.2. Kimyasal analiz yöntemleri ile korozyon testleri.....	17
2.3.1.3. Kalınlık ölçümü yöntemleri.....	17

2.3.1.4. Elektriksel yöntemler.....	18
2.3.1.5. Korozyon hızının ölçülmesinde kullanılan elektrokimyasal yöntemler.....	18
3. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	20
3.1. Gaz Fazında Yapılan Hesaplamaların Sonuç ve Tartışmaları.....	21
3.2. Sıvı Fazında Yapılan Hesaplamaların Sonuç ve Tartışmaları.....	46
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	70



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan bileşikler.....	20
Şekil 3.2. 25 °C’de gaz fazında MINDO/3 yarı deneysel yöntemine göre dizi1 için sırasıyla; P-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P-E <sub>L</sub> , P-E <sub>H</sub> , P-Z grafikleri.....	30
Şekil 3.3. 25 °C’de gaz fazında MNDO yarı deneysel yöntemine göre dizi1 için sırasıyla; P-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P-E <sub>L</sub> , P-E <sub>H</sub> , P-Z grafikleri.....	31
Şekil 3.4. 25 °C’de gaz fazında PM3 yarı deneysel yöntemine göre dizi1 için sırasıyla; P-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P-E <sub>L</sub> , P-E <sub>H</sub> , P-Z grafikleri.....	32
Şekil 3.5. 25 °C’de gaz fazında AM1 yarı deneysel yöntemine göre dizi1 için sırasıyla; P-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P-E <sub>L</sub> , P-E <sub>H</sub> , P-Z grafikleri.....	33
Şekil 3.6. 25 °C’de gaz fazında MINDO/3 yarı deneysel yöntemine göre dizi2 için sırasıyla; P-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P-E <sub>L</sub> , P-E <sub>H</sub> , P-Z grafikleri.....	34
Şekil 3.7. 25 °C’de gaz fazında MNDO yarı deneysel yöntemine göre dizi2 için sırasıyla; P-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P-E <sub>L</sub> , P-E <sub>H</sub> , P-Z grafikleri.....	35
Şekil 3.8. 25 °C’de gaz fazında PM3 yarı deneysel yöntemine göre dizi2 için sırasıyla; P-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P-E <sub>L</sub> , P-E <sub>H</sub> , P-Z grafikleri.....	36
Şekil 3.9. 25 °C’de gaz fazında AM1 yarı deneysel yöntemine göre dizi2 için sırasıyla; P-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P-E <sub>L</sub> , P-E <sub>H</sub> , P-Z grafikleri.....	37
Şekil 3.10. 25 °C’de gaz fazında MINDO/3 yarı deneysel yöntemine göre dizi3 için sırasıyla; P-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P-E <sub>L</sub> , P-E <sub>H</sub> , P-Z grafikleri.....	38
Şekil 3.11. 25 °C’de gaz fazında MNDO yarı deneysel yöntemine göre dizi3 için sırasıyla; P-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P-E <sub>L</sub> , P-E <sub>H</sub> , P-Z grafikleri.....	39
Şekil 3.12. 25 °C’de gaz fazında PM3 yarı deneysel yöntemine göre dizi3 için sırasıyla; P-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P-E <sub>L</sub> , P-E <sub>H</sub> , P-Z grafikleri.....	40
Şekil 3.13. 25 °C’de gaz fazında AM1 yarı deneysel yöntemine göre dizi3 için sırasıyla; P-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P-E <sub>L</sub> , P-E <sub>H</sub> , P-Z grafikleri.....	41
Şekil 3.14. 25 °C’de gaz fazında MINDO/3 yarı deneysel yöntemine göre dizi4 için sırasıyla; P-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P-E <sub>L</sub> , P-E <sub>H</sub> , P-Z grafikleri.....	42

Şekil 3.15. 25 °C’de gaz fazında MNDO yarı deneysel yöntemine göre dizi4 için sırasıyla; P–E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P–E <sub>L</sub> , P–E <sub>H</sub> , P–Z grafikleri.....	43
Şekil 3.16. 25 °C’de gaz fazında PM3 yarı deneysel yöntemine göre dizi4 için sırasıyla; P–E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P–E <sub>L</sub> , P–E <sub>H</sub> , P–Z grafikleri.....	44
Şekil 3.17. 25 °C’de gaz fazında AM1 yarı deneysel yöntemine göre dizi4 için sırasıyla; P–E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P–E <sub>L</sub> , P–E <sub>H</sub> , P–Z grafikleri.....	45
Şekil 3.18. 25 °C’de sıvı fazda MINDO/3 yarı deneysel yöntemine göre dizi1 için sırasıyla; P–E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P–E <sub>L</sub> , P–E <sub>H</sub> , P–Z grafikleri.....	53
Şekil 3.19. 25 °C’de sıvı fazda MNDO yarı deneysel yöntemine göre dizi1 için sırasıyla; P–E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P–E <sub>L</sub> , P–E <sub>H</sub> , P–Z grafikleri.....	54
Şekil 3.20. 25 °C’de sıvı fazda PM3 yarı deneysel yöntemine göre dizi1 için sırasıyla; P–E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P–E <sub>L</sub> , P–E <sub>H</sub> , P–Z grafikleri.....	55
Şekil 3.21. 25 °C’de sıvı fazda AM1 yarı deneysel yöntemine göre dizi1 için sırasıyla; P–E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P–E <sub>L</sub> , P–E <sub>H</sub> , P–Z grafikleri.....	56
Şekil 3.22. 25 °C’de sıvı fazda MINDO/3 yarı deneysel yöntemine göre dizi2 için sırasıyla; P–E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P–E <sub>L</sub> , P–E <sub>H</sub> , P–Z grafikleri.....	57
Şekil 3.23. 25 °C’de sıvı fazda MNDO yarı deneysel yöntemine göre dizi2 için sırasıyla; P–E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P–E <sub>L</sub> , P–E <sub>H</sub> , P–Z grafikleri.....	58
Şekil 3.24. 25 °C’de sıvı fazda PM3 yarı deneysel yöntemine göre dizi2 için sırasıyla; P–E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P–E <sub>L</sub> , P–E <sub>H</sub> , P–Z grafikleri.....	59
Şekil 3.25. 25 °C’de sıvı fazda AM1 yarı deneysel yöntemine göre dizi2 için sırasıyla; P–E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P–E <sub>L</sub> , P–E <sub>H</sub> , P–Z grafikleri.....	60
Şekil 3.26. 25 °C’de sıvı fazda MINDO/3 yarı deneysel yöntemine göre dizi3 için sırasıyla; P–E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P–E <sub>L</sub> , P–E <sub>H</sub> , P–Z grafikleri.....	61
Şekil 3.27. 25 °C’de sıvı fazda MNDO yarı deneysel yöntemine göre dizi3 için sırasıyla; P–E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P–E <sub>L</sub> , P–E <sub>H</sub> , P–Z grafikleri.....	62
Şekil 3.28. 25 °C’de sıvı fazda PM3 yarı deneysel yöntemine göre dizi3 için sırasıyla; P–E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P–E <sub>L</sub> , P–E <sub>H</sub> , P–Z grafikleri.....	63

Şekil 3.29.25 °C’de sıvı fazda AM1 yarı deneysel yöntemine göre dizi3 için sırasıyla; P-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P-E <sub>L</sub> , P-E <sub>H</sub> , P-Z grafikleri.....	64
Şekil 3.30.25 °C’de sıvı fazda MINDO/3 yarı deneysel yöntemine göre dizi4 için sırasıyla; P-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P-E <sub>L</sub> , P-E <sub>H</sub> , P-Z grafikleri.....	65
Şekil 3.31.25 °C’de sıvı fazda MNDO yarı deneysel yöntemine göre dizi4 için sırasıyla; P-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P-E <sub>L</sub> , P-E <sub>H</sub> , P-Z grafikleri.....	66
Şekil 3.32.25 °C’de sıvı fazda PM3 yarı deneysel yöntemine göre dizi4 için sırasıyla; P-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P-E <sub>L</sub> , P-E <sub>H</sub> , P-Z grafikleri.....	67
Şekil 3.33.25 °C’de sıvı fazda AM1 yarı deneysel yöntemine göre dizi4 için sırasıyla; P-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> , P-E <sub>L</sub> , P-E <sub>H</sub> , P-Z grafikleri.....	68



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. MINDO/3 yarı deneysel yönteme göre gaz fazında 25 °C’de bileşiklerin hesaplanan verileri.....	26
Çizelge 3.2. MNDO yarı deneysel yönteme göre gaz fazında 25 °C’de bileşiklerin hesaplanan verileri.....	27
Çizelge 3.3. PM3 yarı deneysel yönteme göre gaz fazında 25 °C’de bileşiklerin hesaplanan verileri.....	28
Çizelge 3.4. AM1 yarı deneysel yönteme göre gaz fazında 25 °C’de bileşiklerin hesaplanan verileri.....	29
Çizelge 3.5. MINDO/3 yarı deneysel yönteme göre sıvı fazda 25 °C’de bileşiklerin hesaplanan verileri.....	49
Çizelge 3.6. MNDO yarı deneysel yönteme göre sıvı fazda 25 °C’de bileşiklerin hesaplanan verileri.....	50
Çizelge 3.7. PM3 yarı deneysel yönteme göre sıvı fazda 25 °C’de bileşiklerin hesaplanan verileri.....	51
Çizelge 3.8. AM1 yarı deneysel yönteme göre sıvı fazda 25 °C’de bileşiklerin hesaplanan verileri.....	52

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

A	: Yüzey alanı (cm <sup>2</sup> )
i	: Akım yoğunluğu
$\epsilon_r$	: Klopman-Salem eşitliğinde lokal oransal geçirgenlik
M	: Derişim (mol/Lt)
$\mu$	: Dipol moment (D)
Q	: Toplam yük (Coulomb)
R	: Klopman-Salem eşitliğinde etkileşime giren atomlar arası uzaklık

### Kısaltmalar

AM1	: Austin Model 1
CNDO	: Complete Neglect of Differential Overlap (Diferansiyel Örtüşmenin Tamamen İhmali)
$E_H$	: HOMO enerjisi (eV)
$E_L$	: LUMO enerjisi (eV)
HOMO	: İşgal edilmiş en yüksek moleküler orbital
INDO	: Intermediate Neglect of Differential Overlap (Diferansiyel Örtüşmenin kısmen ihmali)
LFER	: Linear Free Energy relationship (Doğrusal serbest enerji ilişkisi)
LUMO	: İşgal edilmemiş en düşük moleküler orbital
MNDO	: Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap (İki atomlu Diferansiyel Örtüşmenin Değiştirilerek İhmali)
NDDO	: Neglect of Diatomic Differential Overlap (İki atomlu Diferansiyel Örtüşmenin İhmali)
PM3	: MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonu
%P	: İnhibasyon yüzdesi

- $\pi_{(3N)}$  :Benzimidazol ve türevlerinde 3 numaralı azot atomu üzerindeki pi yükü
- $\pi_{(5N)}$  :Benzimidazol ve türevlerinde 5 numaralı azot atomu üzerindeki pi yükü
- $Z_{(3N)}$  : Benzimidazol ve türevlerinde 3 numaralı azot atomu üzerindeki yük
- $Z_{(5N)}$  : Benzimidazol ve türevlerinde 5 numaralı azot atomu üzerindeki yük
- $Z$  : Bileşiğin toplam yükü



## 1. GİRİŞ

### 1.1. Korozyon Çalışmaları

Son otuz yıldan beri korozyon inhibitörü (önleyici) olarak organik bileşiklerin kullanımı son derece yaygınlaşmıştır. Kullanılan organik bileşikler arasında en etkin inhibitör olan bileşiğin saptanması bileşiğin fizikokimyasal özelliklerine dayanan deneysel yöntemlerle yapılmaktadır. Korozyon önlenmesi sürecinin kantitatif ve somut sonuçlar verecek şekilde kuantum mekaniksel hesaplamalarla teorik olarak incelenmesi mümkün değildir. Çünkü bu tür hesaplamalarda metal yüzeyindeki atomların, inhibitör moleküllerin ve çözücü moleküllerinin etkileşiminin dikkate alınması gerekir ki bu şekilde çok sayıda değişik türdeki atom ve moleküllerin etkileşiminin hesaplanması son derece karmaşıktır. Kuantum mekaniksel yöntemler organik bileşiklerin inhibitör etkinlikleri ile ilgili kantitatif anlamda bir öngörde bulunulmasına imkan vermekle birlikte uygun şekilde kullanıldıkları zaman inhibasyon olayı hakkında kalitatif bazende yarı kalitatif bilgiler verebilmektedir. Bu ise organik molekülün korozyon inhibitörü etkisinin mekanizmasının anlaşılmasına yardımcı olabilmektedir. Bunun ötesinde kuantum mekaniksel hesaplamalar organik moleküller arasında korozyon inhibitörü olarak davranabilecek bileşiklerin tasarlanmasına yardımcı olabilmektedir. Basit Hückel Moleküler Orbital Teorisi kullanılarak bu konuyla ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır (J: Vosta and J. Eliasek, 1971; A. Chakrabarti, 1984; Costa and J. Luch, 1984; V.s. Sastri and J.R. Perumareddi, 1994)

1950'li yılların başlarında bu konuyla ilgili araştırmacıların öncüleri Hückel'in Basit Moleküler Orbital Teorisini kullanarak moleküllerin hesaplanan kuantum mekaniksel özellikleriyle gözlenen makroskopik özellikleri arasında ilişki kurmaya çalışmışlardır (Yates, K., 1978). Bergman ve Hojtink çok sayıda organik molekülün standart indirgenme potansiyelleri ile hesaplanan en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital enerjileri (LUMO) arasında ilişki bulunduğunu saptamışlardır (Bergman, I., 1954; Hojtink, G.J., 1955). Bunun dışında Hojtink moleküllerin standart yükseltgenme potansiyelleri ile işgaledilmiş en yüksek moleküler orbital

enerji seviyelerinin (HOMO) çok iyi bir uyum içinde olduğunu bulmuştur (Hojtink, G.J., 1955).

A.G. Gad Allah, H. Moustafa çinko, bakır ve  $\alpha$ -pirincin HCl ortamındaki korozyonuna inhibitör özelliği gösteren bazı pirazol türevleri için yarıdeneysel yöntem olan MNDO yöntemiyle kuantum kimyasal hesaplamalar yapmışlardır. İnhibitör etkinliğinin moleküllerde bulunan negatif yük merkezlerinin yük yoğunlukları ile doğru orantılı değiştiğini ve moleküllerin dipol momentlerinin artmasıyla inhibitör etkinliğinin arttığını bulmuşlardır. Pirazol türevlerinin inhibitör etkinlikleriyle  $E_L-E_H$  enerjisini ilişkilendirerek,  $E_L-E_H$  enerjisi en düşük olan molekülün en iyi inhibitör özelliği gösterdiğini saptamışlardır ve  $E_L-E_H$  enerjisi aralığının metal ile organik bileşik arasında oluşan kompleksin kararlılığının kantitatif ölçüsü olduğunu dikkate almışlardır. İnhibitör etkinliği, P, aktif yük merkezlerinin yük yoğunluğu ilişkileri ile  $P-E_L-E_H$  ilişkilerini dikkate alarak inhibasyon mekanizmasının adsorpsiyondan kaynaklandığını ve adsorpsiyonun piridin türü azot üzerinden olduğunu önermişlerdir (Allah, A.G., et al, 1992)

S. L. Li, Y. G. Wang, S. H. Chen, R. Yu, S. B. Lei, H. Y. Ma, De X. Liu, bakırın 1M NaCl ortamında korozyonunda inhibitör özelliği gösteren N,N'-o-fenilen-bis(3-metoksisalisilidenimin), N-2-hidroksifenil-(3-metoksisalisilidenimin), N-4-fenilkarbazit-(3-metoksisalisilidenimin), N,N'-p-fenilen-bis(3-metoksisalisilidenimin), N-4-fenilkarbazit-(salisilidenimin) Schiff bazları için MNDO/3 yöntemiyle kuantum kimyasal hesaplamalar yaparak bu kuantum kimyasal parametrelerin en uygun inhibitör seçiminde kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Schiff bazlarının hesaplanan  $E_H$  ve  $E_L$  enerjileri ile inhibitör etkinlikleri arasındaki korelasyondan bu moleküllerin elektron verici (donör) olarak davrandığını saptamışlardır. Ayrıca regresyon analizi yöntemiyle Schiff bazlarının inhibitör etkinlikleri ile  $E_H$  ve  $E_L$  enerjileri arasında aşağıdaki eşitlikleri türetmişlerdir. N,N'-o-fenilen-bis(3-metoksisalisilidenimin), N-2-hidroksifenil-(3-metoksisalisilidenimin), N-4-fenilkarbazit-(3-metoksisalisilidenimin) bileşiklerinin kuantum kimyasal parametrelerini kullanarak;

$$P = 431,82 + 45,26 E_H - 15,60 E_L \quad (R^2=1) \text{ eşitliğini çıkartmışlardır.}$$

N,N'-o- fenilen- bis (3-metoksisalisilidenimin), N,N'- p- fenilen- bis (3-metoksisalisilidenimin), N-4-fenilkarbazit-( salisilidenimin) bileşiklerinin  $P$ ,  $E_H$  ve  $E_L$  değerlerini kullanarak;

$P = 584,80 + 69,52 E_H - 11,47 E_L$  ( $R^2=1$ ) eşitliğini çıkartmışlardır (Li, S.L., et al, 1999).

Organik bileşiklerin inhibasyon özellikleriyle ilgili kuantum kimyasal çalışmalarda genellikle sadece inhibitör moleküllerinin kuantum kimyasal parametreleri dikkate alınmaktadır ancak son zamanlarda inhibitör moleküllerinin dışında, etkileştiği metalin kuantum kimyasal parametrelerini de dikkate alan çalışmalar bulunmaktadır.

Y. Xiao-Ci, Z.Hong, L.Ming-Dao, R. Hong-Xuan, Y.Lu-An aluminyumun %1 HCl ortamında korozyonuna piridin ve piridin türevlerinin inhibitör etkisiyle ilgili kuantum kimyasal çalışmalar yapmışlardır. MNDO yarıdeneysel gaz fazı hesaplama yöntemiyle piridin ve piridin türevlerinde azotun atomik yükü,  $\pi$  yükü, halkanın toplam yükü,  $E_L$ ,  $E_H$ , adsorpsiyon mesafesi, aluminyum yüzeyinin toplam yükünü hesaplayarak aluminyumun korozyonunun önlenmesinde inhibitör molekülü ile aluminyum yüzeyinin etkileşmesi sözkonusu olduğundan hem inhibitör molekülünün hem de aluminyumun elektronik yapısının dikkate alınması gerektiğini önermişlerdir. Bu nedenle (1 1 1) kristal yüzeyindeki 18 aluminyum atomlarını organik moleküllerin adsorbe olduğu aluminyum yüzeyi kabul ederek piridin türevleri için 1. yatay, 2.düşey, 3. eğik, olmak üzere üç adsorpsiyon modeli varsayarak MOPAC programıyla bu adsorbsiyonları optimize etmişlerdir. Regrasyon analizi kullanarak piridin türevlerinin protonlanmamış halleri için inhibitör etkinliği – azotun atomik yükü ve inhibitör etkinliği –  $\pi$  yükleri arasında bir eşitlik türetmişlerdir. İnhibitör etkinliği ile halkanın toplam yükü ve halkanın toplam  $\pi$  yükü arasında regrasyon eşitlikleri çıkartılarak bunların katsayılarından inhibasyonun halkanın toplam yükü ve halkanın toplam  $\pi$  yükü ile ilişkili olduğunu göstermişlerdir. Aynı çalışmalar protonlanmış piridin ve piridin türevleri için de yapılarak protonlanmış piridin türevlerinin aluminyum atomlarından elektron transfer ettiği sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca hesaplama sonuçları protonlanmış piridin türevlerinin yüzeyde eğik şekilde adsorbe olduğunu göstermişlerdir (Y. Xiao-Ci, et al, 2000).

Yu. V. Goliak, S.M. Beloglazov aluminyumun mikrobiyolojik korozyonuna fenol türevlerinin inhibitör davranışlarıyla ilgili kuantum kimyasal hesaplamalar yapmışlardır. Organik moleküllerin kuantum kimyasal analizleri Gaussian 94 programına yerleştirilmiş olan MNDO, PM3, AM1 yöntemleriyle yapılmıştır. Fenol türevlerinin adsorpsiyon modeliyle ilgili MC topluluk modeli kullanmışlardır. Bu modelde fenol türevleri saf aluminyumun kübik örgüsünün 8 atomlu halkalı parçası üzerine yerleştirilerek topluluklar oluşturulmuş ayrıca  $Al_2O_3$  ve  $Al_2S_3$  monomerleri üzerine fenol türevlerini yerleştirerek de topluluklar oluşturulmuştur. Tüm topluluklarda fenollerde bulunan oksijen atomunun adsorpsiyon merkezi olduğu kabul edilerek hesaplamalar yapılmıştır.  $Al_2O_3$  ve fenollerle oluşturulan topluluklarda ayrıca H-bağlanması da incelenmiştir. Bundan başka aromatik halkadan da adsorpsiyon modeli için aluminyum ile aromatik  $\pi$  bağı oluşumunu çalışmışlardır. Korozyon hızları ile izole organik moleküllerin kuantum kimyasal parametreleri arasındaki korelasyonların %60'ın üzerine çıktığını ve tüm yöntemlerle yaptıkları hesaplamalarda LUMO enerjisi arttıkça ve HOMO enerjisi azaldıkça inhibasyonun arttığı bulunmuştur. Böylece organik moleküllerin elektron çekici (akseptör) mekanizması ile metallerle kompleks oluşturdukları sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca moleküllerin dipol momentlerinin azalmasıyla inhibitör etkinliklerinin arttığını bulmuşlardır. Daha önce belirtildiği gibi fenol türevlerinin yüzeye oksijen atomundan tutunduğunu MNDO yarıdeneysel yöntemi hesaplamalarından elde edilen  $E_L-E_H$  enerjileri ile korozyon hızları arasındaki korelasyon da desteklemektedir. Bunun aksine, PM3 yarıdeneysel yönteminin aynı şekilde yapılan korelasyon çalışmasında fenol türevlerinin oksijen atomundan yüzeye tutunduğu teorisini desteklemediği sonucuna varmışlardır (Yu. V. Goliak, et al, 2000).

Yukarıda anlatılan tüm çalışmalara dayanarak, bu çalışmada imidazol, benzimidazol ve benzimidazolün bazı türevlerinin literatürden alınan deneysel inhibitör etkinliklerinin MOPAC programına yerleştirilmiş yarıdeneysel AM1, PM3, MNDO ve MINDO/3 yöntemlerle elde edilen kuantum kimyasal parametrelerle uygunluğu incelenmeye çalışılmış ve çeşitli regrasyon analizleri uygulanmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Teorik Hesaplamalar ve Yöntemler

Heteroaromatik maddelerin yapı - etki ve yapı - enerji ilişkilerinin incelenmesi kimyanın birçok dalında önemli bir yer almaktadır. Heteroaromatik maddelerin birçok fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi, maddenin sıvı bir ortamda çözülmesi ve reaktiflerin bu ortama eklenmesi veya ortamda oluşturulmasını gerektirir. Oluşan reaksiyonun birçok fizikokimyasal özelliği, fiziksel organik kimyanın dönüştürülebilir teknikler ile ölçülmesini gerektirir. Bu teknikler çok miktarda güvenilir veriler elde edilmesine rağmen birçok karmaşa bunların uygulanabilme alanını sınırlamakta ve elde edilen verilerin değerlendirilmesini güçleştirmektedir. Her şeyden önce verilen bir çözücünde incelenebilen yapısal etkiler heteroaromatik molekül ile reaksiyon ortamı etkileşmesi sonucu oluşan yan reaksiyonlar nedeniyle sınırlıdır. Örneğin heteroaromatik maddelerin tautomerik formları oluşan yan reaksiyonlar nedeniyle sınırlıdır. Heteroaromatik maddelerin tautomerik dengeleri çözücünün proton donör veya proton akseptör özelliklerine sıkı bir şekilde bağlıdır. Diğer taraftan asitli ortam ve bir katalizörün varlığı normal olarak elektrofilik heteroaromatik süstitüsyonda istenmeyen yan ürün oluşumuna ve birçok durumda kinetik olarak takip edilmeyecek bir mekanizma izlenmesine neden olur. Hatta birçok heteroaromatik nükleofilik süstitüsyon kuvvetli bazik ortamda bu reaksiyon konjuge baz ve heteroaromatik substratın tautomerik formu arasında oluşacak prototropik dengede etkilenebilir. Farklı çözücü sistemleri heteroaromatik süstitüsyon yönelmeleri saptar, ancak bu etkinin değerlendirilmesi çeşitli fiziksel olaylar tarafından engellenir. Örneğin, dipol moment gibi elektron yoğunluğu dağılımı ile ilgili bir özellik gözlenmek istendiğinde substrat molekülleri arasındaki olası hidrojen bağı göz önüne alınmalıdır.

Tüm bu güçlükleri yenebilmek için en iyi çözüm heteroaromatik maddelerin fizikokimyasal ölçümlerin yapılmasını sağlayan, tatmin edici moleküler orbital yöntemleri geliştirmek mümkün olmuştur. Gaz fazı reaktifliğinin çalışılmasında iki yönlü yarar vardır. Birincisi, reaksiyonun hız sabitleri ve denge sabitlerinin gaz fazı

değerleri ile sıvı fazdaki sabitlerinin direkt karşılaştırılması sonucu iyon solvasyonunun bulunabilmesi, ikincisi ise, gaz fazı reaktivite verileri molekülün temel ve gerçek özelliklerinin elde edilmesine olanak sağlaması ve yeni moleküllerin yapıları ile diğer özelliklerinin önceden belirlenmesini sağlamasıdır.

Kimya eğitiminde moleküllerin yapısını anlamak için çoğu kez modeller üzerinde çalışılır. Son zamanlarda modellerin yerini bilgisayarlarda kimyasal çizim programları almaya başlamıştır. Bununla da yetinilmeyip fiziğin temel kanunlarının bir kısmını veya tümünü esas alarak, kimyasal yapıları ve reaksiyonları taklit ederek bilgisayarlı kimya hesaplamaları adı verilen bir yöntem geliştirilmiştir. Bilgisayarlı kimya hesaplamaları kimyacılar reaksiyonları ve bileşiklerini deneysel olarak incelemek yerine kimyasal olayları bilgisayarla çalışma olanağı sağlar. Bazı yöntemler sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa ömürlü, kararsız ara ürünleri hatta geçiş hallerini de modellemekte kullanılır. Bu yolla, gözlem yoluyla elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve reaksiyonlara ait bilgi edinilmiş olur. Bu nedenle bilgisayarlı kimya hesaplamaları hem bağımsız bir araştırma alanı hem de deneysel çalışmalara çok önemli katkıları olan, moleküllerin yapılarını ve bunların reaktivitelerinin incelendiği önemli kuramları içinde barındıran yardımcı bir daldır. Bu kuramlar Moleküler Mekanik ve Elektronik yapı kuramlarıdır.

Elektronik yapı kuramı içerisinde yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri ve ab-initio yöntemleri yer alır.

### 2.1.1. Ab-initio yöntemler

Ab-initio temel prensiplerden türetilmiş ve parametreler kullanılmadan yapılan hesaplama uygulamaları demektir. Ab-initio teoride birçok basitleştirici yaklaşım ve ön kabuller vardır. Hesaplamalar daha doğru ve komplikedir.

Bu yöntem teoride Born-Oppenheimer yaklaşımını kullanmaktadır. Bu yaklaşımda atom çekirdeğinin sabit olduğu, elektronların çekirdek etrafında hareket ettiği göz önüne alınmaktadır. Bu da elektronik dalga fonksiyonlarının nükleer hareketlerden etkilenmediği anlamına gelir.

Ab-initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Teoride

bir tepkime sistemi tam olarak modellenilebilir. Hesaplama süresi diğer moleküler orbital yöntemlere göre binlerce kere daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilere ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak bu basitleştirmeler kesin olmayan değerler elde edilmesine neden olur.

### 2.1.2. Yarı deneysel yöntemler

Ab-initio moleküler orbital yöntemleri gibi yarı deneysel moleküler orbital yöntemler de kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu yöntemlerde moleküler özelliklerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler vardır. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi Ab-initio yöntemlerin hesaplama süresine göre çok azdır. Çok küçük sistemler için kullanılabilen gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir. Yarı deneysel yöntemlerden bazıları AM1, PM3, MNDO, MINDO/3, CNDO'dur.

Hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler yarı deneysel yöntemlerde kullanılmaktadır. Ancak bu parametreler incelenen sistem için uygun olmalıdır.

LCAO-SCF moleküler orbital yaklaşımına dayanan ilk yarı deneysel moleküler orbital yöntemi CNDO'dur. Bundan sonra INDO ve NDDO yaklaşımları geliştirilmiştir. CNDO ve INDO yöntemleri moleküler özelliklerin hesaplanmasında oldukça zayıftır. Bu yaklaşımlara dayanarak MINDO/3 adı verilen yeni bir yöntem geliştirildi. Sadece on element için geliştirilen bu yöntem, C, H, N ve O içeren moleküllerin oluşum ısılarında, bağ uzunluklarında ve iyonlaşma potansiyellerinde uygun sonuçlar vermesine rağmen yine de bazı yetersizliklere sahipti. Diatomik parametrelerin kullanılmasından dolayı diğer elementler için bu yöntemi geliştirmek oldukça zordu. Bu nedenle 1977 yılında NDDO yaklaşımına dayanan MNDO yöntemi geliştirildi. Bu yöntemle C, H, N ve O içeren moleküllerin hesaplanan çeşitli değerlerindeki ortalama hatalar azaldı. Bu yöntemde sadece atomik parametreler kullanıldığı için, yöntemin diğer elementler için de gelişimini sağlamak oldukça kolaydı. Bundan sonra onaltı element için daha bu yöntemler geliştirildi. CNDO, INDO ve NDDO yöntemleri moleküler geometri ve oluşum enerjisi hakkında bilgi

vermezken, sadece dipol moment hakkında bilgi verebiliyordu. CNDO, atomik orbitalleri küresel simetri olarak kabul ediyor ve p orbitallerinin yönünün sadece bir elektron rezonans integrali içerdiğini savunuyordu. Elektron rezonans integralinin büyüklüğü orbitaller arası uzaklığa ve herbir çeşit bağ için belirlenmiş sabite bağlıdır. INDO yaklaşımında ise aynı atom üzerinde atomik orbitaller tek merkezli bir itme integrali içermektedir. NDDO, itme integrallerinin hesaplanması için atomik orbitallerin yönünü hesaba katan ilk yaklaşımdır.

Austin Model 1 adı verilen AM1 yöntemi MNDO yönteminin geliştirilmiş halidir. Bu yöntem esas olarak moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklik yapılmasıyla oluşturulmuştur. MNDO-PM olarak bilinen ve MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonu olduğunu göstermek için PM3 şeklinde gösterilen yöntem ise en son geliştirilen yöntemlerdendir. Çok sayıda element için parametreleri optimize edebilen bir yaklaşımdır.

MINDO/3, MNDO, AM1 ve PM3 gibi yarı deneysel moleküler orbital yöntemlerindeki deneysel oluşum ısı (heat of formation) ve deneysel olarak gözlenen geometrileri 25 °C'de oluşturmak üzere optimize edilmiştir. Kesinlikle denge ve dengedeki geometrisini oluşturmak için değildir.

## 2.2. Korozyon

Metal ve alaşımlarının çevreleriyle kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bozunmaları korozyon olarak tanımlanır. Korozyon Latince'de, çevresi tarafından aşındırılma anlamına gelen "corrosus" kelimesinden türetilmiştir. Metaller cevherlerinden indirgenme yoluyla elde edilirken, doğadaki temel tepkimeler tersine çevrilir. Korozyonun asıl nedeni, metallerin metal hallerinde kararlı olmayışlarıdır. Metaller termodinamik yasalara uyararak doğadaki en kararlı bileşiklerine diğer bir deyişle kendi doğal hallerine dönüşme eğilimi gösterirler, yani korozyona uğrarlar (Üneri, 1978, 1979, 1981; Doruk, 1982).

Korozyon, elektrokimyasal olarak yürüyen bir reaksiyondur. Bu reaksiyonlar metal yüzeyinde veya metal-çözelti ara yüzeyinde yürürler. Korozyon çoğunlukla

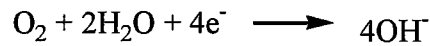
difüzyonla denetlenen heterojen olaylarla yürür. Bir korozyon tepkimesinin elektrokimyasal yoldan yürüebilmesi için aynı anda aşağıdaki üç koşulun bir araya gelmesi gerekir (Aksüt, 1982).

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

Korozyon tepkimelerinin çoğu metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu (Ir, Au, Pd ve Pt gibi metaller dışında) veya dış kaçak akımların etkisiyle yürüdüğünden, serbest entalpi değişimi birinci koşulu yerine getirir. Metal korozyonu ister anodik ister katodik tepkime ile denetlensin, çoğu hallerde hız, yük aktarım basamağı ile sınırlanır. Metal iyonları oluştuğu zaman elektrik devresini tamamlayarak üç koşulu da yerine getirmiş olur. Bilindiği gibi akım iletim yolu olmadığından anotta serbest kalan elektronlar katoda gidemez ve korozyon durur (Üneri, 1984).

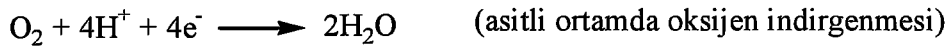
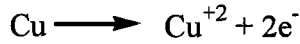
Bir korozyon olayındaki anodik ve katodik tepkimeler, tepkime veren yerler arasındaki serbest entalpi farkından dolayı yürür. Bu koşullar gözönüne alınırsa en korozif ortamın çeşitli maddeler içeren sulu ortamlar olduğu görülebilir. Pratikte de karşılaşılan koşullar bu tür koşullardır. Sulu ortamlarda korozif etki gösteren belli başlı maddeler şunlardır; asit tuzları, amonyak, oksijen, H<sub>2</sub>S, karbondioksit, asitler ve bazlar, oksitleyici maddeler, metal yüzeyinde birikinti oluşturan maddeler ve çözülmüş katılar. Saf su korozif değildir ancak yukarıdaki maddelerden içerdiği zaman korozif özellik gösterir.

Korozyonun mekanizması elektrokimyasal bir pilin mekanizması ile aynıdır. Sulu ortamlarda yürüyen bu tür reaksiyonları aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:



Burada “n” metalin kaybettiği elektron sayısını göstermektedir. Örneğin aşağıda gösterilen anodik tepkimelerde Al metali 3 elektron kaybederken, Cu metali 2 elektron kaybetmiştir.

Katodik tepkimeler için de aşağıdaki örnekler verilebilir.



Elektrokimyasal bir pilde olduğu gibi, burada da anotta açığa çıkan elektronların tamamı katodik tepkime ile harcanmak zorundadır. Anot tepkimesi ile katot tepkimesi, Faraday yasalarına göre tamamen eşdeğerdir.

Bu reaksiyonlar metal-çözelti arayüzeyinde yürürler. Bir korozyon olayının mekanizmasının tam olarak incelenebilmesi için aşağıdaki durumların gözönünde bulundurulması gerekir.

1. Korozyonda anot ve katot tepkimeleri ayrı ayrı ele alınmalıdır. Anotta çözünen metalin miktarı, Faraday yasalarına uygun olarak, elektrik miktarı ile orantılıdır.
2. Anot ve katot tepkimelerinin enerji ilişkilerinin bilinmesi gereklidir. Bilindiği gibi, bir tepkimenin kendiliğinden yürümesi tepkime serbest entalpisinin ( $\Delta G$ ) işaretine bağlıdır. Negatif işaretli olduğu koşullarda mutlak değerinin büyüklüğü oranında tepkime kendiliğinden yürüme eğilimindedir.
3. Son olarak termodinamik açıdan olanaklı olan korozyon tepkimelerinin kinetiğinin araştırılması gerekir. Termodinamik olarak tepkimenin olası hızı ancak kimyasal kinetikle belirlenebilir. Anodik ve katodik olayların kinetiğini ayrı ayrı incelersek tepkimelerin nasıl denetlenebileceği konusunda bilgi edinebiliriz.

**Anodik olay:** Metal atomlarının elektron kaybederek pozitif yüklü metal iyonlarına yükseltgenmesidir. Anodik olay pozitif iyonlara paralel olarak eşit sayıda elektronların serbest hale geçmesini sağlar. Yani elektron üretir.

**Katodik olay:** Anodik olayda üretilen elektronların harcanmasıdır. Diğer bir deyişle indirgenme reaksiyonlarıdır. Katodik olayın hızı elektron harcama yeteneği ile ölçülür. Korozyon hızı elektronların harcama hızı arttıkça artar. Katodik olayın hızı elektrolit içindeki indirgenebilen iyon ve moleküllerin derişimine, bunların katot yüzeyine ulaşım hızına ve aynı anda birden fazla reaksiyonun katodik olarak oluşumuna bağlıdır. Birden fazla reaksiyonun katodik olarak oluşumu elektron harcama hızını dolayısıyla da korozyon hızını artırır.

Elektrolit içerisine daldırılan bir elektrot yüzeyinde oluşan elektrokimyasal reaksiyonun yönünün indirgenme mi, yoksa yükseltgenme mi olduğu metal ile çözelti arasında oluşan elektrokimyasal reaksiyonların denge potansiyeli ( $E_0$ ) ve elektrot potansiyeli ( $E$ ) ölçülerek saptanır.

$E < E_0$  ise elektrot reaksiyonu indirgenme yönünde, akım negatiftir.

$E > E_0$  ise elektrot reaksiyonu yükseltgenme yönünde, akım pozitiftir.

$E = E_0$  ise dış devreden akım geçmez.

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

### 2.2.1. Korozyon çeşitleri

Korozyonun başlaması ve bitmesi tamamen pilde olduğu gibidir. Ancak başlaması ve sürmesi metal yüzeyinde değişik koşulların oluşmasına, örneğin çözelti içinde özel aktif iyonların bulunmasına, metalik yapının dizaynına, metalin metalurjik özelliklerine, alaşımları oluşturan metallerin birbirlerine göre aktiflik farklılıklarına ve daha bir çok nedene bağlıdır. Korozyona uğramış metal yüzeyi ve

yan kesitinin görünüşüne bakılarak korozyon değişik sınıflara ayrılmıştır. Görünüşü, oluşum koşulları ve etki eden yan faktörlere bağlı olarak literatürde 47 tip korozyondan söz edilmektedir. Görünüşlerine göre korozyonu temelde üç ayrı gruba ayırmanın uygun olacağı düşünülmüştür (Erbil, 1984).

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

### 2.2.2. Korozyon hızı

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

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

Kütle, zaman ve yüzey birimleri keyfi olarak seçilebilir. Ancak en çok kullanılan uluslararası birimler, kütle için gram veya miligram, zaman için gün veya yıl, yüzey alanı için m<sup>2</sup> veya dm<sup>2</sup>'dir.

Korozyon hızının bir diğer ifade şekli de akım yoğunluğu olarak verilmesidir. Bilindiği gibi, kütle azalması ile akım yoğunluğu arasında Faraday yasaları gereğince doğrudan ilişki vardır. Korozyon hızının çok hızlı olarak ölçülmesi elektrokimyasal yöntemlerle olanaklı olmaktadır. Bu yöntemlerle hız, doğrudan akım yoğunluğu olarak verilir. Kütle kaybıyla akım yoğunluğu arasındaki ilişki şu şekilde özetlemek olanaklıdır: Bir korozyon hücresinden 1 F (96500 Coulomb) elektrik akımı geçtiği zaman bir eşdeğer gr metal çözünür. ΔP gram metalin çözündüğü koşullarda Q [akım (I) . zaman(t)] Coulomb elektrik geçmiştir. Metalin mol kütlesi M ve eşdeğer kütlesi M/z olmak üzere;

$$\frac{M/z}{F} = \frac{\Delta P}{Q} = \frac{\Delta P}{I t}$$

yukarıdaki bağıntı düzenlendiğinde;

$$I = \frac{\Delta P(g).96500.z}{M(g).t(s)} = \text{coulomb/s} = \text{amper}$$

biriminde akım şiddeti elde edilir.  $\Delta P$  kütle azalmasını, birim alan başına ( $\text{g/cm}^2$ ) kütle azalması olarak alırsak,  $I$  akım şiddeti,  $i$  akım yoğunluğu olarak verilir.

$$i = \frac{I}{A(\text{cm}^2)}$$

### 2.2.3. Korozyonun önlenmesi

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

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

### 2.2.4. İnhibitörler ve inhibitörlerin sınıflandırılması

Ortama az miktarda eklendiğinde, metal ile çevresi arasındaki reaksiyonları kontrol eden, azaltan veya önleyen maddelere korozyon inhibitörleri denir. Etkileri

anodik, katodik veya her iki reaksiyonun hızını yavaşlatma biçiminde olabilir. İnhibitörleri aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz.

1. Verdikleri reaksiyonlara göre;
  - a) Katodik inhibitörler: Genelde katyondurlar ve katot yüzeyinde adsorblanarak elektrokimyasal izolasyonu sağlarlar.
  - b) Anodik inhibitörler: Çoğunlukla anyonları etkin olup anot yüzeyine ulaştıklarında çözünmüş oksijenle birlikte yüzeyi pasifleştirirler.
  
2. Koruma biçimlerine göre;
  - a) Buhar fazı inhibitörleri,
  - b) Yüzeyde çökelek oluşturan inhibitörler,
  - c) Pasifleştirici inhibitörler,
  - d) Yüzeyde adsorblanan inhibitörler.
  
3. Yapılarına göre inhibitörler;
  - a) Organik inhibitörler: Organik maddede -OH, -CHO, -COOH, -SN, -CO, -NH, -SO<sub>3</sub> gibi gruplar veya çift bağ, üçlü bağ ve ortaklanmamış elektronlar varsa, elektronların moleküler dağılımında meydana gelen bir asimetri nedeniyle metal ile kolayca etkileşerek inhibasyon sağlayabileceği düşünülmektedir.
  - b) İnorganik inhibitörler: Bu tür inhibitörler metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak veya metalle etkileşip, yüzeyde adsorblanarak inhibasyon etkisi gösterirler.

### 2.2.5. İnhibitör etkinliği

İnhibitör etkinliği, inhibitörün korozyon hızını azaltma derecesidir. En yaygın olan etkinlik ifadesi, korozyon hızını yüzeyde azaltma miktarıdır. Korozyon hızının kaç kat azaldığı belirtilerek de etkinlik ifade edilebilir. İnhibitör etkinliklerinin belirlenmesinde esas olan korozyon hızının belirlenmesidir. İnhibitörlü ve

inhibitörsüz koşullarda belirlenen korozyon hızları yardımıyla aşağıdaki bağıntı kullanılarak inhibitör etkinliği hesaplanabilir.

$$\% \text{ inhibitör etkinliği} = \frac{i_0 - i_{inh}}{i_0} \cdot 100$$

Bu bağıntıda  $i_0$  ve  $i_{inh}$ . Sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü koşullarda belirlenen korozyon hızlarıdır. İnhibitör etkinliği, metalin kütlesindeki azalmanın ölçümüyle aşağıdaki gibi ilişkilendirilebilir.

$$P = \frac{W_0 - W}{W_0} \cdot 100$$

P= % inhibitör etkinliği,  $W_0$  ve  $W$  değerleri sırasıyla, inhibitörsüz ve inhibitörlü çözeltilerde metalin kütle azalmasını verir.

### 2.2.6. Teorik yaklaşımlarla organik bileşiklerin inhibitör etkinliklerinin incelenmesi

Organik bileşiklerin metallerin korozyonunda inhibitör etkisi, metal yüzeyinde adsorbsiyonundan kaynaklanmaktadır. Metal yüzeyinde adsorbe olan organik bileşik, metal ile koordine kovalent bağ oluşturabilir. Organik bileşiğin inhibitör etkinliği, metal ile oluşturduğu kelat bileşiğinin kararlılığı ile yakından ilişkilidir. İnhibitör molekül metal ile elektron çifti transfer ederek bağ oluşturabilecek merkezler içermelidir. Metal elektrofil olarak davranırken, organik bileşik Lewis bazı olarak davranır. Dolayısıyla inhibitör olarak davranan organik bileşik metal arasındaki etkileşim HASB (Hard Asit - Soft Base) prensibi ile açıklanabilir (Aramaki, K.,1980; Aramaki K., et al, 1988) Bunun dışında organik bileşiklerin inhibitör etkinlikleri ile yapıları arasındaki ilişki LFER veya Hammett ilişkisi (Grigoriyev, V.P., et al, 1968; Klarzka-Smialowska, et al, 1982) veya Free-Wilson ve Hansch ilişkisi (Duphin, P., et al, 1982) ile açıklanmaya çalışılmıştır. Organik inhibitör araştırmalarına kuantum mekaniksel hesaplama yöntemlerinin uygulanması bu tür araştırmalara kavramsal boyuttan başka moleküler, hatta elektronik boyutların getirilmesine yol açmıştır. Sınır orbitallerinin enerjisi kimyasal

reaktifliğin önemli bir kuantum kimyasal ölçüsüdür. Fukui'nin Frontier Moleküler Orbital Teorisine (FMOT) göre moleküler sınır orbitallerinin etkileşimi diğer orbital etkileşimlerine kıyasla en baskın etkileşimdir. Dolayısıyla bağ oluşumlarıyla ilgili etkileşimlerdeki kararlılık enerjisi değişimleri için Klopman-Salem eşitliğinin (Klopman, G., 1968; Salem, L., 1968) basitleştirilmiş şekli olan aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

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

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

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

## **2.3. Korozyon Ölçümlerinde Kullanılan Deneysel Yöntemler**

Bu bölümde korozyon ölçümü çalışmalarında yaygın olarak kullanılan yöntemler tanıtılacaktır.

### **2.3.1. Korozyon hızının ölçülmesi ve ölçme yöntemleri**

Korozyonun kantitatif ölçümünde kullanılan uygulamalar beş grupta verilebilir.

#### **2.3.1.1. Korozyon hasarlarının göz veya mikroskop yardımıyla araştırılması**

Yerel korozyon genellikle mikroskop altında veya uygun renkli indikatör çözeltileri kullanılarak saptanabilir.

#### **2.3.1.2. Kimyasal analiz yöntemleri ile korozyon testleri**

Korozif ortama bırakılan metal örneklerinde, korozyon ürünlerini kimyasal olarak uzaklaştırarak ağırlık azalmasının gözlenmesi ile korozyon miktarı belirlenebilir. Eğer korozyon ürünleri metal yüzeyine kantitatif bir şekilde yapışmış olursa ki, bu durum özellikle yüksek sıcaklık oksidasyonlarında görülebilir, korozyon miktarı örnekteki ağırlık artması ile saptanabilir.

Korozyon miktarı, oksijen harcanması veya korozif çözeltide meydana gelecek metal iyonu artışının analizi ile de bulunabilir. Bazı durumlarda açığa çıkan hidrojen miktarı ölçülerek korozyon miktarı bulunabilir.

Korozyon hızlarının düşük olduğu durumlarda metal örneğinin ağırlık azalması yerine korozif çözeltideki metal iyonunun derişimi tayin edilebilir.

#### **2.3.1.3. Kalınlık ölçümü yöntemleri**

Genel korozyona uğramayan bazı durumlar için korozyon sonucu harcanan metal miktarı tartımı yerine kalınlık ölçümleri korozyon miktar tayininde

kullanılabilir. Ancak kütle kaybı ölçülmesi durumunda bile korozyon hızı kalınlık azalması cinsinden verilebilir, bunun için yılda mikrometre ( $\mu\text{m}$ ), onyılda mikrometre, yılda inç ( $I_{py}$ ) veya yılda mil ( $m_{py}$ ) olarak verilebilir. Pratikte yılda mil inceleme anlatımı daha çok kullanılır. Bu anlatım kullanıldığında korozyon verilerini ondalık sayılardan kaçınarak küçük sayılarla vermek olanaklıdır. Mil olarak korozyon hızı, korozif ortama bırakılan metalin ağırlık azalmasından aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanabilir.

$$m_{py} = \frac{534.W}{D.A.T}$$

Burada;

W : ağırlık azalması, mg

D : örneğin yoğunluğu,  $\text{g/cm}^3$

A : örneğin yüzey alanı,  $\text{inç}^2$

T : süre, saat

#### 2.3.1.4. Elektriksel yöntemler

Düzenli olarak korozyona uğramayan tel şeklinde bir metal örneğinin korozyon hızı, bu telin elektrik direncinin ölçülmesi ile bulunabilir. Korozif ortam sıvı veya gaz olabilir. Telin direnci, kesit alanı ile ters orantılı olduğu için korozyon sonucu kesit alanının azalması ile direnç artacaktır. Bu yöntem değişik metal veya alaşımların değişik çözeltilerinde korozyonu test etmek için pratik bir yöntem olup, uygun inhibitör seçimine olanak verir. Ancak çukur oluşturma ve diğer türde yerel korozyona uğrayan korozyon türleri için bu yöntem uygun değildir. Bu prensibe dayanan korozyon hızını ölçen aletler ticari olarak geliştirilmiştir.

#### 2.3.1.5. Korozyon hızının ölçülmesinde kullanılan elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal yöntemlerin elektrot reaksiyonlarının aydınlatılması, nitel ve nicel analiz ve teknikte çeşitli kullanım alanları vardır.

Nemli ortamlardaki korozyon, elektrokimyasal karakterde olduğu için, elektrokimyasal testlerin önemi büyüktür. Korozyon reaksiyonlarındaki mekanizmayı belirlemek için polarizasyon eğrilerinden yararlanılır. Bu eğriler ise elektrokimyasal ölçümlerden elde edilir. Elektrokimyasal ölçümlerle yalnız korozyon potansiyelinin ölçümü bile çok yararlı bilgilerin elde edilmesini sağlar.

Korozyon potansiyeli ile korozyon hızı arasında gerçek bir ilgi olmamasına rağmen, korozyon potansiyelinin belirli bir yönde kaymasının gözlenmesi, korozyon hızının artma veya azalması ile ilgili olabilmektedir. Özellikle pasifleşebilen metal ve alaşımların korozyon test yöntemleri, polarizasyon eğrilerinin gözlenmesine dayanır ki, bu polarizasyon eğrileri galvanostatik ve potansiyodinamik tekniklerle elde edilir.

*i) Galvanostatik yöntem:*

Bu yöntem ile korozyon hızı ölçümünde, deney elektrodu (korozyona uğrayan elektrod) anot olarak devreye bağlanır ve R direnci değiştirilerek bu elektroda belirli bir akım uygulanır. Bu akımları karşılayan kararlı potansiyel değerleri bir voltmetrede okunur. Bu şekilde elde edilen polarizasyon eğrisinden, korozyon hızını veren korozyon akımı hesaplanır.

*ii) Potansiyostatik yöntem*

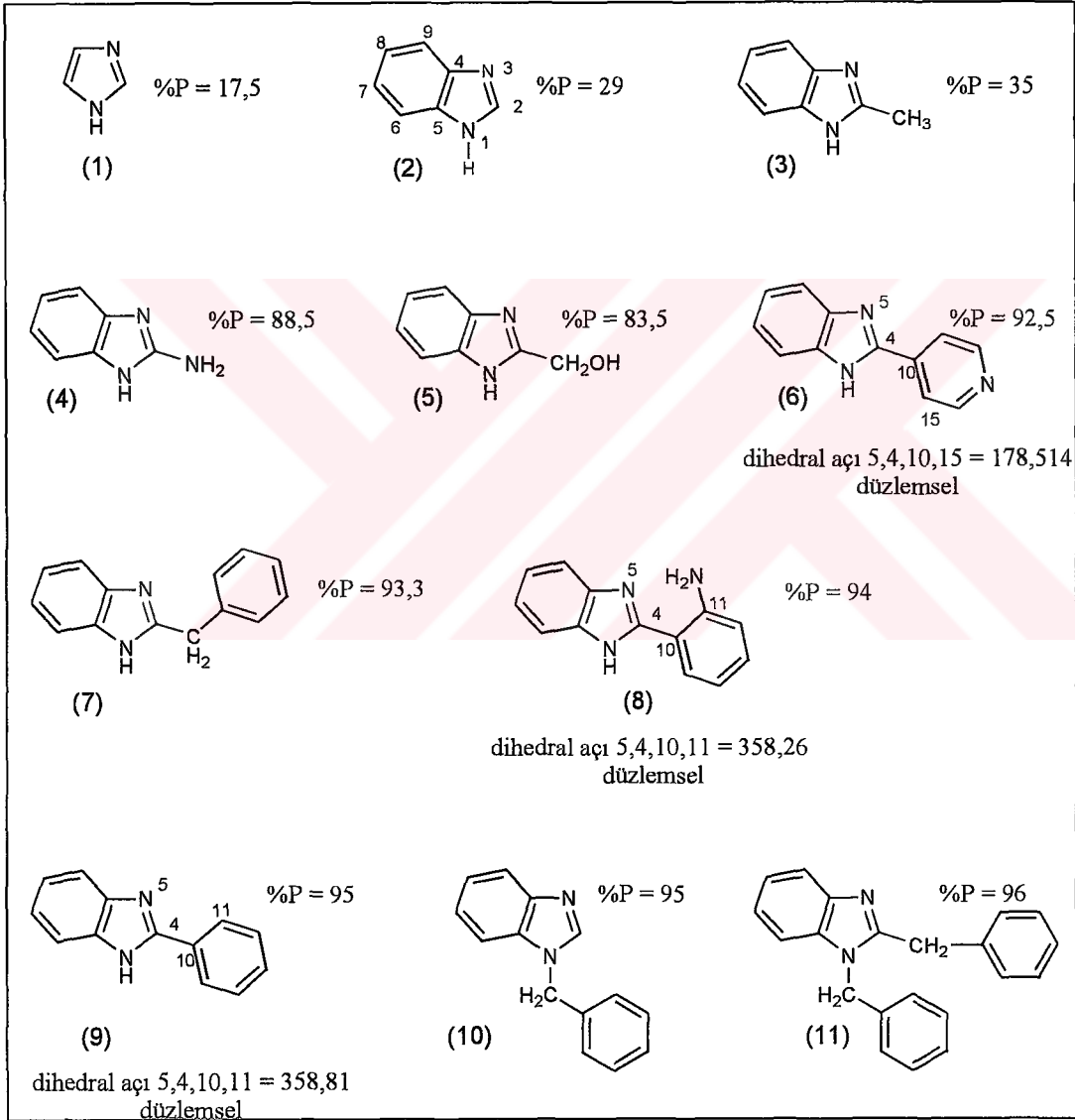
Bu yöntemde deney elektrodunun (korozyona uğrayan elektrod) potansiyeli sabit değerlere getirilip, kararlı akım değerleri okunur. Elde edilen polarizasyon eğrisinden korozyon hızını veren korozyon akımı hesaplanabilir.

*iii) Potansiyodinamik yöntem*

Bu yöntemde potansiyel belirli akım hızlarında değiştirilir. Akım-potansiyel eğrilerindeki tepelerin potansiyelleri, tepe akımları ve potansiyel değiştirme hızları arasındaki ilişkiler sadece korozyon hızı hakkında değil, korozyon mekanizması hakkında da bilgi verebilir (Üneri, 1981; Wrangler, 1985).

### 3. SONUÇ VE TARTIŞMA

Çalışmada kullanılan imidazol, benzimidazol ve benzimidazol türevlerinin molekül formülleri, atom numaralandırmaları, literatürden alınmış olan yüzde inhibasyon (%P) değerleri ve düzlemselliği tartışılacak olan Dizi III moleküllerinin dihedral açıları aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan bileşikler

### 3.1. Gaz Fazında Yapılan Hesaplamaların Sonuç ve Tartışmaları

Bu çalışmada imidazol, benzimidazol ve benzimidazol türevlerinin inhibasyon yüzdeleri literatürden (Raicheva, S.N., et al, 1992) alınmıştır.

$P - E_L$ ,  $P - E_H$ ,  $P - E_L-E_H$ ,  $P - Z$  ilişkileri yarıdeneysel yöntemlerden MOPAC paket programına yerleştirilmiş olan AM1, PM3, MNDO ve MINDO/3 yöntemleri kullanılarak gaz fazı hesaplamaları elde edilmiş ve değerlendirilmiştir. Ayrıca SPSS istatistik paket programı kullanılarak inhibitör etkinlikleri (P) ile hesaplanan  $E_L$  ve  $E_H$  enerjileri arasındaki ilişkiler için  $P = a + bE_H - cE_L$  şeklindeki eşitlikler bulunmaya çalışılmıştır.

Şekil 3.1.'de incelenen bileşiklerin formülleri ve yanlarında yüzde inhibasyon değerleri verilmiştir. Bu moleküller dört dizi halinde sınıflandırılarak incelenmiştir. Bu diziler sırasıyla aşağıdaki numaralarla belirtilmiş moleküllerden meydana gelmiştir.

Dizi I: 1, 2, 3,4, 5, 6, 8, 9

Dizi II: 1, 2, 3, 4, 5

Dizi III: 1, 2, 6, 8, 9

Dizi IV: 1, 2, 7, 10, 11

Çizelge 3.1, Çizelge 3.2, Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'de imidazol, benzimidazol, ve benzimidazol türevlerinin gaz fazında AM1, PM3, MNDO ve MINDO/3 yarıdeneysel yöntemleriyle hesaplanmış sonuçları ve literatürden alınan deneysel inhibasyon yüzdeleri verilmiştir.

Şekil 3.2'den Şekil 3.17'ya kadar olan tüm şekillerde bileşiklerin AM1, PM3, MNDO ve MINDO/3 yarıdeneysel yöntemleriyle gaz fazında elde edilen  $E_L$ ,  $E_H$ ,  $E_L-E_H$ , ve Z değerleri ile inhibasyon yüzdeleri arasında kurulan korelasyonlarla ilgili grafikler verilmiştir.

Yukarıdaki verilere göre herbir dizi ayrı ayrı ele alındığında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Dizi I ile ilgili sonuçların değerlendirilmesi:

Şekil 3.2, Şekil 3.3, Şekil 3.4, Şekil 3.5 de verilen  $P - E_L$ ,  $P - E_H$ ,  $P - E_L-E_H$ ,  $P-Z$  grafiklerinde korelasyon sıralaması en iyiden en kötüye doğru  $AM1 > PM3 > MNDO > MINDO/3$  şeklindedir. Grafiklerin hepsinde  $E_L$  ve  $E_L-E_H$  enerjisi azaldıkça inhibasyon artarken,  $E_H$  enerjisi azalırken inhibasyon da azalmaktadır.

Organik bileşiğin inhibitör etkisi metal yüzeyindeki adsorbsiyonundan kaynaklanmaktadır. Bu adsorbsiyon fiziksel veya kimyasal adsorbsiyon şeklinde olabilir. Kimyasal adsorbsiyonda metal ile organik bileşik arasında koordine kovalent bağ oluşmaktadır. Koordine kovalent bağın kararlılığı ile orantılı olarak inhibitör etkinliği artmaktadır. Bu bağın oluşumu organik molekülden metale elektron çifti aktarılması veya metalin d orbitallerinden organik maddeye elektron aktarımı ile olmaktadır.  $E_H$  enerjisinin iyonlaşma potansiyelinin ters işaretlisi olduğu hatırlanırsa, inhibitör maddenin  $E_H$  enerjisi arttıkça yani iyonlaşma potansiyeli (I.P.) azaldıkça inhibitör etkinliğinin artması, molekülün elektron verme yatkınlığını göstermektedir.  $E_L$  enerjisi elektron afinitesine eşit olduğundan ve  $E_L$  yani elektron afinitesi azaldıkça inhibasyonun artması inhibitör moleküllerin elektron verdiklerini göstermektedir. Bir başka deyişle metal ile organik bileşik arasındaki bağ oluşumu organik bileşikten metalin orbitalerine elektron aktarımıyla meydana gelmiştir. Bu tür bağın oluşumunu (feedback) göstermek amacıyla yüzde inhibitör etkinliği (%P) ile  $E_H$  ve  $E_L$  enerjileri arasında regrasyon analizi uygulanarak herbir yöntem için aşağıdaki eşitlikler elde edilmiştir.

$$P = 585,509 + 58,366 E_H - 48,935 E_L \quad R^2 = 0,87 \quad (\text{MINDO/3})$$

$$P = 318,13 + 28,359 E_H - 55,37 E_L \quad R^2 = 0,72 \quad (\text{MNDO})$$

$$P = 54,069 + 0,55 E_H - 51,68 E_L \quad R^2 = 0,75 \quad (\text{PM3})$$

$$P = 550,193 + 54,84 E_H - 41,157 E_L \quad R^2 = 0,84 \quad (\text{AM1})$$

$P - E_L-E_H$  grafiklerindeki korelasyon,  $P - E_L$ ,  $P - E_H$  grafiklerindeki korelasyonlardan daha iyi bulunmuştur. Koordine kovalent bağlanma sonucunda oluşan kompleksin kararlılığına bakılırken, adsorbsiyon kuvveti ile ilişkili parametre olan  $E_L-E_H$  nun  $P$  ile korelasyonu incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda en iyi korelasyon ( $R^2 = 0,70$ ) AM1 yarıdeneysel yöntemiyle elde edilmiştir.  $E_L-E_H$  enerjisi

aralığı ne kadar düşükse oluşan kompleks o kadar kararlıdır (Allah, G.G., et al, 1989). Dolayısıyla inhibitör etkinliğinin  $E_L-E_H$  enerji aralığının azalması ile artması, inhibasyonun kimyasal adsorbsiyondan kaynaklandığı kavramıyla uyum içindedir. Metal yüzeyine adsorbsiyon kimyasal adsorbsiyondan başka fiziksel adsorbsiyonla da gerçekleşebilir. Asidik ortamda Fe yüzeyi pozitif yüklü olduğundan (Aramaki, K., et al, 1987) metal yüzeyine fiziksel adsorbsiyon molekülün negatif merkezlerinin aracılığı ile olacaktır. Ayrıca kimyasal adsorpsiyonun ön basamağı fiziksel adsorbsiyondur (Szeptycka, B., et al, 2000). Bu düşünce ile organik moleküllerin pirol ve piridin azotları üzerindeki elektron yükleri ile inhibasyon yüzdeleri arasındaki korelasyonlar araştırılmıştır, fakat bu azot yükleri ile inhibasyon arasında herhangi bir uyum bulunamamıştır. Ayrıca molekülün, metal yüzeyine yatay şekilde tutunacağı varsayılarak, toplam yükü ile inhibasyon yüzdesi (%P – Z) arasındaki korelasyonlar incelenmiş ve en fazla MNDO yönteminde olmak üzere ( $R^2 = 0,55$ ) bir korelasyon gözlenmiştir. Buna göre molekülün toplam negatif yükü arttıkça inhibasyon yüzdesi de artmıştır. Bu sonuçlara dayanarak organik bileşiğin donör davrandığı düşünülmüştür.

## 2. Dizi II ile ilgili sonuçların değerlendirilmesi:

Bu dizi, imidazol, benzimidazol ve benzimidazol'ün 2-konumuna süstitüent olarak  $-CH_3$ ,  $-NH_2$ ,  $-CH_2OH$  gibi elektron itici grupların bağlandığı bileşiklerden oluşturulmuştur. Şekil 3.6, Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'daki  $P - E_L$ ,  $P - E_H$ ,  $P - E_L-E_H$ ,  $P - Z$  grafiklerinden görülebileceği gibi inhibasyon yüzdesi ve kuantum kimyasal parametreler arasında en iyi ilişki,  $P - E_L-E_H$  grafiklerinde görülmekte olup dört yarıdeneyysel yöntem arasında en iyi korelasyon ( $R^2 = 0,51$ ) MINDO/3 yöntemiyle elde edilmiştir. Fiziksel adsorbsiyonla ilişkili olan  $P - Z$  grafiklerinde kayda değer korelasyon sadece MNDO yöntemi ile ( $R^2 = 0,44$ ) bulunmuştur. Ayrıca  $P$  ile  $E_H$  ve  $P$  ile  $E_L$  enerjileri arasında regrasyon analizi uygulanarak herbir yöntem için aşağıdaki eşitlikler elde edilmiş ve bunlara dayanarak organik bileşiğin donör görev üstlendiği düşünülmüştür.

$$P = 656,68 + 74,886 E_H - 2,67 E_L \quad R^2 = 0,64 \quad (\text{MINDO/3})$$

$$P = 441,425 + 43,527 E_H - 36,074 E_L \quad R^2 = 0,74 \quad (\text{MNDO})$$

$$P = 158,242 + 11,44 E_H - 49,96 E_L \quad R^2 = 0,79 \quad (\text{PM3})$$

$$P = 786,83 + 81,409 E_H - 28,84 E_L \quad R^2 = 0,72 \quad (\text{AM1})$$

### 3. Dizi III ile ilgili sonuçların değerlendirilmesi:

Bu dizi imidazol, benzimidazol ve benzimidazolün 2-konumuna süstitüent olarak  $-C_6H_5$ ,  $-C_5H_5N$ ,  $-C_6H_5NH_2$  grupların bağlandığı bileşiklerden oluşturulmuştur. Bu diziyeye ilişkin  $P - E_L$ ,  $P - E_H$ ,  $P - E_L-E_H$  ve  $P - Z$  grafikleri Şekil 3.10, Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'de verilmiştir. İnhibitör etkinliği ile kuantum kimyasal parametreler arasındaki en iyi korelasyon  $P - E_L-E_H$  grafiklerinde olup, korelasyonlar %60'ın üzerindedir. Bu değer inhibitör etkinliğinin kuantum kimyasal olarak incelenmesi ile ilgili araştırmalar için oldukça iyi bir korelasyon olarak kabul edilmektedir (Gollak, Yu, V., et al, 2000). Ayrıca kullanılan yarıdeneysel yöntemler içinde en iyi korelasyon ( $R^2 = 0,79$ ) MINDO/3 yöntemi ile elde edilmiştir.  $P$  ile  $E_H$  ve  $P$  ile  $E_L$  enerjileri arasında regrasyon analizi uygulanarak her bir yöntem için aşağıdaki eşitlikler elde edilmiştir.

$$P = 1174,95 + 214,612 E_H - 16,793 E_L \quad R^2 = 0,90 \quad (\text{MINDO/3})$$

$$P = 309,771 + 27,109 E_H - 56,161 E_L \quad R^2 = 0,80 \quad (\text{MNDO})$$

$$P = 204,7 + 16,44 E_H - 47,17 E_L \quad R^2 = 0,87 \quad (\text{PM3})$$

$$P = 662,72 + 67,17 E_H - 35,73 E_L \quad R^2 = 0,89 \quad (\text{AM1})$$

Dizi I ile ilgili sonuçlar tartışılırken belirtildiği gibi kimyasal adsorpsiyonun ön basamağı olan fiziksel adsorpsiyonun, bileşiğin inhibitör etkinliği ve toplam yükü ile ilişkili olabileceği düşünüldüğünden dört yarıdeneysel yöntem için  $P-Z$  grafikleri çizilmiştir. Bu yöntemlerin tümüyle de oldukça iyi korelasyonlar ( $R^2 = 0,87$  ile  $R^2 = 0,66$  arasında) elde edilmiştir.  $P-Z$  grafiklerindeki korelasyonların bu denli iyi olması bu diziyi oluşturan molekülleri düzlemsel olduğunu göstermektedir. Bu moleküllerin dihedral açılarına bakılarak düzlemsel olduklarına karar verilmiştir (Bkz. Şekil 3.1). Bir başka deyişle inhibasyonun toplam yükü değişiminde korelasyonların iyi bulunması moleküllerin düzlemsel olup, metal yüzeyinde yatay adsorplanmalarının bir sonucudur ve bu adsorpsiyon sırasında organik bileşik donör görev üstlenmiştir.

#### 4. Dizi IV ile ilgili sonuçların değerlendirilmesi:

Bu dizi imidazol, benzimidazol ve benzimidazolün değişik konumlarına benzil grubunun süstitüent olarak bağlandığı bileşiklerden oluşturulmuştur. Dört farklı yarıdeneysel yöntemle çalışılarak elde edilen  $P - E_L-E_H$ ,  $P - E_L$ ,  $P - E_H$  ve  $P-Z$  grafikleri Şekil 3.14, Şekil 3.15, Şekil 3.16, Şekil 3.17'de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi, tüm yöntemlerdeki en iyi korelasyonlar  $P - E_L-E_H$  grafiklerinde elde edilmiştir. Korelasyon katsayıları ise,  $R^2 = 0,80$  ile  $R^2 = 0,58$  arasında değişmektedir. İnhibitör etkinliği ile kuantum kimyasal parametreler arasındaki en iyi korelasyon ( $R^2 = 0,80$ ) MINDO/3 yöntemiyle elde edilmiştir. Diğer diziler için yapıldığı gibi bu dizi için de  $P$  ile  $E_H$  ve  $E_L$  enerjileri arasında regrasyon analizi uygulanarak herbir yöntem için aşağıdaki eşitlikler elde edilmiştir.

$$\begin{array}{ll}
 P = 2420,86 + 295,67 E_H - 30,08 E_L & R^2 = 0,97 \quad (\text{MINDO/3}) \\
 P = 386,665 + 36,286 E_H - 49,387 E_L & R^2 = 0,81 \quad (\text{MNDO}) \\
 P = 2734,82 + 315,158 E_H - 337,76 E_L & R^2 = 0,94 \quad (\text{PM3}) \\
 P = 3974,84 + 416,8 E_H - 141,18 E_L & R^2 = 0,64 \quad (\text{AM1})
 \end{array}$$

Fiziksel adsorpsiyonla ilişkilendirilen  $P-Z$  grafikleri incelendiğinde de oldukça iyi korelasyonlar ( $R^2 = 0,82$  ile  $R^2 = 0,50$  arasında) elde edilmiştir. En yüksek korelasyon ( $R^2 = 0,82$ ) AM1 ve PM3 yöntemleri ile elde edilmiştir. Bu dizideki moleküllerin inhibitör etkinlikleri de donör karakterlerinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 3.1. MINDO/3 yarı deneysel yöntemle göre gaz fazında 25 °C’de bileşiklerin hesaplanan verileri

Bileşik	$E_L^a$	$E_H^b$	$E_L-E_H^c$	$Z^d$	$Z_{(1N)}^e$	$Z_{(3N)}^f$	$\pi_{(1N)}^g$	$\pi_{(3N)}^h$	$\mu^i$	$\%P^k$
1	1,748	-8,304	10,052	-0,002	-0,170	0,045	-0,177	-0,0205	3,003	17,5
2	1,086	-8,085	9,171	-0,027	-0,028	-0,200	-0,098	-0,212	3,004	29,0
3	0,987	-7,964	8,942	0,026	-0,395	-0,218	-0,105	-0,228	3,008	35,0
4	1,289	-7,425	8,714	0,200	-0,104	-0,307	-0,170	-0,308	4,16	88,5
5	0,875	-8,063	8,938	-0,506	-0,019	-0,195	-0,084	-0,205	3,35	83,5
6	0,680	-7,926	8,606	-0,197	-0,042	-0,222	-0,107	-0,232	2,71	92,5
7	0,864	-7,934	8,798	0,102	-0,037	-0,222	-0,102	-0,232	2,91	93,3
8	0,847	-7,808	8,655	-0,260	-0,052	-0,237	-0,118	-0,247	3,40	94,0
9	1,007	-7,802	8,809	-0,106	-0,047	-0,230	-0,163	-0,240	3,81	95,0
10	0,669	-7,986	8,655	0,159	-0,051	-0,193	-0,098	-0,207	2,87	95,0
11	0,694	-7,923	8,617	0,281	-0,062	-0,216	-0,105	-0,228	2,65	96,0

Burada;

a : LUMO enerjisi (eV)

b : HOMO enerjisi (eV)

c : LUMO ve HOMO enerjileri arasındaki fark (eV)

d : Bileşiklerin toplam yükü

e : 1 numaralı azot atomu üzerindeki yük

f : 3 numaralı azot atomu üzerindeki yük

g : 1 numaralı azot atomunun  $\pi$  yükü

h : 3 numaralı azot atomunun  $\pi$  yükü

i : Bileşiklerin Dipol Momentleri (D)

k : Bileşiklerin literatürden alınan deneysel % inhibitör etkinlikleri

Çizelge 3.2. MNDO yarı deneysel yöntemle göre gaz fazında 25 °C'de bileşiklerin hesaplanan verileri

Bileşik	$E_L^a$	$E_H^b$	$E_L-E_H^c$	$Z^d$	$Z_{(1N)}^e$	$Z_{(3N)}^f$	$\pi_{(1N)}^g$	$\pi_{(3N)}^h$	$\mu^i$	$\%P^k$
1	0,910	-9,081	9,992	-0,547	-0,229	-0,246	0,271	-0,393	3,47	17,5
2	-0,024	-8,862	8,838	-0,596	-0,268	-0,217	-0,411	-0,258	3,08	29,0
3	-0,070	-8,806	8,736	-0,164	-0,255	-0,205	-0,396	-0,243	3,00	35,0
4	-0,110	-8,737	8,627	-0,739	-0,245	-0,239	-0,378	-0,274	2,21	88,5
5	-0,148	-8,913	8,765	-0,960	-0,238	-0,205	-0,378	-0,243	1,58	83,5
6	-0,350	-8,955	8,605	-0,905	-0,251	-0,194	-0,391	-0,230	3,14	92,5
7	-0,072	-8,078	8,066	-0,831	-0,251	-0,209	-0,391	-0,246	3,00	93,3
8	-0,113	-8,765	8,652	-0,978	-0,244	-0,212	-0,383	-0,249	2,28	94,0
9	-0,112	-8,783	8,661	-0,794	-0,265	-0,206	-0,394	-0,238	3,702	95,0
10	-0,190	-8,780	8,509	-0,919	-0,254	-0,201	-0,407	-0,261	3,636	95,0
11	-0,147	-8,713	8,566	-0,922	-0,282	-0,206	-0,392	-0,244	3,292	96,0

Burada;

a : LUMO enerjisi (eV)

b : HOMO enerjisi (eV)

c : LUMO ve HOMO enerjileri arasındaki fark (eV)

d : Bileşiklerin toplam yükü

e : 1 numaralı azot atomu üzerindeki yük

f : 3 numaralı azot atomu üzerindeki yük

g : 1 numaralı azot atomunun  $\pi$  yükü

h : 3 numaralı azot atomunun  $\pi$  yükü

i : Bileşiklerin Dipol Momentleri (D)

k : Bileşiklerin literatürden alınan deneysel % inhibitör etkinlikleri

Çizelge 3.3. PM3 yarı deneysel yöntemle göre gaz fazında 25 °C'de bileşiklerin hesaplanan verileri

Bileşik	$E_L^a$	$E_H^b$	$E_L-E_H^c$	$Z^d$	$Z_{(1N)}^e$	$Z_{(3N)}^f$	$\pi_{(1N)}^g$	$\pi_{(3N)}^h$	$\mu^i$	$\%P^k$
1	0,696	-9,468	10,164	-0,524	-0,117	0,310	5,130	0,236	3,860	17,5
2	-0,070	-8,889	8,819	-0,939	0,240	-0,106	0,165	-0,116	3,370	29,0
3	-0,060	-8,830	8,770	-0,978	0,246	-0,104	0,171	-0,113	6,310	35,0
4	-0,135	-8,748	8,613	-0,598	0,196	-0,144	0,126	-0,154	2,790	88,5
5	-0,214	-8,938	8,724	-0,970	0,276	-0,093	0,203	-0,101	2,060	83,5
6	-0,896	-8,992	8,096	-0,999	0,268	-0,089	0,196	-0,098	3,350	92,5
7	-0,111	-8,854	8,743	-1,617	0,238	-0,143	0,166	-0,114	3,300	93,3
8	-0,583	-8,250	7,667	-1,064	0,263	-0,141	0,192	-0,160	2,318	94,0
9	-0,611	-8,761	8,150	-1,047	0,256	-0,102	0,187	-0,111	3,020	95,0
10	-0,185	-8,810	8,625	-1,250	0,184	-0,104	0,150	-0,115	3,690	95,0
11	-0,161	-8,748	8,587	-1,783	0,210	-0,103	0,176	-0,112	3,580	96,0

Burada;

a : LUMO enerjisi (eV)

b : HOMO enerjisi (eV)

c : LUMO ve HOMO enerjileri arasındaki fark (eV)

d : Bileşiklerin toplam yükü

e : 1 numaralı azot atomu üzerindeki yük

f : 3 numaralı azot atomu üzerindeki yük

g : 1 numaralı azot atomunun  $\pi$  yükü

h : 3 numaralı azot atomunun  $\pi$  yükü

i : Bileşiklerin Dipol Momentleri (D)

k : Bileşiklerin literatürden alınan deneysel % inhibitör etkinlikleri

Çizelge 3.4. AM1 yarı deneysel yöntemle göre gaz fazında 25 °C'de bileşiklerin hesaplanan verileri

Bileşik	$E_L^a$	$E_H^b$	$E_L-E_H^c$	$Z^d$	$Z_{(1N)}^e$	$Z_{(3N)}^f$	$\pi_{(1N)}^g$	$\pi_{(3N)}^h$	$\mu^i$	%P <sup>k</sup>
1	0,977	-9,159	10,136	0,001	-0,140	-0,208	-0,178	-0,363	3.59	17,5
2	0,058	-8,998	9,054	-0,995	-0,248	-0,138	-0,397	-0,172	3.13	29,0
3	0,073	-8,828	8,901	-0,698	-0,246	-0,138	-0,016	-0,167	3.19	35,0
4	0,058	-8,579	8,637	-1,181	-0,244	-0,179	-0,378	-0,204	2.80	88,5
5	-0,054	-8,976	8,921	-1,292	-0,227	-0,132	-0,373	-0,162	1.87	83,5
6	-0,676	-8,952	8,276	-1,296	-0,232	-0,121	-0,377	-0,150	3.01	92,5
7	0,026	-8,970	8,816	-1,720	-0,234	-0,143	-0,359	-0,330	3.42	93,3
8	-0,190	-8,445	8,255	-1,748	-0,235	-0,157	-0,379	-0,187	1.76	94,0
9	-0,407	-8,692	8,285	-1,519	-0,236	-0,130	-0,381	-0,159	3.01	95,0
10	0,032	-8,918	8,950	-1,629	-0,199	-0,138	-0,315	-0,173	3.51	95,0
11	0,032	-8,785	8,817	-2,295	-0,198	-0,131	-0,310	-0,160	3.27	96,0

Burada;

a : LUMO enerjisi (eV)

b : HOMO enerjisi (eV)

c : LUMO ve HOMO enerjileri arasındaki fark (eV)

d : Bileşiklerin toplam yükü

e : 1 numaralı azot atomu üzerindeki yük

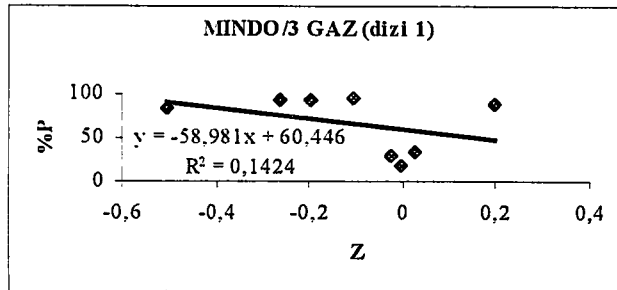
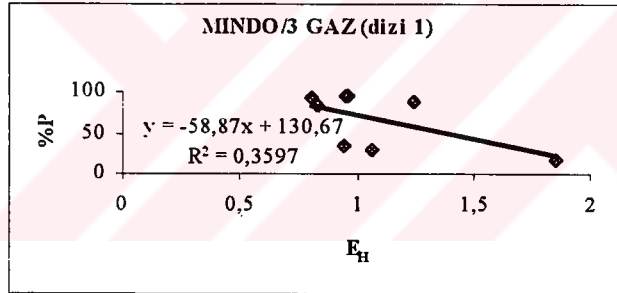
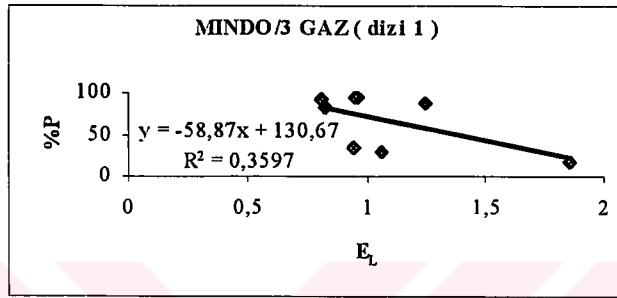
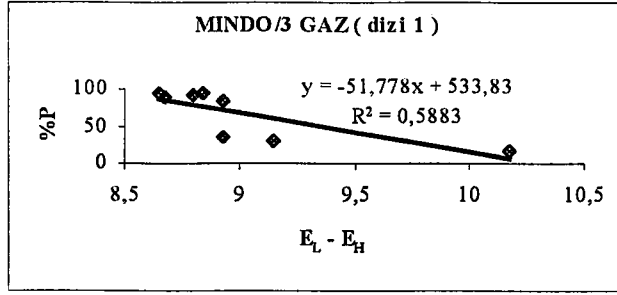
f : 3 numaralı azot atomu üzerindeki yük

g : 1 numaralı azot atomunun  $\pi$  yükü

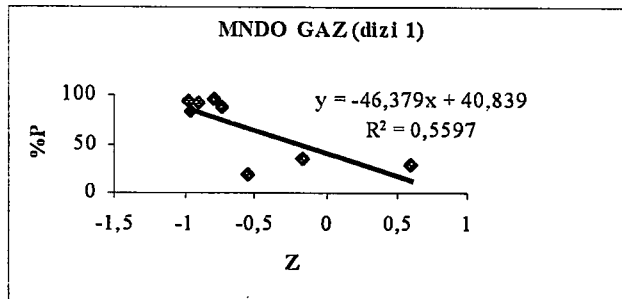
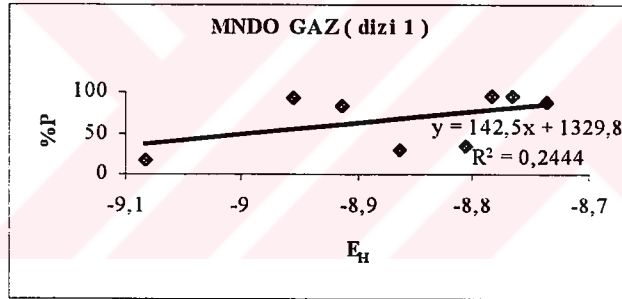
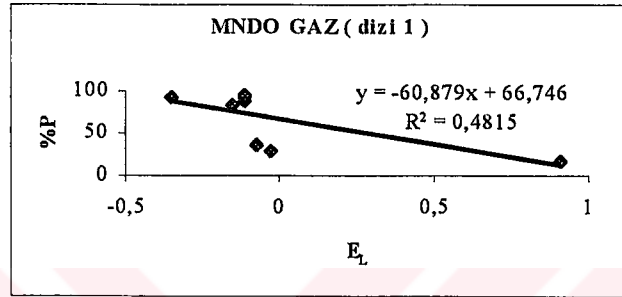
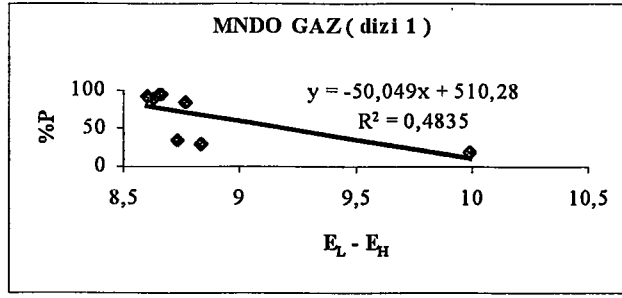
h : 3 numaralı azot atomunun  $\pi$  yükü

i : Bileşiklerin Dipol Momentleri (D)

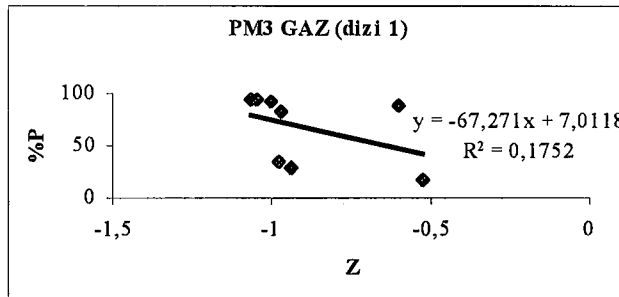
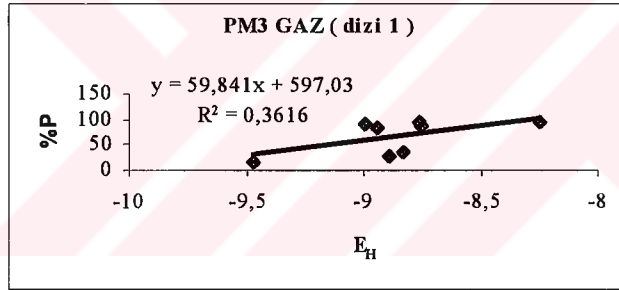
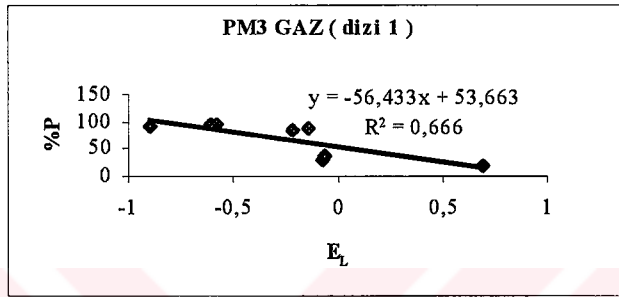
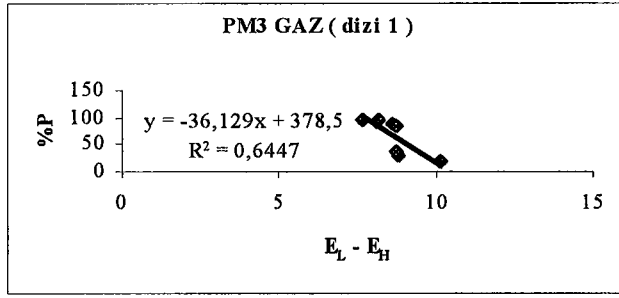
k : Bileşiklerin literatürden alınan deneysel % inhibitör etkinlikleri



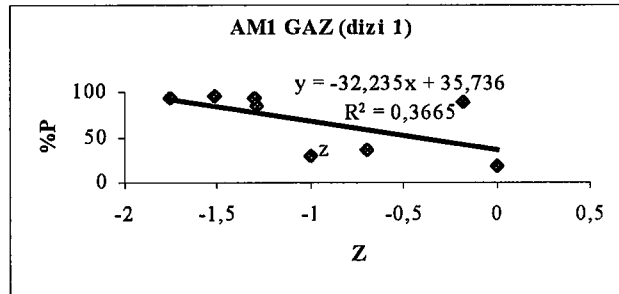
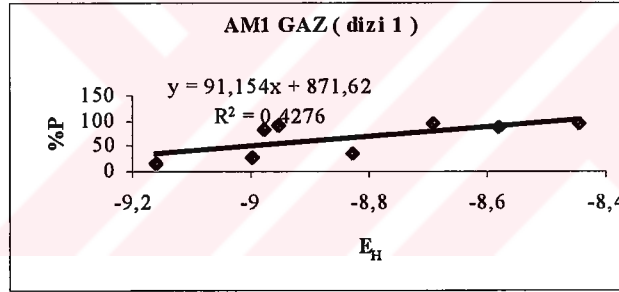
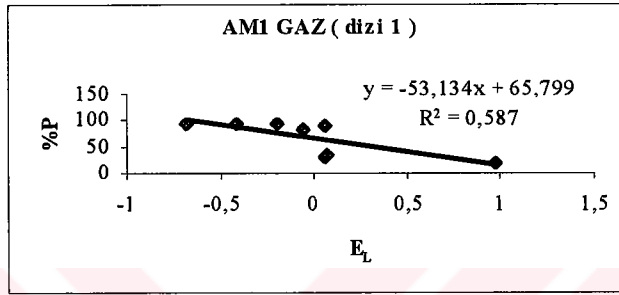
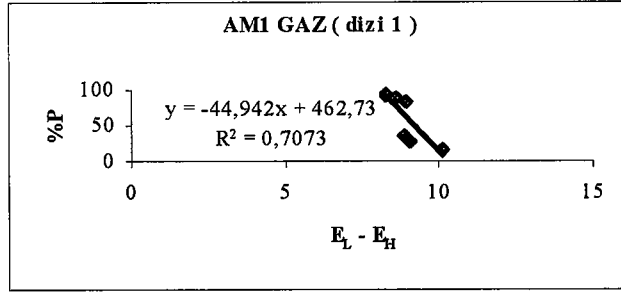
Şekil 3.2. 25 °C'de gaz fazında MINDO/3 yarı deneysel yöntemine göre Dizi1 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



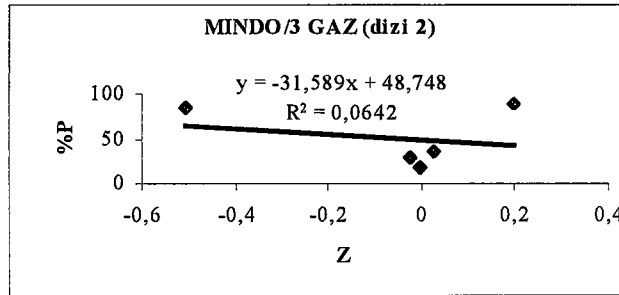
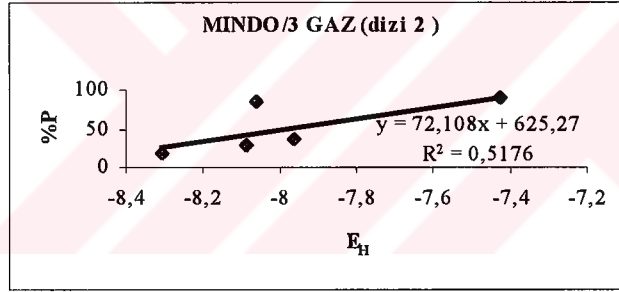
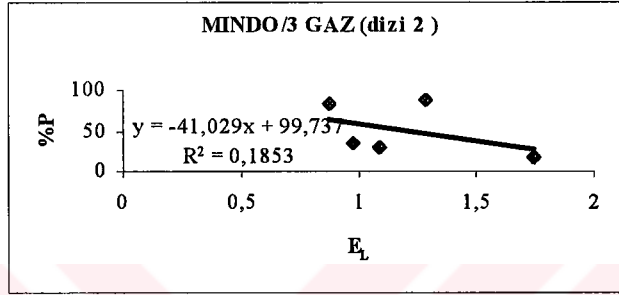
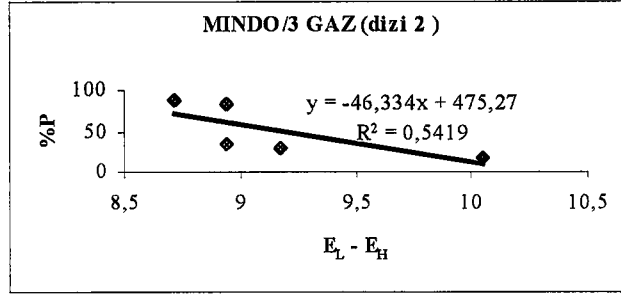
Şekil 3.3. 25 °C'de gaz fazında MNDO yarı deneysel yöntemine göre Dizi1 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



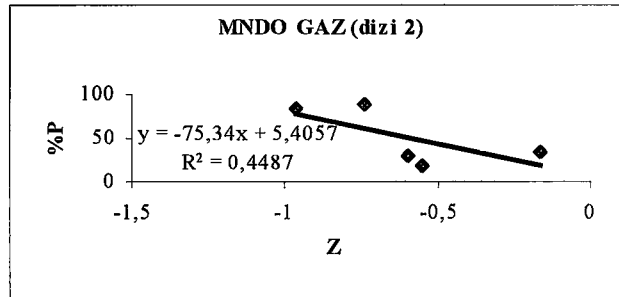
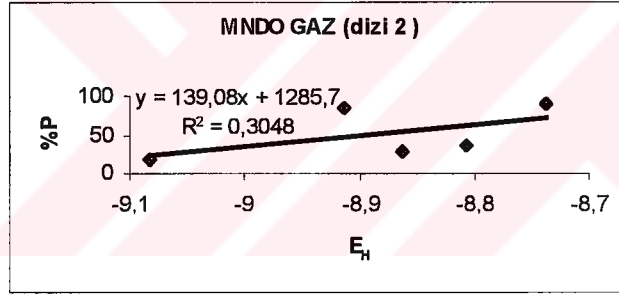
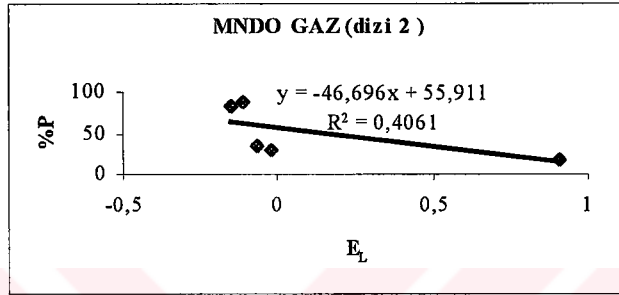
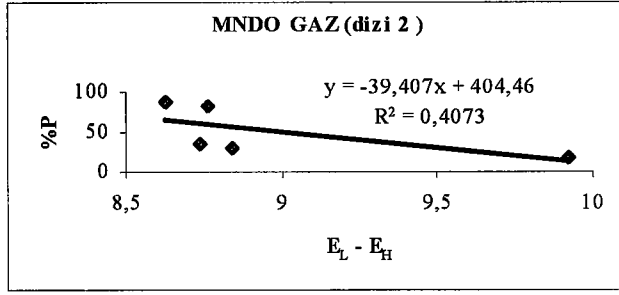
Şekil 3.4. 25 °C'de gaz fazında PM3 yarı deneysel yöntemine göre Dizi1 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



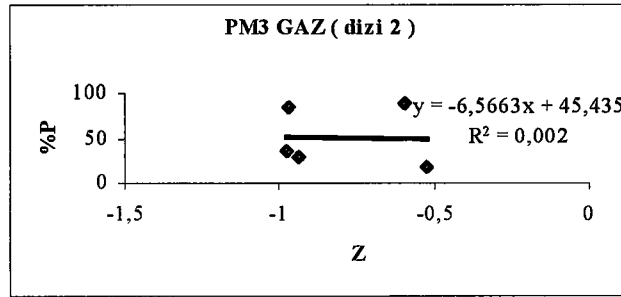
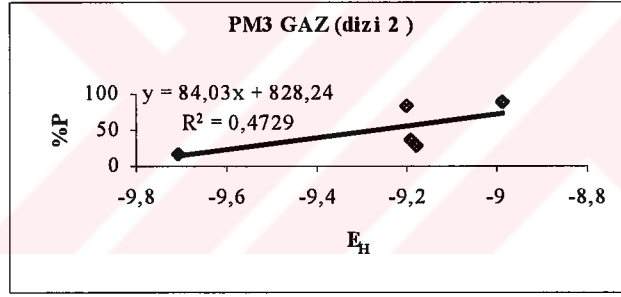
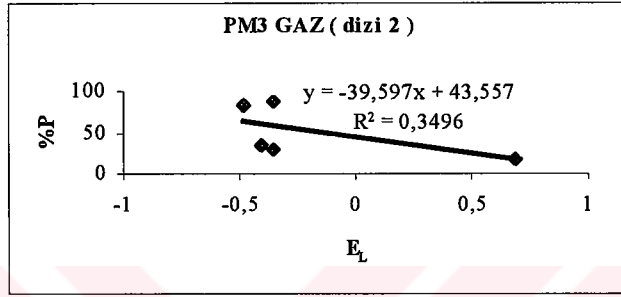
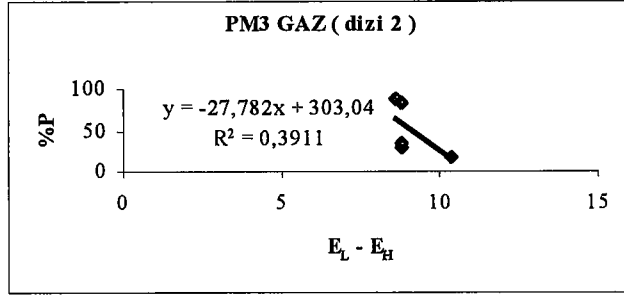
Şekil 3.5. 25 °C'de gaz fazında AM1 yarı deneysel yöntemine göre Dizi1 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



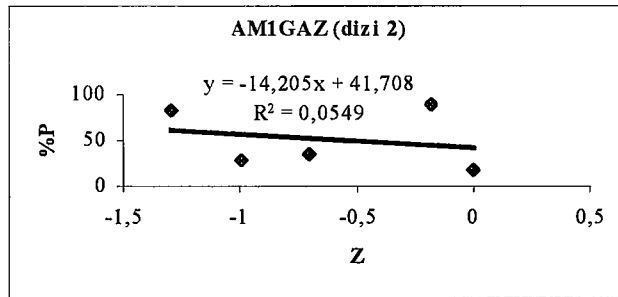
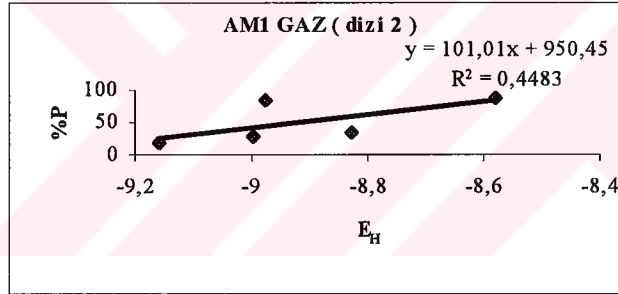
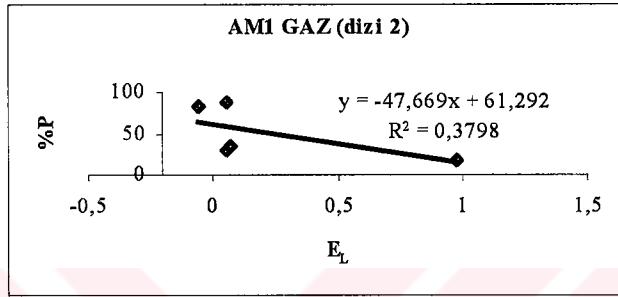
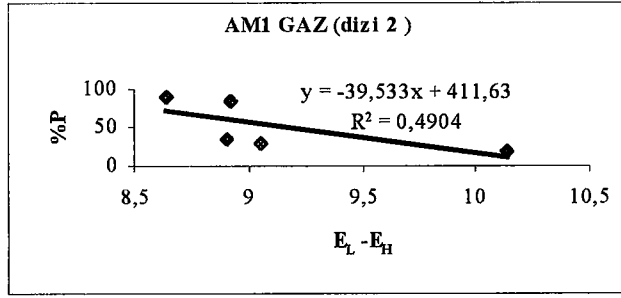
Şekil 3.6. 25 °C'de gaz fazında MINDO/3 yarı deneysel yöntemine göre Dizi2 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



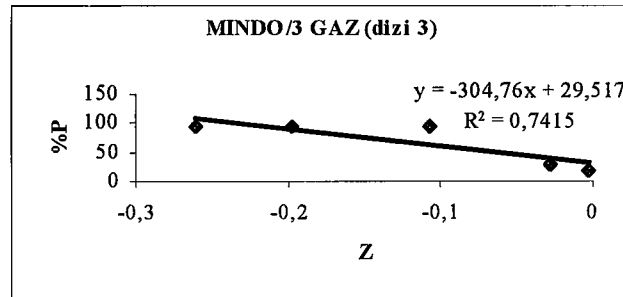
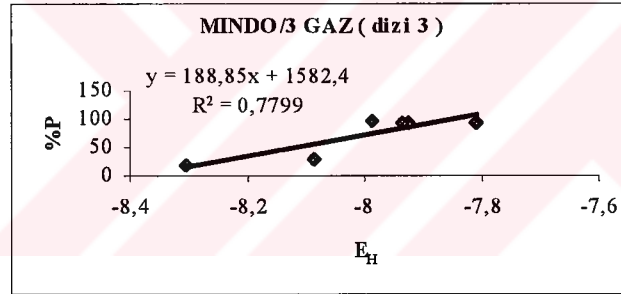
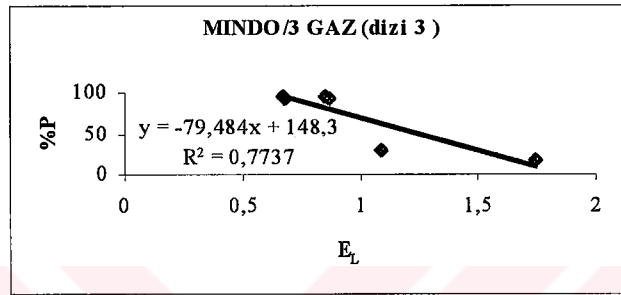
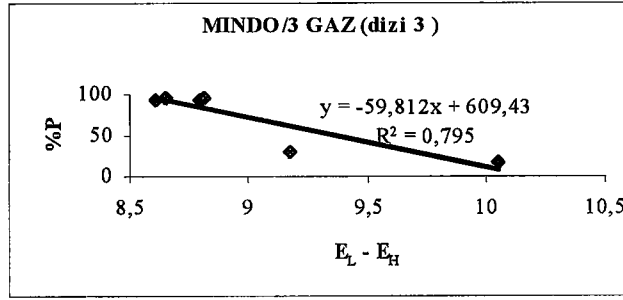
Şekil 3.7. 25 °C'de gaz fazında MNDO yarı deneysel yöntemine göre Dizi2 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



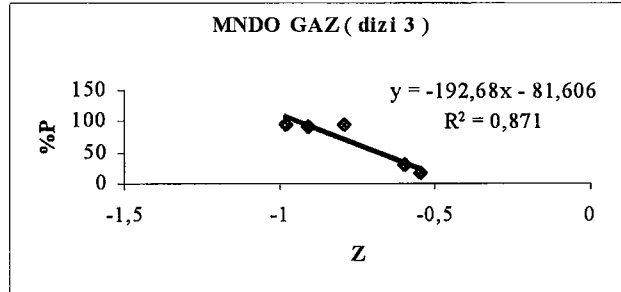
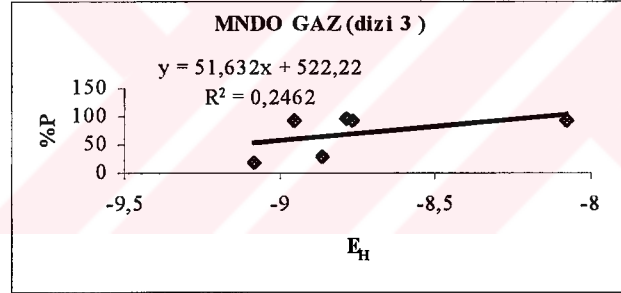
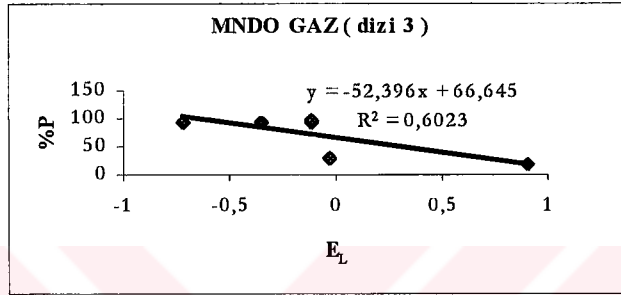
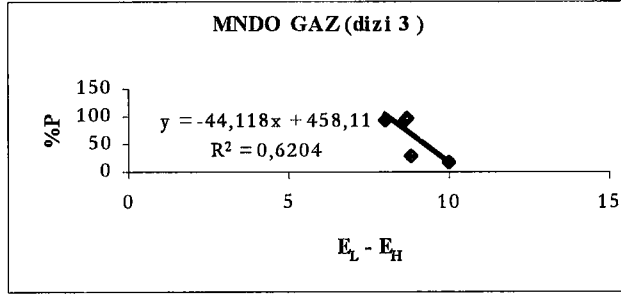
Şekil 3.8. 25 °C'de gaz fazında PM3 yarı deneysel yöntemine göre Dizi2 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



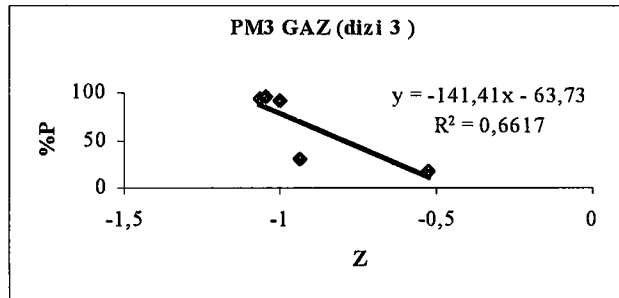
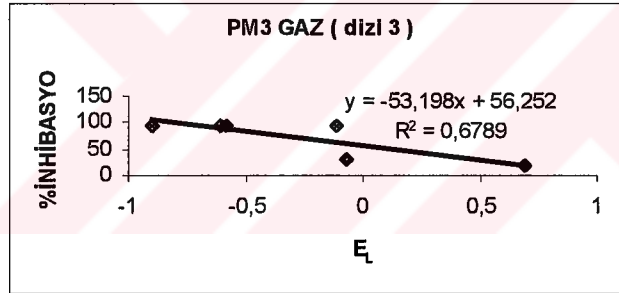
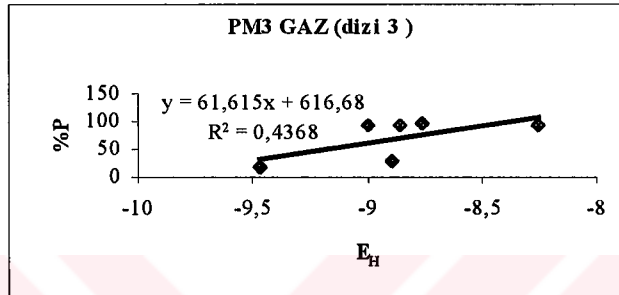
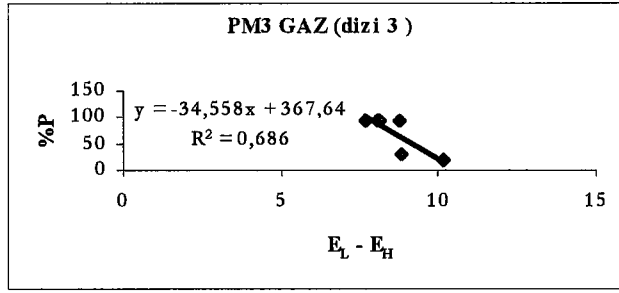
Şekil 3.9. 25 °C'de gaz fazında AM1 yarı deneysel yöntemine göre Dizi2 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



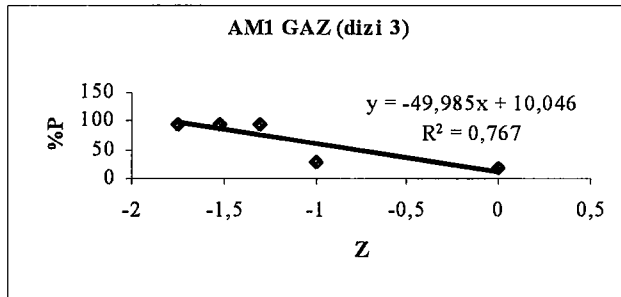
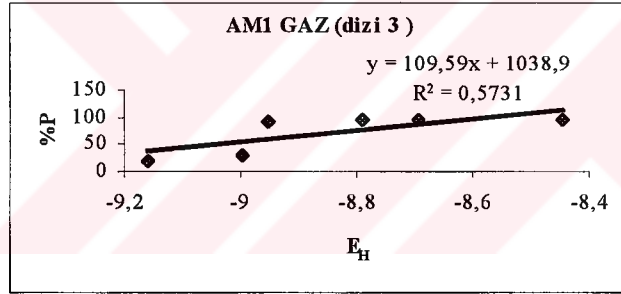
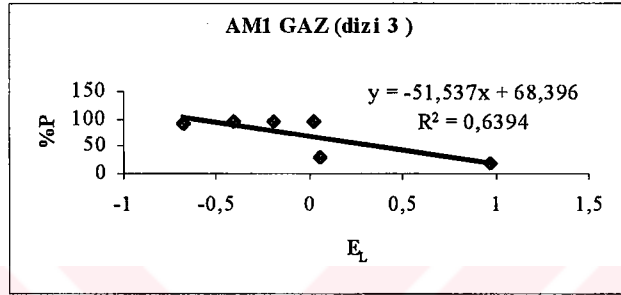
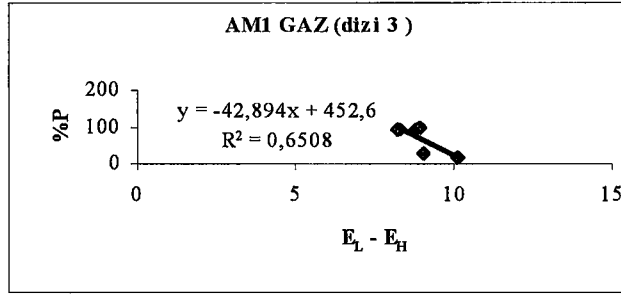
Şekil 3.10. 25 °C'de gaz fazında MINDO/3 yarı deneysel yöntemine göre Dizi3 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



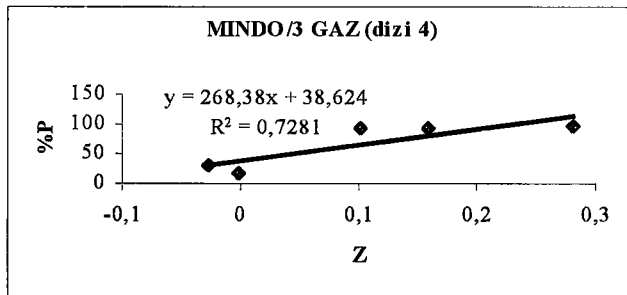
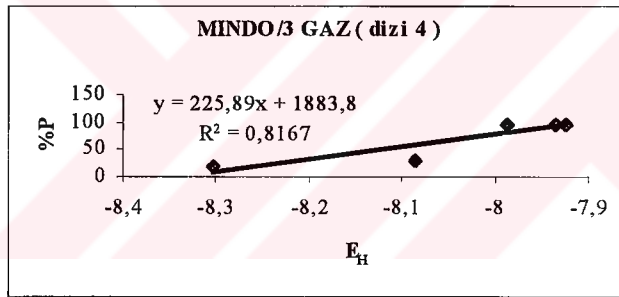
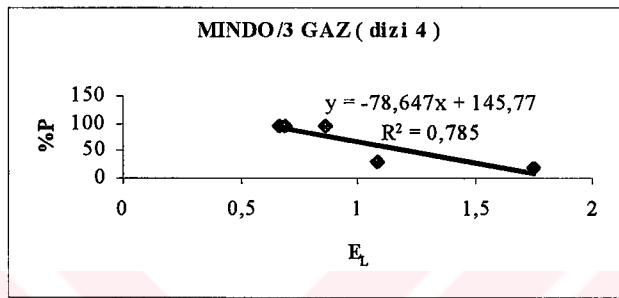
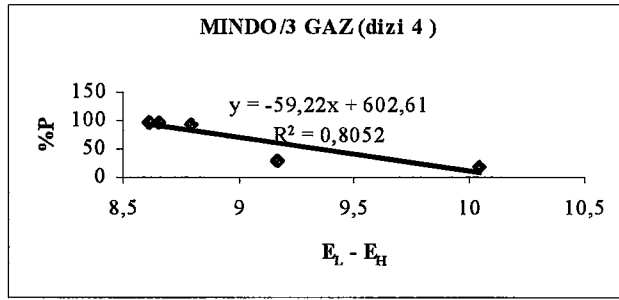
Şekil 3.11. 25 °C'de gaz fazında MNDO yarı deneysel yöntemine göre Dizi3 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



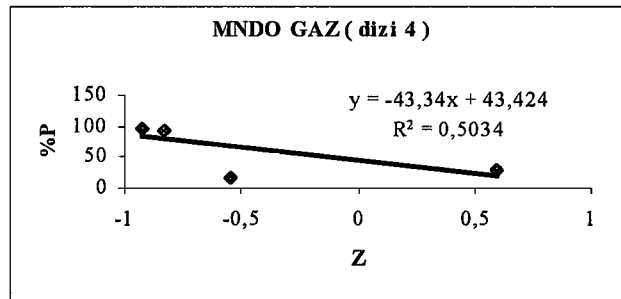
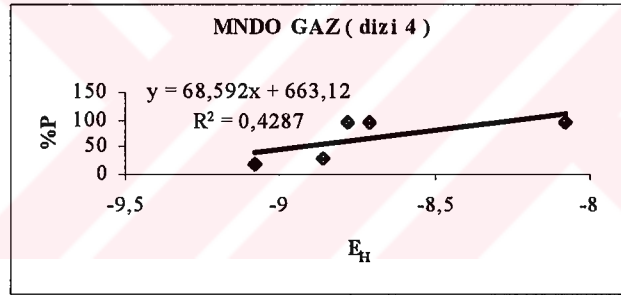
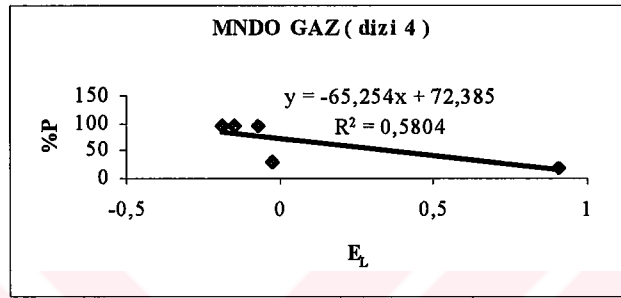
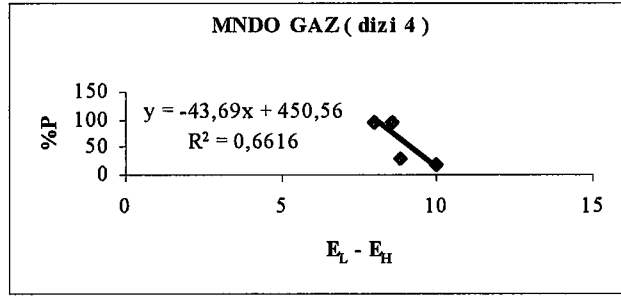
Şekil 3.12. 25 °C'de gaz fazında PM3 yarı deneysel yöntemine göre Dizi3 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



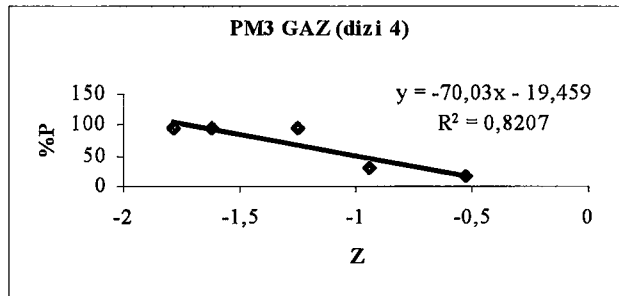
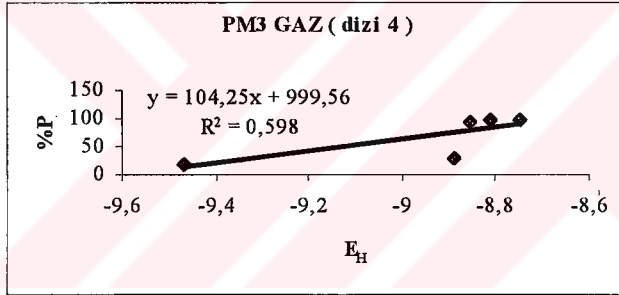
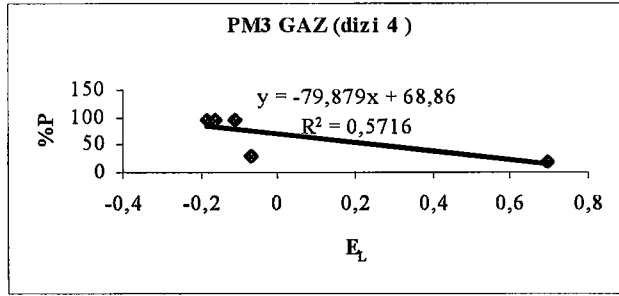
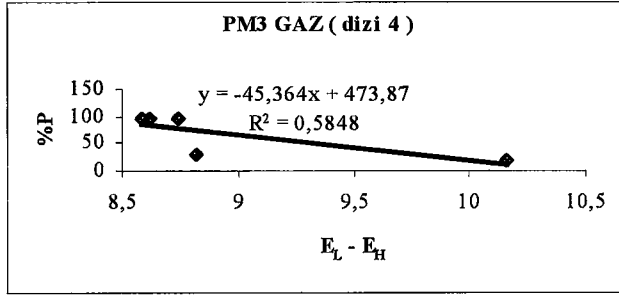
Şekil 3.13. 25 °C'de gaz fazında AM1 yarı deneysel yöntemine göre Dizi3 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



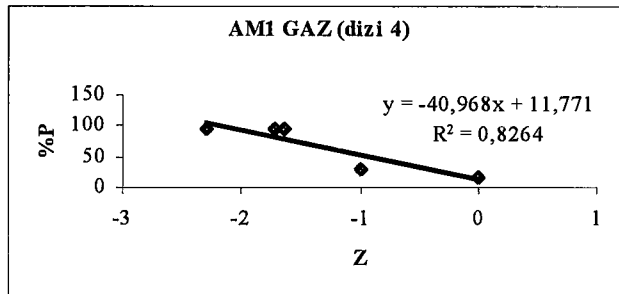
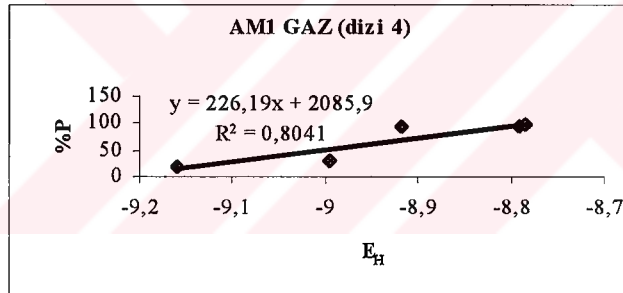
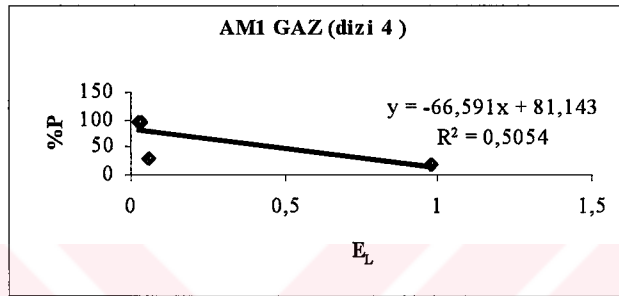
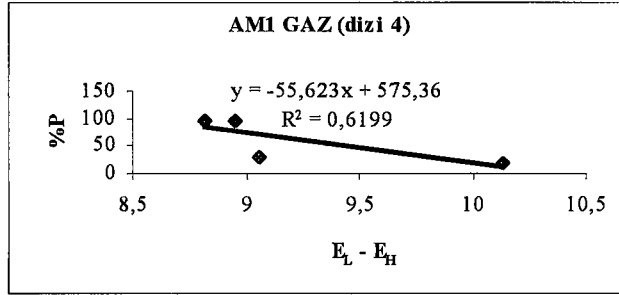
Şekil 3.14. 25 °C'de gaz fazında MINDO/3 yarı deneysel yöntemine göre Dizi4 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



Şekil 3.15. 25 °C'de gaz fazında MNDO yarı deneysel yöntemine göre Dizi4 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



Şekil 3.16. 25 °C'de gaz fazında PM3 yarı deneysel yöntemine göre Dizi4 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



Şekil 3.17. 25 °C'de gaz fazında AM1 yarı deneysel yöntemine göre Dizi4 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri

### 3.2. Sıvı Fazında Yapılan Hesaplamaların Sonuç ve Tartışmaları

#### 1. Dizi I ile ilgili sonuçların değerlendirilmesi

İnhibasyon yüzdesi ve kuantum kimyasal parametreler arasında en iyi korelasyonlar  $P - E_L-E_H$  grafiklerinde elde edilmiştir. Gaz fazı hesaplamalarının aksine en iyi korelasyonlar MINDO/3 yöntemiyle elde edilmiştir. Dört ayrı yarıdeneysel yöntem için  $P - E_L-E_H$ ,  $P - E_L$ ,  $P - E_H$  ve  $P-Z$  değişimleri Şekil 3.18, Şekil 3.19, Şekil 3.20, Şekil 3.21'de verilmiştir. Korelasyonlar gaz fazı hesaplamaları ile karşılaştırıldığında sıvı faz hesaplamalarının biraz daha düşük olduğu görülmektedir. Sıvı fazı hesaplamaları da bu moleküllerin donör olarak davrandığını göstermektedir. Metal ile organik molekül arasındaki bağ oluşumunun organik molekülden metale elektron verilmesiyle oluştuğunu kanıtlamak için regrasyon analizi yapılarak  $P$  ile  $E_L$  ve  $E_H$  arasında her bir yarıdeneysel yöntem için aşağıdaki eşitlikler bulunmuştur.

$$\begin{array}{lll} P = 462,13 + 47,32 E_H - 10,41 E_L & R^2 = 0,83 & (\text{MINDO/3}) \\ P = 132,99 + 21,06 E_H - 54,30 E_L & R^2 = 0,83 & (\text{MNDO}) \\ P = 852,27 + 89,33 E_H - 52,93 E_L & R^2 = 0,85 & (\text{PM3}) \\ P = 552,414 + 55,093 E_H - 41,198 E_L & R^2 = 0,84 & (\text{AM1}) \end{array}$$

Sıvı fazı hesaplamalarında da fiziksel adsorpsiyonla ilgili olarak  $P$  ile  $Z$  arasında korelasyonlar kurulmaya çalışılmış ve Dizi I için moleküllerin yatay olarak adsorbe olduğu varsayılarak inhibasyon değerleri moleküllerin toplam yüklerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Yarıdeneysel yöntemlerin hepsinde korelasyonlar ( $R^2 = 0,60$  ile  $R^2 = 0,80$  arasında) olup en iyi korelasyon ( $R^2 = 0,83$ ) MNDO yarıdeneysel yöntemiyle elde edilmiştir. Oysa gaz fazı hesaplamalarında bu korelasyonlar çok düşüktür. Gaz fazı hesaplamalarında da en iyi korelasyon ( $R^2 = 0,60$ ) MNDO yarıdeneysel yöntemiyle bulunmuştur.

#### 2. Dizi II ile ilgili sonuçların değerlendirilmesi:

Gaz fazı hesaplamalarında olduğu gibi sıvı fazı hesaplamalarında da en iyi korelasyonlar  $P - E_L-E_H$  grafiklerinde görülmüştür. Ancak dört ayrı yarıdeneysel yöntemle Şekil 3.22, Şekil 3.23, Şekil 3.24, Şekil 3.25'de verilen.  $P - E_L-E_H$ ,  $P - E_L$ ,

P – E<sub>H</sub> ve P–Z değişimlerdeki korelasyonlar gaz fazı hesaplamalarında elde edilen korelasyonlardan daha düşüktür. Bu dizi için en iyi korelasyonlar MINDO/3 yöntemiyle elde edilmiştir. İnhibasyon yüzdesi ile kuantum kimyasal parametreler arasındaki değişimler bu dizideki moleküllerin donör olarak davrandığını göstermektedir. P ile E<sub>H</sub> ve E<sub>L</sub> enerjileri arasında regrasyon analizi uygulanarak her bir yöntem için aşağıdaki eşitlikler elde edilmiştir.

$$P = 373,69 + 38,018 E_H - 6,612 E_L \quad R^2 = 0,82 \quad (\text{MINDO/3})$$

$$P = 1567,49 + 167,06 E_H - 8,99 E_L \quad R^2 = 0,82 \quad (\text{MNDO})$$

$$P = 2871,8 + 329,31 E_H - 494,1 E_L \quad R^2 = 0,97 \quad (\text{PM3})$$

$$P = 688,66 + 70,971 E_H - 26,113 E_L \quad R^2 = 0,72 \quad (\text{AM1})$$

Fiziksel adsorpsiyonun yatay şekilde olduğu varsayıp inhibasyon yüzdesinin toplam yüke karşı grafiklerinin çizilmesi ile elde edilen grafiklerdeki korelasyonlar gaz fazı hesaplamalarından çok daha iyi olup en iyi korelasyon ( $R^2 = 0,89$ ) MNDO yarıdeneysel yöntemiyle elde edilmiştir.

### 3. Dizi III ile ilgili sonuçların değerlendirilmesi

Sıvı fazı hesaplamalarında P – E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P – E<sub>L</sub>, P – E<sub>H</sub> grafiklerindeki korelasyonlar gaz fazı hesaplamalarında bulunan korelasyonlardan daha düşüktür. Bu korelasyonlarla ilgili grafikler, Şekil 3.26, Şekil 3.27, Şekil 3.28, Şekil 3.29'da verilmiştir. En iyi korelasyon P – E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub> grafiklerinde gözlenmiş olup MINDO/3 yarıdeneysel yöntemiyle elde edilen korelasyon ( $R^2 = 0,71$ ) en yüksektir. Sıvı fazı hesaplamaları da bu grup bileşiklerin donör olarak davrandığını göstermektedir. P ile E<sub>H</sub> ve E<sub>L</sub> enerjileri arasında regrasyon analizi uygulanarak her bir yöntem için aşağıdaki eşitlikler elde edilmiştir.

$$P = 517,7 + 53,8 E_H - 1,97 E_L \quad R^2 = 0,82 \quad (\text{MINDO/3})$$

$$P = 3929,65 + 436,48 E_H - 97,55 E_L \quad R^2 = 0,82 \quad (\text{MNDO})$$

$$P = 656,09 + 71,64 E_H - 86,9 E_L \quad R^2 = 0,97 \quad (\text{PM3})$$

$$P = 595,12 + 60,05 E_H - 38,54 E_L \quad R^2 = 0,72 \quad (\text{AM1})$$

Bileşiklerin metal yüzeyine yatay olarak adsorbe olduğu varsayılarak P ye karşı Z grafikleri çizilmiş ve korelasyonlar %90 civarında bulunmuştur. Aynı korelasyonlar gaz fazı hesaplamalarında daha düşük bulunmuştur.

#### 4. Dizi IV ile ilgili sonuçların değerlendirilmesi:

Bu dizi için sıvı faz hesaplamalarında  $P - E_L - E_H$ ,  $P - E_L$ ,  $P - E_H$  ve  $P - Z$  grafikleri Şekil 3.30, Şekil 3.31, Şekil 3.32, Şekil 3.33'de verilmiştir. Bu grafiklerde korelasyonlar gaz fazı hesaplamalarındaki korelasyonlara göre daha düşüktür. En iyi korelasyon MINDO/3 yarıdeneysel yöntemiyle bulunmuştur. Bu dizideki bileşikler de donör olarak davranmaktadır. Diğer diziler için olduğu gibi bu dizi için de  $P$  ile  $E_H$  ve  $E_L$  enerjileri arasında regrasyon analizi yöntemi kullanılarak aşağıdaki eşitlikler elde edilmiştir.

$$\begin{aligned}
 P &= 601,53 + 63,07 E_H - 1,405 E_L & R^2 &= 0,99 & (\text{MINDO/3}) \\
 P &= 80172,67 + 901,40 E_H - 159,94 E_L & R^2 &= 0,96 & (\text{MNDO}) \\
 P &= 2310,452 + 251,092 E_H - 115,81 E_L & R^2 &= 0,78 & (\text{PM3}) \\
 P &= 1820,32 + 195,241 E_H - 16,659 E_L & R^2 &= 0,81 & (\text{AM1})
 \end{aligned}$$

İnhibasyon yüzdesine karşı çizilen toplam yük grafikleri incelendiğinde korelasyonların gaz fazı ile yaklaşık eşit olduğu görülmüştür. Sıvı faz grafiklerinde en iyi korelasyon ( $R^2 = 0,83$ ) PM3 yöntemi ile elde edilmiştir.

Çizelge 3.5. MINDO/3 yarı deneysel yöntemle göre sıvı fazda 25 °C'de bileşiklerin hesaplanan verileri

Bileşik	$E_L^a$	$E_H^b$	$E_L-E_H^c$	$Z^d$	$Z_{(1N)}^e$	$Z_{(3N)}^f$	$\pi_{(1N)}^g$	$\pi_{(3N)}^h$	$\mu^i$	%P <sup>k</sup>
1	1,855	-8,325	10,180	-0,003	0,249	0,066	-0,261	-0,000	3,910	17,5
2	1,066	-8,076	9,142	-0,053	-0,008	-0,281	-0,080	-0,298	4,280	29,0
3	0,947	-7,985	8,932	-0,060	-0,024	-0,291	-0,092	-0,305	4,250	35,0
4	1,245	-7,429	8,674	-0,065	-0,097	-0,407	-0,165	-0,412	6,190	88,5
5	0,83	-8,097	8,928	-0,145	-0,001	-0,255	-0,069	-0,268	4,713	83,5
6	0,808	-7,993	8,801	-0,0089	-0,023	-0,292	-0,092	-0,305	3,770	92,5
7	0,932	-7,993	8,925	-0,093	-0,021	-0,285	-0,088	-0,298	4,033	93,3
8	0,960	-7,686	8,646	-0,115	-0,039	-0,307	-0,107	-0,321	4,716	94,0
9	0,957	-7,887	8,844	-0,121	-0,030	-0,305	-0,099	-0,319	5,24	95,0
10	0,776	-8,043	8,819	-0,130	-0,040	-0,256	-0,088	-0,274	3,824	95,0
11	0,731	-8,015	8,746	-0,183	-0,052	-0,267	-0,096	-0,281	3,560	96,0

Burada;

a : LUMO enerjisi (eV)

b : HOMO enerjisi (eV)

c : LUMO ve HOMO enerjileri arasındaki fark (eV)

d : Bileşiklerin toplam yükü

e : 1 numaralı azot atomu üzerindeki yük

f : 3 numaralı azot atomu üzerindeki yük

g : 1 numaralı azot atomunun  $\pi$  yükü

h : 3 numaralı azot atomunun  $\pi$  yükü

i : Bileşiklerin Dipol Momentleri (D)

k : Bileşiklerin literatürden alınan deneysel % inhibitör etkinlikleri

Çizelge 3.6. MNDO yarı deneysel yöntemle göre sıvı fazda 25 °C’de bileşiklerin hesaplanan verileri

Bileşik	$E_L^a$	$E_H^b$	$E_L-E_H^c$	$Z^d$	$Z_{(1N)}^e$	$Z_{(3N)}^f$	$\pi_{(1N)}^g$	$\pi_{(3N)}^h$	$\mu^i$	%P <sup>k</sup>
1	0,900	-9,244	10,144	-0,547	-0,424	-0,215	-0,477	-0,369	5,385	17,5
2	-0,191	-9,074	8,883	-0,748	-0,236	-0,417	-0,411	-0,258	5,220	29,0
3	-0,291	-9,073	8,782	-0,675	-0,226	-0,378	-0,386	-0,466	5,060	35,0
4	-0,268	-8,915	8,647	-0,940	-0,248	-0,417	-0,373	-0,423	5,294	88,5
5	-0,310	-9,099	8,789	-0,913	-0,223	-0,358	-0,384	-0,458	5,739	83,5
6	-0,444	-9,153	8,709	-1,016	-0,213	-0,358	-0,369	-0,403	5,204	92,5
7	-0,320	-9,097	8,777	-1,127	-0,226	-0,361	-0,359	-0,401	5,024	93,3
8	-0,310	-9,103	8,793	-1,201	-0,220	-0,361	-0,365	-0,405	3,774	94,0
9	-0,302	-9,115	8,813	-0,975	-0,219	-0,370	-0,365	-0,414	5,222	95,0
10	-0,258	-9,138	8,880	-1,321	-0,294	-0,220	-0,392	-0,445	5,464	95,0
11	-0,355	-9,107	8,772	-1,731	-0,263	-0,344	-0,375	-0,388	5,036	96,0

Burada;

a : LUMO enerjisi (eV)

b : HOMO enerjisi (eV)

c : LUMO ve HOMO enerjileri arasındaki fark (eV)

d : Bileşiklerin toplam yükü

e : 1 numaralı azot atomu üzerindeki yük

f : 3 numaralı azot atomu üzerindeki yük

g : 1 numaralı azot atomunun  $\pi$  yükü

h : 3 numaralı azot atomunun  $\pi$  yükü

i : Bileşiklerin Dipol Momentleri (D)

k : Bileşiklerin literatürden alınan deneysel % inhibitör etkinlikleri

Çizelge 3.7. PM3 yarı deneysel yöntemle göre sıvı fazda 25 °C'de bileşiklerin hesaplanan verileri

Bileşik	$E_L^a$	$E_H^b$	$E_L-E_H^c$	$Z^d$	$Z_{(1N)}^e$	$Z_{(3N)}^f$	$\pi_{(1N)}^g$	$\pi_{(3N)}^h$	$\mu^i$	%P <sup>k</sup>
1	-0,693	-9,707	10,400	-0,524	-0,380	0,488	-0,409	0,417	6,38	17,5
2	-0,352	-9,180	8,828	-0,838	0,423	0,396	0,351	-0,421	6,44	29,0
3	-0,407	-9,192	8,785	-0,867	0,402	-0,364	0,330	-0,386	6,31	35,0
4	-0,356	-8,895	8,629	-0,889	0,360	-0,104	0,286	-0,439	6,65	88,5
5	-0,480	-9,202	8,722	-1,049	0,438	-0,326	0,369	-0,347	4,47	83,5
6	-1,158	-9,212	8,054	-1,210	0,434	0,104	0,364	-0,311	6,22	92,5
7	-0,454	-9,217	8,763	-1,458	0,404	-0,343	0,334	0,364	6,19	93,3
8	-0,880	-8,820	7,640	-1,338	0,401	-0,278	0,335	-0,302	5,75	94,0
9	-0,920	-9,145	8,225	-1,222	0,410	-0,312	0,343	0,332	6,04	95,0
10	-0,472	-9,288	8,810	-1,470	0,284	-0,346	0,249	0,370	6,16	95,0
11	-0,522	-9,264	8,742	-2,085	0,282	-0,296	0,249	0,316	5,93	96,0

Burada;

a : LUMO enerjisi (eV)

b : HOMO enerjisi (eV)

c : LUMO ve HOMO enerjileri arasındaki fark (eV)

d : Bileşiklerin toplam yükü

e : 1 numaralı azot atomu üzerindeki yük

f : 3 numaralı azot atomu üzerindeki yük

g : 1 numaralı azot atomunun  $\pi$  yükü

h : 3 numaralı azot atomunun  $\pi$  yükü

i : Bileşiklerin Dipol Momentleri (D)

k : Bileşiklerin literatürden alınan deneysel % inhibitör etkinlikleri

Çizelge 3.8. AM1 yarı deneysel yöntemle göre sıvı fazda 25 °C'de bileşiklerin hesaplanan verileri

Bileşik	$E_L^a$	$E_H^b$	$E_L-E_H^c$	$Z^d$	$Z_{(1N)}^e$	$Z_{(3N)}^f$	$\pi_{(2N)}^g$	$\pi_{(3N)}^h$	$\mu^i$	%P <sup>k</sup>
1	0,850	-9,452	10,302	-0,989	-0,328	-0,167	-0,187	-0,069	5,63	17,5
2	-0,257	-9,355	9,078	-1,241	-0,206	-0,332	-0,405	-0,182	5,40	29,0
3	-0,328	-9,268	8,94	-1,364	-0,211	-0,313	-0,491	-0,177	5,41	35,0
4	-0,263	-8,925	8,662	-1,472	-0,239	-0,363	-0,387	-0,215	5,87	88,5
5	-0,387	-9,351	8,964	-1,228	-0,196	-0,291	-0,347	-0,328	3,56	83,5
6	-0,952	-9,287	8,335	-1,753	-0,193	-0,259	-0,344	-0,295	5,21	92,5
7	0,390	-9,334	9,724	-1,512	-0,208	-0,293	-0,358	-0,330	5,16	93,3
8	-0,595	-8,927	8,332	-1,735	-0,202	-0,276	-0,352	-0,312	3,40	94,0
9	-0,760	-9,133	8,373	-1,815	-0,201	-0,275	-0,351	-0,311	5,26	95,0
10	-0,356	-9,387	9,031	-1,997	-0,177	-0,308	-0,298	-0,352	5,56	95,0
11	-0,410	-9,344	8,934	-2,145	-0,179	-0,267	-0,294	-0,303	5,41	96,0

Burada;

a : LUMO enerjisi (eV)

b : HOMO enerjisi (eV)

c : LUMO ve HOMO enerjileri arasındaki fark (eV)

d : Bileşiklerin toplam yükü

e : 1 numaralı azot atomu üzerindeki yük

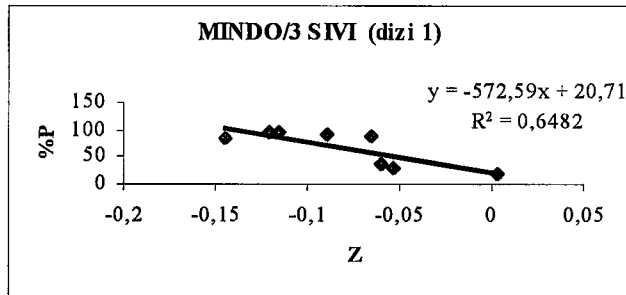
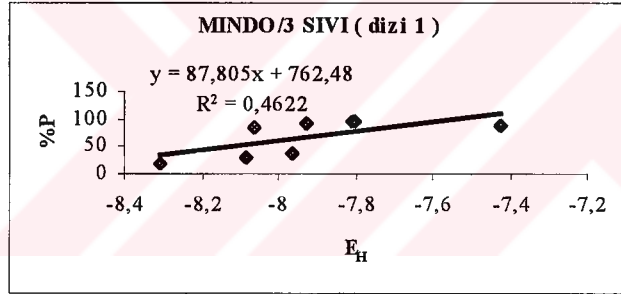
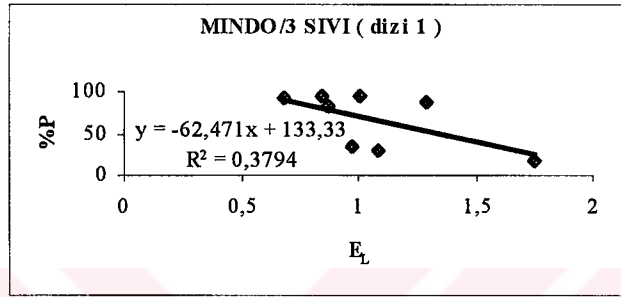
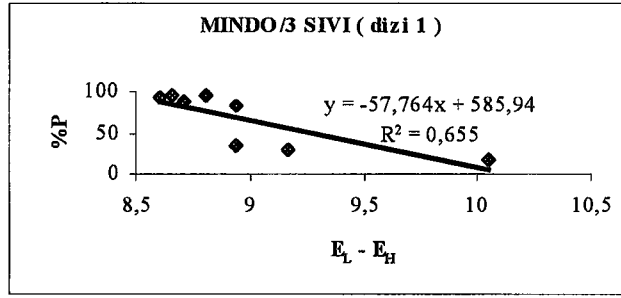
f : 3 numaralı azot atomu üzerindeki yük

g : 1 numaralı azot atomunun  $\pi$  yükü

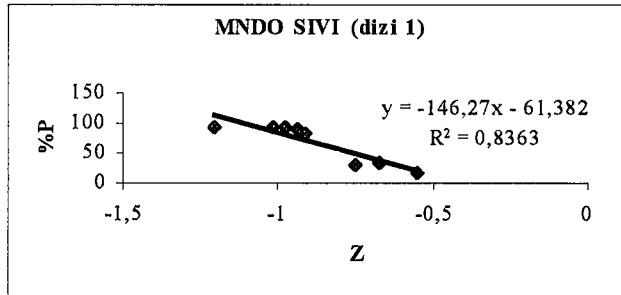
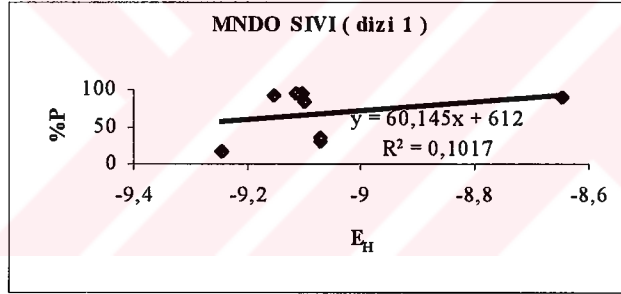
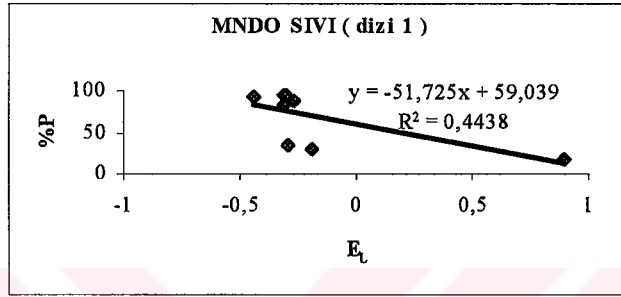
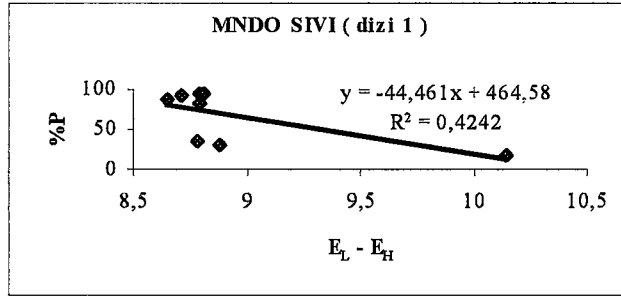
h : 3 numaralı azot atomunun  $\pi$  yükü

i : Bileşiklerin Dipol Momentleri (D)

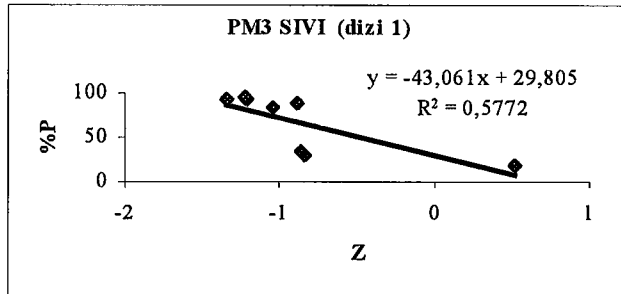
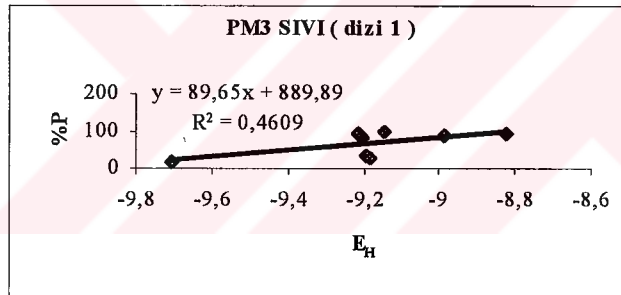
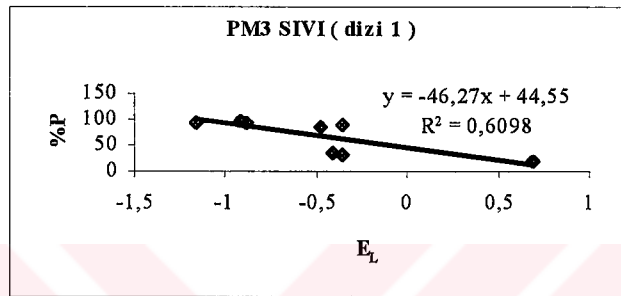
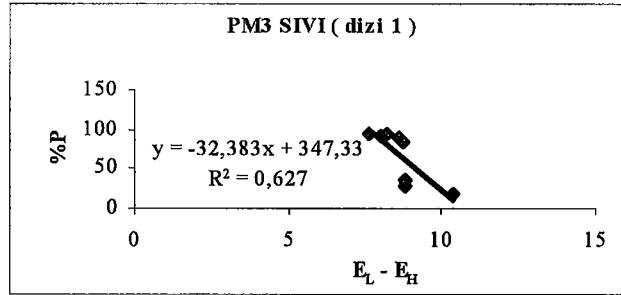
k : Bileşiklerin literatürden alınan deneysel % inhibitör etkinlikleri



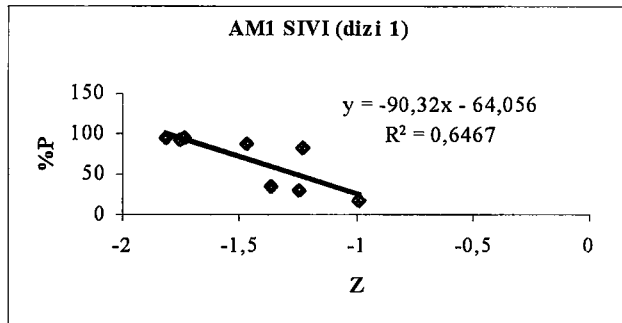
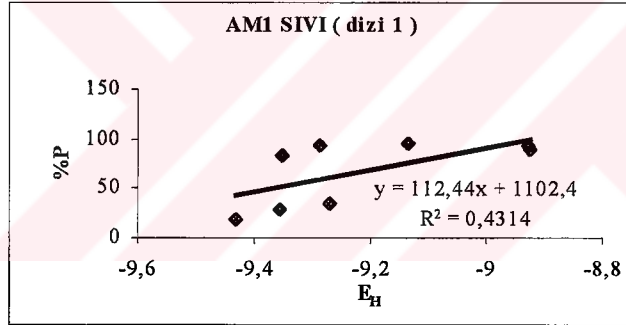
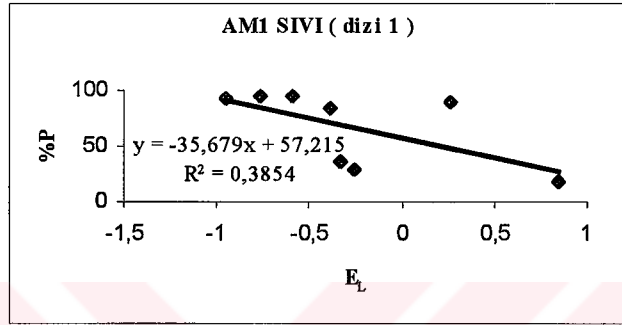
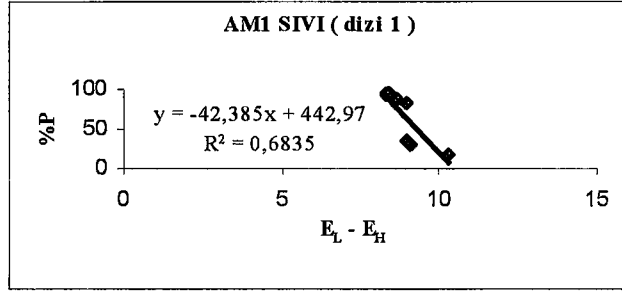
Şekil 3.18. 25 °C'de sıvı fazda MINDO/3 yarı deneysel yöntemine göre Dizi1 için sırasıyla; P- $E_L-E_H$ , P- $E_L$ , P- $E_H$ , P- $Z$  grafikleri



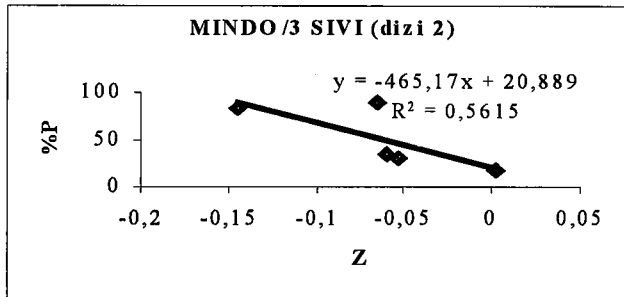
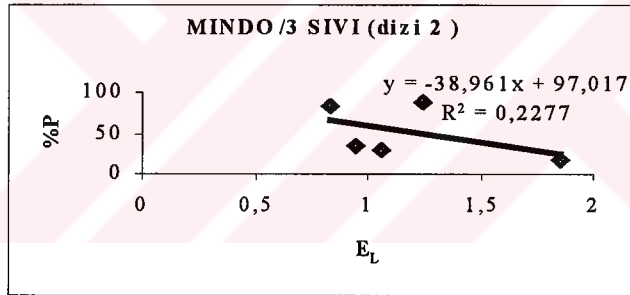
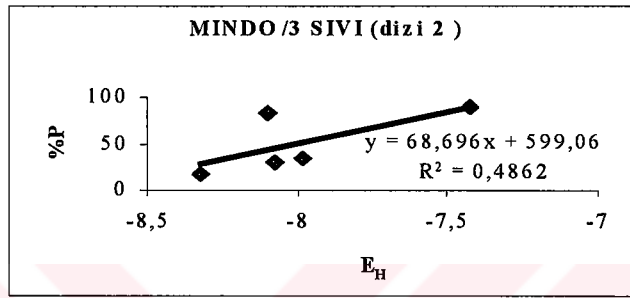
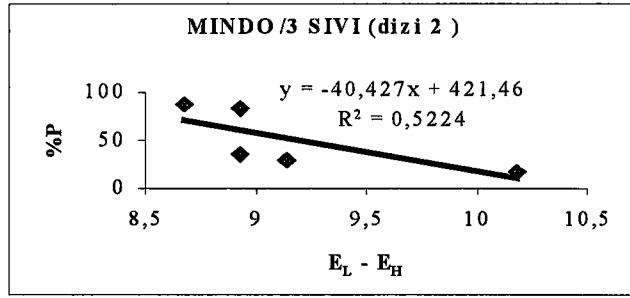
Şekil 3.19. 25 °C'de sıvı fazda MNDO yarı deneysel yöntemine göre Dizi1 için sırasıyla; P– $E_L$ - $E_H$ , P– $E_L$ , P– $E_H$ , P–Z grafikleri



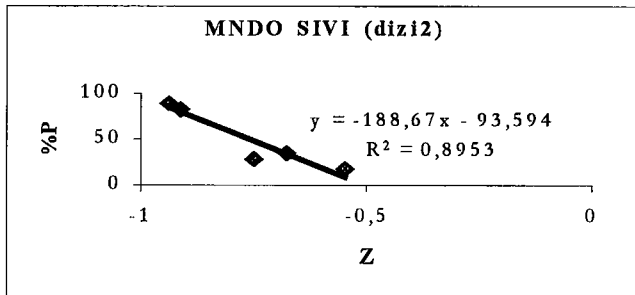
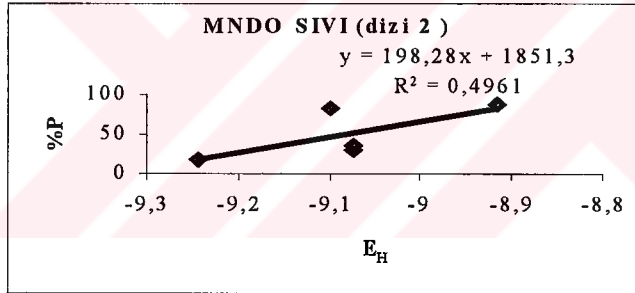
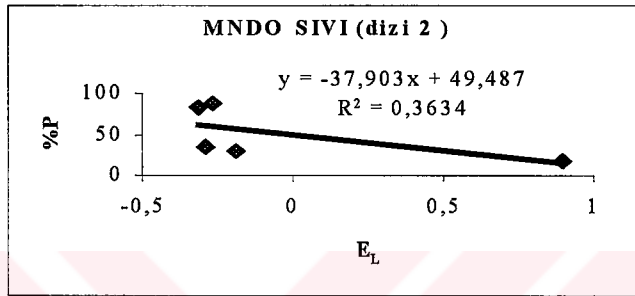
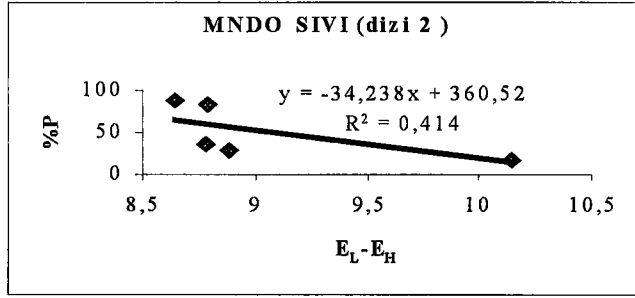
Şekil 3.20. 25 °C'de sıvı fazda PM3 yarı deneysel yöntemine göre Dizil için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



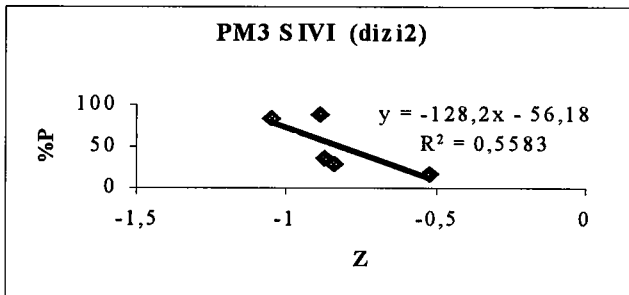
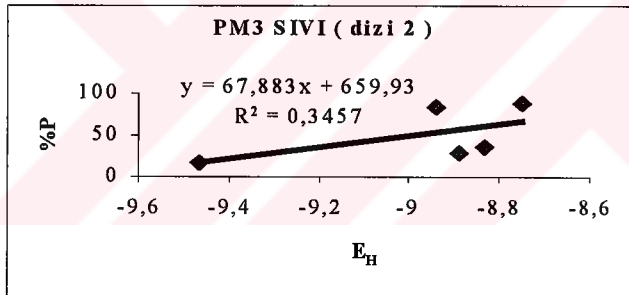
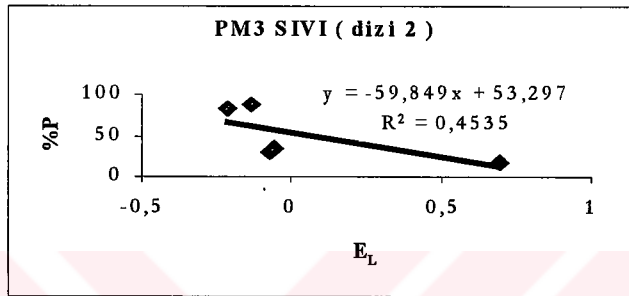
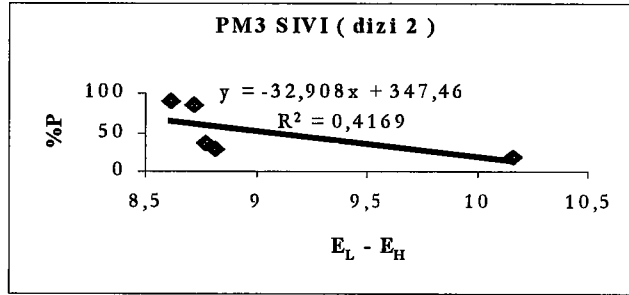
Şekil 3.21. 25 °C'de sıvı fazda AM1 yarı deneysel yöntemine göre Dizil için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



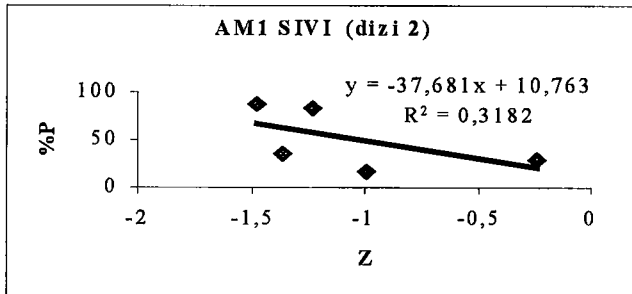
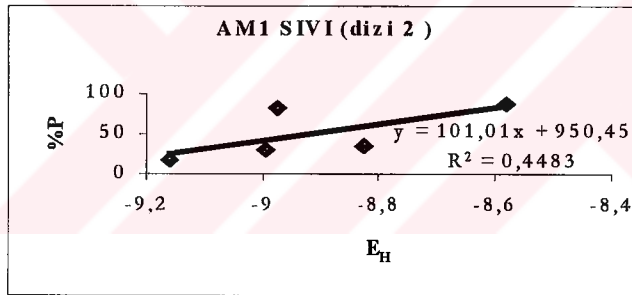
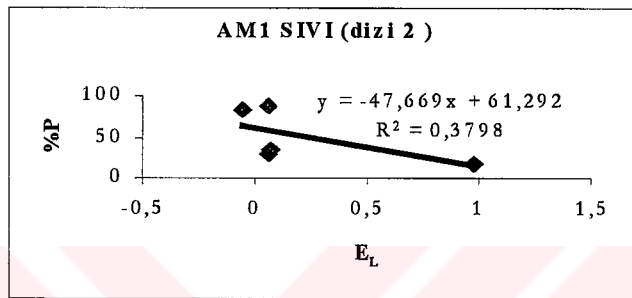
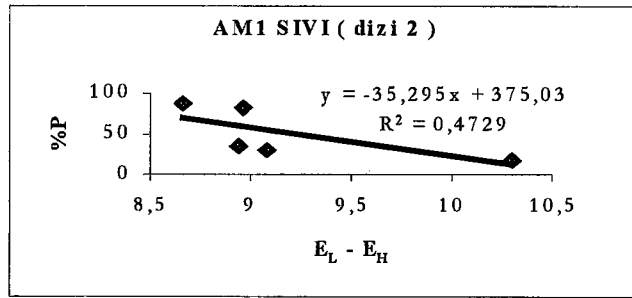
Şekil 3.22. 25 °C'de sıvı fazda MINDO/3 yarı deneysel yöntemine göre Dizi2 için sırasıyla; P- $E_L$ - $E_H$ , P- $E_L$ , P- $E_H$ , P-Z grafikleri



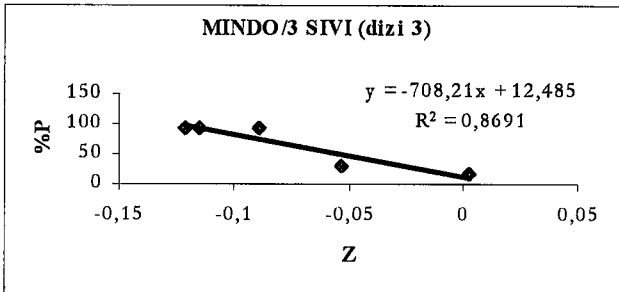
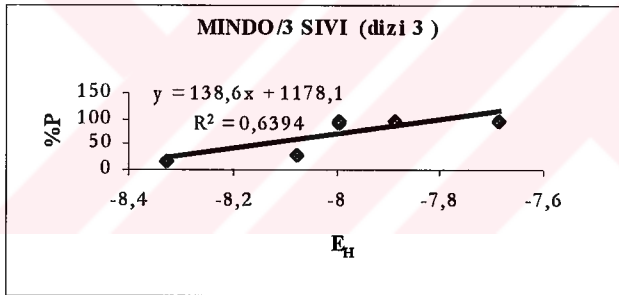
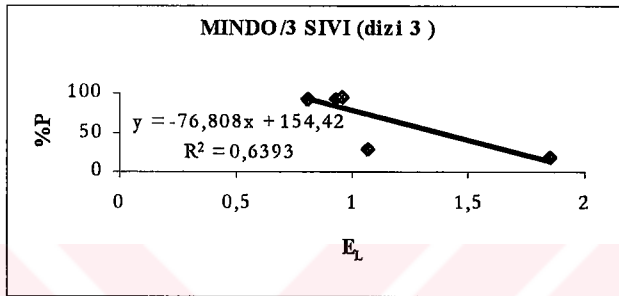
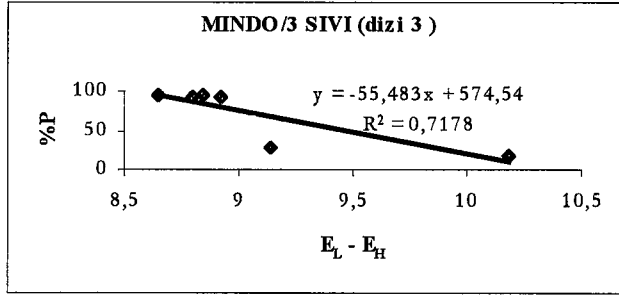
Şekil 3.23. 25 °C'de sıvı fazda MNDO yarı deneysel yöntemine göre Dizi2 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



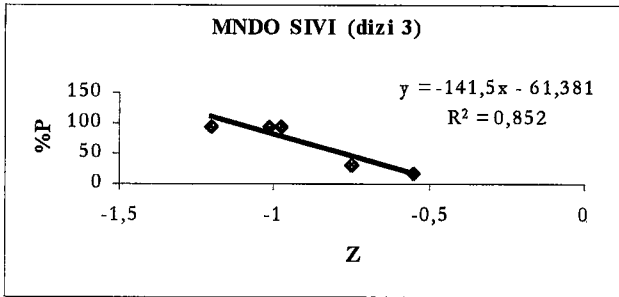
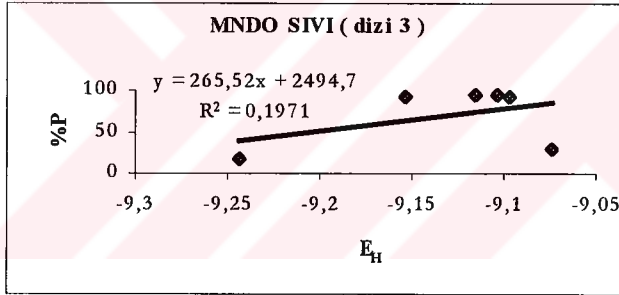
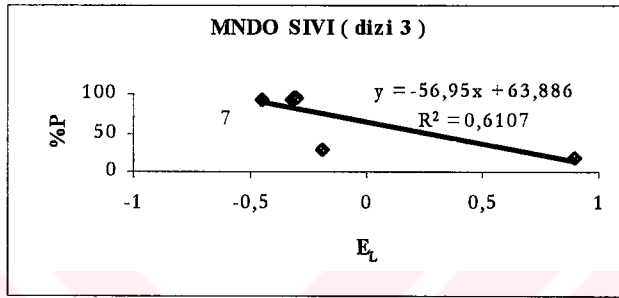
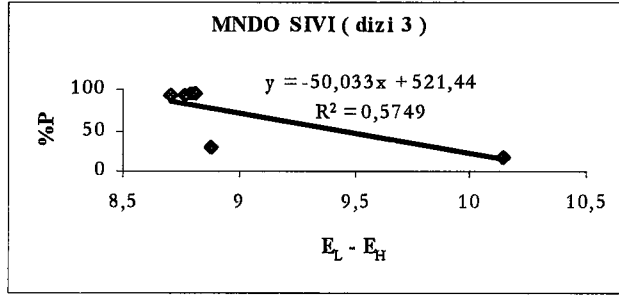
Şekil 3.24. 25 °C'de sıvı fazda PM3 yarı deneysel yöntemine göre Dizi2 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



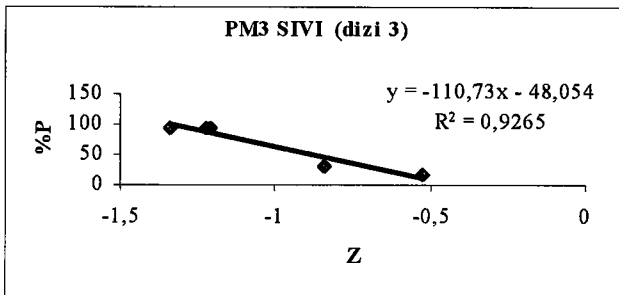
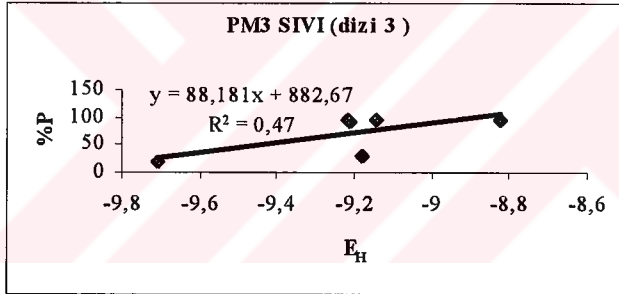
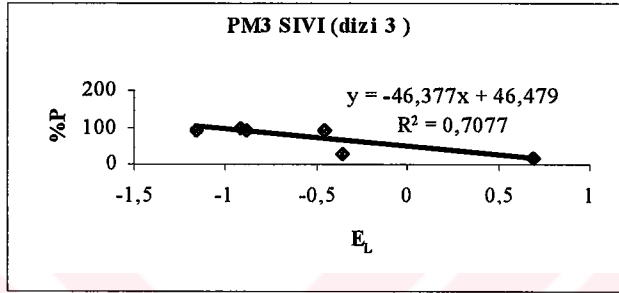
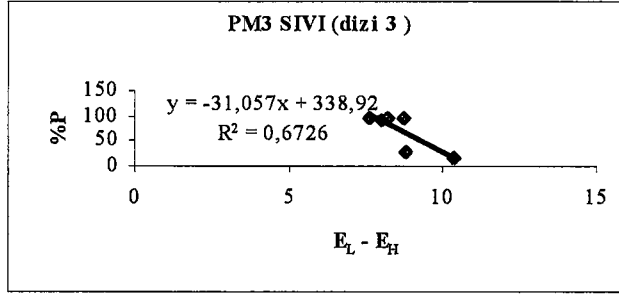
Şekil 3.25. 25 °C'de sıvı fazda AM1 yarı deneysel yöntemine göre Dizi2 için sırasıyla; P- $E_L-E_H$ , P- $E_L$ , P- $E_H$ , P-Z grafikleri



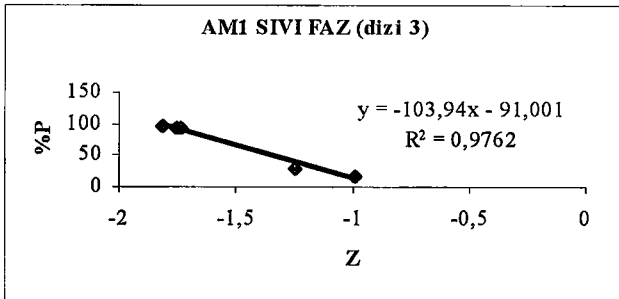
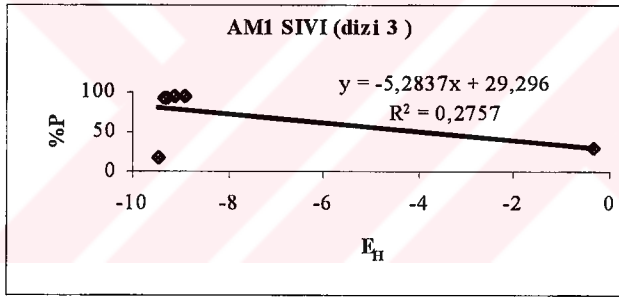
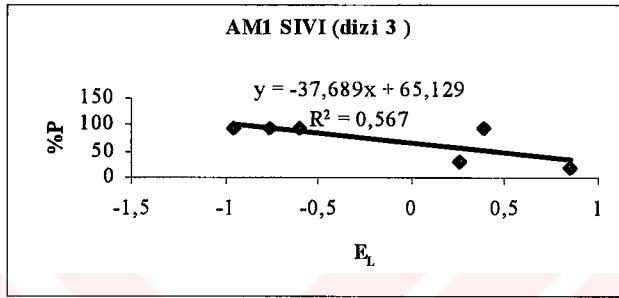
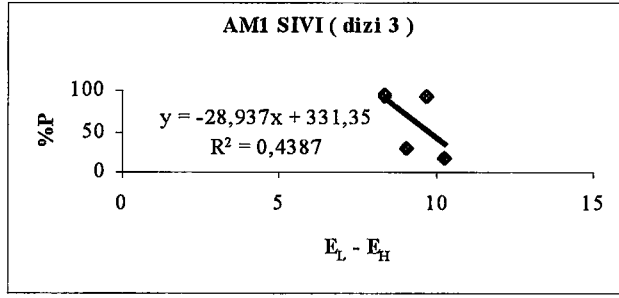
Şekil 3.26. 25 °C'de sıvı fazda MINDO/3 yarı deneysel yöntemine göre Dizi3 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



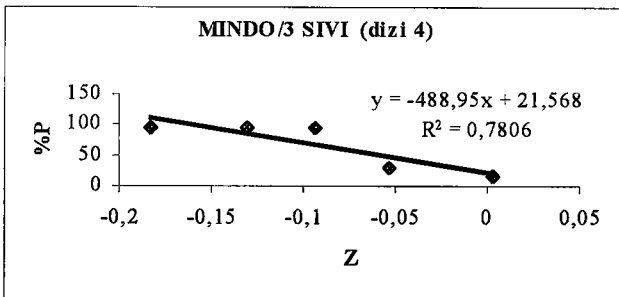
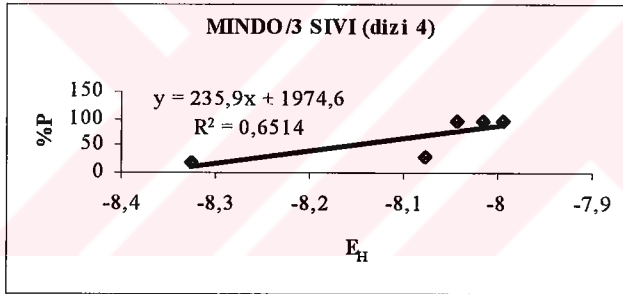
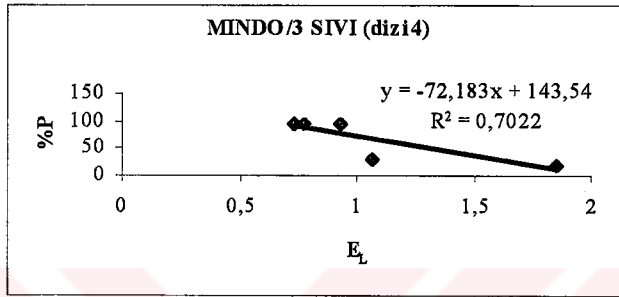
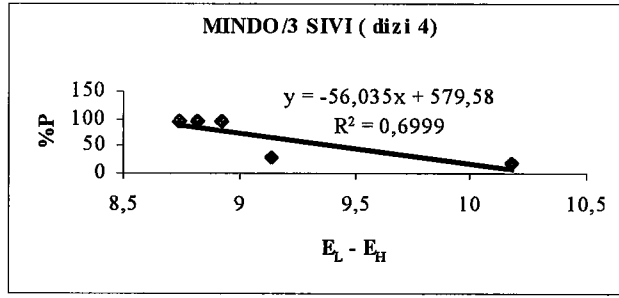
Şekil 3.27. 25 °C'de sıvı fazda MNDO yarı deneysel yöntemine göre Dizi3 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



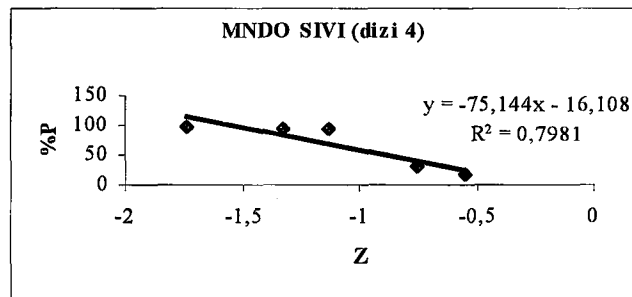
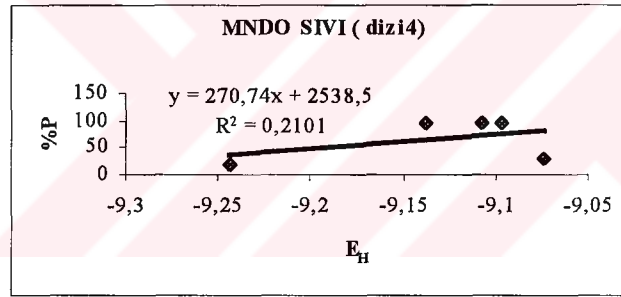
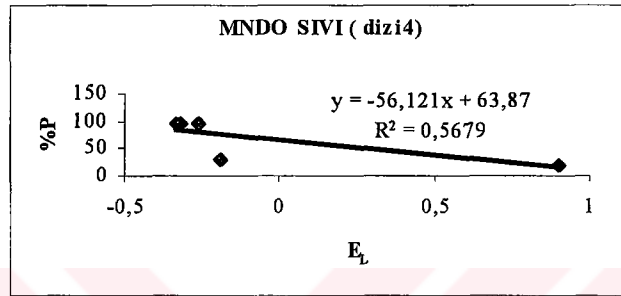
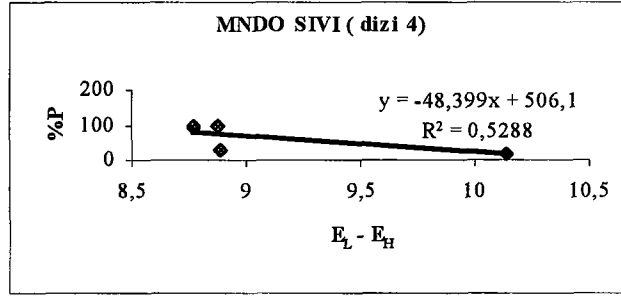
Şekil 3.28.25 °C'de sıvı fazda PM3 yarı deneysel yöntemine göre Dizi3 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



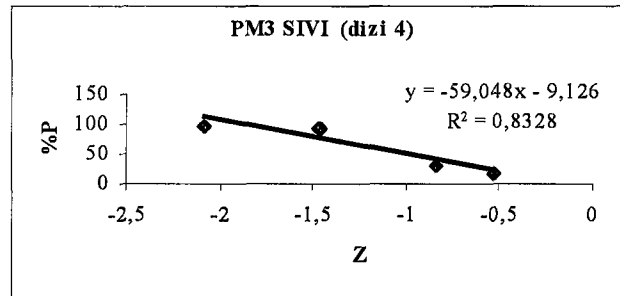
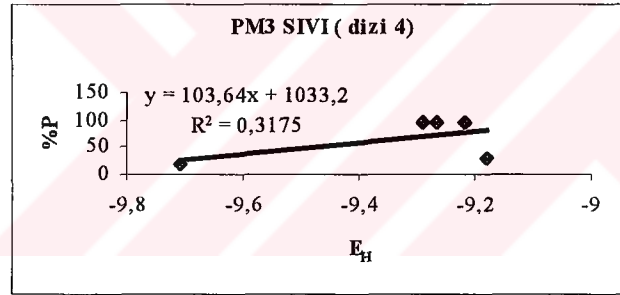
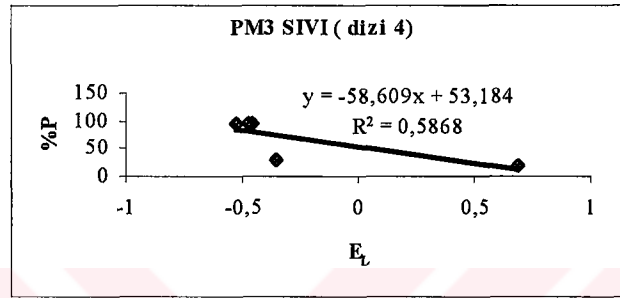
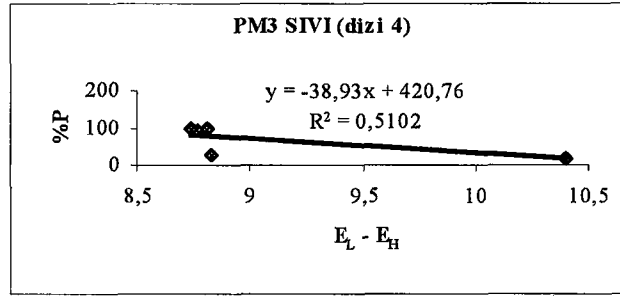
Şekil 3.29.25 °C'de sıvı fazda AM1 yarı deneysel yöntemine göre Dizi3 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



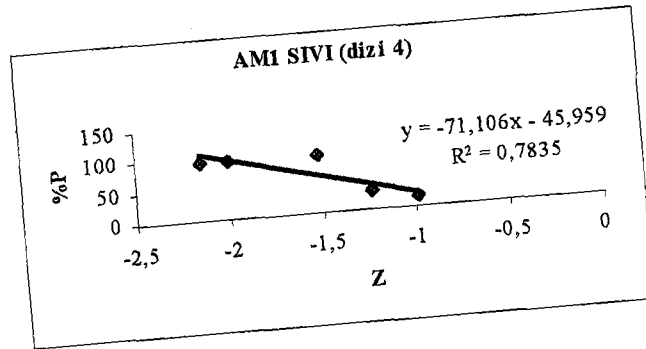
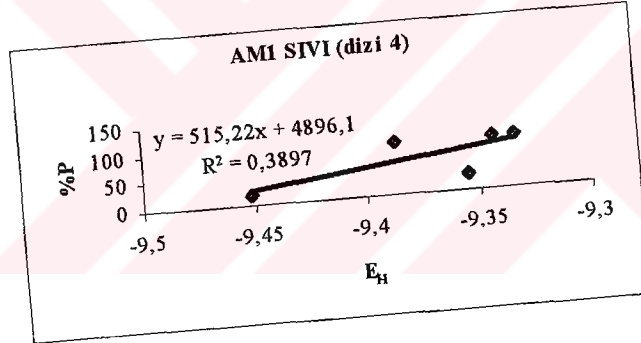
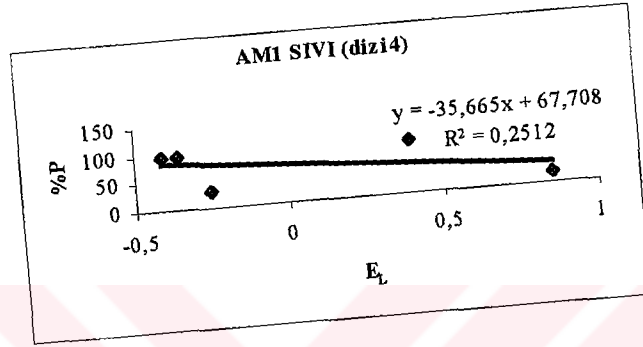
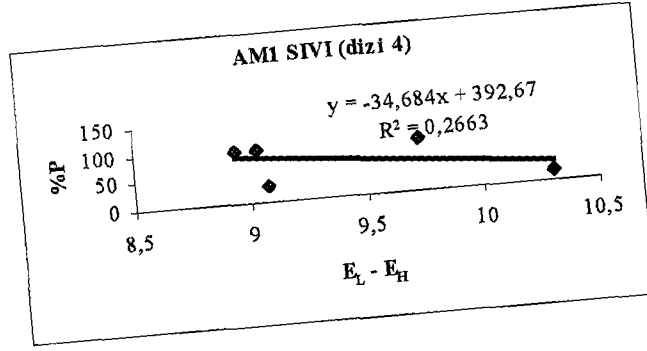
Şekil 3.30.25 °C'de sıvı fazda MINDO/3 yarı deneysel yöntemine göre Dizi4 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



Şekil 3.31.25 °C'de sıvı fazda MNDO yarı deneysel yöntemine göre Dizi4 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



Şekil 3.32.25 °C'de sıvı fazda PM3 yarı deneysel yöntemine göre Dizi4 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri



Şekil 3.33.25 °C'de sıvı fazda AMI yarı deneysel yöntemine göre Dizi4 için sırasıyla; P-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, P-E<sub>L</sub>, P-E<sub>H</sub>, P-Z grafikleri

Daha önce giriş bölümünde anlatılan teorik bilgilere dayanarak, incelenen moleküllerde, elektron yoğunluğunun en fazla olabileceği heteroatom (burada 1 ve 3 numaralı azot atomları) üzerindeki yükler ( $Z_{1N}$ ,  $Z_{3N}$ ), yine bu heteroatomların  $\pi$  yükleri ( $\pi_{1N}$ ,  $\pi_{3N}$ ) ve bileşiklerin dipol momentleri ( $\mu$ ) ile inhibasyon arasında bir korelasyon kurulmaya çalışılmış ancak hem gaz fazında hem de sıvı fazda uygulanan yarıdeneysel yöntemler için herhangi bir uyum bulunamamıştır.



## KAYNAKLAR DİZİNİ

Aksüt, A. A., Standart Ekonomik ve Teknik Dergisi, 21, 18-31, 1982

Allah, A. G. Gad, Hefny, M.M., Salih, S. A., and El Basiouny, M. S., 1989, Corros. NACE, 45, 574

Allah, A. G. Gad, Moustafa, H., 1991, Department of Chemistry Faculty of Science Cairo University, Giza, Egypt

Aramaki, K., 1980, Proc. 5 th Eur. Symp. Corr. İnhib., Ferrara 267

Aramaki, K., Hagiwara, M., and Nishihara, H., August 1987, J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, Vol 134, No.8

Aramaki, K., Mochizuki, T., Nishihara, H., 1988, J. Electrochem. Soc., Vol.135, 2427

Doruk, M., 1982, Korozyon ve Önlenmesi, ODTÜ, Mühendislik Fakültesi Yayınları, 70

Duphin, P., de Savignac, A., Lattes, A., 1982, Werkstoffe und Korrosion, Vol.33, 203

Erbil, M., 1984, Korozyon-I, Segem, Ankara

Goliak, Yu V., Beloglazov, S. M., 2000, Proceedings of the VII th International Corrosion Symposium, Yıldız Teknik Üniversitesi Matbası, İstanbul

Grigorijev, V. P., Ekilik, V. V., 1968, Prot. Met., Vol. 4, 31

Klopman, G., 1968, J. Amer. Chem. Soc., Vol.90, 543

Li, S.L., Wang, Y. G., Chen, S. H., Yu, R., Lei, S. B., Ma, H. Y., Liu, De X., 1999, Corrosion Science, Vol.41

Raicheva, S. N., Aleksiev, B. V., and Sokolova, E. I., 1993, Corrosion Science, Vol. 34, No. 2

Salem, L., 1968, J. Amer-Chem. Soc., Vol.90, 543

Sklorzka, S. S., Kaminsky, M., 1973, Caras. Sci., Vol.13, 1

Szeptycka, B., Kwiatkoeski, L., 2000, Proceedings of the 9 th European Symposium on Corrosion Inhibitors (9 SEIC), Ann. Univ. Sez. V., Suppl., No.11

Üneri, S., 1978, Elektrokimya I, Ankara Ü. Fen Fakültesi Yayınları

Üneri, S., 1979, Elektrokimya I, Ankara Ü. Fen Fakültesi Yayınları

Üneri, S., 1981, Korozyon Mühendisliği, Segem, Ankara

Üneri, S., 1984, Korozyon İnhibitörlerinin Prensipleri ve Pratiği, Segem, Ankara

Xiao-Ci, Y., Hong, Z., Ming-Dao, L., Hong-Xuan, R., Lu-An, Y., 2000, Corrosion Science, Vol. 42

