



**PIRİDİNYUM İYONU İÇEREN MONO-, Dİ-, TRİ-
KATYONİK YÜZEY AKTİF MADDELERİN SENTEZİ
VE ASİDİK ORTAMDAKİ KOROZYON İNHİBİSYON
ETKİNLİKLERİ**

Fatih ŞEKER



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PIRİDİNYUM İYONU İÇEREN MONO-, Dİ-, TRİ-KATYONİK YÜZEY AKTİF
MADDELERİN SENTEZİ VE ASİDİK ORTAMDAKİ KOROZYON
İNHİBİSYON ETKİNLİKLERİ**

Fatih ŞEKER
0000-0003-1796-3949

Doç. Dr. Serkan ÖZTÜRK
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2025
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PİRİDİNYUM İYONU İÇEREN MONO-, Dİ-, TRİ-KATYONİK YÜZEY AKTİF MADDELERİN SENTEZİ VE ASİDİK ORTAMDAKİ KOROZYON İNHİBİSYON ETKİNLİKLERİ

Fatih ŞEKER

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Serkan ÖZTÜRK

Bu tez çalışması kapsamında, piridinyum bazlı mono-, di- ve tri- katyonik yüzey aktif maddelerin sentezleri gerçekleştirildi. Sentezlenen iki adet mono-, 7 adet di- ve 6 adet tri- katyonik olmak üzere piridinyum iyonu içeren toplam 15 adet yüzey aktif maddenin kimyasal yapıları, FTIR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edildi. Sentezlenen her bir ürünün C, H ve N elementi yüzdeleri elementel analiz tekniği ile belirlendi. Farklı sayıda pozitif grup içeren söz konusu yüzey aktif maddelerin metal korozyonuna karşı inhibisyon etkinlikleri ve korozyon hızları kütle kaybı yöntemi ile hesaplandı. Kütle kaybı ile yapılan korozyon testlerinde soğuk haddelenmiş düşük karbon çeliği metalleri asidik korozyon ortam olan 1,0 M HCl içerisine 24 saat boyunca oda sıcaklığında (25 °C) daldırıldı. Daldırılmadan önce ve sonraki metallerde meydana gelen tartım farkları kütle kaybı olarak not edildi. Korozyon testleri neticesinde sentezlenen katyonik yüzey aktif maddelerin tamamının korozyon hızının yüksek olduğu asidik ortamda oldukça iyi korozyon inhibisyon özelliği gösterdikleri tespit edildi. Asidik ortamda belirlenen inhibisyon etkinliklerinde bazı yüzey aktif maddeler için karbon zincir uzunluğunun ve inhibitör konsantrasyonunun etkili olduğu belirlendi. Bununla birlikte, yüzey aktif maddelerin metal yüzeyine adsorbe olduklarını kanıtlamak için metal yüzeyine damlatılan saf suyun yüzeyle yaptığı temas açısı ölçümleri, ve bu adsorpsiyonun türü ile alakalı bilgi almak için de Langmuir adsorpsiyon izotermi çalışmaları yapıldı. Bu izoterm çalışmaları sonucunda kimyasal adsorpsiyonun baskın olduğu belirlendi. İnhibitörlerin, asidik ortamda metal korozyonuna karşı etkinlikleri asidik ortamdan çıkarılan metallerin, optik mikroskop kamera ve taramalı elektron mikroskobu (TEM) cihazı ile elde edilen yüzey görüntüleri ile desteklendi.

Anahtar Kelimeler: Sentez, piridinyum iyonu, katyonik yüzey aktif madde, korozyon, korozyon inhibitörü, asidik ortam

2025, xx + 128 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS OF MONO-, DI-, TRI-CATIONIC SURFACTANTS CONTAINING PYRIDINIUM ION AND CORROSION INHIBITION EFFICIENCIES IN ACIDIC MEDIUM

Fatih ŞEKER

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Serkan ÖZTÜRK

In this thesis, pyridinium based mono-, di- and tri- cationic surfactants were synthesized. The chemical structures of a total of 15 surfactants containing pyridinium ions including two mono-, 7 di- and 6 tri- cationic surfactants were characterized by FTIR, ¹H NMR and ¹³C NMR spectroscopy. The percentages of C, H and N elements of each synthesized product were determined by elemental analysis technique. Inhibition activities and corrosion rates of the surfactants containing different numbers of positive groups against metal corrosion were calculated by weight loss method. In weight loss corrosion tests, cold rolled low carbon steel metals were immersed in 1,0 M HCl, an acidic corrosive medium, for 24 hours at room temperature (25 °C). Weighing differences in the metals before and after immersion were noted as weight loss. As a result of the corrosion tests, it was determined that all of the synthesized cationic surfactants showed very good corrosion inhibition properties in acidic media where the corrosion rate is high. It was determined that carbon chain length and inhibitor concentration were effective for some surfactants in the inhibition activities determined in acidic media. In addition, contact angle measurements of pure water dropped on the metal surface were performed to prove that the surfactants adsorb to the metal surface, and Langmuir adsorption isotherm studies were performed to get information about the type of adsorption. As a result of these isotherm studies, it was determined that chemical adsorption was dominant. The effectiveness of the inhibitors against metal corrosion in acidic media was supported by the surface images of the metals removed from the acidic media obtained by optical microscope camera and scanning electron microscopy (SEM) device.

Key words: Synthesis, pyridinium ion, cationic surfactant, corrosion, corrosion inhibitor, acidic environment

2025, xx + 128 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezim boyunca desteğini her zaman hissettiğim, bana her zaman yardımcı olan ve yüksek lisans eğitiminde işlerimi çoğunlukla kolaylaştıran danışman hocam ve aynı zamanda çok samimi arkadaşım **Doç. Dr. Serkan ÖZTÜRK**'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım bana yardımcı olan başta kimyager **Gülşen AKGÜL** olmak üzere kimyager **Edanur BEYAZ**'a ve **Melda TEKİN**'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım içerisinde yer alan temas açısı ölçümlerinde, kadrosu Fizik bölümünde bulunan **Araş. Gör. Dr. Zafer GÜLTEKİN**'in bir buluş olarak ürettiği ve 2024/009091 numaralı patent başvurusu ile standart olarak tescil ettirdiği el yapımı temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Kendisini hem bu buluşundan ötürü tebrik eder hem de bu cihazı kullanmak üzere hizmetimize sunduğu için teşekkürlerimi sunarım.

Ders ve araştırma sürecinde desteklerini esirgemeyen hep yanımda olan sevgili eşim **Pınar ŞEKER**'e çocuklarım **Zeynep**, **Ali İhsan** ve **Ömer ŞEKER**'e ve çok değerli annem **Kafiye ŞEKER**, babam **İhsan ŞEKER** ve kardeşlerim **Kudret AKIN**, **Tülay GÜNEŞ** ve **Hülya ŞEKER**'e teşekkürlerimi sunarım.

Fatih ŞEKER
20/02/2025

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
TEŞEKKÜR.....	x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
1.GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	2
2.1. Yüzey Aktif Maddeler.....	2
2.2. Piridinyum Tuzu ve Piridinyum İyonu İçeren Yüzey Aktif Maddelerin Kullanıldığı Yerler.....	4
2.3. Korozyon.....	5
2.4. Önemi Bakımından Korozyon.....	6
2.5. Korozyon Neden Oluşur?.....	7
2.6. Korozyon Türleri.....	10
2.6.1. Genel korozyon.....	10
2.6.2. Galvanik korozyon.....	11
2.6.3. Çukurcuk korozyonu.....	12
2.6.4. Aralık korozyonu.....	13
2.6.5. Tanelerarası korozyon.....	13
2.6.6. Seçimli korozyon.....	13
2.6.7. Erozyon korozyonu.....	14
2.6.8. Gerilmeli korozyon çatlaması.....	15
2.7. Korozyon İnhibitörleri.....	15
2.7.1. İnhibitörlerin etki mekanizmaları.....	16
2.8. Piridinyum İyonu İçeren Bileşiklerin Korozyon İnhibitörü Olarak Kullanıldığı Literatür Örnekleri.....	17
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	27
3.1. Materyal.....	27
3.1.1. Kullanılan cihazlar.....	27
3.1.2. Sentezlerde Kullanılan reaktifler ve çözücüler.....	28
3.1.3. Korozyon testleri için yararlanılan metal ve özellikleri.....	30
3.2. Sentez Yöntemleri.....	31
3.2.1. Korozyon inhibitörü olarak kullanılan mono-katyonik yüzey aktif maddelerin (3a ve 3b) sentezleri.....	31
3.2.2. Korozyon inhibitörü olarak kullanılan di-katyonik yüzey aktif maddelerin (6a-6e, 10, 11) sentezleri.....	34
3.2.3. Korozyon inhibitörü olarak kullanılan tri-katyonik yüzey aktif maddelerin (16, 17, 22, 23, 28, 29) sentezleri.....	43
3.3. Asidik Ortamda Gerçekleşen Korozyon Testleri.....	56
3.4. Temas Açısı Ölçümleri.....	58
3.5. Adsorpsiyon İzotermi Çalışmaları.....	58
3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Optik Mikroskop Kamera ile Metal Yüzey Görüntülerinin İncelenmesi.....	59
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	60
4.1. Asidik Ortamda Korozyon İnhibitörü Görevinde Kullanılacak Yüzey	

Aktif Maddelerin Sentez Şemaları ve Spektral Yorumlamaları.....	60
4.1.1. Mono-katyonik yüzey aktif maddeler.....	60
4.1.2. Di-katyonik yüzey aktif maddeler.....	67
4.1.3. Tri-katyonik yüzey aktif maddeler.....	75
4.2. 1.0 M HCl Ortamında Yapılan Korozyon Testi Sonuçları.....	90
4.2.1. Mono-katyonik yüzey aktif maddeler için sonuçlar.....	91
4.2.2. Di-katyonik yüzey aktif maddeler için sonuçlar.....	92
4.2.3. Tri-katyonik yüzey aktif maddeler için sonuçlar.....	94
4.3. Temas Açısı Ölçüm Sonuçları.....	95
4.3.1. Mono-katyonik yüzey aktif maddeler için.....	96
4.3.2. Di-katyonik yüzey aktif maddeler için.....	97
4.3.3. Tri-katyonik yüzey aktif maddeler için.....	100
4.4. Langmuir Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları.....	103
4.4.1. Mono-katyonik yüzey aktif maddeler için.....	104
4.4.2. Di-katyonik yüzey aktif maddeler için.....	107
4.4.3. Tri-katyonik yüzey aktif maddeler için.....	109
4.5. Metal Yüzeyi Görüntüleme Sonuçları.....	112
4.5.1. Dijital optik mikroskop kamera ile alınan metal yüzey görüntüleri.....	112
4.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile alınan metal yüzey görüntüleri.....	116
5. SONUÇ.....	119
KAYNAKLAR	121
ÖZGEÇMİŞ	127

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
C	Karbon
H	Hidrojen
N	Azot
HCl	Hidroklorik asit
°C	Santigrad derece
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
M	Molar konsantrasyon
MHz	Megahertz
Mn	Mangan
P	Fosfor
S	Kükürt
Fe	Demir
cm	Santimetre
mmol	milimol
g	gram
mL	Mililitre
NaHCO ₃	Sodyum bikarbonat
Na ₂ SO ₄	Sodyum sülfat
CHCl ₃	Kloroform
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
CH ₃ OH	Metanol
µL	Mikrolitre
Py	Piridin
s	Singlet
d	Dublet
t	Triplet ve daldırma süresi
ΔW	Ağırlık kaybı
A	Yüzey alanı
mg	Miligram
sa	Saat
C _{inh}	İnhibitör konsantrasyonu
Θ	Yüzey kaplaması
K _{ads}	Adsorpsiyona ait denge sabiti
ΔG ⁰ _{ads}	Adsorpsiyona ait Gibbs serbest enerji
R	Evrensel gaz sabiti
T	Mutlak sıcaklık
kJ	kilojul

Kısaltmalar	Açıklama
FT-IR	Fourier-transform infrared spektroskopisi
NMR	Nükleer manyetik rezonans
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
DAB	Dodesil amonyum bileşiği
DNA	Deoksiribonükleik asit
NBS	National Bureau of Standards
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
ppm	Parts per million (milyonda bir)
AFM	Atomic force microscopy (Atomik kuvvet mikroskobu)
ATR	Attenuated total reflectance (Zayıflatılmış toplam yansıma)
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
DMSO	Dimetilsülfoksit
TLC	Thin layer chromatography (İnce taba kromatografisi)
TEA	Trietilamin
EN	Erime noktası
M _A	Molekül ağırlığı
dk	dakika
KH	Korozyon hızı
IE	İnhibisyon etkinliği

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 1.1.	Piridinyum katyonu	1
Şekil 2.1.	Yüzey aktif bileşiklerin sınıflandırılması	2
Şekil 2.2.	Sınıflandırılmalarına göre yüzey aktif madde örnekleri	3
Şekil 2.3.	Piridinyum tuzlarının kullanım alanları	4
Şekil 2.4.	Metal malzemelerin paslanmasına örnekler	5
Şekil 2.5.	Korozyonun etkileri	6
Şekil 2.6.	Korozyon olayına neden olan faktörler	8
Şekil 2.7.	Korozyonun sınıflandırılması	8
Şekil 2.8.	Bazı korozi ortamı ve örnekleri	9
Şekil 2.9.	Korozyon oluşumunu etkileyen faktörler	9
Şekil 2.10.	Korozyon türleri	10
Şekil 2.11.	Genel korozyon örneği	11
Şekil 2.12.	Alüminyum ile bakır arasında gerçekleşen galvanik korozyon	11
Şekil 2.13.	Çukurcuk korozyonu	12
Şekil 2.14.	Çinkonun seçiciliği	14
Şekil 2.15.	Erozyon korozyon örneği	14
Şekil 2.16.	Gerilmeli korozyon örneği	15
Şekil 2.17.	İnhibitörlerin çalışma prensibi şeması	16
Şekil 2.18.	N-alkil-4-(4-hidroksibut-2-inil) piridinyum bromürlerin yapısı	17
Şekil 2.19.	Çalışmada sentezlenen korozyon inhibitörleri	18
Şekil 2.20.	Hekzadesil piridinyum bromür (HDPB) yapısı	19
Şekil 2.21.	Çalışmada sentezlenen piridinyum iyonuna sahip korozyon inhibitörleri	19
Şekil 2.22.	Çalışmada korozyon inhibitör olarak sentezlenen tri-katyonik yüzey aktif madde	20
Şekil 2.23.	Çalışmada korozyon inhibitörü olarak sentezlenen katyonik ve gemini tipi yüzey aktif maddeler	21
Şekil 2.24.	Çalışmada sentezlenen mono-, di- ve tetra-katyonik yüzey aktif maddelerin yapıları	22
Şekil 2.25.	Çalışmada sentezlenen iyonik sıvı	23
Şekil 2.26.	Sentezlenen kinazolin-4(3H)-on türevleri	23
Şekil 2.27.	Hazırlanan N-piridinyum tuzu türevlerinin molekül yapıları	24
Şekil 2.28.	Sentezlenen DHPB'nin yapısı	25
Şekil 2.29.	DDPB, TDPB ve DDBPB bileşiklerinin kimyasal yapıları	26
Şekil 3.1.	Dodekanoil klorür sentez reaksiyonu	31
Şekil 3.2.	N-(Piridin-2-il)dodekanamit (2) sentez reaksiyonu	32
Şekil 3.3.	Mono-katyonik yüzey aktif maddenin (3a) sentez reaksiyonu	32
Şekil 3.4.	Mono-katyonik yüzey aktif maddenin (3b) sentez reaksiyonu	33
Şekil 3.5.	2-Kloro-N-(piridin-2-il)asetamit (4) sentez reaksiyonu	34
Şekil 3.6.	5 nolu bileşiğin sentez reaksiyonu	34
Şekil 3.7.	Di-katyonik yüzey aktif maddenin (6a) sentez reaksiyonu	35
Şekil 3.8.	Di-katyonik yüzey aktif maddenin (6b) sentez reaksiyonu	36
Şekil 3.9.	Di-katyonik yüzey aktif maddenin (6c) sentez reaksiyonu	37
Şekil 3.10.	Di-katyonik yüzey aktif maddenin (6d) sentez reaksiyonu	38

Şekil 3.11.	Di-kasyonik yüzey aktif maddenin (6e) sentez reaksiyonu	39
Şekil 3.12.	Metil-11-bromo-undekanoat (7) bileşiğinin sentez reaksiyonu	39
Şekil 3.13.	8 nolu bileşiğin sentez reaksiyonu	40
Şekil 3.14	9 nolu bileşiğin sentez reaksiyonu	41
Şekil 3.15.	Di-kasyonik yüzey aktif maddenin (10) sentez reaksiyonu	42
Şekil 3.16.	Di-kasyonik yüzey aktif maddenin (11) sentez reaksiyonu	43
Şekil 3.17.	11-Bromo-undekanoil klorür (12) bileşiğinin sentez reaksiyonu	43
Şekil 3.18.	11-Bromo-N-(piridin-2-il)undekanamit (13) bileşiğinin sentez reaksiyonu	44
Şekil 3.19.	14 nolu bileşiğin sentez reaksiyonu	45
Şekil 3.20.	15 nolu bileşiğin sentez reaksiyonu	46
Şekil 3.21.	Tri-kasyonik yüzey aktif maddenin (16) sentez reaksiyonu	47
Şekil 3.22.	Tri-kasyonik yüzey aktif maddenin (17) sentez reaksiyonu	47
Şekil 3.23.	6-Bromo – heksanoil klorür (18) bileşiğinin sentez reaksiyonu	48
Şekil 3.24.	6-Bromo-N-(piridin-2-il)heksanamit (19) bileşiğinin sentez reaksiyonu	49
Şekil 3.25.	20 nolu bileşiğin sentez reaksiyonu	49
Şekil 3.26.	21 nolu bileşiğin sentez reaksiyonu	50
Şekil 3.27.	Tri-kasyonik yüzey aktif maddenin (22) sentez reaksiyonu	51
Şekil 3.28.	Tri-kasyonik yüzey aktif maddenin (23) sentez reaksiyonu	52
Şekil 3.29.	8-Bromo – oktanoil klorür (24) bileşiğinin sentezi	52
Şekil 3.30.	8-Bromo-N-(piridin-2-il)oktanamit (25) bileşiğinin sentez reaksiyonu	53
Şekil 3.31.	26 nolu bileşiğinin sentez reaksiyonu	54
Şekil 3.32.	27 nolu bileşiğinin sentez reaksiyonu	54
Şekil 3.33.	Tri-kasyonik yüzey aktif maddenin (28) sentez reaksiyonu	55
Şekil 3.34.	Tri-kasyonik yüzey aktif maddenin (29) sentez reaksiyonu	56
Şekil 4.1.	Mono-kasyonik piridinyum yüzey aktif maddelerin (3a ve 3b) sentez reaksiyonu şeması	61
Şekil 4.2.	3a bileşiğinin kimyasal yapısı	61
Şekil 4.3.	3a bileşiğinin FT-IR spektrum görüntüsü	62
Şekil 4.4.	3a bileşiğinin H-NMR spektrumu	63
Şekil 4.5.	3a bileşiğinin C-NMR spektrumu	64
Şekil 4.6.	3b bileşiğinin kimyasal yapısı	64
Şekil 4.7	3b bileşiğinin FT-IR spektrum görüntüsü	65
Şekil 4.8.	3b bileşiğinin ¹ H NMR spektrum görüntüsü	66
Şekil 4.9.	3b bileşiğinin ¹³ C NMR spektrum görüntüsü	66
Şekil 4.10.	6a-6e inhibitörlerinin sentez şeması	67
Şekil 4.11.	6a-6e korozyon inhibitörlerinin FT-IR spektrumları	69
Şekil 4.12.	6a-6e korozyon inhibitörlerinin ¹ H-NMR spektrumları	70
Şekil 4.13.	6a-6e korozyon inhibitörlerinin ¹³ C-NMR spektrumları	71
Şekil 4.14.	10 ile 11 nolu di-kasyonik yüzey aktif maddelerin sentez basamakları	73
Şekil 4.15.	10 ile 11 nolu di-kasyonik yüzey aktif maddelerin FT-IR spektrumları	74

Şekil 4.16.	16 ile 17 nolu tri-katyonik yüzey aktif maddelerin sentez basamakları	75
Şekil 4.17.	16 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu	76
Şekil 4.18.	17 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu	77
Şekil 4.19.	16 nolu bileşiğin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları	78
Şekil 4.20.	17 nolu bileşiğin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları	79
Şekil 4.21.	22 ile 23 nolu tri-katyonik yüzey aktif maddelerin sentez basamakları	81
Şekil 4.22.	22 nolu tri-katyonik yüzey aktif maddenin FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları	82
Şekil 4.23.	23 nolu tri-katyonik yüzey aktif maddenin FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları	84
Şekil 4.24.	28 ile 29 nolu tri-katyonik yüzey aktif maddelerin sentez basamakları	86
Şekil 4.25.	28 nolu tri-katyonik yüzey aktif maddenin FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları	87
Şekil 4.26.	29 nolu tri-katyonik yüzey aktif maddenin FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları	89
Şekil 4.27.	İnhibitörsüz ve 250 ppm inhibitör içeren 1,0 M HCl çözeltilerinden çıkarılan metal yüzeylerine damlatılan saf suyun yüzeyle yaptığı temas açısı görüntüleri	97
Şekil 4.28.	İnhibitörsüz ve 350 ppm inhibitör içeren 1,0 M HCl çözeltilerinden çıkarılan metal yüzeylerine damlatılan saf suyun yüzeyle yaptığı temas açısı görüntüleri	99
Şekil 4.29.	İnhibitörsüz ve 100 ppm inhibitör içeren 1,0 M HCl çözeltilerinden çıkarılan metal yüzeylerine damlatılan saf suyun yüzeyle yaptığı temas açısı görüntüleri	99
Şekil 4.30.	İnhibitör içermeyen ve 50 ppm inhibitör (16 , 17 , 22 ve 23) içeren 1,0 HCl çözeltisinden çıkarılan metal yüzeylerinde temas açısı ölçüm görüntüleri	101
Şekil 4.31.	İnhibitör içermeyen ve 50 ppm inhibitör (28 ve 29) içeren 1,0 HCl çözeltisinden çıkarılan metal yüzeylerinde temas açısı ölçüm görüntüleri	102
Şekil 4.32.	Bileşik 3a ile 3b için Langmuir adsorpsiyon izotermi grafikleri	106
Şekil 4.33.	6a-6e bileşikleri için izoterm grafikleri	107
Şekil 4.34.	10 ile 11 nolu bileşikler için izoterm grafikleri	108
Şekil 4.35.	16 ile 22 ve 17 ile 23 nolu bileşiklerin Langmuir adsorpsiyon izoterm grafikleri	110
Şekil 4.36.	28 ile 29 nolu bileşiklerin Langmuir adsorpsiyon izoterm grafikleri	111
Şekil 4.37.	3a ile 3b bileşikleri için dijital mikroskop kamera ile çekilen metal yüzeyi görüntüleri; (a) inhibitörsüz, (b) 5 ppm 3a , (c) 25 ppm 3a , (d) 50 ppm 3a , (e) 100 ppm 3a , (f) 250 ppm 3a , (g) 5 ppm 3b , (h) 25 ppm 3b , (i) 50 ppm 3b , (j) 100 ppm 3b (k) 250 ppm 3b	113
Şekil 4.38.	Dijital mikroskop kamerası kullanılarak, inhibitör içermeyen ve 500 ppm 6a-6e bileşiklerini içeren 1,0 M HCl çözeltisine	114

	24 saat daldırılan metal yüzeyleri için çekilen yüzey görüntüleri	
Şekil 4.39.	10 ile 11 bileşikleri için dijital mikroskop kamera ile çekilen metal yüzeyi görüntüleri	115
Şekil 4.40.	16, 17, 22 ve 23 nolu bileşikler için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile çekilen metal yüzeyi görüntüleri	117
Şekil 4.41.	Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak, inhibitör içermeyen ve 100 ppm 28 ve 29 bileşiklerini içeren 1,0 M HCl çözeltisine 24 saat daldırılan metal yüzeyleri için çekilen yüzey görüntüleri	118



ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa
Çizelge 4.1.	1,0 M HCl ortamında, mono-katyonik yüzey aktif maddelerin (3a ile 3b) farklı konsantrasyonları için oda sıcaklığında 24 saat süreyle maruz bırakılan metal kuponlardaki kütle kaybı ölçümü ile hesaplanan korozyon hızı ve korozyon inhibisyon etkinlikleri	91
Çizelge 4.2.	6a–6e di-katyonik yüzey aktif maddelerinin farklı konsantrasyonlarını ihtiva eden 1,0 M HCl çözeltilerine oda sıcaklığında 24 saat boyunca daldırılan metal kuponlarda, ağırlık kaybı ölçümleri ile belirlenen korozyon hızı ve korozyon önleme performansı (% IE)	92
Çizelge 4.3.	1,0 M HCl ortamında, di-katyonik yüzey aktif maddelerin (10 ile 11) farklı konsantrasyonları için oda sıcaklığında 24 saat süreyle maruz bırakılan metal kuponlardaki kütle kaybı ölçümü ile hesaplanan korozyon hızı ve korozyon inhibisyon etkinlikleri	93
Çizelge 4.4.	Oda sıcaklığında 24 saat boyunca 1,0 M HCl ortamında 16 , 17 , 22 ve 23 nolu tri-katyonik yüzey aktif maddelerin farklı konsantrasyonları için hesaplanan korozyon hızı değerleri ve korozyon önleme verimlilikleri (% IE).	94
Çizelge 4.5.	Oda sıcaklığında 24 saat boyunca 1,0 M HCl ortamında tri-katyonik yüzey aktif maddelerin (28 , 29) farklı konsantrasyonları için hesaplanan korozyon hızı ve korozyon önleme verimlilikleri (% IE).	95
Çizelge 4.6.	Metal yüzeyine damlatılan saf suyun, hem sağdan hem de soldan yüzeyle yaptığı temas açısı değerleri ve ortalaması	97
Çizelge 4.7.	Metal yüzeyine damlatılan saf suyun, hem sağdan hem de soldan yüzeyle yaptığı temas açısı değerleri ve ortalaması	98
Çizelge 4.8.	Metal yüzeyine damlatılan saf suyun, hem sağdan hem de soldan yüzeyle yaptığı temas açısı değerleri ve ortalaması	100
Çizelge 4.9.	25°C'de 24 saat boyunca 50 ppm inhibitör (16 , 17 , 22 ve 23) içeren ve inhibitör içermeyen asit ortamına daldırılan metal yüzeyine damlatılan saf su için belirlenen temas açısı değerleri	101
Çizelge 4.10.	Metal yüzeyine damlatılan saf suyun, hem sağdan hem de soldan yüzeyle yaptığı temas açısı değerleri ve ortalaması	103
Çizelge 4.11.	3a ve 3b nolu bileşiklerin, Langmuir izotermine göre belirlenen, adsorpsiyon denge sabitleri (K_{ads}) ve Gibbs serbest enerji değerleri (ΔG^0_{ads})	106
Çizelge 4.12.	Sentezlenen ürünler (6a–6e) için Langmuir izotermine göre hesaplanan adsorpsiyon denge sabitleri (K_{ads}) ve Gibbs serbest enerji değerleri (ΔG^0_{ads})	108
Çizelge 4.13.	10 ve 11 nolu bileşiklerin, Langmuir izotermine göre belirlenen, adsorpsiyon denge sabitleri (K_{ads}) ve Gibbs serbest enerji değerleri (ΔG^0_{ads})	108
Çizelge 4.14.	Sentezlenen 16 , 17 , 22 ve 23 nolu bileşikler için Langmuir izotermine göre hesaplanan adsorpsiyon denge sabitleri (K_{ads}) ve Gibbs serbest enerji değerleri (ΔG^0_{ads})	110
Çizelge 4.15.	28 ve 29 nolu bileşiklerin, Langmuir izotermine göre belirlenen,	111

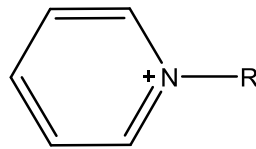
adsorpsiyon denge sabitleri (K_{ads}) ve Gibbs serbest enerji değerleri (ΔG^0_{ads})



1. GİRİŞ

Metalik malzemelerin kimyasal ve fiziksel etmenlerle aşınması veya delinmesine bağlı olarak dayanıklılığını yitirmesi olayına korozyon denir. Kapalı sistemde su-buhar çevrimi temelinde çalışan ısıtma-soğutma sistemlerinde nispeten ucuz olduğu için çok kullanılan düşük alaşım çeliğinin korozyonunun etkisini azaltmak, malzemenin kullanım ömrünü uzatmak için başvurulan en sık önlem inhibitör kullanımıdır. Çoğunlukla organik yapıda olan, çözünürlüğü yeterli ve yüzeye kuvvetle adsorbe olabilen, üretimi zahmetsiz ve ekonomik inhibitörlerin geliştirilmesi, korozyon alanındaki temel çalışmaların bir bölümünü oluşturur. Bu inhibitörlerin kimyasal temizlemede kullanılan asitlere, işletme koşullarında dayanıklı ve koruyucu etkinliği yüksek olması gerekir. Etkin, ekonomik yeni inhibitörler geliştirilmesi ve bunların etkinliklerinin gösterilmesi önemlidir.

Korozyona ve korozyon olayının özellikle metal yüzeyi üzerinde yarattığı olumsuz durumlara karşı mücadelede çaresizlik söz konusu değildir. Korozyona karşı koymak için değişik yöntemler mevcuttur. Koroziye ortama bağlı olarak çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bilhassa, korozyon olayının hızlı seyrettiği asidik koroziye ortamda en uygun ve çoğunlukla ucuz olan yöntemlerin başında korozyon inhibitörü kullanmak gelir. Adı üstünde, ortama ilave edildiğinde korozyona sebep olan elektrokimyasal reaksiyonların hızını azaltarak etkinlik gösteren maddelere “korozyon inhibitörü” denir. Asidik ortamda korozyon inhibitörü olarak kullanılmak üzere, yüzey aktif maddelerin ve bu yüzey aktif maddeler içerisinde de yapısında pozitif yüklü bir azot atomu içeren katyonik yüzey aktif maddelerin önemi hep fazla olmuştur. Bu alanda birçok araştırmalar ve makaleler yayınlanmıştır. Ancak, son yıllarda, özellikle yapısındaki piridin halkasındaki azotun pozitif olduğu (piridinyum azotu) (**Şekil 1.1**) katyonik yüzey aktif maddelerin sentezinin ve bu bileşiklerin asidik ortamda korozyon inhibitörü olarak kullanımı ile ilgili çalışmalarda gözle görünür bir artış olmaya başlamıştır.



R: H veya C 'lu grup

Şekil 1.1. Piridinyum katyonu

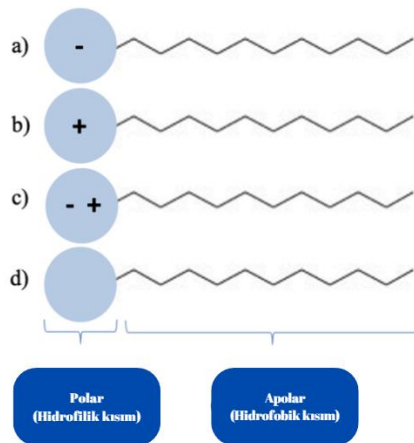
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktif maddeler, polar baş grup ve apolar kuyruk grubundan oluşan amfifilik yapıya sahip moleküllerdir. Bu moleküller çeşitli çözeltilerinde misel adı verilen küresel yapılar oluşturabilirler. Su gibi bir çözücüde çözündüklerinde, baş grup hidrofil (suyu seven) ve kuyruk grup hidrofob (suyu sevmeyen) olarak adlandırılırlar. Yüzey aktif madde moleküllerinin hidrofobik kısımları genellikle uzun hidrokarbon zincirlerinden oluşur. Bunun yanı sıra düz zincirli uzun alkil grupları, dallanmış zincirli uzun alkil grupları, uzun zincirli alkil benzen grupları, alkil naftalin grupları, reçine türevleri, yüksek molekül ağırlıklı propilen oksit polimerleri, uzun zincirli perfloroalkil grupları, polisiloksan grupları ve lignin türevleri gibi çeşitli yapılar da bulunabilir. Hidrofobik grubun yapısı, yüzey aktif maddelerin özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Kodal, 2010).

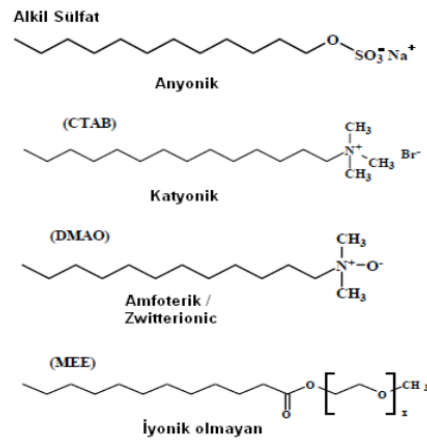
Yüzey aktif maddeler dört sınıfta sınıflandırılabilir (Şekil 2.1);

- Anyonik yüzey aktif maddeler: negatif yüklü baş grup,
- Katyonik yüzey aktif maddeler: pozitif yüklü baş grup,
- Zwitteriyonik yüzey aktif maddeler: negatif ve pozitif yüklü baş grup,
- Noniyonik yüzey aktif maddeler: yüksüz baş grup.



Şekil 2.1. Yüzey aktif bileşiklerin sınıflandırılması (Furat, 2024).

- Anyonik yüzey aktif maddeler; alkali alkanoatlar ve sabunlar gibi bilinen kimyasallardır. Bu tür yüzey aktif maddeler genellikle sülfonat ve karboksilat iyonları içerirler ve genellikle asit veya tuzlarla birlikte kullanılırlar. İyonlaştırılan alkali gruplar anyonik yük sağlar. Anyonik yüzey aktif maddeler, geleneksel olarak sabunlaşma işlemi ile hayvan yağlarından elde edilirler ve yapıları ve işlevleri açısından en iyi anlaşılan yüzey aktif maddeler arasında yer alırlar.
- Katyonik yüzey aktif maddeler; genellikle dördüncül nitrojen yapılarına dayanır. Örneğin, DAB gibi alkil amonyum bileşikleri, güçlü hidrojen bağı bağışlayıcılarıdır ve su ile kuvvetli etkileşime girerler. Bu tür amonyum yapılarına sahip katyonik yüzey aktif maddeler, iyonik olmayan yüzey aktif maddelerle benzerlik gösterirler çünkü bir proton verme yeteneğine sahiptirler.
- İyonik olmayan yüzey aktif maddeler; baş gruplarında yük bulunmaması dışında anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelere benzer yapıya sahiptirler. Elektrostatik bir yük içermezler, bu nedenle baş grupları sterik ve ozmotik kuvvetlerin etkisi altındadır. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler, diğer yüzey aktif maddelere göre genellikle daha ekonomiktir.
- Amfoterik (Zwitterionic) yüzey aktif maddeler; anyonik ve katyonik grupların tek bir amfifilik molekül içinde birleşmesiyle karakterize edilir. Bu tür moleküller, α -aminasit gibi içsel proton transferiyle iyonlaşabilirler. Gerçek canlı sistemlerinde bulunan fosfolipitler, amfoterik yüzey aktif maddelerin en iyi örneklerindendir. Örneğin, DPPC (Dipalmitoylphosphatidylcholine), akciğerlerimizdeki yüzey aktif madde bileşiminde yer alan bir amfoterik fosfolipittir (Tanacı, 2009).

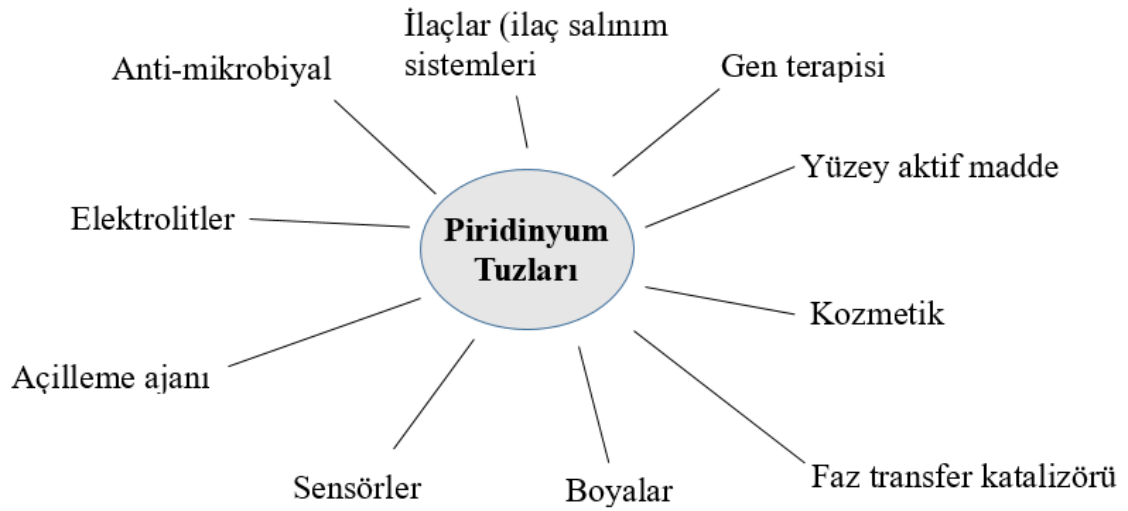


Şekil 2.2. Sınıflandırılmalarına göre yüzey aktif madde örnekleri (Uslu, 2009).

2.2. Piridinyum Tuzu ve Piridinyum İyonu İçeren Yüzey Aktif Maddelerin Kullanıldığı Yerler

Şekil 1.1.'de genel yapısı verilen piridinyum tuzunda görüldüğü üzere piridin azotu dördüncü bağını da yaparak azot üzerinde +1 bir formal yük oluşmuştur. Azot atomuna bağlanan R – grubu uzun karbon zinciri içerdiği zaman katyonik yüzey aktif madde sınıfı bir bileşik haline gelmektedir. Piridinyum yüzey aktif maddeler tıpkı diğer yüzey aktif maddeler gibi bulunduğu ortamın yüzey gerilimini azaltarak etkilerini göstermektedirler.

Kimya sanayinde çok önemli bir hammadde olarak kullanılan piridinyum tuzları bunun yanı sıra Şekil 2.3'te gösterilen kullanım alanlarına sahiptir (Sowmiah ve diğerleri, 2018).



Şekil 2.3. Piridinyum tuzlarının kullanım alanları

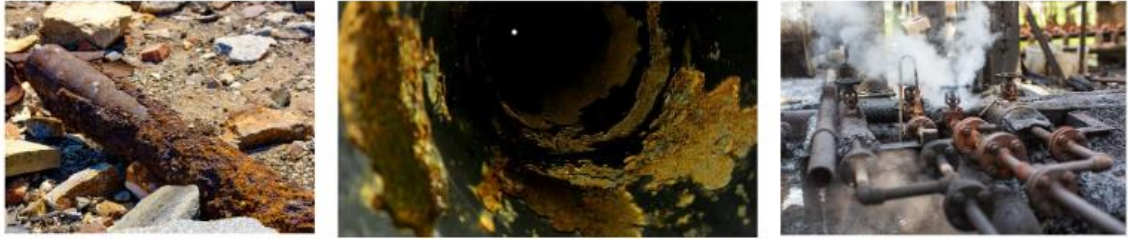
Ayrıca güçlü, geri dönüşümsüz asetilkolinesteraz inhibitörleri oldukları ve mikrop öldürücü özellikleriyle de iyi bilinirler. Böylece biyolojik zarlarda geçirgen gözenekleri indüklemeye yetenekleriyle çeşitli memeli hücrelerinin stabil transfeksiyonu ve DNA bağlanması gibi çeşitli diğer biyolojik aktivitelerde kullanılırlar.

Bu yüzyılın başlarında, piridinyum iyonu içeren katyonik yüzey aktif maddelerinin, asidik ortamda metal yüzeyinde meydana gelen korozyona karşı inhibitör olarak

kullanılabilecekleri keşfedilmiştir. Piridinyum türevlerinin, metal yüzeylerde koruyucu bir tabaka oluşturarak korozyonu önleyebildikleri ve bu tabaka sayesinde, metal yüzeyinin oksidasyonunu engelleyip korozyona karşı dayanıklılık sağladıkları bildirilmiştir.

2.3. Korozyon

Korozyon, metal veya diğer malzemelerin zamanla kimyasal veya elektrokimyasal olarak bozulması veya aşınması sürecidir. Genellikle bu süreç metalin dış ortamla etkileşimine bağlı olarak oluşur ve metallerin doğal olarak oluşan oksit tabakasının zarar görmesiyle başlar. Bu olgu, çoğu zaman metal yüzeyinde görülen paslanma veya diğer şekillerde malzemenin bozulması olarak gözlemlenebilir (**Şekil 2.4**). Çeşitli endüstrilerde büyük bir maliyet ve güvenlik sorunu olabilir ve çeşitli yöntemlerle kontrol altına alınmaya çalışılır (Shaw ve Kelly, 2006).

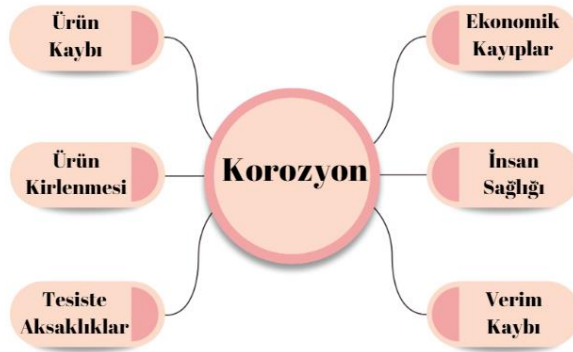


Şekil 2.4. Metal malzemelerin paslanmasına örnekler

Başka bir ifade ile korozyon, "metalik bir malzemenin çevresiyle reaksiyona girerek saldırıya uğraması" olarak tanımlanır. Ancak bu terim, metalik olmayan malzemelerin bozunmasına kadar uzanan daha geniş anlamları da kapsayabilir (Bardal, 2004). Bu tez çalışmasının amaçları doğrultusunda, metalik malzemelerin (düşük karbon çeliği) korozyonuna odaklanılmaktadır.

2.4. Önemi Bakımından Korozyon

Çelik üretiminin artmasıyla birlikte 18. yüzyıldan itibaren korozyon, insanlık için önemli bir sorun haline gelmiştir. Demir dışı metallerin üretiminin sürekli artması da korozyonun endüstriyel etki alanını genişletmiştir. Korozyonun maddi kayıpları sadece malzeme değişimi ile sınırlı kalmaz; ürün kaybı, çevresel zararlar, yaralanmalar ve can kayıpları gibi dolaylı etkiler de büyük ekonomik ve insanî maliyetlere yol açar (**Şekil 2.5**). Ekonomik zararların yanı sıra, korozyon çevre kirliliğine ve doğal kaynak israfına da katkıda bulunur. Korozyonla mücadelede bilinçlenme ve eğitim önemli bir rol oynar. Sanayi, akademik çevreler ve devlet kurumlarının bilinçlenmesi ve koruyucu tedbirler alması, korozyonun etkilerini azaltarak daha güvenli ve uzun ömürlü sistemlerin geliştirilmesine olanak sağlar. Bu şekilde, mühendislik uygulamaları ve teknoloji kullanımıyla korozyonun getirdiği maliyetler ve riskler azaltılabilir (Çakır, 2016).



Şekil 2.5. Korozyonun etkileri

Korozyon, ekonomik ve insan sağlığı açısından büyük öneme sahiptir. Özellikle, korozyon ürünlerinin besin maddeleri ve ilaçlar gibi önemli alanlara sızması ciddi tehlikelere yol açabilir. Endüstrinin her sektöründe korozyon süreci gözlemlenir; açık atmosferde bulunan tanklar, depolar, taşıtlar, iş makineleri ve diğer metal yapılar zamanla korozyona maruz kalır. Dayanımını kaybeden yapıların beklenmedik şekilde çökmesi iş kazalarına neden olabilir ve bu durum ekonomik kayıplara ve artan üretim giderlerine sebep olur. İngiltere'de korozyonun yıllık ekonomik kaybının 1365 milyon pound olduğu tahmin edilmektedir. Bu nedenle, bilim insanları sürekli olarak korozyon hızını ölçmekte

ve korozyondan korunma önlemleri geliştirmek için araştırmalar yapmaktadır. Yeni alaşımlar veya korozyon sürecine müdahale yöntemleri de bu çalışmaların sonucunda ortaya çıkmaktadır (Gerengi ve Kurtay, 2013).

Korozyon, metal kullanımının hızla arttığı ikinci dünya savaşı sonrasında özellikle dikkat çekmeye başlamıştır. Değişik ülkelerde yapılan korozyon kaybı tahminleri, bu kaybın boyutlarının yalnızca metalik malzemeler için bile gayri safi milli hasılanın %3,5 ile %5'i arasında değiştiğini göstermektedir. ABD'de National Bureau of Standards (NBS) tarafından 1978 yılında yayınlanan kapsamlı araştırma, ülke ekonomisini 130 sektöre ayırarak her sektördeki doğrudan ve dolaylı korozyon kayıplarını incelemiş ve önlenabilir korozyon için endüstri katsayılarını hesaplamıştır. Türkiye için yapılan benzer bir çalışma, 1991 yılı girdi-çıktı verilerinden yararlanarak ülkemizin önemli 15 sektöründe önlenabilir korozyon kayıplarını belirlemiştir. Türkiye'nin toplam korozyon kaybı gayri safi milli hasılanın %4,36'sı, önlenabilir korozyon kaybı ise %1,63'ü olarak hesaplanmıştır (Kaftan, 2006).

2.5. Korozyon Neden Oluşur?

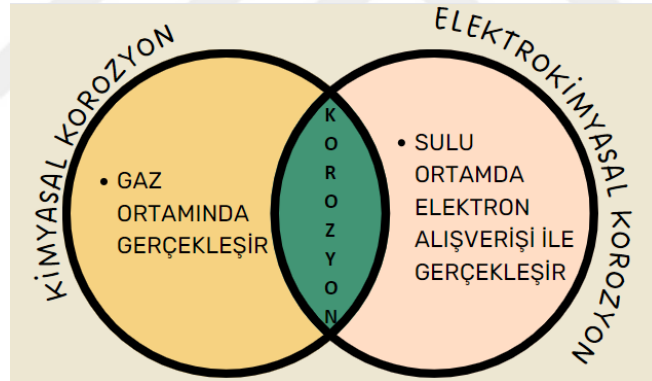
Bütün metaller, doğada bulundukları mineral haline yani en kararlı hali olan en düşük enerjili formlarına dönüşme eğilimlerindedir. Bahsi geçen mineraller enerji verilerek bazı proseslerden geçirilir ve amacına uygun şekilde elemental metal formlarına dönüştürölür ancak bu formda yeterince kararlı halde değillerdır. İki durum arasında oluşan bu serbest enerji değişimi metallerin korozyona yatkınlıklarını büyük ölçüde etkiler (Erbil, 2012).

Korozyon olayına sebep olan bazı parametreler aşağıdaki şekilde (**şekil 2.6**) gösterildiği gibidir (Fitöz, 2015).

1. Ortamın etkisi
2. Sıcaklığın etkisi
3. Malzeme seçiminin etkisi
4. Taneler arası özellik farkları
5. Sistem dizaynı
6. Sistemin bulunduğu ortamın oksijen konsantrasyonu
7. Zemin elektriksel özgül direncinin etkisi

Şekil 2.6. Korozyon olayına neden olan faktörler

Korozyon, gaz ortamlarında kimyasal olarak ve sulu ortamlarda elektron alışverişiyle elektrokimyasal olarak gerçekleşir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Korozyonun sınıflandırılması

Kimyasal korozyon, iyon iletkenliğinin olmadığı bir ortamda, yani genellikle egzoz gazları, petrol, belirli organik maddeler veya hidrojen, hidrojen sülfid, karbon monoksit (II) veya klor gibi gazların varlığında meydana gelir. Kimyasal korozyon bazen kuru korozyon olarak adlandırılır. Genellikle aşındırıcı malzemenin tüm yüzeyi aşındırıcı madde ile temas eder. Ancak bu normalde yapı için önemli bir risk oluşturmaz. Elektrokimyasal korozyon elektrik yüklerini iletebilen bir ortamda meydana gelir. Böyle bir ortamın bir örneği, çözünmüş gazlar veya tuzlar içeren sudur. Böyle bir durumda

malzeme yüzeyinde yerel galvanik hücreler oluşur. Bir elektrolitin varlığı devrenin kapanmasına neden olur. Elektrokimyasal korozyon, metal yüzeylerde oksidasyona ve kahverengi bir tortu (pas) oluşumuna neden olur. Pas oluşumuna neden olan korozif ortamlar **Şekil 2.8**'de görülmektedir.

OKSİJEN	ASİTLER	TUZ ÇÖZELTİLERİ	TUZLAR
- Yağmur suyu , - Yullanım suyu, - Yapı nemi 	- Karbondioksit, - Hidroklorik asit, - Sülfürik asit 	- Kireçli su - Sodali su - Alkalik sıvı 	- Yemek tuzu - Kalsiyum ve magnezyum klorürlü beton ve şap katkıları 

Şekil 2.8. Bazı korozif ortamlar ve örnekleri

Oksijen ve su, yumuşak çeliklerde korozyonun ana nedenidir. Bu maddeler, metal yüzeyindeki anodik ve katodik bölgelerle reaksiyona girerek demir atomlarının iyonlaşmasına neden olur ve sonuç olarak ferrik oksitin hidratlı formu olan pas oluşur. Ayrıca, mikroorganizmaların çoğalmasıyla anaerobik ve mikrobiyolojik korozyon da meydana gelebilir. Demir esaslı malzemeler genellikle suyla temas halindedir ve bu nedenle demirin suyla reaksiyonları önemlidir. Korozyon, demirin doğal olarak ayrışma eğiliminden kaynaklanır. Elementel demir (Fe) kararsızdır ve oksijen veya diğer elementlerle kolayca oksitlenir. Bu süreçte hematit (Fe_2O_3), pirit (FeS_2), manyetit (Fe_3O_4) veya siderit (FeCO_3) gibi bileşikler oluşabilir. Korozyon sonucunda pas (Fe(OH)_2 veya Fe(OH)_3) oluşur.



Şekil 2.9. Korozyon oluşumunu etkileyen faktörler

2.6. Korozyon Türleri

Temel korozyon türleri aşağıdaki gibidir (Üneri, 1998);

- 1 Genel korozyon
- 2 Galvanik korozyon
- 3 Çukureuk Korozyonu
- 4 Aralık Korozyonu
- 5 Taneler Arası Korozyon
- 6 Seçimli Korozyon
- 7 Erozyon Korozyonu
- 8 Gerilmeli korozyon Çatlaması

Şekil 2.10. Korozyon türleri

2.6.1. Genel korozyon

En sık görünen korozyon türlerinden biri olan genel korozyon, malzeme yüzeyinin eşit hızda aşınmasıyla karakterizedir. Erken tespit edilebilir ve görsel inceleme ile kolayca fark edilip önlem alınabilir. Görülemeyen bölgelerdeki korozyonun belirlenmesi için tahribatsız yöntemler kullanılır. Malzemenin çözünme hızı, ortam koşullarına bağlı olarak değişir ve bu tür korozyon kaplamalar, katodik koruma ve inhibitörlerle kontrol altına alınabilir (Yılmaz, 2023).

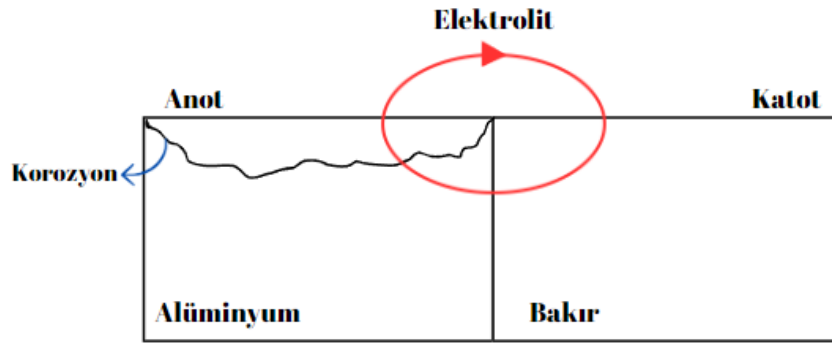
Genel korozyonda metallerin yüzeyi her yönden eşit veya benzer hızda aşınırken, yerel korozyonda metaldeki farklı özelliklerden dolayı belirli bölgelerde aşınmanın hızı daha fazla olabilir (Yıldırım, 2009).



Şekil 2.11. Genel korozyon örneği

2.6.2. Galvanik korozyon

Farklı metallerin uygun bir elektrolit varlığında gösterdiği korozyon türüdür (**Şekil 2.12**). Bu durumda, anot görevini üstlenen metal korozyona uğrar. Metaller arasındaki potansiyel fark, korozyon oluşumunu başlatır. Korozyon hızı, malzemelerin yüzey reaksiyonlarıyla ilişkilidir. Metaller birbirleriyle temas halinde olduğunda, potansiyel farkı nedeniyle elektronlar arasında akım oluşur. Bu durum, daha az dayanıklı metalin korozyonunu artırırken, daha dayanıklı metalinkini azaltır. Aktif metal anot olurken, katotik malzeme çok az veya hiç korozyona uğramaz. Bu tür korozyona galvanik korozyon veya metal çifti korozyonu da denir (Kaftan, 2006).

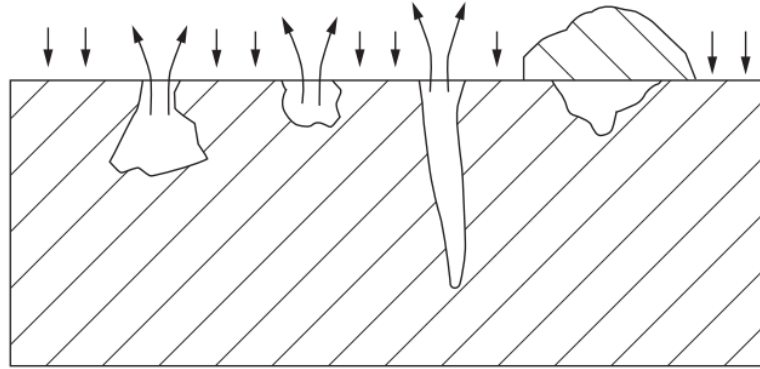


Şekil 2.12. Alüminyum ile bakır arasında gerçekleşen galvanik korozyon

2.6.3. Çukurcuk korozyonu

Bu tür korozyonlar metal yüzeyinde küçük delikler veya çukurlar oluşan lokalize bir korozyon şeklidir (Şekil 2.13.) ve genellikle genel ağırlık kaybı çok minimal olmasına rağmen, yapısal başarısızlıklara yol açabilen endişe verici bir durumdur. Delikler genellikle küçük olup başlangıçta tespit edilmesi zor olabilir ve korozyon ürünleri tarafından stabilize edilebilir. Ancak bir kez başladıklarında hızla büyüyebilirler (Öztürk, İ., 2020).

Çukurcuk korozyonu, metallerin yüzeyinde küçük çukurlar veya deliklerin oluşmasına yol açan yerel bir korozyon türüdür. Laboratuvar testlerinde bu korozyon türünü taklit etmek zordur çünkü uzun inkübasyon süreleri gerektirir. Uygulamada, metal yüzeylerindeki bu delinmeler genellikle beklenmedik bir şekilde ortaya çıkar. Çukurcuk korozyonunun genellikle iki türü vardır: biri halojenlerden kaynaklanan, özellikle paslanmaz çelikteki klorür kaynaklı çukurcuk ve diğeri oksijen saldırısıyla ilgili olan karbon çelikteki çukurcuk. Bu tür korozyonlar, metallerin yapısal bütünlüğü üzerinde ciddi riskler oluşturabilir, erken tespit edilip yönetilmezse büyük zararlara yol açabilir (Khoshnaw ve Gubner, 2020).



Şekil 2.13. Çukurcuk korozyonu (Khoshnaw ve Gubner, 2020)

2.6.4. Aralık korozyonu

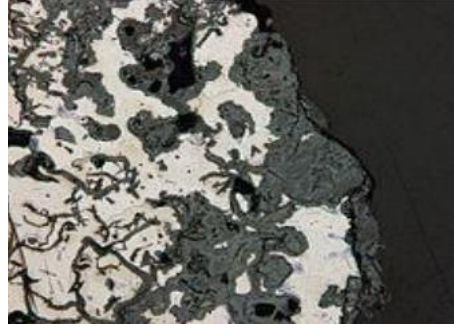
Bu korozyon türü çukurcuk korozyonu gibi görünse de, oluşum yerleri farklıdır. Isı değiştirici plakalarının üst üste bindiği yerler, tüp ve tüp levhalarının birleşim noktaları veya kabuklu bölgeler bu korozyon tipinin olduğu alanlardır. Korozyon hızı önceden belirlenemez, özellikle paslanmaz çeliklerde metal-metal, plastik-metal veya kaplama-metal arayüzeylerinde derin ve keskin aralıklar oluşabilir. Farklı oksijen seviyeleri arayüzeylerde potansiyel farklar yaratarak elektriksel akımlar oluşturabilir, bu da metallerin iyonlaşmasına yol açar. Boru bağlantı noktalarında veya conta bağlantılarında meydana gelen bu korozyon türü, önemli hasarlara neden olabilir ve korozyon hızı genellikle önceden tahmin edilemez (Aygün, 2003).

2.6.5. Tanelerarası korozyon

Metaller eritildiğinde, kristaller birbirlerine sıkıca bağlanarak katılaşır. Bu süreçte oluşan taneler çok sayıda kristali içinde barındırır ve aralarında belirgin sınır çizgileri bulunur. Tanelerin dar bölgelerinde atomlar genellikle düzensiz olarak yer alır. Bu bölgeler, metallerde korozyona karşı en hassas yerlerdir. Bu tür korozyonda, yapı içindeki taneler arasındaki safsızlıklar korozyon hızını artırabilir. Metalik biyomalzemelerin üretiminde, eritilip katılaşma veya tersi termal işlemler sırasında tanelerin korozyona karşı direnci azalabilir, bu da metallerin daha fazla korozyona maruz kalmasına yol açabilir (Balci, 2023).

2.6.6. Seçimli korozyon

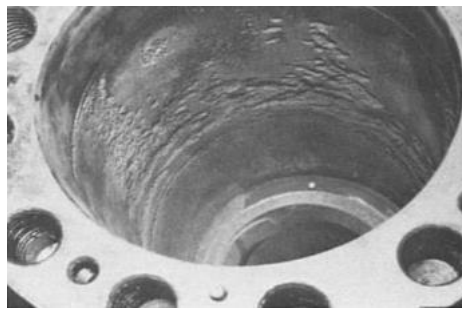
Seçimli korozyon, farklı elektrokimyasal özelliklere sahip iki metali birleştiren ortamlarda meydana gelir (**Şekil 2.14.**). Örneğin, alüminyum ve demir arasındaki birleşim noktasında, çevresel koşullar altında demir daha hızlı bir şekilde aşınabilir. Bu durum, elektrokimyasal olarak daha aktif olan demirin, alüminyumdan elektron alarak koroziv bir ortam oluşturmasıyla açıklanabilir (Quadri ve diğerleri, 2022).



Şekil 2.14. Çinkonun seçiciliği (Yadla ve diğerleri, 2012)

2.6.7. Erozyon korozyonu

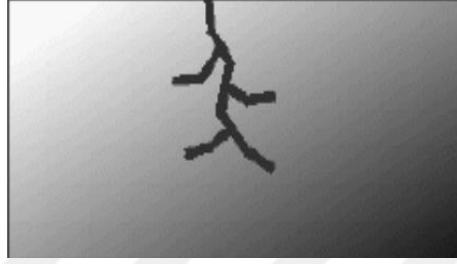
Erozyon-korozyon, mekanik erozyonun (örneğin akışkanlar veya partiküllerin yüzey aşınmasıyla) ve elektrokimyasal saldırının (koroziv ortamlarda metalin kimyasal aşınmasıyla) birleşiminden kaynaklanan bir olaydır (**Şekil 2.15**). Bu süreç, her iki etkinin birleşik etkisiyle metalin aşınma hızının artmasına ve hasarın basitçe toplanan her iki sürecin hasarından daha büyük olmasına katkı sağlar . Malzeme seçimi ise erozyon ve korozyon davranışlarının bağımsız olarak değerlendirilmesi gereken karmaşık bir problem oluşturur. Bu tür ayrıca koruyucu kaplamaları etkileyerek alt tabakanın zarar görmesine ve dolayısıyla alt tabakanın korozyon riskinin artmasına neden olabilir (El Rayes ve diğerleri, 2013).



Şeil 2.15. Erozyon korozyonu örneği (Yadla ve diğerleri, 2012)

2.6.8. Gerilmeli korozyon çatlaması

Stres korozyonu, malzemenin maruz kaldığı gerilim ve koroziv ortamın birleşimi sonucunda ortaya çıkan bir hasar mekanizmasıdır (**Şekil 2.16**). Bu fenomen, malzeme yüzeyindeki gerilimlerin, koroziv ortamın etkisiyle daha hızlı bir şekilde çatlak oluşturmaya yol açar (Sieradzki ve Newman, 1987).



Şekil 2.16. Gerilmeli korozyon örneği (Yadla ve diğerleri, 2012)

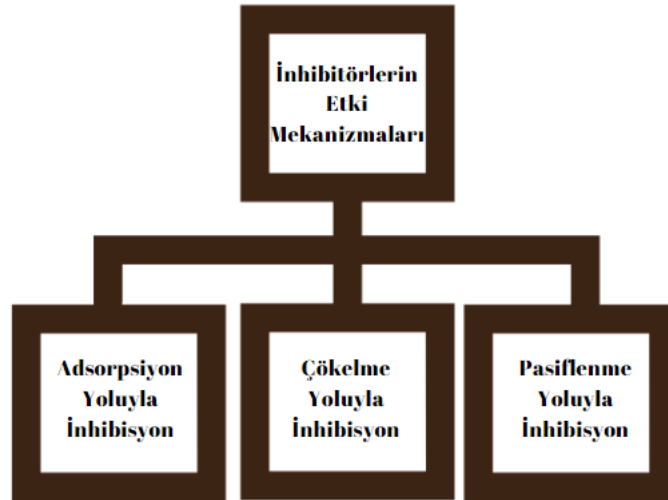
2.7. Korozyon İnhibitörleri

Korozyon inhibitörleri, metallerin maruz kaldığı ortama eklenerek korozyon hızını önemli ölçüde azaltan maddelerdir. Bu inhibitörler, kapalı veya açık su devreleri, asit çözelti banyoları ve yüksek su dolaşım hızına sahip soğutma sistemleri gibi çeşitli uygulamalarda kullanılır. İnhibitörler, metal yüzeyine iyon ve moleküllerin adsorpsiyonuyla, elektrokimyasal reaksiyonların hızını değiştirerek, korozyonu teşvik eden reaktanların difüzyon hızını azaltarak ve metal yüzeyinin elektriksel direncini artırarak etki gösterir. Bu maddeler, paslanmaz çelik ve alaşımlara ekonomik bir alternatif olarak hizmet verir ve genellikle işlemleri bozmadan hafif çelik boruları ve kapları korur. Korozyon inhibitörlerinin yaygın olarak kullanıldığı endüstriler arasında petrol ve gaz üretimi, petrol rafinasyonu, kimya üretimi, ağır sanayi, otomotiv sanayi ve enerji santralleri bulunmaktadır (Öztürk, İ., 2020). Örneğin, ABD'de 2017 yılında korozyon inhibitörlerine olan talep yıllık %4,1 artarak 2,5 milyar ABD dolarına ulaşmıştır ve bu maddeler kimya, metaller, petrol rafinasyonu, gaz ve petrol üretimi, kağıt ve selüloz, hizmetler ve diğer sektörlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Dariva ve Galio, 2014).

Organik bileşiklerin inhibitör olarak kullanılabilmesi için belirli özellikler taşıması gerekmektedir. Öncelikle, metalin bulunduğu korozyon ortamında kolayca çözünme veya dağılabilme özelliğine sahip olmalıdır. Aynı zamanda, sistemin şartları altında metal yüzeyine adsorbe olabilme yeteneğine sahip olmalıdır. İnhibitör bileşiğin kendisi korozyon olmamalı ve çevredeki diğer kimyasal türlerle istenmeyen kimyasal etkileşimlere girmemelidir; bu nedenle kimyasal ve fiziksel olarak kararlı olmalıdır. Ayrıca, çevreyle uyumlu olmalı, ekonomik olmalı ve düşük konsantrasyonlarda istenilen inhibisyon etkiyi sağlayabilmelidir (Papavinasam, 2000).

2.7.1. İnhibitörlerin etki mekanizmaları

Korozyon literatüründe özellikle organik yapıli korozyon inhibitörlerinin etki mekanizması şeması aşağıda görölmektedir (Şekil 2.17). Organik yapıli inhibitörlerin birçoğu için geçerli olan mekanizma adsorpsiyon yoluyla inhibisyonudur.



Şekil 2.17. İnhibitörlerin çalışma prensibi şeması

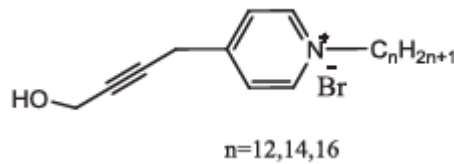
Adsorpsiyon inhibitörleri, metal yüzeyindeki çözünmeyi önleyen en kalabalık inhibitör sınıfını oluşturur. Bu tür inhibitörler, genellikle organik bileşiklerdir ve metal yüzeyine tabaka veya tabakalar halinde adsorplanarak metalin çözelti ile temasını keserler. Bu sayede, metalin yüzeyinde elektronegatif atomlar bulunan organik bileşikler, metal ile elektron paylaşarak adsorpsiyon sağlar ve böylece metal yüzeyini kaplayan bir organik

film tabakası oluşturur. Adsorpsiyon inhibitörleri, metal yüzeyinde anodik ve katodik reaksiyonların her ikisini de engelledikleri için yalıtım ara yüzü olarak işlev görürler. Nitrit, amin gibi azot içeren kimyasallar ve kükürt içeren bazı bileşikler bu tür inhibitörlere örnek olarak verilebilir (Yılmaz, 2023).

2.8. Piridinyum İyonu İçeren Bileşiklerin Korozyon İnhibitörü Olarak Kullanıldığı Literatür Örnekleri

Piridinyum iyonuna sahip yüzey aktif maddelerin asidik ortamda korozyon inhibitörü olarak kullanıldığı pek çok çalışma vardır. Bu çalışmalardan belki ilki Dubey ve Singh (2007) çalışmasıdır. Bu çalışmada, yumuşak çeliğin normal bir sülfürik asit çözeltisinde setil piridinyum bromür (CPB) ile korozyonunun engellenmesi, elektrokimyasal polarizasyon (galvanostatik ve potansiyostatik) teknikleri kullanılarak sıcaklığın yanı sıra inhibitörün konsantrasyonuna da bağlı olarak incelenmiştir (Dubey ve Singh, 2007).

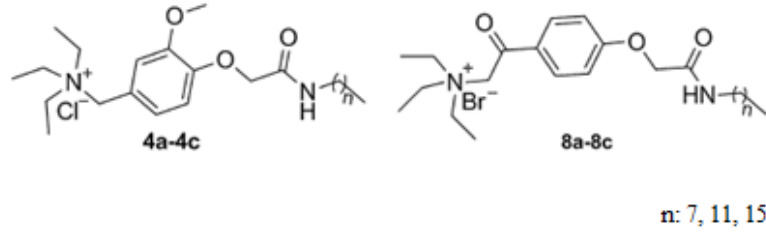
Tu ve arkadaşları, N-alkil-4-(4-hidroksibut-2-inil) piridinyum bromürlerin (P-n olarak gösterilmiştir) sentezi ve karakterizasyonu üzerinde çalışmışlardır. P-n'nin 5 M HCl içinde X70 çeliği üzerindeki korozyon önleme etkinliği ağırlık kaybı ve elektrokimyasal yöntemlerle değerlendirmişlerdir. Sonuçlar, alkilpiridinyum ve asetilenik alkol gibi iyi inhibisyon gruplarının kombinasyonunun P-n'yi etkili inhibitörler haline getirdiğini göstermiştir. P-n'nin inhibisyon etkinliği artan sıcaklıkla azalmasına rağmen, daha uzun zincirli P-n için etkinlikte daha az azalma bulmuşlardır. P-n molekülleri su ile yer değiştirerek X70 çeliği yüzeyine adsorbe olduğunu ve aktif bölgeleri bloke ederek korozyon için enerji bariyerini yükselttiklerini bildirmişlerdir (Tu ve diğerleri, 2012).



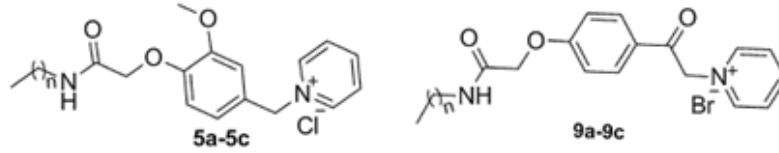
Şekil 2.18. N-alkil-4-(4-hidroksibut-2-in-1-il) piridinyum bromürlerin yapısı

Yıldırım ve arkadaşları (2013), bazı düz zincirli amit türevlerinin trietilamin veya piridin ile kuaternize edilmesiyle çeşitli yüzey aktif bileşikler sentezlemişlerdir. Yapılarının FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları kaydedilerek bileşiklerin fiziksel özellikleri ve korozyon önleme verimlilikleri araştırmışlardır. Tüm bileşiklerin korozyon inhibisyon etkinlikleri, asidik ortamda, çelik kuponlarda gravimetrik yöntemle dayalı olarak belirlemişlerdir. Asidik ortam olarak 1,5 M HCl ve 1,5 M H_2SO_4 kullanmışlar ve korozyon önleme testleri oda sıcaklığında 24 saat süreyle gerçekleştirmişlerdir. Hemen hemen tüm hazırlanan katyonik yüzey aktif maddelerin, kritik misel konsantrasyonları civarında etkili inhibisyon gösterdiklerini tespit etmişlerdir (Yıldırım ve diğerleri, 2013). Sentezlenen bileşiklerin genel yapıları aşağıdaki şekilde görülmektedir.

***N,N,N*-Trietilaminyum yüzey aktif maddeler**



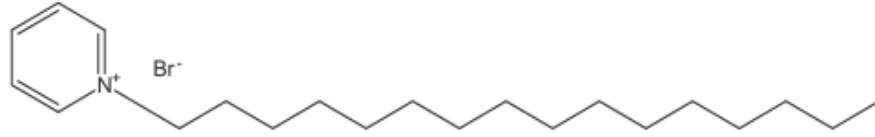
Piridinyum yüzey aktif maddeler



Şekil 2.19. Çalışmada sentezlenen korozyon inhibitörleri

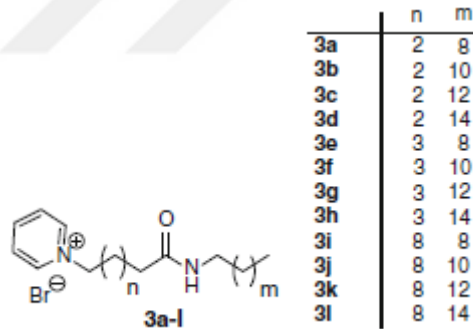
Hamza ve arkadaşları (2013), farklı türde paslanmaz çelik üzerinde gerçekleşen asidik ortamdaki korozyonunu önlemek amacıyla katyonik bir yüzey aktif madde olan heksadesil piridinyum bromür (HDPB) (Şekil 2.20) sentezlemişlerdir. Yapılan bu araştırmada potansiyodinamik polarizasyon tekniği ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılmıştır. Sonuçlar bu maddenin 0,5 M sülfürik asit çözeltilerinde iyi bir inhibitör olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Yapılan izoterm çalışmalarına göre inhibitörün Temkin Adsorpsiyon İzotermine uyduğu belirlenmiştir.

Sonuçlar, elektrokimyasal ölçümler ile de uyumlu olduğu rapor etmişlerdir (Hamza ve diğerleri, 2013).



Şekil 2.20. Hekzadesil piridinyum bromür (HDPB) yapısı

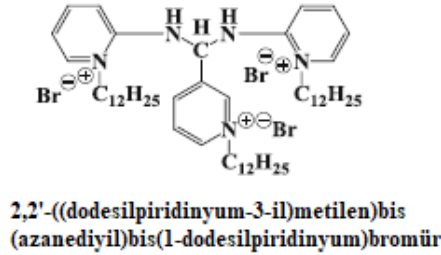
Bir başka çalışmada, Öztürk ve arkadaşları (2014), bir dizi düz zincirli amid türevini, trietilamin veya piridin ile kuaternizasyon reaksiyonuna sokarak sentezlemişlerdir. Yüzey aktif bileşiklerin korozyon önleme testleri, oda sıcaklığında 24 saat boyunca asidik ortamda (1,5 M HCl ve 1,5 M H₂SO₄) karbon çeliği kuponlar üzerinde gravimetrik yöntemi kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen katyonik yüzey aktif maddelerin neredeyse tamamının, korozyonu etkili bir şekilde engellediklerini göstermişlerdir (Öztürk ve diğerleri, 2014). Sentezlenen piridinyum sürfaktanların yapıları aşağıda görülmektedir.



Şekil 2.21. Çalışmada sentezlenen piridinyum iyonuna sahip korozyon inhibitörleri

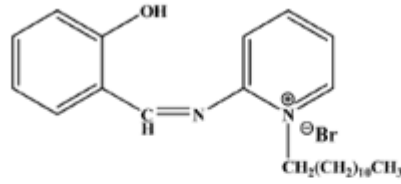
El-Tabei ve arkadaşları (2014), yeni bir tri-katyonik yüzey aktif madde sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. Hazırlanan yüzey aktif maddenin yüzey özellikleri ile korozyon önleme etkinliği arasındaki ilişkiyi tartışmışlardır. Sentezledikleri tri-katyonik yüzey aktif maddenin 0,5 M H₂SO₄'teki karbon çeliği korozyonu üzerindeki inhibisyon etkisini, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve ağırlık kaybı teknikleri ile incelemişlerdir. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları inhibitörün karışık tipte bir inhibitör gibi davrandığını ortaya çıkarmıştır. Elde edilen

yüksek inhibisyon verimliliklerini, inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu yoluyla çelik yüzeyindeki aktif bölgelerin bloke edilmesine bağlamışlardır (El–Tabei ve diğerleri, 2014). Sentezledikleri tri-katyonik yüzey aktif maddenin yapısı aşağıda verilmiştir.

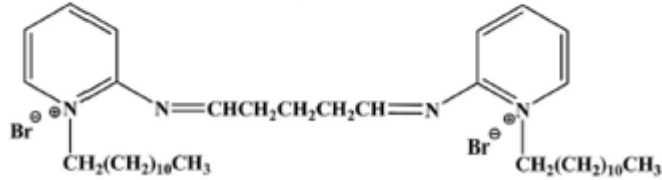


Şekil 2.22. Çalışmada korozyon inhibitör olarak sentezlenen tri-katyonik yüzey aktif madde

Hegazy ve arkadaşları (2015-a), yeni katyonik ve gemini tipi yüzey aktif maddeler sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. Sentezlenen yüzey aktif maddelerin korozyon önleme etkinliğini, 0,5 M H₂SO₄ içindeki karbon çeliği üzerinde kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve EIS yoluyla incelemişlerdir. Sonuçlardan, hem katyonik hem de gemini yüzey aktif maddelerin, 0,5 M H₂SO₄'te karbon çeliğinin korozyonunu etkili bir şekilde önlediklerini görmüşlerdir. Elde ettikleri korozyon önleme verimlerini ağırlık kaybı ve elektrokimyasal deneylerle hesaplamışlardır. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları inhibitörlerin karışık tip inhibitörler gibi davrandığını göstermiştir (Hegazy ve diğerleri, 2015-a). Sentezledikleri katyonik ve gemini tipi yüzey aktif maddelerin yapıları **Şekil 2.23**'te yer almaktadır.



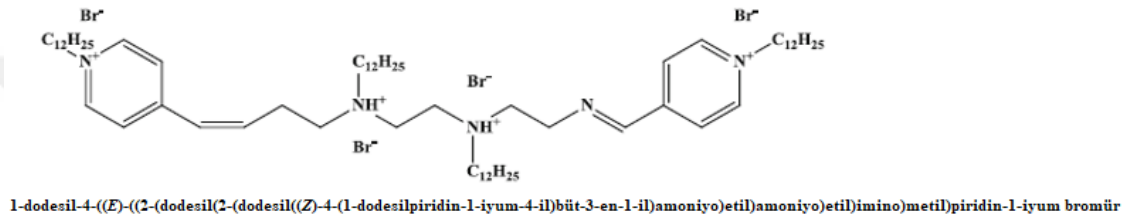
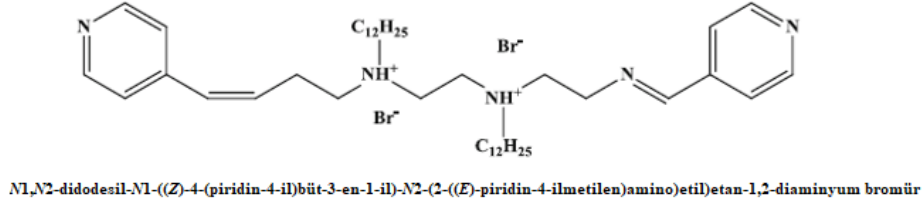
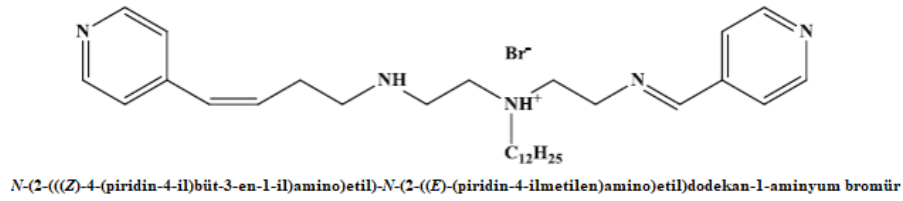
(Z)-1-dodesil-2-(2-hidroksibenzilidenamino)piridinyum bromür



2,2'-(pentan-1,5-diyilidenbis(azan-1-il-1-iliden))bis(1-dodesilpiridinyum bromür

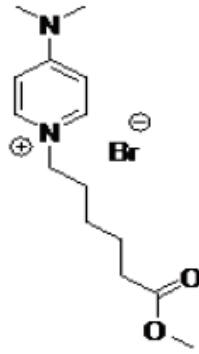
Şekil 2.23. Çalışmada korozyon inhibitörü olarak sentezlenen katyonik ve gemini tipi yüzey aktif maddeler

Hegazy arkadaşları ile yaptığı bir diğer araştırmada, mono- , di- ve tetra-katyonik olmak üzere üç adet yüzey aktif madde sentezlemişlerdir. Korozyon testlerini, karbon çeliği üzerindeki ağırlık kaybı, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve polarizasyon yöntemleriyle gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlar, sentezlenen katyonik yüzey aktif maddelerin, 1 M HCl'de karbon çeliğinin korozyonunu önlediğini göstermiştir. Korozyon önleme verimliliğindeki farklılıklar üç katyonik yüzey aktif maddenin kimyasal yapılarıyla ilişkili olduğunu; daha fazla hidrofobik yüzey aktif maddenin, daha yüksek inhibisyon verimliliği sağladığını belirtmişlerdir (Hegazy ve diğerleri, 2015-b). Çalışmada inhibitör olarak sentezledikleri mono-, di- ve tetra-katyonik yüzey aktif maddelerin yapıları **Şekil 2.24'**te gösterilmiştir.



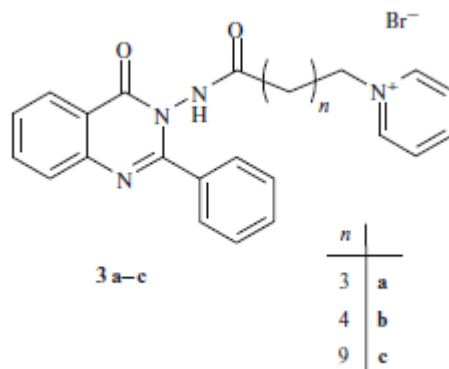
Şekil 2.24. Çalışmada sentezlenen mono-, di- ve tetra-kasyonik yüzey aktif maddelerin yapıları

Lgaz ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada, 4-(dimetilamino)-1-(6-metoksi-6 oksoheksil) piridinyum bromür (DMOPB) isimli bir iyonik sıvı (Şekil 2.25) sentezlemişler ve 1 M HCl içerisinde elektrokimyasal, gravimetrik teknikler ve yüzey analiz teknikleri ile karbon çeliğinin korozyonunun engellenmesini incelemişlerdir. İnhibisyon etkinliğinin inhibitör konsantrasyonuyla birlikte arttığını ve 10^{-3} M'da % 93'e ulaştığını belirlemişlerdir. Polarizasyon verilerinden, test edilen inhibitörün karışık tipte olduğunu göstermişlerdir. Sıcaklığın (303-333 K), 1 M HCl'deki çeliğin davranışı üzerindeki etkisinin, 10^{-3} M inhibitörün yokluğunda ve varlığında incelemişler ve çalışılan sıcaklık aralığında inhibitör verimlerinin sıcaklıkla artış gösterdiğini ifade etmişlerdir. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, inhibitörün yumuşak çelik yüzey üzerinde koruyucu bir film oluşturduğunu ortaya koymuşlardır (Lgaz ve diğerleri, 2016).



Şekil 2.25. Çalışmada sentezlenen iyonik sıvı

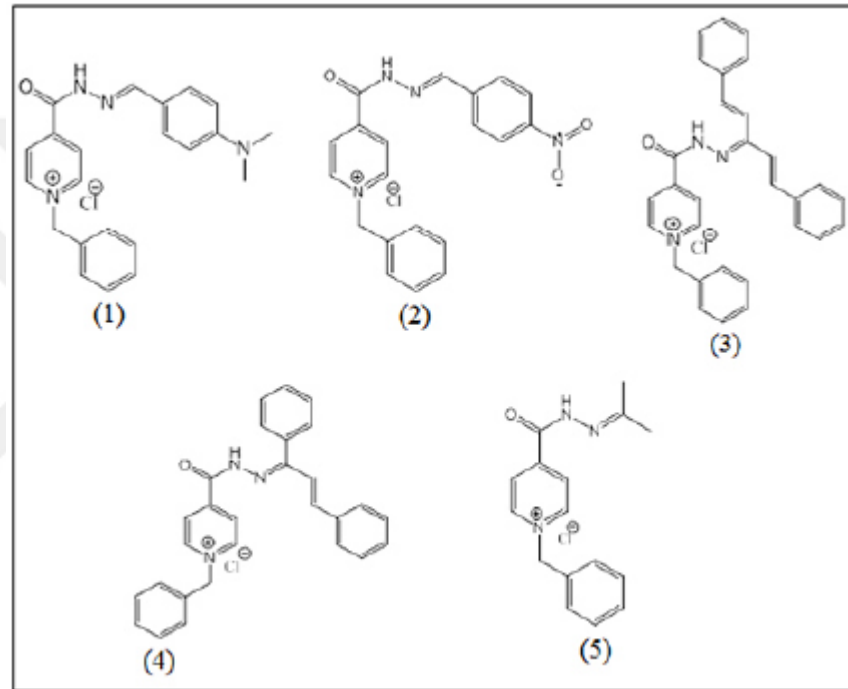
Öztürk, 2017 yılında yayınladığı bir araştırmada, uzun zincirli piridinyum tuzlarını içeren kinazolin-4(3H)-on türevlerini sentezlemiş ve yapılarını FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopisi ile doğrulamıştır. Korozyon testlerini, ağırlık kaybı ölçümlerini kullanarak 1,5 M HCl içindeki karbon çeliği kuponlar üzerinde oda sıcaklığında 24 saat süreyle gerçekleştirmiştir. Bileşiklerin korozyon testlerinden sonra, hazırlanan piridinyum tuzlarının neredeyse tamamının daha yüksek inhibitör konsantrasyonlarında (100-250 ppm) etkili korozyon inhibisyonu gösterdiğini keşfetmiştir. Bununla birlikte, en uzun alkil zincirine sahip olan kinazolin-(3H)-4-on türevinin asidik ortamda oldukça iyi bir inhibisyon gösterdiğini rapor etmiştir (Öztürk, 2017). Öztürk'ün araştırmada sentezlediği bileşiklerin genel yapısı **Şekil 2.26**'da gösterilmiştir.



Şekil 2.26. Sentezlenen kinazolin-4(3H)-on türevleri

Yıl 2017'de yayınlanan bir diğer çalışmada, Shihab ve Mahmood 5 adet *N*-piridinyum tuzu türevi hazırlayarak yumuşak çelik için korozyon önleyici olarak inhibisyon etkilerini

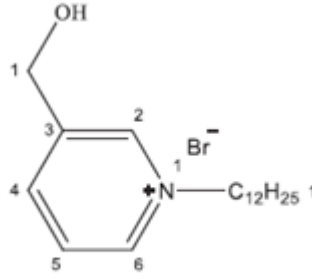
1.0 M H₂SO₄ çözeltisinde 30 °C'de 24 saat süreyle araştırmışlar. Korozyon önleme etkisi, ağırlık kaybı ölçümleri kullanılarak incelemişler. Sonuçlar, korozyon hızının azaldığını, inhibisyonun arttığını ortaya koymuştur. Daha yüksek inhibitör konsantrasyonuyla verimlilik artar ve yüzey kaplama derecesi artar. Hazırlanan N-piridinyum tuzu türevlerinin inhibisyon verimlilikleri, düşük konsantrasyonda bile en yüksek engelleme verimliliğine sahip olduğunu göstermiştir (Shihab ve Mahmood, 2017). Hazırlanan N-piridinyum tuzu türevleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.27. Hazırlanan N-piridinyum tuzu türevlerinin molekül yapıları

Shalabi ve arkadaşları 2019 yılında 1-dodesil-3-(hidroksimetil) piridin-1-yum bromür (DHPB) isimli yeni bir piridinyum bromür mono-katyonik yüzey aktif madde hazırlayarak literatüre kazandırmışlardır. Yapısını spektroskopik yöntemlerle doğrulattıktan sonra, DHPB'nin 2 M HCl çözeltisindeki karbon çeliği için korozyon önleyici olarak etkinliğinin kimyasal ve elektrokimyasal tekniklerle değerlendirmişlerdir. Asidik ortamdaki karbon çeliğinin yüksek inhibisyon verimliliğini, DHPB konsantrasyonunun yükseltilmesi ve sıcaklığın yükseltilmesiyle iyileştirmişlerdir.

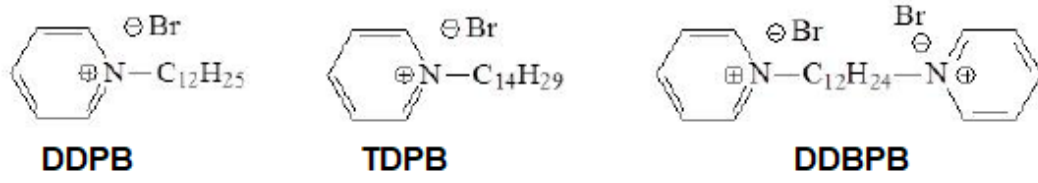
Ayrıca, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak DHPB ilavesinden önce ve sonra 2 M HCl çözeltisindeki karbon çeliğinin yüzey morfolojisini incelemiş ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile çelik yüzeyine adsorbe edilmiş DHPB'nin, yüzeyi koruyucu katmanı aracılığıyla koruduğunu doğrulamışlardır (Shalabi ve diğerleri, 2019). Sentezlenen DHPB'nin yapısı aşağıda görülmektedir.



1-dodesil-3-(hidroksimetil)piridin-1-iyum bromür

Şekil 2.28. Sentezlenen DHPB'nin yapısı

Daha önce Cornellas ve arkadaşları (2011) tarafından başka bir amaç için sentezlenmiş olan dodesil piridinyum bromür (DDPB), tetradecil piridinyum bromür (TDPB) ve dodesil 1,10-bispiridinyum dibromür (DDBPB) bileşiklerini Odewunmi ve arkadaşları tekrar sentezlemişler ve bu üç katyonik yüzey aktif maddenin 1,0 M HCl korozyon ortamındaki X-60 düşük karbon çeliğinde gösterdikleri korozyon inhibisyonunu karşılaştırmışlardır. Hem elektrokimyasal hem de gravimetrik çalışmalar sonucunda, korozyon önleme etkinliklerinin sırasının TDPB > DDPB > DDBPB şeklinde olduğunu rapor etmişlerdir. Temas açısı ölçümüyle de desteklenmiş sonuca göre, inhibitörlerin hidrofiliklik derecesinin, bunların korozyon önleme etkinliklerinin sırasının belirlenmesinde sorumlu olduğunu bulmuşlardır. DDPB, TDPB ve DDBPB'nin yumuşak çelik yüzeyine piridinyum azotu üzerinden adsorbe olduğunu, ATR-FTIR ve SEM-EDX analizleriyle doğrulamışlardır (Odewunmi ve diğerleri, 2020). Korozyon inhibitörü olarak yeniden sentezlenen bileşiklerin yapısı **Şekil 2.29'**da verilmiştir.



Şekil 2.29. DDPB, TDPB ve DDBPB bileşiklerinin kimyasal yapıları

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan cihazlar

NMR spektroskopisi

Bu tez çalışmasında, sentezlenen son ürünlerin NMR spektrumları (^1H -NMR ve ^{13}C -NMR) dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisinde Agilent 600 MHz Premium Compact NMR spektrometresi cihazı (Santa Clara, CA, ABD) ile elde edildi.

FT-IR spektrometresi

Sentezlenen ürün bileşiklerinin FT-IR spektrumları, Perkin-Elmer firmasına ait Spectrum Two FT-IR spektrometresinde (Shelton, Connecticut, ABD) alındı.

Elementel analiz cihazı

Tez kapsamında sentezlenen korozyon inhibitörlerinin elementel C,H,N yüzdeleri tayini, CHNS-932 (LECO) marka elementel analiz cihazında gerçekleştirildi.

SEM analizi cihazı

Bu tez çalışmasında sentezlenen bazı katyonik yüzey aktif maddelerin korozif asit ortamındaki testlerinin ardından, inhibisyon etkinliği sonuçlarını desteklemek gayesiyle metal yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile çekilen görüntüleri Carl Zeiss EVO 40 (Oberkochen, Almanya) marka cihaz ile alındı.

Elektrikli manyetik karıştırıcılı ısıtıcı

Tez süresince, organik korozyon inhibitörlerin sentezlerinde, Heidolph marka MR Hei-Standard (Almanya) ve VELP Scientifica ARE marka (İtalya) iki adet manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanıldı.

Döner buharlaştırıcı

Tez kapsamında yapılan reaksiyonlarda kullanılan çözücülerini reaksiyon ortamından uzaklaştırılması için, Heidolph (Almanya) marka LABOROTA 4000 isimli döner buharlaştırıcı cihazdan yararlanıldı.

Temas açısı ölçüm cihazı

Korozyon inhibitörü olarak kullanılan son ürünlerin metal yüzeyine adsorbe olduğunu belirlemek amacıyla metal yüzeyine damlatılan saf suyun yüzeyle yaptığı temas açıları ölçümü, Fizik bölümünden bir akademisyenin bir buluş olarak ürettiği ve 2024/009091 numaralı patent başvurusu ile standart olarak tescil ettirdiği el yapımı temas açısı ölçüm cihazı ile yapıldı.

Optik mikroskop kamera

Bazı yüzey aktif maddelerin, korozyon testinden hemen sonra metal plakaların 1000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri Bushman marka dijital mikroskop kamera (İstanbul, Türkiye) ile alınmıştır.

3.1.2. Sentezlerde Kullanılan reaktifler ve çözücüler

Merck reaktifleri ve çözücülerini

Katalog No:

805383

Madde adı:

Dodekanoik asit

102431	Kloroform
113358	Asetonitril
802412	2-Kloroasetamit
808154	Tiyonil klorür
100314	Hidroklorik asit (% 37)
100731	Sülfürik asit (% 95-97)
818096	1-Bromotetradekan
804306	1-Bromohekzadekan
108323	Toluen
801113	2-Aminopiridin
802411	Klorasetil klorür
106649	Sodyum sülfat
105554	Silika gel 60 F252 (TLC için)

Sigma-Aldrich reaktifleri ve çözücülleri

<u>Katalog No:</u>	<u>Madde adı:</u>
T0886	Trietilamin
E16856	Etil-kloroasetat
165816	11-Bromo-undekanoik asit
284386	N,N-Dimetil-dodesilamin
41653	N,N-Dimetil-tetradesilamin
40460	N.N-Dimetil-hekzadesilamin
150452	6-Bromo-hekzanoiksit
117196	(2-Bromoetil)-trimetilamonyum bromür

Fluka reaktifleri

<u>Katalog No:</u>	<u>Madde adı:</u>
17810	1-Bromo-oktan
82703	Piridin

Acros reaktifleri

<u>Katalog No:</u>	<u>Madde adı:</u>
AC163605000	1-Bromo-dekan
AC106910010	1-Bromo-dodekan

Carlo Erba çözücüsü

<u>Katalog No:</u>	<u>Madde adı:</u>
447522	Dietil eter

Teknik saflıktaki reaktifler ve çözücüler

Etanol
Metanol
Aseton
Diklorometan
Kalsiyum klorür
Sodyum bikarbonat

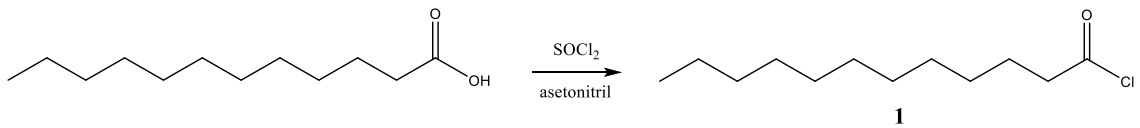
3.1.3. Korozyon testleri için yararlanılan metal ve özellikleri

Asidik ortam olan 1.0M HCl çözeltisi içerisinde daldırılan düşük karbon içeren soğuk haddelenmiş çelik malzemeden hazırlanan metal plakalar, DIN EN 10130 (Anonim 2007) normuna uygundur. Bileşimi % 0,07 (C), % 0,35 (Mn), % 0,015 (P), % 0,015 (S) ve gerisi Fe atomundan oluşmaktadır. Korozyon testlerinden önce metal plakalar, 0,1 cm kalınlığında, 2,2 cm genişliğinde ve 5,0 cm uzunluğunda dikdörtgen olacak şekilde kesilmiştir.

3.2. Sentez Yöntemleri

3.2.1. Korozyon inhibitörü olarak kullanılan mono-katyonik yüzey aktif maddelerin (3a ve 3b) sentezleri

Dodekanoil klorür (1) sentezi



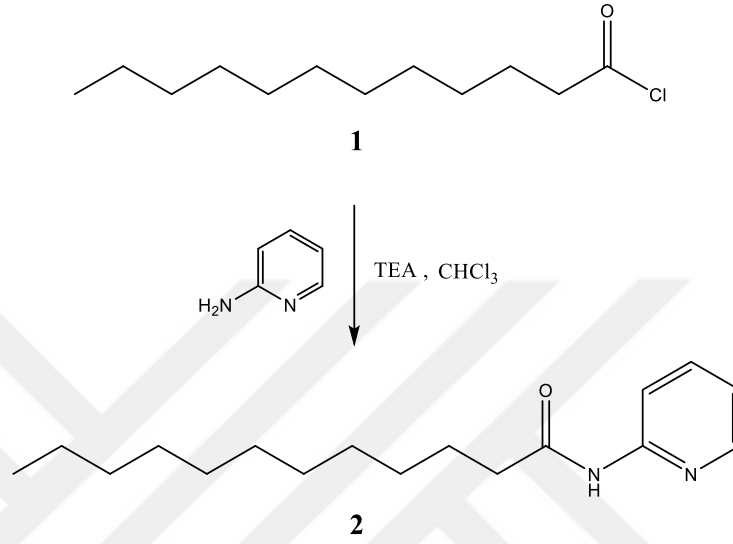
Şekil 3.1. Dodekanoil klorür sentez reaksiyonu

Bileşik 1'in sentezi literatürde verilen prosedürlere (Ezzat ve diğerleri, 2022; Öztürk ve diğerleri, 2023) benzer şekilde farklı bir çözücü kullanılarak gerçekleştirildi. Çift boyunlu balona 10 g (50 mmol) dodekanoik asit ve çözücü olarak 30 mL asetronitril konuldu. Balon buz banyosunda soğutuldu ve soğuyan karışıma 25 mL tiyonil klorür damlatma hunisinden yavaşça damlatıldı. Damlatma işlemi bitiminde reaksiyon karışımı 5 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Sürenin sonunda çözücü ve reaksiyon girmeden kalan aşırı tiyonil klorür evaporatörde buharlaştırıldı. Geride kalan yağimsı ürün ek bir saflaştırma işlemi yapmadan bir sonraki aşamada kullanıldı (Şekil 3.1). Verim 10.88 g (% 99).

N-(Piridin-2-il)dodekanamit (2) sentezi

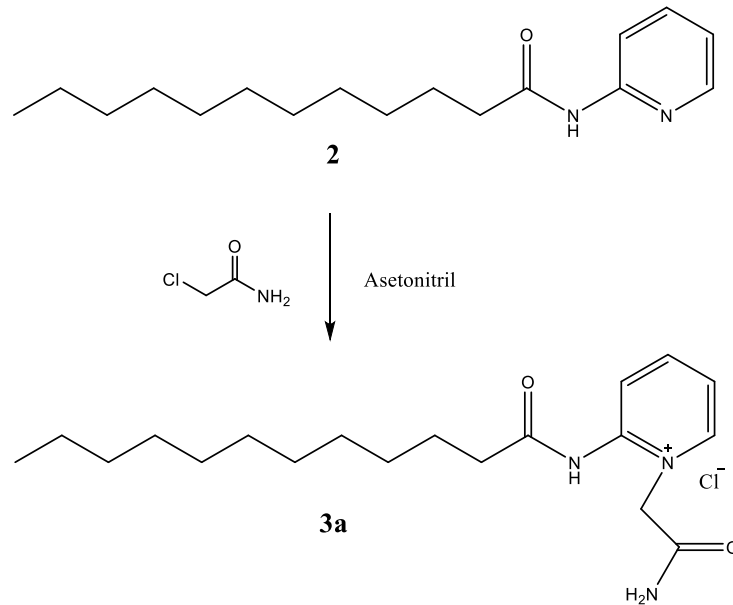
Bu bileşiğin sentezinde Öztürk'ün çalışmasında değinilen prosedürün benzeri kullanılmıştır (Öztürk, 2019). Reaksiyon için, 4,68 g (49,7 mmol) 2-aminopiridin, 6,04 g (59,64 mmol) trietilamin ve 20 mL kloroform çift boyunlu balona alındı. Buz banyosunda soğutulan balona damlatma hunisinden 1 nolu asit klorür bileşiğinin 10 mL kloroformdaki çözeltisi yavaşça damlatıldı. Daha sonra damlatma hunisi çıkarıldı ve iki boyunlu balon yaklaşık 30 dakika buz banyosunda karıştırılmaya devam edildi. Sürenin sonunda buz banyosu kaldırıldı ve reaksiyon karışımı önce bir gece saat oda sıcaklığında karıştırıldı; ardından yaklaşık 4 saat 60–70 °C'de ısıtma yapıldı. İnce tabaka

kromatografisi (TLC) ile reaksiyonun bittiği anlaşıldığında önce su, akabinde NaHCO_3 çözeltisiyle yıkandı. Her defasında organik faz ayrıldı ve Na_2SO_4 ile kurutularak süzülmüştür. Süzüntüden çözücü buharlaştırıldı. Geriye 11.61 g (% 84) açık kahverengi yağimsı vaks tarzında ürün elde edildi (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. *N*-(Piridin-2-il)dodekanamit (**2**) sentez reaksiyonu

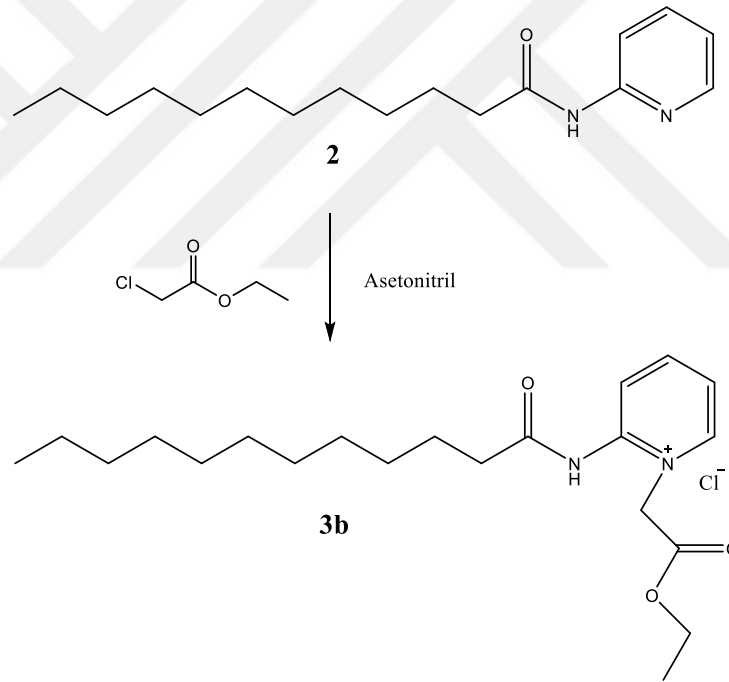
1-(2-Amino-2-oksoetil)-2-dodekanamidopiridin-1-iyum klorür (**3a**) sentezi



Şekil 3.3. Mono-katyonik yüzey aktif maddenin (**3a**) sentez reaksiyonu

100 mL'lik reaksiyon balonuna 2,0 g (7,24 mmol) **2** nolu madde, 0,677 g (7,24 mmol) 2-klorasetamit ve çözücü olarak 30 mL asetonitril konuldu. Reaksiyon balonu 24 saat reflux edildi. Sürenin sonunda asetonitril evaporatörde buharlaştırıldı ve kalıntıya 2 defa dietileter ile yıkama işlemi uygulandı. Her defasında dietileter dekante edilerek ayrıldı ve son ürün kurutularak yağimsı katı vaks tarzında mono-katyonik yüzey aktif madde elde edildi (**Şekil 3.3**). Verim: 0,726 g (% 27). $C_{19}H_{32}ClN_3O_2$ (M_A : 369,93 g mol⁻¹) için Elem. Anal. (hesaplanan): C, 61,69; H, 8,72; Cl, 9,58; N, 11,36; O, 8,65. (Bulunan): C, 61,82; H, 8,78; N, 11,25.

2-Dodekanamido-1-(2-etoksi-2-oksoetil)piridin-1-iyum klorür (**3b**) sentezi

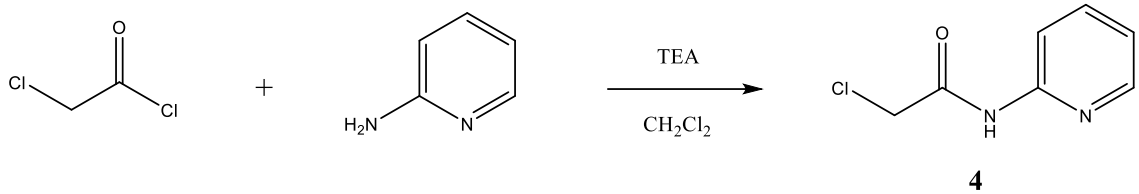


Şekil 3.4. Mono-katyonik yüzey aktif maddenin (**3b**) sentez reaksiyonu

3a nolu yüzey aktif madde için kullanılan sentez prosedürünün aynısı uygulanmıştır. Başlangıç maddeleri aynı mol oranında (7,24 mmol) alınmıştır. Ürün olarak elde edilen yağimsı katı vaks tarzında madde kurutuldu ve miktarı belirlendi (**Şekil 3.4**). Verim: 2,01 g (% 69). $C_{21}H_{35}ClN_2O_3$ (M_A : 398,97 g mol⁻¹) için Elem. Anal. (hesaplanan): C, 63,22; H, 8,84; Cl, 8,89; N, 7,02; O, 12,03. (Bulunan): C, 63,32; H, 8,96; N, 6,95.

3.2.2. Korozyon inhibitörü olarak kullanılan di-katyonik yüzey aktif maddelerin (6a-6e, 10, 11) sentezleri

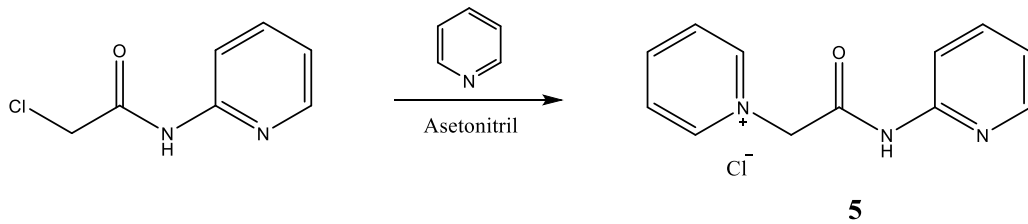
2-Kloro-*N*-(piridin-2-il)asetamit (**4**) sentezi



Şekil 3.5. 2-Kloro-*N*-(piridin-2-il)asetamit (**4**) sentez reaksiyonu

İki boyunlu balona 9,41 g (0,1 mol) 2-aminopiridin, 12,14 g (0,12 mol) trietilamin (TEA) ve solvent olarak diklorometan (CH₂Cl₂) konuldu ve balon buz banyosunda soğutuldu. Soğuk karışıma damlatma hunisinden klorasetil klorürün CH₂Cl₂'deki çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı önce 3-4 saat oda sıcaklığında sonra 1 gece boyunca yaklaşık 60–70 °C'de geri soğutucu altında ısıtıldı. Sürenin sonunda karışım ayırma hunisinde su ile ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve CH₂Cl₂ evaporatörde buharlaştırılarak ham ürün elde edildi. Ham ürün etanol ile kristallendirildi ve koyu kahverengi katı ürün elde edildi (Şekil 3.5). Verim: 9,57 g (% 56).

1-(2-okso-2-(piridin-2-ilamino)etil)piridin-1-iyum klorür (**5**) sentezi

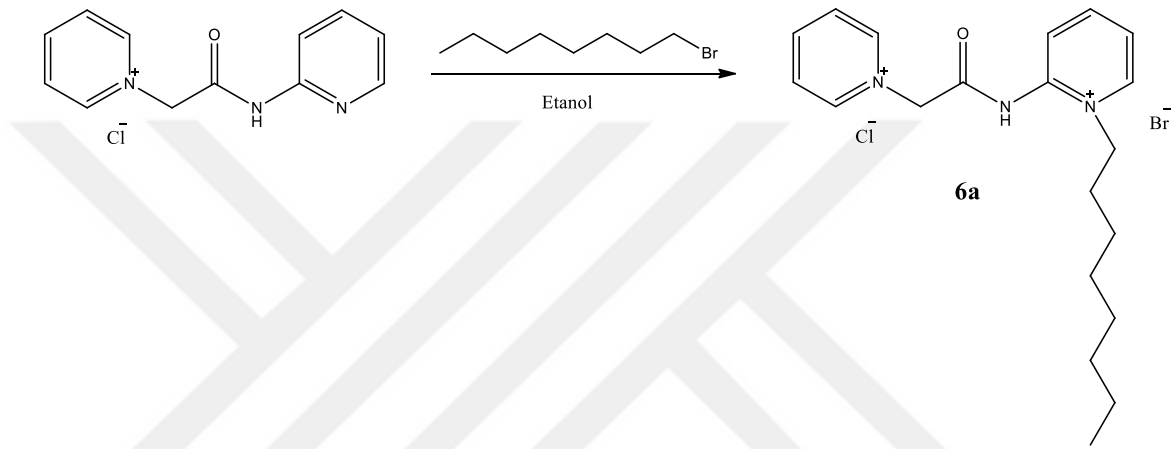


Şekil 3.6. 5 nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

100 mL'lik tek boyunlu ve düz dipli balona 2 g (11,72 mmol) 2-Kloro-*N*-(piridin-2-il)asetamit (**4**), 1,85 g (23,39 mmol) piridin ve çözücü olarak 30 mL asetonitril konuldu. Karışım 8 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı ve hemen ardından oda

sıcaklığında bir gece boyunca daha karıştırıldı. Sürenin sonunda çöken madde vakumda süzüldü ve kurutmaya bırakıldı. Yapılan TLC analizi sonucunda maddenin yeterince saf olduğu anlaşıldığından kristallendirme yapmadan direkt olarak tartıldı (Şekil 3.6). Verim: 2,12 g (% 72), E.N : 184–185 °C.

1-Oktil-2-(2-(piridin-1-yum-1-il)asetamido)piridin-1-yum bromür klorür (6a) sentezi

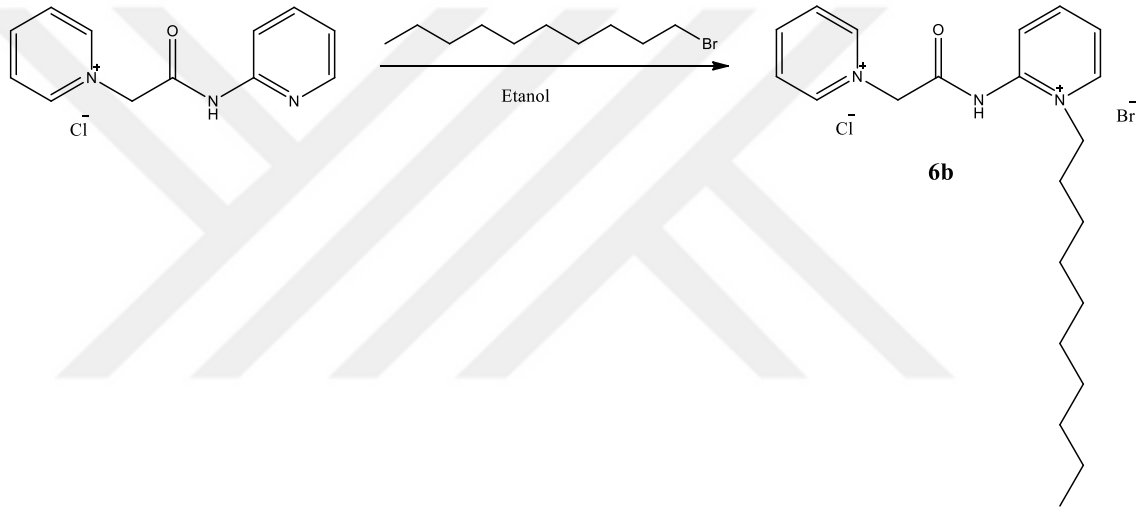


Şekil 3.7. Di-kasyonik yüzey aktif maddenin (6a) sentez reaksiyonu

Bileşik 5 (1,0 g, 4 mmol), oktil bromür (2,32 g, 12 mmol) ve çözücü olarak 30 mL etanol bir reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon karışımı 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon karışımından çözücü, evaporatörde buharlaştırıldı ve reaksiyona girmeden kalan aşırı oktil bromür iki defa dietileter ile yıkanarak uzaklaştırıldı. Geriye açık kahverenginde yağimsı vaks tarzında bir ürün elde edildi (Şekil 3.7). Verim: 1,54 g (% 87). $C_{20}H_{29}BrClN_3O$ (M_A : 442,83 g mol⁻¹) için Elem. Anal. (hesaplanan): C, 54,25; H, 6,60; Br, 18,04; Cl, 8,01; N, 9,49; O, 3,61. (Bulunan): C, 54,40; H, 6,69; N, 9,37.

1-Desil-2-(2-(piridin-1-yum-1-il)asetamido)piridin-1-yum bromür klorür (6b) sentezi

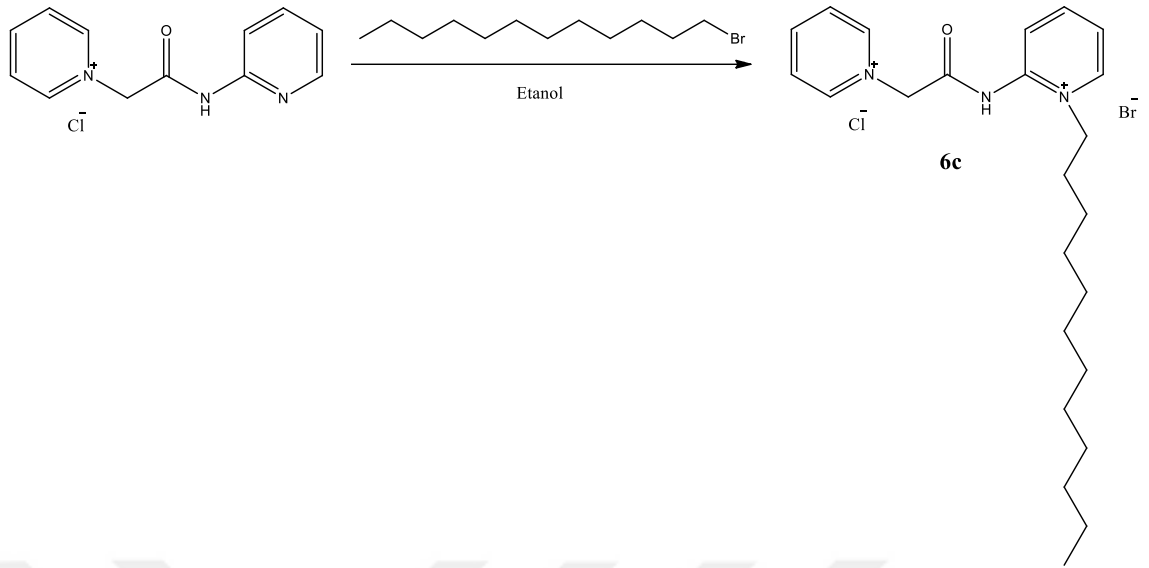
Bileşik 5 (1,0 g, 4 mmol), desil bromür (2,65 g, 12 mmol) ve çözücü olarak 30 mL etanol bir reaksiyon balonuna konuldu. **6a** bileşiğinin sentezinde kullanılan prosedürün aynısı uygulandı. Geriye açık kahverenginde yağımsı vaks tarzında bir ürün elde edildi (**Şekil 3.8**). Verim: 1,61 g (% 86). $C_{22}H_{33}BrClN_3O$ (M_A : 470,87 g mol⁻¹) için Elem. Anal. (hesaplanan): C, 56,12; H, 7,06; Br, 16,97; Cl, 7,53; N, 8,92; O, 3,40. (Bulunan): C, 56,24; H, 7,16; N, 8,85.



Şekil 3.8. Di-katyonik yüzey aktif maddenin (**6b**) sentez reaksiyonu

1-Dodesil-2-(2-(piridin-1-yum-1-il)asetamido)piridin-1-yum bromür klorür (6c) sentezi

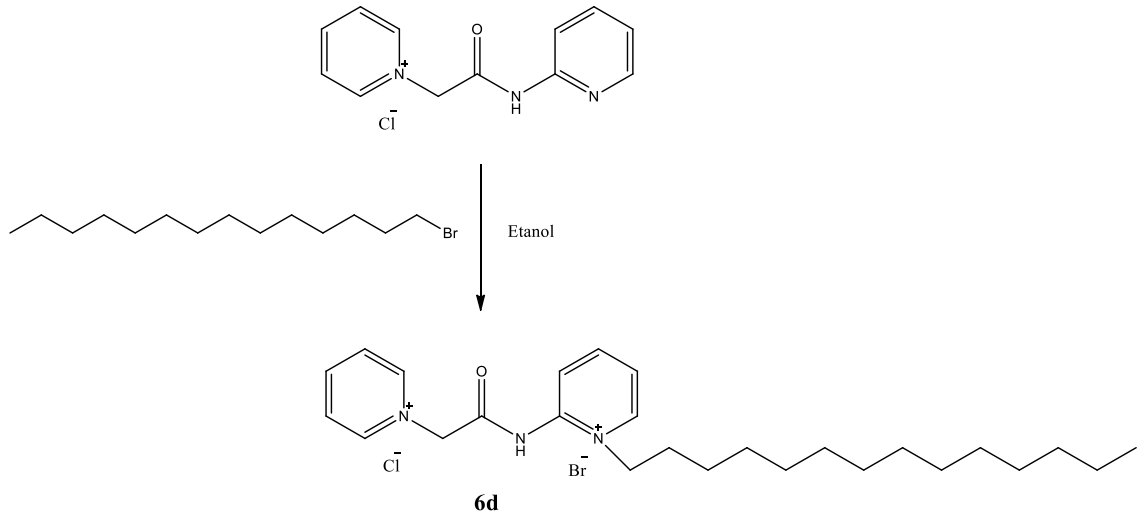
Bileşik 5 (1,0 g, 4 mmol), dodesil bromür (2,99 g, 12 mmol) ve çözücü olarak 30 mL etanol bir reaksiyon balonuna konuldu. **6a** bileşiğinin sentezinde kullanılan prosedürün aynısı uygulandı. Geriye açık kahverenginde yağımsı vaks tarzında bir ürün elde edildi (**Şekil 3.9**). Verim: 1,66 g (% 83). $C_{24}H_{37}BrClN_3O$ (M_A : 498,93 g mol⁻¹) için Elem. Anal. (hesaplanan): C, 57,78; H, 7,47; Br, 16,02; Cl, 7,11; N, 8,42; O, 3,21. (Bulunan): C, 57,95; H, 7,60; N, 8,31.



Şekil 3.9. Di-kasyonik yüzey aktif maddenin (**6c**) sentez reaksiyonu

1-Tetradecil-2-(2-(piridin-1-yum-1-il)asetamido)piridin-1-yum bromür klorür (6d**) sentezi**

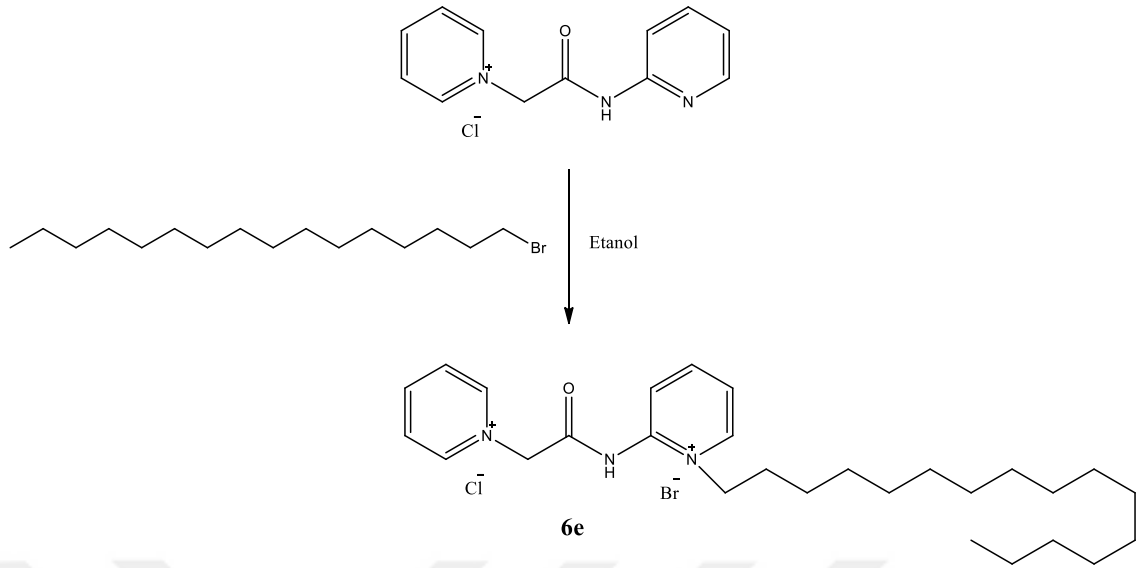
Bileşik 5 (1,0 g, 4 mmol), tetradecil bromür (3,33 g, 12 mmol) ve çözücü olarak 30 mL etanol bir reaksiyon balonuna konuldu. **6a** bileşiğinin sentezinde kullanılan prosedürün aynısı uygulandı. Geriye açık kahverenginde yağımsı vaks tarzında bir ürün elde edildi (**Şekil 3.10**). Verim: 1,64 g (% 78). $C_{26}H_{41}BrClN_3O$ (M_A : 526,98 g mol⁻¹) için Elem. Anal. (hesaplanan): C, 59,26; H, 7,84; Br, 15,16; Cl, 6,73; N, 7,97; O, 3,04. (Bulunan): C, 59,43; H, 7,98; N, 7,82.



Şekil 3.10. Di-katyonik yüzey aktif maddenin (**6d**) sentez reaksiyonu

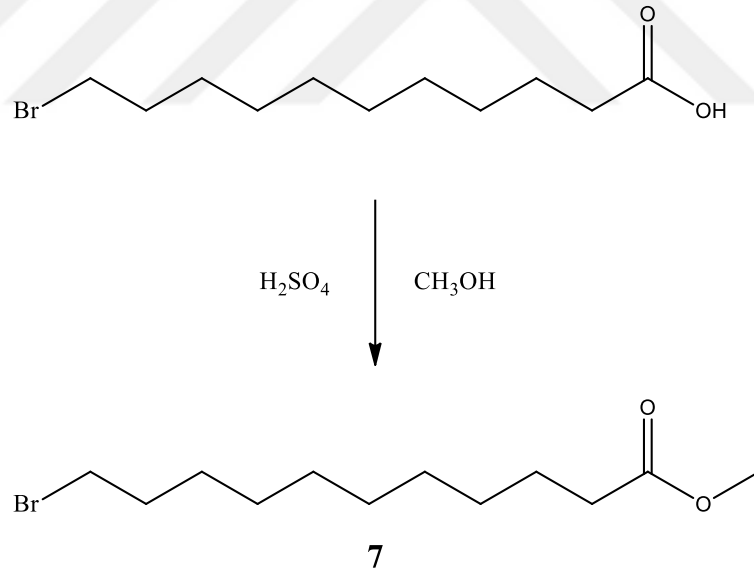
1-Hekzadesil-2-(2-(piridin-1-yum-1-il)asetamido)piridin-1-yum bromür klorür (6e) sentezi

Bileşik 5 (1,0 g, 4 mmol), tetradesil bromür (3,66 g, 12 mmol) ve çözücü olarak 30 mL etanol bir reaksiyon balonuna konuldu. **6a** bileşiğinin sentezinde kullanılan prosedürün aynısı uygulandı. Geriye açık kahverenginde yağımsı katı vaks tarzında bir ürün elde edildi (Şekil 3.11). Verim: 2,04 g (% 91). $C_{28}H_{45}BrClN_3O$ (M_A : 555,03 g mol⁻¹) için Elem. Anal. (hesaplanan): C, 60,59; H, 8,17; Br, 14,40; Cl, 6,39; N, 7,57; O, 2,88. (Bulunan): C, 60,76; H, 8,28; N, 7,44.



Şekil 3.11. Di-katyonik yüzey aktif maddenin (**6e**) sentez reaksiyonu

Metil-11-bromo-undekanoat (**7**) sentezi

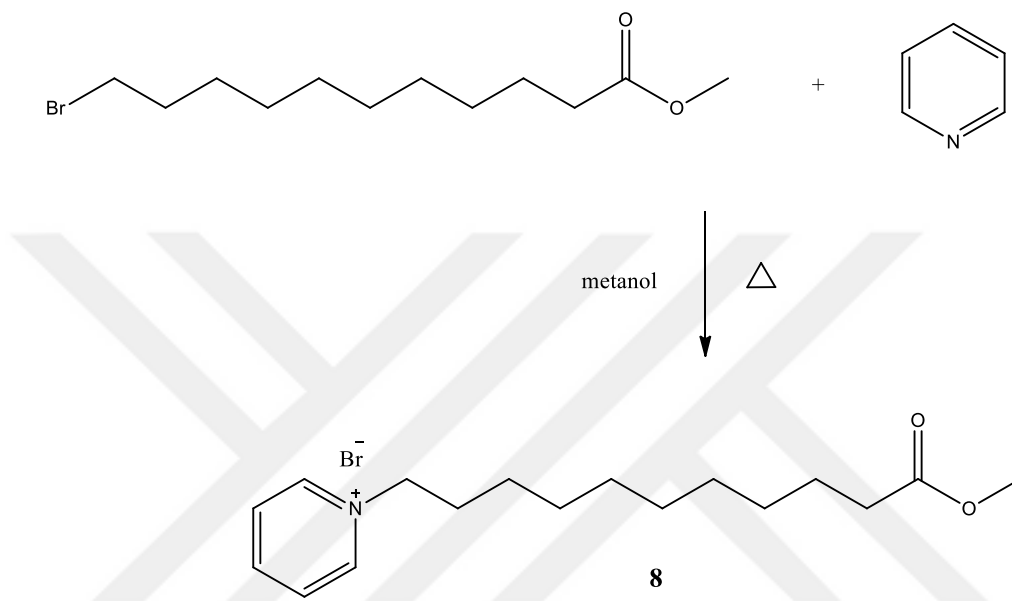


Şekil 3.12. Metil-11-bromo-undekanoat (**7**) bileşiğinin sentez reaksiyonu

100 mL'lik reaksiyon balonuna, 4,0 g (15,08 mmol) 11-bromo-undekanoik asit, 40 mL metanol (CH_3OH) ve 4,0 mL derişik H_2SO_4 konuldu ve reaksiyon karışımı yaklaşık 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı (Öztürk ve diğerleri, 2021). Reaksiyon bitiminde reaksiyona girmeden kalan aşırı metanol vakum altında buharlaştırıldı. Geriye kalan

asidik kalıntı NaHCO_3 sulu çözeltisi ile yıkandı ve sulu faz ayrıldı. Organik ester fazı, susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve süzüldü. Sıvı ester fazı % 89 verimle elde edildi (Şekil 3.12).

1-(11-metoksi-11-oksoundesil)piridin-1-ium bromür (8) sentezi



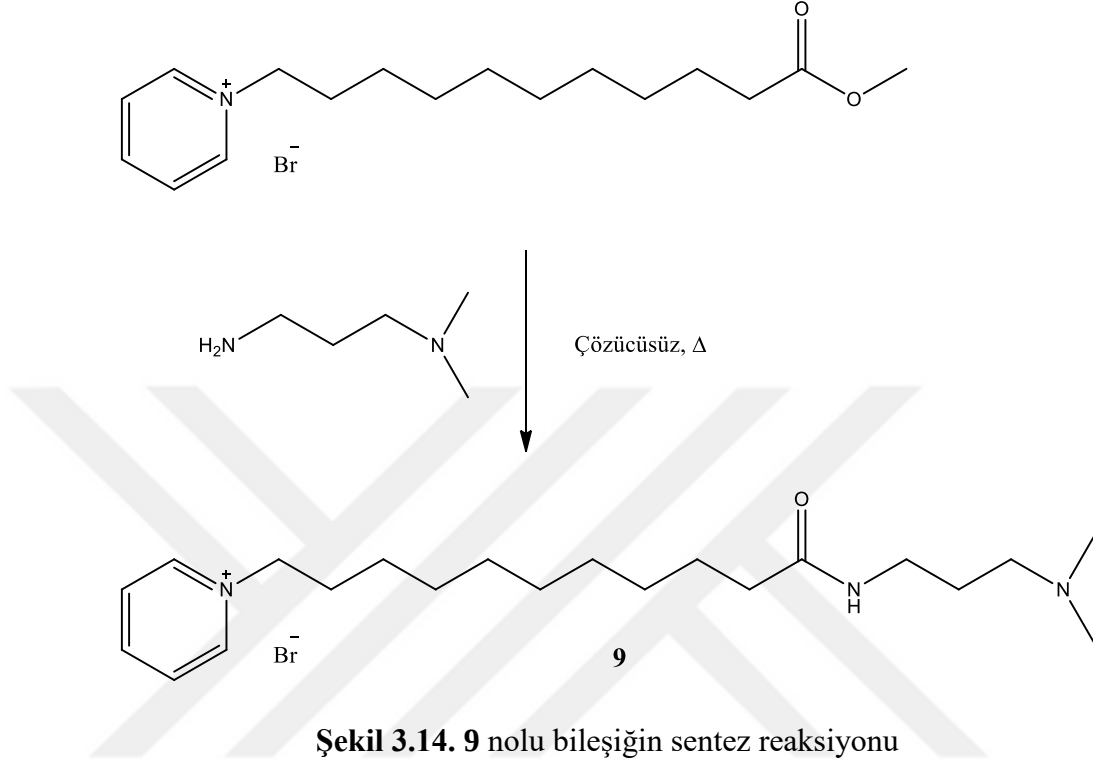
Şekil 3.13. 8 nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

Bileşik 7 (3,76 g, 13,47 mmol), 1,065 g (13,47 mmol) piridin ve çözücü olarak 30 mL metanol 100 mL'lik tek boyunlu reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon yaklaşık 40 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı ve sürenin sonunda metanol evaporatörde buharlaştırıldı. Kalıntı iki kez dietil eter ile yıkandı. Bu esnada çöken katı dekante edilerek ayrıldı ve kurutularak tartımı alındı. Verim = 2,50 g (% 52). E.N. = 50–51 °C.

1-(11-((3-(dimetilamino)propil)amino)-11-oksoundesil)piridin-1-ium bromür (9) sentezi

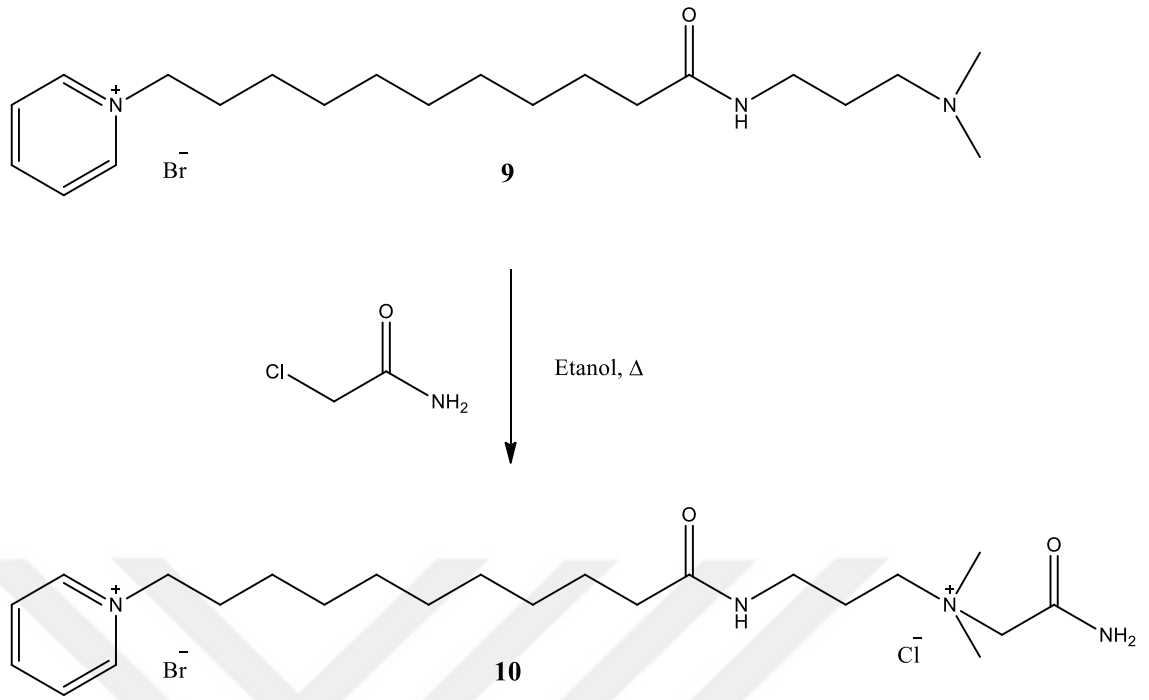
100 mL'lik reaksiyon balonuna 2,47 g (6,89 mmol) 8 nolu bileşik ve 0,84 g (8,27 mmol) *N,N*-dimetil-3-propilamin bileşiği konuldu. Reaktifler çözücüsüz ortamda 24 saat

yaklaşık 70-80 °C’de ısıtıldı. Karışım dietil eter ile yıkandı ve geriye koyu kahverengi vaks tarzında ürün (9) elde edildi (Şeki 3.14). Verim = 2,92 (% 99).



1-(11-((3-((2-amino-2-oksoetil)dimetilammonio)propil)amino)-11-oksoundesil)piridin-1-ium bromür klorür (10) sentezi

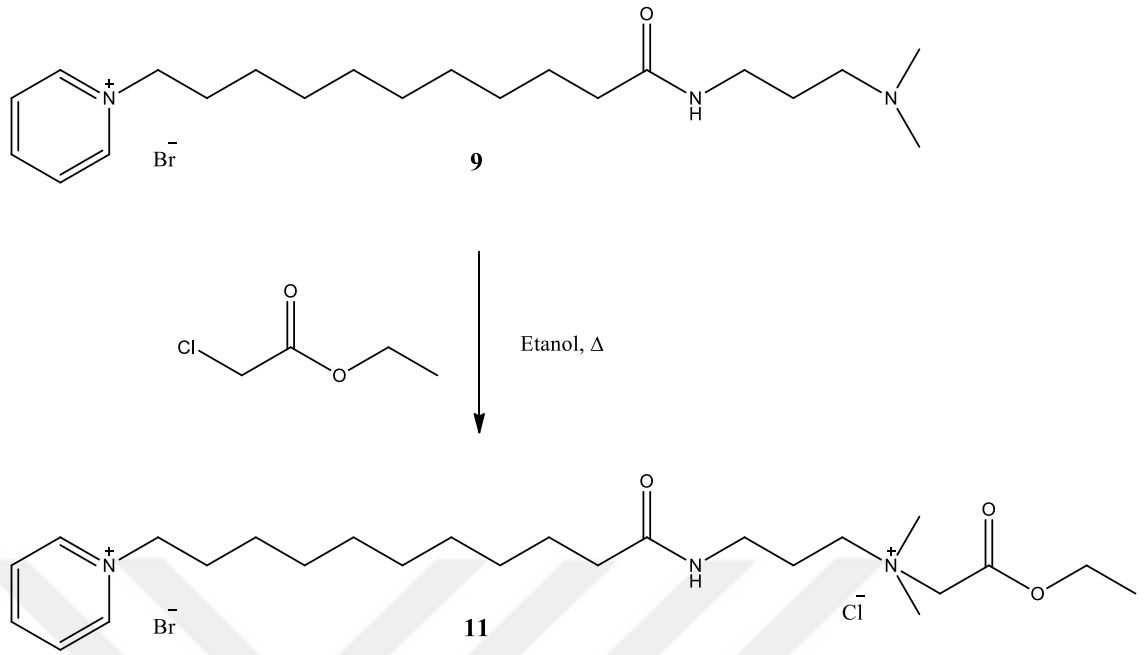
Bileşik 9’un (1,84 g, 4,30 mmol), klorasetamidin (0,40 g, 4,30 mmol) ve 30 mL etanolün konulduğu reaksiyon balonundaki karışım 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sürenin sonunda etanol buharlaştırıldı ve kalıntı dietil eter ile yıkama işlenine tabi tutuldu. Koyu renkli vaks tarzında bir ürün (10) elde edildi (Şekil 3.15). Verim: 2,16 g (% 96). $C_{23}H_{42}BrClN_4O_2$ (M_A : 521,96 g mol⁻¹) için Elem. Anal. (hesaplanan): C, 52,92; H, 8,11; Br, 15,31; Cl, 6,79; N, 10,73; O, 6,13. (Bulunan): C, 53,05; H, 8,20; N, 10,60.



Şekil 3.15. Di-kasyonik yüzey aktif maddenin (**10**) sentez reaksiyonu

1-(11-((3-((2-etoksi-2-oksoetil)dimetilammonio)propil)amino)-11-oksoundesil)piridin-1-ium bromür klorür (11**) sentezi**

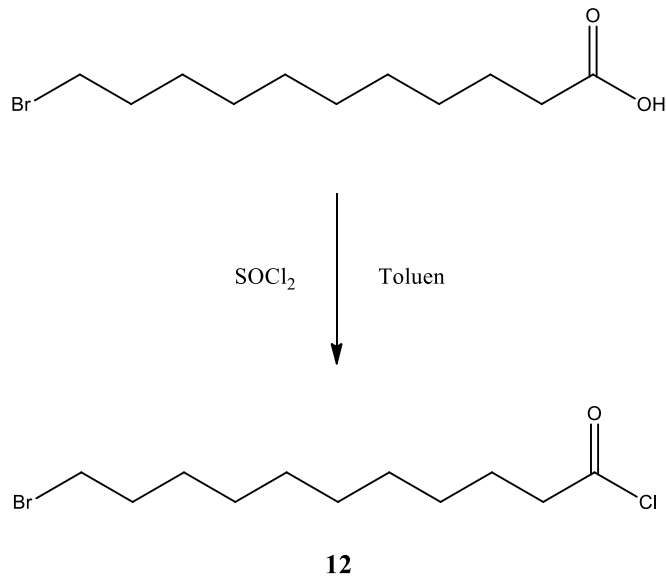
Bileşik **9**'un (1,38 g, 3,23 mmol), etil kloroasetatın (0,40 g, 3,23 mmol) ve 30 mL etanolün konulduğu reaksiyon balonuna, **10** nolu bileşiğin sentezinde uygulanan yöntemlerin aynısı uygulandı. Sonuç olarak koyu renkli vaks tarzında bir ürün (**13**) elde edildi (**Şekil 3.16**). Verim: 1,62 g (% 91). $C_{25}H_{45}BrClN_3O_3$ (M_A : 551 g mol⁻¹) için Elem. Anal. (hesaplanan): C, 54,49; H, 8,23; Br, 14,50; Cl, 6,43; N, 7,63; O, 8,71. (Bulunan): C, 54,65; H, 8,32; N, 7,51.



Şekil 3.16. Di-katyonik yüzey aktif maddenin (11) sentez reaksiyonu

3.2.3. Korozyon inhibitörü olarak kullanılan tri-katyonik yüzey aktif maddelerin (16, 17, 22, 23, 28, 29) sentezleri

11-Bromo-undekanoil klorür (12) sentezi

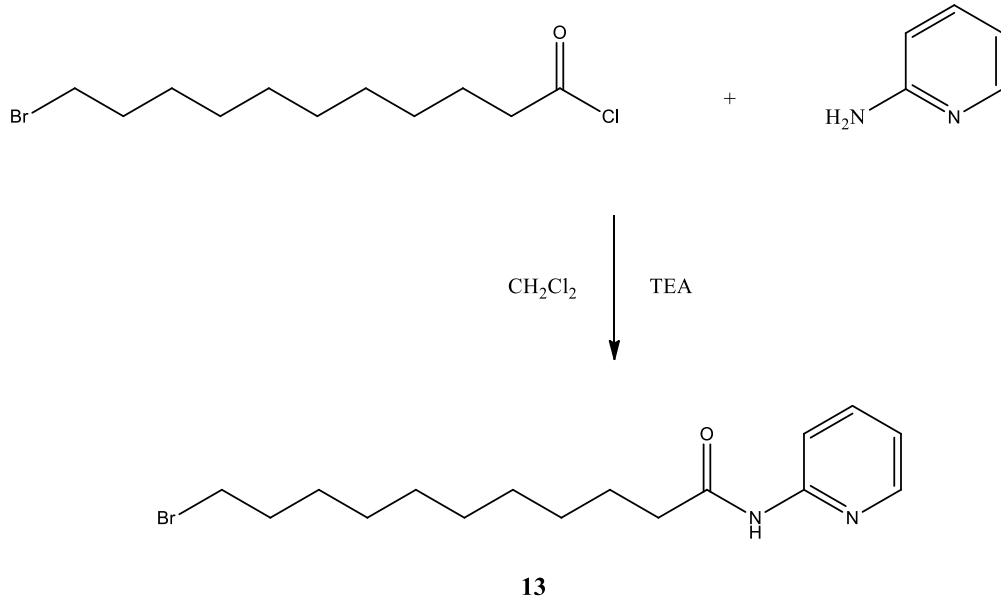


Şekil 3.17. 11-Bromo-undekanoil klorür (12) bileşiğinin sentez reaksiyonu

11-Bromo-undekanoil klorür bileşiğinin eldesi daha önce rapor edilen (Öztürk, 2013; Öztürk ve diğerleri 2014) prosedürden biraz farklı bir prosedürle gerçekleştirilmiştir. 11-Bromo – undekanoik asit (6 g) ile 10 mL tiyonil klorürün toluen içerisinde 5 saat geri soğutucu altında kaynatılarak reaksiyon tamamlanmıştır. Toluenin vakum altında buharlaştırılmasıyla geriye 6,37 g açık kahverengi yağimsı ürün elde edilmiştir (**Şekil 3.17**). Ele geçen ürün daha fazla saflaştırılmadan bir sonraki aşamada kullanılmıştır.

11-Bromo-N-(piridin-2-il)undekanamit (13) sentezi

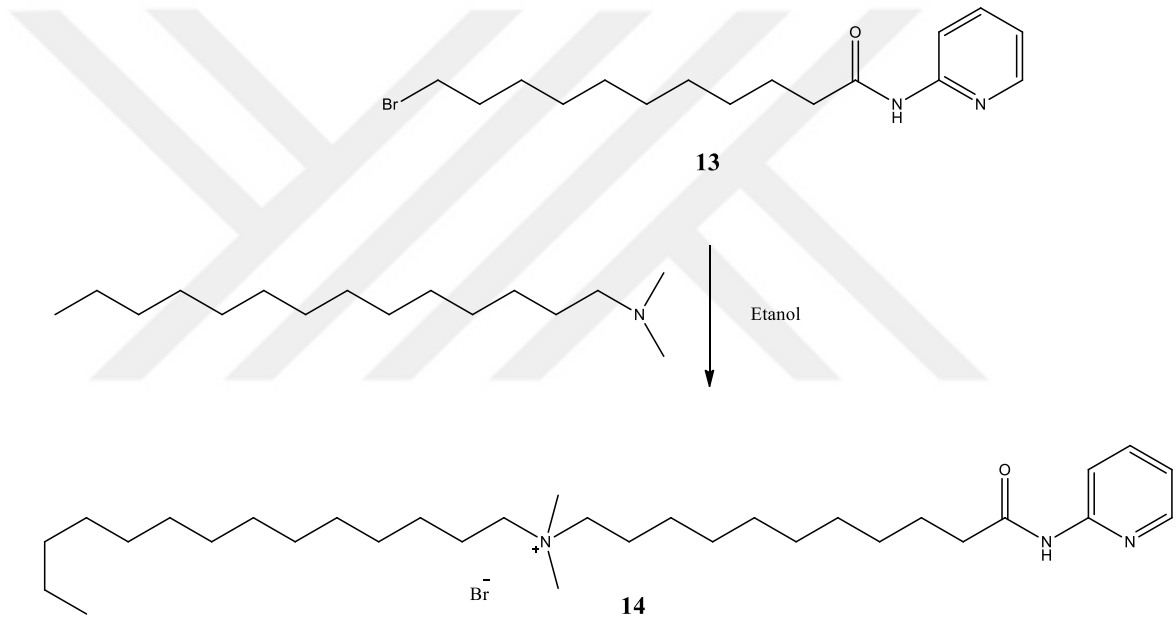
Çift boyunlu balonda 2,10 g (22,36 mmol) 2-amino-piridin diklorometanda çözündü ve üzerine 2,71 g (26,83 mmol) trietilamin (TEA) ilave edildi. Balondaki karışım buz banyosunda soğutuldu ve damlatma hunisi yardımıyla karışıma 6,34 g (22,36 mmol) 11-bromo-undekanoil klorür (**12**) damlatıldı. Reaksiyon bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı, daha sonra 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldı. Sırasıyla seyreltik HCl ve seyreltik NaHCO₃ çözeltileri ile yıkandı ve yıkama işlemleri sonrasında diklorometan fazı Na₂SO₄ ile kurutuldu. Organik faz vakum altında buharlaştırıldıktan sonra geriye 6,42 g (% 84) verimle koyu kahverenkli vaks tarzında ürün elde edildi (**13**). TLC analizi (hekzan/etil asetat/klorofom; 6:3:1) sonunda ürünün yeterince saf olduğu görüldü (**Şekil 3.18**).



Şekil 3.18. 11-Bromo-N-(piridin-2-il)undekanamit (**13**) bileşiğinin sentez reaksiyonu

N,N-dimetil-N-(11-okso-11-(piridin-2-ilamino)undesil)tetradekan-1-aminyum bromür (14) sentezi

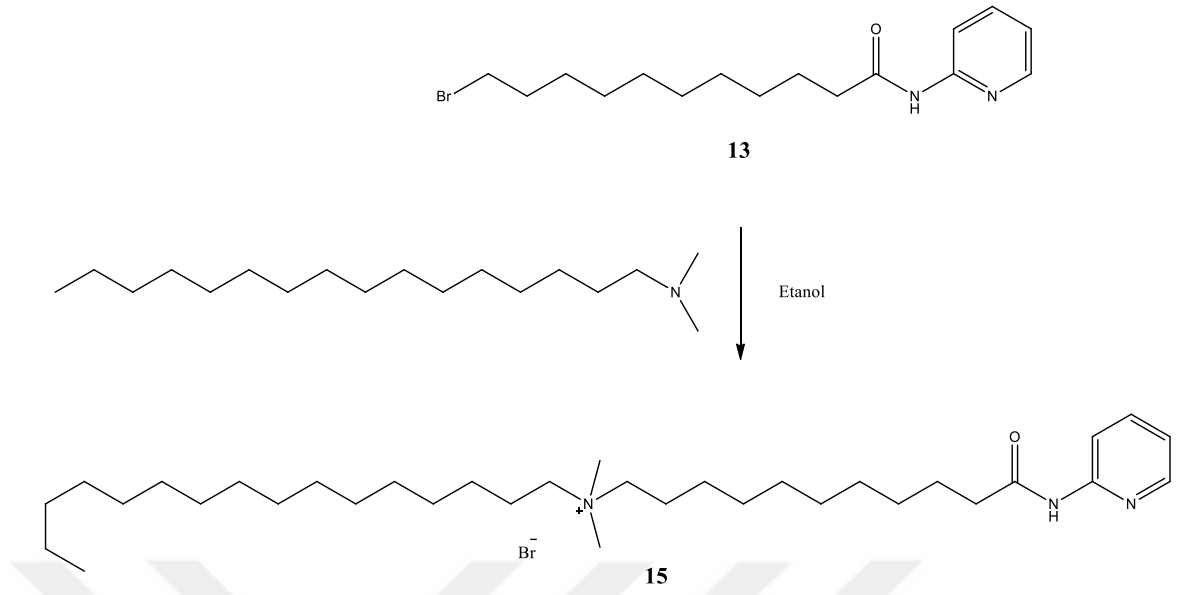
Tek boyunlu balona, 2,69 g (7,89 mmol) **13** nolu bileşik, 1,90 g (7,89 mmol) *N,N*-dimetil-tetradesil amin ve 30 mL mutlak etanol konuldu. Karışım yaklaşık 48 saat reflüks edildi. Sürenin sonunda etanol vakumda buharlaştırıldı. Geriye kahverengi katı vaks tarzında ürün (**14**) ele geçti. Yapılan TLC analizi (hekzan/etil asetat/klorofom; 6:3:1) sonunda üründe ayrıca bir saflaştırma işlemine gerek duyulmadığı anlaşıldı (**Şekil 19**). Verim: 4,54 g (% 98), E.N.= 60–61 °C.



Şekil 3.19. 14 nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

N,N-Dimetil-N-(11-okso-11-(piridin-2-ilamino)undesil)hekzadekan-1-aminyum bromür (15) sentezi

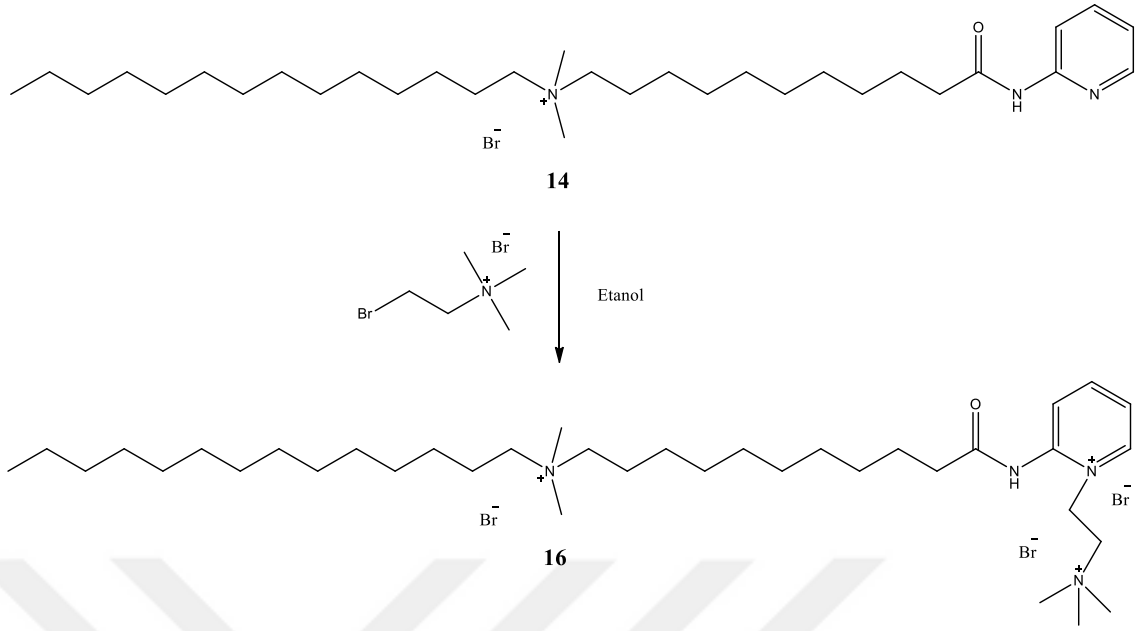
Tek boyunlu balona, 3,67 g (10,76 mmol) **13** nolu bileşik, 2,90 g (10,76 mmol) *N,N*-dimetil-hekzadesil amin ve 30 mL mutlak etanol konuldu (**Şekil 3.20**). Bileşik **14**'ün sentezinde uygulanan prosedürün aynısı kullanıldı. Verim: 6,50 g (% 99), E.N. = 63–64 °C.



Şekil 3.20. 15 nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

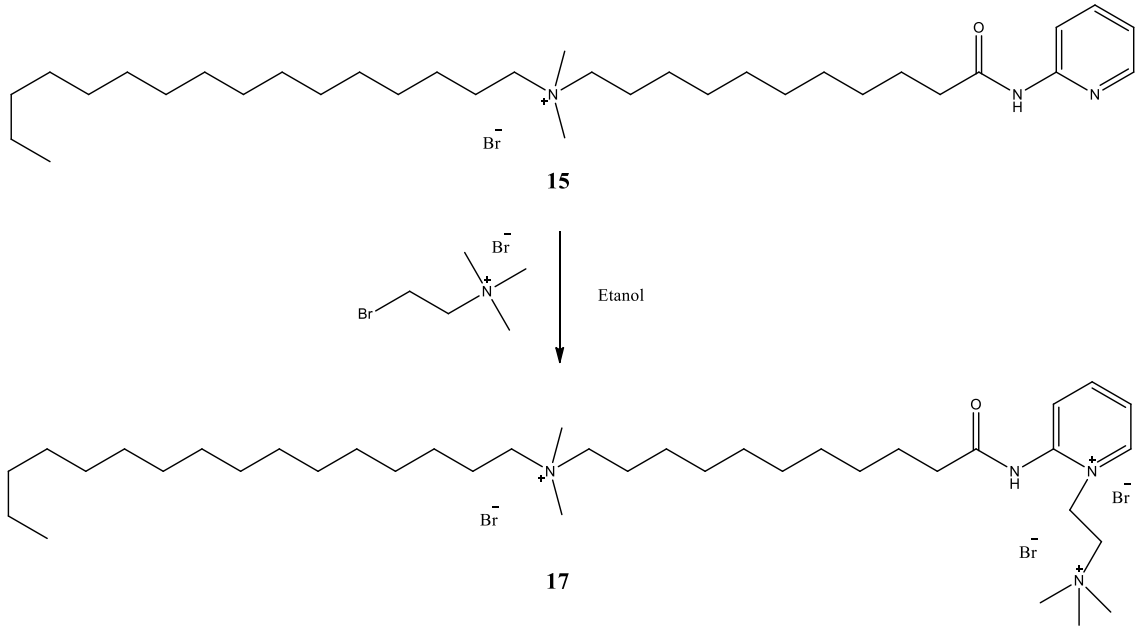
2-(11-(dimetil(tetradecil)ammonio)undekanamido)-1-(2-(trimetilammonio)etil)piridin-1-ium tribromür (16) sentezi

100 mL'lik tek boyunlu balona, 4,53 g (7,77 mmol) **14** nolu bileşik, 1,92 g (7,77 mmol) (2-bromoetil)trimetil amonyum bromür ve 30 mL etanol konuldu. Reaksiyon karışımı 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücü olan etanol uçuruldu ve kalıntıya aseton eklenerek ısıtıldı. Sıcak asetonunda çözünmeyen beyaz katı [reaksiyona girmemiş (2-bromoetil)trimetil amonyum bromür] süzülerek ayrıldı. Sıcak asetonunda çözünen kısım alındı ve aseton evaporatörde buharlaştırıldı. Geriye açık kahverengi katı vaks tarzında ürün (**16**) elde edildi (**Şekil 3.21**). Verim: 4,82 g (% 75), E.N.= 60–62 °C. $C_{37}H_{73}Br_3N_4O$ (M_A : 829,71 g mol⁻¹) için Elem. Anal. (hesaplanan): C, 53,56; H, 8,87; Br, 28,89; N, 6,75; O, 1,93. (Bulunan): C, 53,66; H, 8,94; N, 6,85.



Şekil 3.21. Tri-katyonik yüzey aktif maddenin (**16**) sentez reaksiyonu

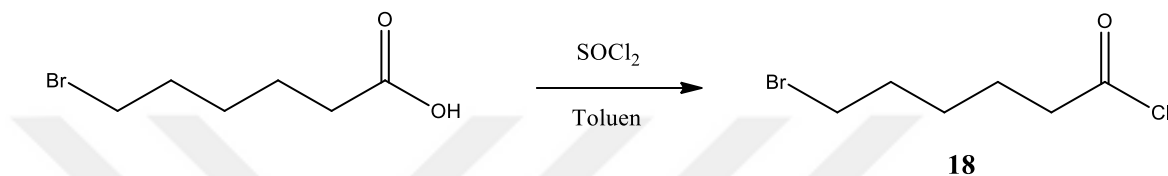
2-(11-(hekzadesildimetilammonio)undekanamido)-1-(2-(trimetilammonio)etil)piridin-1-ium tribromür (17**) sentezi**



Şekil 3.22. Tri-katyonik yüzey aktif maddenin (**17**) sentez reaksiyonu

100 mL'lik tek boyunlu balona, 6,48 g (10,61 mmol) **15** nolu bileşik, 2,62 g (10,61 mmol) (2-bromoetil)trimetil amonyum bromür ve 30 mL etanol konuldu (**Şekil 3.22**). Bileşik **16**'nın sentezinde uygulanan prosedürün aynısı kullanıldı. Verim: 7,05 g (% 77), E.N. = 61–63 °C. C₃₉H₇₇Br₃N₄O (M_A: 857,77 g mol⁻¹) için Elem. Anal. (hesaplanan): C, 54,61; H, 9,05; Br, 27,95; N, 6,53; O, 1,87. (Bulunan): C, 54,72; H, 9,14; N, 6,61.

6-Bromo – hekzanoil klorür (**18**) sentezi

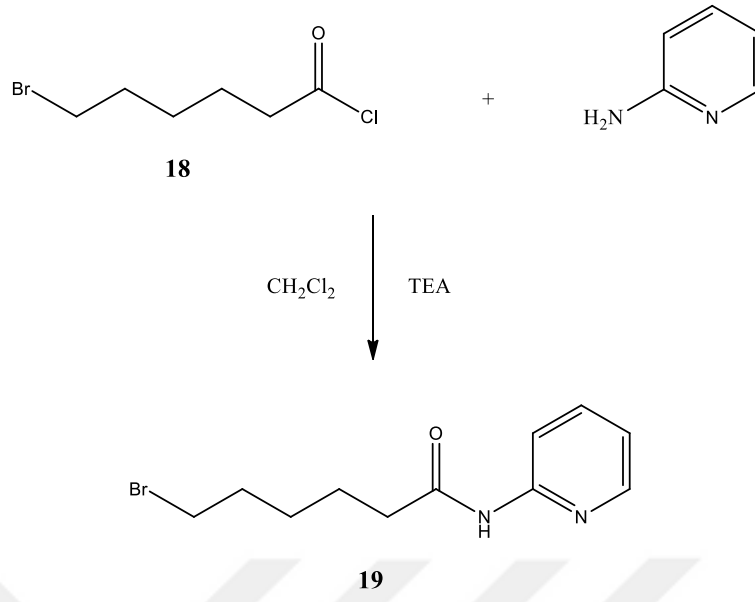


Şekil 3.23. 6-Bromo – hekzanoil klorür (**18**) bileşiğinin sentez reaksiyonu

6-Bromo – hekzanoil klorür bileşiğinin sentezi için, 6 g 6-bromo-hekzanoik asit, 10 mL tiyonil klorür ve toluen çözücüsü kullanılmıştır. Bileşik **12**'nin sentezindeki prosedürün aynısı uygulanmıştır. Reaksiyon sonunda 5,73 g açık kahverengi yağimsı ürün elde edilmiştir (**Şekil 3.23**). Ele geçen ürün daha fazla saflaştırılmadan bir sonraki aşamada kullanılmıştır.

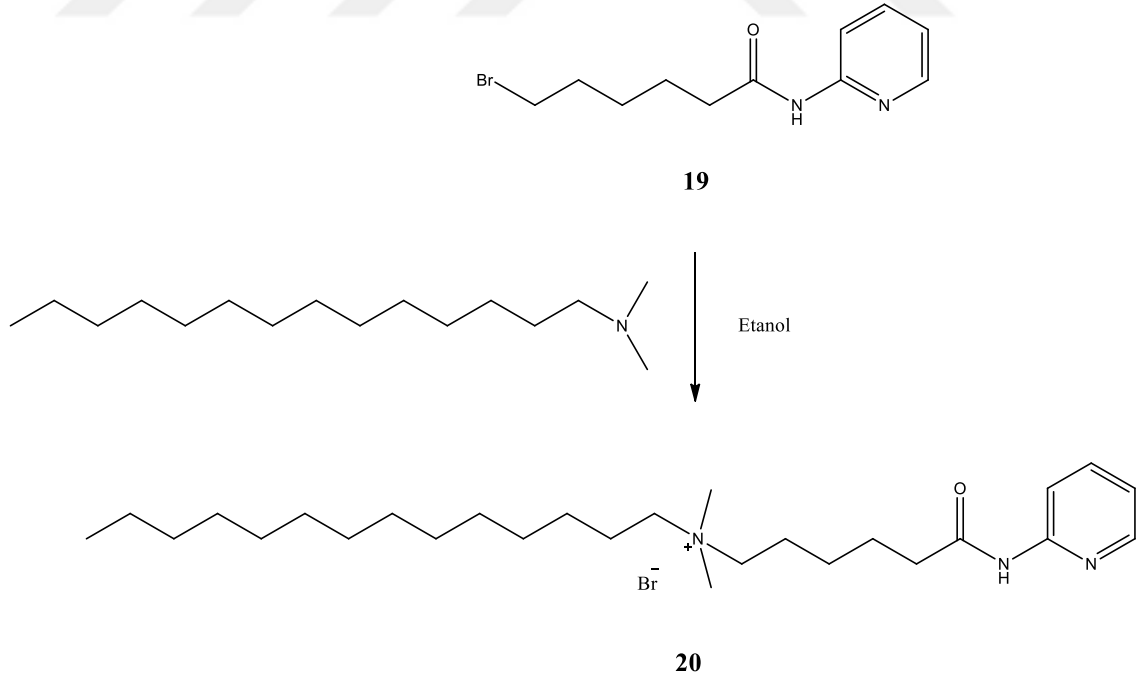
6-Bromo-N-(piridin-2-il)hekzanamit (**19**) sentezi

Çift boyunlu balonda 2,468 g (26,22 mmol) 2-amino-piridin diklorometanda çözüldü ve üzerine 3,184 g (31,46 mmol) trietilamin (TEA) ilave edildi. Balondaki karşım buz banyosunda soğutuldu ve damlatma hunisi yardımıyla karışıma 5,598 g (26,22 mmol) 6-bromo-heksanoil klorür (**18**) damlatıldı. Reaksiyon bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı, daha sonra 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldı. Sırasıyla seyreltik HCl ve seyreltik NaHCO₃ çözeltileri ile yıkandı ve yıkama işlemleri sonrasında diklorometan fazı Na₂SO₄ ile kurutuldu. Organik faz vakum altında buharlaştırıldıktan sonra geriye 3,70 g (% 52) verimle açık kahverenkli yağimsı vaks tarzında ürün (**19**) elde edildi (**Şekil 3.24**). TLC analizi (hekzan/etil asetat/klorofom; 6:3:1) sonunda ürünün yeterince saf olduğu anlaşıldı.



Şekil 3.24. 6-Bromo-N-(piridin-2-il)hekzanamit (**19**) bileşiğinin sentez reaksiyonu

***N,N*-Dimethyl-*N*-(6-okso-6-(piridin-2-ilamino)hekzil)tetradekan-1-aminyum bromür (**20**) sentezi**

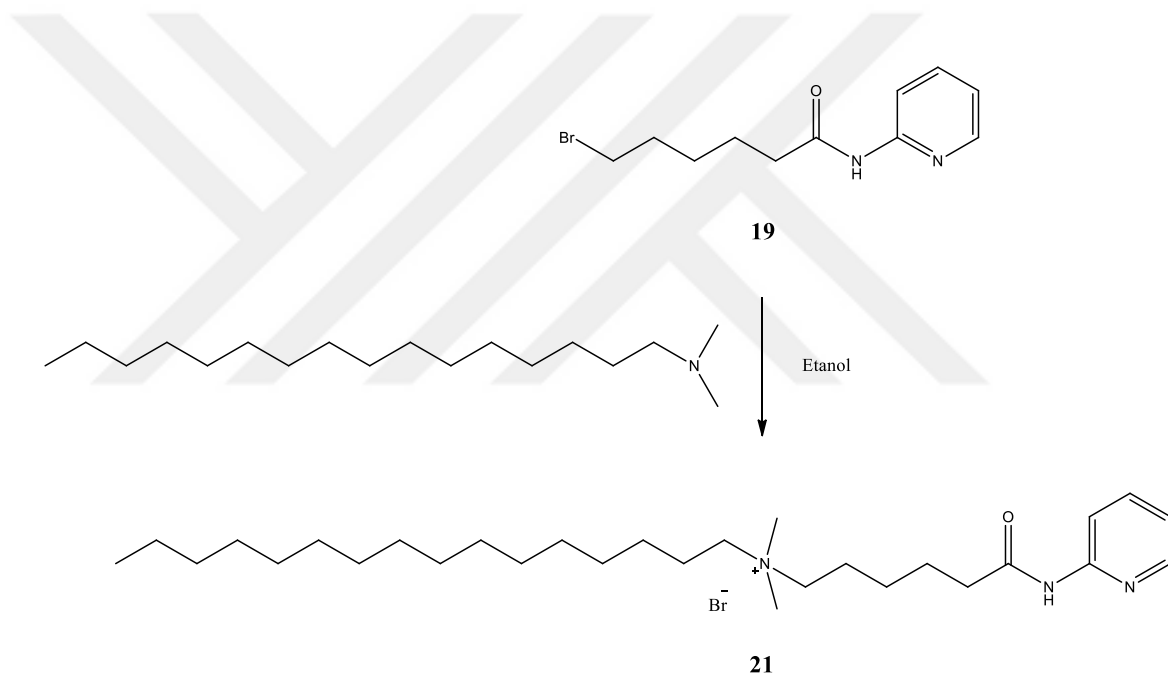


Şekil 3.25. **20** nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

Tek boyunlu balona, 2,03 g (7,50 mmol) **19** nolu bileşik, 1,81 g (7,50 mmol) *N,N*-dimetil-tetradesil amin ve 30 mL mutlak etanol konuldu (Şekil 3.25). Bileşik **14** için kullanılan sentez prosedürün aynısı uygulandı. Verim: 3,70 g (% 96)

***N,N*-Dimethyl-*N*-(6-okso-6-(piridin-2-ilamino)heksil)heksadekan-1-aminyum bromür (21) sentezi**

Tek boyunlu balona, 1,574 g (5,80 mmol) **19** nolu bileşik, 1,565 g (5,80 mmol) *N,N*-dimetil-hekzadesil amin ve 30 mL mutlak etanol konuldu (Şekil 3.26). Bileşik **14** için kullanılan sentez prosedürün aynısı uygulandı. Verim: 2,99 g (% 95).

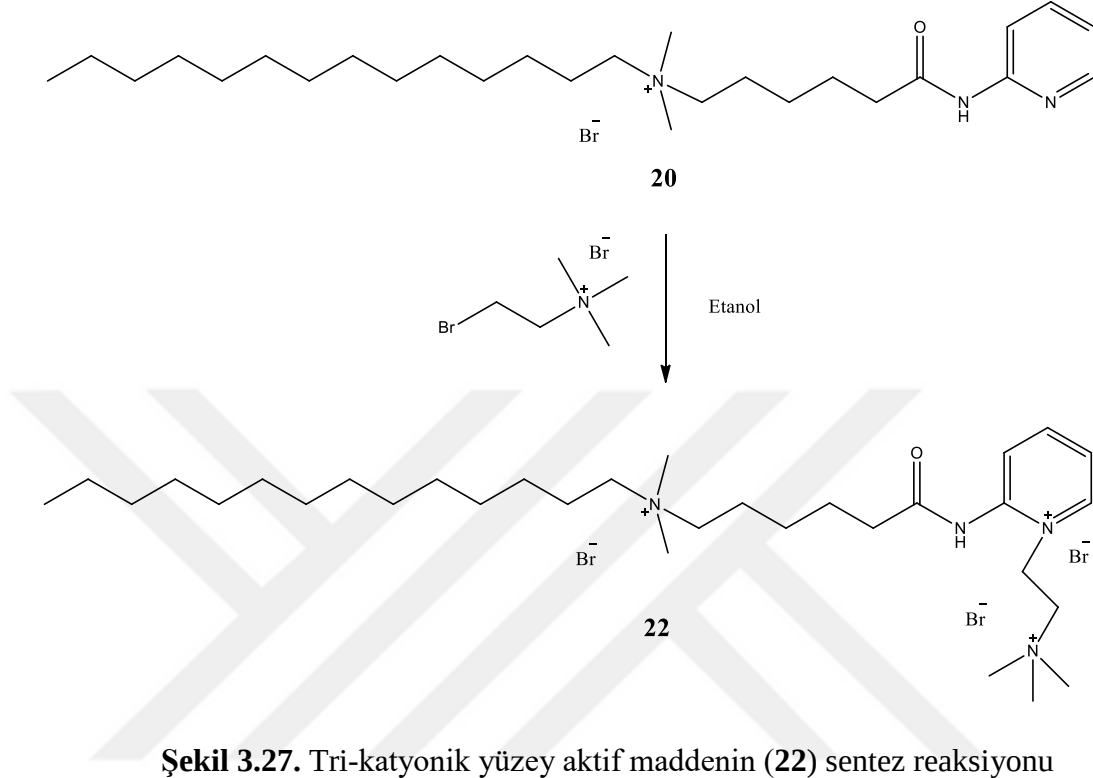


Şekil 3.26. **21** nolu bileşiğin sentez reaksiyonu

2-(6-(dimetil(tetradesil)ammonio)hekzanamido)-1-(2-(trimetilammonio)etil)piridin-1-ium tribromür (22) sentezi

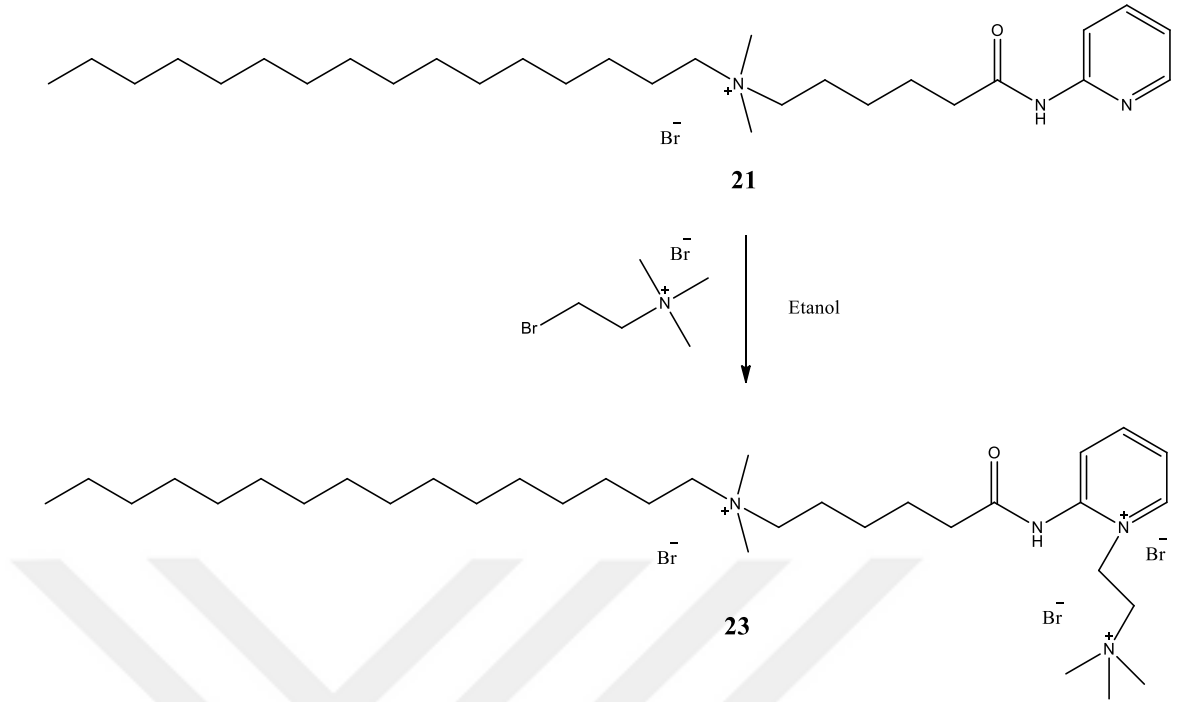
100 mL'lik tek boyunlu balona, 3,77 g (7,36 mmol) **20** nolu bileşik, 1,82 g (7,36 mmol) (2-bromoetil)trimetil amonyum bromür ve 30 mL etanol konuldu. Bileşik **16**'nin sentezinde uygulanan prosedürün aynısı kullanıldı (Şekil 3.27). Verim: 3,95 g (% 71).

$C_{32}H_{63}Br_3N_4O_3$ (M_A : 759,58 g mol⁻¹) için Elem. Anal. (hesaplanan): C, 50,60; H, 8,36; Br, 31,56; N, 7,38; O, 2,11. (Bulunan): C, 50,68; H, 8,44; N, 7,45.



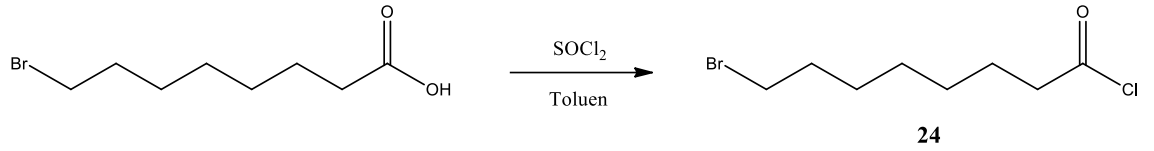
Mono(2-(6-(hegzadesildimetilammonio)hekzanamido)-1-(2-(trimetilammonio)etil)piridin-1-ium) dibromür (23) sentezi

100 mL'lik tek boyunlu balona, 3,105 g (5,74 mmol) **21** nolu bileşik, 1,42 g (5,74 mmol) (2-bromoetil)trimetil amonyum bromür ve 30 mL etanol konuldu. Bileşik **16**'nin sentezinde uygulanan prosedürün aynısı kullanıldı (**Şekil 3.28**). Verim: 3,95 g (% 71). $C_{34}H_{67}Br_3N_4O_3$ (M_A : 787,63 g mol⁻¹) için Elem. Anal. (hesaplanan): C, 51,85; H, 8,57; Br, 30,43; N, 7,11; O, 2,03. (Bulunan): C, 51,97; H, 8,64; N, 7,21.



Şekil 3.28. Tri-katyonik yüzey aktif maddenin (23) sentez reaksiyonu

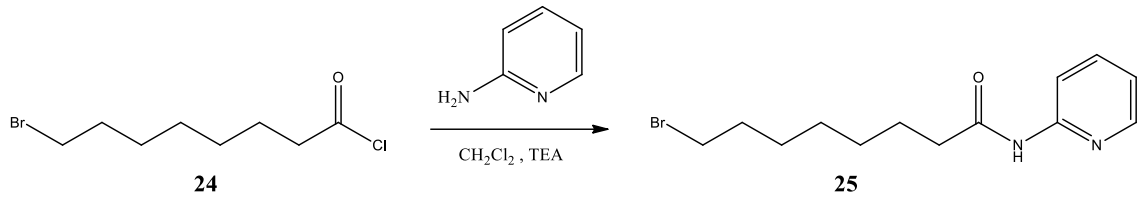
8-Bromo-oktanoil klorür (24) sentezi



Şekil 3.29. 8-Bromo – oktanoil klorür (24) bileşiğinin sentezi

8-Bromo – oktanoil klorür bileşiğinin sentezi için, 4,5 g 8-bromo-oktanoik asit, 10 mL tiyonil klorür ve toluen çözücüsü kullanılmıştır. Bileşik **12**'nin sentezindeki prosedürün aynısı uygulanmıştır. Reaksiyon sonunda 4,80 g açık kahverengi yağimsı ürün elde edilmiştir (**Şekil 3.29**). Ele geçen ürün daha fazla saflaştırılmadan bir sonraki aşamada kullanılmıştır.

8-Bromo-N-(piridin-2-il)oktanamit (25) sentezi

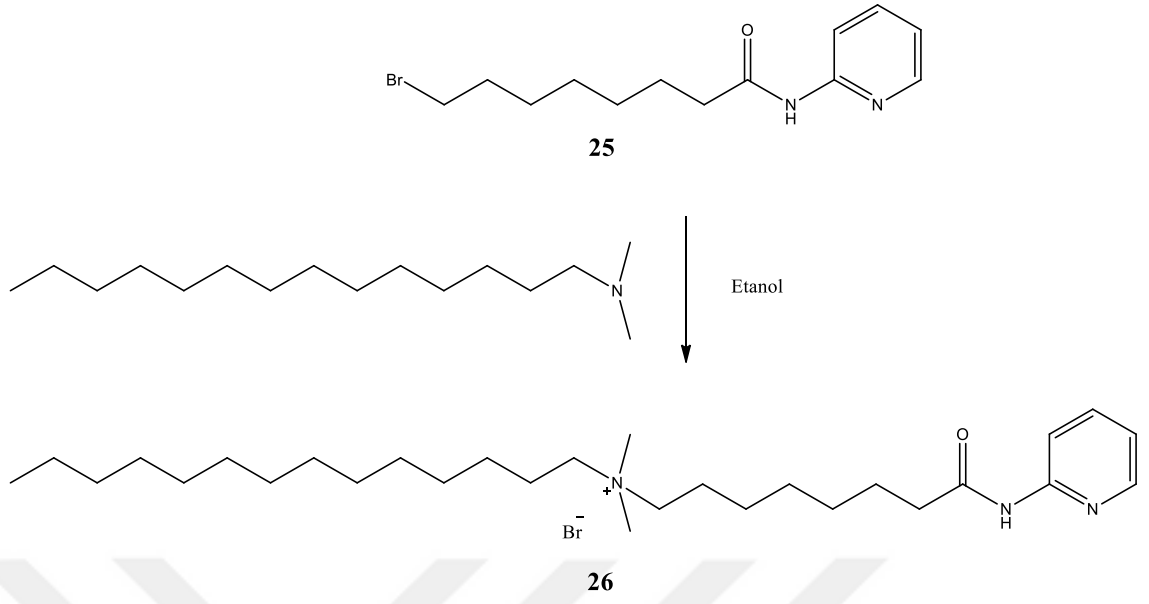


Şekil 3.30. 8-Bromo-N-(piridin-2-il)oktanamit (25) bileşiğinin sentez reaksiyonu

Çift boyunlu balonda 1,87 g (19,86 mmol) 2-amino-piridin diklorometanda çözündü ve üzerine 2,41 g (23,83 mmol) trietilamin (TEA) ilave edildi. Balondaki karışım buz banyosunda soğutuldu ve damlatma hunisi yardımıyla karışıma 4,80 g (26,22 mmol) 8-bromo-oktanoil klorür (24) damlatıldı. Reaksiyon bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı, daha sonra 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldı. Sırasıyla seyreltik HCl ve seyreltik NaHCO_3 çözeltileri ile yıkandı ve yıkama işlemleri sonrasında diklorometan fazı Na_2SO_4 ile kurutuldu. Organik faz vakum altında buharlaştırıldıktan sonra geriye 2,96 g (% 50) verimle açık kahverenkli yağimsı vaks tarzında ürün elde edildi (Şekil 3.30). TLC analizi (hekzan/etil asetat/klorofom; 6:3:1) sonunda ürünün yeterince saf olduğu anlaşıldı.

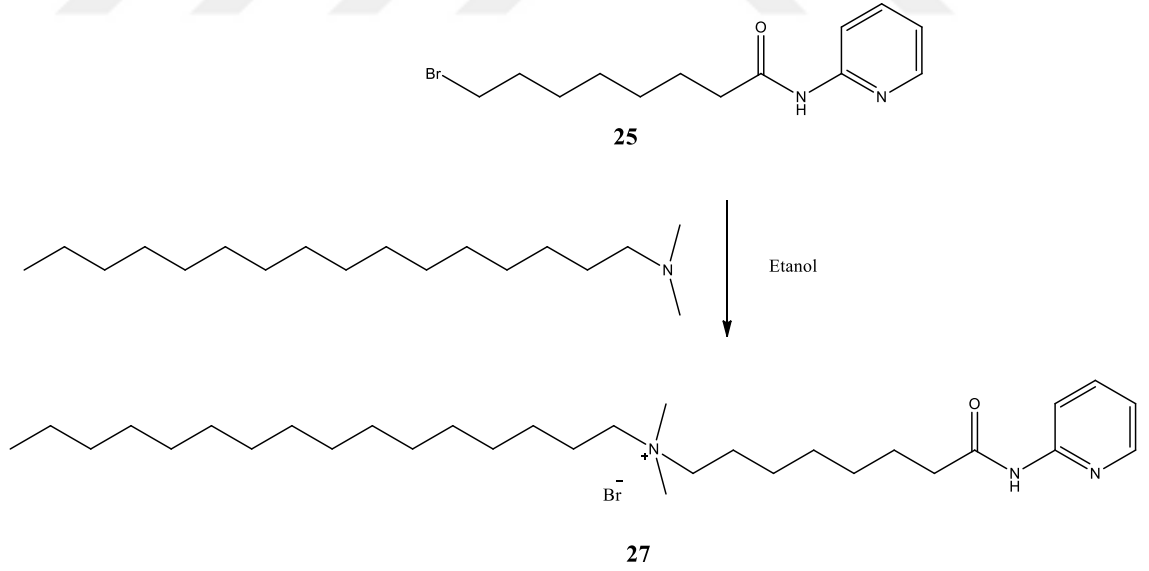
N,N-Dimetil-N-(8-okso-8-(piridin-2-ilamino)oktil)tetradekan-1-aminium bromür (26) sentezi

Tek boyunlu balona, 1,554 g (5,194 mmol) 25 nolu bileşik, 1,254 g (5,194 mmol) N,N-dimetil-tetradesilamin ve 30 mL mutlak etanol konuldu (Şekil 3.31). Bileşik 14 için kullanılan sentez prosedürün aynısı uygulandı. Verim: 2,66 g (% 95).



Şekil 3.31. 26 nolu bileşiğinin sentez reaksiyonu

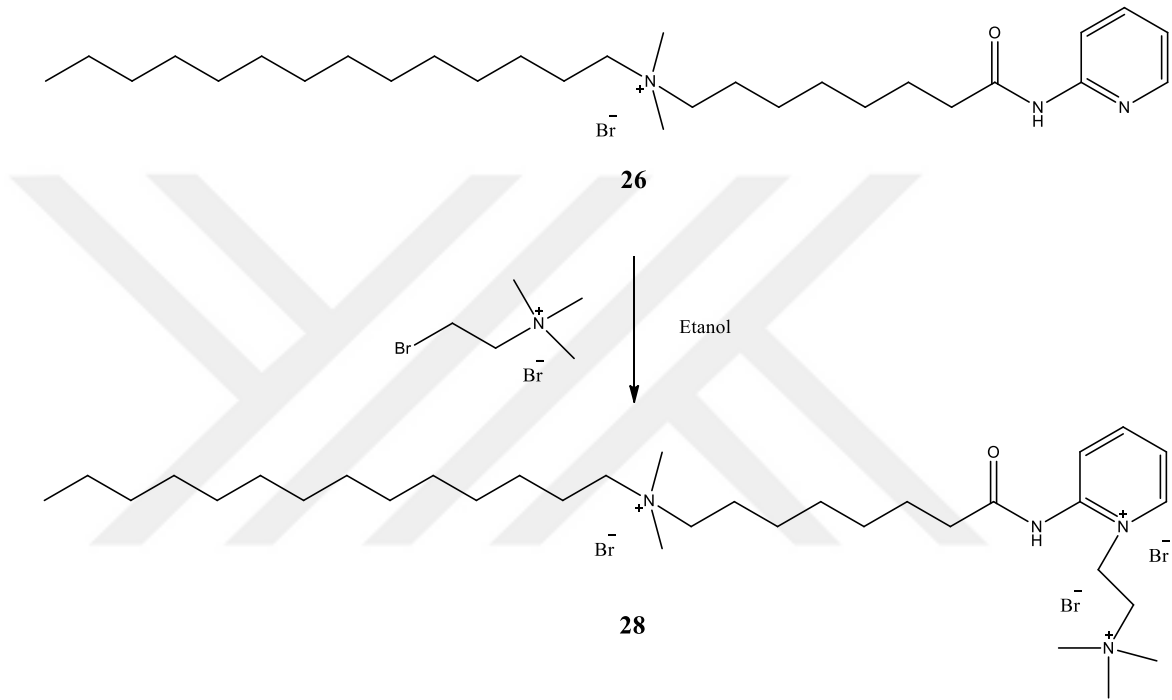
N,N-Dimetil-N-(8-okso-8-(piridin-2-ilamino)oktil)hekzadekan-1-aminium bromür (27) sentezi



Şekil 3.32. 27 nolu bileşiğinin sentez reaksiyonu

Tek boyunlu balona, 1,405 g (4,697 mmol) **25** nolu bileşik, 1,266 g (4,697 mmol) *N,N*-dimetil-hekzadesilamin ve 30 mL mutlak etanol konuldu (**Şekil 3.32**). Bileşik **14** için kullanılan sentez prosedürün aynısı uygulandı. Verim: 2,58 g (% 96).

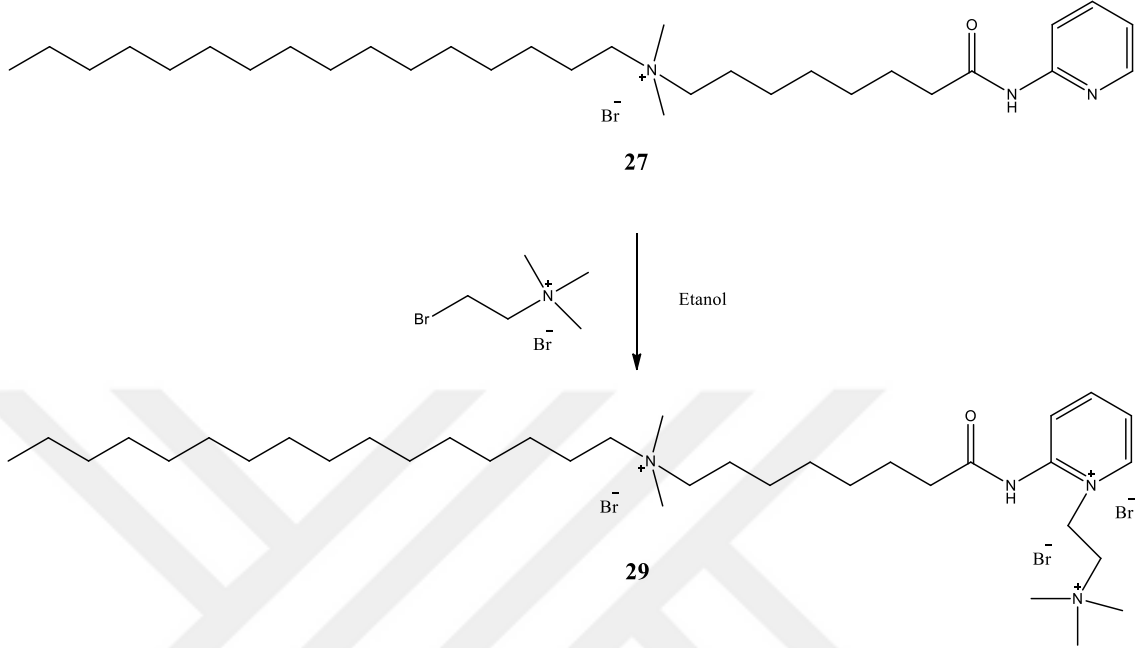
2-(8-(dimetil(tetradesil)ammonio)oktanamido)-1-(2-(trimetilammonio)etil)piridin-1-ium tribromür (28) sentezi



Şekil 3.33. Tri-katyonik yüzey aktif maddenin (**28**) sentez reaksiyonu

100 mL'lik tek boyunlu balona, 2,59 g (5,18 mmol) **26** nolu bileşik, 1,29 g (5,18 mmol) (2-bromoetil)trimetil amonyum bromür ve 30 mL etanol konuldu (**Şekil 3.33**). Bileşik **16**'nın sentezinde uygulanan prosedürün aynısı kullanıldı. Verim: 3,09 g (% 76). $C_{34}H_{67}Br_3N_4O$ (M_A : 787,63 g mol⁻¹) için Elem. Anal. (hesaplanan): C, 51,85; H, 8,57; Br, 30,43; N, 7,11; O, 2,03. (Bulunan): C, 51,95; H, 8,66; N, 7,19.

2-(8-(hegzadesildimetilammonio)oktanamido)-1-(2-(trimetilammonio)etil)piridin-1-ium tribromür (29) sentezi



Şekil 3.34. Tri-katyonik yüzey aktif maddenin (29) sentez reaksiyonu

100 mL'lik tek boyunlu balona, 2,752 g (4,84 mmol) 27 nolu bileşik, 1,195 g (4,84 mmol) (2-bromoetil)trimetil amonyum bromür ve 30 mL etanol konuldu (Şekil 3.34). Bileşik 16'nın sentezinde uygulanan prosedürün aynısı kullanıldı. Verim: 2,976 g (% 75). $C_{36}H_{71}Br_3N_4O$ (M_A : 815,69 g mol⁻¹) için Elem. Anal. (hesaplanan): C, 53,01; H, 8,77; Br, 29,39; N, 6,87; O, 1,96. (Bulunan): C, 53,15; H, 8,88; N, 6,78.

3.3. Asidik Ortamda Gerçekleşen Korozyon Testleri

Korozyon testlerinde metal plakaların hazırlık aşaması, literatürde önerilen yöntemlere uygun olarak uygulandı (Öztürk, 2018a; Öztürk 2018b). Takip edilen adımlar şunlardır:

- Dikdörtgen şeklinde, 0,1 cm kalınlığında, 2,2 cm genişliğinde ve 5,0 cm uzunluğunda kesilmiş metal plakalar, %15'lik HCl çözeltisinde 5 dakika bekletilerek lekeler ve oksit tabakaları temizlenmesi sağlandı.

- Metal plakalar saf su ile yıkanarak temizlendi. Bu işlem asit kalıntılarından kurtulmak amacıyla yapıldı.
- Kurutulan plakaların yüzeyleri farklı boyutlardaki (320–800–1000) 3 farklı zımpara kağıdı ile parlak yüzey elde edilene kadar zımparalandı.
- Zımparanın ardından yaklaşık 3 dk kadar, çevresel etki kaynaklı yağ benzeri kirlilikleri ve suyu uzaklaştırmak niyetiyle aseton içinde tutuldu.
- Asetondan çıkarılan plakalar, vakum etüvünde ve hemen ardından açık havada sabit tartıma ulaşana kadar çok kısa bir süre bekletildi.
- Sabit tartıma gelen metallerin test öncesindeki ağırlıkları tartıldı.

Korozyon testleri için korozif ortam olarak 1,0 M HCl çözeltisi kütlege %37'lik derişik HCl çözeltisinden taze olarak hazırlandı. Taze olarak hazırlanması derişimin sabitliğı açısından son derece önem arz etmektedir. Korozif ortam hazırlandıktan sonra, bu asit çözeltisi kullanılarak her bir çalışma için inhibitörsüz ve farklı konsantrasyonlarda inhibitör içeren 100 mL'lik çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözelti 150 mL'lik renkli cam kavanozların içine aktarıldı. Asitten etkilenmeyen bir ip ile bağlanan metal plakalar bu cam kavanozların içine daldırıldı. Plakaları daldırırken cam zemin ve çeperlere minimum temas olacak şekilde daldırılmaya dikkat edildi. Kapakları kapatılan cam kavanozlardaki metal kuponlar, 25 °C'lik oda sıcaklığında ve 24 saatlik daldırma süresi boyunca 1,0 M HCl çözeltisi içerisinde bekletildi. Süre bitiminde çıkarılan metal kuponlar saf su ile iyice temizlenene kadar yıkandı. Ardından tekrar ortamdaki nemi uzaklaştırmak amacıyla asetona daldırıldı, kurutuldu ve test sonrası ağırlık tartımları gerçekleştirildi. Bu işlemin son derece hızlı şekilde yapılması önemlidir çünkü metal kuponlar ortamdaki havadan etkilenebilmektedir. Elde edilen test öncesi ve sonrası tartım verilerine göre yüzde inhibisyon etkinlikleri hesaplandı.

3.4. Temas Açısı Ölçümleri

Temas açısı, sıvı ve katı yüzeyler arasındaki mesafenin dağılımı şeklinde bir kavram olarak tanımlanır. Büyük bir temas açısı, sıvı damlanın daha çok yüzeyin üzerinde bulunduğunu gösterir. Bu durum, sıvının molekülerarası çekim kuvvetlerinin, katı yüzeyi ile arasında olan çekim kuvvetlerinden daha güçlü olduğunu belirtir. Küçük bir temas açısı ise sıvının katı yüzey kaplayarak yayıldığını gösterir, bu da sıvının molekülerarası çekim kuvvetlerinin katı yüzeyi ile arasında olan çekim kuvvetlerinden daha zayıf olduğunu gösterir (Cengiz, 2010).

Temas açısı ölçümleri yapılmadan önce, havadaki nem nedeniyle olası korozyonu önlemek için metal kuponlar vakumlu bir desikatörde saklanmıştır. Metal plakalardan biri inhibitör içermeyen, diğeri ise 50 ppm inhibitör içeren 1,0 M 100 mL HCl çözeltisine 24 saat süreyle daldırılmıştır. Daha sonra metal plakalar asit çözeltilerinden çıkarılmış ve nem kalmayıncaya kadar vakumlu desikatörde kurutuldu. Saf su damla yöntemi kullanılarak yüzeylerin temas açıları belirlenmiştir. Metal şeridin yüzeyine 1 su damlası damlatmak için bir şırınga kullanılmıştır. Temas açısı, tamamen kuru bir metal yüzeye yerleştirilen su damlasının her iki ucundan ölçülmüştür. Her bir su damlası 10 µL hacmindeydi ve şırınga tarafından tutuluyordu. Temas açısı değerleri her damla için yüzeyin çeşitli yerlerinden çekilen 3 farklı fotoğraftan ölçülmüştür. Sol ve sağ temas açıları, sırasıyla damlanın sol ve sağ taraftaki katı ile temas noktalarından ölçülmüştür. Ortalama temas açısı değerlerini elde etmek için iki değerlerin ortalaması kullanılmıştır (Öztürk ve diğerleri 2014).

3.5. Adsorpsiyon İzotermi Çalışmaları

Metal yüzeyine inhibitörün tutunması çok önemli bir husustur. Şayet inhibitör metal yüzeyine tutunmazsa gerekli koruma sağlanamaz ve inhibitör etkisiz kalır. Bu sebeple tutunmanın sağlanıp sağlanmadığı, eğer sağlandıysa adsorpsiyonun fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğunu anlamak amacıyla adsorpsiyon izoterm çalışmaları yapılması gereklidir. Katyonik yüzey aktif maddeler için, literatürde, özellikle oda sıcaklığında yapılan korozyon çalışmalarında Langmuir adsorpsiyon izoterminin en uyumlu olduğu

araştırmalar mevcuttur (Abd El-Lateef ve diğlerleri, 2016; Abd El-Lateef ve diğlerleri, 2017; Kaczerewska ve diğlerleri, 2018; Abdallah ve diğlerleri, 2018; Hegazy ve diğlerleri, 2015c; El-Tabei ve diğlerleri, 2014; Öztürk ve diğlerler, 2024). Bundan dolayı, bu tez kapsamında yapılan adsorpsiyon çalışmaları Langmuir adsorpsiyon izotermine göre gerçekleştirildi.

3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Optik Mikroskop Kamera ile Metal Yüzey Görüntülerinin İncelenmesi

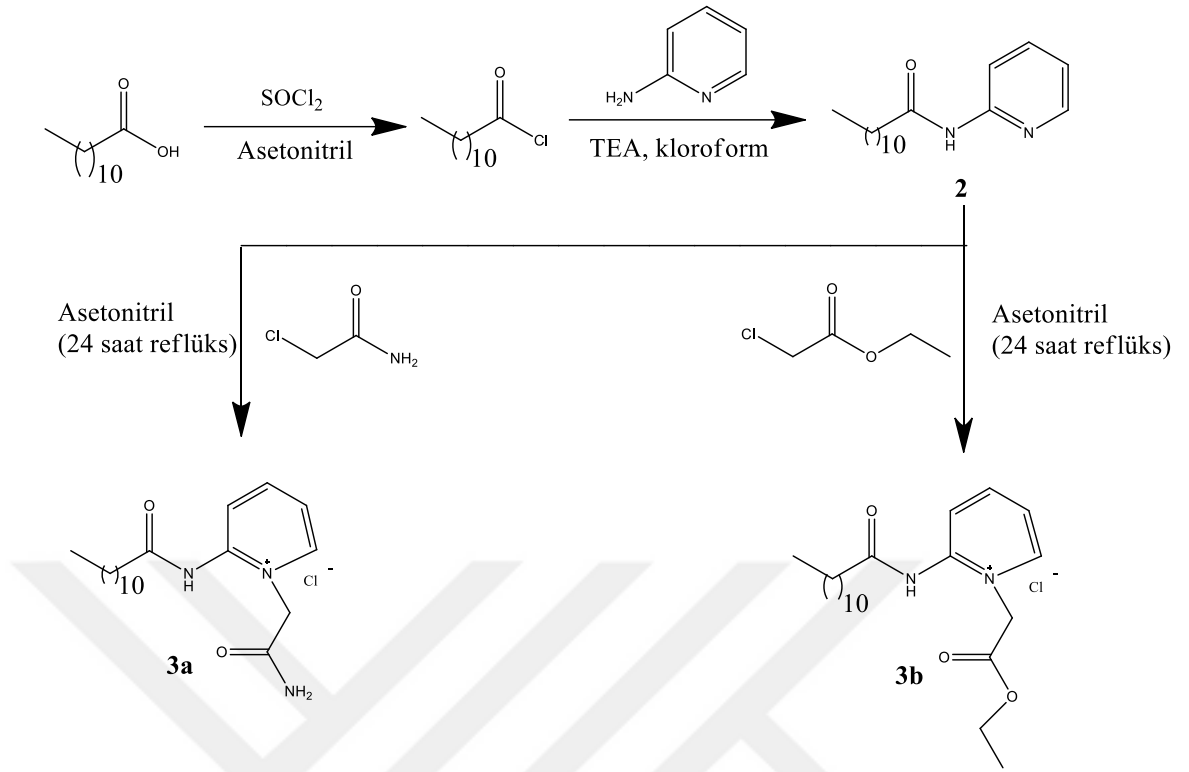
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı ve optik mikroskop cihazı ile, 0,1 cm kalınlığında, 2,0 cm genişliğinde ve 2,0 cm uzunluğundaki kare şeklinde kesilmiş metal plakaların yüzey görüntüleri incelendi. Korozyon testlerinin ardından metal plakalar, aseton ile yıkanıp vakum desikatöründe kurutuldu. SEM ile yüksek vakum, diğeri ile normal koşullar altında, metal yüzeylerin 1000 kat büyütüldüğü görüntüler incelenerek yüzey morfolojileri belirlendi.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Asidik Ortamda Korozyon İnhibitörü Görevinde Kullanılacak Yüzey Aktif Maddelerin Sentez Şemaları ve Spektral Yorumlamaları

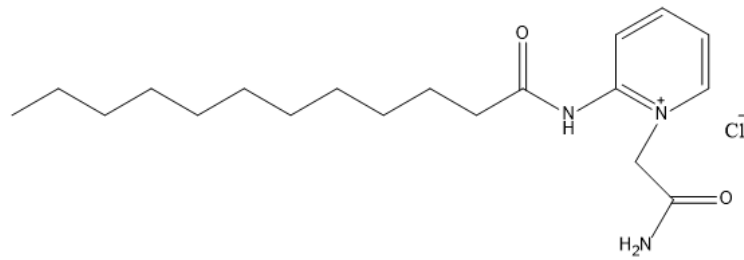
4.1.1. Mono-katyonik yüzey aktif maddeler

Pozitif yüklü bir adet piridinyum azotu içeren mono-katyonik yüzey aktif maddelerin (**3a** ile **3b**) sentez şeması **Şekil 4.1**'de verilmiştir. Sentez şemasında da görüldüğü üzere sentez serisinde çıkış maddesi dodekanoik asittir. Söz konusu organik asitteki karboksil ($-\text{COOH}$) grubu tiyonil klorür ile asit klorüre ($-\text{COCl}$) dönüştürülmüştür. Akabinde dodekanoil klorür bileşiği, trietilamin (TEA) ile kloroform ortamında, 2-aminopiridin ile reaksiyonu sonucu amit fonksiyonel gruplu **2** nolu bileşik elde edilmiştir. Kloroform burada çözücü olarak kullanılırken, TEA ise reaksiyon sonucu açığa çıkan HCl gazını nötürleştirmek için ortama ilave edilmiştir. Reaksiyon serisinin son basamağında ise **2** nolu bileşik asetonitril çözücüsü içerisinde ayrı ayrı 2-klorasetamit ve etil kloroasetat ile tepkimeye sokularak kuarternizasyon reaksiyonu sonucu mono-katyonik piridinyum yüzey aktif maddeleri (**3a** ve **3b**) sentezlenmiştir.

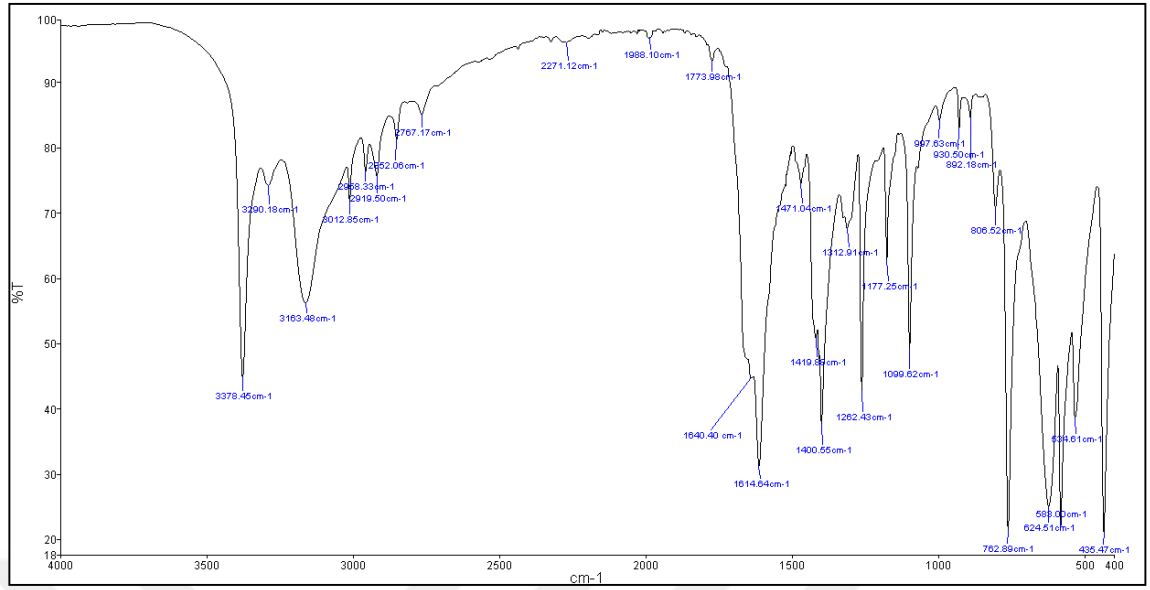


Şekil 4.1. Mono-katyonik piridinyum yüzey aktif maddelerin (**3a** ve **3b**) sentez reaksiyonu şeması.

Sentezlenen mono-katyonik piridinyum yüzey aktif maddelerden **3a** nolu bileşiğin kimyasal formülü **Şekil 4.2**, FT-IR spektrumu ise **Şekil 4.3**'te görülmektedir.



Şekil 4.2. **3a** bileşiğinin kimyasal yapısı

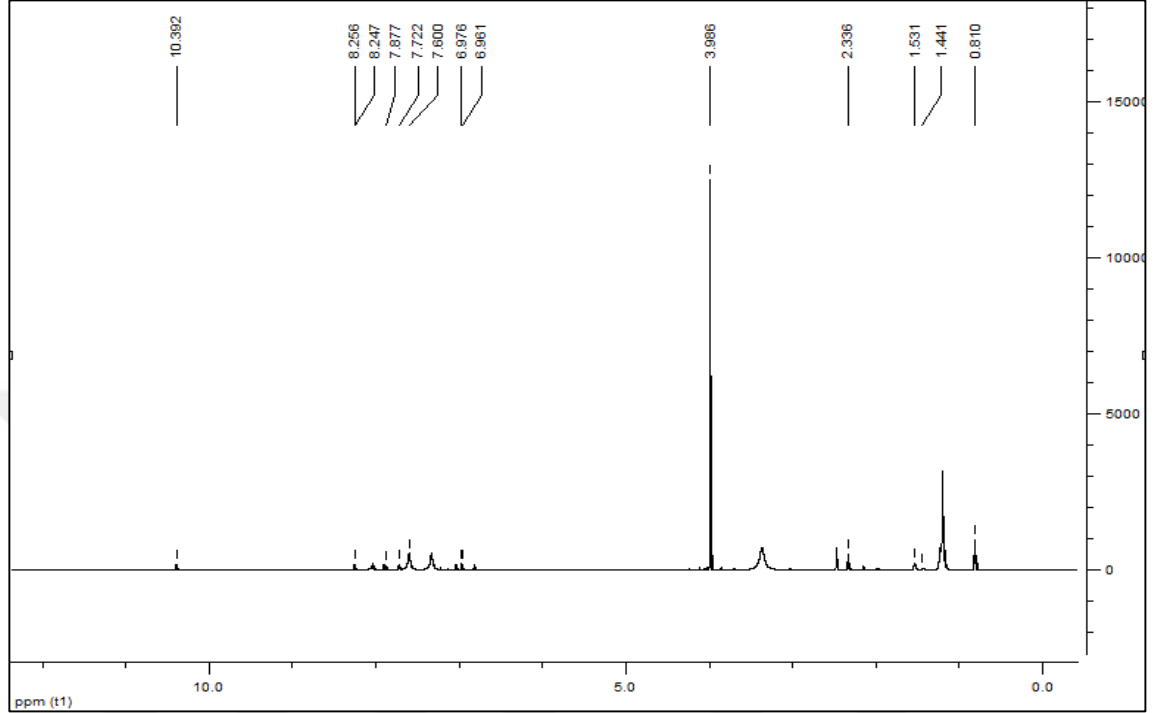


Şekil 4.3. 3a bileşiğinin FT-IR spektrum görüntüsü

FT-IR spektrumuna bakıldığında, 3378 cm^{-1} ve 3290 cm^{-1} 'deki piklerin primer amit üzerindeki N-H gerilmesine, 3163 cm^{-1} 'deki pikin sekonder amit üzerindeki N-H gerilmesine, 3013 cm^{-1} 'deki pikin aromatik halka üzerinde bulunan C-H bağına ait gerilmeye 2958 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} ve 2852 cm^{-1} 'deki piklerin alifatik C-H gerilmesine ait olduğu 1640 cm^{-1} 'deki pikin karbonil karbonu üzerindeki pikin sekonder amit üzerindeki karbonile (C=O) ait gerilme olduğu ve son olarak 1614 cm^{-1} 'deki pikin primer amit üzerindeki karbonile ait gerilme sebebiyle görüldüğü söylenebilir.

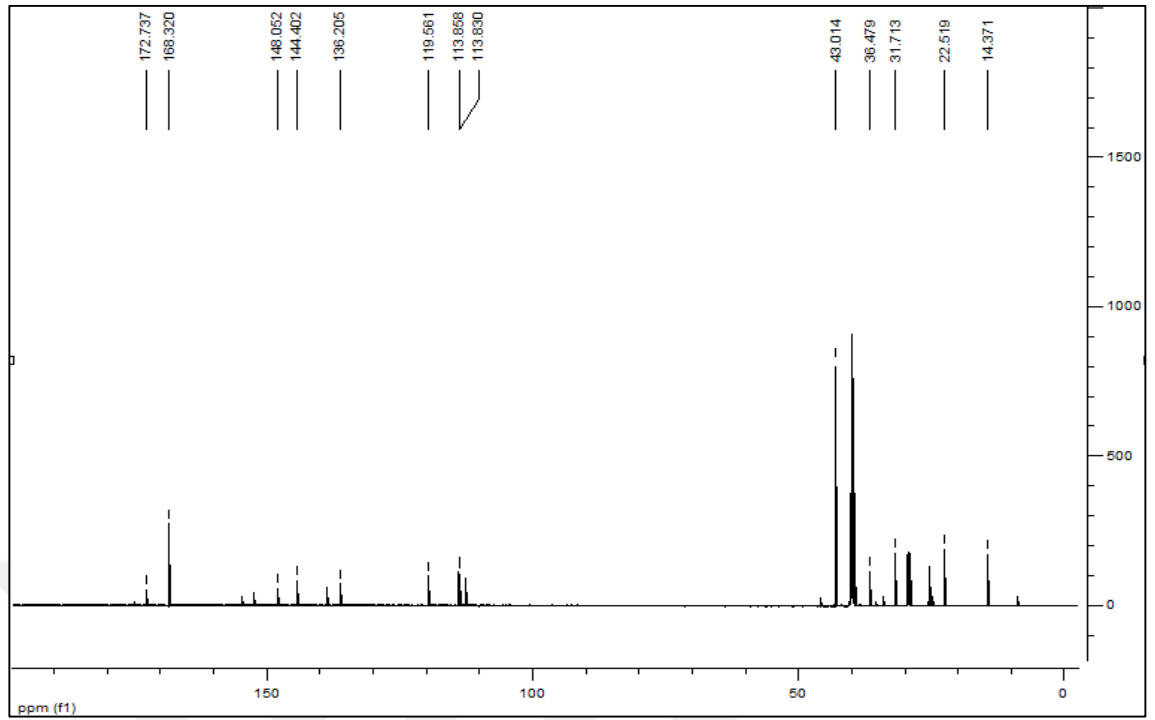
Sözkonusu 3a bileşiğinin H-NMR spektrumu Şekil 4.4'te sunulmaktadır. Bileşik 3a'nın H-NMR spektrumunda, $10,39\text{ ppm}$ 'deki pik uzun zincir bağlı amit fonksiyonel grubunun N-H bağındaki hidrojene ait; $7,60\text{ ppm}$ 'deki pik ise piridinyum halkasındaki pozitif yüklü azota bağlı amit fonksiyonel grubunun N-H bağındaki hidrojenlere aittir. Piridinyum halkasındaki her bir karbon atomuna bağlı hidrojenlere ait pikler sırasıyla $8,25$, $7,88$, $7,72$ ve $6,96\text{ ppm}$ 'de görülmektedir. Bunların dışında, $3,99\text{ ppm}$ 'de amit fonksiyonel grubuna bağlı piridinyum halkasında yer alan pozitif yüklü azot atomuna bağlanmış olan CH_2 grubunun hidrojenlerine; $2,34\text{ ppm}$ 'de ise amit karbonil (C=O) grubuna komşu CH_2 grubunun hidrojenlerine ait pikler görülmektedir. Son olarak, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=O}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$,

ve CH_3 gruplarının altı çizili hidrojenlerine ait pikler sırasıyla 1,53, 1,44 ve 0,81 ppm'de ortaya çıkmıştır.



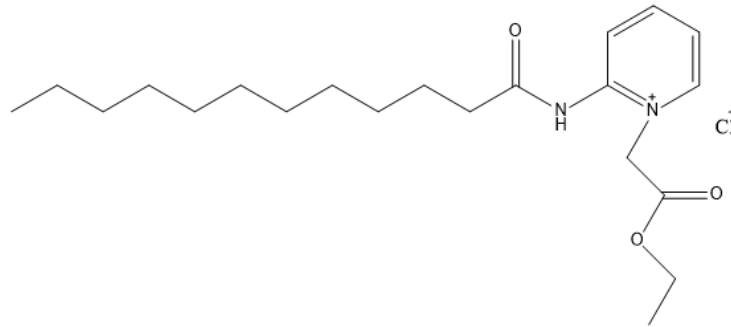
Şekil 4.4. 3a bileşiğinin H–NMR spektrumu

Aynı maddenin C–NMR spektrumunda (Şekil 4.5), amit karbonil karbonlarına ait pikler 172,74 ve 168,32 ppm'de; piridinyum halkasındaki karbon atomlarına ait pikler 148,05, 144,40, 136,21, 119,56 ve 113,84 ppm'de görülmektedir. Ayrıca, karakteristik diğer karbon atomları olan, piridinyum azotuna bağlanmış CH_2 karbonuna ait pik 43,01 ppm'de; uzun zincir bağlı amit karbonil grubuna komşu CH_2 karbonuna ait pik 36,48 ppm'de ve uzun zincirin en ucundaki CH_3 karbonuna ait pik ise 14,37 ppm'de elde edilmiştir.

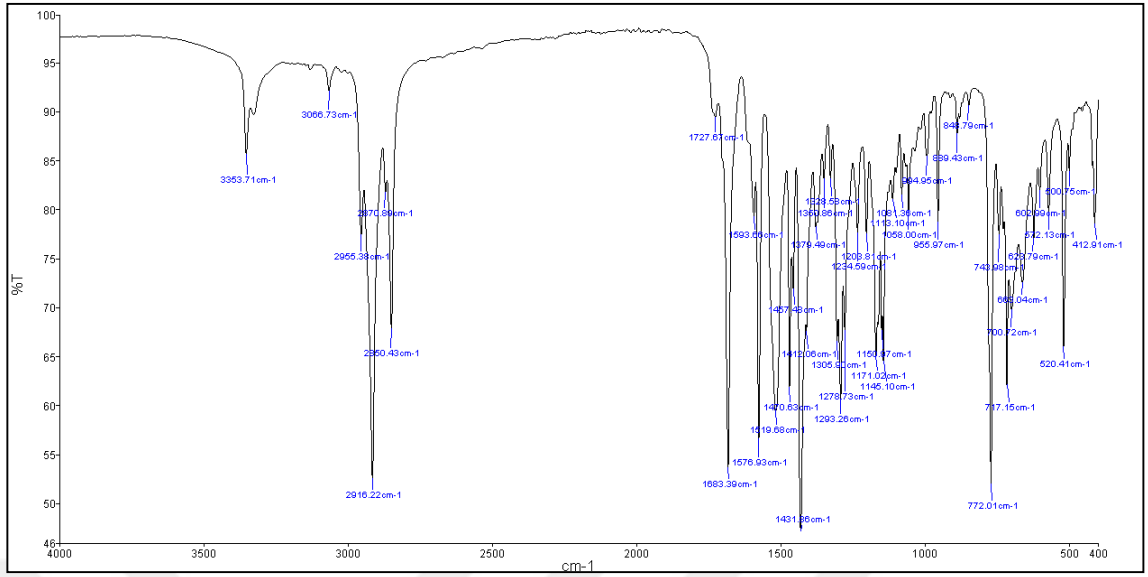


Şekil 4.5. 3a bileşiğinin C–NMR spektrumu

Sentezlenen mono-katyonik piridinyum yüzey aktif maddelerden **3b** nolu bileşiğin kimyasal formülü Şekil 4.6, FT–IR spektrumu ise Şekil 4.7’de görülmektedir.



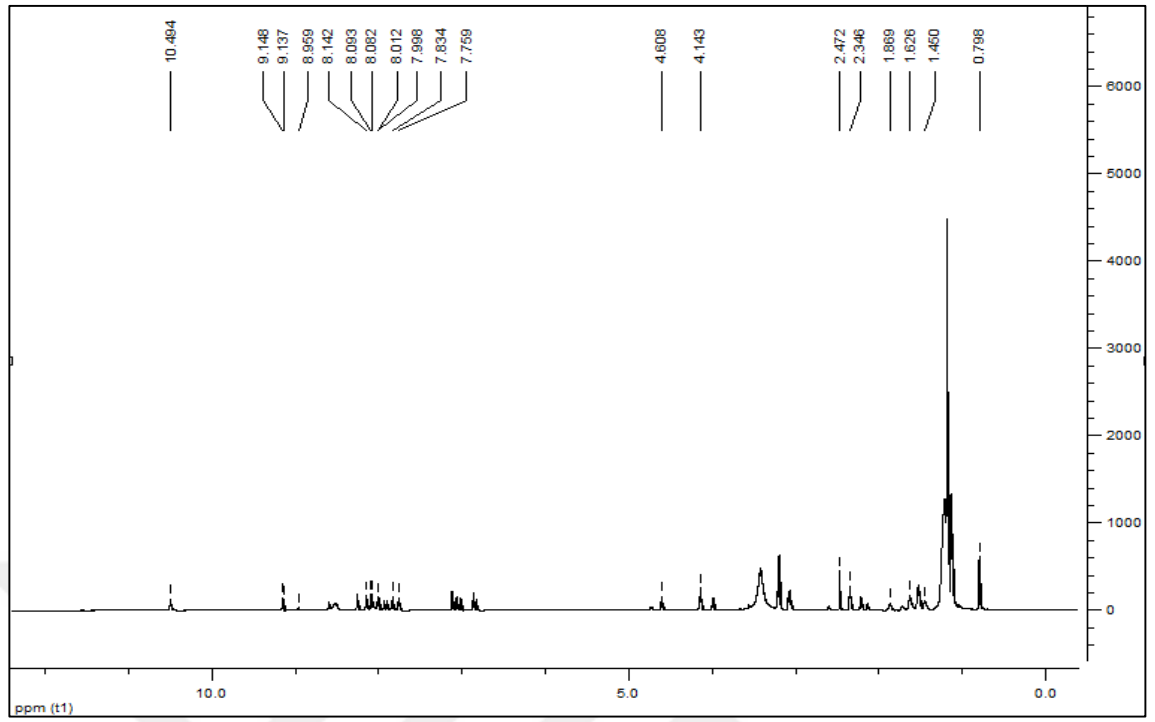
Şekil 4.6. 3b bileşiğinin kimyasal yapısı



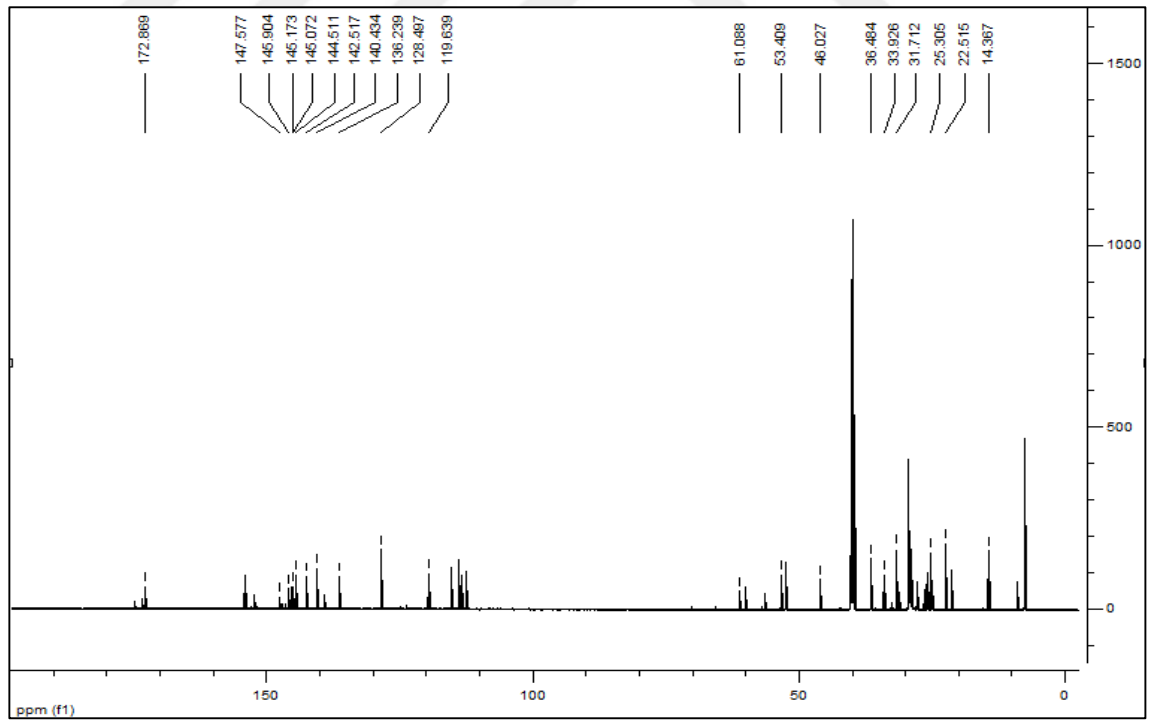
Şekil 4.7. **3b** bileşiğinin FT-IR spektrum görüntüsü

Bileşik **3b** için verilen FT-IR spektrumunu şu şekilde yorumlayabiliriz; 3354 cm^{-1} 'deki pikin amit bağı üzerindeki N-H bağı gerilmesine, 3067 cm^{-1} 'deki pikin aromatik halka üzerindeki C-H gerilmesine, 2955 cm^{-1} , 2916 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} 'deki piklerin alifatik C-H gerilmesine, 1727 cm^{-1} 'deki pikin moleküldeki ester yapısı üzerindeki karbonile (C=O), 1683 cm^{-1} 'deki pikin amit bağı üzerindeki karbonile (C=O), son olarak 1431 cm^{-1} 'deki pikin amit yapısı üzerindeki C-N gerilmesine ait olduğu söylenebilir.

Aynı bileşiğin NMR spektrumları ise sırasıyla **Şekil 4.8** ile **Şekil 4.9**'da gösterilmiştir. Bileşik **3b**'nin ^1H NMR spektrumunda görüldüğü üzere (**Şekil 4.8**), yaklaşık 10,49 ppm'de amit fonksiyonel grubunun N-H bağındaki hidrojene ait pik; 9,14, 8,14, 8,00 ve 7,76 ppm değerlerindeki pikler amit fonksiyonel grubunun bağlı olduğu piridinyum halkasındaki C-H bağının hidrojenlerine ait; 8,96, 8,09 ve 7,83 ppm değerlerindeki pikler ise uçtaki piridinyum halkasındaki C-H bağının hidrojenlerine aittir. Bunların dışında, 4,61 ppm'de amit fonksiyonel grubuna bağlı piridinyum halkasında yer alan pozitif yüklü azot atomuna bağlanmış olan CH_2 grubunun hidrojenlerine; 4,14 ppm'de uçtaki piridinyum azotuna bağlı CH_2 grubunun hidrojenlerine; 2,47 ppm'de ise amit karbonil (C=O) grubuna komşu CH_2 grubunun hidrojenlerine ait pikler görülmektedir. Son olarak, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, $\text{O=C-N-H-PyN}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=O}$ ve CH_3 gruplarının altı çizili hidrojenlerine ait pikler sırasıyla 2,35, 1,87, 1,63 ve 0,80 ppm'de ortaya çıkmıştır.



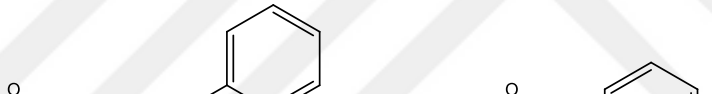
Şekil 4.8. 3b bileşiğinin ^1H NMR spektrum görüntüsü



Şekil 4.9. 3b bileşiğinin ^{13}C NMR spektrum görüntüsü

4.1.2. Di-katyonik yüzey aktif maddeler

Pozitif yüklü iki adet piridinyum azotu içeren di-katyonik yüzey aktif maddeler **6e)** sentez şeması **Şekil 4.10.**'da verilmiştir.

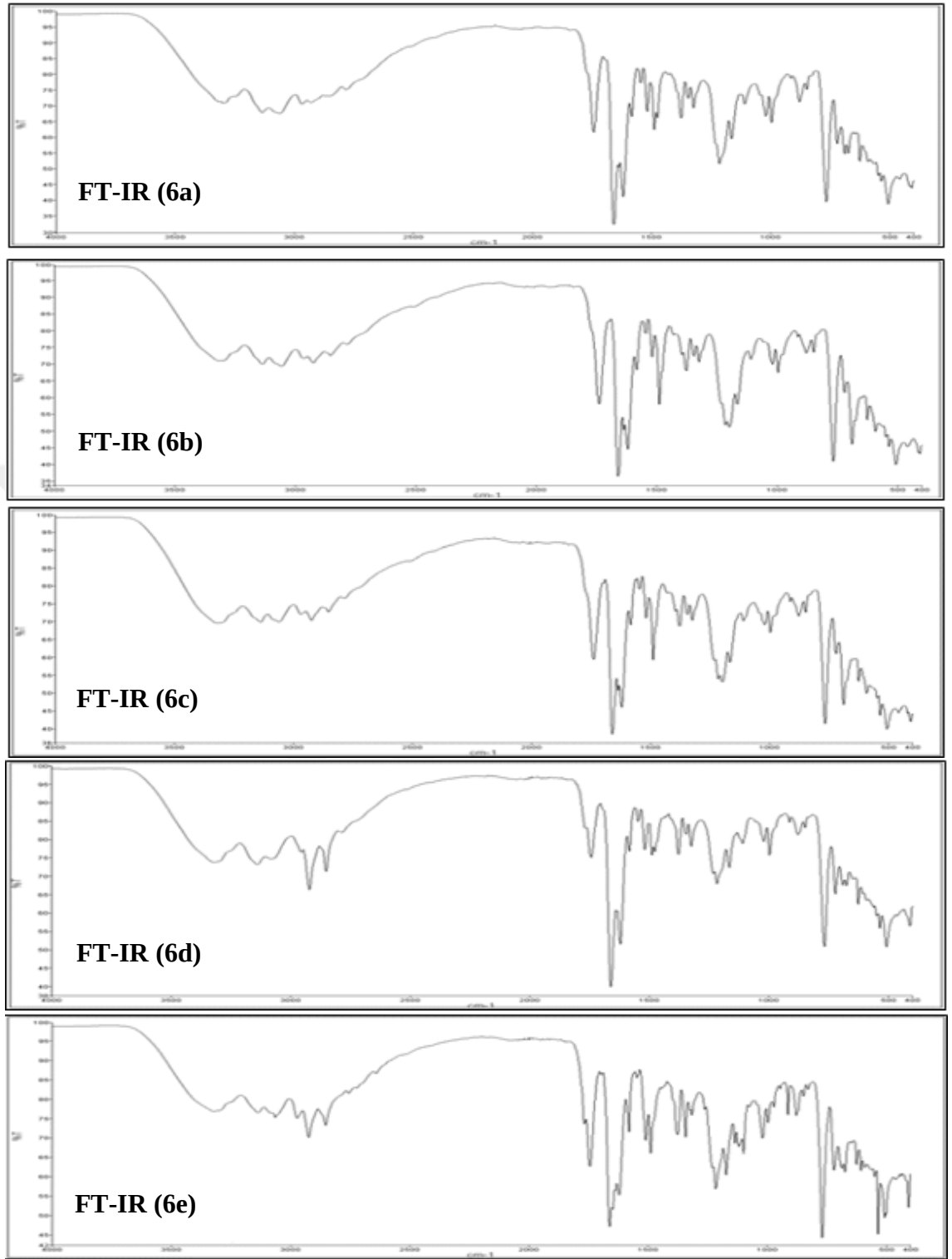


The chemical structure shows two pyridinium rings linked by a methylene group. Each ring has a positive charge on the nitrogen atom and a long alkyl chain attached to the 2-position, making it a di-cationic surfactant.

Pozitif yüklü iki adet piridinyum azotu içeren di-katyonik yüzey aktif maddelerin (**6a–6e**) sentez şeması **Şekil 4.10.**'da verilmiştir.

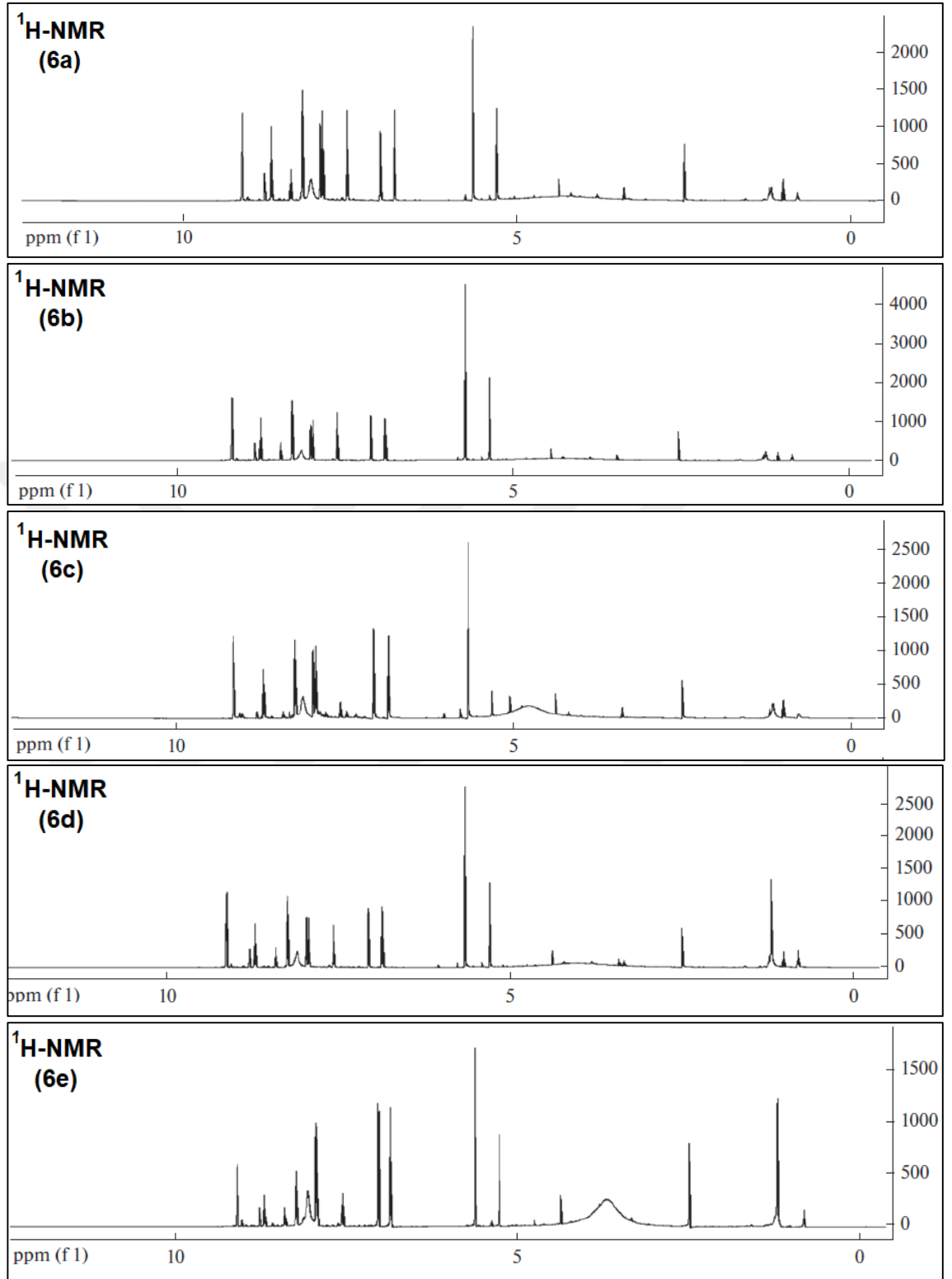


Sentez serisinin ilk basamağında, klorasetil klorür diklorometan ve trietilamin ortamında 2-aminopiridin ile reaksiyona sokulmuş ve **4** nolu amit türevi elde edilmiştir. Ardından bu amit türevi (**4**) asetonitril çözücüsü içerisinde piridin ile etkileştirilerek ilk piridinyum iyonunun oluştuğu **5** nolu bileşik sentezlenmiştir. Son basamakta ise, pozitif yük içermeyen piridin azotuna 8, 10, 12, 14 ve 16 karbonlu uzun zincirler takılmış ve ikinci piridinyum halkası içeren inhibitörler (**6a–6e**) oluşturulmuştur. İki piridinyum halkası içeren bu bileşiklerin FT-IR spektrumları **Şekil 4.11**'de gösterilmiştir. Bileşik **6a**'nın FT-IR spektrumunda, 3299 cm^{-1} 'de amit N-H grubuna ait gerilme piki; 3134 cm^{-1} 'de uzun zincirin bağlı olmadığı piridinyum aromatik halkasındaki C-H gruplarına ait gerilme piki; 3062 cm^{-1} 'de uzun zincirin bağlı olduğu piridinyum aromatik halkasındaki C-H gruplarına ait gerilme piki görülmektedir; 2967 cm^{-1} 'de uzun zincirdeki alifatik C-H gruplarına ait gerilme piki; ve 2782 cm^{-1} 'de piridinyum azotu ile karbonil karbonu arasına bağlanan CH_2 grubuna ait C-H gerilme piki. Spektrumda 1743 cm^{-1} 'deki pik amid karbonil (C=O) grubuna aittir. Normalde 1680 cm^{-1} civarında görülen bu pik, karbonil grubu civarındaki iki piridinyum aromatik halkasının indüktif etki ile elektron çekmesi sonucu yüksek frekansa kaymıştır. Benzer pik değerleri diğer yüzey aktif maddelerin spektrumlarında da gözlenmiştir.

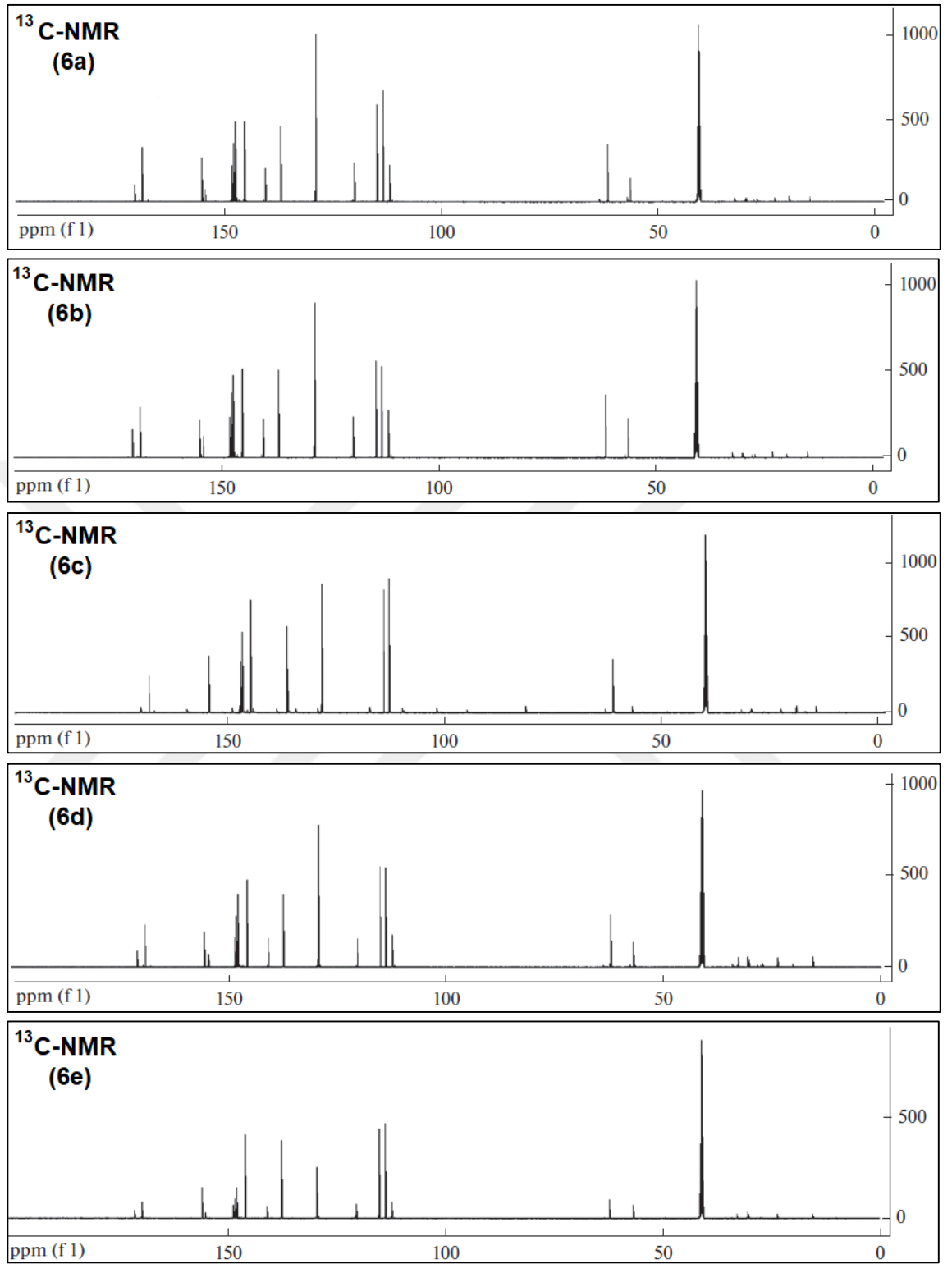


Şekil 4.11. 6a–6e korozyon inhibitörlerinin FT–IR spektrumları

İki piridinyum halkası içeren bu bileşiklerin ^1H -NMR ile ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’te sunulmaktadır.



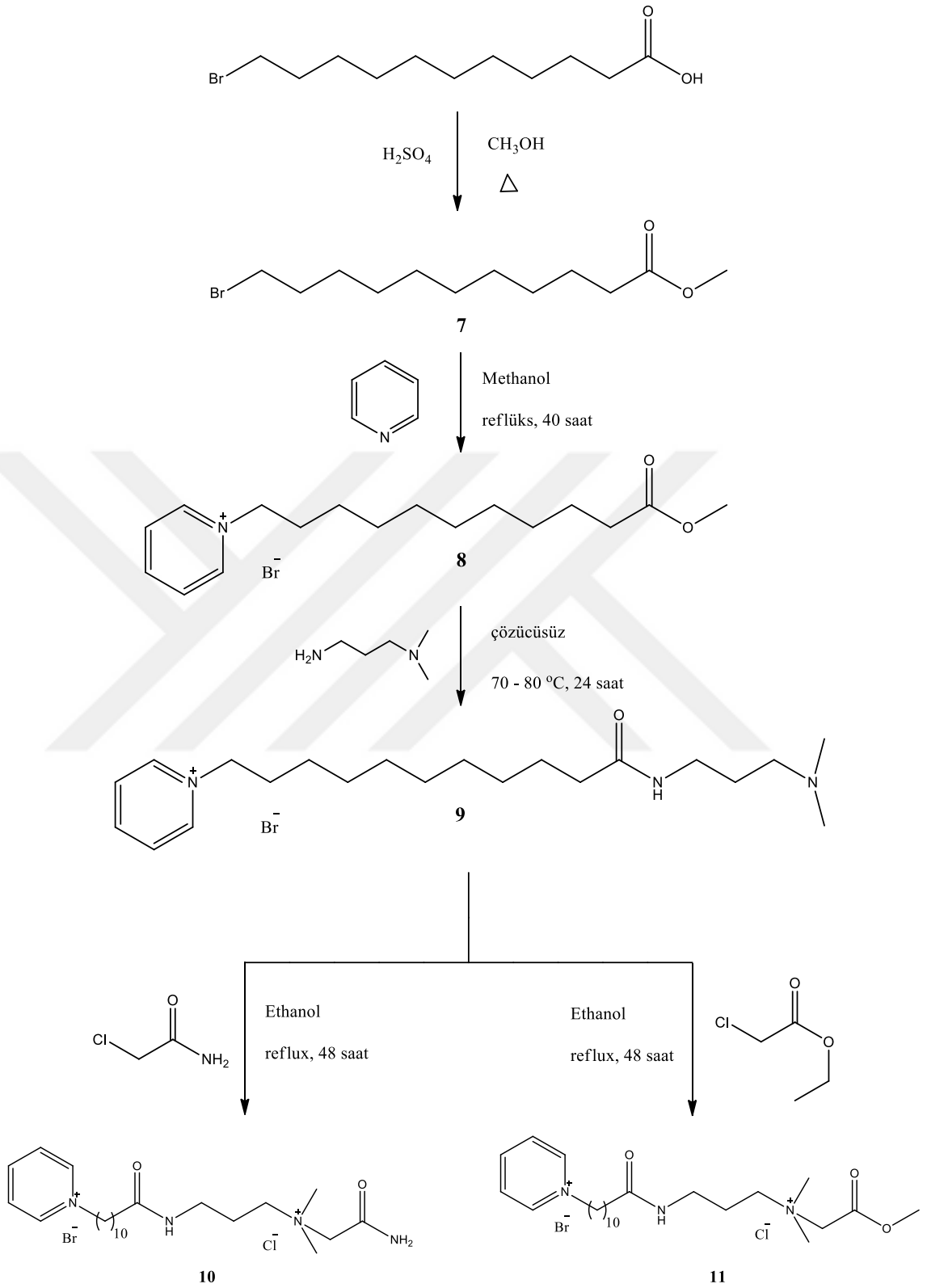
Şekil 4.12. 6a–6e korozyon inhibitörlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları



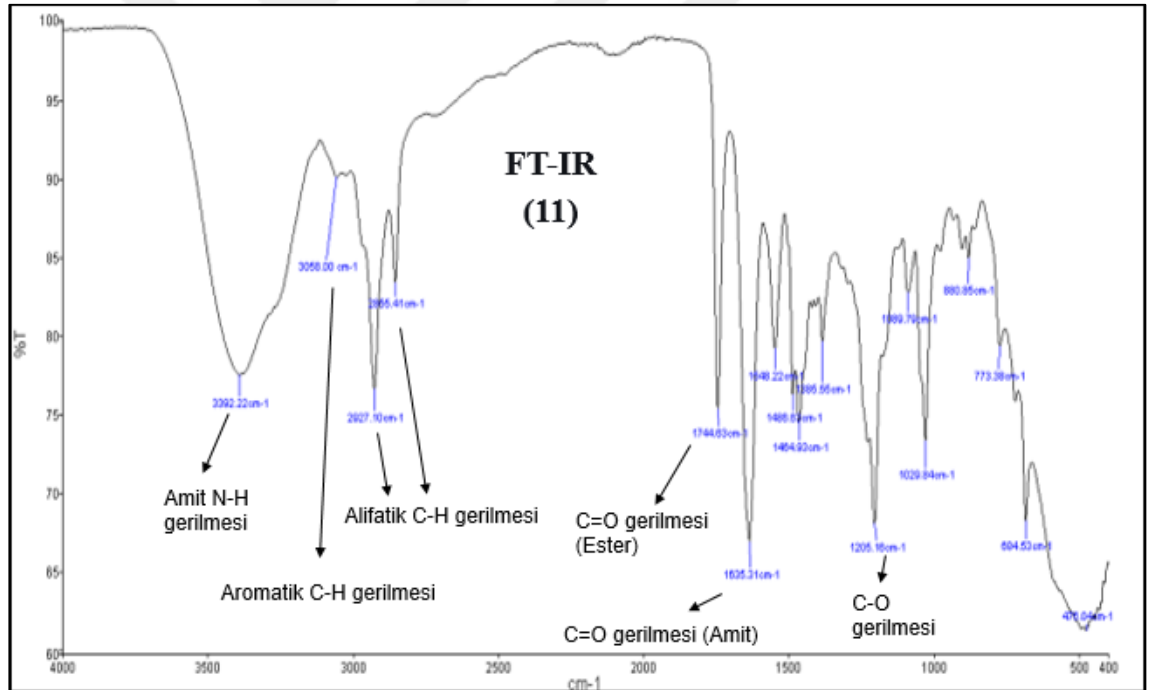
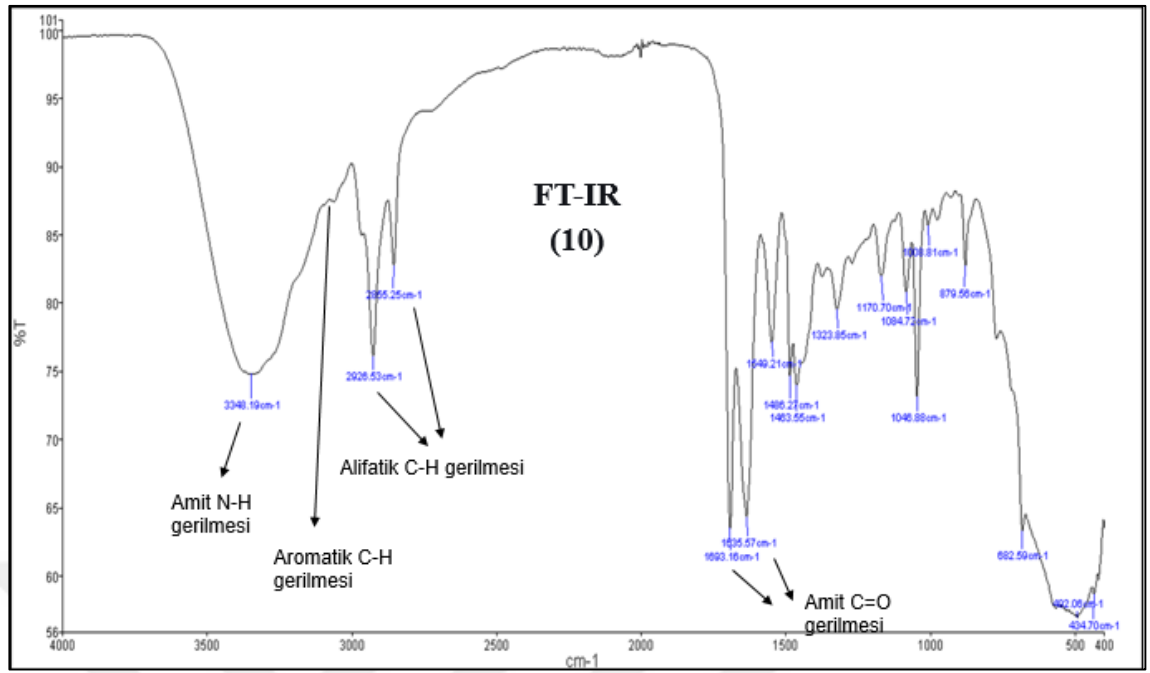
Şekil 4.13. 6a–6e korozyon inhibitörlerinin ^{13}C -NMR spektrumları

Şekil 4.12'te **6a** inhibitörü için verilen ^1H -NMR spektrumunda, orto konumundaki hidrojenler için 9,11 ppm'de doublet bir pik, meta konumundaki hidrojenler için 8,21 ppm'de üçe yarılmış bir pik ve uzun karbon zincirinin bağlı olmadığı piridinyum halkasındaki pozitif yüklü azot atomuna göre para konumundaki tek hidrojen için 8,58 ppm'de triplet bir pik göstermektedir. Piridinyum azotu ve karbonil karbonuna komşu CH_2 protonları için 5,29 ppm'de bir singlet pik ortaya çıkmıştır. Uzun karbon zincirinin bağlı olduğu piridinyum halkasında 8,77 ve 7,94 ppm'de iki dublet pik ve 8,67 ve 7,54 ppm'de iki triplet pik vardır. Uzun karbon zincirinde, pozitif yüklü azot atomuna bağlı CH_2 hidrojenlerinin triplet piki 3,78 ppm'de ve uçtaki CH_3 hidrojenlerinin triplet piki 0,78 ppm'de gözlenmektedir. Diğer bileşiklerin ^1H NMR spektrumlarında da benzer pik değerleri gözlenmiştir. Bileşik **6a**'nın ^{13}C NMR spektrumunda ise (**Şekil 4.13**), 168,05 ppm'de karbonil karbonuna ait bir pik; 146,92-112,59 ppm aralığında piridinyum halkalarındaki karbon atomlarına ait pikler; 55,76-14,37 ppm aralığında piridinyum halkasına bağlı uzun zincirli karbon atomlarına ait pikler bulunmaktadır. Diğer bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumlarında da bu pik değerlerine yakın değerler gözlenmiştir.

Pozitif yüklü bir adet piridinyum, bir adet de kuarterner amonyum azotuna sahip dikatyonik yüzey aktif maddelerin (**10** ve **11**) elde edilme basamakları **Şekil 4.14**'te görülmektedir. Şekilden de anlaşıldığı üzere **10** nolu inhibitörde kuaterner amonyum azotuna amit fonksiyonel grubu bağlıyken, **11** nolu inhibitörde ise ester fonksiyonel grubu bağlıdır.



Şekil 4.14. 10 ile 11 nolu di-katyonik yüzey aktif maddelerin sentez basamakları

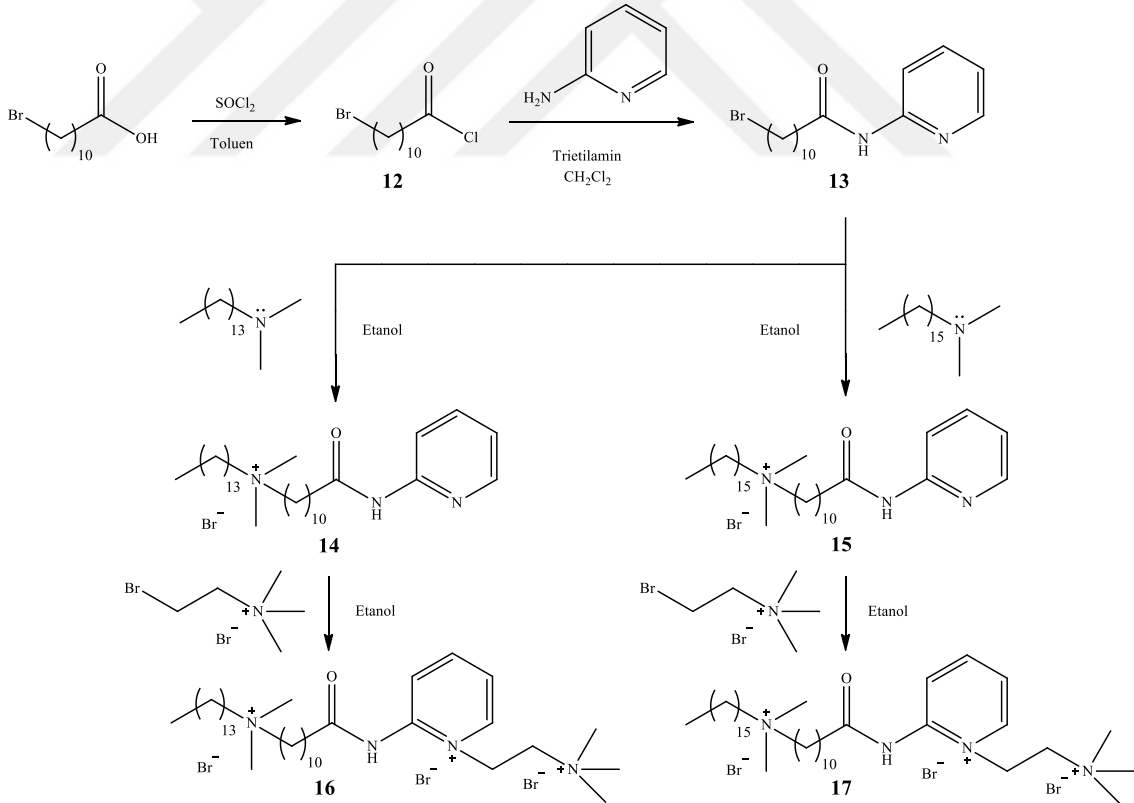


Şekil 4.15. 10 ile 11 nolu di-katyonik yüzey aktif maddelerin FT-IR spektrumları

Şekil 4.15’de 10 ile 11 nolu di-katyonik yüzey aktif maddelerin FT-IR spektrumları görülmektedir. Spektrumlardan da görüldüğü üzere, hem 10 hem de 11 nolu bileşiklerin karakteristik pikleri gösterilmiştir.

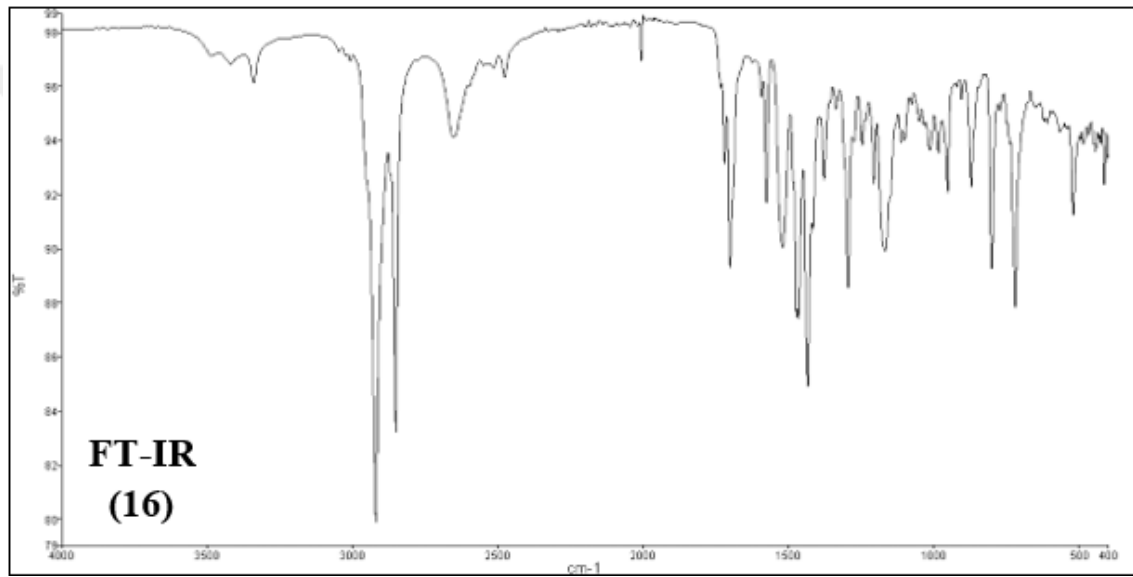
4.1.3. Tri-katyonik yüzey aktif maddeler

Tri-katyonik yüzey aktif maddeler olarak bu tez çalışmasında, yapısında pozitif yüklü bir adet piridinyum ve iki adet kuarterner amonyum azotu içeren farklı karbon zinciri uzunluklu bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerden uzun zincirli kuarterner amonyum azotuna 14 ile karbon, iç zincir yapısında da 11 karbon içerenlerin (**16** ve **17**) sentez şeması **Şekil 4.16**'da gösterilmiştir. Reaksiyon serisine dikkatle bakıldığında, 11-bromo-undekanoil klorür (**12**) sentezinden sonra 2-amino-piridin ile amit (**13**) bileşiği elde edilmiştir. Daha sonra uzun zincirinde 14 karbon içeren tersiyer amin ile **14** nolu, uzun zincirinde 16 karbon içeren tersiyer amin ile de **15** nolu bileşikler ele geçmiştir. Son olarak **14** ile **15** nolu bileşikler ayrı ayrı (2-bromoetil)-trimetilamonyum bromür ile reaksiyona sokularak son ürünler olan tri-katyonik yüzey aktif maddeler (**16** ve **17**) sentezlenerek inhibitör olarak literatüre kazandırılmıştır.



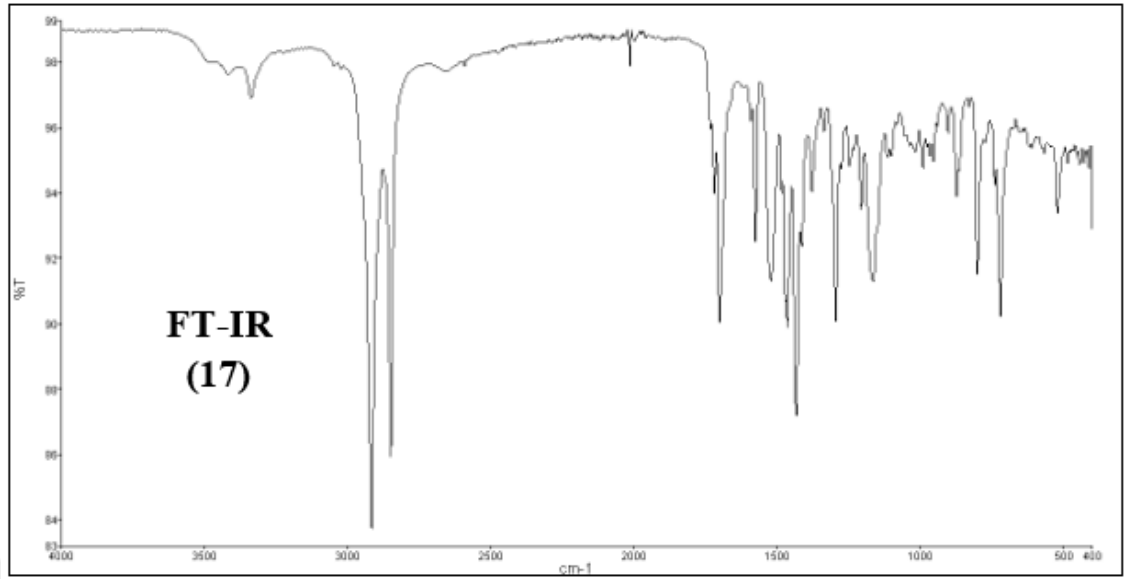
Şekil 4.16. 16 ile 17 nolu tri-katyonik yüzey aktif maddelerin sentez basamakları

Sentezlenen **16** ve **17** nolu tri-katyonik yüzey aktif maddelerin FT-IR spektrumları sırasıyla **Şekil 4.17** ile **Şekil 4.18**'de görülmektedir. Her iki spektrumun altında bileşiklerin karakteristik fonksiyonel gruplarına karşılık gelen pik değerleri verilmiştir. Karakteristik fonksiyonel grup olarak, **16** nolu tri-katyonik yüzey aktif madde için 3339 cm^{-1} 'de amit N–H piki; 3023 cm^{-1} 'de aromatik C–H piki; 2919 ile 2850 cm^{-1} 'de alifatik C–H pikleri; 1719 cm^{-1} 'de amit C=O piki; 1700 cm^{-1} 'de amit N–H eğilme (2. Amit bandı) pikleri bulunmaktadır. Daha uzun karbon zincirli (16 C) **17** nolu bileşikte de benzer pik değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.17. 16 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu

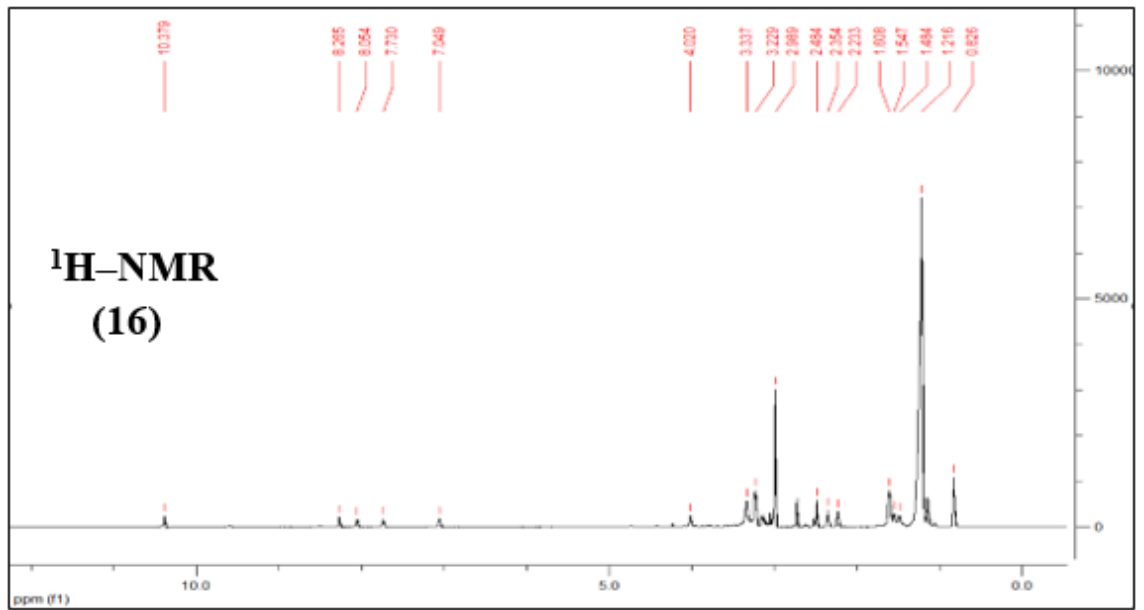
FT-IR ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) : 3339 (amit N–H gerilmesi), 3023 (aromatik C–H), 2919 and 2850 (alifatik C–H), 1719 (amit C=O), 1700 (N-H eğilme, 2. amit bandı)

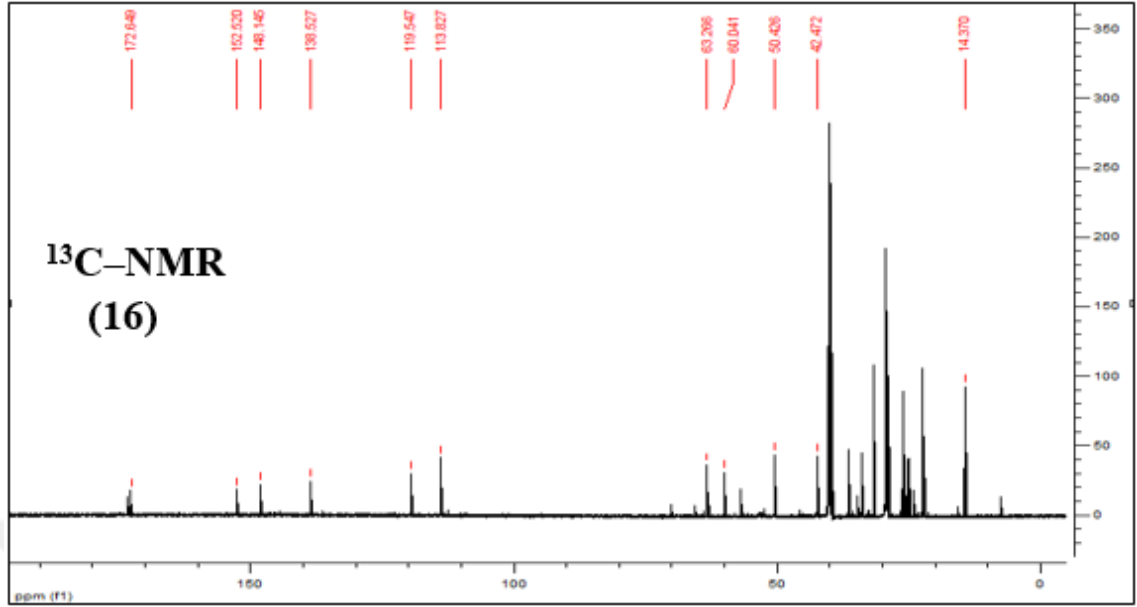


Şekil 4.18. 17 nolu bileşiğin FT-IR spektrumu

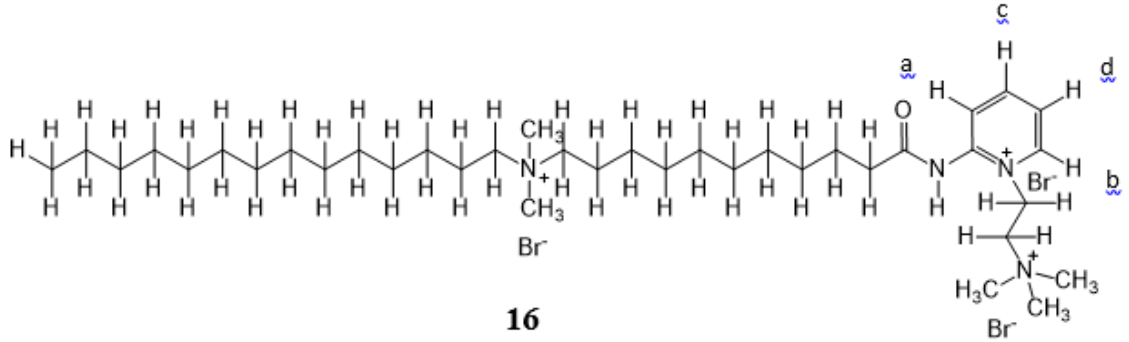
FT-IR ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) : 3332 (amit N-H gerilmesi), 3011 (aromatik C-H), 2918 and 2850 (alifatik C-H), 1727 (amit C=O), 1698 (N-H eğilme, 2. amit bandı)

16 nolu bileşiğin hem ^1H -NMR hem de ^{13}C -NMR spektrumları **Şekil 4.19**'da görülmekte olup akabinde pik değerleri verilmektedir.





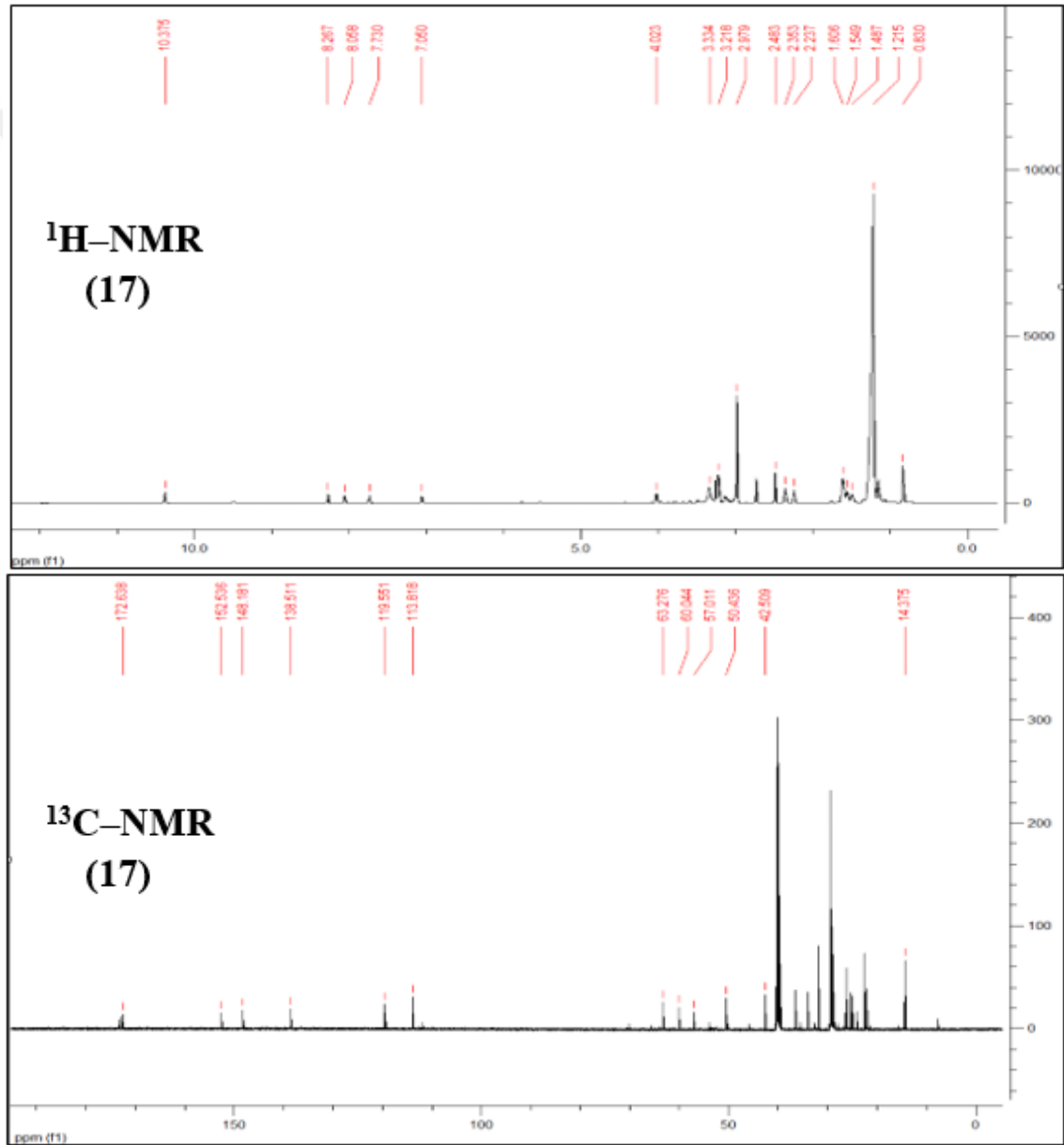
Şekil 4.19. 16 nolu bileşiğin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları



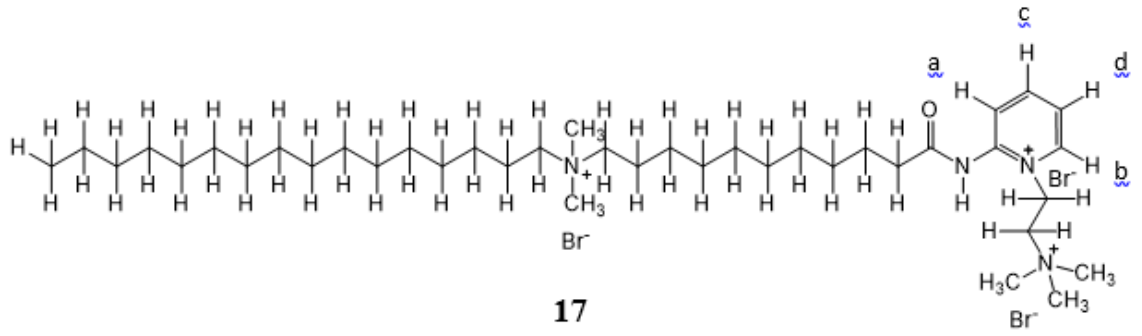
^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 10,38 (s, 1H, sec-amide NH), 8,27 (d, 1H, py^+-H , a), 8,05 (t, 1H, py^+-H , c), 7,73 (t, 1H, py^+-H , d), 7,05 (d, 1H, py^+-H , b), 4,02 (t, 2H, $\text{pyN}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{Me}_3$), 3,34 (t, 2H, $\text{pyN}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{Me}_3$), 3,23 (t, 4H, $\text{CH}_2-\text{N}^+\text{Me}_2-\text{CH}_2$), 2,99 (s, 6H, $\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$), 2,99 (s, 9H, $\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 2,35 (t, 2H, $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 2,23 (t, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$), 1,61 (t, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 1,55 (tt, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$), 1,48 (t, 2H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 1,22 (m, 20H, $(\text{CH}_2)_{10}$), 0,83 (t, 3H, CH_3)

^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 172,65 ($\text{CH}_2\text{--}\underline{\text{C}}\text{O--NH}$), 152,52 and 148,15 ($\text{py}^+\text{--C}$, ortho), 138,53 ($\text{py}^+\text{--C}$, meta), 119,55 ($\text{py}^+\text{--C}$, para), 113,83 ($\text{py}^+\text{--C}$, meta), 63,27 ($\text{CH}_2\text{--N}^+\text{--CH}_2$) ve ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{--N}^+\text{--CH}_2$), 60,04 ($\text{py}^+\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--N}^+$), 50,43 ($\text{N}^+(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 42,47 ($\text{N}^+(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 14,37 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)

17 nolu bileşiğin ^1H –NMR ile ^{13}C –NMR spektrumları ise **Şekil 4.20**'de görülmekte ve hemen ardından pik değerleri açıklaması verilmektedir.



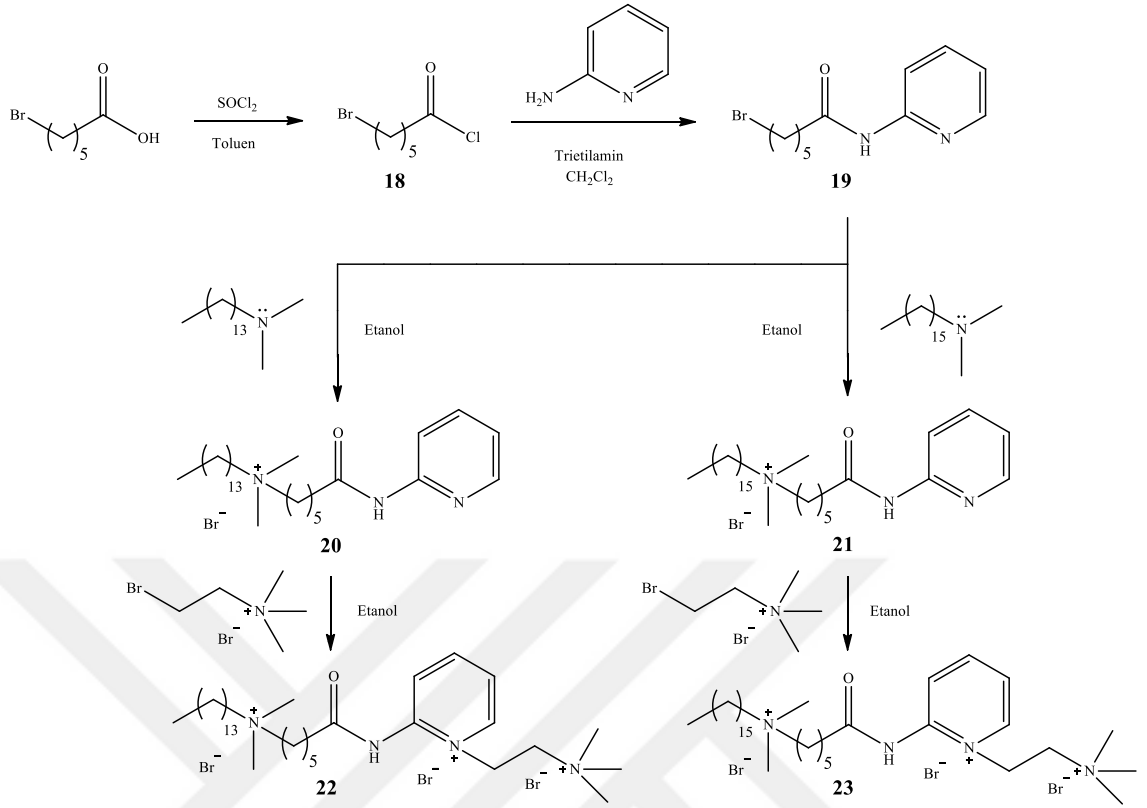
Şekil 4.20. 17 nolu bileşiğin ^1H –NMR ve ^{13}C –NMR spektrumları



^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 10,38 (s, 1H, sec-amide NH), 8,27 (d, 1H, py^+-H , a), 8,06 (d, 1H, py^+-H , b), 7,73 (t, 1H, py^+-H , c), 7,05 (t, 1H, py^+-H , d), 4,02 (t, 2H, $\text{pyN}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{Me}_3$), 3,34 (t, 2H, $\text{pyN}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{Me}_3$), 3,22 (t, 4H, $\text{CH}_2-\text{N}^+\text{Me}_2-\text{CH}_2$), 2,98 (s, 6H, $\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$), 2,98 (s, 9H, $\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 2,48 (t, 2H, $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 2,35 (t, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$), 2,24 (tt, 2H, $\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 1,61 (t, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 1,55 (tt, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$), 1,49 (tt, 2H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 1,22 (m, 24H, $(\text{CH}_2)_{12}$), 0,83 (t, 3H, CH_3)

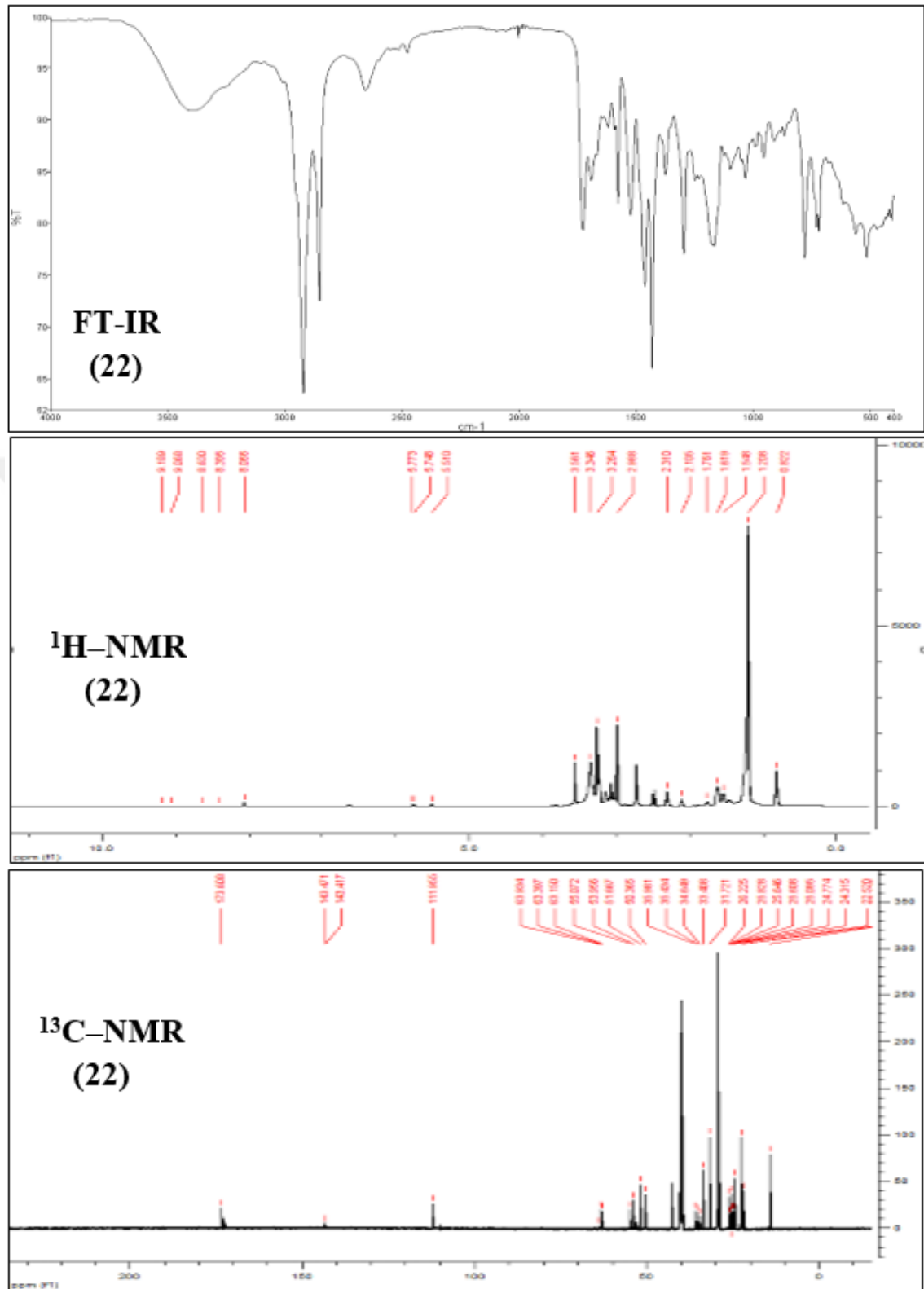
^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 172,64 ($\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 152,54 and 148,18 (py^+-C , ortho), 138,51 (py^+-C , meta), 119,55 (py^+-C , para), 113,82 (py^+-C , meta), 63,28 ($\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2$), 63,25 ($\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2$), 60,04 ($\text{py}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$), 50,44 ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 42,51 ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$), 14,38 (CH_3)

16 ile **17** nolu tri-katyonik yüzey aktif maddelerinden farklı olarak bileşiğin orta kısmında 6 karbonlu uzun zincir içeren **22** ile **23** nolu tri-katyonik yüzey aktif maddelerin sentez basamakları **Şekil 4.21**'de gösterilmiştir.

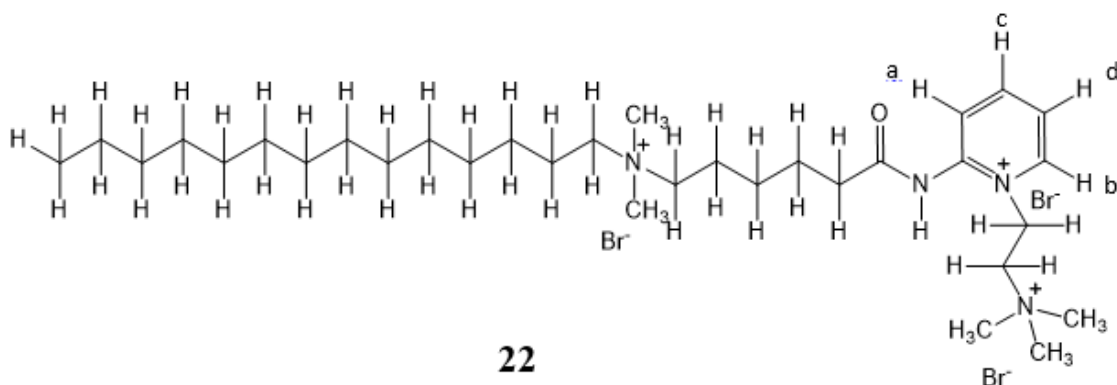


Şekil 4.21. 22 ile 23 nolu tri-katyonik yüzey aktif maddelerin sentez basamakları

Şekil 4.16’da verilmiş olan 16 ile 17 nolu tri-katyonik yüzey aktif maddelerin sentez serisinden farkı, çıkış maddesi olarak 6-bromo-hekzanoik asidin kullanılmasıdır. 22 nolu bileşiğin FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.22’de verilmişken pik değerlerinin açıklamaları belirtilmiştir.



Şekil 4.22. 22 nolu tri-katyonik yüzey aktif maddenin FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları



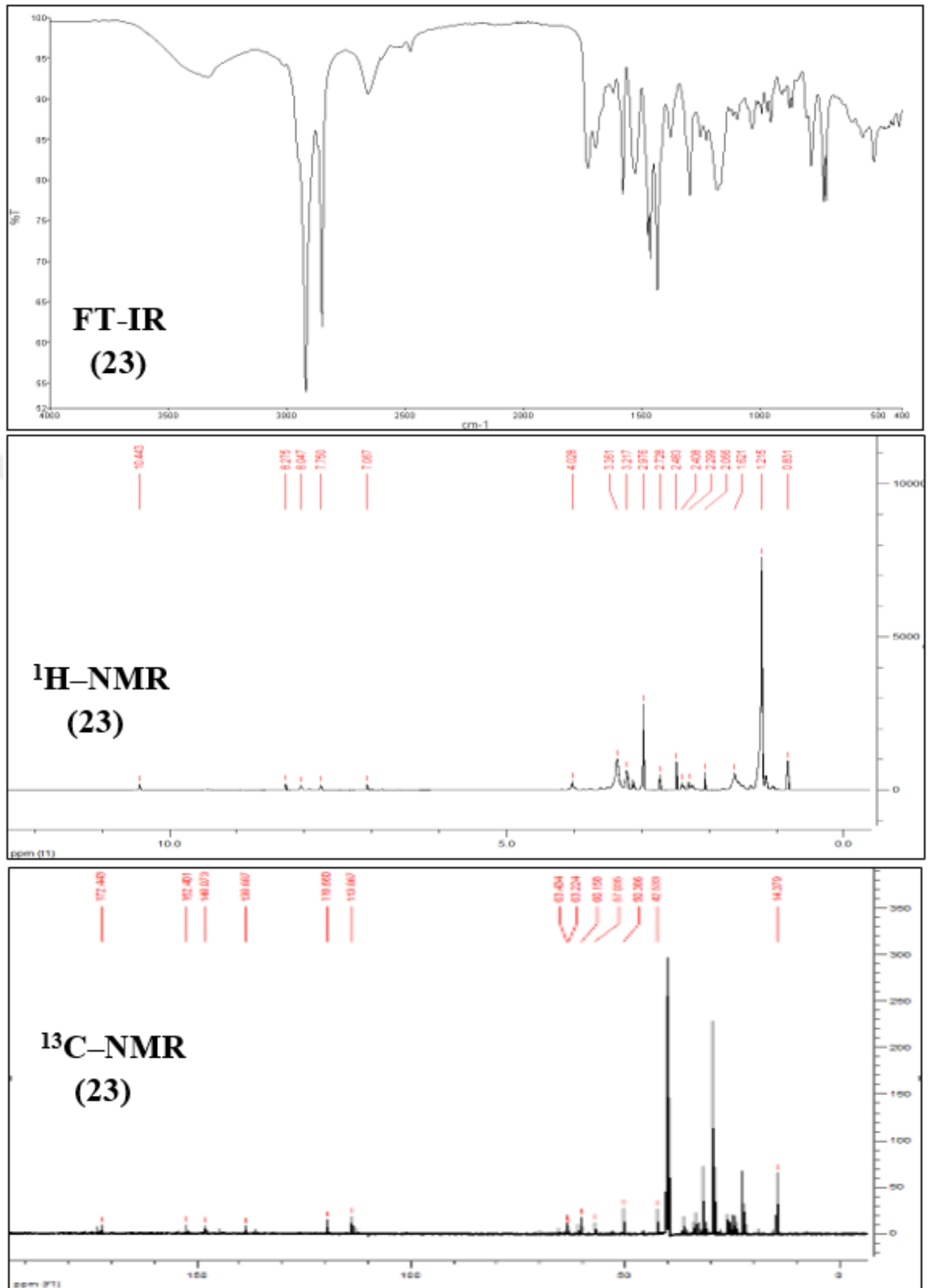
Yukarıda yapısı verilen **22** nolu bileşiğin spektral verileri aşağıdaki gibidir:

FT-IR ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) : 3385 (amit N-H), 3014 (aromatik C-H), 2921 and 2852 (alifatik C-H), 1728 (amit C=O), 1692 (N-H bükülme, 2. amit bandı)

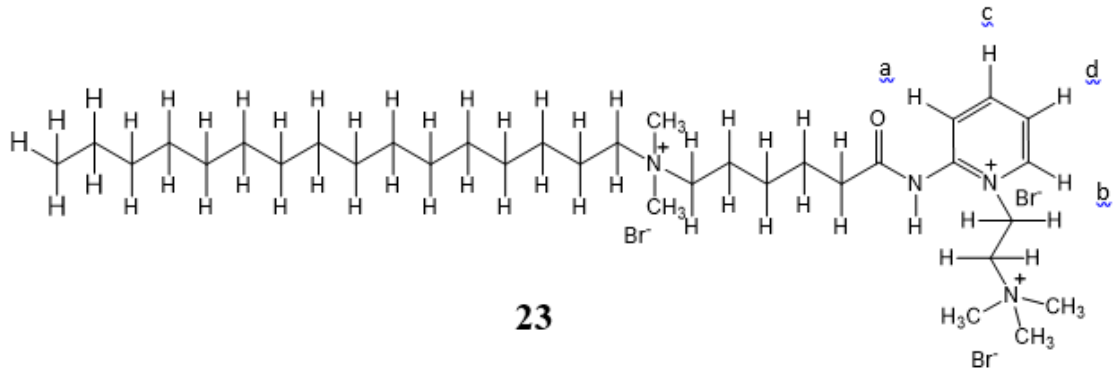
^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 9,19 (s, 1H, sek-amit N-H), 9,07 (d, 1H, py^+-H , a), 8,63 (t, 1H, py^+-H , c), 8,40 (d, 1H, py^+-H , b), 8,07 (t, 1H, py^+-H , d), 5,77 (t, 2H, $\text{pyN}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{Me}_3$), 3,56 (t, 2H, $\text{pyN}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{Me}_3$), 3,26 (t, 4H, $\text{CH}_2-\text{N}^+\text{Me}_2-\text{CH}_2$), 3,00 (s, 6H, $\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$), 2,99 (s, 9H, $\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 2,31 (t, 2H, $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 2,11 (tt, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$), 1,76 (tt, 2H, $\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 1,62 (t, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 1,55 (tt, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$), 1,46 (tt, 2H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 1,21 (m, 20H, $(\text{CH}_2)_{10}$), 0,82 (t, 3H, CH_3)

^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 173,61 ($\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}$), 143,47 and 143,42 (py^+-C , ortho), 111,96 (py^+-C), 63,40 ($\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2$), 63,15 ($\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2$), 55,07 ($\text{py}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+$), 53,96 ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 50,37 ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$), 14,37 (CH_3)

Bileşik **23** için aynı spektrumlar (FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR) **Şekil 4.23**'te görülmektedir.



Şekil 4.23. 23 nolu tri-katyonik yüzey aktif maddenin FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları



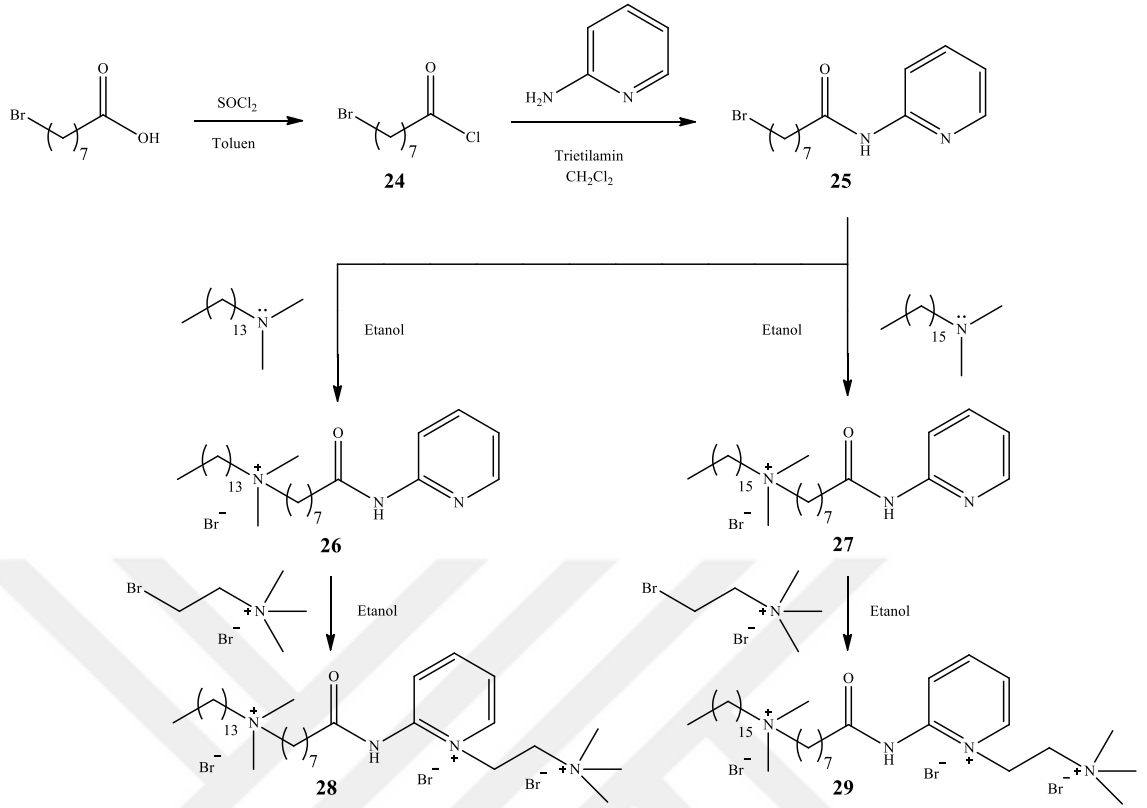
23 nolu bileşiğin spektral verileri aşağıdaki gibidir:

FT-IR ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) : 3332 (amit N-H), 3011 (aromatik C-H), 2918 and 2850 (alifatik C-H), 1727 (amit C=O), 1698 (N-H bükülme, 2. amit bandı)

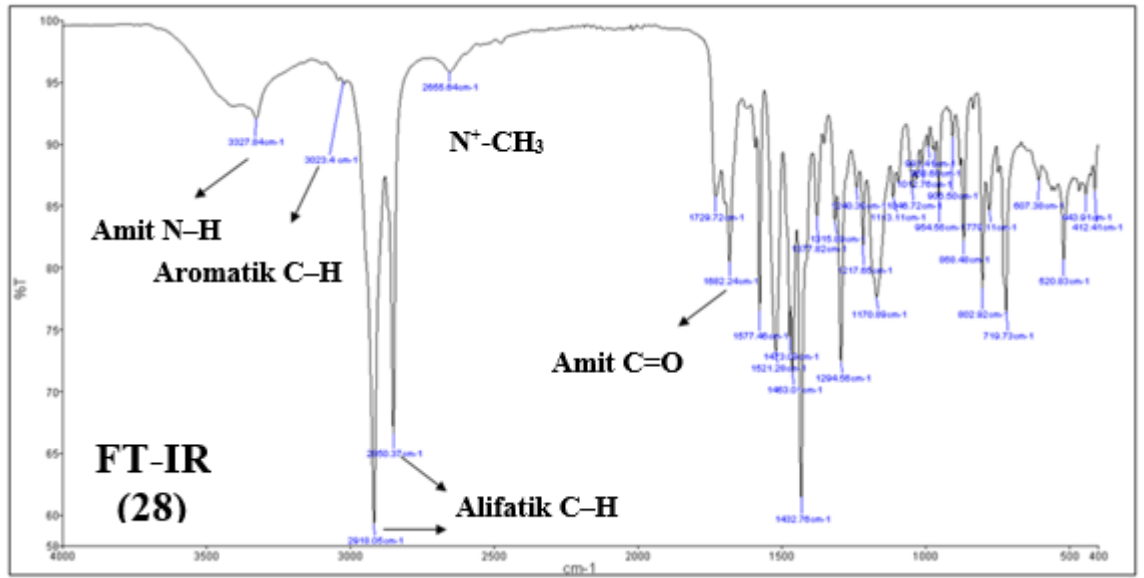
^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 10,44 (s, 1H, sek-amit N-H), 8,28 (d, 1H, $\text{py}^+\text{-H}$, a), 8,05 (t, 1H, $\text{py}^+\text{-H}$, c), 7,75 (t, 1H, $\text{py}^+\text{-H}$, d), 7,07 (d, 1H, $\text{py}^+\text{-H}$, b), 4,03 (t, 2H, $\text{pyN}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+\text{-Me}_3$), 3,36 (t, 2H, $\text{pyN}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+\text{-Me}_3$), 3,22 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}^+\text{Me}_2\text{-CH}_2$), 2,98 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 2,98 (s, 9H, $\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 2,41 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO-NH}$), 2,30 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 2,07 (tt, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1,62 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-NH}$), 1,56 (tt, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1,38 (tt, 2H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-NH}$), 1,22 (m, 24H, $(\text{CH}_2)_{12}$), 0,83 (t, 3H, CH_3)

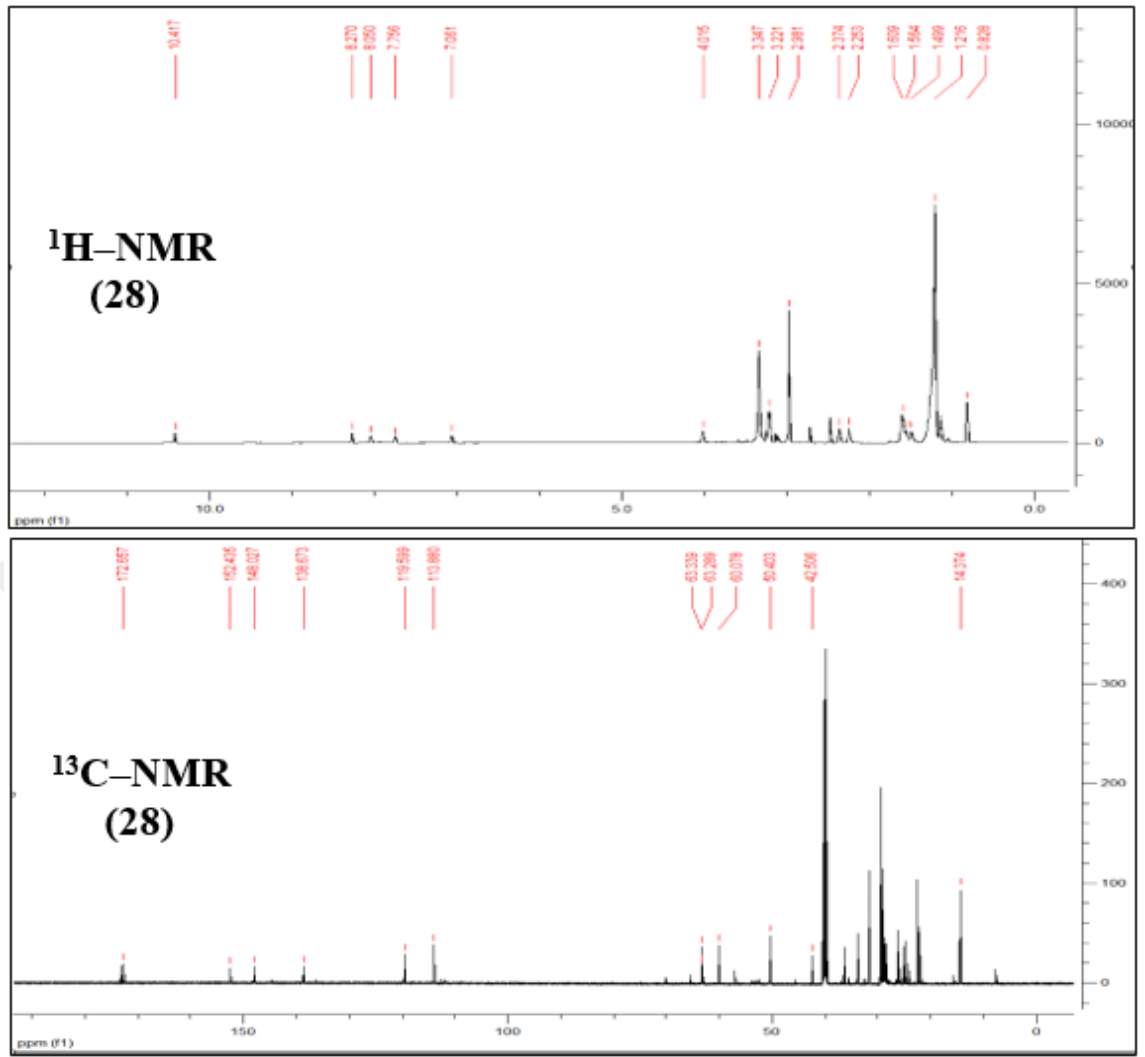
^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 172,44 ($\text{CH}_2\text{-CO-NH}$), 152,40 and 148,07 ($\text{py}^+\text{-C}$, orto), 138,69 ($\text{py}^+\text{-C}$, meta), 119,66 ($\text{py}^+\text{-C}$, para), 113,87 ($\text{py}^+\text{-C}$, meta), 63,43 ($\text{CH}_2\text{-N}^+\text{-CH}_2$), 63,22 ($\text{CH}_2\text{-N}^+\text{-CH}_2$), 60,15 ($\text{py}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 50,39 ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 42,53 ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$), 14,38 (CH_3)

Tri-katyonik yüzey aktif maddelerin son ürünleri olan **28** ile **29** nolu bileşiklerin orta kısmında, 8 karbonlu uzun zincir bulunmaktadır. Bu tri-katyonik yüzey aktif maddelerin sentez basamakları **Şekil 4.24**'te gösterilmiştir. FT-IR ve NMR spektrumlarına ise, sırasıyla **Şekil 4.25** ve **Şekil 4.26**'de yer verilmiştir.

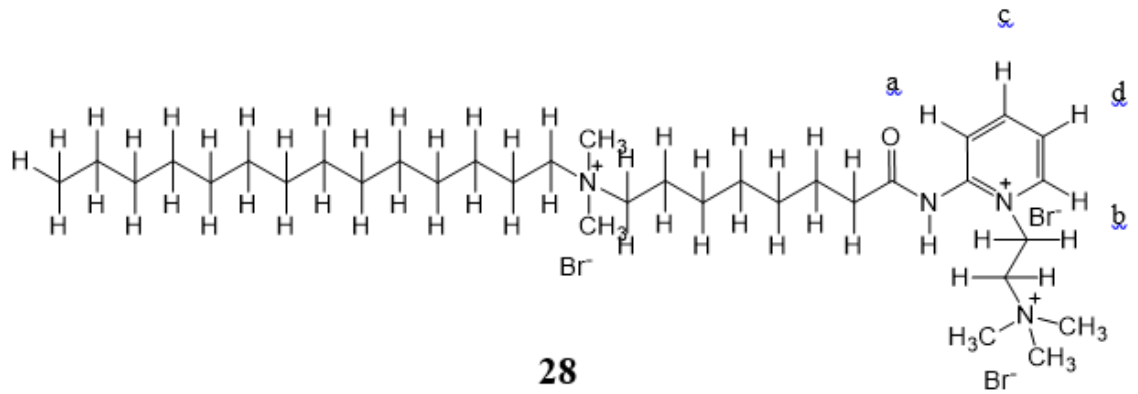


Şekil 4.24. 28 ile 29 nolu tri-katyonik yüzey aktif maddelerin sentez basamakları





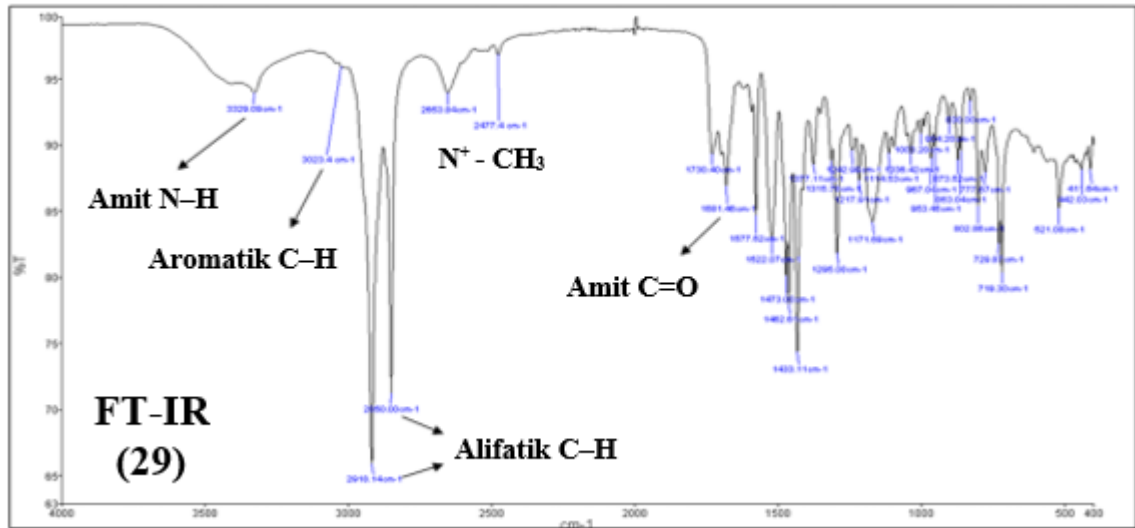
Şekil 4.25 28 nolu tri-katyonik yüzey aktif maddenin FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

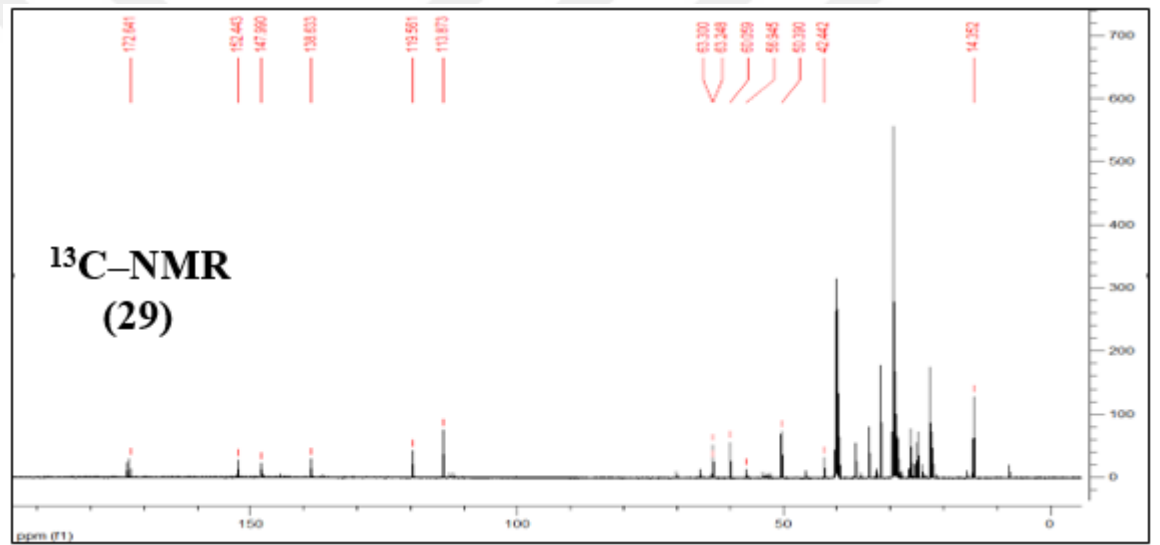
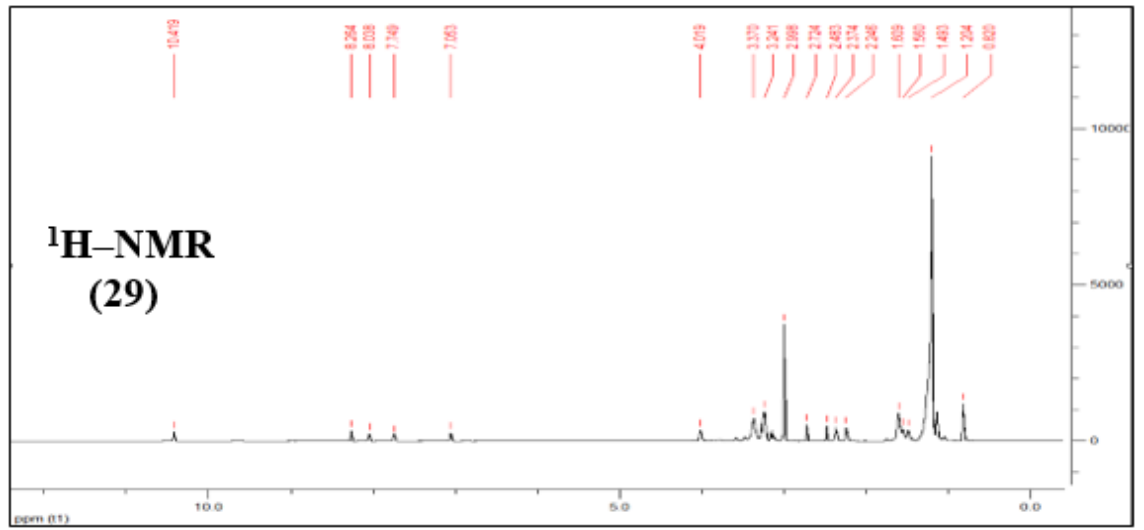


FT-IR spektrumunda karakteristik pikleri gösterilen **28** nolu bileşiğin NMR pik değerleri aşağıda gösterilmiştir.

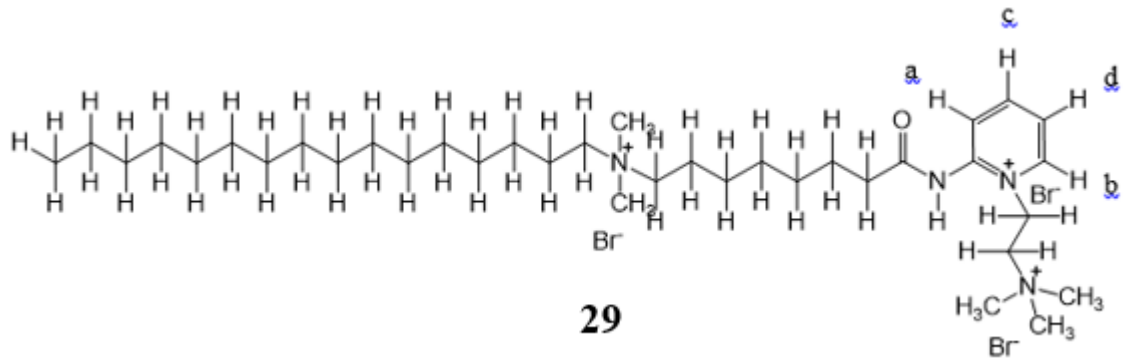
^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 10,42 (s, 1H, sek-amit N-H), 8,27 (d, 1H, py^+ -H, a), 8,05 (t, 1H, py^+ -H, b), 7,74 (t, 1H, py^+ -H, c), 7,06 (d, 1H, py^+ -H, d), 4,02 (t, 2H, $\text{pyN}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+\text{-Me}_3$), 3,35 (t, 2H, $\text{pyN}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+\text{-Me}_3$), 3,22 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}^+\text{Me}_2\text{-CH}_2$), 2,98 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 2,98 (s, 9H, $\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$), 2,37 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO-NH}$), 2,25 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1,61 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-NH}$), 1,56 (tt, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2$), 1,50 (t, 2H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-NH}$), 1,22 (m, 20H, $(\text{CH}_2)_{10}$), 0,83 (t, 3H, CH_3)

^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 172,66 ($\text{CH}_2\text{-CO-NH}$), 152,44 and 148,03 ($\text{py}^+\text{-C}$, ortho), 138,67 ($\text{py}^+\text{-C}$, meta), 119,60 ($\text{py}^+\text{-C}$, para), 113,88 ($\text{py}^+\text{-C}$, meta), 63,34 ($\text{CH}_2\text{-N}^+\text{-CH}_2$), 63,29 ($\text{CH}_2\text{-N}^+\text{-CH}_2$), 60,08 ($\text{py}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 50,40 ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$), 42,51 ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$), 14,37 (CH_3)





Şekil 4.26. 29 nolu tri-katyonik yüzey aktif maddenin FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları



FT-IR spektrumunda karakteristik pikleri gösterilen **29** nolu bileşiğin NMR pik değerleri aşağıda gösterilmiştir.

¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 10,42 (s, 1H, sek-amit N-H), 8,26 (d, 1H, py⁺-H, a), 8,04 (t, 1H, py⁺-H, b), 7,75 (t, 1H, py⁺-H, c), 7,05 (d, 1H, py⁺-H, d), 4,02 (t, 2H, pyN⁺-CH₂-CH₂-N⁺-Me₃), 3,37 (t, 2H, pyN⁺-CH₂-CH₂-N⁺-Me₃), 3,24 (t, 4H, CH₂-N⁺Me₂-CH₂), 3,00 (s, 6H, CH₂-N⁺(CH₃)₂-CH₂), 3,00 (s, 9H, CH₂-N⁺-(CH₃)₃), 2,48 (t, 2H, CH₂-CO-NH), 2,37 (t, 2H, CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂-CH₂), 2,25 (tt, 2H, CH₂-N⁺(CH₃)₂-CH₂-CH₂), 1,61 (t, 2H, CH₂-CH₂-CO-NH), 1,56 (tt, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂-CH₂), 1,49 (tt, 2H, N⁺(CH₃)₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CO-NH), 1,20 (m, 24H, (CH₂)₁₂), 0,82 (t, 3H, CH₃)

¹³C NMR (150 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 172,64 (CH₂-CO-NH), 152,44 and 147,99 (py⁺-C, ortho), 138,63 (py⁺-C, meta), 119,56 (py⁺-C, para), 113,87 (py⁺-C, meta), 63,30 (CH₂-N⁺-CH₂), 63,25 (CH₂-N⁺-CH₂), 60,06 (py⁺-CH₂-CH₂-N⁺), 50,39 (N⁺(CH₃)₃), 42,44 (N⁺(CH₃)₂), 14,35 (CH₃)

4.2. 1.0 M HCl Ortamında Yapılan Korozyon Testi Sonuçları

Korozyon testleri sonucu elde edilen inhibisyon etkinliği, inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamda korozyon hızındaki azalma yüzdesi olarak tanımlanabilir. Korozyon önleyici maddeler ile çalışırken korozyon hızının ve inhibisyon etkinliklerinin hesaplanması zaruridir (Martínez ve diğerleri, 2010).

Korozyon inhibitörlerini doğrudan 1,0 M HCl çözeltisinde çözerek ve metal kuponları 24 saat süre boyunca oda sıcaklığında (25 °C) bu aşındırıcı asit çözeltisine daldırarak yapılan inhibisyon testlerinin ardından korozyon hızını (K.H.) hesaplamak için denklem 4.1 kullanılmıştır (Mohamed ve diğerleri, 2015; Öztürk, 2018a).

$$K.H. = \frac{\Delta W}{A t} \quad (4.1)$$

ΔW mg cinsinden kütle kaybı, A cm² cinsinden metal plaka yüzey alanı ve t saat cinsinden ,hesaplanmasında yararlanılmıştır (Gerengi ve diğerleri, 2018). Denklem 4.2 ise korozyon inhibisyon etkinliği hesabında kullanılan bir eşitliktir.

$$\% IE = \frac{W_o - W}{W} \times 100 \quad (4.2)$$

Burada; IE (%) : yüzde inhibisyon etkinliği, W_o : inhibitör olmayan korozif çözeltideki metalin kütle kaybı, W : inhibitör içeren korozif çözeltideki metalin kütle kaybıdır. Denklem 1 ve 2'ye göre hesaplanan korozyon hızı ve inhibisyon etkinliklerini gösteren Çizelgeler aşağıda tek tek gösterilmiştir. Metal kuponlardaki ağırlık kaybına göre yapılan korozyon testleri iki paralel test şeklinde yapılmıştır ve çizelgelerde görülen sonuçlar, ağırlık kayıplarının ortalaması alınarak hesaplanan değerlerdir.

4.2.1. Mono-katyonik yüzey aktif maddeler için sonuçlar

Korozyon inhibitörü olarak sentezlenen mono-katyonik yüzey aktif maddelerin (**3a** ve **3b**), metal malzemelerdeki ağırlık kaybına dayanarak denklem 1 ve 2'ye göre elde edilen korozyon hızı ile inhibisyon etkinliği değerleri **Çizelge 4.1**'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. 1,0 M HCl ortamında, mono-katyonik yüzey aktif maddelerin (**3a** ile **3b**) farklı konsantrasyonları için oda sıcaklığında 24 saat süreyle maruz bırakılan metal kuponlardaki kütle kaybı ölçümü ile hesaplanan korozyon hızı ve korozyon inhibisyon etkinlikleri

Konsantrasyon (ppm)	Korozyon Hızı (mg cm ⁻² sa ⁻¹) x 10 ⁻²		İnhibisyon Etkinliği (% IE)	
	3a	3b	3a	3b
0	21,06	21,06	—	—
5	3,79	3,07	82,01	85,43
25	3,11	2,69	85,25	87,23
50	2,42	2,27	88,49	89,21
100	2,95	2,12	88,97	89,93
250	1,48	1,55	92,98	92,63

Piridinyum azotuna 2-kloroasetamit bağı 3a ile etil kloroasetat bağı 3b mono-katyonik yüzey aktif maddelerin asidik ortamda 24 saat daldırma süresinde belirlenen korozyon hızı ve inhibisyon etkinlikleri değerlerine bakıldığında (Çizelge 4.1), her iki inhibitörün çalışılan inhibitör konsantrasyonlarda korozyon hızını düşürdükleri ve ayrıca inhibisyon etkinliği sonuçlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuç ise, sentezlenen katyonik yüzey aktif maddelerin çalışılan inhibitör konsantrasyonlarında etkin birer korozyon inhibitörleri olduklarını göstermektedir. Bununla birlikte, daha düşük inhibitör konsantrasyonlarında ester fonksiyonel grubu içeren 3b nolu bileşiğin 3a nolu bileşiğe nazaran biraz daha iyi korozyon inhibisyon etkinliği sağladığı görülmüştür.

4.2.2. Di-katyonik yüzey aktif maddeler için sonuçlar

Asidik ortamda korozyona karşı gelsin diye elde edilen di-katyonik yüzey aktif maddelerin (6a–6e), metal malzemelerdeki ağırlık kaybına dayanarak elde edilen korozyon hızı ile inhibisyon etkinliği değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2.. 6a–6e di-katyonik yüzey aktif maddelerinin farklı konsantrasyonlarını ihtiva eden 1,0 M HCl çözeltilerine oda sıcaklığında 24 saat boyunca daldırılan metal kuponlarda, ağırlık kaybı ölçümleri ile belirlenen korozyon hızı ve korozyon önleme performansı (% IE)

İnhibitör konsantrasyonu (ppm)	Korozyon hızı (mg cm ⁻² h ⁻¹) x 10 ⁻²					İnhibisyon etkinliği (% IE)				
	6a	6b	6c	6d	6e	6a	6b	6c	6d	6e
0	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	–	–	–	–	–
10	6,74	4,17	7,35	2,27	7,04	71,10	82,14	68,51	90,26	69,80
25	5,75	4,17	4,32	2,31	3,48	75,32	82,14	81,49	90,10	85,06
50	5,00	3,86	2,88	2,01	2,08	78,57	83,44	87,66	91,40	91,07
100	4,20	2,95	2,50	1,59	2,01	81,98	87,34	89,28	93,18	91,40
250	3,33	2,84	2,42	1,59	1,89	85,71	87,82	89,61	93,18	91,88
350	3,18	2,61	1,74	1,40	1,82	86,36	88,80	92,53	93,99	92,21
500	2,95	2,46	2,27	1,48	1,67	87,34	89,45	90,26	93,67	92,86

Çizelge 4.2'ye daha yakından bakıldığında, tüm katyonik yüzey aktif maddelerin korozyon reaksiyonu hızını azalttığı ve bu azalmanın artan inhibitör konsantrasyonu ile daha büyük olduğu görülmektedir. Her inhibitör konsantrasyonunda, korozyon hızının en çok uzun zincirinde 14 karbon atomu içeren katyonik yüzey aktif madde (**6d**) için azaldığı da dikkat çekmektedir. Buna göre, her inhibitör konsantrasyonunda, diğer iki pozitif yüklü piridinyum azotu içeren bileşiğe kıyasla en yüksek korozyon önleme etkinliği **6d** bileşiğinde belirlenmiştir.

Bir diğer di-kasyonik yüzey aktif madde serisi olan **10** ile **11** nolu bileşiklerin farklı inhibitör konsantrasyonları için belirlenen korozyon hızı ve inhibisyon etkinlikleri **Çizelge 4.3'**te sunulmaktadır.

Çizelge 4.3. 1,0 M HCl ortamında, di-kasyonik yüzey aktif maddelerin (**10** ile **11**) farklı konsantrasyonları için oda sıcaklığında 24 saat süreyle maruz bırakılan metal kuponlardaki kütle kaybı ölçümü ile hesaplanan korozyon hızı ve korozyon inhibisyon etkinlikleri

Konsantrasyon (ppm)	Korozyon Hızı ($\text{mg cm}^{-2} \text{sa}^{-1}$) $\times 10^{-2}$		İnhibisyon Etkinliği (% IE)	
	10	11	10	11
0	42,61	42,61	—	—
5	3,44	3,90	91,91	90,84
25	3,37	3,33	92,09	92,18
100	2,99	2,65	92,98	93,78

Çizelge 4.3'teki değerlere bakıldığında, her iki inhibitörün çalışılan inhibitör konsantrasyonlarda korozyon hızını düşürdükleri ve bu duruma bağlı olarak inhibitör konsantrasyonu arttıkça inhibisyon etkinliklerinin arttığı görülmektedir. Ayrıca her iki inhibitör için de, en düşük korozyon hızının ve dolayısıyla en yüksek inhibisyon etkinliklerinin 100 ppm konsantrasyonda hesaplanmıştır. Di-kasyonik yüzey aktif maddelerin (**10** ile **11**) kendi aralarındaki kıyaslamasında ise, sonuçlara göre, çalışılan her bir inhibitör konsantrasyonunda birbirine çok yakın inhibisyon etkinliği bulguları bulunmuştur. Bu sonuç ise, sentezlenen katyonik yüzey aktif maddelerin çalışılan

inhibitör konsantrasyonlarında etkin birer korozyon inhibitörleri olduklarını göstermektedir.

Tri-kasyonik yüzey aktif maddeler için sonuçlar

Korozyon inhibitörü olarak birbirleriyle kıyaslanmak üzere sentezlenmiş olan tri-kasyonik yüzey aktif maddelerden **16** ile **17** ve **22** ile **23** nolu inhibitörlerin farklı konsantrasyonları için 1,0 M HCl ortamında hesaplanan korozyon hızı ile inhibisyon etkinliği değerleri **Çizelge 4.4**'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Oda sıcaklığında 24 saat boyunca 1,0 M HCl ortamında **16**, **17**, **22** ve **23** nolu tri-kasyonik yüzey aktif maddelerin farklı konsantrasyonları için hesaplanan korozyon hızı değerleri ve korozyon inhibisyon verimlilikleri (% IE).

Bileşik	Korozyon hızı (mg cm ⁻¹ h ⁻¹) x 10 ⁻²						Korozyon inhibisyon etkinliği (% IE)					
	0	10	25	50	100	250	0	10	25	50	100	250
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
16	96,40	2,76	2,31	2,39	2,23	2,08	—	97,13	97,60	97,52	97,68	97,84
17	96,40	2,80	2,42	2,39	2,39	2,35	—	97,09	97,49	97,52	97,52	97,56
22	96,40	2,69	2,57	2,42	2,57	2,99	—	97,21	97,33	97,49	97,33	96,90
23	96,40	2,76	2,80	2,88	2,92	3,11	—	97,13	97,09	97,01	96,97	96,78

Çizelge 4.4'deki veriler, korozyon hızının test edilen inhibitör konsantrasyonlarında dört inhibitör tarafından da azaltıldığını ve inhibisyon etkinliği sonuçlarının benzer olduğunu göstermektedir. Bu, sentezlenen katyonik yüzey aktif maddelerin test edilen inhibitör konsantrasyonlarında etkili korozyon inhibitörleri olduğunu kanıtlamaktadır. **16** ile **22** ve **17** ile **23** nolu bileşikler ayrı ayrı karşılaştırıldığında, korozyon inhibisyon aktivitelerinin birbirine yakın olmasına rağmen, **16** nolu bileşiğin inhibisyon aktivitelerinin **22**'den ve **17** nolu bileşiğin de **23**'ten daha yüksek olduğu bulunmuştur (**Çizelge 4.4**). Bileşik **16**'nın ara grubunun zincir uzunluğu **22**'ninkinden ve **17**'nin zincir uzunluğu **23**'ünkinden daha uzundur. Bu da hidrofobik özelliğinin **22** nolu bileşiğe nazaran **16** nolu bileşikte ve **23** nolu bileşiğe nazaran ise **17** nolu bileşikte arttığı anlamına gelmektedir. Ara zincir uzunluğundaki artış, hidrofobik özelliğin yanı sıra yüzey kaplama derecesini de artırır ve

dolayısıyla inhibisyon etkinliği de buna paralel olarak artar (Tawfik, 2016; Tawfik ve diğerleri, 2016). Ara grupta eşdeğer karbon zinciri uzunluklarına sahip yüzey aktif maddeler **16** ile **17** ve **22** ile **23** nolu bileşiklerin sonuçları incelendiğinde, bileşiğin ucundaki karbon zinciri uzunluğu arttıkça inhibisyon etkinliğinde marjinal bir azalma gözlenmiştir. Bu olgu, korozif ortamlarda daha uzun karbon zincirlerine (C₁₆) sahip bileşiklerin etkin çözünürlüğündeki hafif azalmaya bağlanabilir.

Bu tez kapsamında sentezlenen son tri-katyonik yüzey aktif maddeler olan **28** ile **29** nolu bileşiklerin farklı konsantrasyonlarını içeren 1,0 M HCl çözeltilerine daldırılan yumuşak çeliğin ağırlık kaybından yararlanarak hesaplanan korozyon hızı ve inhibisyon etkinliği değerleri ise **Çizelge 4.5**'te yer almaktadır.

Çizelge 4.5. Oda sıcaklığında 24 saat boyunca 1,0 M HCl ortamında tri-katyonik yüzey aktif maddelerin (**28**, **29**) farklı konsantrasyonları için hesaplanan korozyon hızı ve korozyon inhibisyon verimlilikleri (% IE).

Bileşik	Korozyon hızı (mg cm ⁻¹ h ⁻¹) x 10 ⁻²						Korozyon inhibisyon etkinliği (% IE)					
	0	10	25	50	100	250	0	10	25	50	100	250
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
28	96,40	2,12	2,01	1,97	2,23	2,27	—	97,80	97,92	97,96	97,68	97,64
29	96,40	2,80	2,42	2,69	2,65	2,69	—	97,09	97,48	97,21	97,25	97,21

Çizelge 4.5'teki değerler incelendiğinde, çalışılan inhibitör konsantrasyonlarındaki inhibisyon etkinliği sonuçlarının oldukça yüksek ve birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuç, sentezlenen **28** ve **29** nolu tri-katyonik yüzey aktif maddelerin çalışılan inhibitör konsantrasyonlarında, korozyona neden olan elektrokimyasal reaksiyonların hızını oldukça düşürdüklerini ve etkili birer korozyon inhibitörleri olduklarını göstermiştir.

4.3. Temas Açısı Ölçüm Sonuçları

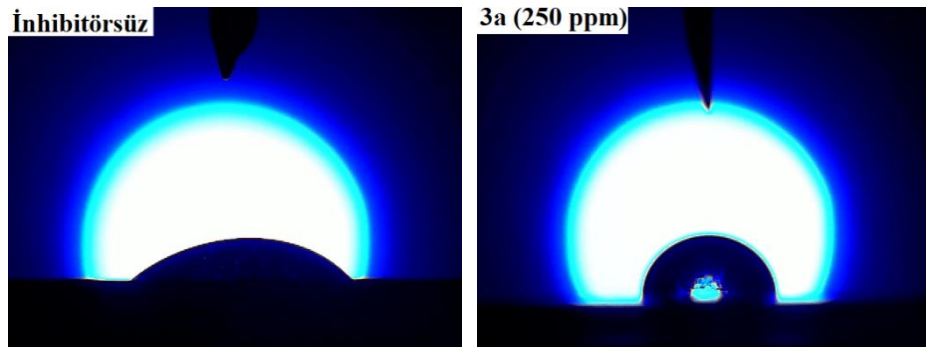
Sentezlenen mono-, di- ve tri-katyonik piridinyum yüzey aktif maddelerin **Bölüm 3.3**'te anlatıldığı gibi asidik ortamda korozyon testleri tekrarlandı ve en yüksek korozyon

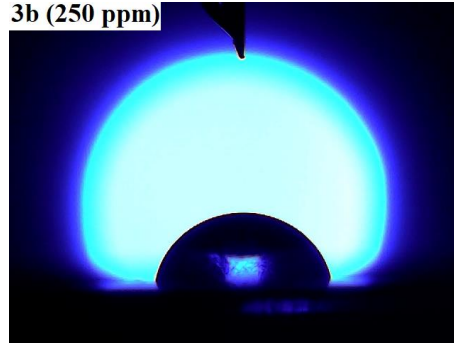
inhibisyonu gösterdikleri konsantrasyonları için metal yüzeyine damlatılan saf suda temas açısı ölçümleri gerçekleştirildi. Temas açısı görüntülerinde yüzeye damlatılan saf suyun hem sağ hem de sol taraftan ölçülen temas açıları ve bu açıların ortalaması çizelgelerde gösterilmiştir.

Organik inhibitörlerin 1,0 M HCl çözeltisi gibi asidik ortamda meydana gelen metal korozyonuna karşı etkinlik göstermeleri onların metal yüzeyine adsorpsiyonuna bağlıdır. Özellikle yüzey aktif maddeler metal yüzeyine adsorbe olduklarında içerdikleri uzun zincir sayesinde yüzeyi hidrofobik (suyu sevmeyen) hale getirirler (Öztürk ve diğerleri, 2014). Bundan dolayı da yüzeye bırakılan sıvı damla biçimini alır ve damlanın sağ ile sol taraftan ölçülen temas açısı değerleri büyük olur. Böylece metal yüzeyine damlatılan sıvının temas açısı değerlerinden inhibitörün metal yüzeyine adsorbe olduğu ispatlanmış olur. Şimdi ise her bir katyonik yüzey aktif madde sınıfı (mono-, di- ve tri-) için temas açısı görüntülerine ve ölçülen temas açısı değerlerine bakalım.

4.3.1. Mono-katyonik yüzey aktif maddeler için

Mono-katyonik yüzey aktif maddelerin (**3a** ve **3b**) temas açısı görüntüleri ve su damlasının hem sağdan hem de soldan yüzeyle yaptıkları temas açısı değerleri sırasıyla Şekil 4.27 ile Çizelge 4.6’da verilmiştir.





Şekil 4.27. İnhibitörsüz ve 250 ppm inhibitör içeren 1,0 M HCl çözeltilerinden çıkarılan metal yüzeylerine damlatılan saf suyun yüzeyle yaptığı temas açısı görüntüleri

Çizelge 4.6. Metal yüzeyine damlatılan saf suyun, hem sağdan hem de soldan yüzeyle yaptığı temas açısı değerleri ve ortalaması

Mono-katyonik yüzey aktif madde	Temas açısı ölçümleri (°)		
	Sağ	Sol	Ortalama
İnhibitörsüz	38,96	39,12	39,04
3a	81,81	81,84	81,83
3b	77,09	77,56	77,33

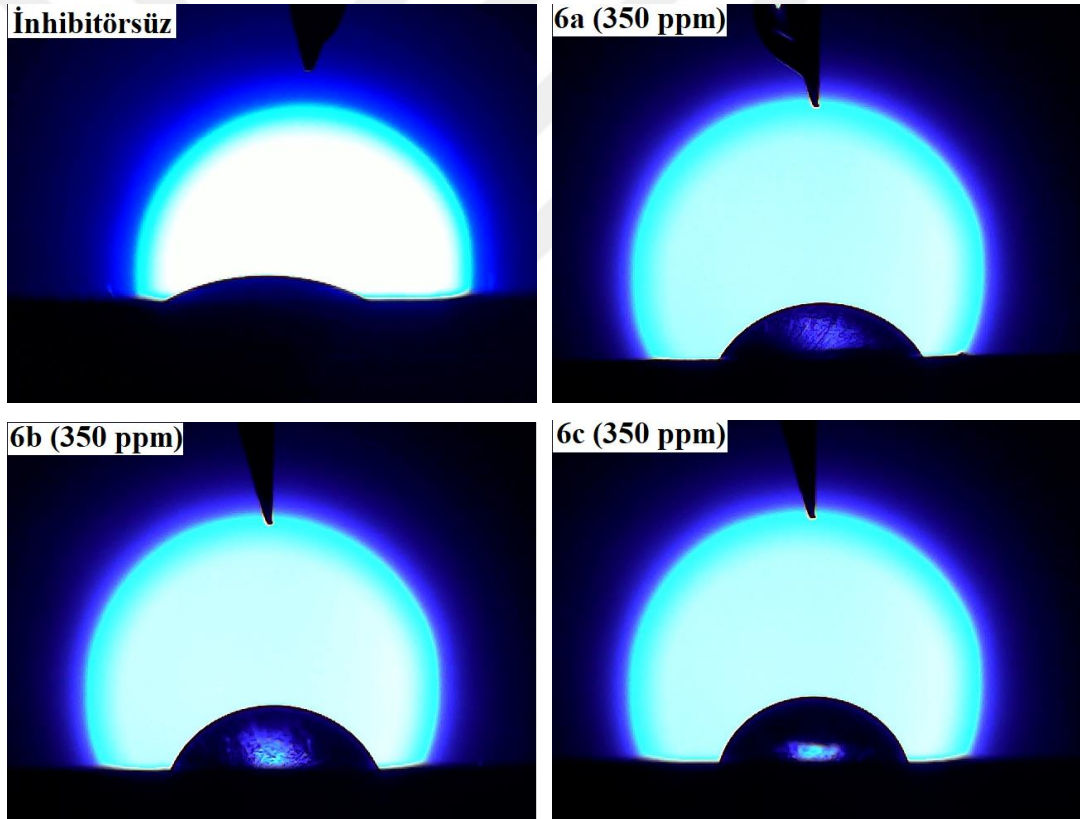
Şekil ve Çizelgeden anlaşılabacaktır ki, inhibitörsüz ortamdan çıkarılan metal yüzeyine damlatılan saf suda görülen temas açısı, inhibitörlüye göre daha düşük çıkmıştır. Bu sonuç ise, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine tutunup yüzeyi hidrofobik hale getirdiğini göstermektedir.

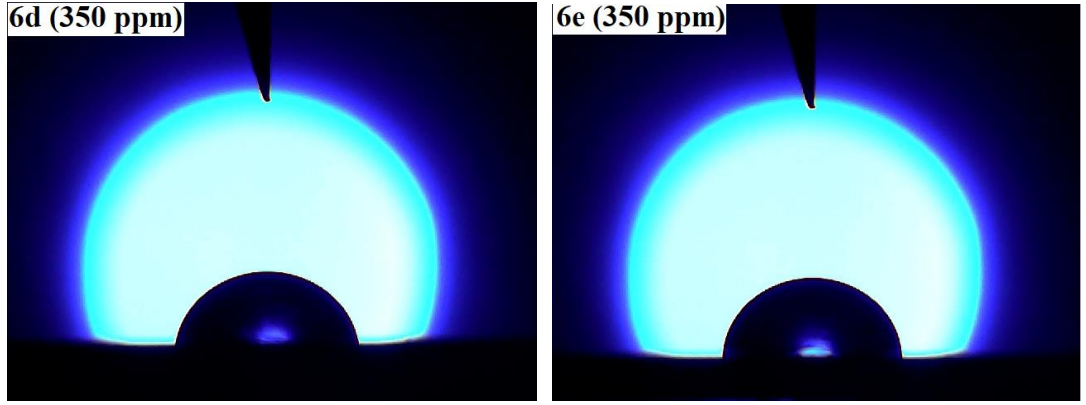
4.3.2. Di-katyonik yüzey aktif maddeler için

Di-katyonik yüzey aktif maddelerin ilk serisi olan **6a-6e** bileşikler için temas açısı değerleri **Çizelge 4.7**'de, temas açısı görüntüleri ise **Şekil 4.28**'de yer almaktadır. Söz konusu inhibitörler en yüksek korozyon inhibisyonunu 350 ppm konsantrasyonunda sergiledikleri için, bu konsantrasyonda temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Çizelgeye bakıldığında, **6a**'dan **6e**'ye gidildikçe uzun karbon zinciri arttığı için ortalama temas açısı değerleri de artmıştır.

Çizelge 4.7. Metal yüzeyine damlatılan saf suyun, hem sağdan hem de soldan yüzeyle yaptığı temas açısı değerleri ve ortalaması

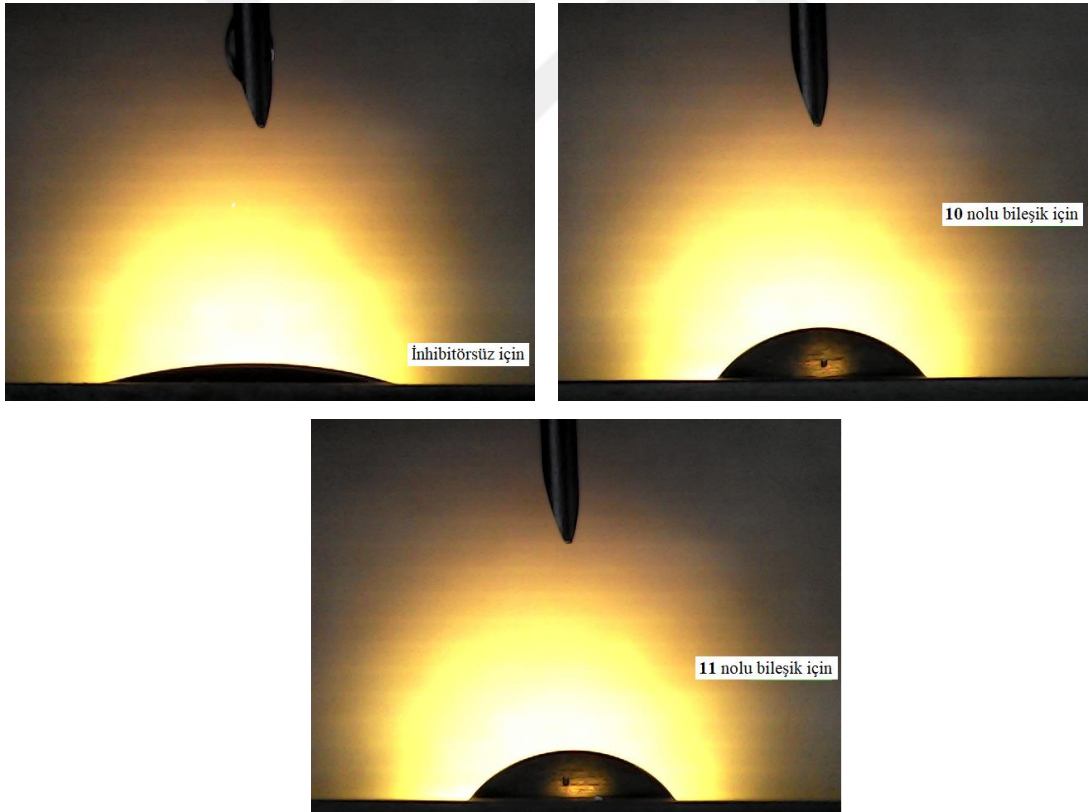
Di-kasyonik yüzey aktif madde	Temas açısı ölçümleri (°)		
	Sağ	Sol	Ortalama
İnhibitörsüz	35,88	36,06	35,97
6a	50,88	51,19	51,04
6b	57,40	58,94	58,17
6c	62,22	62,22	62,22
6d	71,83	71,29	71,56
6e	77,02	78,44	77,73





Şekil 4.28. İnhibitörsüz ve 350 ppm inhibitör içeren 1,0 M HCl çözeltilerinden çıkarılan metal yüzeylerine damlatılan saf suyun yüzeye yaptığı temas açısı görüntüleri

Diğer di-katyonik yüzey aktif madde serisi olan **10** ile **11** nolu bileşiklerin en yüksek korozyon inhibisyonu sergiledikleri 100 ppm konsantrasyonu için temas açısı görüntüleri **Şekil 4.29**'da, temas açısı değerleri de **Çizelge 4.8**'de verilmiştir.



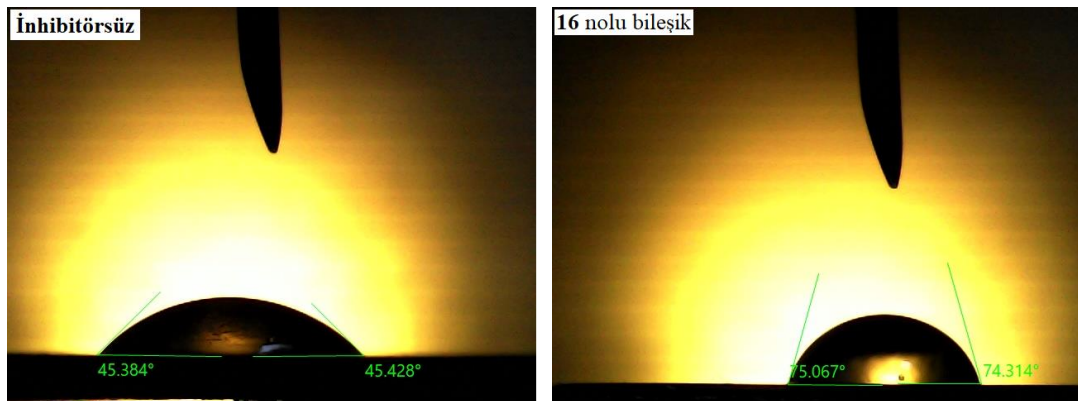
Şekil 4.29. İnhibitörsüz ve 100 ppm inhibitör içeren 1,0 M HCl çözeltilerinden çıkarılan metal yüzeylerine damlatılan saf suyun yüzeye yaptığı temas açısı görüntüleri

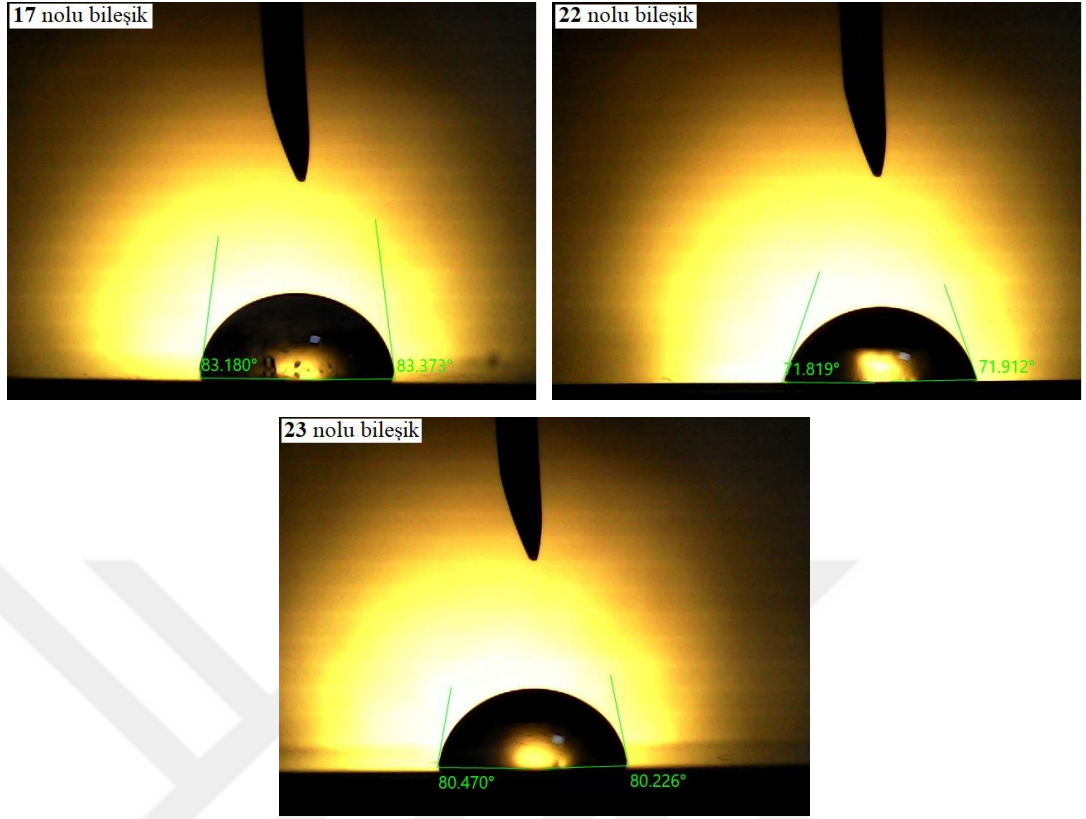
Çizelge 4.8. Metal yüzeyine damlatılan saf suyun, hem sağdan hem de soldan yüzeyle yaptığı temas açısı değerleri ve ortalaması

Di-katyonik yüzey aktif madde	Temas açısı ölçümleri (°)		
	Sağ	Sol	Ortalama
İnhibitörsüz	22,80	19,32	21,06
10	60,10	60,32	60,21
11	58,52	58,77	58,64

4.3.3. Tri-katyonik yüzey aktif maddeler için

Şekil 4.30, hem inhibitör içermeyen hem de tri-katyonik yüzey aktif maddelerden **16**, **17**, **22** ve **23** nolu inhibitörleri (50 ppm) içeren asit çözeltilerine daldırılmış metal yüzeylere damlatılan bir damla saf suyun metal yüzeyin hem sağ hem de sol tarafından temas açılarının ölçümlemlerini göstermektedir. **Çizelge 4.9**'da verilen temas açısı değerleri, sol ve sağ taraftan ölçülen temas açılarının ortalamasıdır. Bilindiği üzere, metal yüzeye adsorbe edilen yüzey aktif maddenin karbon zinciri uzunluğundaki bir artış, metal yüzeyin hidrofobikliğini (su itici) artırarak su damlacığının metal yüzeyle daha büyük bir temas açısına sahip olmasına neden olur (Drelich ve diğerleri, 2019). **Şekil 4.30**'daki temas açısı görüntüleri ve **Çizelge 4.9**'daki ilgili değerler incelendiğinde, inhibitör içermeyen bir molar HCl çözeltisinden çıkarılan metal yüzeyindeki temas açısının, 50 ppm inhibitör ortamından çıkarılan metal yüzeylerindekiinden daha düşük olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu sonuç yüzey aktif maddelerin metal yüzeyini hidrofobik hale getirdiğini göstermektedir (Öztürk ve diğerleri, 2014).





Şekil 4.30. İnhibitör içermeyen ve 50 ppm inhibitör (**16**, **17**, **22** ve **23**) içeren 1,0 HCl çözeltisinden çıkarılan metal yüzeylerinde temas açısı ölçüm görüntüleri

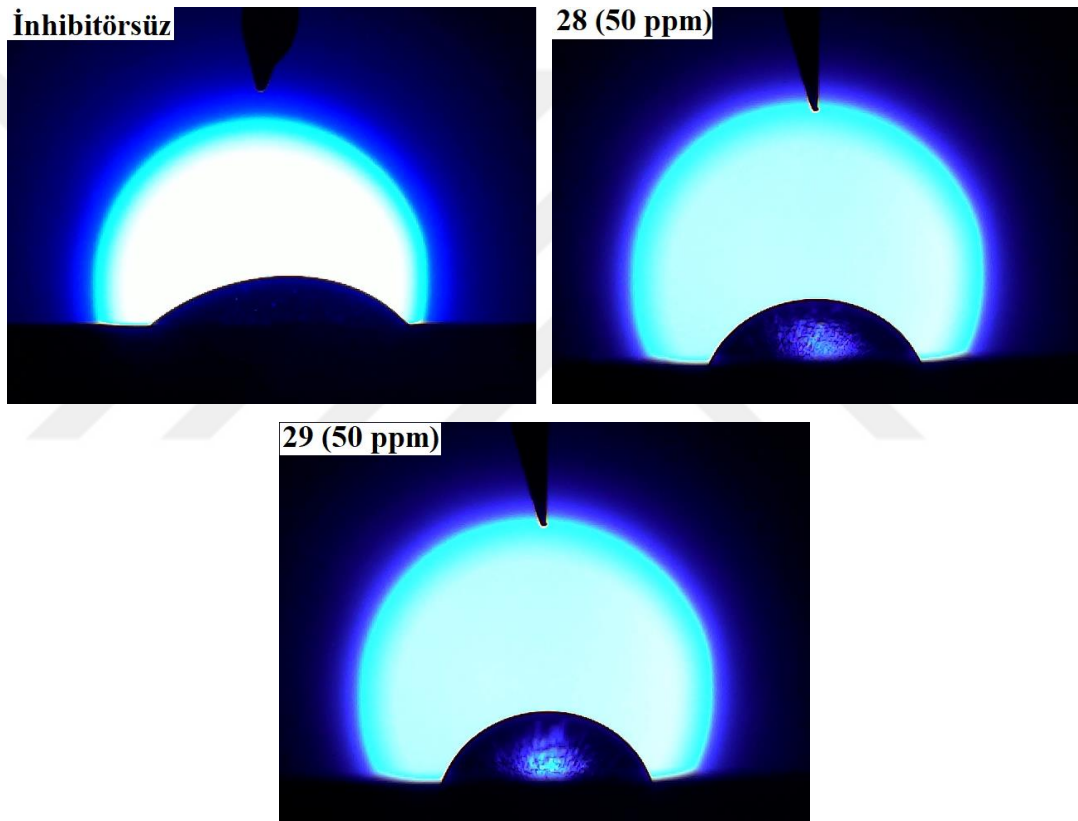
Çizelge 4.9. 25°C'de 24 saat boyunca 50 ppm inhibitör (**16**, **17**, **22** ve **23**) içeren ve inhibitör içermeyen asit ortamına daldırılan metal yüzeyine damlatılan saf su için belirlenen temas açısı değerleri

Tri-kasyonik yüzey aktif madde	Temas açısı ölçümleri (°)		
	Sağ	Sol	Ortalama
İnhibitörsüz	45,428	45,384	45,406
16	74,314	75,067	74,691
17	83,373	83,180	83,277
22	71,912	71,819	71,866
23	80,226	80,470	80,348

Çizelge 4.9'de dikkat çeken bir diğer husus, temas açısı değerlerinin **22<16<23<17** sırasında artış gösterdiğidir. Bu durumu açıklığa kavuşturmak için, karbon zinciri uzunluklarında **22<16<23<17** sırasına doğru bir artış olduğunu söyleyebiliriz. Bu, yüzey

aktif maddenin hidrofobik özelliğinde kademeli bir artış anlamına gelir. Bu maddelerin metal yüzeylere adsorpsiyonunda, yüzey giderek daha fazla hidrofobik karakter kazanacaktır. Metal yüzeyin hidrofobik karakterindeki artış temas açısında da artışa yol açmıştır. Temas açısıyla ilgili tüm bu sonuçlar ışığında, bileşik **17**'nin metal yüzeye yapıştığında yüzeyin ıslanabilirliğinin minimum olduğu görülmektedir.

Tri-kasyonik yüzey aktif maddelerden **28** ve **29** için temas açısı görüntüleri ve temas açısı değerleri ise sırasıyla **Şekil 4.31** ile **Çizelge 4.10**'da görülmektedir.



Şekil 4.31. İnhibitör içermeyen ve 50 ppm inhibitör (**28** ve **29**) içeren 1,0 HCl çözeltisinden çıkarılan metal yüzeylerinde temas açısı ölçüm görüntüleri

Çizelge 4.10. Metal yüzeyine damlatılan saf suyun, hem sağdan hem de soldan yüzeyle yaptığı temas açısı değerleri ve ortalaması

Tri-kasyonik yüzey aktif madde	Temas açısı ölçümleri (°)		
	Sağ	Sol	Ortalama
İnhibitörsüz	38,96	39,12	39,04
28	62,29	61,82	62,06
29	61,17	60,84	61,01

4.4. Langmuir Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

Korozyon inhibisyon mekanizması hakkında bilgi edinmek için yapılan adsorpsiyon izoterm deneyleri, adsorbe olmuş moleküllerin metal yüzeyindeki aktif bölgelerle etkileşimi hakkında bilgi vermektedir (Shaban ve diğerleri, 2015; Tawfik, 2016). Kabul edilen görüşe göre, organik inhibitörler tarafından korozyon inhibisyonu, adsorbe edilmiş su moleküllerini metal yüzeyinden uzaklaştırır. Bunu yapmak için, organik inhibitör molekülleri bir metal yüzeyine iki şekilde adsorbe olabilir. Bunlar elektrostatik çekim sonucu olan fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal bağlanma sonucu olan kimyasal adsorpsiyondur (Ituen ve diğerleri, 2017; Wang ve diğerleri, 2021; Abd El Rehim ve diğerleri, 2016).

Çeşitli standart adsorpsiyon izotermi arasında sentezlenen tüm yüzey aktif maddeler en iyi uyum Langmuir izotermi elde edilmiştir. Çünkü en yüksek doğrusal korelasyon katsayısı Langmuir izoterm grafiklerinde elde edilmiştir. Langmuir'e göre, adsorpsiyona ait denge sabiti eşitlik 4.3'ten görülebileceği gibi, çizilen grafiklerin eğiminden yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (4.3)$$

Burada; C_{inh} molarite cinsinden inhibitör konsantrasyonu, θ yüzey kaplaması ve K_{ads} adsorpsiyon-desorpsiyon sürecinin denge sabitidir. Korozyon testlerinden elde edilen

ağırlık kaybı değerleri kullanılarak, yüzey kaplaması (θ), 4.4 nolu eşitlik ile belirlenmektedir (El-Tabei ve diğerleri, 2021).

$$\theta = \left(\frac{W_o - W}{W_o} \right) \quad (4.4)$$

Burada; W_o : inhibitör olmayan korozif çözeltideki metalin ağırlık kaybı, W : inhibitör içeren korozif çözeltideki metalin ağırlık kaybıdır. Çizilen izoterm grafiklerinin eğiminden hesaplanan adsorpsiyon denge sabitinden (K_{ads}) yararlanılarak adsorpsiyona ait Gibbs serbest enerji değerleri (ΔG^0_{ads}) ise 4.5 nolu eşitlikten hesaplanmıştır.

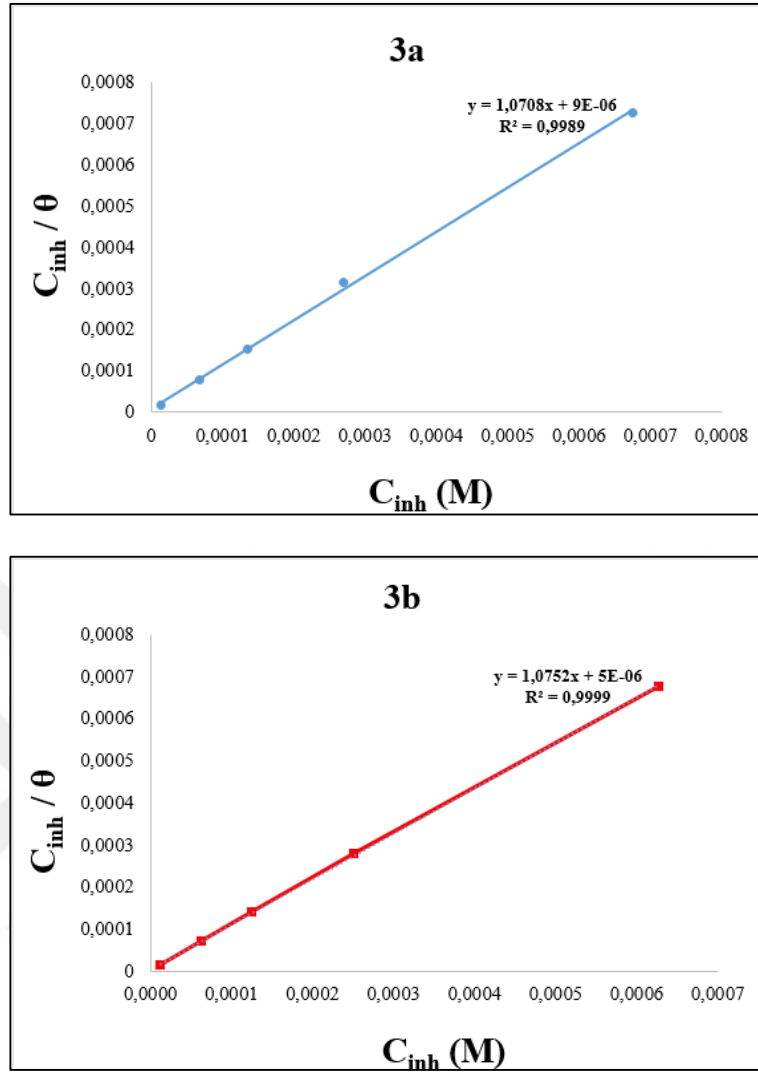
$$\Delta G^0_{ads} = -RT \ln(55.5 \times K_{ads}) \quad (4.5)$$

Eşitlik 5'te, R evrensel gaz sabiti, T mutlak sıcaklık ve 55,5 rakamı çözeltideki suyun molar konsantrasyonudur. Genel bir kabullenmeye göre, Gibbs serbest enerji değerleri -20 kJ mol⁻¹'e kadar olan durumlarda yüklü moleküller ve yüklü metal arasındaki elektrostatik etkileşimler (fiziksel adsorpsiyon) etkili olurken, ΔG^0_{ads} değerinin -40 kJ mol⁻¹'den daha negatif değerlerinde ise inhibitör moleküllerinden metal yüzeyine elektron paylaşımı veya transferini içeren kimyasal adsorpsiyon daha baskındır (Alizadeh ve Khamnehchi, 2015). Bu durumun sonucu, ΔG^0_{ads} değerlerine bakarak, inhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonunun daha çok fiziksel mi yoksa kimyasal yollarla mı gerçekleştiği sorusu cevap bulmuş olur. Aşağıda sentezlenen her bir inhibitör için langmuir adsorpsiyon izoterm grafikleri ve bu grafiklerden hesaplanan K_{ads} ile ΔG^0_{ads} değerleri verilmiştir.

4.4.1. Mono-katyonik yüzey aktif maddeler için

Mono –katyonik türde yüzey aktif maddeler (**3a** ile **3b**) için langmuir izoterm grafikleri **Şekil 4.32**'de, adsorpsiyona ait denge sabiti (K_{ads}) ile Gibbs serbest enerji (ΔG^0_{ads}) değerleri ise **Çizelge 4.11**'de görülmektedir. **Çizelge 4.11**'de görüldüğü gibi, K_{ads} değerleri **3a** bileşiği için $11,90 \times 10^4$ M⁻¹ ve **3b** bileşiği için $21,50 \times 10^4$ M⁻¹ olarak

belirlenmiştir. K_{ads} değerlerinden elde edilen sonuca göre, yapısında ester fonksiyonel grubu bağlı katyonik yüzey aktif maddenin (**3b**) metal yüzeyinde adsorbe olma kabiliyeti daha yüksektir. Bu sonuç, adsorbe edilen **3b** nolu inhibitör molekülü ile metal yüzeyi arasındaki bağın daha güçlü olduğunu göstermektedir (Gerengi ve diğerleri, 2018). Hesaplanan ΔG^0_{ads} değerleri ise bileşik **3a** için $-38,91 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve bileşik **3b** için $-40,37 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir (**Çizelge 4.11**). Negatif Gibbs serbest enerji değerleri, her iki yüzey aktif maddenin metal yüzeyine adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Çizelgede verilen ΔG^0_{ads} değerlerine bakıldığında, her iki bileşiğin de metal yüzeyine bağlanmasının çoğunlukla kimyasal adsorpsiyon yoluyla olduğunu söylemek mümkündür. Bileşik **3b** için daha büyük negatif Gibbs serbest enerji değeri, ester grubu içeren bu katyonik yüzey aktif maddenin kimyasal adsorpsiyon yoluyla metal yüzeyine daha fazla bağlandığını gösterir. Bu sonuç ise, **3b** nolu katyonik yüzey aktif maddenin metal yüzeyine biraz daha sağlam adsorbe olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, inhibisyon etkinliği sonuçlarına da yansımıştır.



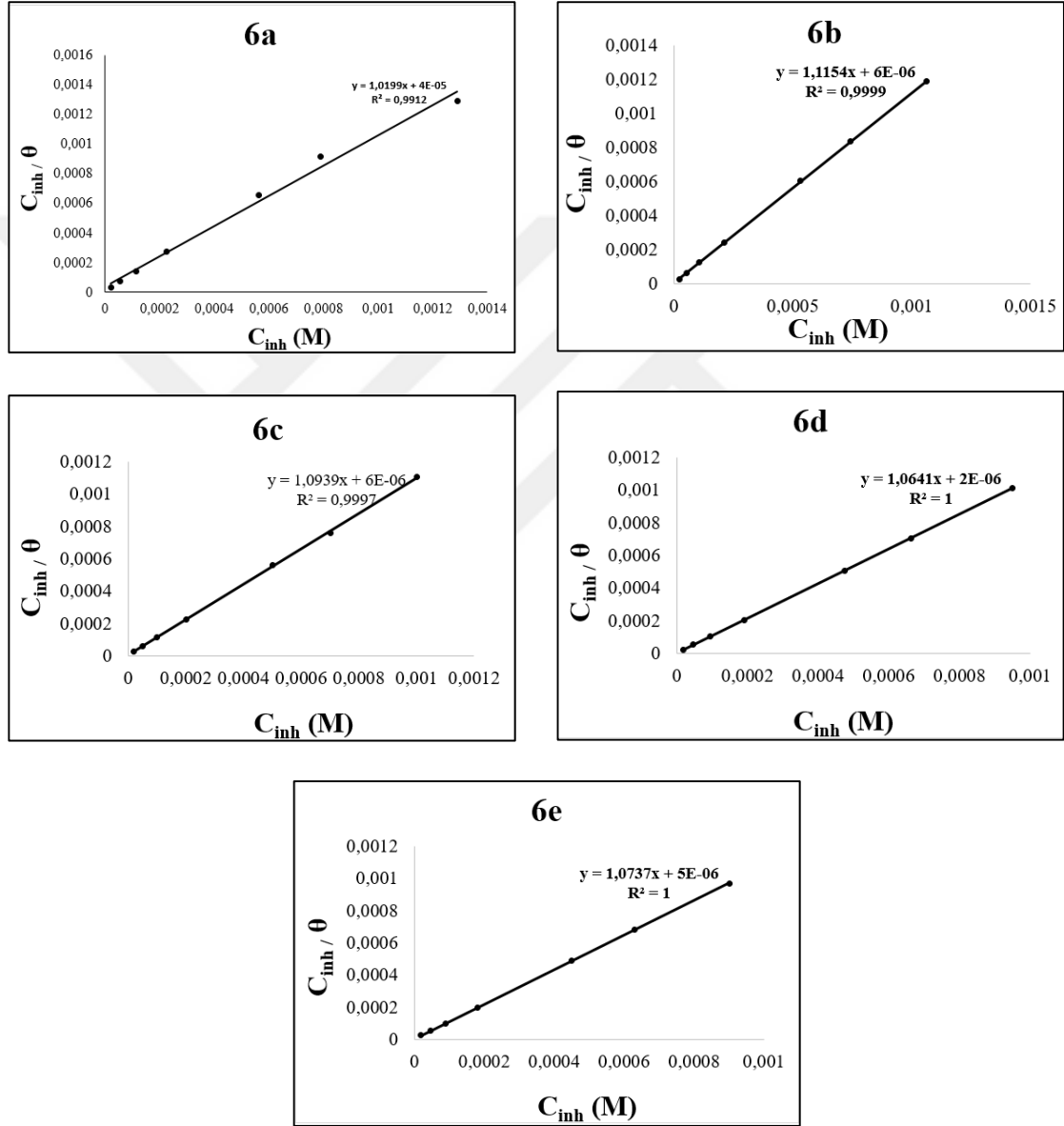
Şekil 4.32. Bileşik 3a ile 3b için Langmuir adsorpsiyon izotermi grafikleri

Çizelge 4.11. 3a ve 3b nolu bileşiklerin, Langmuir izotermine göre belirlenen, adsorpsiyon denge sabitleri (K_{ads}) ve Gibbs serbest enerji değerleri (ΔG_{ads}^0)

Bileşikler	K_{ads} ($\times 10^4 M^{-1}$) ^a	ΔG_{ads}^0 ($kJ mol^{-1}$)
3a	11,90	- 38,91
3b	21,50	- 40,37

4.4.2. Di-katyonik yüzey aktif maddeler için

Di-katyonik yüzey aktif maddelerden **6a-6e** bileşikleri için Langmuir adsorpsiyon izoterm grafikleri ve bu grafiklerden hesaplanan ilgili parametreler sırasıyla **Şekil 4.33** ile **Çizelge 4.12**'de verilmiştir.



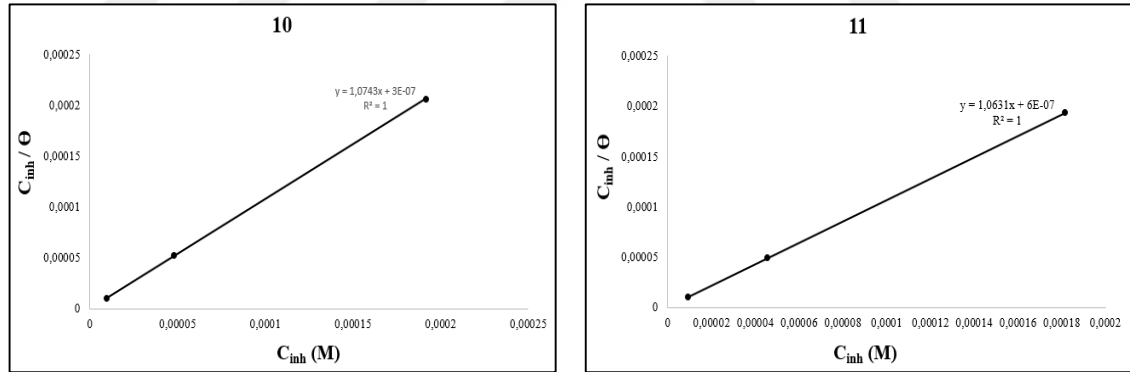
Şekil 4.33. 6a-6e bileşikleri için izoterm grafikleri

Çizelge 4.12. Sentezlenen ürünler (**6a-6e**) için Langmuir izotermine göre hesaplanan adsorpsiyon denge sabitleri (K_{ads}) ve Gibbs serbest enerji değerleri (ΔG^0_{ads})

	6a	6b	6c	6d	6e
K_{ads} ($\times 10^3 \text{ M}^{-1}$)	25,51	186,00	182,3	532,48	214,82
ΔG^0_{ads} (kJ mol^{-1})	- 35,09	- 40,01	- 39,96	- 42,62	- 40,37

Adsorpsiyona ait denge sabiti ve Gibbs serbest enerji değerlerine bakıldığında, yüzeye tutunma yeteneğinin en fazla olduğu ve kimyasal yolla en baskın olarak adsorbe olan bileşiğin **6d** bileşiği olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç ise, **6d** nolu di-katyonik yüzey aktif maddenin en yüksek korozyon inhibisyonu gösterdiği sonucu ile tutarlıdır (Öztürk ve diğerleri, 2024b).

Diğer di-katyonik yüzey aktif maddelerden **10** ile **11** nolu bileşiklerin Langmuir adsorpsiyon izoterm grafikleri ve bu grafiklerden hesaplanan ilgili parametreler sırasıyla **Şekil 4.34** ile **Çizelge 4.13**'de verilmiştir.



Şekil 4.34. 10 ile 11 nolu bileşikler için izoterm grafikleri

Çizelge 4.13. 10 ve 11 nolu bileşiklerin, Langmuir izotermine göre belirlenen, adsorpsiyon denge sabitleri (K_{ads}) ve Gibbs serbest enerji değerleri (ΔG^0_{ads})

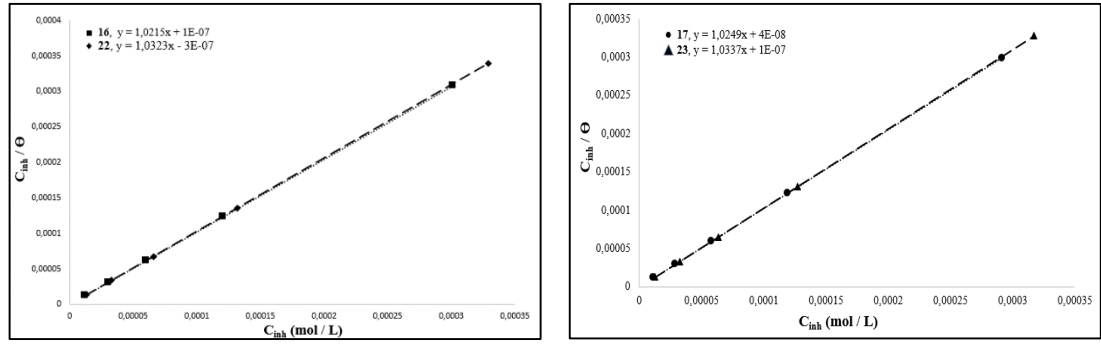
Bileşikler	K_{ads} ($\times 10^5 \text{ M}^{-1}$) ^a	ΔG^0_{ads} (kJ mol^{-1})
10	35,81	- 47,34
11	17,72	- 45,59

Çizelgeye bakıldığında her iki bileşiğin yüzeye adsorpsiyonunun baskın olarak kimyasal adsorpsiyon olduğu görülmektedir. Ayrıca K_{ads} değerleri, her iki yüzey aktif maddenin adsorpsiyon yeteneklerinin yüksek olduğunu belirtmekle birlikte, **10** nolu bileşik için bu yeteneğin biraz daha fazla olduğunu göstermektedir.

4.4.3. Tri-kasyonik yüzey aktif maddeler için

Tri-kasyonik yüzey aktif maddelerden **16**, **17**, **22** ve **23** nolu bileşiklerin izoterm grafiklerinde **16** ile **22** ve **17** ile **23** nolu bileşikler birbiriyle kıyaslanmıştır. Şekil (Şekil 4.35) ve K_{ads} ile ΔG_{ads}^0 değerlerini gösteren çizelge (Çizelge 4.14) aşağıda verilmiştir. K_{ads} değerleri bileşik **16** için $102,14 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$, bileşik **23** için $34,4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$, bileşik **17** için $256,15 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ ve bileşik **23** için $103,41 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. K_{ads} değerleri, inhibitörlerin adsorpsiyon kapasitesinin, yapılarının hem uç hem de ara gruplarındaki karbon zinciri uzunluğunun artmasıyla arttığını göstermektedir. Karbon zinciri uzunluğu aynı zamanda metal yüzeyi ile adsorbe edilen inhibitör molekülü arasındaki bağ gücünü de etkilemekte ve zincir uzunluğu arttıkça daha güçlü hale gelmektedir (Gerengi ve diğerleri, 2018).

Hesaplanan ΔG_{ads}^0 değerleri bileşik **16** için $-49,94 \text{ kJ mol}^{-1}$, bileşik **22** için $-47,24 \text{ kJ mol}^{-1}$, bileşik **17** için $-52,22 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve bileşik **23** için $-49,97 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir (Çizelge 4.14). Tüm bu tri-kasyonik yüzey aktif maddelerin, Gibbs serbest enerjisinin negatif değerleriyle gösterildiği gibi metal yüzeyinde kendiliğinden adsorbe olmaktadır. Ayrıca bu dört tri-kasyonik yüzey aktif maddenin de baskın bir şekilde kimyasal adsorpsiyonla yüzeye tutunduklarını söylemek mümkündür. En sağlam kimyasal adsorpsiyonun $-52,22 \text{ kJ mol}^{-1}$ Gibbs serbest enerji değeri ile **17** nolu bileşikte olduğu belirlenmiştir.



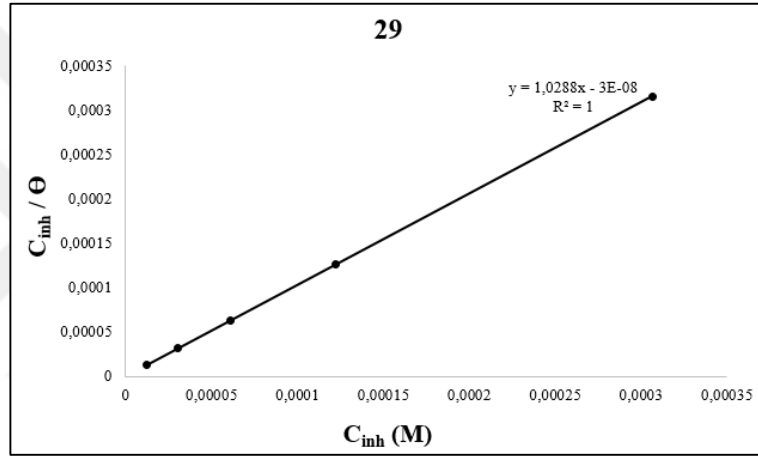
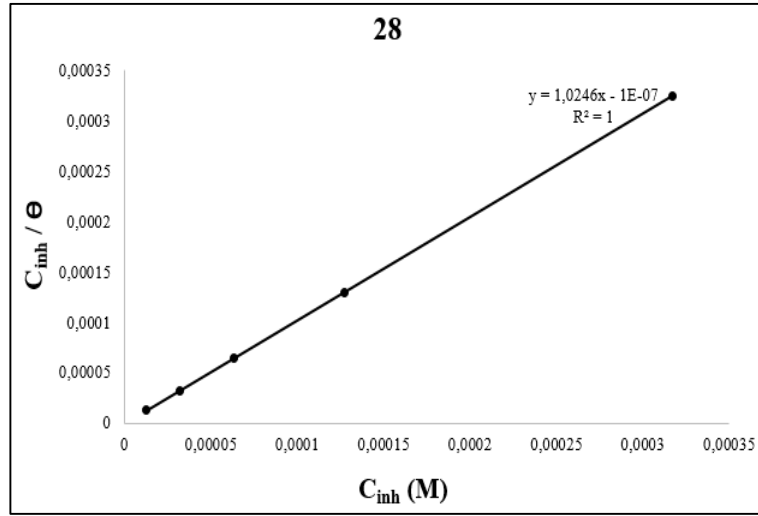
Şekil 4.35. 16 ile 22 ve 17 ile 23 nolu bileşiklerin Langmuir adsorpsiyon izoterm grafikleri

Çizelge 4.14. Sentezlenen 16, 17, 22 ve 23 nolu bileşikler için Langmuir izotermine göre hesaplanan adsorpsiyon denge sabitleri (K_{ads}) ve Gibbs serbest enerji değerleri (ΔG^0_{ads})

	16	22	17	23
K_{ads} ($\times 10^5 M^{-1}$)	102,14	34,40	256,15	103,41
ΔG^0_{ads} ($kJ mol^{-1}$)	- 49,94	- 47,24	- 52,22	- 49,97

Güçlü kimyasal adsorpsiyon yoluyla metal yüzeyine sağlam bağlanma, çalışılan tüm konsantrasyonlarda metal yüzeyindeki korozyon hızının önemli ölçüde azalmasına katkıda bulunur. Bu durum, bu inhibitörlerin sergilediği etkili korozyon önleyici özelliklerin altını çizmektedir. Bununla birlikte, 22'den 16'ya ve 23'ten 17'ye geçtikçe, ΔG^0_{ads} değerleri daha negatif hale gelmiştir. Bu da 16'nın 22'ye göre metal yüzeyinde daha yüksek bir adsorpsiyon kabiliyetine ve gücüne sahip olduğunu göstermektedir. Aynı yorumu 17 ve 23'ü karşılaştırırken de yapmak mümkündür. Daha güçlü adsorpsiyon korozyona karşı daha iyi koruma anlamına geldiğinden, $22 < 16$ ve $23 < 17$ inhibisyon etkinliği sıralamaları uyumluluğa işaret etmektedir (Öztürk ve diğerleri, 2024c).

Tri-katyonik yüzey aktif maddelerden sentezlenen diğer bileşikler olan 28 ile 29 nolu bileşiklerin Langmuir adsorpsiyon izoterm grafikleri ve bu grafiklerden hesaplanan ilgili parametrelere sırasıyla Şekil 4.36 ile Çizelge 4.15'de yer verilmiştir.



Şekil 4.36. 28 ile 29 nolu bileşiklerin Langmuir adsorpsiyon izoterm grafikleri

Çizelge 4.15. 28 ve 29 nolu bileşiklerin, Langmuir izotermine göre belirlenen, adsorpsiyon denge sabitleri (K_{ads}) ve Gibbs serbest enerji değerleri (ΔG^0_{ads})

Bileşikler	K_{ads} ($\times 10^5 \text{ M}^{-1}$) ^a	ΔG^0_{ads} (kJ mol^{-1})
28	102,46	- 49,94
29	342,94	- 52,94

Çizelgeye bakıldığında her iki bileşiğin yüzeye adsorpsiyonunun baskın olarak kimyasal adsorpsiyon olduğu görülmektedir. Ayrıca K_{ads} değerleri, her iki yüzey aktif maddenin adsorpsiyon yeteneklerinin yüksek olduğunu belirtmesinin dışında, **29** nolu bileşik için bu yeteneğin biraz daha fazla olduğunu bildirmektedir.

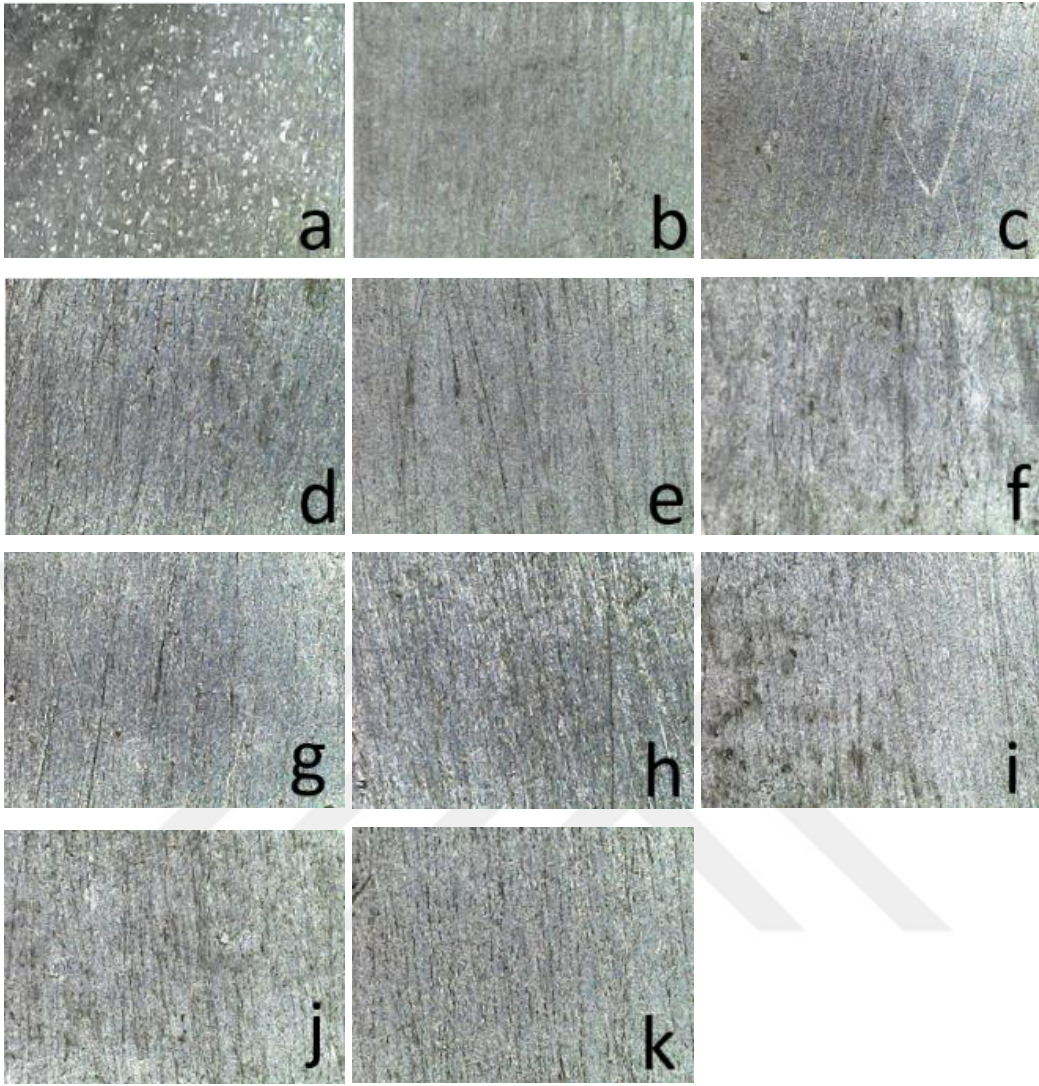
4.5. Metal Yüzeyi Görüntüleme Sonuçları

Metal yüzeyi görüntüleme teknikleri ile, korozyona uğramış ve uğramamış metal yüzeyindeki morfolojik değişimleri gözlem etmek mümkündür. İnhibitör içermeyen asidik ortamdan çıkarılan metal yüzeyi ile inhibitör içeren asidik ortamdan çıkan metal yüzeyi arasında belirgin bir deformasyon farkı olur ve bu sonucu özellikle taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazında alınan görüntülerle net bir şekilde görmek olasıdır. İnhibitörsüz asit ortamında metal yüzeyi korozyona maruz kaldığı için yüzeyde deformasyon görülür yine yüzey üzerinde korozyon ürünleri birikir. Bu korozyon ürünleri, hem SEM cihazı ile hem de netliği daha düşük olsa da optik mikroskop cihazı ile alınan görüntülerde farkedilmektedir. Halbuki korozyonun pek görülmediği inhibitörlü ortamlarda ise metal yüzeyinde herhangi bir deformasyon ve korozyon ürünlerinin oluşumu gözükmemektedir.

Bu tez çalışmasında iki adet metal yüzeyi görüntüleme tekniği kullanılmıştır. Biri taramalı elektron mikroskobu, diğeri ise optik mikroskop kamera teknikleridir. Sentezlenen yüzey aktif maddelerden **3a–3b**, **6a–6e** ve **10–11** nolu bileşiklerin bulunduğu 1.0 M HCl ortamından çıkarılan metal yüzeylerinin görüntülenmesinde optik mikroskop kamera tekniği, **16**, **17**, **22**, **23**, **28** ve **29** nolu bileşiklerde ise SEM tekniği kullanılmıştır. Şimdi bu iki yöntem kullanılarak elde edilen metal yüzeyi görüntülerini ele alalım.

4.5.1. Dijital optik mikroskop kamera ile alınan metal yüzey görüntüleri

Dijital optik mikroskop kamera ile alınan ilk görüntüler **3a** ile **3b** mono-katyonik yüzey aktif maddelere aittir. Kare şeklinde kesilmiş olan (2 cm genişlik, 2 cm uzunluk ve 0,1 cm kalınlık) metal kuponlar, 25 °C’de 24 saat süreyle inhibitör içermeyen ve çeşitli konsantrasyonlarda (5, 25, 50, 100, 250 ppm) inhibitör içeren 1.0 M HCl çözeltilerine daldırıldı. Kütle kaybı yöntemiyle yapılan korozyon testinin aynısı uygulandı ve sonunda metal yüzeylerin optik mikroskop kamera ile görüntüleri alındı. İlgili görüntüler **Şekil 4.37**’de görülmektedir.

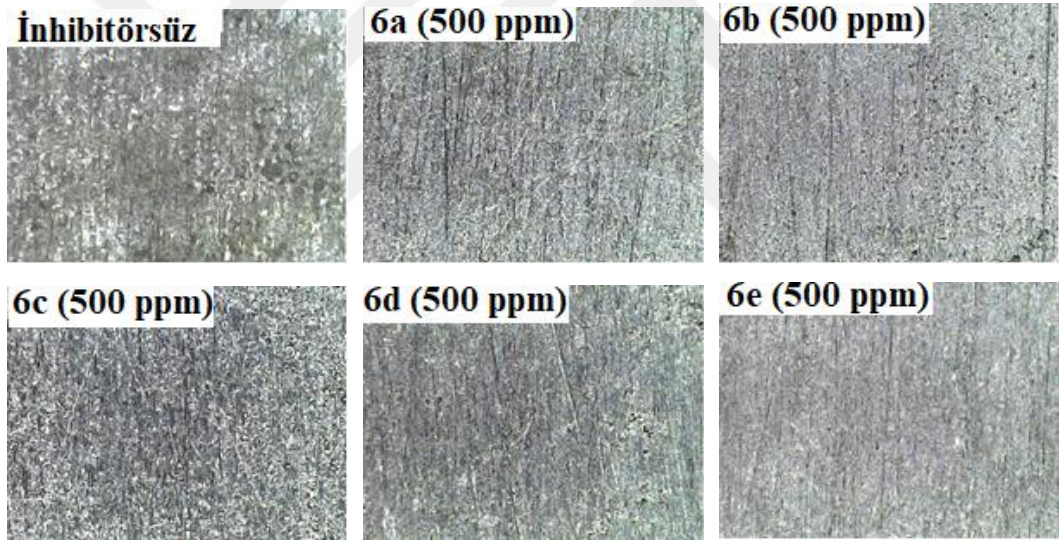


Şekil 4.37. **3a** ile **3b** bileşikleri için dijital mikroskop kamera ile çekilen metal yüzeyi görüntüleri; (a) inhibitörsüz, (b) 5 ppm **3a**, (c) 25 ppm **3a**, (d) 50 ppm **3a**, (e) 100 ppm **3a**, (f) 250 ppm **3a**, (g) 5 ppm **3b**, (h) 25 ppm **3b**, (i) 50 ppm **3b**, (j) 100 ppm **3b** (k) 250 ppm **3b**

Şekil 4.37-a'daki görüntü inhibitörsüz asit çözeltisine daldırılmış metal yüzeyini göstermektedir. Metalin, içerisinde inhibitör olmayan asit çözeltisine daldırılmış olan tüm yüzeyinin oksit tabakası ile kaplandığı ve pürüzlü bir hal aldığı gözlemlenmiştir. Bu da, metal yüzeyinde korozyon meydana geldiğini ve yüzeyde korozyon ürünlerinin oluştuğuna işaretir. **Şekil 4.37-b, c, d, e, f**'de gösterilen yüzey görüntüleri, sırasıyla 5, 25, 50, 100, 250 ppm **3a** nolu inhibitör konsantrasyonlu asit çözeltisine 24 saat daldırılmış metal yüzeylere aittir. **Şekil 4.37-g, h, i, j, k**'da gösterilen metal yüzey görüntüleri ise sırasıyla aynı inhibitör konsantrasyonlu **3b** nolu yüzey aktif madde içeren asit çözeltisine

daldırılmış metal yüzeylerini işaret etmektedir. Görülmektedir ki, metaller inhibitörlü asit ortamına maruz kaldıklarında, yüzeylerinde aşınma ve pürüzlülük oluşmuyor, yüzeyleri daha düz bir görünüm kazanıyor. Metal yüzeylerde, sadece, test öncesinde uygulanan zımparalama işleminden kaynaklı, çizik izleri fark edilmektedir. Katyonik yüzey aktif maddeler için elde edilen bu metal yüzey görüntüleri, yüzey aktif maddelerin yüzeye adsorbe olduğunu ve metali korozyona karşı koruduğunu desteklemektedir.

Dijital mikroskop kamera ile metal yüzeyi görüntüleri çekilen bir diğer ürün serisi **6a–6e** nolu di-katyonik yüzey aktif maddelerdir. Metal kupon yüzeyleri yirmi dört saat boyunca inhibitörlü ve inhibitörsüz asit çözeltisinde kaldıktan sonra, dijital mikroskop kamerası ile 1000 kat büyütme ile yüzey görüntüleri alınmıştır. İlgili görüntüler **Şekil 4.38**'de görülmektedir.

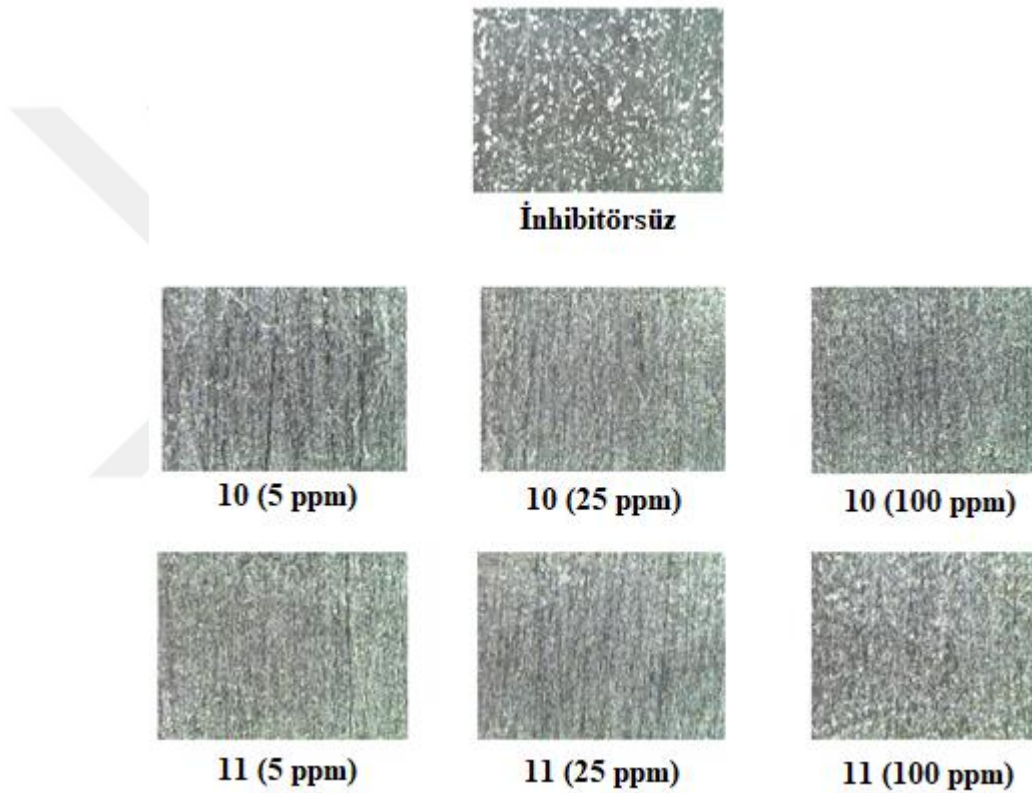


Şekil 4.38. Dijital mikroskop kamerası kullanılarak, inhibitör içermeyen ve 500 ppm **6a-6e** bileşiklerini içeren 1,0 M HCl çözeltisine 24 saat daldırılan metal yüzeyleri için çekilen yüzey görüntüleri

Şekil 4.38'de inhibitörsüz olarak işaretlenen metal yüzeyde oksit tabakaları ve pas lekeleri görülebilirken, 500 ppm inhibitör içeren asit çözeltisine daldırılan metal yüzeylerde (**6a-6e**) herhangi bir oksit tabakası ve pas ürünü görülmemektedir. İnhibitörlü yüzeylerde görülen çizik izleri zımparalamadan kaynaklıdır. Bu metal yüzey görüntüleri, asidik ortamdaki korozyon testleri sırasında di-katyonik yüzey aktif maddelerin yüzeye

adsorbe olarak koruyucu bir film oluşturduğunu ve metal yüzeyini korozyon hasarından koruduğunu kanıtlamaktadır (Öztürk ve diğerleri, 2024b).

Dijital mikroskop kamera ile son olarak, inhibitör içermeyen ve farklı konsantrasyonlarda (5, 25, 100 ppm) **10** ve **11** inhibitörleini içeren asit çözeltisinde 24 saat bekletilen çelik kupon yüzeylerinin görüntüleri alınmıştır. Bu yüzey görüntüleri **Şekil 4.39**'da gösterilmektedir.



Şekil 4.39. 10 ile 11 bileşikleri için dijital mikroskop kamera ile çekilen metal yüzeyi görüntüleri

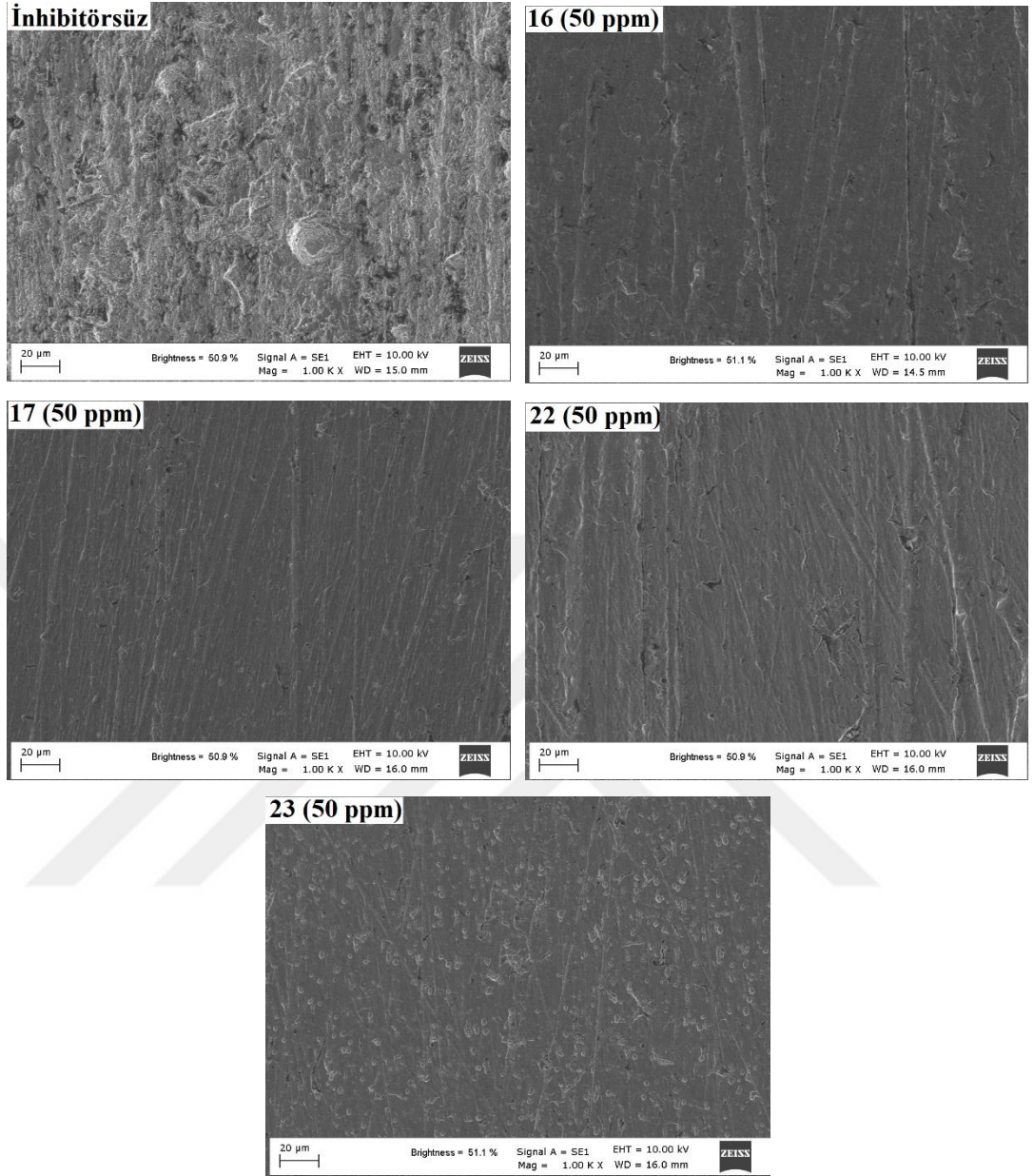
Metalin, içerisinde inhibitör olmayan asit çözeltisine daldırılmış olan tüm yüzeyinin oksit tabakası ile kaplandığı ve pürüzlü bir hal aldığı gözlemlenmiştir. Bu da, metal yüzeyinde korozyon meydana geldiğini ve yüzeyde korozyon ürünlerinin oluştuğunu göstermektedir. Halbuki, metaller inhibitörlü asit ortamına maruz kaldıklarında, yüzeylerinde aşınma ve pürüzlülük oluşmuyor, yüzeyleri daha düz bir görünüm kazandığı

görülyüyor. Bu sonuç ise, **10** ile **11** nolu inhibitörlerin de metal yüzeyine adsorbe olduklarını ve metali korozyona karşı koruduklarını göstermektedir.

4.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile alınan metal yüzey görüntüleri

Tri-kasyonik yüzey aktif maddeleri (**16**, **17**, **22**, **23**, **28** ve **29**) içeren 1,0 M HCl çözeltilerine daldırılmış metal yüzeylerin görüntüleri SEM cihazı ile alınmıştır. **16**, **17**, **22** ve **23** nolu bileşikler için görüntüler **Şekil 4.40**'da, **28** ile **29** nolu bileşikler için ise **Şekil 4.41**'de yer almaktadır.

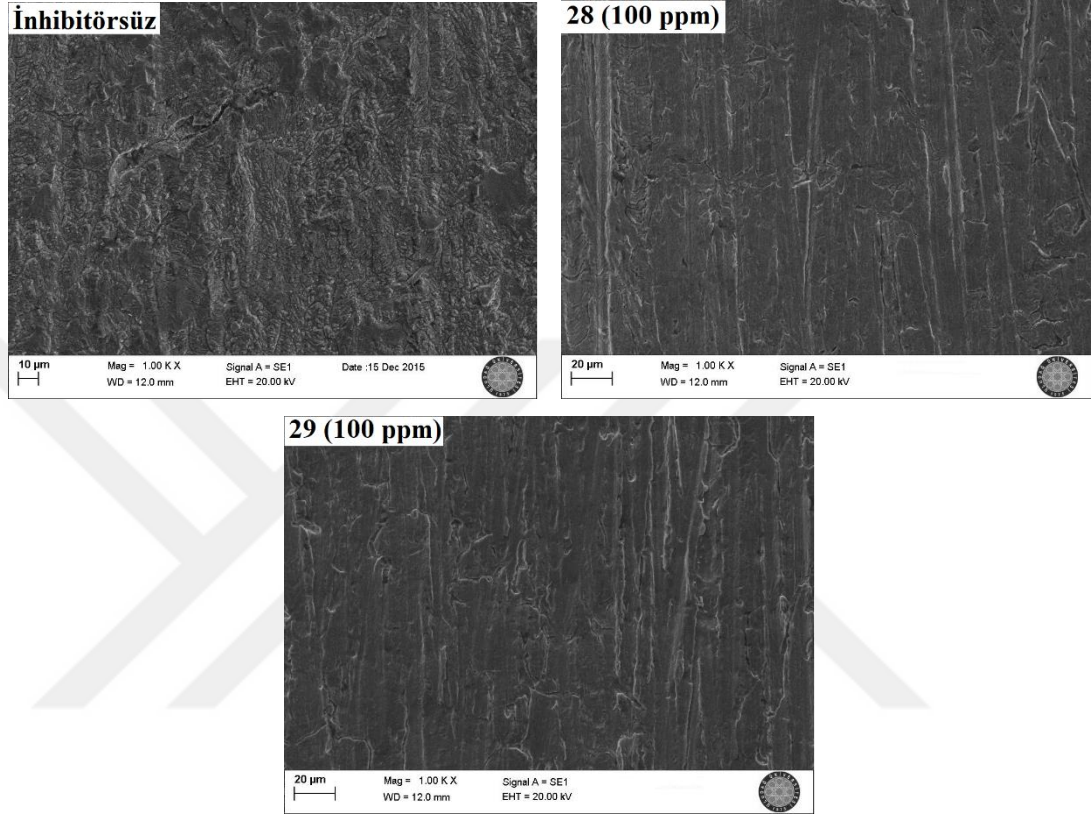
Şekil 4.40'da inhibitörsüz asit çözeltisine maruz bırakılan metal yüzeyinde korozyona bağlı pürüzlenme, çentikler ve yüzey korozyon ürünleri görülmektedir. Diğer görüntülerde ise, 50 ppm inhibitör **16**, **17**, **22** ve **23** içeren asit çözeltilerine oda sıcaklığında 24 saat boyunca daldırılan metal yüzeyleri görülmektedir. Bu görüntüler, pürüzsüz ve korozyonsuz metal yüzeyleri göstermektedir. Metal yüzeylerdeki hafif izler önceki zımparalama işleminden kaynaklanmaktadır. Bu da inhibitör moleküllerinin asidik ortamda metal yüzeye adsorbe olarak onu korozyondan etkili bir şekilde koruduğunu teyit etmektedir (Öztürk ve diğerleri, 2024c).



Şekil 4.40. 16, 17, 22 ve 23 nolu bileşikler için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile çekilen metal yüzeyi görüntüleri

28 ile 29 nolu bileşikler için SEM ile alınan metal yüzeyi görüntülerine bakıldığında ise inhibitörsüz asit ortamına maruz kalan metal yüzeyin tamamında korozyon gözlenirken, yüzeyin girintili çıkıntılı ve pürüzlü bir hal aldığı gözlemlenmektedir. Bu da metal yüzeyinde korozyonun meydana geldiğini ve yüzeyde korozyon ürünlerinin oluştuğunu göstermektedir. İnhibitörlü (100 ppm) asit ortamına maruz bırakılan metal yüzeylerde aşınma ve pürüzlülüğün olmadığı ve daha düz bir görünüme sahip olduğu görülmektedir.

Tri-katyonik yüzey aktif maddeler (28 ile 29) için elde edilen bu metal yüzey SEM görüntüleri, yüzey aktif maddelerin yüzeye adsorbe olduğunu ve metali korozyona karşı koruduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.41. Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak, inhibitör içermeyen ve 100 ppm 28 ve 29 bileşiklerini içeren 1,0 M HCl çözeltisine 24 saat daldırılan metal yüzeyleri için çekilen yüzey görüntüleri

5. SONUÇ

Bu yüksek lisans tezi kapsamında yapılan tüm çalışmaları, sonuç bölümü olarak aşağıdaki gibi maddeler halinde sıralamak mümkündür;

1) İki adet mono-, 7 adet di- ve 6 adet tri- katyonik olmak üzere piridinyum iyonu içeren toplam 15 adet yüzey aktif madde sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik yöntemlerle (FT-IR ve NMR) doğrulanmıştır.

2) Sentezlenen bu 15 adet katyonik piridinyum yüzey aktif maddenin her biri, metaldeki ağırlık kaybı yöntemine göre, 1,0 M HCl çözeltisinde korozyon testlerine tabi tutulup asidik ortamdaki anti-korozyon etkileri araştırılmıştır. Yapılan korozyon testleri sonucunda, korozyon oluşumunu sağlayan elektrokimyasal reaksiyon hızlarının azalmasında ve buna bağlı olarak korozyon inhibisyon etkinliklerinin artmasında, hem inhibitör konsantrasyonunun hem de bileşikteki karbon zincir uzunluğunun artmasının etkili olduğu tespit edilmiştir. Ancak bazı bileşikler için (Örneğin **16**, **17**, **22** ve **23**), zincir uzunluğunun artması korozif ortamda az da olsa çözünme problemleri ortaya çıkardığı için inhibisyon etkinliklerinde azalma görülmüştür. Elde edilen korozyon inhibisyon sonuçlarına bakıldığında dikkat çeken bir başka husus da, sentezlenen tri-katyonik yüzey aktif maddelerin, mono- ve di-katyonik olanlara göre daha etkin anti-korozyon özellik göstermeleridir.

3) Korozyon testlerinin ardından yapılan temas açısı ölçümleri ile, katyonik yüzey aktif maddelerin anti-korozyon özellik göstermelerinin en önemli nedeni olan metal yüzeyine adsorbe olmaları kanıtlanmış oldu. Sentezlenen katyonik yüzey aktif maddelerin bulunduğu korozif ortamdan çıkarılan metal yüzeyine damlatılan saf suyun yüzeyle yaptığı temas açısı, inhibitörsüz ortamdan çıkarılan metal yüzeyine damlatılan saf suyunkine göre daha büyük çıkmıştır. Katyonik yüzey aktif maddelerin yapısında uzun karbon zincirin bulunması ve bu zincirin, bileşik metal yüzeyine tutunduktan sonra yüzeyi hidrofobik (suyu sevmeyen) hale getirmesi sebebiyle yüzeye damlatılan saf suyun temas açısının büyümesine yol açacaktır. Bu tez çalışmasında elde edilen bileşiklerde bu durum

gözlendiğinden dolayı inhibitörlerin metal yüzeyine adsorbe oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

4) Sentezlenen piridinyum katyonu içeren yüzey aktif maddelerin sadece yüzeye tutundukları kanıtlanmamış olup Langmuir adsorpsiyon izotermi çalışmaları sayesinde de adsorplanma yetenekleri ve adsorpsiyon güçleri hakkında da önemli bilgiler elde edilmiştir. Nitekim, yapılan izoterm çalışması sonucu, adsorpsiyona ait denge sabiti (K_{ads}) değerlerinin yüksek çıkması bileşiklerin metal yüzeyine adsorpsiyonuna ait istek ve yeteneklerinin fazla olduğunu göstermiştir. Ayrıca, hesaplara elde edilen adsorpsiyona ait Gibbs serbest enerji (ΔG^0_{ads}) değerlerinin negatif çıkmaları yüzeye adsorpsiyonlarının kendiliğinden gerçekleştiğini; ΔG^0_{ads} değerlerinin de genel olarak -40 kJ/mol ve daha negatif değerlere sahip olmaları metal yüzeyine tutunmalarının daha sağlam ve güçlü olan kimyasal adsorpsiyon yoluyla daha baskın olarak gerçekleştiğini göstermiştir.

5) Bu tez kapsamında, mono- ve di-katyonik yüzey aktif maddelerin adsorbe olduğu metal yüzeyi görüntüleri dijital optik mikroskop kamera ile alınırken, tri-katyonik yüzey aktif maddelerin tutunduğu metal yüzeylerinin görüntüleri ise taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiştir. Her iki yöntemle alınan metal yüzeyi görüntüleri incelendiğinde, inhibitör içermeyen korozyif ortamdan (1.0 M HCl) çıkarılan metal yüzeyinde korozyonun gerçekleştiğini ve yüzey üzerinde korozyon ürünlerinin olduğu açık şekilde görülürken, inhibitör içeren asit ortamından çıkarılan metal yüzeyinde inhibitörün adsorbe olmasından dolayı korozyon olayının vuku bulmayıp pürüzsüz bir yüzey görüntüsü elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Abd El-Lateef, H. M., Abo-Riya, M. A., & Tantawy, A. H. (2016). Empirical and quantum chemical studies on the corrosion inhibition performance of some novel synthesized cationic gemini surfactants on carbon steel pipelines in acid pickling processes. *Corrosion Science*, 108, 94-110. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.03.004>
- Abd El-Lateef, H. M., Soliman, K. A., & Tantawy, A. H. (2017). Novel synthesized Schiff Base-based cationic gemini surfactants: Electrochemical investigation, theoretical modeling and applicability as biodegradable inhibitors for mild steel against acidic corrosion. *Journal of Molecular Liquids*, 232, 478-498. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.105>
- Abd El Rehim, S. S., Sayyah, S. M., El-Deeb, M. M., Kamal, S. M., & Azooz, R. E. (2016). Adsorption and corrosion inhibitive properties of P (2-aminobenzothiazole) on mild steel in hydrochloric acid media. *International Journal of Industrial Chemistry*, 7, 39-52. <https://doi.org/10.1007/s40090-015-0065-5>
- Abdallah, M., Hegazy, M. A., Alfakeer, M., & Ahmed, H. (2018). Adsorption and inhibition performance of the novel cationic Gemini surfactant as a safe corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11(4), 457-468. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1526331>
- Alizadeh, A., & Khamnehchi, E. (2015). A model for predicting size distribution and liquid drainage from micro-bubble surfactant multi-layer fluids using population balance. *Colloid and Polymer Science*, 293, 3419-3427. <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3678-5>
- Anonim. (2007). *Cold rolled low carbon steel flat products for cold forming—Technical delivery conditions (German version EN 10130:2006, DIN [Deutsches Institut für Normung e.V.], Standard)*.
- Aygün, H. (2003). Korozyon ve Jeotermal Uygulamalar. Jeotermal Enerji Semineri , VI. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi (Teskon 2003). 8–11 Ekim 2003, İzmir, Türkiye. <http://mmoteskon.org/teskon2003/2003jeo-19/>
- Balci, E. (2023). Metalik Biyomalzemelerin Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi. *Uşak Üniversitesi Fen ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 7(1), 59-71. <https://doi.org/10.47137/usufedbid.1307658>
- Bardal, E. (Ed.). (2004). *Corrosion and Protection* (1st ed.). Engineering Materials and Processes. Springer London. <https://doi.org/10.1007/b97510>
- Cengiz, O. (2010). Temas açısı ölçüm cihazı tasarımı [Temas açısı ölçer tasarımı] (Yüksek Lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul, Türkiye. <https://polen.itu.edu.tr/bitstreams/a3ba1c37-2227-43b6-9e4f-7e144b787780/download>
- Cornellas, A., Perez, L., Comelles, F., Ribosa, I., Manresa, A., & Garcia, M. T. (2011). Self-aggregation and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium based ionic liquids in aqueous solution. *Journal of colloid and interface science*, 355(1), 164-171. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.063>

- Çakır, A. F. (2016). Korozyon: İnsanlık için stratejik öneme sahip tabii bir olay. *Metallurji Sayı:179*, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metallurji ve Malzeme Odası. https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi179/d179_3540.pdf
- Dariva, C. G. ve Galio, A. F. (2014). Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications, Intech. DOI: 10.5772/57255, Erişim linki: <https://www.intechopen.com/chapters/46243>
- Drelich, J. W., Boinovich, L., Chibowski, E., Della Volpe, C., Hołysz, L., Marmur, A., & Siboni, S. (2019). Contact angles: History of over 200 years of open questions. *Surface Innovations*, 8(1–2), 3-27. <https://doi.org/10.1680/jsuin.19.00007>
- Dubey, A. K., & Singh, G. (2007). Corrosion Inhibition of mild steel by using cetyl pyridinium bromide (CPB). *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25(2), 249–262. DOI:10.4152/pea.200702249
- El Rayes, M. M., Abdo, H. S., & Khalil, K. A. (2013). Erosion-corrosion of cermet coating. *International journal of electrochemical science*, 8(1), 1117-1137. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14085-5](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14085-5)
- El-Tabei, A. S., Hegazy, M. A., Bedair, A. H., & Sadeq, M. A. (2014). Synthesis and inhibition effect of a novel tri-cationic surfactant on carbon steel corrosion in 0.5 M H₂SO₄ solution. *Journal of Surfactants and Detergents*, 17, 341-352. <https://doi.org/10.1007/s11743-013-1524-7>
- El-Tabei, A. S., Hegazy, M. A., Bedair, A. H., El Basiony, N., & Sadeq, M. A. (2021). Experimental and theoretical (DFT&MC) studies for newly synthesized cationic amphiphilic substance based on a naphthol moiety as corrosion inhibitor for carbon steel during the pickling process. *Journal of Molecular Liquids*, 331, 115692. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115692>
- Erbil, M. (2012). Korozyon İlkeler ve Önlemler, Ankara, Türkiye: Poyraz Ofset, ss. 373.
- Ezzat, A. O., Tawfeek, A. M., & Al-Lohedan, H. A. (2022). Synthesis and application of novel gemini pyridinium ionic liquids as demulsifiers for arabian heavy crude oil emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 634, 127961. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127961>
- Fitöz, A. (2015). Yeni bir çevre dostu korozyon inhibitörü 1,7-dihidroksi aza dipirometen: Deneysel ve teorik değerlendirme [Yüksek Lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü], Ankara, Türkiye. <https://dspace.ankara.edu.tr/server/api/core/bitstreams/ed782f3f-fa69-4ce3-be39-04b342dc689a/content>
- Furat, F. (2024). Investigation on oil removal performances of alternative surfactant structures. (Yüksek Lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Tekstil Mühendisliği Bilim Dalı, İstanbul, Türkiye.
- Gerengi, H., & Kurtay, M. (2013). MALZEME VE MALZEME İŞLEME TEKNOLOJİLERİ PROGRAMINDA “KOROZYON VE KOROZYONA DAYANIKLI MALZEMELER” DERSİNİN ZORUNLU OLARAK OKUTULMASI. *Ejovoc (Electronic Journal of Vocational Colleges)*, 3(4), 67-71.
- Gerengi, H., Solomon, M. M., Öztürk, S., Yıldırım, A., Gece, G., & Kaya, E. (2018). Evaluation of the corrosion inhibiting efficacy of a newly synthesized nitron against St37 steel corrosion in acidic medium: experimental and theoretical approaches. *Materials Science and Engineering: C*, 93, 539-553.

- <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.08.031>
- Hamza, M. M., Abd El Rehim, S. S., & Ibrahim, M. A. (2013). Inhibition effect of hexadecyl pyridinium bromide on the corrosion behavior of some austenitic stainless steels in H₂SO₄ solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, 6(4), 413-422. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.11.002>
- Hegazy, M. A., El-Tabei, A. S., Bedair, A. H., & Sadeq, M. A. (2015a). Synthesis and inhibitive performance of novel cationic and gemini surfactants on carbon steel corrosion in 0.5 M H₂SO₄ solution. *RSC Advances*, 5(79), 64633-64650. <https://doi.org/10.1039/C5RA06473B>
- Hegazy, M. A., Abd El-Rehim, S. S., Badr, E. A., Kamel, W. M., & Youssif, A. H. (2015b). Mono-, di- and tetra-cationic surfactants as carbon steel corrosion inhibitors. *Journal of Surfactants and Detergents*, 18(6), 1033-1042. <https://doi.org/10.1007/s11743-015-1727-1>
- Hegazy, M. A., Rashwan, S. M., Kamel, M. M., & El Kotb, M. S. (2015c). Synthesis, surface properties and inhibition behavior of novel cationic gemini surfactant for corrosion of carbon steel tubes in acidic solution. *Journal of Molecular Liquids*, 211, 126-134. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.06.051>
- Ituen, E., Akaranta, O., & James, A. (2017). Evaluation of performance of corrosion inhibitors using adsorption isotherm models: an overview. *Chem. Sci. Int. J*, 18(1), 1-34. <https://doi.org/10.9734/CSJI/2017/28976>
- Kaczerewska, O., Leiva-Garcia, R., Akid, R., Brycki, B., Kowalczyk, I., & Pospieszny, T. (2018). Effectiveness of O-bridged cationic gemini surfactants as corrosion inhibitors for stainless steel in 3 M HCl: Experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, 249, 1113-1124. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.142>
- Kaftan, M.A. (2006). Çelik yapılarda korozyon oluşumu ve korozyondan korunma yöntemlerinin maliyet açısından karşılaştırılması. Yüksek Lisans tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Türkiye. <https://hdl.handle.net/11499/1361>
- Khoshnaw, F. ve Gubner, R. (Eds.). (2020). Corrosion Atlas Case Studies: 2019 Edition. Part I: General Aspects of Corrosion, Corrosion Control, and Corrosion Prevention. Corrosion Atlas Series. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818760-9.02002-X>
- Kodal, S. P. (2010). Değişik biyosorbentlerle tekli ve ikili yüzey aktif madde ve boyarmadde biyosorpsiyonunun incelenmesi ve yüzey aktif maddenin boyarmadde biyosorpsiyonu üzerine etkilerinin Araştırılması (Yüksek Lisans tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara, Türkiye. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=2ZHccd_XpO0ZIkiQKEEkow&no=IvRA8rPXYCnFgIQ8Rd2Bog
- Lgaz, H., Anejjar, A., Salghi, R., Jodeh, S., Zougagh, M., Warad, I., ... & Sims, P. (2016). Characterization of corrosion products formed on carbon steel in hydrochloric acid medium by 4-(dimethylamino)-1-(6-methoxy-6-oxohexyl) pyridinium bromide. *Int. J. Corros. Scale Inhib*, 5(2), 209-231. DOI: 10.17675/2305-6894-2016-5-3-3
- Martínez, I., Andrade, C., Rebollo, N., Luo, L., & De Schutter, G. (2010). Corrosion-inhibitor efficiency control: comparison by means of different portable corrosion rate meters. *Corrosion*, 66(2), 026001-026001. <https://doi.org/10.5006/1.3319663>

- Mohamed, H. A., & Abdel Rehim, M. H. (2015). Surface active hyperbranched polyamide-ester as a corrosion inhibitor for carbon steel in both neutral and acidic media. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 62(2), 95-102. <https://doi.org/10.1108/ACMM-11-2013-1324>
- Odewunmi, N. A., Jafar Mazumder, M. A., Ali, S. A., Aljeaban, N. A., Alharbi, B. G., Al-Saadi, A. A., & Obot, I. B. (2020). Impact of degree of hydrophilicity of pyridinium bromide derivatives on HCl pickling of X-60 mild steel: Experimental and theoretical evaluations. *Coatings*, 10(2), 185. <https://doi.org/10.3390/coatings10020185>
- Öztürk, İ. (2020). Corrosion protection of mild steel in cooling water systems with green polymeric inhibitors. (Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilim ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı), İstanbul, Türkiye. <https://polen.itu.edu.tr:8443/server/api/core/bitstreams/98751947-bf03-4830-8f3c-67544e69ce62/content>
- Öztürk, S. (2013). *Potansiyel korozyon inhibitör özelliği taşıyan bazı amid bileşiklerinin tasarımı ve sentezi* (Doktora tezi), Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa, Türkiye. <https://acikerisim.uludag.edu.tr/server/api/core/bitstreams/042ffe16-4e11-4bda-8f2e-7591c18d84c4/content>
- Öztürk, S., Yıldırım, A., Çetin, M., & Tavaslı, M. (2014). Synthesis of quaternary, long-chain N-alkyl amides and their corrosion inhibition in acidic media. *Journal of Surfactants and Detergents*, 17(3), 471-481. <https://doi.org/10.1007/s11743-014-1566-5>
- Öztürk, S. (2017). Synthesis and corrosion inhibition effects of quinazolin-(3H)-4-one derivatives containing long-chain pyridinium salts on carbon steel in 1.5 M HCl. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53, 920-927. <https://doi.org/10.1134/S2070205117050161>
- Öztürk, S. (2018a). Düşük karbon içeriğinin asidik ortamdaki korozyonuna karşı inhibitor özelliği gösteren 4-okso-kinazolin türevi katyonik yüzey aktif maddelerin sentezi. *Sakarya University Journal of Science (SAUJS)/Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(3), 986-1000. <https://doi.org/10.16984/aufenbilder.350569>
- Öztürk, S. (2018b). Synthesis and corrosion inhibition behavior of novel amide-based quaternary di-cationic surfactants on carbon steel in HCl solutions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 54, 953-962. <https://doi.org/10.1134/S2070205118050167>
- Öztürk, S. (2019). Synthesis of quinazoline derivative di-cationic surfactants and their corrosion protection of mild steel in acidic media. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 55, 245-249. <https://doi.org/10.1134/S1070428019020179>
- Öztürk, S., Gerengi, H., Solomon, M. M., Gece, G., Yıldırım, A., & Yıldız, M. (2021). A newly synthesized ionic liquid as an effective corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium: A combined experimental and computational studies. *Materials Today Communications*, 29, 102905. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102905>
- Öztürk, S., Telci, E., Bektaş, G., Kaya, B., Taner, E., & Kıvrak, K. (2023). İki pozitif azot atomu içeren di-katyonik yüzey aktif maddelerin sentezi ve 1.0 m hcl ortamında

- korozyon inhibisyon etkinliklerinin incelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 11(2), 812-828. <https://doi.org/10.29130/dubited.1094250>
- Öztürk, S., Gerengi, H., Solomon, M. M., Gece, G., Yıldırım, A., & Olasunkanmi, L. O. (2024a). Synthesis, characterization, and studies of the interfacial and anticorrosion properties of a ternary cationic ionic liquid on carbon steel in a molar concentration of hydrochloric acid: Experimental and computational insights. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 681, 132720. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132720>
- Öztürk, S., Akgül, G., Şeker, F., Tekin, M., Beyaz, E., Atar, A., ... & Tepeli, A. (2024b). Synthesis of Dicationic Surfactants Containing a Long Chain in One of the Two Pyridinium Nitrogen in the Structure and Investigation of their Anticorrosion Properties. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 60(2), 343-353. <https://doi.org/10.1134/S2070205124701697>
- Öztürk, S., Şeker, F., & Akgül, G. (2024c). Effective Tricationic Surfactants that Prevent Oxidation of Iron Atoms on the Metal Surface in Acidic Environment. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 60(3), 519-534. <https://doi.org/10.1134/S207020512470179X>
- Papavinasam, S. (2000). Corrosion Inhibitors. In: Uhlig's Corrosion Handbook, Revie W.R (Editor), Wiley Interscience, p.1089-1105. ISBN: 978-1-118-11003-4
- Quadri, T. W., Akpan, E. D., Olasunkanmi, L. O., Fayemi, O. E. ve Ebenso, E. E. (2022). Fundamentals of corrosion chemistry. In C. M. Hussain, C. Verma, & J. Aslam (Eds.), Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitors (pp. 25-45). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85405-4.00019-7>
- Shaban, S. M., Aiad, I., El-Sukkary, M. M., Soliman, E. A., & El-Awady, M. Y. (2015). Evaluation of some cationic surfactants based on dimethylaminopropylamine as corrosion inhibitors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1029-1038. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.012>
- Shalabi, K., Helmy, A. M., El-Askalany, A. H., & Shahba, M. M. (2019). New pyridinium bromide mono-cationic surfactant as corrosion inhibitor for carbon steel during chemical cleaning: Experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, 293, 111480. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111480>
- Shaw, B., & Kelly, R. (2006). What is corrosion?. *The Electrochemical Society Interface*, 15(1), 24. DOI 10.1149/2.F060611F
- Shihab, M. S., & Mahmood, A. F. (2017). Experimental and theoretical study of some N-pyridinium salt derivatives as corrosion inhibitors for mild-steel in 1 M H₂SO₄. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 35(6), 39-51. DOI: 10.4152/pea.201701039
- Sieradzki, K., & Newman, R. C. (1987). Stress-corrosion cracking. *Journal of physics and chemistry of solids*, 48(11), 1101-1113. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(87\)90120-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(87)90120-X)
- Sowmiah, S., Esperança, J. M., Rebelo, L. P., & Afonso, C. A. (2018). Pyridinium salts: from synthesis to reactivity and applications. *Organic Chemistry Frontiers*, 5(3), 453-493. <https://doi.org/10.1039/C7QO00836H>
- Tanacı, H. (2009). Akciğer yüzey aktif maddelerinin hibrit yüzey aktif maddelerle etkileşimi (Yüksek Lisans tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara, Türkiye.

- Tawfik, S. M. (2016). Ionic liquids based gemini cationic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution. *Journal of molecular liquids*, 216, 624-635. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.066>
- Tawfik, S. M., Abd-Elaal, A. A., & Aiad, I. (2016). Three gemini cationic surfactants as biodegradable corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution. *Research on Chemical Intermediates*, 42, 1101-1123. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2076-4>
- Tu, S., Jiang, X., Zhou, L., Wang, H., & Jiang, X. (2012). Synthesis of N-alkyl-4-(4-hydroxybut-2-ynyl) pyridinium bromides and their corrosion inhibition activities on X70 steel in 5 M HCl. *Corrosion science*, 65, 13-25. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.07.022>
- Uslu, B. (2009). Akciğer yüzey aktif maddeleri-hibrit yüzey aktif maddeleri karışımlarının kan proteinleri ile etkileşimi (Yüksek Lisans tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara, Türkiye. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=CHjO6-Zr0Umx1fmgw6LGLg&no=PdZAE5WWGxLAZKsB24VIJQ>
- Üneri, S. (1998). Korozyon ve Önlenmesi. Korozyon Derneği, Ankara, 413 s.
- Wang, C., Zou, C., & Cao, Y. (2021). Electrochemical and isothermal adsorption studies on corrosion inhibition performance of β -cyclodextrin grafted polyacrylamide for X80 steel in oil and gas production. *Journal of Molecular Structure*, 1228, 129737. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129737>
- Yadla, S. V., Sridevi, V., Lakshmi, M. V. V. C., & Kumari, S. K. (2012). A review on corrosion of metals and protection. *International Journal of Engineering Science & Advanced Technology*, 2(3), 637-644. <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=52d9b8f53fef6032c14ba1f3ccd93e893b825301>
- Yıldırım, A. (2009). Korozyon önleyici uzun zincir içerikli yeni organik bileşiklerin sentezi. Yayınlanmamış doktora tezi. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, Türkiye. <https://acikerisim.uludag.edu.tr/server/api/core/bitstreams/0fe1608a-2cd6-41c2-8920-0fbeb795684/content>
- Yıldırım, A., Öztürk, S., & Çetin, M. (2013). Novel amide-based cationic surfactants as efficient corrosion inhibitors for carbon steel in HCl and H₂SO₄ media. *Journal of Surfactants and Detergents*, 16, 13-23. <https://doi.org/10.1007/s11743-012-1356-x>
- Yılmaz, Ş. (2023). Alüminyum 2024 ve 7075 alaşımlarının genel korozyonuna yüzey işlemleri ve organik inhibitörlerin etkisinin elektrokimyasal yöntemlerle incelenmesi. Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Savunma Teknolojileri Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans tezi, Sivas, Türkiye.