

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

**TİYOSEMİKARBAZİT TÜREVLERİNİN 1.0 M HCl İÇİNDE
YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYONU ÜZERİNE İNHİBİSYON
ETKİSİ: DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMA**

Ahmad T. Abdalsalam SALEM

**Danışman
II. Danışman
Jüri Üyesi
Jüri Üyesi
Jüri Üyesi**

**Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ
Doç. Dr. Emel BAYOL
Yrd. Doç. Dr. Nuray EMIN
Yrd. Doç. Dr. M. Serdar ÇAVUŞ
Yrd. Doç. Dr. Erkan KOÇ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

KASTAMONU – 2017

TEZ ONAYI

Ahmad T. Abdalsalam SALEM tarafından hazırlanan “Tiyosemikarbazit Türevlerinin 1.0 M HCl İçinde Yumuşak Çeliğin Korozyonu Üzerine İnhibisyon Etkisi: Deneysel Ve Teorik Çalışma” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve oy birliği ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Prof. Dr. Fatma KANDEMIRLI Kastamonu Üniversitesi	
II. Danışman	Doç. Dr. Emel BAYOL Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Yrd. Doç. Dr. Nuray EMİN Kastamonu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Yrd. Doç. Dr. M. Serdar ÇAVUŞ Kastamonu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Yrd. Doç. Dr. Erkan KOÇ Karabük Üniversitesi	

17/08/2017

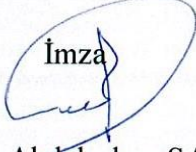
Enstitü Müdürü V. Doç. Dr. Mehmet Altan KURNAZ



TAAHHÜTNAME

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

İmza



Ahmad T. Abdalsalam SALEM

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TİYOSEMİKARBAZİT TÜREVLERİNİN 1.0 M HCl İÇİNDE YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYONU ÜZERİNE İNHİBİSYON ETKİSİ: DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMA

Ahmad T.Abdalsalam SALEM
Kastamonu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ

II. Danışman: Doç. Dr. Emel BAYOL

1,0 M HCl içinde yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonu TSC, 4PhTSC, 4ClPhTSC, 3PhTSC ve 2,4ClPhTSC ile, kütle kaybı, elektrokimyasal ölçümler ve kuantum kimyasal hesaplamalar kullanılarak incelenmiştir.

2,4ClPhTSC molekülünün incelenen dört bileşik arasında en iyi korozyon önleyici olduğu tesbit edilmiş ve kullanılan inhibitörler için konsantrasyondaki artışla birlikte inhibisyon verimliliğinin de arttığını göstermiştir. Yumuşak çelik yüzeyindeki inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu ve Langmuir adsorpsiyon izotermiyle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon araştırmaları çalışılan inhibitörlerin karma tip inhibitörler olduğunu göstermiştir. EIS sonuçları inhibitörün konsantrasyonunu arttırmanın polarizasyon direncinin artmasına yol açtığını ve çift tabaka kapasitansını düşürdüğünü göstermiştir.

Kuantum kimyasal parametreler, B3LYP/6-31++G(2d,2p) teori düzeyinde DFT ve CBS yöntemi ile hesaplandı. E_{HOMO} , E_{LUMO} , enerji aralığı, elektronegativite (χ), sertlik (η), yumuşaklık (S), kimyasal potansiyel, elektrofilitite, elektrofugalite, nucleofugalite, polarazibilite ve hiperpolarizabilite gibi parametreler hesaplanmıştır. Teorik ve deneysel sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Tiyosemikarbazit, DFT, korozyon inhibitörleri.

2017, 95 sayfa
Bilim Kodu: 91

ABSTRACT

MSc.Thesis

INHIBITION EFFECTS OF THIOSEMICARBAZIDE DERIVATIVES ON THE CORROSION OF MILD STEEL IN 1.0 M HCl: THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDIES

Ahmad T.Abdalsalam SALEM

Kastamonu University

Institute of Science

Department of Materials Science & Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ

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

The inhibition of mild steel corrosion in 1.0 M HCl by TSC, 4FPhTSC, 4CIPhTSC, 3FPhTSC and 2,4CIPhTSC has been investigated using weight loss, electrochemical measurements and quantum chemical calculations. The results showed that 2,4CIPhTSC is the best corrosion inhibitor among the four compounds studied and the inhibition efficiency increases with increase in concentration for all the inhibitors. The adsorption of inhibitor molecules on mild steel surface was found to be spontaneous and obeyed the Langmuir adsorption isotherm. Potentiodynamic polarization investigations indicated that the studied inhibitors were mixed type inhibitors. EIS shows that increasing the concentration of the inhibitor leads to an increase of the polarisation resistance and reducing the double layer capacitance.

The quantum chemical parameters were calculated with the DFT method at the B3LYP/6-31++G(2d,2p) level of theory and CBS. Such parameters as E_{HOMO} , E_{LUMO} , energy gap, electronegativity (χ), hardness (η), softness (S), chemical potential, electrophilicity, electrofugality, nucleofugality, polarizability and hyperpolarizability were calculated. The theoretical and experimental results were in good agreement.

Key words: Thiosemicarbazide, DFT, corrosion inhibitors.

2017, 95 pages

Science Code: 91

TEŞEKKÜR

Danışmanım Prof. Dr. Fatma Kandemirli'ye ve ikinci danışmanım Doç. Dr. Emel BAYOL'a tez çalışmam süresince yaptıkları danışmanlık, rehberlik ve içten yol göstericilikleri ve sağladıkları çok değerli tavsiyeler için ve ayrıca bir araştırmacı, bilim insanı olma yönünde gelişimime olanak sağladıkları için özel olarak minnettarlığımı ifade etmek istiyorum.

Çalışma boyunca sağladıkları destek, teşvik ve gösterdikleri sabır için aileme ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmalarım için burs desteği sağlayan ülkem Libya'ya ve sağladığı eğitim imkânı için Kastamonu Üniversitesi'ne minnettarlığımı ifade etmek istiyorum.

Ahmad T. Abdalsalam SALEM
Kastamonu, Ağustos, 2017

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TAAHHÜTNAME.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİL DİZİNİ.....	ix
GRAFİK DİZİNİ.....	xi
TABLO DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Korozyon.....	1
1.2. Korozyonun Sonuçları.....	1
1.3. Korozyonun Kimyası.....	2
1.4. Korozyon Önleme.....	4
1.4.1. Metalin Koşullandırılması.....	4
1.4.2. Korozif Ortamın Koşullandırılması.....	4
1.5. Tiyosemikarbazid (TSC).....	13
2. ELEKTROKİMYASAL ÇALIŞMA.....	14
2.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	14
2.2. Lineer Polarizasyon Direnci (LPR).....	18
2.3. Potansiyodinamik polarizasyon (PD).....	19
3. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMA.....	21
3.1. Hesaplamalı Kimya.....	21
3.2. Sertlik.....	22
3.3. Yumuşaklık.....	23
3.4. HOMO-LUMO Etkileşimi.....	24
4. LİTERATÜR TARAMASI.....	26
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
5.1. Deneysel Kısım.....	32
5.1.1. Ağırlık Kaybı Ölçümü.....	32

5.1.2. Elektrokimyasal Ölçüm.....	32
5.2. Teorik Bölüm.....	34
6. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	39
6.1. Deneysel Bölümü.....	39
6.1.1. Gravimetrik Ölçüm.....	39
6.1.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Ölçümü.....	40
6.1.3. Asit Konsantrasyonunun Etkisi.....	46
6.1.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	49
6.1.5. Adsorpsiyon İzoterm.....	59
6.2. Teorik Bölüm.....	61
7. SONUÇ.....	86
KAYNAKLAR.....	87

ŞEKİL DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. İnhibitörlerin sınıflandırılması.....	5
Şekil 1.2. Potansiyostatik polarizasyon diyagramı: Anodik inhibitörlü bir çözeltideki metalin elektrokimyasal davranışı (a) inhibitörsüz (b)..	6
Şekil 1.3. Anodik inorganik inhibitörlerin etkisi ve etki mekanizmaları.....	7
Şekil 1.4. Potansiyostatik polarizasyon diyagramı: Katodik inhibitörlerde metalin elektrokimyasal davranışı (a), aynı çözelti ile karşılaştırıldığında, inhibitörsüz (b).....	8
Şekil 1.5. Katodik inhibitörlerin harekete geçme mekanizması illüstrasyonu...	9
Şekil 1.6. Teorik potansiyostatik polarizasyon diyagramı: Katodik ve anodik inhibitör içeren bir çözeltideki metalin elektrokimyasal davranışı (a) aynı çözeltiyle karşılaştırıldığında, inhibitörsüz (b).....	10
Şekil 1.7. Organik inhibitörün etki geçme mekanizmasının gösterimi: inhibitörün metal yüzeye adsorbe edilmesi vasıtasıyla etki eder. Inh, inhibitör molekülleri temsil etmektedir.....	10
Şekil 1.8. Semikarbazid.....	13
Şekil 1.9. Tiyosemikarbazid.....	13
Şekil 2.1. Bir zaman sabitli özellikli, yük transfer kontrolü altındaki korozyon sistemi için eşdeğer devre.....	15
Şekil 2.2. Yük transfer kontrollü basit bir korozyon sistemi için Nyquist eğrisi.....	16
Şekil 2.3. Yük transfer kontrolünde basit korozyon sistemi için Bode eğrisi....	17
Şekil 2.4. Teorik katodik ve anodik polarizasyon eğrileri.....	20
Şekil 3.1. Bazı atomların sertliği ve yumuşaklığı.....	23
Şekil 3.2. HOMO-LUMO Etkileşimi.....	24
Şekil 3.3. HOMO-LUMO Etkileşimi ve Lewis bazlı asit.....	25
Şekil 3.4. HOMO-LUMO temel durumda ve uyarılmış halde etkileşim.....	25
Şekil 5.1. TSC, 4FPhTSC, 4CIPhTSC, 3FPhTSC ve 2,4CIPhTSC için optimize edilmiş geometriler.....	33
Şekil 6.1. 1,0 M HCl ortamında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri: inhibitörsüz (●) ve TSC'nin farklı konsantrasyonlarında: 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).....	42
Şekil 6.2. 1,0 M HCl ortamında MS potansiyodinamik polarizasyon eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 4FPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).....	43
Şekil 6.3. 1,0 M HCl ortamında MS potansiyodinamik polarizasyon eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 4CIPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).....	43
Şekil 6.4. 1,0 M HCl ortamında MS potansiyodinamik polarizasyon eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 3FPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).....	44

Şekil 6.5. 1,0 M HCl ortamında MS potansiyodinamik polarizasyon eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 2,4ClPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).....	45
Şekil 6.6. 2,0 M HCl ortamında MS potansiyodinamik polarizasyon eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 2,4ClPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).....	48
Şekil 6.7. 3,0 M HCl ortamında MS potansiyodinamik polarizasyon eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 4ClPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).....	48
Şekil 6.8. Empedans spektrumu uydurmak için kullanılan eşdeğer devre (a) Inhibitör yokluğunda ve (b) inhibitör varlığında.....	49
Şekil 6.9. 1,0 M HCl çözeltisindeki MS'nin Nyquist eğrileri: inhibitörsüz (●) ve TSC'nin farklı konsantrasyonlarında: 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).....	53
Şekil 6.10. 1,0 M HCl çözeltisinde MS'nin Nyquist eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 4FPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında: 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).....	54
Şekil 6.11. 1,0 M HCl çözeltisinde MS'nin Nyquist eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 4ClPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında: 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).....	54
Şekil 6.12. 1,0 M HCl çözeltisinde MS'nin Nyquist eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 3FPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).....	55
Şekil 6.13. 1,0 M HCl çözeltisinde MS'nin Nyquist eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 2,4ClPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).....	55
Şekil 6.14. 2,0 M HCl çözeltisinde MS'nin Nyquist eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 4ClPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).....	58
Şekil 6.15. 3,0 M HCl çözeltisinde MS'nin Nyquist eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 4ClPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).....	58
Şekil. 6.16. İncelenen tüm TSC bileşiklerinin 298 K'de 1,0 M HCl'de yumuşak çelik üzerinde adsorbe edilmesine dair Langmuir izoterm eğrileri.....	60

GRAFİK DİZİNİ

	Sayfa
Grafik 6.1. TSC için dört durumdaki (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbitali Enerjileri.....	65
Grafik 6.2. 4PhTSC için dört durumdaki (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbitali Enerjileri.....	65
Grafik 6.3. 4ClPhTSC için dört durumdaki (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbitali Enerjileri.....	66
Grafik 6.4. 3PhTSC için dört durumdaki (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbitali Enerjileri.....	66
Grafik 6.5. 2,4ClPhTSC için dört durumdaki (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbitali Enerjileri.....	67
Grafik 6.6. Gaz fazında beş molekül için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanmış Sınır Orbital Enerjileri.....	68
Grafik 6.7. Su fazında beş molekül için B3LYP/6-311++G (2d,2p) ile hesaplanmış Sınır Orbital Enerjileri.....	68
Grafik 6.8. Protonlanmış fazda beş molekül için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanmış Sınır Orbital Enerjileri.....	69
Grafik 6.9. Protonlanmış su fazında beş molekül için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanmış Sınır Orbital Enerjileri.....	69
Grafik 6.10. TSC için CBS ile dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) hesaplanmış Sınır Orbital Enerjileri.....	70
Grafik 6.11. 4PhTSC için CBS ile dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) hesaplanmış Sınır Orbital Enerjileri.....	70
Grafik 6.12. 4ClPhTSC için CBS ile dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) hesaplanmış Sınır Orbital Enerjileri.....	71
Grafik 6.13. 3PhTSC için CBS ile dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) hesaplanmış Sınır Orbital Enerjileri.....	71
Grafik 6.14. 2,4ClPhTSC için CBS ile dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) hesaplanmış Sınır Orbital Enerjileri.....	72
Grafik 6.15. Gaz fazında beş molekül için CBS ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri.....	72
Grafik 6.16. Su fazında beş molekül için CBS ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri.....	73
Grafik 6.17. Protonlanmış fazda beş molekül için CBS ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri.....	74

Grafik 6.18. Su fazında beş molekül için CBS ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri.....

74



TABLO DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 3.1. Sert ve yumuşak asitler ve bazların sınıflandırılması.....	22
Tablo 6.1. Ağırlık kaybı ölçümünden elde edilen 1,0 M HCl ortamında MS'nin korozyonu için 4CIPhTSC'nin çeşitli konsantrasyonlarda inhibisyon verimliliği.....	40
Tablo 6.2. Çeşitli konsantrasyonlardaki tiyosemikarbazid türevlerinin varlığında ve yokluğunda 1,0 M HCl içinde MS için potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.....	41
Tablo 6.3. Çeşitli konsantrasyonlarda 4CIPhTSC'nin varlığında ve yokluğunda 2,0 M ve 3,0 M HCl'deki MS için potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.....	47
Tablo 6.4. TSC türevlerinin varlığında ve yokluğunda 1,0 M HCl içinde MS için Nyquist eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.....	51
Tablo 6.5. 4CIPhTSC yokluğunda ve varlığında 2,0 M ve 3,0 M HCl'deki MS için Nyquist eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.....	57
Tablo 6.6. 1,0 M HCl içeren TSC türevleri içindeki MS için korozyon verilerinden elde edilen adsorpsiyon izoterm parametreleri.....	61
Tablo 6.7. Nötr moleküller için optimize edilmiş geometriler, HOMO, LUMO ve nötr moleküller için her bir bileşiğin toplam elektron yoğunluğu.....	62
Tablo 6.8. Gaz ve su fazında nötr ve protonlanmış form için incelenen bileşiklerin polarizebilite ve anizotropi değerleri.....	76
Tablo 6.9. Gaz ve su fazında nötr ve protonlanmış form için incelenen bileşiklerin hiperpolarizabilite değerleri.....	78
Tablo 6.10. Çalışılan moleküllerin gaz ve su fazında nötr ve protonlanmış formlarının B3LYP/6-311++G(2d,2p) tarafından hesaplanan parametreleri.....	81
Tablo 6.11. Çalışılan moleküllerin Gaz ve su fazında nötr ve protonlanmış formlarının CBS tarafından hesaplanan parametreleri.....	82
Tablo 6.12. B3LYP/6-311++G (2d,2p) ve CBS yöntemlerini kullanarak gaz ve su fazında nötr ve protonlu form için deneysel IE% ve farklı hesaplanan kuantum kimyasal parametreler arasındaki korelasyonlar.....	83

SİMGE VE KISALTMALAR

CBS	Tamamlanmış temel kümeler
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
ESP	Elektrostatik Potansiyel
HF	Hartree Fock
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
HSAB	Sert ve Yumuşak Asit ve Bazlar
LPR	Doğrusal Polarizasyon Direnci
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
MBT	Meraptobenzotiyazol
MS	Yumuşak Çelik
NBO	Doğal Bağ Orbital
NDDO	Difereansiyel diatomik çakışmayı ihmal etme
PD	Potansiyodinamik polarizasyon
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
TSC	Tiyosemikarbazid
ZPE	Sıfır-Noktası Enerjisi

1. GİRİŞ

1.1. Korozyon

Korozyon, bir materyalin çevreyle olan reaksiyonundan dolayı aşınması olarak tanımlanabilir.

Aşınma, maddenin fiziksel özelliklerinin bozulmasına işaret eder. Kesit alanı kaybı nedeniyle malzemenin zayıflaması, hidrojen gevrekleşmesine bağlı olarak bir metalin aşınması veya güneş ışığına maruz kalma nedeniyle bir polimerin çatlaması nedeniyle ortaya çıkabilmektedir.

Malzemeler metal, polimer (plastik, lastik vb.), seramik (beton, tuğla vb.), iki veya daha fazla malzemenin farklı özelliklere sahip kompozit-mekanik karışımları olabilir. Yapısal malzemelerde en çok metallerin kullanılmasından ötürü çoğu korozyon çalışması metaller üzerine yapılmaktadır. Çoğu metal korozyonu, doğada elektrokimyasal şeklindedir.

Metaller korozyona uğrarlar çünkü kimyasal olarak kararsız ortamlarda kullanılmaktadırlar. Yalnızca bakır ve soy metaller (altın, gümüş, platin, vb.) doğada metalik haldedir. Diğer metaller, demir dahil olmak üzere, en yaygın olarak kullanılan metal mineraller veya cevherlerden, kendi ortamlarında doğal olarak kararsız olan metallere işlenir [1].

1.2. Korozyonun Sonuçları

Korozyonun sonuçları çok sayıdadır ve türdedir ve ekipmanların veya yapıların güvenli, emniyetli ve verimli çalışması üzerindeki etkileri genellikle bir metal kütlesinin kaybolmasından daha ciddidir. Zarar gören metal miktarı oldukça küçük olsa bile çeşitli arızalar ve maliyetli masraflar ortaya çıkabilir. Korozyondaki başlıca zararlı etkilerin bazıları şu şekilde özetlenebilir:

1. Metal kalınlığının azalması mekanik mukavemet ve yapısal bozulma veya arıza kaybına yol açar. Metal, çatlak benzeri bir şekilde lokal bölgelerde

kaybolduğunda, oldukça az miktarda metal kaybı yüzünden oldukça fazla zayıflama meydana gelmesi,

2. Yapısal bozulma veya parçalanma (örneğin köprüler, arabalar, uçaklar) nedeniyle insanlara zarar verebilecek tehlikeler veya yaralanmalar,
3. Profil oluşturan endüstriyel ekipmanın kullanımında zaman kaybı,
4. Görünüm bozulmasına bağlı olarak ürün değerinin düşmesi,
5. Gemilerde ve borulardaki sıvıların kirlenmesi (örneğin, korozyon ile az miktarda ağır metal serbest kaldığında bulanıklık olur),
6. Gemi ve borularda ortaya çıkan çevreye olası zararlar verebilir. Örneğin, sızdıran bir ev radyatörü, halı ve dekorasyonlarda pahalı hasarlara neden olabilir; korozyon deniz suyu, kondenser boruları delinirse bir elektrik santralının kazanlarına girebilir,
7. Sürtünme ve taşıma özellikleri, boru yüzeyi üzerinde akışkanlık, kontaktların elektrik iletkenliği, yüzey yansıtma veya bir yüzey boyunca ısı aktarımı gibi metalik bir bileşenin teknik açıdan önemli yüzey özelliklerinin kaybedilmesi,
8. Vanalar, pompalar gibi ekipmanlarda mekanik hasar veya boruların katı korozyon ürünleri ile tıkanması,
9. Belli bir korozyona dayanacak ve korozyona uğramış bileşenlerin rahatlıkla değiştirilebilmesini sağlayacak şekilde tasarlanması gereken ekipmanın giderek karmaşıklığını ve maliyetini arttırmasıdır.

1.3. Korozyonun Kimyası

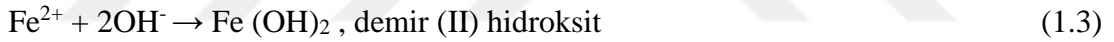
Doğadaki tüm korozyon reaksiyonları elektrokimyasaldır, yüzeydeki anodik bölgelerde demir iyonlar halinde çözeltiye gider, bu da anot reaksiyonunu oluşturur. Demir atomları iyonlara okside olurken, negatif yükleri hızla metal içerisinde birikip, anodik tepkimeyi veya korozyonu engelleyen elektronları serbest bırakırlar. Böylece, bu çözünme ancak serbest bırakılan elektronlar katodik bir reaksiyonun mümkün olduğu metal yüzeyindeki bir bölgeye geçebilirse devam edecektir. Katodik bir yerde, elektronlar elektrolitin indirgenen bir bileşeni ile reaksiyona girer ve kendileri metalden çıkarılır. Anodik ve katodik reaksiyonların oranları, “korozyon akımı (I_{corr})” olarak adlandırılan anotlardan katodlara toplam elektron akışıyla belirlenerek Faraday Kanunlarına göre eşdeğer olmalıdır.

Korozyon akımı ayrıca, iyonik iletkenlikle elektrolit boyunca akması gerektiğinden, elektrolitin iletkenliğı korozyon hücrelerinin çalışma biçimini etkileyecektir. Eş zamanlı anodik ve katodik reaksiyonlar yüzeyde devam ettiği için, paslanmaya maruz kalan metal “karma elektrot” olarak tanımlanır. Karışık elektrot, bir metal yüzey üzerindeki komple bir elektrokimyasal hücredir.

Demir korozyonunda en yaygın ve önemli elektrokimyasal tepkimeler şu şekildedir:



Reaksiyon 1.2a, asitler içerisinde en yaygın olandır ve 6,5 – 8,5 pH aralığında en önemli reaksiyon 1.2b'deki oksijen indirgeme reaksiyonudur. Bu durumda, korozyona, genellikle, anodik ve katodik ürünler arasındaki reaksiyondan katı korozyon ürünü oluşması eşlik eder.



Saf demir (II) hidroksit beyazdır, ancak başlangıçta korozyon ürünü havadaki kısmi oksidasyona bağlı olarak normalde yeşilimsi renktedir.



Fazla hidrasyon ve oksidasyon reaksiyonları ortaya çıkabilir ve sonuçta yapısı diğer elementlere bağlı olarak oluşan kırmızımsı pas oluşur. Pas, ikincil reaksiyonların bir sonucu olarak çöktüğünden, gözenekli ve emicidir ve korozyonu daha fazla teşvik eden bir tür zararlı madde gibi hareket etme eğilimi gösterir.

Diğer metaller veya farklı ortamlar için farklı anodik ve katodik reaksiyonlar meydana gelebilir. Katı korozyon ürünleri anodik oksidasyonun sonucu olarak doğrudan yüzeyde üretilirse, bunlar daha fazla korozyonu geciktiren yüksek derecede koruyucu bir yüzey filmi sağlayabilir, bu durumda yüzeyin "pasif" olduğu söylenir. Böyle bir işleme örnek olarak sudaki demir üzerindeki oksit filmin üretimi,

oksitleyici koşullar veya yükseltilmiş sıcaklıklar tarafından teşvik edilen bir reaksiyon olacaktır.



1.4. Korozyon Önleme

Korozyon hızı, hem anodik hem de katodik reaksiyonları geciktirmek suretiyle azaltılabilir. Bu, çeşitli şekillerde başarılabilir.

1.4.1. Metalin Koşullandırılması

Metalin koşullandırılması iki şekilde yapılır:

1. Metalin kaplanması.
2. Metallerle alaşım oluşturulması.

1.4.2. Korozif Ortamın Koşullandırılması

1. Oksijenin uzaklaştırılması

6,5-8,5 pH aralığında su sistemlerinden oksijenin çıkarılmasıyla, korozyon için gereken bileşenlerden biri olmayacaktır. Oksijenin uzaklaştırılması ile güçlü indirgeyici ajanlar (örneğin sülfid) kullanılarak gerçekleştirilebilir.

Bununla birlikte, açık buhar soğutma sistemleri için, korozyon önlemeye yönelik bu yaklaşım pratik değildir çünkü atmosferdeki taze oksijen sürekli erişim sağlayacaktır [2].

2. Korozyon İnhibitörleri

İnhibitörler, düşük konsantrasyonda ve agresif ortamda korozyonu engelleyen, önleyen veya en aza indirgeyen madde veya karışımlardır [3].

Genellikle, inhibitörün mekanizması, aşağıda belirtilen maddeden biri veya daha fazlasının olmasıyla gerçekleşir:

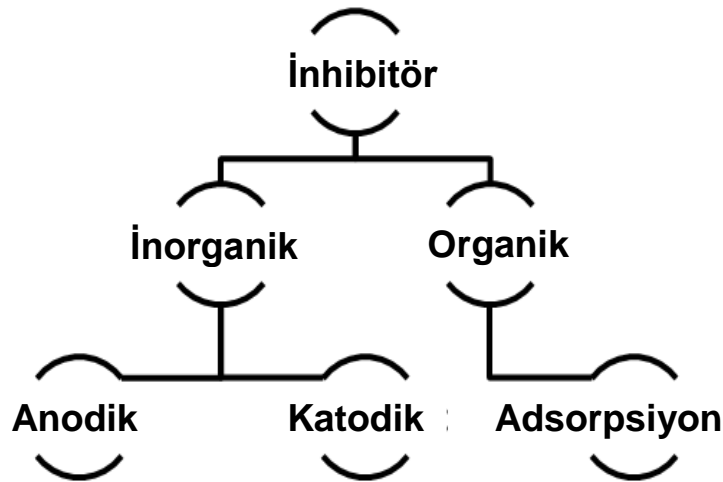
- İnhibitör metal yüzeyinde kimyasal olarak adsorbe olur (kimyasal adsorpsiyon) ve inhibitör etkisine sahip koruyucu bir ince film oluşturur veya iyonları ile metalik yüzey arasındaki kombinasyon ile oluşturur;
- İnhibitör metalin oksit koruması ile bir film oluşumuna neden olur;
- İnhibitör, sulu ortamda bulunan potansiyel aşındırıcı bileşenlerle reaksiyona girer ve kompleks ürün oluşturur. [4, 5, 6].

Korozyon inhibitörleri sentetik veya doğal kimyasal maddeler olabilir ve şu şekilde sınıflandırılabilir:

Kimyasal Yapısı

- Organik veya inorganik olan,
- Anodik, katodik veya anodik-katodik karma adsorplanarak etki mekanizması,
- Oksidantlar veya oksidant olmayanlar [4].

Genel olarak inorganik inhibitörler katodik etkilere veya anodik etkilere sahiptirler. Organik inhibitörlerin hem katodik hem de anodik etkileri vardır ve adsorplanarak film oluştururlar.



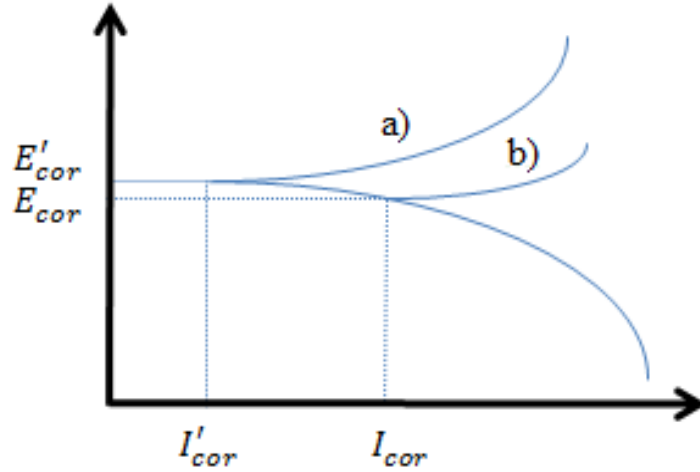
Şekil 1.1. İnhibitörlerin sınıflandırılması.

a. İnorganik inhibitörler

• Anodik inhibitörler

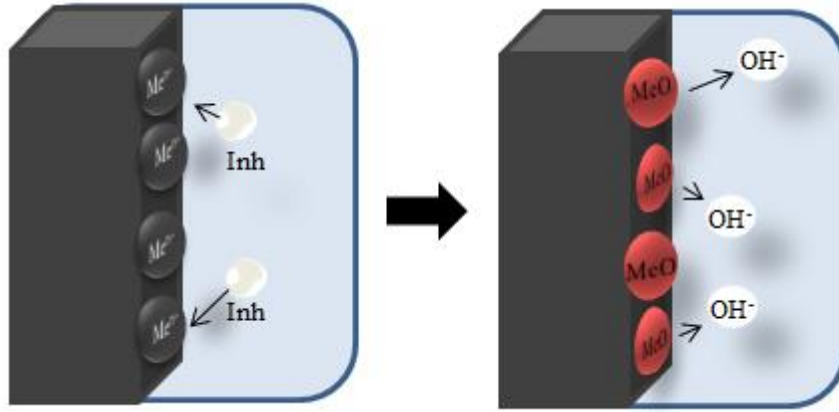
Anodik inhibitörler (passivasyon inhibitörler olarak da adlandırılırlar), anodik reaksiyonu azaltan, yani anod reaksiyonunu bloke ederek ve metal üzerinde adsorbe edilen bir filmin oluşması nedeniyle metal yüzeyinin doğal passivasyon reaksiyonunu destekleyerek etkimektedir. Genel olarak, inhibitörler başlangıçta oluşan korozyon ürünü ile reaksiyona girerek metal yüzeyinde birleşebilir ve çözülmeyen bir film oluştururlar [4, 7].

Şekil 1.2 anodik inhibitör içeren bir çözeltide potansiyostatik polarizasyon diyagramını göstermektedir. Anot reaksiyonu korozyon inhibitörlerinden etkilenmekte ve metalin korozyon potansiyeli daha pozitif değerlere kaydırılmaktadır. Aynı şekilde, korozyon inhibitörünün bulunması eğride akımın değerini azaltır.



Şekil 1.2. Potansiyostatik polarizasyon diyagramı: Anodik inhibitörlü bir çözeltideki metalin elektrokimyasal davranışı (a) inhibitörsüz (b).

Anodik inhibitörler anod üzerinde üretilen metalik iyonlar olan Me^{n+} ile reaksiyona girerek genelde çözünmeyen hidroksitleri oluştururlar ve bunlar metal yüzeyinde çözünmeyen film olarak çöker ve metalik iyonu geçirmez olurlar. İnhibitörlerin hidrolizinden OH^- iyonları oluşur [4]. Şekil 1.3. de anodik inhibitörlerin etki mekanizmasının nasıl olduğu görülmektedir.



Şekil 1.3. Anodik inorganik inhibitörlerin etkisi ve etki mekanizmaları.

İnhibitör konsantrasyon yeterince yüksek olduğunda, birincil passivasyon potansiyelindeki katodik akım yoğunluğu kritik anodik akım yoğunluğundan daha yüksek olur, yani potansiyel daha soy olur ve sonuçta metal pasifleşir [8, 9].

Anodik inhibitörlerin etkisi için, inhibitör konsantrasyonlarının çözeltide yeterince yüksek olması çok önemlidir. İnhibitörlerin uygun olmayan miktarı metali tamamen kaplamayacağı, metallerin bulunduğu bölgelerin açıkta kalacağı, dolayısıyla lokal bir korozyona neden olacağı için, koruyucu film oluşumunu etkiler [4, 8, 9].

Kritik değerin altındaki konsantrasyonlar, inhibitör içermeğen ortamlardan daha kötüdür. Genel olarak, çukurcuk korozyonuna neden olabilir, katodik ile karşılaştırıldığında anodik bölgede azalma meydana gelebilir veya pasifleşmenin olmamasına bağlı olarak genel korozyon gibi korozyonu hızlandırabilir [8].

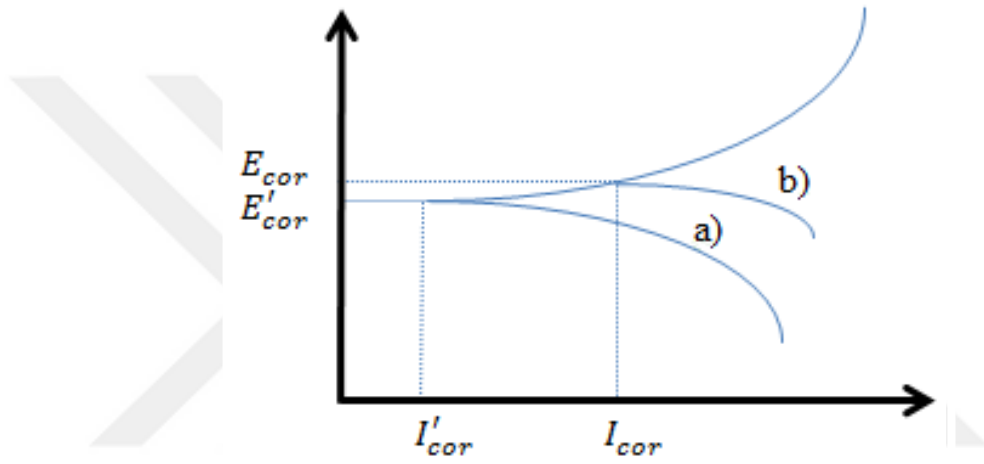
Anodik inorganik inhibitörlerin bazı örnekleri nitratlar, molibdatlar, sodyum kromatlar, fosfatlar, hidroksitler ve silikatlardır.

- Katodik inhibitörler

Korozyon işlemi sırasında, katodik korozyon inhibitörleri, metalin katodik reaksiyonunun oluşmasını engeller. Bu inhibitörler, alkalinite nedeniyle bir katodik reaksiyon üretebilen, dolayısıyla katodik sahalarda seçici olarak çökelen çözünmeyen bileşikler üretebilen metal iyonlarına sahiptirler. Bu alanlardaki indirgenebilir

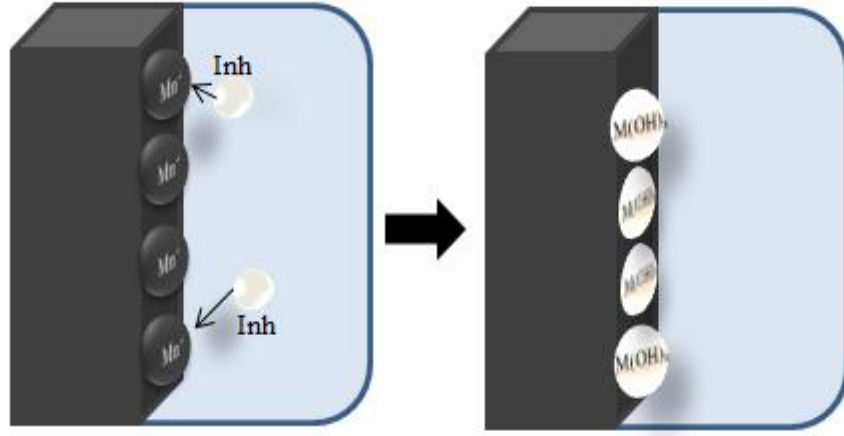
türlerin difüzyonunu kısıtlayan, metal üzerine kompakt ve yapışkan bir film biriktirilir. Böylece, yüzeyin empedansını ve oksijen difüzyonunu ve bu alanlardaki elektronların iletilmesindeki indirgenebilen türlerin difüzyonunun artırırılar. Bu inhibitörler yüksek katodik inhibisyona neden olurlar [4, 7, 10].

Şekil 1.4 de katodik bir inhibitör ile çözeltideki metal polarizasyon eğrisine bir örnek gösterilmektedir. Katodik reaksiyon etkilenirse korozyon potansiyeli daha negatif değerlere kaydırılır.



Şekil 1.4. Potansiyostatik polarizasyon diyagramı: Katodik inhibitörlerde metalin elektrokimyasal davranışı (a), aynı çözelti ile karşılaştırıldığında, inhibitörsüz (b).

Katodik inhibitörler, metal üzerinde çözülmeyen çökelti bariyeri oluşturarak onu kaplarlar. Böylece, tamamen korozyon ortamına batırılmış olsa dahi, metal ile temasının çevrenin temasını sınırlandırır, böylece korozyon reaksiyonunun oluşumu engellenir. Bu nedenle, katodik inhibitör konsantrasyondan bağımsızdır, bu nedenle anodik inhibitörden çok daha güvenlidirler. Şekil 1.5. korozyon sürecini sınırlandıran katodik inhibitörlerin mekanik etkisini göstermektedir [4].



Şekil 1.5. Katodik inhibitörlerin harekete geçme mekanizması illüstrasyonu.

İnorganik katodik inhibitörlerin bazı örnekleri, hidroksil (OH^-) ile reaksiyona giren magnezyum, çinko ve nikel iyonları [4]. Metal yüzeyin katodik alanına yerleşerek suda çözünmeyen ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$) gibi hidroksitleri oluştururlar. Aynı reaksiyon mekanizmasını polifosfatlar, fosfonatlar, taninler, ligninler [6] ve kalsiyum tuzları da gösterilebilir.

Sert sular içerisinde, magnezyum ya da kalsiyum bikarbonatın etkisinden dolayı bir tür inhibe mekanizması görülür. Geçici sert su metalin üzerine aktığında, karbonatların birikmesine yardımcı olabilir ve denge yakınında reaksiyonlara izin verilir ve metal yüzeyinde çökelmezler. CaCO_3 gibi presipitasyonlar katodik alanı kaplar ve metali korur. Dolayısıyla bu katodik inhibitör metal bileşimine değil sadece suyun kimyasına bağlıdır, bu nedenle tüm metallere uygulanabilir [4, 8].

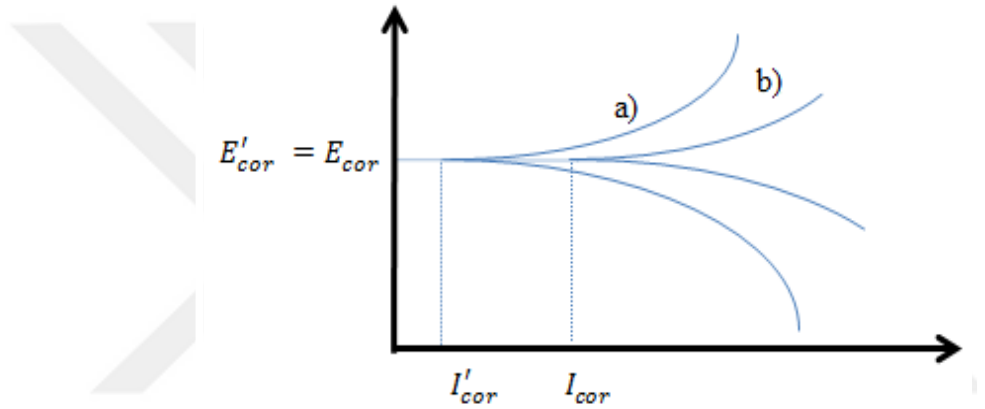
Örnek olarak asidik çözeltilerde katodik bölgede biriken antimon, arsenik ve bizmut oksitleri ve tuzları verilebilir. Bu katodik inhibitörler, aşırı gerilim olarak adlandırılan hidrojenin boşaltılmasını zorlaştıracak bir olgu nedeniyle hidrojen iyonlarının salınmasını en aza indirir.

b. Organik inhibitör

İnhibitör olarak kullanılan organik bileşikler, zaman zaman katodik, anodik veya birlikte katodik ve anodik inhibitörler olarak etki ederler, buna rağmen genelde bir film oluşturarak yüzeyde adsorbe olurlar. Doğal olarak, metal yüzeyinde güçlü bir

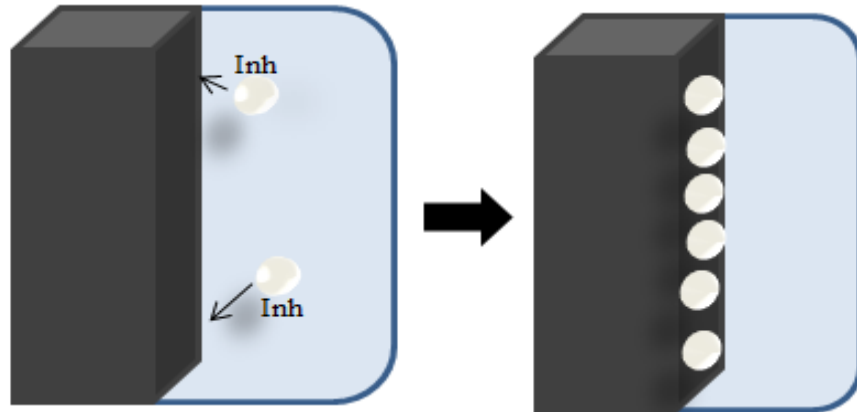
afinite sergileyen moleküllerin olması, iyi inhibisyon verimliliği ve düşük çevresel risk sergilemektedir [11]. Bu inhibitörler, elektrolit içindeki metalin çözünmesine engel olan metal yüzeyinde adsorbe moleküllerle bir koruyucu oluştururlar. Metali çevreleyen ortamda çözünebilir veya dağılıbilir olmalıdırlar [4].

Şekil 1.6, teorik bir potansiyostatik polarizasyon eğrisini gösterir, organik inhibitör ihtiva eden çözeltinin metal üzerinde anodik ve katodik davranış sergilediği görülebilir. İnhibitör ilavesinin ardından korozyon potansiyeli aynı kalır, ancak akım I_{cor} 'dan I'_{cor} 'a düşer.



Şekil 1.6. Teorik potansiyostatik polarizasyon diyagramı: Katodik ve anodik inhibitör içeren bir çözeltideki metalin elektrokimyasal davranışı (a) aynı çözeltiyle karşılaştırıldığında, inhibitörsüz (b).

Şekil 1.7 organik inhibitörler metal yüzeyine adsorbe olduğunda ve üzerinde koruyucu bir film oluşturduğu zaman etki mekanizmasını göstermektedir.



Şekil 1.7. Organik inhibitörün etki geçme mekanizmasının gösterimi: inhibitörün metal yüzeye adsorbe edilmesi vasıtasıyla etki eder. Inh, inhibitör molekülleri temsil etmektedir.

Bir organik inhibitörün etkinliği şunlara bağlıdır:

Kimyasal yapı;

- Organik molekülün büyüklüğü gibi;
- Karbon zinciri uzunluğu, aromatiklik ve / veya konjüge bağlanma;
- Moleküldeki bağ yapan atomların veya grupların türü ve sayısı (ya π veya σ);
- Metal alt tabakaya yapışma kuvveti gibi adsorpsiyon modunun metal yüzeyinin yapısı ve yükleri;
- Kompakt veya çapraz bağlı tabakaların olması;
- Metal kafesi atom olarak katı bir kompleks oluşturabilme kabiliyeti;
- Çevrede yeterli çözünebilme gibi elektrolit çözeltisinin tipi [12].

Bu organik korozyon inhibitörlerinin etkinliği, genellikle iyonlaşabilir hidrofilik veya hidrofobik kısımlara sahip moleküldeki S, O veya N atomu gibi polar fonksiyonel grupların olduğu heterosiklik bileşikler ve pi elektronların varlığına bağlıdır. Genellikle adsorpsiyon sürecinin kurulması için polar fonksiyonel gruplar reaksiyon merkezi olarak görülür [4, 11].

Oksijen, azot ve / veya kükürt içeren organik asit inhibitörleri, metalik yüzey üzerinde aktif korozyon bölgelerini bloke ederek adsorbe olurlar. En etkin ve etkili organik inhibitörler π -bağlarına sahip bileşikler olmasına rağmen, biyolojik toksisite ve çevreye zararlı özellikler gösterirler [13].

Kaplanan metal yüzeyi, inhibitör konsantrasyonu ile orantılı olduğundan, inhibitörün ortamdaki konsantrasyonları önemlidir [7, 14].

Aminler, üre, Merkaptobenzotiazol (MBT), benzotriazol ve toliotriazol, aldehitler, heterosiklik azot bileşikleri, kükürt içeren bileşikler ve asetilenik bileşikler ve ayrıca askorbik asit, süksinik asit, triptamin, kafein ve doğal maddelerin ekstraktları bazı örnekler arasındadır [4, 8, 11].

Buhar fazında etkin olan bazı inhibitörler (uçucu korozyon inhibitörü) vardır. Bazı örnekler şunlardır: disikloeksilamonio benzoat, diizopropilamonyum nitrit veya

benzoat, etanolamin benzoat veya karbonat ve ayrıca üre ve sodyum nitritin kombinasyonu [4, 7].

Bir inhibitörün etkinliğini analiz etmek için en kullanışlı teknik, ağırlık kaybı deneyleri, polarizasyon eğrisi yöntemi ve empedans ölçülmesi gibi elektrokimyasal ölçümlerdir. Buna ek olarak, mikroskopi teknikleri korozyon sürecini karakterize etmek için kullanılır.

Bütün inhibitör türleri için inhibitör konsantrasyonu ve bir veya daha fazla inhibitörün karışımının anti korozif mekanizmasını değiştirebilecek pH, bileşim, safsızlık, karıştırma, sıcaklık, sistemin geometrisi, inhibitör konsantrasyonu gibi çevresel şartların etki faktörlerinin dikkate alınması gerekmektedir [4, 15, 16, 17].

İnhibitörlerin tamamen güvenli kullanılabilmesi için, korozyonun asıl nedeni, maliyet ve inhibitörün çevre ile olası etkileşimleri, örneğin bir katalizör etkisi, çökeltme veya kirlenme gibi belirli faktörlerin dikkate alınması gerekir. İnhibitör kullanımından tatmin edici bir sonuç elde etmek için dört temel husus analiz edilmelidir.

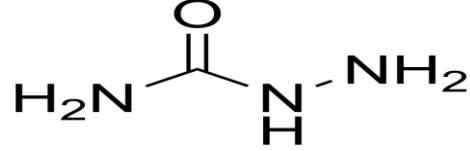
İnhibitör etkinliği aşağıdaki denklemlerle hesaplanabilir:

$$E_f = \frac{R_i - R_0}{R_0} \times 100 \quad (1.6)$$

E_f , inhibitör verimi (yüzdeler) olduğunda, R_i , inhibitörlü metalin korozyon hızıdır ve R_0 , inhibitörsüz metalin korozyon hızıdır [18].

1.5. Tiyosemikarbazid (TSC)

Semikarbazid, $OC(NH_2)(N_2H_3)$ formülüne sahip kimyasal bileşiktir. Suda çözünen beyaz bir katıdır. Üre'nin bir türevidir.



Şekil 1.8. Semikarbazid.

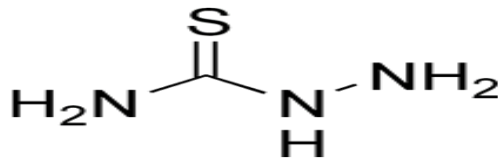
Üreyi hidrazin ile işleme sokma suretiyle hazırlanan bileşik:



Karbohidrazid verecek başka bir reaksiyon meydana gelebilir [19]:



Bir tiyosemikarbazid, basit bir örnek olan 4-Metil-3-tiyosemikarbazidin oksijen atomu yerine sülfür atomu türevidir. Semikarbazonlar, bir keton veya aldehid ile bir semikarbazid arasındaki yoğunlaşma reaksiyonu ile türetilir.



Şekil 1.9. Tiyosemikarbazid.

Semikarbazid ürünlerin (semikarbazonlar ve tiyosemikarbazonlar), hücrelerdeki bakır veya demire bağlanarak antiviral, anti-enfektif ve antineoplastik bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Semikarbazid, nitrofuran antibakteriyelleri (furazolidon, nitrofurazon, nitrofurantoin) ve ilgili bileşikleri içeren farmasötiklerin hazırlanmasında kullanılır. Semikarbazid, ince tabaka kromatografisinde (TLC) bir tespit reaktifi olarak kullanılır. Semikarbazid, TLC plakasında α -keto asitleri lekeler; sonuçlar ultraviyole ışık altında izlenerek tespit yapılır [20].

2. ELEKTROKİMYASAL ÇALIŞMA

2.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), farklı agresif ortamlarda pek çok materyalin korozyon davranışını araştırmak için kullanılan yüzeye zarar vermeyen güçlü, hızlı ve kesin sonuç elde edilen bir tekniktir [21]. Empedans spektrumu ile yüzey özellikleri, elektrot kinetikleri ve mekanik bilgiler elde edilebilir [22]. EIS deneyleri sırasında, araştırılmakta olan sisteme alternatif elektrokimyasal pertürbasyon (örn., Ac potansiyel) uygulanmaktadır. Pertürbasyon, belirli bir frekanstaki sinüs dalgasında potansiyel veya akımı olarak veya bazı farklı frekanstaki sinüs dalgalarının çimlenmesi olarak karakterize edilir [23]. Alternatif potansiyel, \vec{V} , alternatif akım, \vec{I} ile bölünerek, empedans fonksiyonu (vektör parametresi) Z elde edilir:

$$Z = \frac{\vec{V}}{\vec{I}} \quad (2.1)$$

Genel olarak empedans parametresi gerçek kısım (dirençli) ve sanal kısımdan (kapasitif veya endüktif) oluşur.

Elektrolit içindeki korozyona uğramış bir metalin elektrokimyasal arayüzeyi, empedansın gerçek kısmı genellikle elektrolitin elektriksel direnci, korozyon reaksiyonlarının yük transfer direnci ve yüzey filmin ohmik direnci ile ilişkili iken, sanal kısım, ara yüzeyde elektrokimyasal çift tabakanın kapasitansı ve yüzey filmi tarafından da etkilenen metal yüzeyinde adsorpsiyon / desorpsiyon ile ilişkilidir.

Korozyon biliminde ve mühendislikte korozyon direncinin bir ölçüsü olarak polarizasyon direnci olarak adlandırılan bir parametre kullanılır.

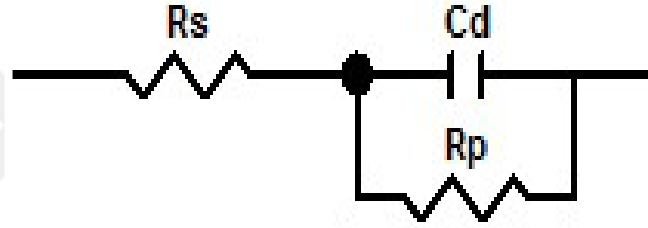
Polarizasyon direnci, açık devre koşullarında korozyon tepkimelerine karşı dirençtir ve yük transfer direncine, elektrolit ve yüzey filminin ohmik direncine ve kütle transfer kontrollü korozyonda difüzyon direncine bağlıdır. Gerçekte, genellikle bu faktörlerin bazıları polarizasyon direncinde baskındır.

Farklı korozyon sistemlerinde (örneğin, yük transfer kontrolü, difüzyon kontrolü veya bir karışım türü) farklı EIS spektrumları gözlenir.

EIS verilerini analiz ederek (Nyquist eğrisi, Bode eğrisi) sistemin korozyon mekanizması tanımlanabilir.

Uygulamada, EIS verilerini yorumlamak için genellikle elektrokimyasal arayüzlerin elektriksel özelliklerini tanımlamada eşdeğer elektrik devreler kullanılır [24].

Konsantrasyon polarizasyonunun göz ardı edildiği yük transfer kontrollü basit bir korozyon sisteminde Şekil 2.1'deki basit eşdeğer devre kullanılabilir:



Şekil 2.1. Bir zaman sabiti özellikli, yük transfer kontrolü altındaki korozyon sistemi için eşdeğer devre.

Burada R_s : referans elektrot ile çalışma elektrodu arasındaki çözelti direnci; R_p : polarizasyon direnci; C_d : çift tabaka kapasitansı.

Şekil 2.1'deki eşdeğer devre için empedans modülü Z , aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + j\omega C_d} \quad (2.2)$$

Düzenlemeden sonra:

$$Z = \left(R_s + \frac{R_p}{1+a^2} \right) - j \frac{aR_p}{1+a^2} \quad a = \omega C_d R_p \quad (2.3)$$

x ve y'yi aşağıdaki gibi kullanarak:

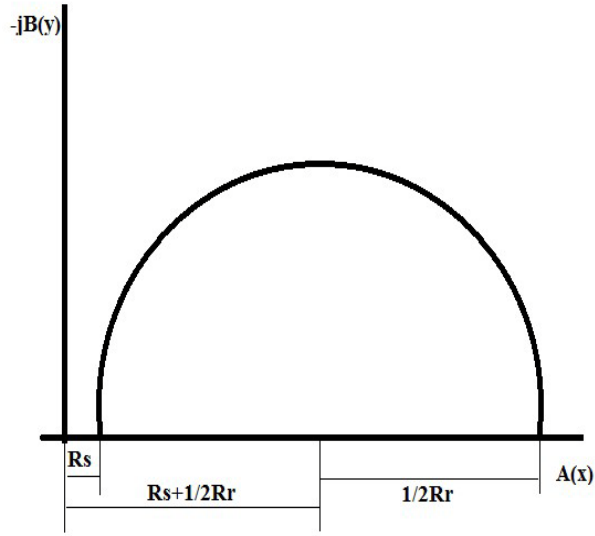
$$x = \left(R_S + \frac{R_r}{1+a^2} \right) \quad (2.4a)$$

$$y = \frac{aR_r}{aR_r} \quad (2.4b)$$

“a” parametresinin ortadan kaldırılması sonucu:

$$\left(x - R_S - \frac{1}{2} R_r \right)^2 + y^2 = \left(\frac{1}{2} R_r \right)^2 \quad (2.5)$$

Bu dairenin bir eğri denklemdir, yarıçap $R_r/2$ 'dir ve dairenin merkezi $(x=R_S+1/2R_r, y=0)$ noktasındadır. Devre için eşit Nyquist eğrisi Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Yük transfer kontrollü basit bir korozyon sistemi için Nyquist eğrisi.

$\omega \rightarrow \infty, a \rightarrow \infty$ olduğunda, eşitlik (2.5) alınır, ve: $x=R_s, y=0$

$\omega \rightarrow 0, a \rightarrow 0$ olduğunda, eşitlik (2.5) alınır, ve: $x=R_s+R_r, y=0$

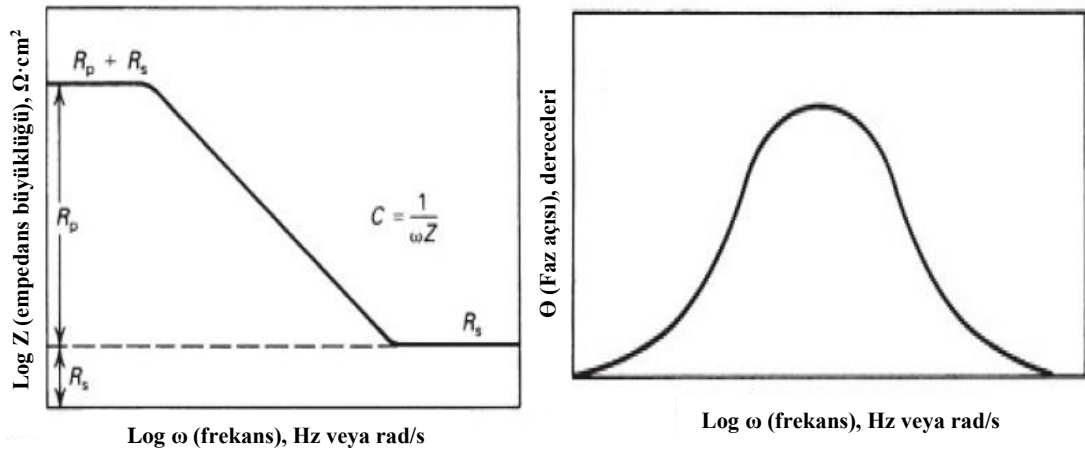
Sanal bölüm maksimum değerine ulaştığında (maksimum faz açısı), (2.4a), (2.4b) ve (2.5) denklemleriyle frekans ω_m şeklinde ifade edilir ve:

$$\omega_m = \frac{1}{C_d R_r} \quad (2.6)$$

Böylece, Nyquist eğrilerinin analiziyle R_s , R_p ve C_d , elde edilebilir. Şekil 2.3'de gösterildiği gibi Bode eğrisi eşdeğer devre parametrelerini oluşturmak için kullanılabilir. Piklerin sayısı zaman sabitlerinin sayısını gösterir. Bode eğrisinin faz açısında sadece bir tepe varsa, sistemin yalnızca bir zaman sabiti vardır. Bode eğrisinin faz açısında iki tepe noktası, sistemin iki zaman sabiti olarak karakterize edildiği anlamına gelir.

$$R_s = \lim_{\omega \rightarrow \infty} |Z| \quad (2.7)$$

$$R_s + R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} |Z| \quad (2.8)$$



Şekil 2.3. Yük transfer kontrolünde basit korozyon sistemi için Bode eğrisi [25].

Pratikte, inhibisyon etkinliği ($IE_R\%$) genellikle aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$IE_R\% = \frac{R_p - R_0}{R_p} \times 100 \quad (2.9)$$

Burada R_p ve R_0 sırasıyla inhibitörlü ve inhibitörsüz polarizasyon direnç değerleridir. ZView yazılımı, EIS spektrumlarını görüntülemek ve analiz etmek için kullanılmıştır. Bununla birlikte, denklem (2.9) vasıtasıyla elde edilen etkinlik değeri korozyon hızı oranı değil korozyon direncinin oranı anlamına gelir [26].

Şimdi artık farklı reaksiyonlar ve arayüzler için elde edilen deneysel empedans spektrumlarını doğrulamak ve nicel olarak yorumlamak mümkündür. Bununla birlikte, daha fazla zaman sabitleri içeren karmaşık sistemlerde EIS'deki en zor

problem elektrot proseslerinin modellenmesidir çünkü aynı deneysel spektrumu uydurmak için farklı elektrik devrelerinin kullanılması problemlerin ve hataların çoğunu ortaya çıkarmaktadır [27].

2.2. Lineer Polarizasyon Direnci (LPR)

Lineer Polarizasyon Direnci, korozyon direnci ölçümünde hızlı elektrokimyasal bir yöntemidir. LPR deneylerinde potansiyel, açık devre potansiyeli dolayında küçük bir aralıkta taranır ve sonuçta sistemin akımı ölçülür. Polarizasyon direnci, uygulanan potansiyel (aşırı potansiyel, E) ve kaydedilen akımın eğimidir [28] Ohm yasasına göre:

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial j} \right) \quad j = 0, \frac{\partial E}{\partial j} \rightarrow 0 \quad (2.10)$$

Burada R_p polarizasyon direncidir; E aşırı potansiyeldir; ve j, akım yoğunluğu:

$$j = I/A$$

Korozyon hızı, ölçülen polarizasyon direnci R_p ve Tafel eğimleri vasıtasıyla hesaplanabilir. Stern-Geary eşitliğine göre korozyon akım yoğunluğu i_{corr} , polarizasyon direnci R_p arasındaki bağıntı aşağıdaki gibidir [29]:

$$i_{corr} = \frac{1}{2.303} \cdot \frac{b_a b_c}{(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (2.11)$$

Burada b_a ve b_c sırasıyla anodik ve katodik korozyon reaksiyonlarının Tafel eğimleridir. Böylelikle $\frac{\partial E - B}{\partial j i_{corr}}$, polarizasyon eğrisinin açık devre potansiyeli dolayında doğrusal bir ilişki olduğu anlamına gelir. Düşük bir R_p , numuneye uygulanan küçük bir aşırı potansiyelin (polarizasyon) büyük bir akıma ve dolayısıyla yüksek bir korozyon oranına neden olacağına işaret eder.

2.3. Potansiyodinamik Polarizasyon (PD)

Elektrokimyasal aktivasyon kontrollü korozyon sistemleri için, diğer bir deyişle, anodik ve katodik reaksiyonların aktivasyon kontrolü altındada olduğu durumda Butler-Volmer denkleminde göre akım ve potansiyel polarizasyonu arasında genel bir ilişki vardır:

$$j = i_{corr} \left[\exp \frac{2.303 \Delta E}{b_a} - \exp \frac{-2.303 \Delta E}{b_c} \right] \quad (2.12)$$

Burada j ölçülen akım yoğunluğu ve ΔE aşırı potansiyel; b_a ve b_c sırasıyla anodik ve katodik Tafel sabitleridir.

Polarizasyon, ΔE büyük olduğunda (yaklaşık $> 100/n$ mV), yaklaşık olarak,

Anodik polarizasyon:
$$j_a = i_{corr} \exp \frac{2.303 \Delta E}{b_a} = i_a \quad (2.13a)$$

Katodik polarizasyon:
$$j_c = i_{corr} \exp \frac{-2.303 \Delta E}{b_c} = i_c \quad (2.13b)$$

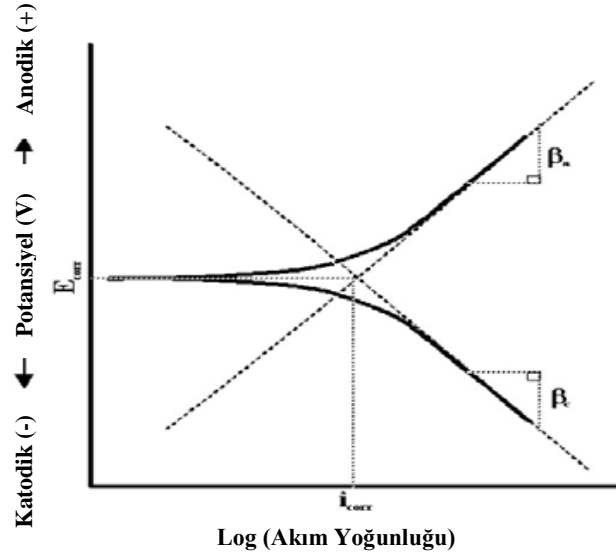
Bu, geniş bir polarizasyon aralığında, korozyona uğrayan metal elektrodun polarizasyon eğrisinin anodik kısmı veya katodik kısmı ile neredeyse çakıştığı anlamına gelir.

Ayrıca, (2.13a) ve (2.13b) denklemleri Logaritma'da ifade edilebilir:

$$\Delta E_a = -b_a \log i_{corr} + b_a \log i_a \quad (2.14a)$$

$$\Delta E_c = b_c \log i_{corr} - b_c \log i_c \quad (2.14b)$$

Dolayısıyla, Tafel bağıntısı anodik ya da katodik geniş bir polarizasyon aralığında, dış akım ile elektrod polarizasyonu arasındaki ilişkidir. Şekil 2.4'te şematik olarak gösterildiği gibi korozyon akımı i_{corr} katodik ve anodik polarizasyon eğrilerinin teğetinin kesişimi yoluyla elde edilebilir.



Şekil 2.4. Teorik katodik ve anodik polarizasyon eğrileri.

Korozyon akım yoğunluğu verilerine dayanarak, inhibisyon verimi aşağıdaki denkleme (2.15) göre hesaplanabilir:

$$IE(\%) = \frac{i_{corr} - i_{inh}}{i_{corr}} \times 100 \quad (2.15)$$

Burada i_{corr} ve i_{inh} sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü korozyon akım yoğunluğudur. Korozyon akımı doğrudan korozyon hızıyla bağlantılıdır, PD yöntemiyle elde edilen inhibisyon etkinliği, R_p (EIS, LPR) değerlerinden hesaplanan inhibisyon etkinliği ile karşılaştırıldığında, korozyon hızındaki azalmanın daha doğru bir ölçümüdür, bkz. Denklem (2.9), buda korozyon direncindeki değişime dayanmaktadır.

PD metallerin korozyon hızını ölçmek için en yaygın kullanılan elektrokimyasal yöntemlerden biridir. Bununla birlikte, ölçüm korozyon sisteminin yüzey yapısını değiştirir. Genellikle PD tekniği en son uygulanır.

3. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMA

3.1. Hesaplamalı Kimya

Korozyon inhibitörleri olarak kullanılan seçilmiş bileşiklerin çalışması için Semi ampirik kuantum kimya yöntemlerinden biri olan PM6, Hartree Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) gibi moleküler özellikleri tanımlamak için farklı bilgisayarlı yöntemler vardır. Birçok yaklaşımı ve ampirik verilerden bazı parametreleri kullanan yarı ampirik kuantum kimya yöntemleri, Hartree-Fock formülasyonuna dayanmaktadır. MNDO, AM1, PM3 yaklaşımları ve son geliştirmeler olan PDDG ve PM6 gibi yöntemler, Neglect of Diferansiyel Diatomik Overlap-Diferansiyel diatomik çakışmayı ihmal etme- (NDDO)'ye dayanmaktadır.

Hartree-Fock yönteminde, tek bir Slater determinantı, değişken durum ilkesini çağırarak varyasyon prensibine dayanan temel durum dalgası fonksiyonu olarak inşa edilmiştir. Elektron-elektron itme ortalamasını alır ve elektron korelasyonunu hesaba katmaz. DFT korelasyonun bir bölümünü hesaba katar ve moleküler özelliklerin tanımlanması için oldukça iyi sonuçlar verir. Bu çalışmada, Becke gradyanı değişim düzeltmeleri için B3LYP fonksiyonelleri [30], Lee, Yang ve Parr korelasyon fonksiyonelliği [31] ve DFT olarak Vosko, Wilk ve Nusair korelasyon fonksiyonelliği [32] inhibitör metal yüzey mekanizmasının tanımında kullanılmıştır. Gerçekleştirilecek hesaplama türleri ve mevcut hesaplama olanakları ve incelenecek sistemin boyutu seçme yöntemini etkiler. Mevcut çalışmada, B3LYP düzeyindeki hesaplamalar, 6-311++G (2d,2p) baz setleri kullanılarak yapılmıştır.

Komple Baz Seti (CBS) yöntemleri, kompozit yöntemlerin bir ailesidir: üyeleri: CBS-4M, CBS-QB3 ve CBS-APNO'dır. Bu yöntemler, G2 test setine karşı test edildiğinde 0,7; 1,1 ve 2,5 kcal/mol hata oranı verir. CBS yöntemleri George Petersson ve iş arkadaşları tarafından geliştirilmiş ve "tam" enerjiye birkaç tek nokta enerjisi dış değer tahmini yapmışlardır [33]. Buna karşılık, Gaussian-n yöntemleri, ek düzeltmeler kullanarak yaklaşımlarını gerçekleştirir. Düzeltilmiş Gaussian-2 G2 (+) yöntemine benzer şekilde, CBS-QB3, geometri optimizasyon adımı CBS-QB3 (+) vermek için dağılık fonksiyonların dahil edilmesi ile değiştirilmiştir [34]. CBS

yöntem ailesi, Gaussian 09W program paketindeki anahtar kelimeler aracılığıyla edinilebilir [35]. Yüksek doğruluklu CBS (komple temel set) yöntemleri, prosedürünün bir parçası olarak çok büyük temel setleri içeren tek noktalı HF (post-HF'den ziyade) düzey hesaplamalarını kullanır. Teorik olarak ve deneysel açıdan zor olan sistem çalışmalarında, büyük taban kümeleri olan geometri optimizasyonları hem HF hem de HF sonrası seviyelerde gerçekleştirilir [36].

3.2. Sertlik

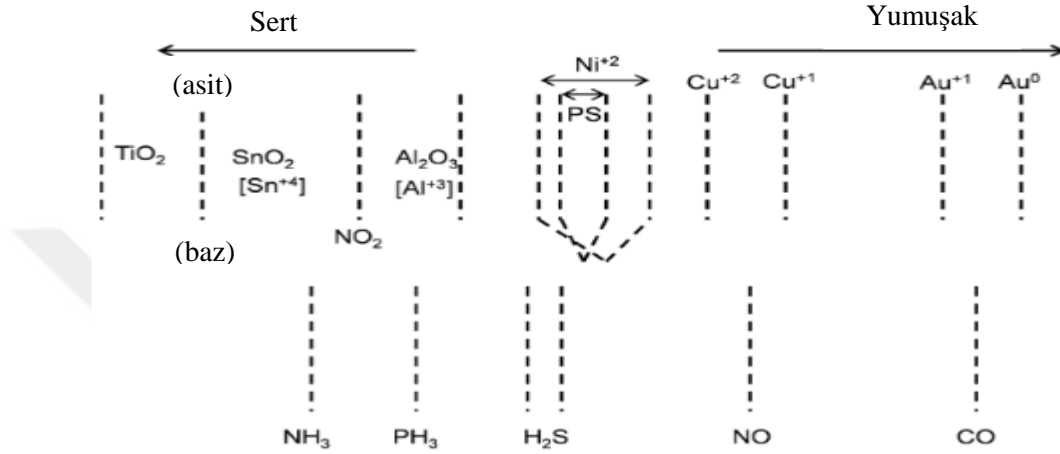
1963'te gerçekleştirdiği çalışmasında Louis, asitleri ve bazları dahil etmiş, Ralph Pearson iyon ve molekülleri dört kategoriye ayırmıştır: sert asitler, sert bazlar, yumuşak asitler ve yumuşak bazlar.

- i. Yumuşak baz: yüksek polarize edilebilir, düşük elektronegatif, oksitlenmesi kolay, boş düşük yörüngeler taşıyan donör atom;
- ii. Sert baz: düşük polarize edilebilir, yüksek elektronegatif, oksitlenmesi zor boş yüksek enerji orbitalleri taşıyan donör atom;
- iii. Yumuşak asit: düşük pozitif yüklü, büyük boyutlu ve kolayca uyarılan dış elektron taşıyan alıcı atom;
- iv. Sert asit: yüksek pozitif yüklü, küçük boyutu ve kolayca uyarılamayan dış electron taşıyan alıcı atom. Bu sınıflandırmanın bazı örnekleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. *Sert ve yumuşak asitler ve bazların sınıflandırılması.*

Asit /Baz Türü	Örnekler
Sert asitler	H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Ir^{3+} , La^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , VO^{2+} , UO_2^{2+} , $BeMe_2$, BF_3 , BCl_3 , $B(OR)_3$, $AlMe_3$.
Yumuşak asitler	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^+ , Cs^+ , Tl^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} .
Sert Bazlar	H_2O , OH^- , F^- , Cl^- , $CH_3CO_2^-$, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , ROH , RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 .
Yumuşak Bazlar	RSH , RS^- , R_2S , I^- , CN^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, R_3P , R_3As , $(RO)_3P$, RNC , CO , C_2H_4 , C_6H_6 , R^- , H^- .

Şekil 3.1 bazı atomların sertlik ve yumuşaklık değerlerini göstermektedir. Sert asitler yumuşak bazlardan ziyade sert bazlarla reaksiyona girmeyi tercih ederler. Tersine, yumuşak asitler, sert bazlardan ziyade yumuşak bazlarla bağlanmayı tercih ederler. Bu ilke HSAB prensibi olarak bilinir; HSAB kısaltması Sert ve Yumuşak Asitler ve Bazlar anlamına gelmektedir [37].



Şekil.3.1. Bazı atomların sertliği ve yumuşaklığı.

1962'de John Edwards nükleofilik reaktivite üzerine bir bildiri yayınlamıştır. Bazı substratlar, OH^- gibi kuvvetli bazik nükleofiller ile hızlıca tepki verirler, ancak I^- veya tiyoüre gibi polarize olabilen nükleofiller ile reaksiyona girmezler. Örnekler asil halidler veya fosfat esterlerdir. Hidrojen peroksit veya Pt (II) kompleksleri gibi diğer substratlar, hızla I^- veya tiyoüre ile reaksiyona girer, ancak OH^- ile çok yavaş reaksiyona girerler [38].

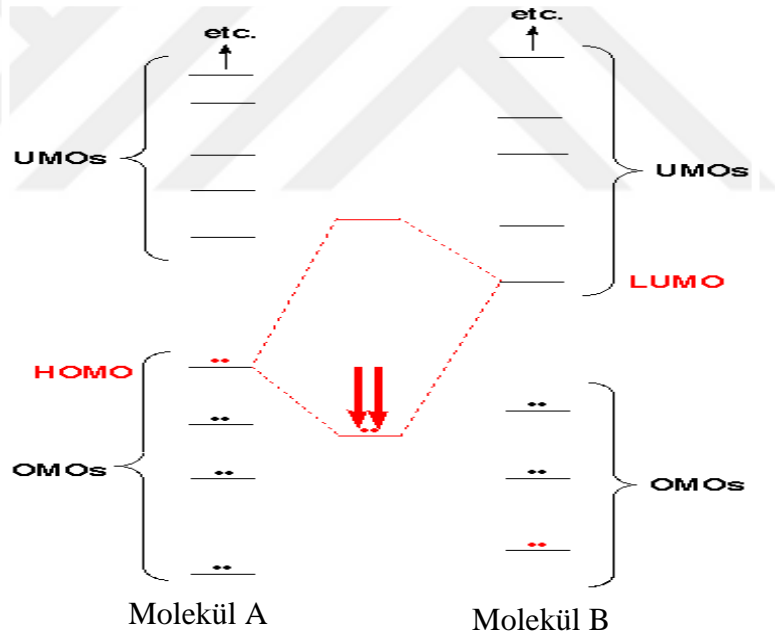
3.3. Yumuşaklık

Yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) göre bir moleküler sistemin karakteristiği bütün elektron yoğunluğu tarafından belirlenir, ancak elektron yoğunluğu tek başına yapısal sorunlara ve değişime tepki veren tüm kimyasal olayları ifade edemez. Dış koşullar, son zamanlarda elektron yoğunluğundan türetilen reaktivitenin, elektron yoğunluğundan elde edilen indekslerin genişletilmesi ve uygulanmasına ayrılmış olan bir sistemin kimyasal reaktivitesi üzerindeki ifadeye daha belirgindir. (HSAB) kuralı kimyasal potansiyel ve yumuşaklık metnidir [39].

3.4. HOMO-LUMO Etkileşimi

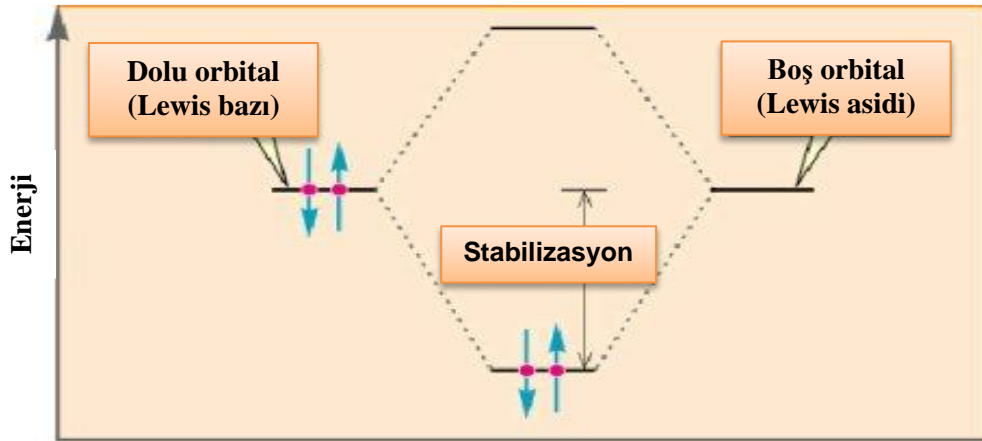
İki kimyasal tür (atom veya molekül) bir araya geldiğinde, ayrılmış türlerin yörüngeleri (ve enerjileri) açısından yeni molekül orbitallerini (ve enerjilerini) anlayabiliriz. Bir türün bir yörüngesinin bir yörüngesiyle diğerinin yörüngesel etkileşimi, iki yeni yörünge üretir; bunlardan biri bağ yapan diğeri bağa karşı orbitaldir. Bağ yapan diğere göre daha düşük enerjiye sahiptir Enerji değişiminin miktarı örtüşen orbitallerin enerjisine bağlıdır.

Her molekül, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) sahiptir. Bazen HOMO sadece molekül açısından yüksek değil, olağandışı derecede yüksektir. Bazen molekül açısından LUMO olağandışı derecede düşüktür.



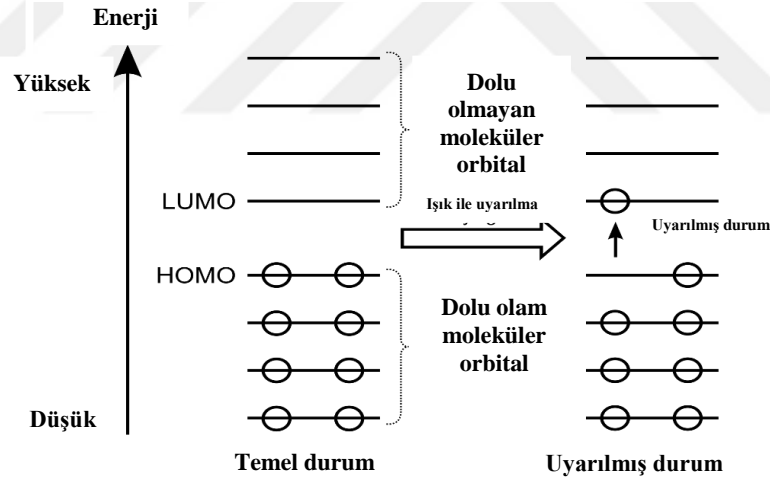
Şekil.3.2. HOMO-LUMO Etkileşimi.

HOMO ve LUMO arasında makul bir enerji eşleşmesi olduğunda, önemli miktarda enerji düşüşü olabilir. Eğer bu düşüş, diğer OMO'ların birbirleriyle etkileşiminden kaynaklanan itişin üstesinden gelmek için yeterli olur ise bir reaksiyon oluşur [40].



Şekil.3.3. HOMO-LUMO Etkileşimi ve Lewis bazlı asit.

HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı, HOMO-LUMO boşluğu olarak adlandırılır. HOMO ve LUMO bazen sınır orbitalleri olarak adlandırılır. Bu iki sınır orbitalleri arasındaki enerji farkı, geçiş metali komplekslerinin mukavemetini ve kararlılığını ve çözümde ürettikleri renkleri tahmin etmek için kullanılabilir [41].



Şekil.3.4. HOMO-LUMO temel durumda ve uyarılmış halde etkileşim.

Bir molekülün HOMO ve LUMO diyagramında her daire bir yörüngede bir elektronu temsil eder; Yeterli yüksek bir frekans HOMO'da bir elektron tarafından absorbe edildiğinde LUMO'ya atlar.

4. LİTERATÜR TARAMASI

Badr [42], karbon çeliğinin korozyon inhibitörleri olarak 1-etil-4 (2,4-dinitrofenil) tiyosemikarbazid (I), 1,4 difeniltiyosemikarbazid (II) ve 1-etil-4-feniltiyosemikarbazitin (III) 2,0 M HCl solüsyonlarında ağırlık kaybı, potansiyodel polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniklerini kullanarak inhibisyon verimliliğini araştırmıştır. Araştırma sonucunda:

- Tüm konsantrasyonlarda inhibitör konsantrasyonu % IE arttıkça inhibitör verimliliği artarken şu sıra ortaya çıkmıştır: I > II > III.
- Tiyosemikarbazid türevleri karışık tip inhibitörlerdir.

Goulart ve ark. [43] 1,0 M HCl karbon çeliğinin korozyon inhibitörleri olarak 4-etoksibenzaldehid tiyosemikarbazon, 4-hidroksibenzaldehid tiyosemikarbazon, 4-Hidroksi-3-metoksi tiyosemikarbazon, 2-Piridinkarboksaldehit tiyosemikarbazon, 2-indolkarboksaldehid semikarbazon ve 2-Piridinkarboksaldehit semikarbazon'un antikorozyon etkilerini moleküler modelleme, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gibi farklı teknikler kullanılarak araştırmışlardır. Araştırma sonucunda:

- Polarizasyon eğrileri, tahmini bileşiklerin hepsinin karışık inhibitörler olarak hareket ettiğini göstermiştir.
- EIS plotları, inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla inhibisyon verimliliğinin arttığını göstermiştir.
- Tahmini inhibitörlerin adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermuna uymaktadır.
- Teorik sonuçlar deneysel verilerle teyit edilmiş; deneysel ve teorik veriler, tiyosemikarbazonların semikarbazonlardan daha iyi korozyon inhibitörleri olduğunu göstermiştir.

El Azzouzi ve arkadaşları [44] (1E, 2E) -1,2-bis (tiyofen-2-ilmetlen) hidrazin (PP2) ve (1E, 2E) -1,2-bis Piro-2-ilmetlen) hidrazin (PP3) gibi bazı hidrazin türevlerinin 1,0 M HCl solüsyonlarındaki yumuşak çelik korozyon inhibitörleri

olarak kullanmışlardır. Ağırlık kaybı, elektrokimyasal çalışmalar ve kuantum kimyasal hesaplamaları ile araştırmalar yapmışlardır. Araştırmanın sonuçlarına göre:

- İnhibitör etkinliği, inhibitör konsantrasyonundaki artış ile birlikte artmıştır ve şu sıralama ortaya çıkmıştır: PP3 > PP2.
- HCl çözeltilerinde yumuşak çelik yüzeyinde PP2 ve PP3'ün adsorpsiyonu, Langmuir izoterm modeline iyi uyum sağlamıştır.
- Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri PP2 ve PP3'ün karma tip korozyon inhibitörleri olarak davrandıklarını göstermiştir.
- Hesaplanan kuantum kimyasal parametreleri, inhibitörlerin elde edilen η (%) değerini destekler.

Tazouti ve ark. [45] üç kinoksalinon türevinin ((E) -3-stirilkuinoksalin-2 (1H) -one (SQ), (E) -3- (4- metoksistiril) kuinoksalin-2 (1H) -on (MOSQ) ve (E) -3- Metoksistiril) -7-metilkuinoksalin-2 (1H) -on (MOSMQ)) 1,0 M HCl yumuşak çelik ortamında ağırlık kaybı yöntemi, elektrokimyasal ölçümler, sıcaklık ve kuantum kimyasal hesaplamaların etkisini kullanarak korozyon inhibitor olarak etkilerini incelemişlerdir. Buna göre:

- Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, kinoksalinon türevlerinin karışık tip korozyon davranışı gösterdiğini göstermiş.
- İnhibisyon etkinliği konsantrasyonlara bağlıdır ve şu sırada etkilidir: MOSQ > MOSMQ > SQ.
- Tahmini inhibitörlerin adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermuna uymaktadır.
- Teorik ve deneysel sonuçlar çok iyi uyumuştur.

Ghazoui ve ark. [46] (6-metil-3-oksopiridazin-2-il) asetat (GK2)'ın 1,0 M HCl yumuşak çelikte korozyon inhibitor etkisini ağırlık kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır. Araştırmanın sonucunda:

- Polarizasyon eğrileri, GK2'nin karışık inhibitör olduğunu göstermiştir.
- İnhibitör etkinliği, inhibitör konsantrasyonundaki artışla birlikte, 10^{-3} M'de maksimum 83.1% değerine ulaşacak şekilde artmıştır.
- Değerlendirilen inhibitörlerin adsorpsiyonu Langmuir izoterm modeline uygun olduğu bulunmuştur.

Singh ve ark. [47] N,N'-[(methylimino)dimethylidyne] di-2,4-xylidine (MIDX)'nin 0,5 M H₂SO₄ yumuşak çelikte korozyon inhibitor etkisini elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), potansiyel polarizasyon ve gravimetrik yöntemleri kullanarak çalışmışlardır. Çalışmanın sonucunda:

- Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, MIDX'in karma tip baskın katodik inhibitör olduğunu göstermiştir.
- Değerlendirilen inhibitörlerin adsorpsiyonu, Langmuir izoterm modeli ve El-Awady'nin kinetik-termodinamik modele uyum göstermiştir.

Quartarone ve ark. [48] 3- (dimetilaminometil) indol'un 1,0 M HCl yumuşak çelikte korozyon inhibitor etkisini Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve gravimetrik ölçüm tekniklerini kullanarak araştırmışlardır. Çalışmalarının sonucunda:

- Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, Gramin'in karışık bir tip olduğunu göstermiştir.
- Gramine adsorpsiyonu Langmuir'in izotermi izlemiştir.
- Gramine, 25-55 °C sıcaklık aralığında 1,0 M hidroklorik çözeltilerde yumuşak çeliğin aşınmasına karşı iyi önleyici özelliklere sahip olduğunu bulmuştur.

Negm ve ark. [49] çalışmalarında N, N-pentan-2,4-diyiliden-piridin-4-amin (NDSI), N, N- (3-benzilidenepentan-2,4-diyilidene) dipiridin-4-amin (NBDSI), N, N- [3- (4-metoksibenziliden) pentan-2,4-diyiliden] dipiridin-4-amin (NMDSI) ve N, N- [3- (4-klorobenziliden) pentan-2,4-diyiliden] dipiridin-4-amin (NCDSI) 'nın 1,0 M HCl karbon çelik üzerindeki korozyon inhibitor etkilerini gravimetrik ölçümler,

polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır. Çalışmanın sonucunda:

- Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, her iki bileşiğin karışık bir tip olduğunu göstermiştir.
- İnhibisyon etkisi sırasıyla şu şekilde bulunmuştur: NMDSI > NBDSI > NDSI > NCDSI.
- Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, her iki bileşiğin karışık bir tip olduğunu göstermiştir.

Yadav ve arkadaşları [50] dört benzilidin malononitril (BMN) molekülünün (2-Benzilidenamalononitril, 2- (4-Dimetilamino benziliden) malononitril, 2- (4-Hidroksi-3-metoksibenziliden) malononitril ve 2- (4-Nitrobenziliden) malononitril) 1,0 M HCl yumuşak çelikteki korozyon etkisini ağırlık kaybı, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve moleküler modelleme yöntemlerini kullanarak incelemiştir. Araştırmanın sonucunda şu sonuçlara ulaşılmıştır:

- MS yüzeyinde inhibitörlerin adsorbe edilmesi Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur.
- Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, tüm inhibitörlerin karışık tip olduğunu göstermiştir.
- Kuantum kimyasal ve yüzey karakterizasyonu deneysel verileri desteklemiştir.

Zhang ve ark. [51] 2- (4-piridil) -benzimidazol (PBI), Benzimidazol (BI) ve Piridin (Py)'nin 1,0 M HCl yumuşak çelik üzerindeki korozyon etkisini ağırlık kaybı ve elektrokimyasal ölçüm tekniklerini kullanarak incelemiştir. Çalışmanın sonucunda şu verilere ulaşılmıştır:

- PBI, yumuşak çelik korozyonu için iyi bir inhibitördür ve inhibitör etkinliği, PBI inhibitör konsantrasyonunun artışı ile birlikte artmıştır.
- İnhibisyon etki sırası şu şekildedir: PBI > BI > Py.

- Teorik sonuçlar, ağırlık kaybı ölçümlerinden elde edilen sonuç ile iyi bir uyum göstermiştir.

İbrahim ve ark. [52], 2,0 M HCl solüsyonlarında kekik yapraklarını yumuşak çelik korozyon inhibitörleri olarak kullanmışlardır. Çalışmalarında ağırlık kaybı ölçümleri ve çeşitli elektrokimyasal teknikler kullanarak testlerini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmanın sonucunda şu verilere ulaşmışlardır:

- Deneysel sonuçlar, kekik yapraklarının inhibitör konsantrasyonundaki artışla birlikte inhibitör etkinliğinin arttığını göstermiştir.
- Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, kekik yaprakları karışık tip olduğunu göstermiştir.
- MS yüzeyinde inhibitörlerin adsorbe edilmesi Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur.

Ebenso ve ark. [53], sülfasetamid (SAM), sülfapiridin (SPY), sülfamerazin (SMR) ve sülfatizazolün (STI) asidik ortamdaki yumuşak çelik üzerindeki korozyon inhibisyon verimliliklerini kuantum kimyasal hesaplamaları ile araştırmışlardır. Çalışmanın sonucunda şu verilere ulaşılmıştır:

- İnibisyon etkisi şu şekilde sıralanmıştır: $SMR > SPY > STI > SAM$.
- Çalışılan sülfonamidlerin hesaplanan % IE'sinin deneysel korozyon inhibisyon verimliliklerine yakın olduğu bulunmuştur.
- Deneysel veriler Langmuir'in izotermini izlemiştir.

Bayol ve ark. [54] sodyum karboksimetilselülozun (Na-CMC) ağırlık kaybı ve elektrokimyasal ölçümleri kullanarak 1,0 M HCl'de yumuşak çelik korozyona karşı inhibisyon performansı incelemiştir. Çalışmanın sonucunda şu bulgular kaydedilmiştir:

- Deneysel sonuçlar, inhibitör etkinliğinin Na-CMC konsantrasyonun artmasıyla birlikte arttığını göstermektedir.

- Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, Na-CMC'nin karışık tip olduğunu göstermiştir.
- İnhibitörün adsorpsiyonu Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur.



5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Deneysel Kısım

5.1.1. Ağırlık Kaybı Ölçümü

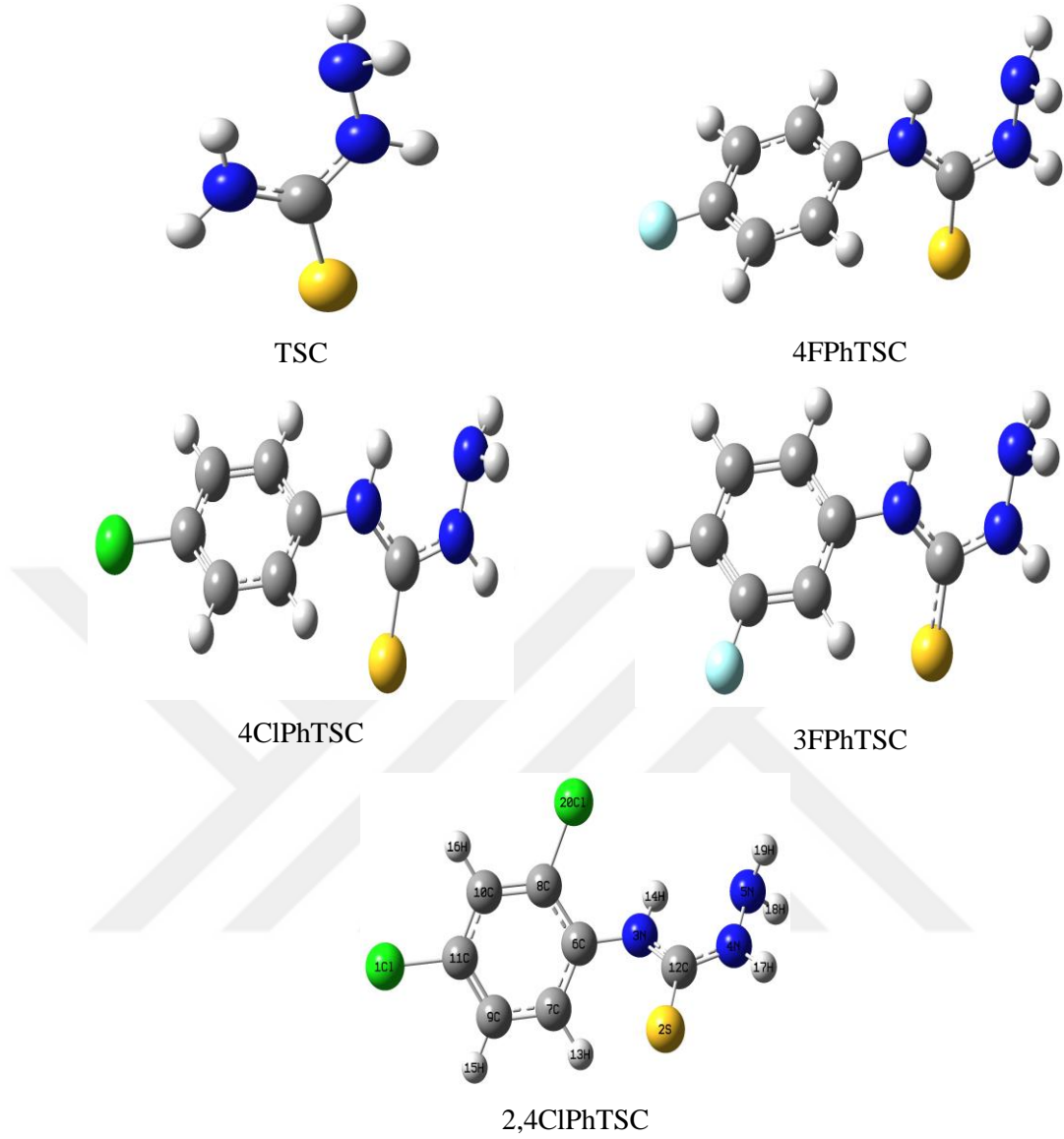
Yumuşak çelik kuponlar damıtılmış su ile yıkandı, asetonla kurutuldu, tartıldı ve kullanılmadan önce nemsiz bir desikatörde saklandı. Önceden temizlenmiş ve tartılmış kuponlar 1,0 M HCl ve farklı derişimlerde $1,0 \times 10^{-3}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-4}$ M ve $5,0 \times 10^{-5}$ M 4ClPhTSC içeren çözeltilere daldırılarak 298 K'de 24 saat ve 48 saat bekletildi.

Testin sonunda numuneler dikkatlice distile su ile yıkandı, kurutuldu ve tartıldı. Ağırlık kaybı, deneyin öncesi ile sonrası arasındaki farktan hesaplandı. Korozyon hızı $\text{mg.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ cinsinden hesaplandı.

5.1.2. Elektrokimyasal Ölçüm

Elektrokimyasal ölçümler için kütlece % 0,11 Si; % 1,01 Cr; % 0,99 Mn ve % 97,89 Fe'den oluşan yumuşak çelik (MS) kullanılmıştır. Polyester içine gömülen ve korozyon ortam ile temas halinde olan yüzey alanı $0,6359 \text{ cm}^2$ olan yumuşak çelik elektrodun elektriksel iletkenliği bir bakır telle sağlandı. Her deneyden önce, yumuşak çelik yüzeyler farklı kalınlıklarda zımpara kağıdıyla (150, 600 ve 1000) mekanik olarak parlatılmış, aseton ile yağdan arındırılmış, damıtılmış su ile durulanmış ve hücrenin içine yerleştirilmiştir.

TSC türevlerinin moleküler yapıları Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. TSC, 4FPhTSC, 4ClPhTSC, 3FPhTSC ve 2,4ClPhTSC için optimize edilmiş geometriler.

Elektrokimyasal deneyler üç elektrodlu hücre içinde gerçekleştirildi. Çalışma elektrodu disk şeklindeki yumuşak çelik, karşı elektrot platin ve referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanıldı.

Elektrokimyasal ölçümler, bilgisayar kontrolünde bir CHI660B elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

Yumuşak çelik elektrot 60 dakika süreyle çözeltiye daldırılmış ve daha sonra serbest korozyon potansiyeli (E_{corr}) kaydedilmiştir. Her test için yeni hazırlanmış çözeltiler kullanıldı.

Elektrokimyasal empedans ölçümleri korozyon potansiyelinde, 5 mV büyüklükteki sinüzoidal potansiyel dalgası 10^5 ila 3×10^{-3} Hz arasında değişen frekanslarda uygulandı. Empedans diyagramları Nyquist eğrileri şeklinde verildi.

Lineer polarizasyon direnci ölçümlerinde, yumuşak çelik $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ tarama hızında korozyon potansiyelinden itibaren $\pm 10 \text{ mV}$ potansiyel aralığında polarize edildi. Yumuşak çelik, korozyon potansiyelinin negatif tarafından pozitif tarafına her ölçümde tek devir polarize edildi. Elde edilen akıma karşı gelen potansiyel kaydedildi. Polarizasyon direnci (R_p) değerleri akım potansiyel grafiklerinden elde edildi.

Tiyosemikarbazid türevlerinin korozyon inhibisyon etkisini gözlemlemek için korozyon potansiyelinden -300 mV katodik potansiyele ve $+300 \text{ mV}$ anodik potansiyele ile 2 mV.s^{-1} tarama hızında potensiyodinamik polarizasyon uygulandı. Tiosemikarbazid türevleri ilave edilmeden önce ve sonra korozyon akım yoğunlukları (i_{corr}) Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak belirlendi.

5.2. Teorik Bölüm

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT): B3LYP Yoğunluk fonksiyonel teori yöntemleri, hesaplama maliyetinde yalnızca çok hafif bir artışla Hartree-Fock hesaplamalarından önemli derecede daha fazla doğruluk elde edebilmeleri nedeniyle son yıllarda bu yöntemle yapılan hesaplamalar büyük oranda artmıştır [55]. DFT, yarı deneysel bir yöntemdir ve geleneksel korelasyon yöntemlerinden çok daha az hesaplama gerektiren bir şekilde elektron korelasyon etkileri içerdiğinden maliyet oranı üzerinde bu belirgin doğruluk yeteneğine sahiptir [56]. Elektron korelasyon etkileri, elektron yoğunluğunun genel fonksiyonelleri kullanılarak hesaplanır ve kinetik enerji, elektron-çekirdek etkileşimi, Coulomb itme kuvveti ve bir değişim-korelasyon terimi olmak üzere birkaç bileşene ayrılır. DFT yönteminin hibrid fonksiyonelleri de mevcuttur ve ek bir maliyet olmadan daha fazla doğruluğu olduğundan geleneksel işlevlerden daha üstün olduğu gösterilmiştir [57, 58]. Bir hibrid fonksiyonel, Hartree-Fock teorisinin tam değişimin bir kısmını diğer kaynaklardaki değişim ve elektron korelasyonu ile birleştirir. Bir hibrid DFT fonksiyoneline örnek olarak, Hartree-Fock teorisinin ve yoğunluk fonksiyonel

teorisinin karıştırılmasının sonucu olan B3LYP (Becke 3-Parametre, Lee, Yang ve Parr) yöntemi verilebilir. Bu hibrid yöntem, bu tezde sunulan araştırmada kapsamlı bir şekilde kullanılmıştır ve çok geniş bir dizi kimyasal sistem ve özellik için iyi performans gösterdiği kanıtlanmıştır [59, 60, 61] Aslında bugüne kadar en popüler DFT metodu haline gelmiş ve "kuantum kimyasının atölyesi" olarak anılmaya başlanmıştır [62, 63].

“Complete basis set” yöntemleri [64] yedi ya da sekiz basamak içermektedir:

1. Bir geometri optimizasyonu (HF/3-21* veya MP2/6-31G* düzeyinde, özel CBS yöntemine bağlı olarak).
2. Optimizasyon seviyesinde bir sıfır noktası enerjisi (ZPE) hesaplaması.
3. Çok büyük bir baz seti olan (6-311+G(3d2f,2df,p) veya 6-311+G(3d2f,2df,2p) bir HF tek noktalı hesaplama, belirli CBS yöntemine bağlı olarak).
4. Bir MP2 tek noktalı hesaplama (belirli CBS yöntemine bağlı olarak).
5. Sonlu bir taban kümesinin kullanılmasından dolayı hatayı tahmin etmek için çift doğal yörünge ekstrapolasyonu adı verilen bir şey.
6. Bir MP4 tek noktalı hesaplama.
7. Bazı CBS yöntemleri için, kuadratik bir yapılandırma (QCISD(T)) tek noktalı hesaplama.
8. Bir veya daha fazla ampirik düzeltme.

Artan doğruluk sırasına (ve artan bilgisayar süresine) göre üç temel CBS yöntemi vardır: CBS-4 (dört sıralı ekstrapolasyon için), CBS-Q (ikinci dereceden CI için) ve CBS-APNO (veya asimtotik çift doğal orbitaller için CBS-QCI/APNO). Bu yöntemler Gaussian 94 ve 98 programlarında anahtar kelimelerle bulunabilmektedir.

Gaussian 09W yazılımı TSC moleküllerinin türevlerinin optimizasyonu ve frekans hesaplamaları için kullanılmıştır [65, 66]. Bu tezde Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) ve CBS, elektronik yapı hesaplamaları kullanılacak teorisinin uygun seviyesine karar vermek için kullanılmıştır. Bu da temel küme ve metod kombinasyonu dikkate alındığında, sistemin en iyi tanımlanması çok önemlidir. DFT hesaplamaları, Becke'nin üç parametrelili hibrid fonksiyonelliği [67], bir temelli 6-311++G(2d,2p) ile Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu [68] kullanılarak TSC moleküllerinin

türevlerinin (E_{HOMO} , E_{LUMO} ve $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) ve diğer kuantum kimyasal parametrelerinin özelliklerini ve enerjisini çalışıldı [69].

Doğal bağ ortibal (NBO) hesaplamaları Gaussian 09W paketinde NBO 3.1 programında gerçekleştirilmektedir [70]. NBO hesaplamaları, bu program ile 6-311++(2d,2p) temel kümeleri kullanılarak DFT/B3LYP düzeyinde gerçekleştirildi.

DFT teoremi ve CBS teoremi bağlamında, E_{HOMO} ve E_{LUMO} sırasıyla Koopmans teoremi [71] tarafından verilen iyonlaşma potansiyelini (I) ve elektron afinitesini (A) belirlemek için hesaplanmıştır. I ve A şunlarla ilişkilidir:

$$I = -E_{HOMO} \quad (5.1)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (5.2)$$

Kimyasal sertlik, yumuşaklık ve HOMO-LUMO enerji aralığı birbiriyle yakından ilişkili kimyasal özelliklerdir. 1960'larda Pearson tarafından bulunan kimyasal sertlik, elektron bulutu polarizasyonuna karşı direnç veya kimyasal türlerin deformasyonu olarak tanımlanır. Maksimum Sertlik Prensibi, "bir kimyasal sistem kendisini maksimum sertlik elde edebilecek şekilde ayarlama eğilimi gösterir ve kimyasal sertlik bir kararlılık ölçüsü olarak düşünülebilir" şeklindedir. Pearson, yüksek HOMO-LUMO enerji boşluğu değerlerine sahip olan sert moleküllerin, düşük HOMO-LUMO enerji boşluğu değerlerine sahip yumuşak moleküllere kıyasla daha kararlı olduğunu göstermiştir. Öte yandan, yumuşaklık kimyasal türlerin polarizasyon kabiliyetinin bir ölçüsüdür ve yumuşak moleküllerin elektronları kolayca metal yüzeye verdiklerini ve iyi korozyon inhibitörleri olarak hareket ettiklerini belirtmek gerekir. İnhibitörlerin metalik bir yüzeye emilmesi, bir molekülün en büyük yumuşaklığı ve en düşük sertliği olan kısmında meydana gelir. Yang ve ark. lokal bir özellik olan yumuşaklığın (S) en yüksek değere sahip olduğu molekül kısmında adsorpsiyon oluşabileceğini bildirmiştir [72].

Ve bu ilişkiler DFT çerçevesi ve CBS içinde geçerlidir. Koopmans teorisini [71, 73] takiben, sertlik (η), yumuşaklık (σ) ve Kimyasal Potansiyel (μ) değerleri, en yüksek dolu moleküler orbitalin (E_{HOMO}) ve en düşük boş olan orbitalin enerjileri olarak (E_{LUMO}) belirlenebilir.

$$\eta = \frac{1}{2} (E_{HOMO} - E_{LUMO}) \quad (5.3)$$

$$\sigma = \frac{1}{2\eta} \quad (5.4)$$

$$\mu \approx \frac{1}{2} (E_{HOMO} + E_{LUMO}) \quad (5.5)$$

Kimyasal türün elektron çekim gücü olarak tanımlanan elektronegatiflik korozyon araştırmalarında önemli bir parametredir ve moleküllerin inhibisyon özelliklerinin tahmininde yaygın olarak kullanılır. Sanderson'un elektronegatiflik eşitleme ilkesine göre, bir metal ve bir inhibitör birbirine yaklaştığında, elektronlar kimyasal potansiyelleri veya elektronegativitesi eşit olana kadar düşük χ (inhibitör) 'ten daha yüksek χ (metal)' e akar. Bu ifadeden kolayca anlaşılabilir ki inhibitör molekülün elektronegatifliği inhibitörden metal yüzeye iletilen elektronların fraksiyonunu belirler. İyi bir korozyon inhibitörü düşük elektronegatiflik değerine sahiptir [74].

$$\chi \approx \frac{1}{2} (E_{HOMO} + E_{LUMO}) \quad (5.6)$$

Elektrofilite indeksi (ω) ve nükleofugalite (ΔE_n), moleküllerin metal yüzeylerin korozyona karşı inhibisyon performanslarını tahmin etmede yararlı teorik tanımlayıcılardır. Parr'ın elektrofilite indeksi, (5.7) eşitliğinde verilen moleküllerin kimyasal sertlik ve elektronegatiflik değerlerine dayanır ve nükleofugalite genellikle Elektrofilisitenin çarpımsal tersi olarak verilir. Elektrofilite değerlerine sahip olan moleküllerin, metalin korozyonunu önlemek için etkisiz oldukları açıktır. İyi bir korozyon inhibitörü düşük Elektrofilite (yüksek nükleofugalite) değerine sahiptir.

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (5.7)$$

$$\Delta E_n = -A + \omega = \frac{(\mu+\eta)^2}{2\eta} \quad (5.8)$$

$$\Delta E_e = I + \omega = \frac{(\mu-\eta)^2}{2\eta} \quad (5.9)$$

TSC moleküllerinin türevleri için polarizabiliteleri hesaplamak için standart Gaussian 09W'yi kullanarak polarlanabilme olasılıkları, sayısal farklılıktan ziyade analitik olarak elde edildi, bu nedenle 'Polar' anahtar kelimesi kullanıldı [75]. Yüksüz bir molekülün, zayıf genel bir elektrik alanı altındaki enerjisinin, Buckingham tipi genişleme [76, 77] ile ifade edilebilir ve (5.10) eşitliği kullanılarak hesaplanabilir:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (5.10)$$

Hiperpolarizabilite olarak tanımlanabilen β , birinci derecedir ve ayrıca 3x3x3 kullanıldığında 3. derece tensördür, 3D matrisin 27 bileşeni 10'a indirilebilir ve Gaussian 09W çıktısı bu matrisin 10 bileşenini sağlar (sırasıyla β_{xxx} , β_{xxy} , β_{xyy} , β_{yyy} , β_{xxz} , β_{xyz} , β_{yyz} , β_{xzz} , β_{yzz} , β_{zzz}). Birinci mertebeden hiperpolarize edilebilirliğin bileşenleri olan Kleinman [78, 79] simetrisine bağlı bileşenler (5.11) eşitliği kullanılarak hesaplanabilir:

$$\beta_{total} = \sqrt{(\beta_{xxx} + \beta_{xxy} + \beta_{xxz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yyz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2} \quad (5.11)$$

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

6.1. Deney Bölümü

6.1.1. Gravimetrik Ölçüm

Farklı konsantrasyonlarda 4ClPhTSC'nin 1,0 M HCl içindeki yumuşak çeliğin korozyona etkisi, 24 saat ve 48 saat daldırma süresinden sonra 298 K'de ağırlık kaybı yöntemi ile araştırıldı. Yumuşak çeliğin korozyon hızı (W) (6.1) eşitliği kullanılarak belirlenmiştir:

$$W = \frac{\Delta m}{St} \quad (6.1)$$

Burada Δm , S ve t kütle kaybı, elektrodun yüzey alanı (burada $8,22 \text{ cm}^2$) ve daldırma süresi (24 saat ve 48 saat). Korozyon inhibitörünün inhibisyon etkinliği ($\%IE$) (6.2) eşitliği ile tanımlanmaktadır:

$$\%IE = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (6.2)$$

W_0 ve W , sırasıyla inhibitör yokluğunda ve varlığında korozyon hızlarıdır.

Tablo 6.1 yumuşak çeliğin korozyon hızı değerlerini ve 4ClPhTSC'nin inhibisyon etkinliğini göstermektedir. Tablo 6.1'e göre inhibitör içeren ortamda korozyon hızı dağılımı $0.000256-0.000017 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ arasında değişmekte ve inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla inhibisyon etkinliği artmaktadır. İnhibisyon etkinliği $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 4ClPhTSC içeren ortamda 24 saatte % 96, 48 saatte % 98 olmuştur [54].

Tablo 6.1. Ağırlık kaybı ölçümünden elde edilen 1,0 M HCl ortamında MS'nin korozyonu için 4ClPhTSC'nin çeşitli konsantrasyonlarda inhibisyon verimliliği.

24 s	W (mg·cm ⁻² ·h ⁻¹)	θ	% IE
1,0 M HCl	0,000708	-	-
1x10 ⁻⁵	0,000256	0,64	64
5x10 ⁻⁵	0,000079	0,89	89
1x10 ⁻⁴	0,000068	0,90	90
5x10 ⁻⁴	0,000033	0,95	95
1x10 ⁻³	0,000026	0,96	96
48 s			
1,0 M HCl	0,000775	-	-
1x10 ⁻⁵	0,000254	0,67	67
5x10 ⁻⁵	0,000064	0,92	92
1x10 ⁻⁴	0,000047	0,94	94
5x10 ⁻⁴	0,000025	0,97	97
1x10 ⁻³	0,000017	0,98	98

6.1.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Ölçümü

Tiosemikarbazit türevlerinin varlığında ve yokluğunda 1.0 M HCl'de yumuşak çelik için anodik ve katodik polarizasyon eğrileri 298 K'de çalışılmıştır. Tipik polarizasyon eğrileri Şekil 6.1 - Şekil 6.5'te gösterilmiştir. 2,0 M ve 3,0 M HCl çözeltilerdeki MS elektrod için potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 6.6 ve Şekil 6.7'de verilmiştir. Korozyon potansiyeli (E_{corr}), korozyon akımı yoğunluğu (I_{corr}) ve anodik (β_a) ve katodik (β_c) Tafel eğimleri gibi korozyon parametreleri Tablo 6.2 ve Tablo 6.3'te listelenmiştir. İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda MS korozyon reaksiyonu için korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) değerleri, katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline (E_{corr}) ekstrapolasyonu ile belirlendi. Yüzey kaplama kesri (θ) ve inhibisyon verimliliği yüzdesi (% IE) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplandı:

$$\theta = \frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}}{i_{corr}^{\circ}} \quad (6.3)$$

$$IE\% = \theta \times 100 \quad (6.4)$$

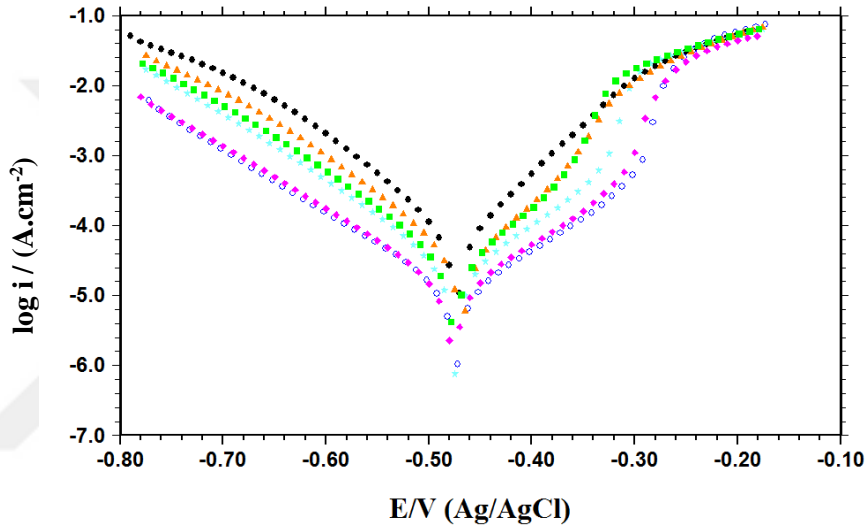
Burada i°_{corr} ve i_{corr} sırasıyla inhibitör yokluğunda ve varlığında MS'nin korozyon akımı yoğunluklarıdır.

Polarizasyon ölçümlerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler E_{corr} , i_{corr} , katodik Tafel eğimleri (β_c) Tablo 6.2'de gösterilmiştir.

Tablo 6.2. Çeşitli konsantrasyonlardaki tiyosemikarbazid türevlerinin varlığında ve yokluğunda 1,0 M HCl içinde MS için potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.

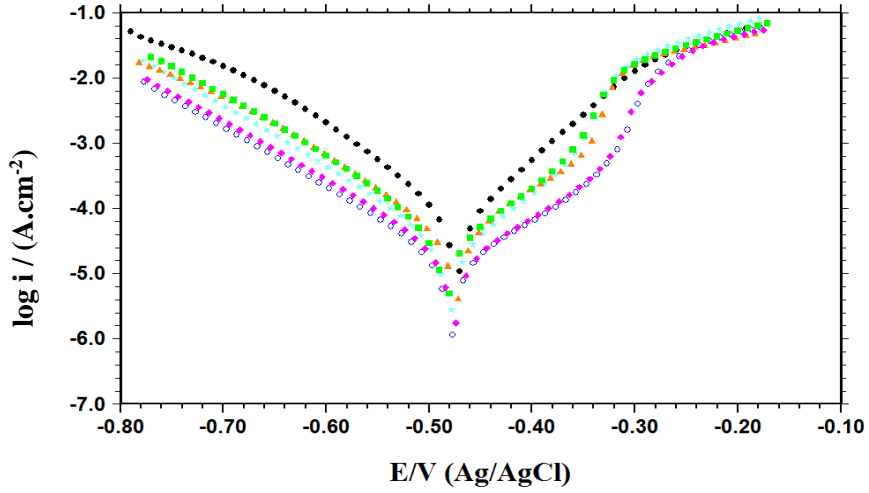
İnhibitör	C_{inh} (M)	E_{corr} , V	$-\beta_c$, mV/dec	i_{corr} , $\mu A/cm^2$	θ	IE%
TSC	1,0 M	-0,473	86	28,58	-	-
	1×10^{-5}	-0,485	91	28,30	0,01	1,1
	5×10^{-5}	-0,488	89	16,04	0,44	44
	1×10^{-4}	-0,487	91	16,55	0,42	42
	5×10^{-4}	-0,492	95	12,50	0,56	56
	1×10^{-3}	-0,492	94	11,71	0,59	59
4FPhTSC	1×10^{-5}	-0,474	95	12,44	0,56	56
	5×10^{-5}	-0,482	93	13,66	0,52	52
	1×10^{-4}	-0,480	98	10,64	0,63	63
	5×10^{-4}	-0,475	103	6,81	0,76	76
	1×10^{-3}	-0,478	105	5,89	0,79	79
4CIPhTSC	1×10^{-5}	-0,470	135	11,08	0,61	61
	5×10^{-5}	-0,471	125	7,19	0,75	75
	1×10^{-4}	-0,489	94	7,19	0,75	75
	5×10^{-4}	-0,481	101	4,37	0,84	84
	1×10^{-3}	-0,493	95	4,75	0,83	83
3FPhTSC	1×10^{-5}	-0,468	90	13,95	0,51	51
	5×10^{-5}	-0,475	94	11,39	0,60	60
	1×10^{-4}	-0,474	97	9,01	0,69	69
	5×10^{-4}	-0,476	109	5,10	0,82	82
	1×10^{-3}	-0,473	113	4,70	0,84	84
2,4CIPhTSC	1×10^{-5}	-0,460	95	8,52	0,70	70
	5×10^{-5}	-0,482	100	6,80	0,76	76
	1×10^{-4}	-0,481	124	5,28	0,82	81
	5×10^{-4}	-0,473	144	4,07	0,86	86
	1×10^{-3}	-0,470	164	4,01	0,86	86

Tablo 6.2'den, korozyon akım yoğunluğunun (i_{corr}), inhibitör içermeyen çözeltide $28,58 \mu\text{A.cm}^{-2}$ iken en yüksek derişimde TSC içeren ortamda $11,71 \mu\text{A.cm}^{-2}$ 'ye düştüğü görülebilir. IE değerleri, TSC konsantrasyonundaki artışla birlikte artmış ve 1×10^{-3} M konsantrasyonunda % 59'luk bir değere ulaşmıştır. Anodik ve katodik bölgeledeki akım yoğunlukları inhibitörsüz ortama kıyasla daha düşük değerlere sahiptir (Şekil 6.1). Katodik Tafel eğimi (β_c), TSC eklenmesiyle biraz değişmiştir. TSC yumuşak çeliğin korozyon potansiyelini (E_{corr}) biraz negatif potansiyele kaydırmıştır.



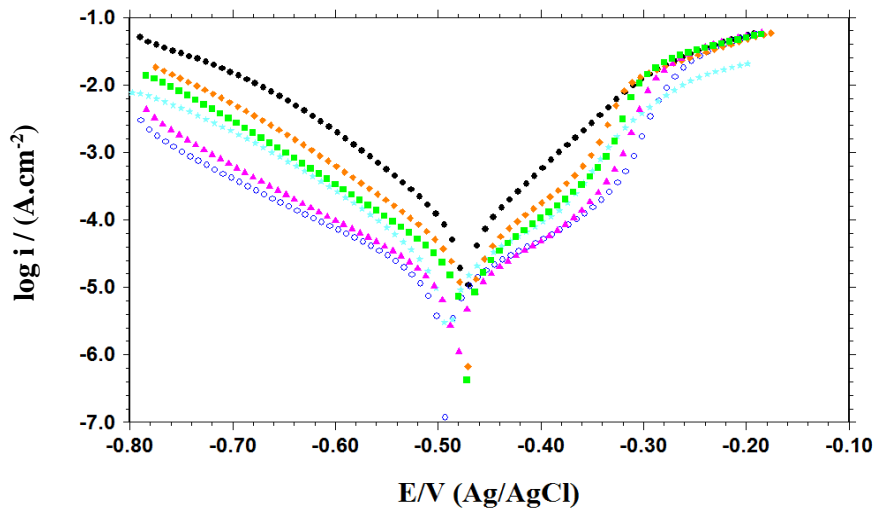
Şekil 6.1. 1,0 M HCl ortamında potansiyodinamik polarizasyon eğrileri: inhibitörsüz (●) ve TSC'nin farklı konsantrasyonlarında: 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).

Tablo 6.2'den, korozyon akım yoğunluğunun (i_{corr}), inhibitör içermeyen çözelti için $28,58 \mu\text{A.cm}^{-2}$ iken 1×10^{-3} M derişimde 4FPhTSC içeren ortamda $5,89 \mu\text{A.cm}^{-2}$ 'ye düştüğü görülmektedir. % IE değerleri, 4FPhTSC derişimindeki artış ile artmış ve 1×10^{-3} M konsantrasyonunda % 79'luk bir değere ulaşmıştır. Katodik Tafel eğimi (β_c) değerleri, 4FPhTSC yoğunluğunun artmasıyla artmıştır. 4FPhTSC varlığında E_{corr} 'da kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Anodik ve katodik bölgelerdeki akımların yoğunluğu, inhibitörsüz ortama kıyasla daha düşük değerlere sahiptir (Şekil 6.2).



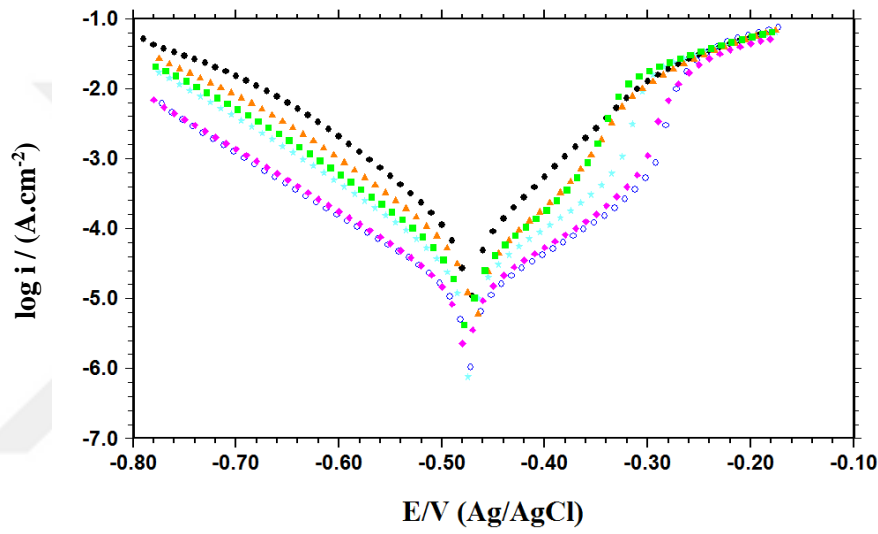
Şekil 6.2. 1,0 M HCl ortamında MS potansiyodinamik polarizasyon eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 4CIPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).

Tablo 6.2'den, korozyon akım yoğunluğunun (i_{corr}), inhibitör içermeyen çözelti için $28,58 \mu\text{A.cm}^{-2}$ 'den, incelenen 4CIPhTSC'nin 5×10^{-4} M konsantrasyonunda $4,37 \mu\text{A.cm}^{-2}$ 'ye düştüğü görülmektedir. % IE değerleri, 4CIPhTSC konsantrasyonundaki artış ile artmış ve 5×10^{-4} M konsantrasyonunda % 84'e ulaşmıştır. Katodik Tafel eğimi (β_c) değerleri, 4CIPhTSC derişiminin artışı ile azalmıştır. İnhibitör, yumuşak çeliğin korozyon potansiyelini (E_{cor}) biraz negatif potansiyele kaydırmıştır. Anodik ve katodik bölgelerdeki akım yoğunluğunun, 1.0 M HCl çözeltisine kıyasla daha düşük değerlere sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 6.3).



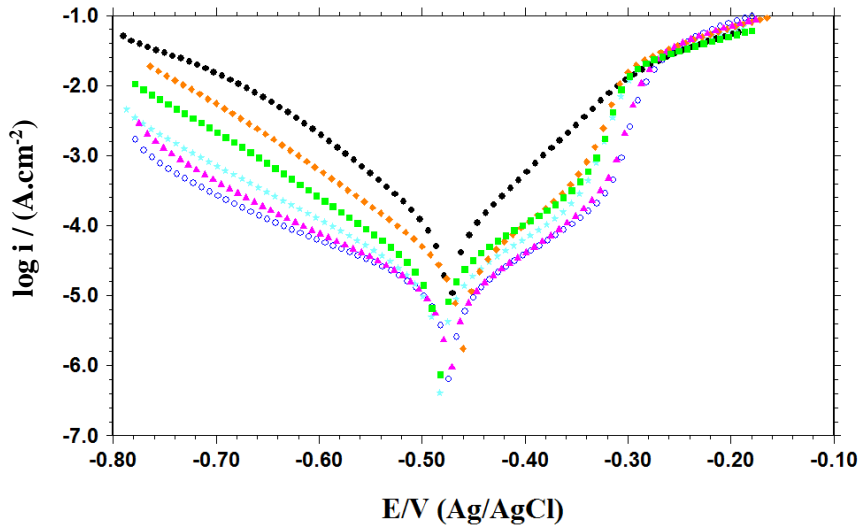
Şekil 6.3. 1,0 M HCl ortamında MS potansiyodinamik polarizasyon eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 4CIPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).

Tablo 6.2'den, korozyon akım yoğunluğunun (i_{corr}), inhibitör içermeyen çözelti için $28,58 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 'den, incelenen 3FPhTSC'nin 1×10^{-3} M konsantrasyonunda $4,70 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 'ye düştüğü açıktır. % IE değerleri, 3FPhTSC konsantrasyonundaki artış ile artmış ve 1×10^{-3} M konsantrasyonunda % 84'lük bir değere ulaşmıştır. Katodik Tafel eğimi (β_c) değerleri 3FPhTSC derişiminin artmasıyla artmıştır. E_{corr} 'ın 3FPhTSC varlığında kayda değer bir eğilim gözlenmemiştir. Anodik ve katodik bölgelerdeki akım yoğunluğunun, inhibitörsüz ortama kıyasla daha düşük değerlere sahip olduğu kaydedilmiştir (Şekil 6.4).



Şekil 6.4. 1,0 M HCl ortamında MS potansiyodinamik polarizasyon eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 3FPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).

Tablo 6.2'den, korozyon akım yoğunluğunun (i_{corr}) inhibitör içermeyen çözelti için $28,58 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 'den 1×10^{-3} M derişimde 2,4CIPhTSC konsantrasyonunda $4,01 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 'ye düşmüştür. IE değerleri 2,4CIPhTSC konsantrasyonundaki artış ile artmış ve 5×10^{-4} M ve 1×10^{-3} M derişimlerde % 86'lık bir değere ulaşmıştır. Katodik Tafel eğimi (β_c) değerleri, 2,4 CIPhTSC konsantrasyonunun artışı ile artmıştır. E_{corr} 'da 2,4 CIPhTSC varlığında kayda değer bir değişim olmamıştır. Anodik ve katodik bölgeledeki akım yoğunluğu, inhibitörsüz ortama göre daha düşük değerlere sahiptir. Korozyonun azalması, MS yüzeyinde adsorbe edilmiş inhibitör moleküllerin kaplanmasına bağlanabilir (Şekil 6.5).



Şekil 6.5. 1,0 M HCl ortamında MS potansiyodinamik polarizasyon eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 2,4ClPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (▲), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).

İnhibitör konsantrasyonu arttıkça, korozyon akım yoğunluğu değerleri azalmış, tüm çözeltilerde inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerleri, 2,4ClPhTSC'de % 70-86, 4ClPhTSC'de % 61-84, 3PhTSC'de % 51-84, 4PhTSC'de % 56-79 ve TSC'de % 1-59 arasında değişmiştir.

Polarizasyon eğrilerinden, inhibitör bileşiklerinin derişimlerinin artmasıyla akım yoğunluğunun azaldığı ve β_c değerlerinin arttığı görülmektedir. β_c değerlerinin artması, katodik reaksiyon hızının azaldığını göstermektedir. Bu nedenle, tiyosemikarbazid türevleri, katodik reaksiyonu anodik reaksiyondan daha çok etkilemiş ve inhibitörlerin ilavesi, yumuşak çelik yüzey üzerindeki hidrojen indirgenme reaksiyon hızını etkilemiştir [50, 80].

Metal yüzeyinde adsorbe koruyucu bir tabakanın oluşmasıyla korozyon potansiyeli ve yaklaşık -0,300 V (Ag/AgCl) arasındaki iyi bir inhibisyon etkinliği görülmüştür. Genellikle desorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanan -0.300 V (Ag / AgCl) 'den daha pozitif olan potansiyelerde, tüm inhibitörlerin çözünme reaksiyonundaki inhibisyonu azalmaktadır. Bu gözlenen olgu, MS'in belirgin bir şekilde çözünmesinin bir sonucu olabilir ve bu da inhibitör filmin metal yüzeyden ayrılmasına neden olur. Bu durumda, inhibitörün desorpsiyon hızı, adsorpsiyon hızından daha yüksektir [81].

Bu sonuçlar inhibitörlerin inhibisyon modunun elektrot potansiyeline bağlı olduğunu göstermektedir.

Anodik ve katodik akım eğrileri, tüm inhibitör konsantrasyonlarının artmasıyla değişmiş, ancak katodik eğriler tüm inhibitör moleküllerin adsorbe edilmesiyle daha fazla etkilenmiştir. Paralel Tafel eğrileri hidrojen indirgenme reaksiyonunun aktivasyon kontrollü olduğunu ve metal yüzeyini kapatarak korozyonu engellediğini göstermektedir [82]. E_{corr} değerindeki değişim 85 mV'dan fazla olduğu durumlarda, bir bileşik anodik veya katodik bir inhibitör olarak tanımlanabilir. E_{corr} 'un en büyük değişimi yaklaşık 20 mV'dir (Tablo 6.2). Bu nedenle, tüm inhibitörler karma tip inhibitör olarak davranmaktadır.

Anodik ve katodik akım eğrileri, tüm inhibitör konsantrasyonlarının artmasıyla değişmiş, ancak katodik eğriler tüm inhibitör moleküllerin adsorbe edilmesiyle daha fazla etkilenmiştir. Paralel Tafel eğrileri hidrojen indirgenme reaksiyonunun aktivasyon kontrollü olduğunu ve metal yüzeyini kapatarak korozyonu engellediğini göstermektedir [82]. E_{corr} değerindeki değişim 85 mV'dan fazla olduğu durumlarda, bir bileşik anodik veya katodik bir inhibitör olarak tanımlanabilir. E_{corr} 'un en büyük değişimi yaklaşık 20 mV'dir (Tablo 6.2). Bu nedenle, tüm inhibitörlerin karma tip inhibitör olarak davrandığı görülmektedir.

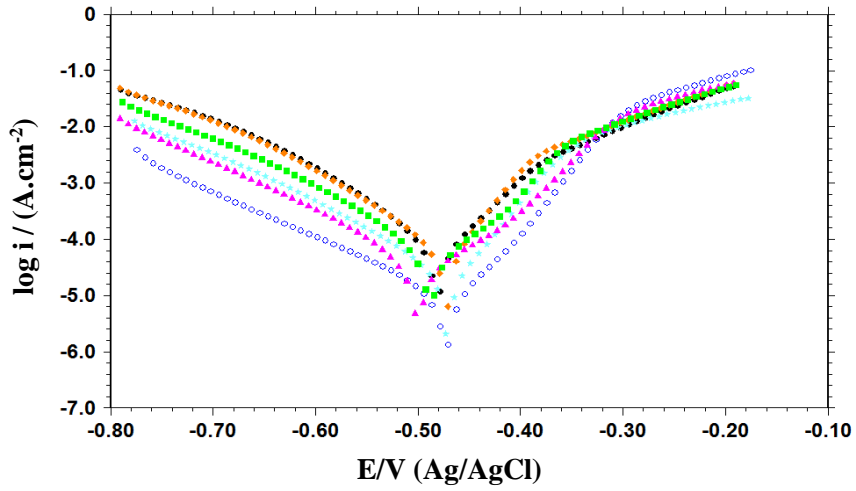
6.1.3. Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Asit konsantrasyonunun inhibitörlerin inhibisyon etkinliği üzerindeki etkisini incelemek için, 1 saatlik bekleme süresi sonunda çeşitli konsantrasyonlarda inhibitör içeren 298 K'de 2,0 M ve 3,0 M hidroklorik asitte elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır. Şekil. 6.6 ve Şekil. 6.7'de farklı konsantrasyonlarda HCl çözeltilerinde MS elektrodun anodik ve katodik polarizasyon eğrileri verilmiştir. Asit konsantrasyonunun korozyon potansiyeli (E_{corr}), korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) ve katodik (β_c) Tafel eğrileri gibi korozyon parametreleri üzerindeki etkisi Tablo 6.3'te verilmiştir.

Tablo 6.3. Çeşitli konsantrasyonlarda 4ClPhTSC'nin varlığında ve yokluğunda 2,0 M ve 3,0 M HCl'deki MS için potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.

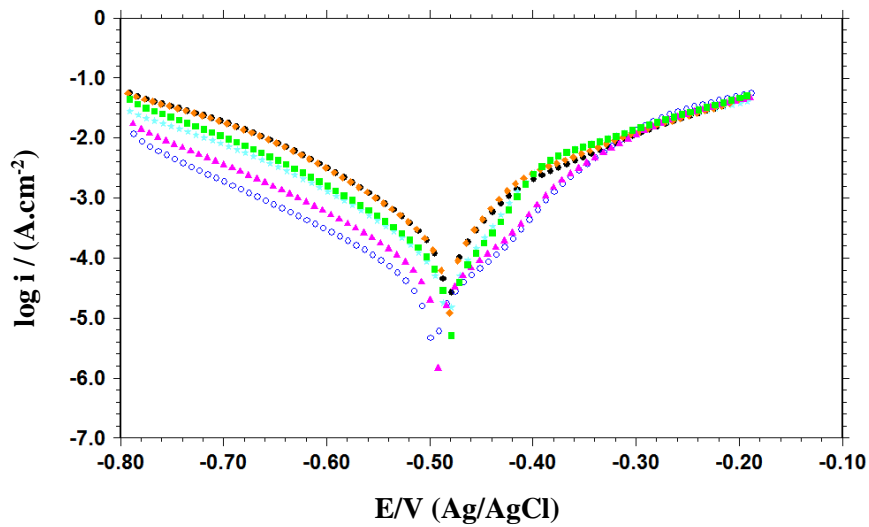
C_{inh} (M)	E_{corr} , V	$-\beta_c$, mV/dec	i_{corr} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	θ	% IE
2,0 M HCl	-0,481	89	35,03	-	-
1×10^{-5}	-0,471	90	26,22	0,25	25
5×10^{-5}	-0,487	100	25,98	0,26	26
1×10^{-4}	-0,471	102	10,42	0,70	70
5×10^{-4}	-0,499	109	15,57	0,56	56
1×10^{-3}	-0,472	126	4,29	0,88	88
3,0 M HCl	-0,481	97	74,82	-	-
1×10^{-5}	-0,476	99	65,59	0,12	12
5×10^{-5}	-0,480	98	37,47	0,50	50
1×10^{-4}	-0,482	102	35,93	0,52	52
5×10^{-4}	-0,490	109	22,00	0,71	71
1×10^{-3}	-0,495	114	13,79	0,82	82

Korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) değerleri inhibitör içermeyen 2,0 M HCl çözeltisinde $35,03 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ iken değişik derişimlerde 4ClPhTSC'nin eklenmesiyle azalmış, 1×10^{-3} M derişimde $4,29 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ olmuştur. IE değerleri, 4ClPhTSC konsantrasyonundaki artış ile artmış ve 1×10^{-3} M konsantrasyonda % 88'lik bir değere ulaşmıştır. Katodik Tafel eğimi (β_c) değerleri, 4ClPhTSC konsantrasyonunun artışı ile artmıştır. Asidik ortama eklenen 4ClPhTSC yumuşak çeliğin korozyon potansiyelini (E_{cor}) fazla değiştirmemiştir. Katodik bölgelerdeki akım yoğunluğunun, 2,0 M HCl çözeltisine kıyasla daha düşük değerlere sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.6. 2,0 M HCl ortamında MS potansiyodinamik polarizasyon eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 2,4ClPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).

Korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) değerleri inhibitör içermeyen 3,0 M HCl çözeltisinde $74,82 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ iken değişik derişimlerde 4ClPhTSC'nin eklenmesiyle azalmış, 1×10^{-3} M derişimde $13,79 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ olmuştur. IE değerleri, 4ClPhTSC konsantrasyonundaki artış ile artmış ve 1×10^{-3} M konsantrasyonda % 82'lik bir değere ulaşmıştır. Katodik Tafel eğimi (β_c) değerleri, 4ClPhTSC konsantrasyonunun artışı ile artmıştır. Asidik ortama eklenen 4ClPhTSC yumuşak çeliğin korozyon potansiyelini (E_{cor}) fazla değiştirmemiştir. Katodik bölgelerdeki akım yoğunluğunun, 3,0 M HCl çözeltisine kıyasla daha düşük değerlere sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.7. 3,0 M HCl ortamında MS potansiyodinamik polarizasyon eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 4ClPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).

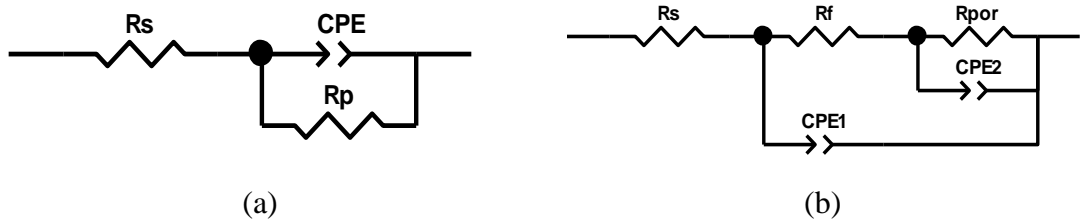
Sonuçlar, çalışılan her üç konsantrasyonunda inhibitör konsantrasyonu ile birlikte inhibisyon etkinliğinin arttığını göstermektedir.

6.1.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

TSC'nin inhibisyon etkinliği ve adsorpsiyon izoterminin doğası hakkında daha fazla bilgi almak ve daha sonra adsorpsiyon polarizasyonu ölçümlerini değerlendirmek için 298 K'de çalışma yapılmıştır.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), organik olarak kaplanmış metallerin performansını değerlendirmek için elektrot yüzeyini bozmayan, hızlı ve kullanışlı bir tekniktir. Aynı zamanda organik inhibitörlerin metal üzerindeki koruyucu özelliklerinin araştırılmasında da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [83, 84]. Metal / çözelti arayüzünde çift tabakayı önemli ölçüde bozmadığından bu teknikten güvenilir sonuçlar elde edilebilir. Ayrıca, EIS elektrokimyasal sistemlerin karakterizasyonu için ayrıntılı bilgi sağlayabilir ve kinetik ve mekanik bilgi zenginliğine katkıda bulunur [85, 86].

Deneysel verilerle, ZView yazılımı kullanarak Şekil 6.8a ve Şekil 6.8b'deki eşdeğer devreler oluşturulmuştur.[87].



Şekil 6.8. Empedans spektrumunu uydurmak için kullanılan eşdeğer devre (a) Inhibitör yokluğunda ve (b) inhibitor varlığında.

(a) $R_p = R_{ct} + R_d + R_a$, (b) $R_p = R_f + R_{por}$ ($R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$) R_s diagram için: çözelti direnci R_{ct} ; yük transfer direnci, R_d : difüz tabaka direnci, R_a : metal / çözelti arayüzünde birikmiş türlerin direnci, R_f : film direnci, R_{por} : por direnci, CPE_1 : film kapasitansı, CPE ve CPE_2 : çift tabaka kapasitansı.

İnhibisyon etkinliği yüzdesi, IE (%), aşağıdaki ifade kullanılarak hesaplandı:

$$IE(\%) = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \quad (6.5)$$

Burada R_p ve R_p^0 sırasıyla inhibitörlü veya inhibitörsüz elektrodun polarizasyon direncidir. Her bir sistem için ilgili korozyon parametreleri Tablo 6.4'te gösterilmektedir.

Tablo 6.4. TSC türevlerinin varlığında ve yokluğunda 1,0 M HCl içinde MS için Nyquist eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.

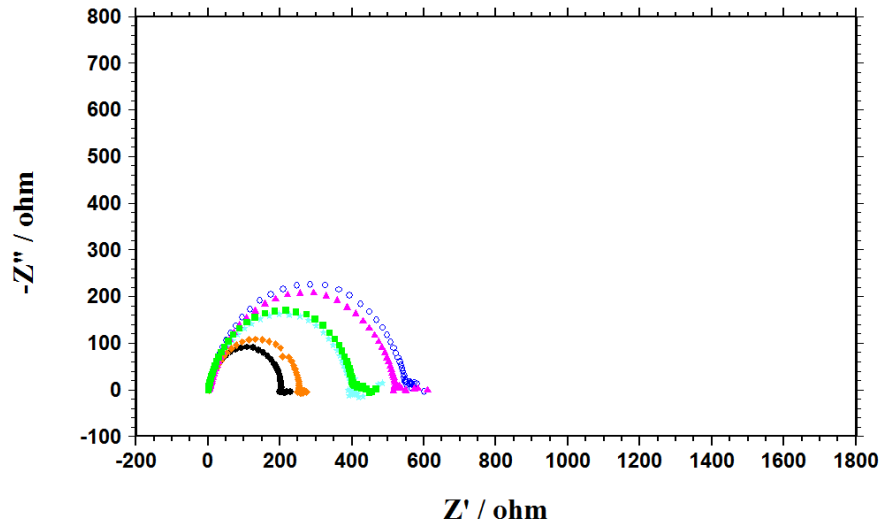
	C_{inh} (mM)	EIS						LPR				
		R_1 ($\Omega.cm^2$)	R_2 ($\Omega.cm^2$)	CPE_1 ($\mu F.cm^{-2}$)	n_1	R_3 ($\Omega.cm^2$)	CPE_2 ($\mu F.cm^{-2}$)	n_2	R_p ($\Omega.cm^2$)	IE (%)	R_p ($\Omega.cm^2$)	IE (%)
TSC	Blank	3,7	202	175	0,93	-	-	-	202	-	234	-
	1×10^{-5}	3,8	3	200	0,98	310	144	0,98	313	35	362	35
	5×10^{-5}	2,0	3	210	0,89	405	1600	0,88	408	50	462	49
	1×10^{-4}	2,2	13	220	0,89	383	1020	0,84	396	49	483	52
	5×10^{-4}	2,7	4	228	0,86	520	477	0,90	524	61	599	61
	1×10^{-3}	3,2	4	194	0,87	549	617	0,91	553	63	637	63
4FPhTSC	1×10^{-5}	2,7	12	130	0,95	378	479	0,79	390	48	419	44
	5×10^{-5}	1,7	34	150	0,92	692	170	0,85	726	72	820	71
	1×10^{-4}	1,4	33	115	0,87	838	100	0,91	871	77	1003	77
	5×10^{-4}	2,2	25	120	0,86	933	177	0,87	958	79	1066	78
	1×10^{-3}	1,9	75	104	0,86	970	110	0,95	1045	81	1162	80
4ClPhTSC	1×10^{-5}	2,0	15	99	0,7	421	120	0,97	436	54	443	47
	5×10^{-5}	1,8	30	90	0,95	774	62	0,91	804	75	1184	80
	1×10^{-4}	3,7	44	988	0,62	1130	89	0,90	1174	83	1354	83
	5×10^{-4}	1,9	50	128	0,93	1235	72	0,86	1285	84	1462	84
	1×10^{-3}	1,9	53	150	0,92	1463	90	0,81	1516	87	1616	86
3FPhTSC	1×10^{-5}	1,6	12	1062	0,78	353	174	0,94	365	45	364	36
	5×10^{-5}	1,8	20	340	0,86	535	109	0,92	555	64	699	67
	1×10^{-4}	1,7	59	99	0,92	773	180	0,86	832	76	995	76
	5×10^{-4}	2,2	35	90	0,85	1075	106	0,92	1110	82	1318	82
	1×10^{-3}	1,6	30	90	0,86	1240	250	0,85	1270	84	1544	85

Tablo 6.4. Devam.

	C_{inh} (mM)	EIS					LPR					
		R_1 ($\Omega.cm^2$)	R_2 ($\Omega.cm^2$)	CPE_1 ($\mu F.cm^{-2}$)	n_1	R_3 ($\Omega.cm^2$)	CPE_2 ($\mu F.cm^{-2}$)	n_2	R_p ($\Omega.cm^2$)	IE (%)	R_p ($\Omega.cm^2$)	IE (%)
2,4CIPhTSC	1×10^{-5}	1,3	12	200	0,95	547	150	0,92	559	64	547	57
	5×10^{-5}	1,9	39	156	0,90	660	79	0,93	699	71	822	72
	1×10^{-4}	1,6	50	95	0,85	990	67	0,87	1040	81	1188	80
	5×10^{-4}	1,5	100	59	0,94	1143	60	0,87	1243	84	1471	84
	1×10^{-3}	1,3	42	100	0,87	1358	95	0,82	1400	86	1545	85

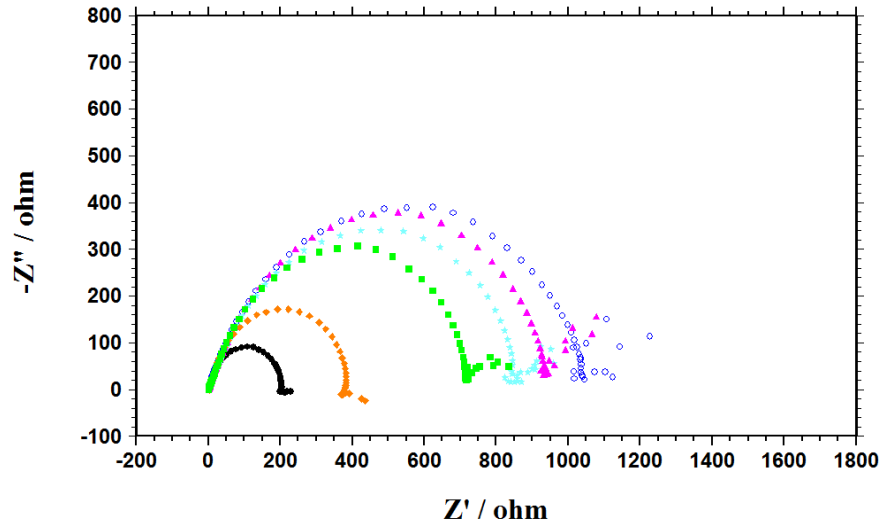
Şekil 6.9 - Şekil 6.13'te, 1,0 M HCl çözeltisinde elektrodun 1 saatlik daldırılmasından sonraki, 1×10^{-3} - 1×10^{-5} M TSC türevlerini içeren ve içermeyen ortamlardaki Nyquist eğrileri verilmiştir.

Tablo 6.4'te görüldüğü gibi, R_p değerleri inhibitör konsantrasyonundaki artışla birlikte artmaktadır. İnhibitörsüz ortamda polarizasyon direnç değeri 202Ω 'dır ve TSC eklendiğinde artmıştır. En yüksek konsantrasyonda R_p değeri 553Ω 'dur.



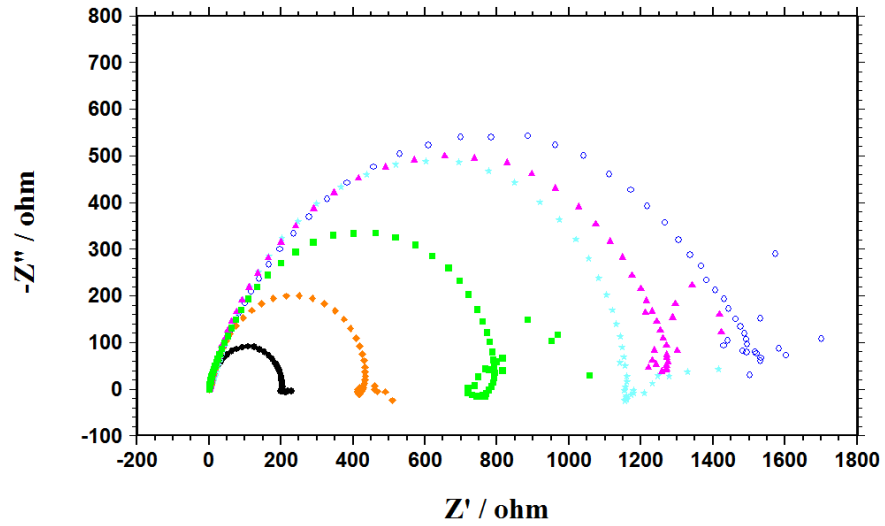
Şekil 6.9. 1,0 M HCl çözeltisindeki MS'nin Nyquist eğrileri: inhibitörsüz (●) ve TSC'nin farklı konsantrasyonlarında: 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).

Tablo 6.4'te görüldüğü gibi, 4FPhTSC içeren ortamda R_p değerleri inhibitör konsantrasyonundaki artışla birlikte artmaktadır. İnhibitörsüz ortamda polarizasyon direnci değeri 202Ω iken 4FPhTSC eklendiğinde en yüksek konsantrasyonda R_p değeri 1045Ω olmuştur.



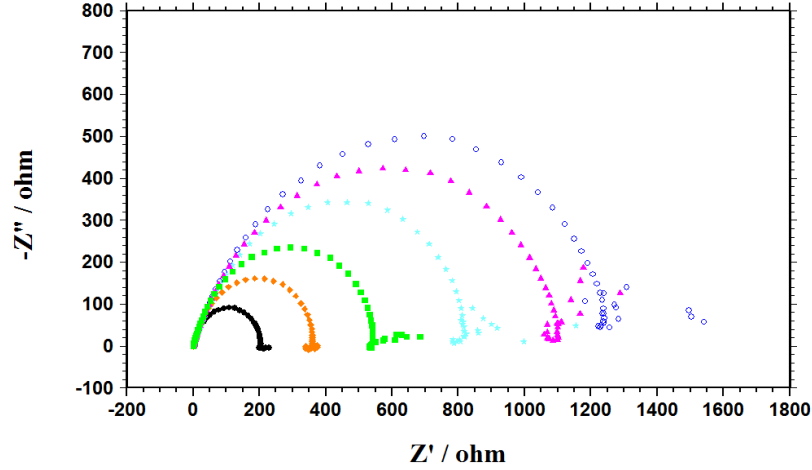
Şekil 6.10. 1,0 M HCl çözeltisindeki MS'nin Nyquist eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 4FPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında: 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).

Tablo 6.4'te görüldüğü gibi, 4CIPhTSC içeren ortamda R_p değerleri inhibitör konsantrasyonundaki artışla birlikte artmaktadır. İnhibitörsüz ortamda polarizasyon direnci değeri 202Ω 'dur ve 4CIPhTSC eklendiğinde artmıştır. En yüksek konsantrasyonda R_p değeri 1516Ω 'dur.



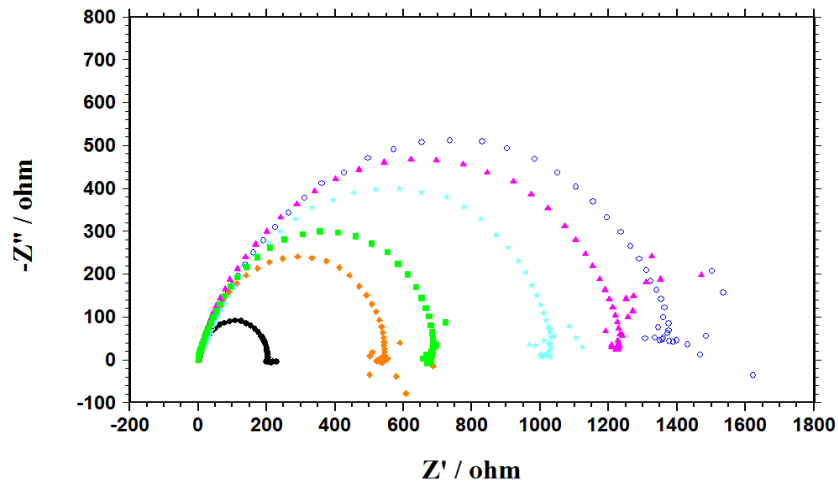
Şekil 6.11. 1,0 M HCl çözeltisindeki MS'nin Nyquist eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 4CIPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında: 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).

Tablo 6.4'te görüldüğü gibi, 3PhTSC içeren ortamda R_p değerleri inhibitör konsantrasyonundaki artışla birlikte artmaktadır. İnhibitörsüz ortamda polarizasyon direnci değeri 202Ω iken 3PhTSC eklendiğinde artmıştır. En yüksek konsantrasyonda R_p değeri 1270Ω 'dur.



Şekil 6.12. 1,0 M HCl çözeltisindeki MS'nin Nyquist eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 3PhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).

Tablo 6.4'te görüldüğü gibi, 2,4ClPhTSC içeren ortamda R_p değerleri inhibitör konsantrasyonundaki artışla birlikte artmaktadır. İnhibitörsüz ortamda polarizasyon direnci değeri 202Ω iken 2,4ClPhTSC eklendiğinde artmıştır. En yüksek konsantrasyonda R_p değeri 1400Ω 'dur.



Şekil 6.13. 1,0 M HCl çözeltisindeki MS'nin Nyquist eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 2,4ClPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).

Şekillerden görülebileceği gibi, yumuşak çeliğin HCl çözeltisindeki Nyquist eğrileri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi teorisinden beklendiği gibi kusursuz bir yarım daire oluşturmaz. İdeal yarı daireden sapma genel olarak yüzey pürüzlülüğü, safsızlıklar, yüzeyin bozulması, yüzey sınırları, inhibitörlerin adsorpsiyonu, gözenekli katmanların oluşması ve elektrot yüzeyinin homojenliğinin bir sonucu olarak frekans dağılımından kaynaklanmaktadır [88, 89].

Düşük ve yüksek frekanslarda gerçek empedans farkı polarizasyon direnci (R_p) olarak kabul edilir. Erbil ve ark. tarafından aktarıldığı gibi polarizasyon direnci, metal / dış Helmholtz düzlemi ile korozyon ürünleri içeren difüz tabaka direnci (R_d) ve yarı-elips modelin metal yüzeyindeki biriken tür (R_a) arasındaki dirence tekabül eden yük transfer direncini (R_{ct}) içerir [90, 91, 92, 93].

Nyquist eğrilerinden, TSC türevleri varlığında yüksek ve düşük frekans bölgelerinde bozulmuş iki kapasitif lup (iki zaman sabiti) görülmektedir. Yüksek frekans bölgesinde görülen ilk lup R_{ct} , R_d ve R_a 'ya aittir. Burada, bu dirençlerin toplamı, por direnci (R_{por}) olarak bilinir. İkinci döngü, film direnci ve korozyon ürünleri, inhibitör molekülleri vb. gibi birikmiş türlerdir, benzer sonuçlar literatürde mevcuttur [94].

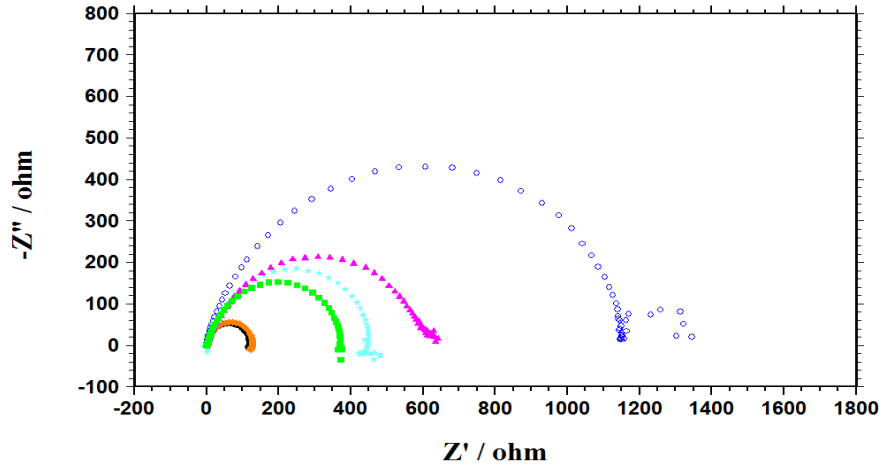
Elektrokimyasal empedans sonuçları, TSC türevlerinin konsantrasyonundaki artışın polarizasyon direncini arttırdığını, dolayısıyla yarı dairesel parçanın daha büyük bir çapının Nyquist'te gözlemlendiğini sonucunu vermektedir.

Tablo 6.5. 4ClPhTSC yokluğunda ve varlığında 2,0 M ve 3,0 M HCl'deki MS için Nyquist eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.

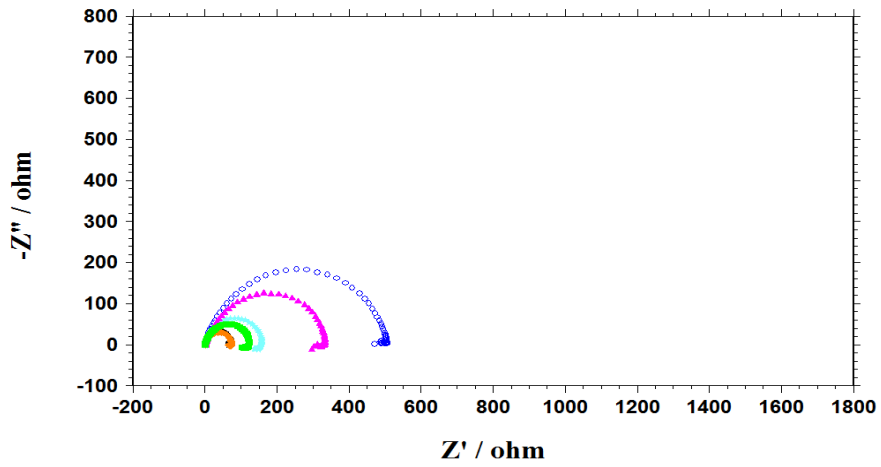
C_{inh} (mM)	EIS							LPR			
	R_1 ($\Omega.cm^2$)	R_2 ($\Omega.cm^2$)	CPE_1 ($\mu F.cm^{-2}$)	n_1	R_3 ($\Omega.cm^2$)	CPE_2 ($\mu F.cm^{-2}$)	n_2	R_p ($\Omega.cm^2$)	IE (%)	R_p ($\Omega.cm^2$)	IE (%)
2,0 M HCl	1,4	122	220	0,9	-	-	-	122	-	193	-
1x10 ⁻⁵	1,5	5	776	0,92	123	163	0,94	128	5	113	-
5x10 ⁻⁵	1,7	7	240	0,97	231	160	0,89	238	49	241	20
1x10 ⁻⁴	2,5	10	700	0,93	450	100	0,87	460	73	368	48
5x10 ⁻⁴	1,5	17	500	0,93	589	130	0,80	606	80	614	69
1x10 ⁻³	1,2	108	60	0,98	1056	60	0,86	1164	90	1253	85
3,0 M HCl	2,6	74	265	0,91	-	-	-	74	-	75	-
1x10 ⁻⁵	1,7	3	900	0,93	70	350	0,91	73	-	67	-
5x10 ⁻⁵	1,4	18	550	0,85	107	270	0,91	125	41	98	24
1x10 ⁻⁴	1,3	9	500	0,94	152	170	0,90	161	54	123	39
5x10 ⁻⁴	1,9	297	190	0,87	38	161	0,95	335	78	306	76
1x10 ⁻³	1,3	20	300	0,98	488	105	0,81	508	85	460	84

Şekil 6.14 - Şekil 6.15'de, elektrodun 2,0 M ve 3,0 M HCl çözeltisinin, 1×10^{-3} – 1×10^{-5} M 4ClPhTSC türevlerinin varlığında ve yokluğunda 1 saatlik daldırma sonrası E_{corr} 'da MS'nin empedans ölçümlerini, Nyquist eğrileri şeklinde verilmiştir.

Tablo 6.5'te görüldüğü gibi, R_p değerleri inhibitör konsantrasyonundaki artışla birlikte artmaktadır. 2,0 M HCl'nin polarizasyon direnç değeri 122Ω 'dır ve 4ClPhTSC ilave edildiğinde bu değer artmıştır. En yüksek konsantrasyonlarda R_p değeri 1164Ω 'dur. 3,0 M HCl'nin polarizasyon direnci değeri 74Ω 'dır ve yine 4ClPhTSC eklendiğinde bu değer artmıştır. En yüksek konsantrasyonlarda R_p değeri 508Ω 'dur.



Şekil 6.14. 2,0 M HCl çözeltisinde MS'nin Nyquist eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 4ClPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).



Şekil 6.15. 3,0 M HCl çözeltisinde MS'nin Nyquist eğrileri: inhibitörsüz (●) ve 4ClPhTSC'nin farklı konsantrasyonlarında 1×10^{-5} M (◆), 5×10^{-5} M (■), 1×10^{-4} M (★), 5×10^{-4} M (▲) ve 1×10^{-3} M (○).

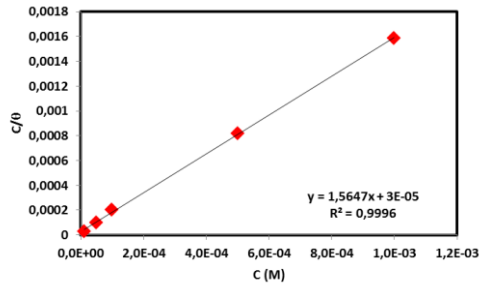
6.1.5. Adsorpsiyon İzoterm

TSC derişiminin artmasıyla 1,0 M HCl ortamında yumuşak çelik korozyonun inhibisyon etkinliklerindeki artış, inhibitörün adsorpsiyonuyla açıklanabilir. İnhibitörlerin adsorpsiyon süreci, organik bileşiklerin kimyasal yapıları, metalin doğası ve yüzey yükü, sıcaklık, moleküldeki yük dağılımı ve çözeltinin kimyasal bileşimi tarafından etkilenir [95]. Adsorpsiyon izotermi, metal-inhibitör etkileşiminin doğasına dair önemli ipuçları sağlayabilir.

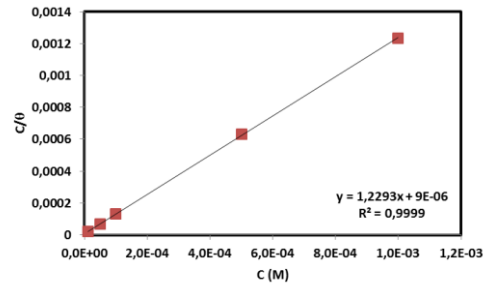
İncelenen TSC bileşiklerinin yumuşak çelik yüzey üzerindeki adsorpsiyon mekanizması, θ değerlerinin (EIS ölçümlerinden elde edilen) Langmuir, Frumkin, Freundlich, Temkin ve Florry-Huggins gibi farklı adsorpsiyon izotermine farklı konsantrasyonlarda uyumlaştırılmasıyla tespit edildi. En iyi uyum Langmuir adsorpsiyon izoterminden elde edildi ki bu da adsorbe edilmiş moleküller arasındaki etkileşim kuvvetlerinin olmadığını göstergesidir [96]. Burada inhibitörler için korelasyon katsayıları 0,9996 ve 0,9999 olarak hesaplandı. Bu izoterme göre θ , inhibitör konsantrasyonu $C_{(inh)}$ ile ilgilidir.

$$\frac{C_{(inh)}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (6.6)$$

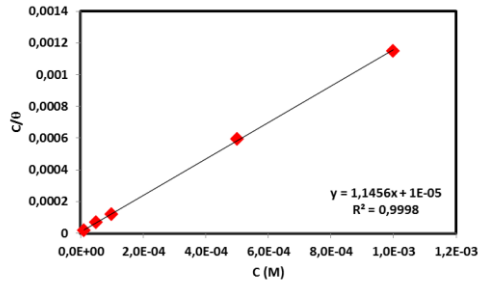
$C_{(inh)}$ inhibitör konsantrasyonu ve K_{ads} adsorpsiyon prosesinin adsorpsiyon denge sabitidir. Adsorpsiyon izotermi Şekil 6.16'da verilmiştir.



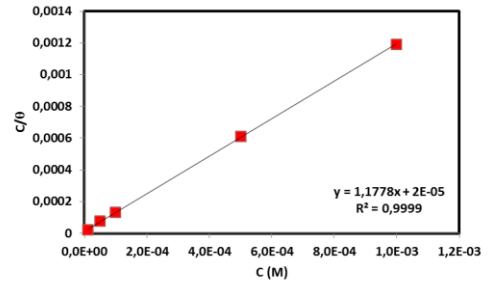
TSC



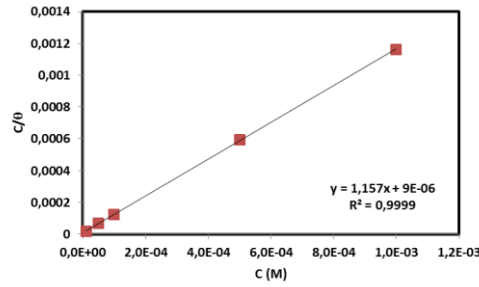
4FPhTSC



4ClPhTSC



3FPhTSC



2,4ClPhTSC

Şekil. 6.16. İncelenen tüm TSC bileşiklerinin 298 K'de 1,0 M HCl'de yumuşak çelik üzerinde adsorbe edilmesine dair Langmuir izoterm eğrileri.

Moleküllerin metal yüzeyi ile adsorpsiyonu standart serbest enerji (ΔG_{ads}°) ile karakterize edilir. Adsorpsiyon sürecinde denge sabiti ile ΔG_{ads}° arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (6.7)$$

burada 55.5 çözültideki suyun molar konsantrasyonudur.

Tablo 6.6. 1,0 M HCl içeren TSC türevleri içindeki MS için korozyon verilerinden elde edilen adsorpsiyon izoterm parametreleri.

	K_{ads}	$-\Delta G_{ads}^{\circ}$
TSC	33333	35,75
4PhTSC	111111	38,74
4ClPhTSC	100000	38,47
3PhTSC	50000	36,76
2,4ClPhTSC	111111	38,74

En yüksek ΔG_{ads}° değeri, 4PhTSC ve 2,4ClPhTSC için $-38,74 \text{ KJ mol}^{-1}$, en düşük ΔG_{ads}° değeri TSC için $-35,75 \text{ KJ mol}^{-1}$ 'dir. ΔG_{ads}° 'in negatif değerleri adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden olduğunu ve yumuşak çelik yüzey üzerindeki adsorbe olan türlerin kararlılığını gösterir.

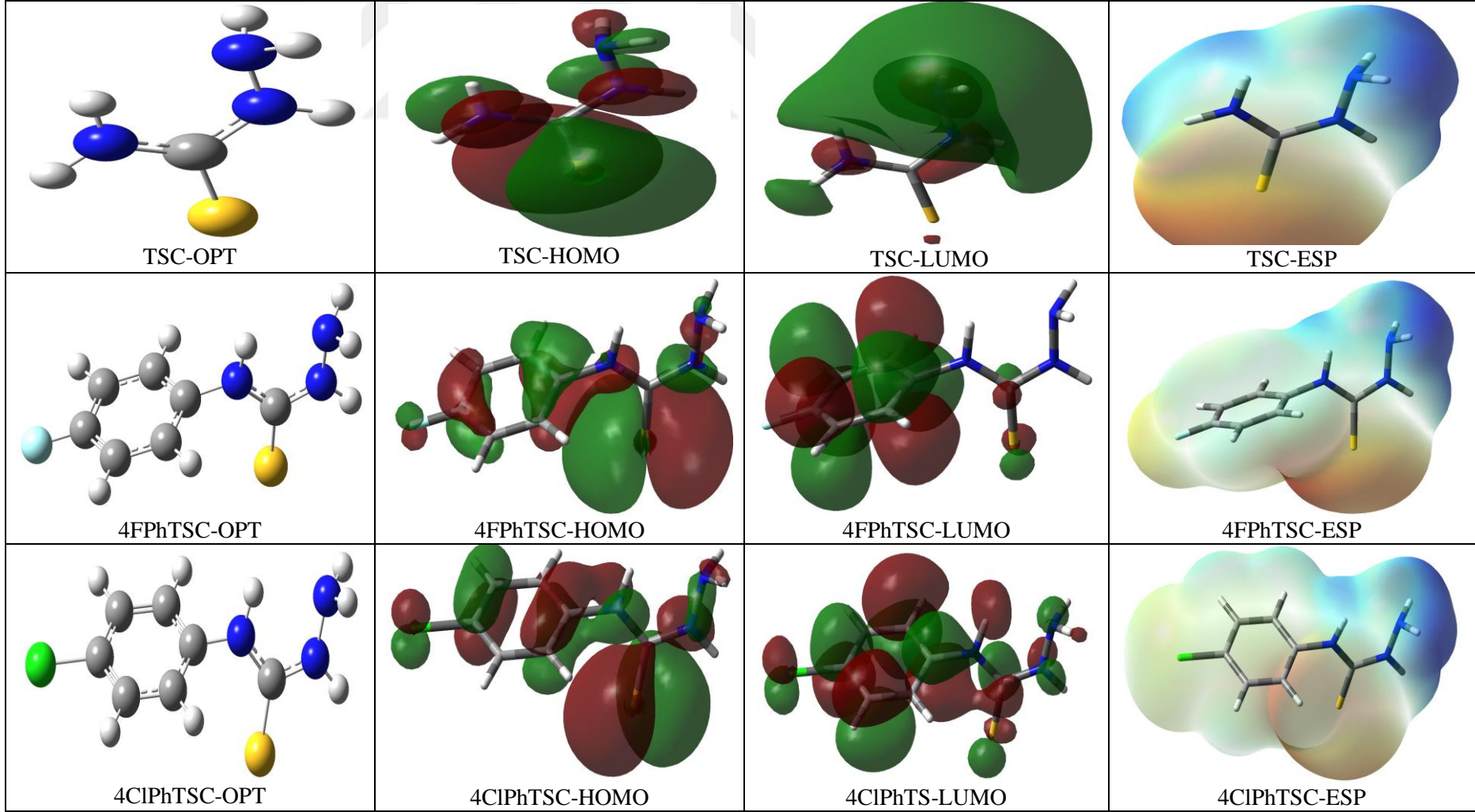
Genellikle -20 kJ mol^{-1} veya daha düşük ΔG_{ads}° değerlerinin (daha pozitif) fiziksel adsorpsiyon olduğu kabul edilir; bu inhibisyon, yüklü organik moleküller ve yüklü metal yüzey arasındaki elektrostatik etkileşimler nedeniyle etkindir. Öte yandan, yaklaşık -40 kJ.mol^{-1} ya da daha yüksek (daha negatif) ΔG_{ads}° değeri, yük paylaşımı veya bir kovalent bağ oluşturmak üzere bir metal yüzeye, inhibitör moleküllerinin bir transferi nedeniyle oluşan kimyasal adsorpsiyonu içerebilir [97, 98, 99, 100, 101]. Hesaplanan ΔG_{ads}° değerlerinin -40 kJ mol^{-1} 'e yakın çıkması adsorpsiyonun güçlü fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

6.2. Teorik Bölüm

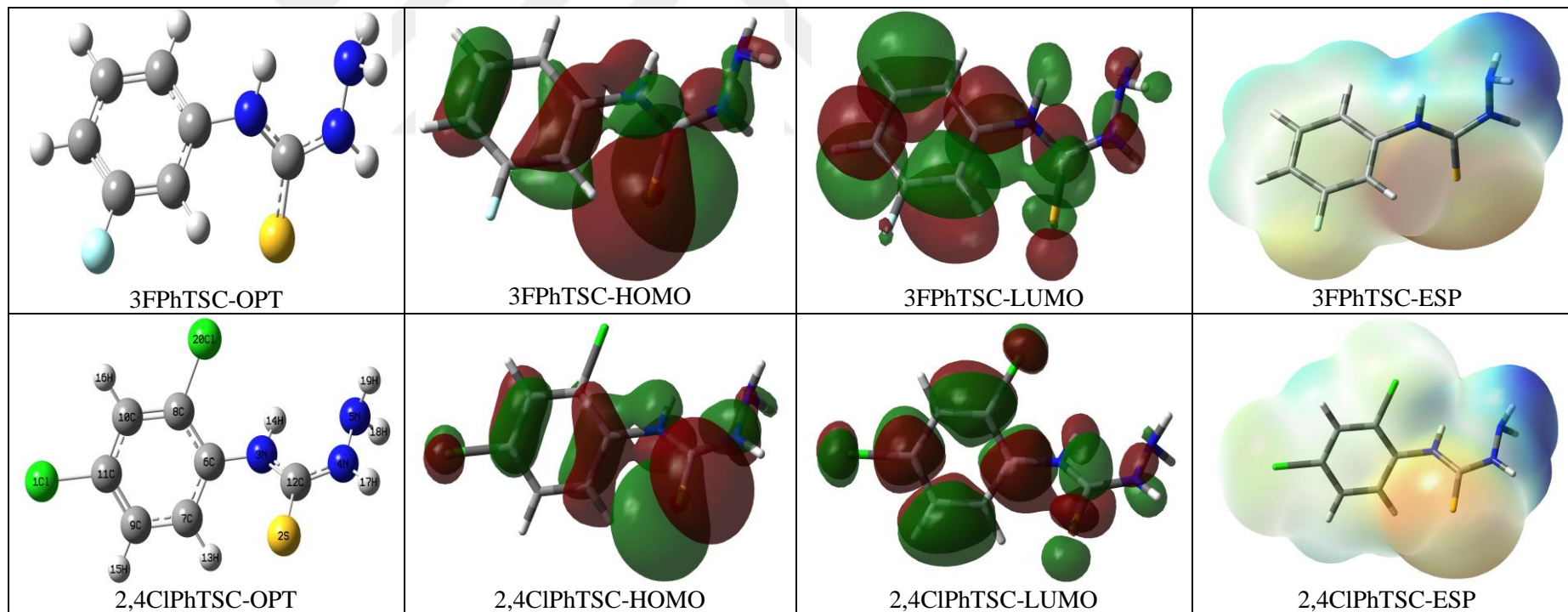
İyi bir inhibisyon verimliliği gösteren beş molekülün yapısı (TSC, 4PhTSC, 4ClPhTSC, 3PhTSC ve 2,4ClPhTSC) teorik olarak CBS ve B3LYP/6-311++G(2d,2p) metotları kullanılarak araştırılmıştır.

B3LYP metodu ve 6-311++G(2d,2p) baz seti kullanılarak hesaplanan moleküllerin optimizasyon yapıları, HOMO, LUMO indeksleri ve elektron yoğunluğu Tablo 6.6'da verilmiştir.

Tablo 6.7. Nötr moleküller için optimize edilmiş geometriler, HOMO, LUMO ve nötr moleküller için her bir bileşiğin toplam elektron yoğunluğu.



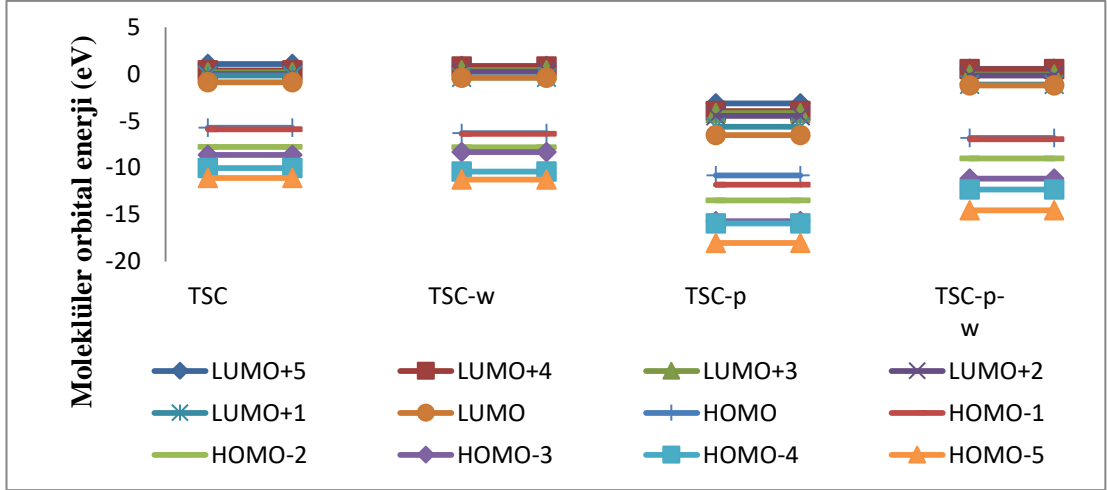
Tablo 6.7. Devam.



Kuantum kimyasal yöntemler ve moleküler modelleme tekniklerinin, reaktivite şekli ve bağlanma özellikleri bakımından molekülleri karakterize ettiği düşünülmektedir. İyonlaşma potansiyeli, elektron afinitesi, en yüksek dolu molekül orbital enerjisi (E_{HOMO}), en düşük boş molekül orbital enerjisi (E_{LUMO}), kimyasal sertlik, yumuşaklık, elektronegatiflik, elektrofiliklik ve nükleofilik gibi nicel kimyasal parametreler çok yararlıdır ve teorik olarak moleküllerin inhibisyon verimliliğini tahmin etmede önemli ipuçları verir.

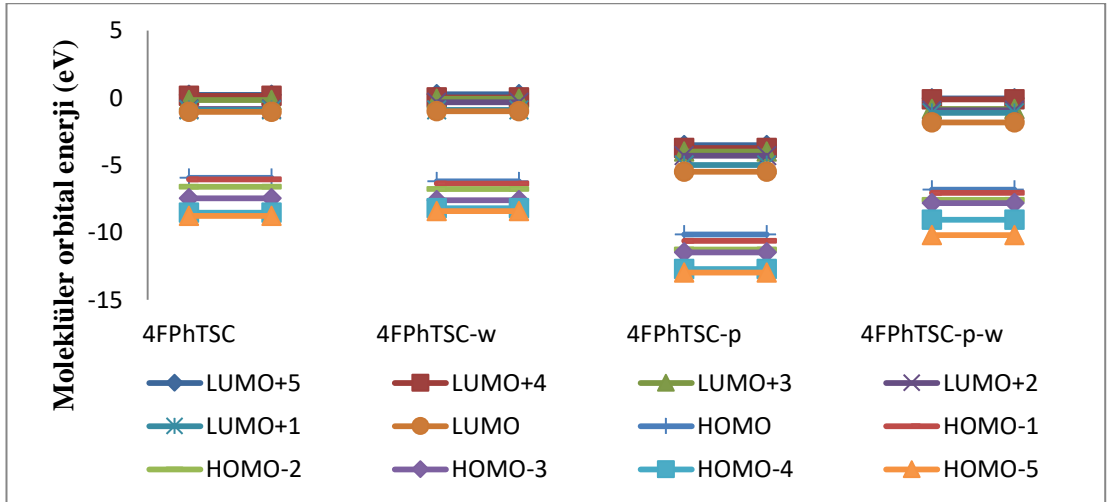
En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}) sırasıyla moleküllerin elektron verici ve elektron kabul yeteneği ile bağlantılı yaygın olarak kullanılan kuantum kimyasal parametrelerdir. HOMO ve LUMO orbitalleri sınır orbitalleri olarak bilinir ve bir molekülün sınır orbitallerinin enerjileri, moleküler reaktivite veya istikrarının belirlenmesinde önemli rol oynar. HOMO orbitali, yüksek enerjili elektronları içerir ve elektron verici bir orbital görevi görür. Öte yandan, LUMO, elektron alıcı orbitali gibi davranır. Moleküllerin korozyon inhibisyon performanslarının, yukarıda bahsedilen orbitallerin enerjileri ışığında öngörülebileceğini belirtmek önemlidir. Sınır Molekül Orbital teorisi, E_{HOMO} değeri yüksek olan bir molekülün, elektronları metal yüzeye veren iyi bir korozyon inhibitörü olarak davrandığını belirtmektedir. Öte yandan, E_{LUMO} , bir molekülün elektron kabul etme kabiliyetiyle ilişkilidir ve düşük E_{LUMO} değerine sahip bir molekülün iyi bir korozyon inhibitörü görevi göremez ve metal yüzeylerin korozyonuna karşı etkisizdir.

Grafik 6.1'de dört durum (gaz ve su fazında nötr şekli, gaz ve su fazında protonlanmış şekli) TSC için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbitali Enerjileri verilmiştir. TSC molekülleri için dört durumdaki B3LYP/6-311++G(2d,2p) temel seti ile hesaplanan E_{HOMO} değerleri sırasıyla TSC, TSC-w, TSC-p-w ve TSC-p molekülleri için -5,73 eV; -6,29 eV; -6,82 eV ve -10,82 eV dir. TSC-w, TSC, TSC-p-w ve TSC-p molekülleri için B3LYP/6-311++G(2d,2p) baz seti ile hesaplanan E_{LUMO} değerleri -0,37 eV; -0,88 eV; -1,19 eV ve -6,49 eV dir.



Grafik 6.1. TSC için dört durumdaki (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbitali Enerjileri.

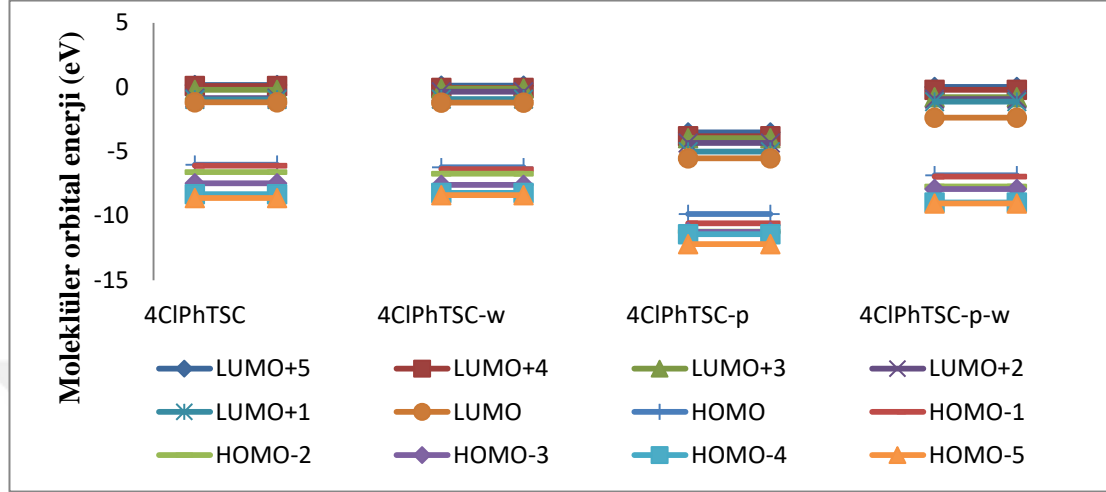
Dört durumda 4FPhTSC molekülleri için B3LYP/6-311++G(2d,2p) metodu ile hesaplanan E_{HOMO} değerleri (4FPhTSC, 4FPhTSC-w, 4FPhTSC-p-w ve 4FPhTSC-p molekülleri için), -5,94 eV; -6,20 eV; -6,82 eV ve -10,14 eV dir. Dört durumda 4FPhTSC molekülleri için B3LYP/6-311++G(2d,2p) baz setinde hesaplanan E_{LUMO} değerleri (4FPhTSC-w, 4FPhTSC, 4FPhTSC-p-w ve 4FPhTSC-p) -0,99 eV; -1,04 eV; -1,83 eV ve -5,48 eV dir. (Grafik 6.2).



Grafik 6.2. 4FPhTSC için dört durumdaki (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbitali Enerjileri.

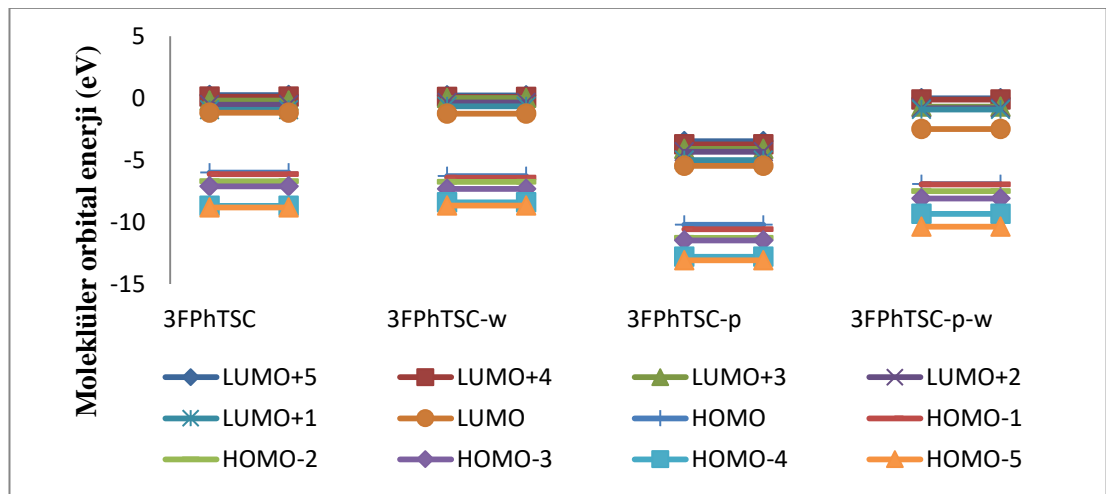
Dört durumda 4CIPhTSC molekülü (4CIPhTSC, 4CIPhTSC-w, 4CIPhTSC-p-w ve 4CIPhTSC-p) için B3LYP/6-311++G(2d,2p) bazında hesaplanan E_{HOMO} değerleri -6,02 eV; -6,22 eV; -6,84 eV ve -9,85 eV dir. Dört durumdaki 4CIPhTSC molekülü

(4CIPhTSC, 4CIPhTSC-w, 4CIPhTSC-p-w ve 4CIPhTSC-p) için dir metodu ile hesaplanan E_{LUMO} değerleri -1,19 eV; -1,20 eV; -2,37 eV ve -5,53 eV dir (Grafik 6.3).



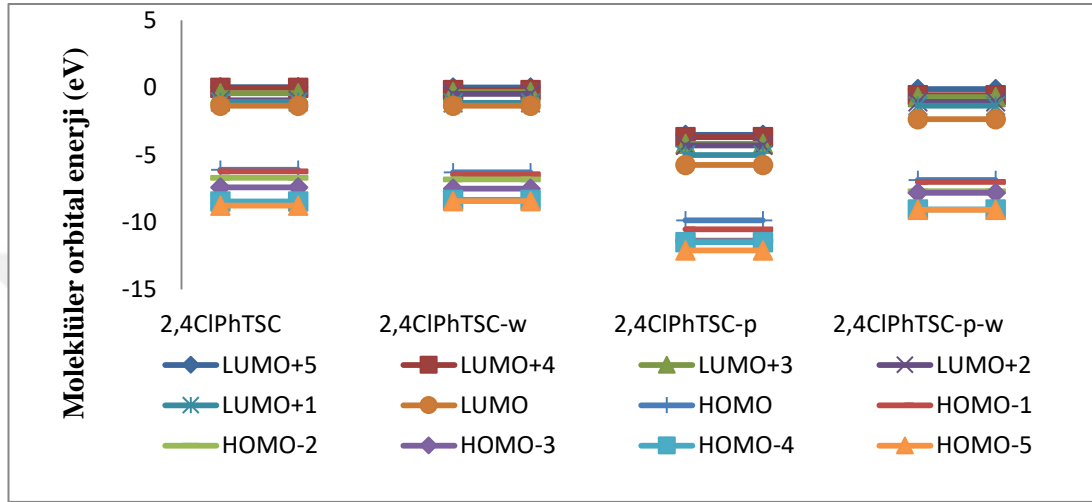
Grafik 6.3. 4CIPhTSC için dört durumdaki (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbitali Enerjileri.

Dört durumda 3FPhTSC molekülü için belirlenen B3LYP/6-311++G(2d,2p) baz seti ile hesaplanan E_{HOMO} değerleri, 3FPhTSC, 3FPhTSC-w, 3FPhTSC-p-w ve 3FPhTSC-p için -6,01 eV; -6,29 eV; -6,92 eV ve -10,21 eV dir. Dört durumda 3FPhTSC molekülü için (3FPhTSC, 3FPhTSC-w, 3FPhTSC-p-w ve 3FPhTSC-p) B3LYP/6-311++G(2d,2p) metodu ile hesaplanan E_{LUMO} değerleri -1,17 eV; -1,24 eV; -2,47 eV ve -5,45 eV dir; (Grafik 6.4).



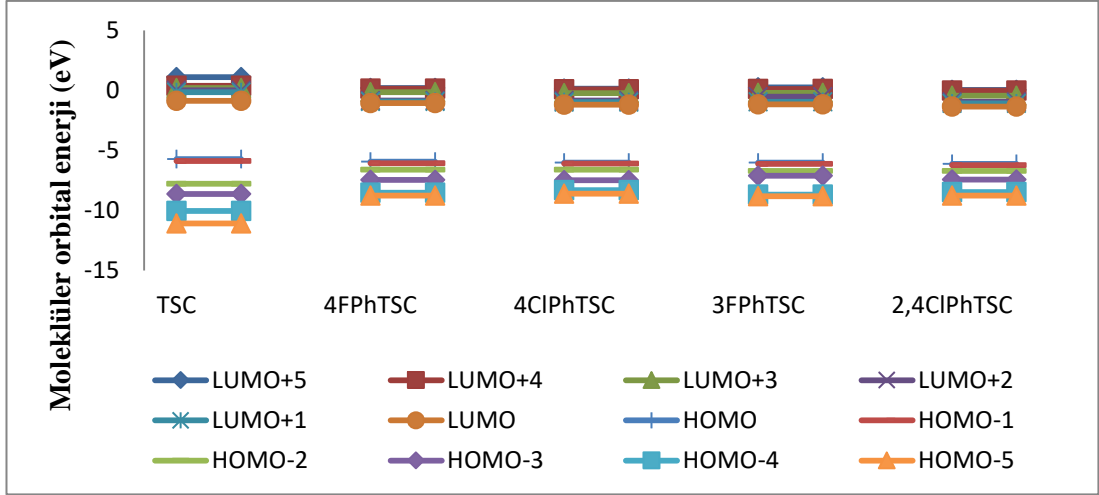
Grafik 6.4. 3FPhTSC için dört durumdaki (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbitali Enerjileri.

Dört durumda (2,4CIPhTSC, 2,4CIPhTSC-w, 2,4CIPhTSC-pw ve 2,4CIPhTSC-p) molekülü için B3LYP/6-311++G(2d,2p) metodu ile hesaplanan E_{HOMO} değerleri -6,16 eV; -6,29 eV -6,86 eV ve -9,86 eV dir. Dört durumda 2,4CIPhTSC molekülü için B3LYP/6-311++G(2d,2p) metodu ile hesaplanan E_{LUMO} değerleri -1,35 eV; -1,36 eV; -2,35 eV ve -5,74 eV dir. (Grafik 6.5).



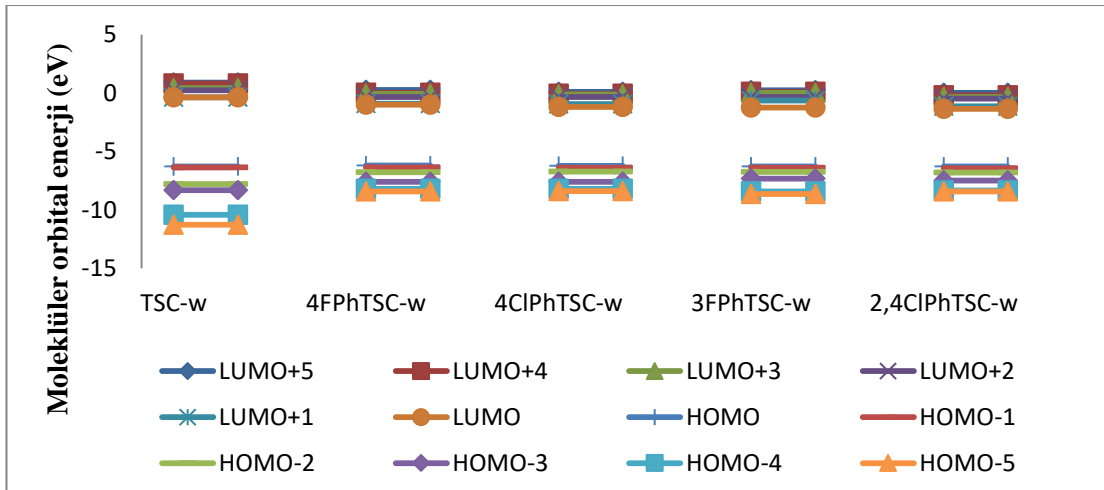
Grafik 6.5. 2,4CIPhTSC için dört durumdaki (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış şekli) B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan Sınır Orbitali Enerjileri.

Gaz fazında TSC molekülü için B3LYP/6-311++G(2d,2p) seviyesinde E_{HOMO} değeri -5,73 eV olarak hesaplanmıştır. TSC için H atomu yerine fenil grubu geldiğinde 4FPhTSC elde edilir ve HOMO enerjisi -5,94 eV'ye düşmüştür. TSC için H atomu yerine 3FPhTSC geldiğinde, 3FPhTSC elde edilir ve bu molekülün HOMO enerjisi -6,01 eV'ye düşer. TSC için H atomu yerine 4CIPhTSC alındığında 4CIPhTSC elde edilir ve HOMO enerjisi -6,02 eV'ye düşer, daha sonra TSC için H atomu yerine 2,4CIPhTSC değiştirildiğinde, 2,4CIPhTSC elde edilir ve HOMO enerjisi -6,12 eV'ye düşer. Gaz fazında TSC molekülü için B3LYP/6-311++G(2d,2p) baz seti ile hesaplanan E_{LUMO} değeri -0,88 eV iken, 4FPhTSC molekülünde, LUMO enerjisi -1,04 eV'ye, 3FPhTSC molekülünde LUMO enerjisi -1,17 eV'ye 4CIPhTSC molekülünde LUMO enerjisi -1,19 eV'ye 2,4CIPhTSC molekülünde ise LUMO enerjisi -1,35 eV'ye düşer (Grafik 6.6).



Grafik 6.6. Gaz fazında beş molekül için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanmış Sınır Orbital Enerjileri.

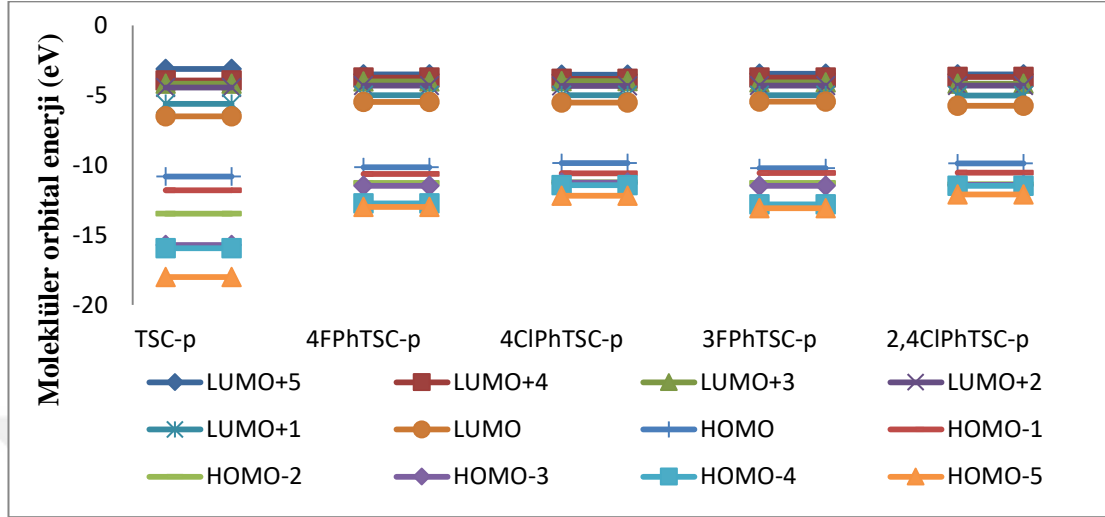
Su fazında beş molekül için (4FPhTSC-w, 4CIPhTSC-w, 2,4CIPhTSC-w, TSC-w ve 3FPhTSC-w) B3LYP/6-311++G(2d,2p) seviyesinde E_{HOMO} değerleri -6,20 eV; -6,22 eV; -6,29 eV; -6,29 eV ve -6,29 eV olarak hesaplanmıştır. Su fazında beş molekül için B3LYP/6-311++G(2d,2p) seviyesinde E_{LUMO} değerleri -0,37 eV; -0,99 eV; -1,20 eV; -1,24 eV ve -1,36 eV olarak bulunmuştur. (Grafik 6.7).



Grafik 6.7. Su fazında beş molekül için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanmış Sınır Orbital Enerjileri.

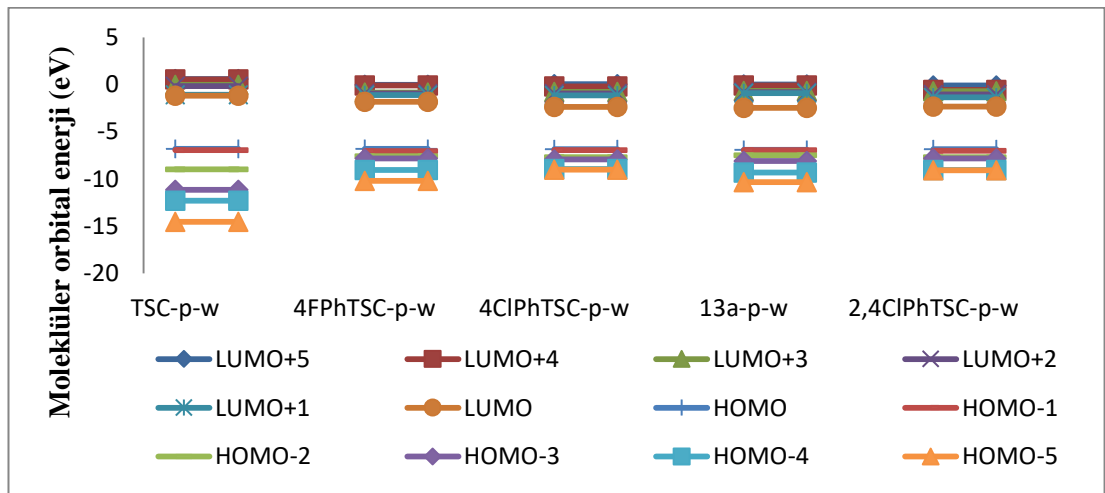
Protonlanmış fazda beş molekül için (4CIPhTSC-p, 2,4CIPhTSC-p, 4FPhTSC-p, 3FPhTSC-p ve TSC-p) B3LYP/6-311++G(2d,2p) seviyesinde hesaplanan E_{HOMO} değerleri -9,85 eV; -9,86 eV; -10,14 eV; -10,21 eV ve -10,82 eV olarak hesaplandı. Protonlanmış fazda beş molekül için B3LYP/6-311++G(2d,2p) seviyesinde bu

moleküllerin E_{LUMO} değerleri -5,45 eV; -5,48 eV; -5,53 eV; -5,74 eV ve -6,49 eV olarak bulunmuştur (Grafik 6.8).



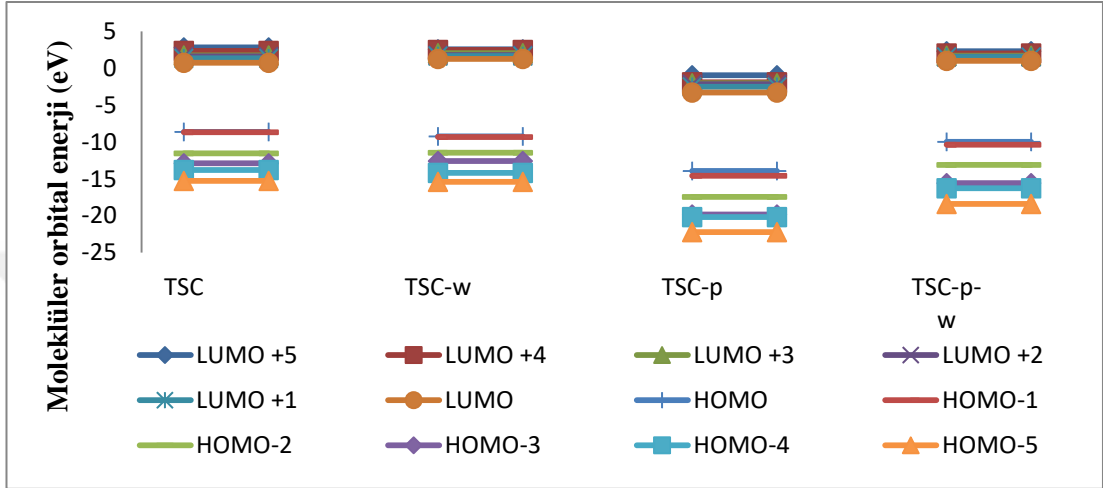
Grafik 6.8. Protonlaşmış fazda beş molekül için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanmış Sınır Orbital Enerjileri.

Protonlanmış su fazında beş molekül için (TSC-p-w, 4CIPhTSC-p-w, 4FPhTSC-p-w, 2,4CIPhTSC-p-w ve 3FPhTSC-p-w) B3LYP/6-311++G(2d,2p) metodu ile E_{HOMO} değerleri -6,82 eV; -6,82 eV; -6,82 eV; -6,86 eV ve -6,92 eV olarak hesaplanmıştır. Protonlanmış su fazında beş molekül için B3LYP/6-311++G(2d,2p) baz seti ile E_{LUMO} değerleri -1,19 eV; -1,83 eV; -2,35 eV; -2,37 eV ve -2,47 eV olarak hesaplanmıştır (Grafik 6.9).



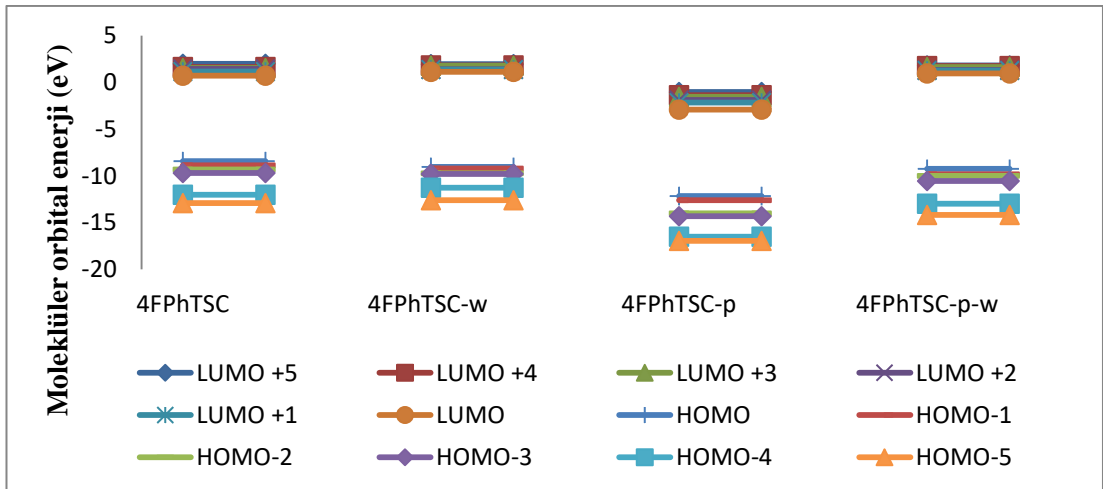
Grafik 6.9. Protonlaşmış su fazında beş molekül için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanmış Sınır Orbital Enerjileri.

TSC molekülleri için CBS metodu ile E_{HOMO} değerleri, dört durumdaki TSC molekülleri için (TSC, TSC-w, TSC-p-w ve TSC-p) -8,64 eV; -9,25 eV; -9,99 eV ve -13,94 eV olarak hesaplanmıştır. TSC molekülleri için CBS metodu ile bu dört molekülün E_{LUMO} değerleri -3,29 eV; 0,76 eV; 1,03 eV ve 1,26 eV olarak bulunmuştur (Grafik 6.10).



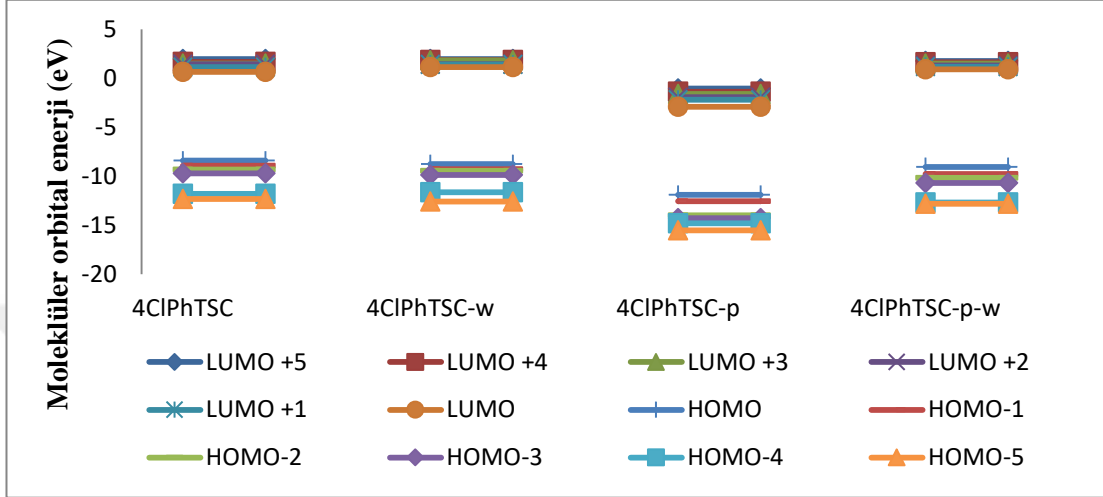
Grafik 6.10. TSC için CBS ile dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) hesaplanmış Sınır Orbital Enerjileri.

4PhTSC, 4PhTSC-w, 4PhTSC-p-w ve 4PhTSC-p molekülleri için CBS metodu ile yapılan hesaplamalarda E_{HOMO} değerleri -8,45 eV; -9,05 eV; -9,25 eV ve -12,19 eV olarak bulunmuştur. Bu moleküllerin E_{LUMO} değerleri ise -2,91 eV; 0,69 eV; 0,95 eV ve 1,12 eV olarak bulunmuştur (Grafik 6.11).



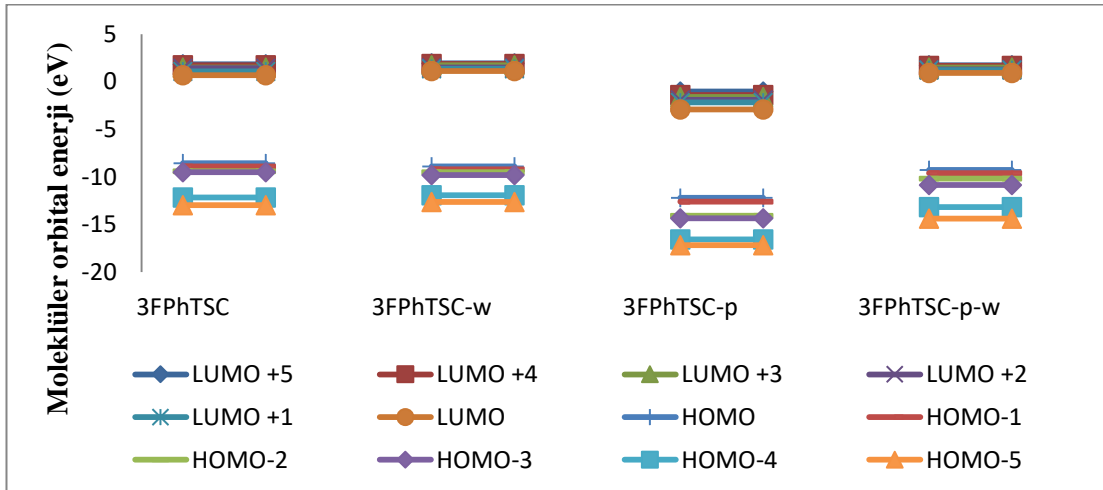
Grafik 6.11. 4PhTSC için CBS ile dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) hesaplanmış Sınır Orbital Enerjileri.

4CIPhTSC, 4CIPhTSC-w, 4CIPhTSC-p-w ve 4CIPhTSC-p moleküllerinde CBS metodu ile yapılan hesaplamalarda E_{HOMO} değerleri -8,41 eV; -8,75 eV; -9,05 eV ve -11,90 eV olarak bulunmuştur. Bu moleküllerin E_{LUMO} değerleri, -2,91 eV; 0,67eV; 0,92 eV ve 1,14 eV olarak bulunmuştur (Grafik 6.12).



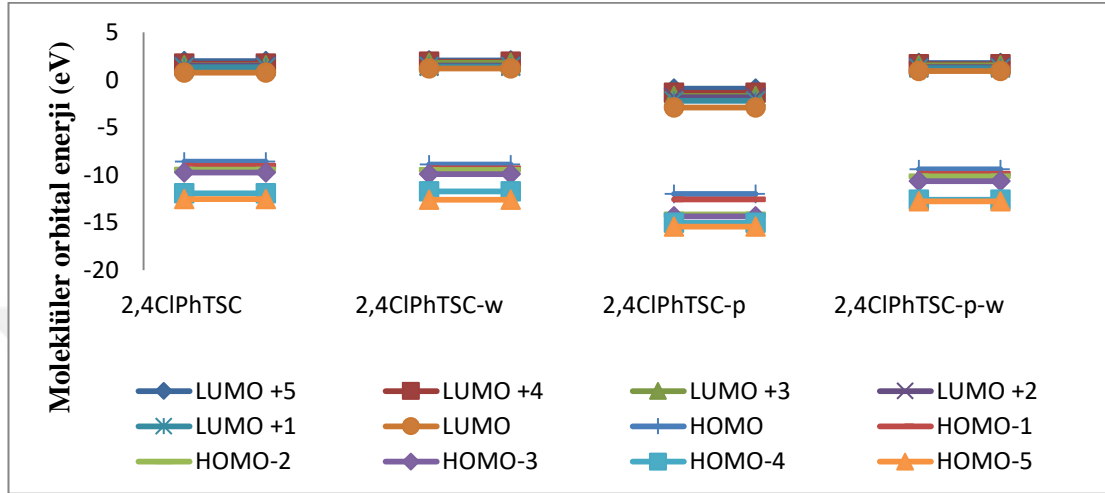
Grafik 6.12. 4CIPhTSC için CBS ile dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) hesaplanmış Sınır Orbital Enerjileri.

3FPhTSC, 3FPhTSC-w, 3FPhTSC-p-w ve 3FPhTSC-p molekülleri için CBS metodu ile hesaplanan E_{HOMO} değerleri -8,56 eV; -8,88 eV; -9,28 eV ve -12,18 eV, E_{LUMO} değerleri ise 2,92 eV; 0,67 eV; 0,92 eV ve 1,12 eV olarak bulunmuştur (Grafik 6.13).



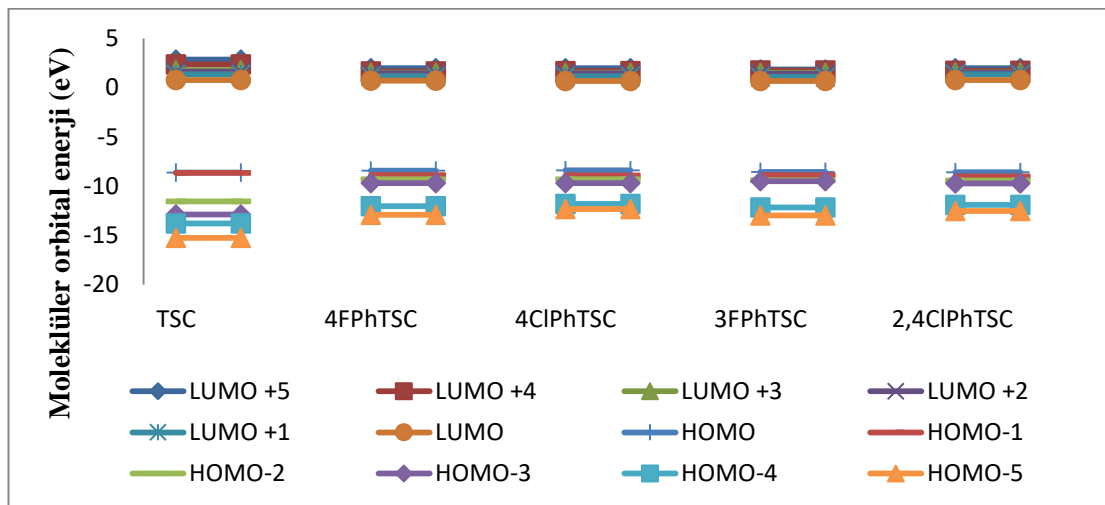
Grafik 6.13. 3FPhTSC için CBS ile dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) hesaplanmış Sınır Orbital Enerjileri.

2,4ClPhTSC, 2,4ClPhTSC-w, 2,4ClPhTSC-p-w ve 2,4ClPhTSC-p moleküllerinin CBS seviyesinde hesaplanan E_{HOMO} değerleri -8,60 eV; -8,90 eV; -9,39 eV ve -12,00 eV olarak bulunmuştur (Grafik 6.14).



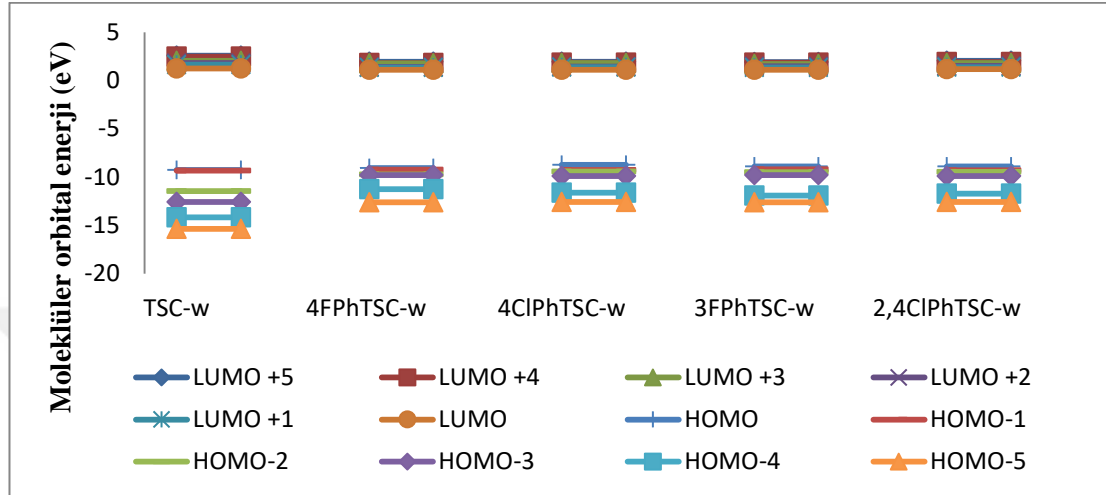
Grafik 6.14. 2,4ClPhTSC için CBS ile dört durumda (gaz ve su fazında nötr form, gaz ve su fazında protonlanmış form) hesaplanmış Sınır Orbital Enerjileri.

Gaz fazında 4ClPhTSC, 4FPhTSC, 3FPhTSC, 2,4ClPhTSC ve TSC için CBS seviyesinde E_{HOMO} değerleri -8,41 eV; -8,45 eV; -8,56 eV; -8,60 eV ve -8,64 eV E_{LUMO} değerleri ise 0,67 eV; 0,67 eV; 0,69 eV; 0,76 eV ve 0,77 eV olarak hesaplanmıştır (Grafik 6.15).



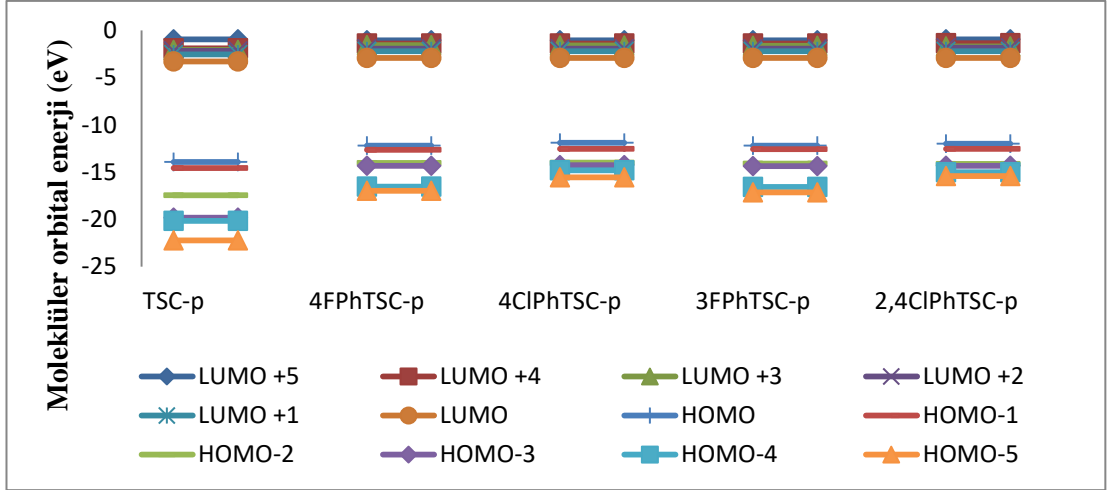
Grafik 6.15. Gaz fazında beş molekül için CBS ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri.

Su fazında 4CIPhTSC-w, 3FPhTSC-w , 2,4ChPTSC-w, 4FPhTSC-w ve TSC-w CBS seviyesinde E_{HOMO} değerleri, -8,75 eV; -8,88 eV; -8,90 eV; -9,05 eV ve -9,25 eV, E_{LUMO} değerleri 1,12 eV; 1,12 eV; 1,14 eV; 1,19 eV ve 1,26 olarak bulunmuştur (Grafik 6.16).



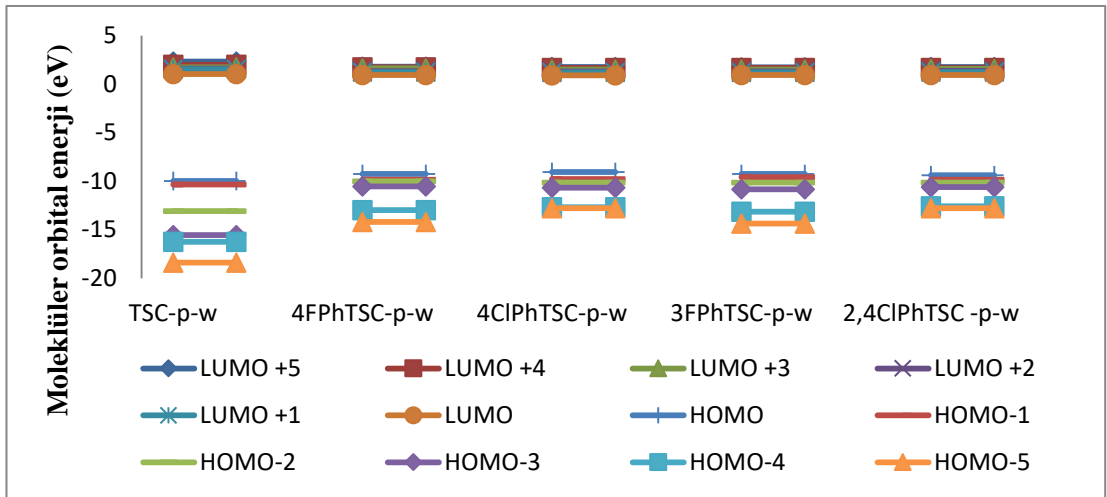
Grafik 6.16. Su fazında beş molekül için CBS ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri.

Protonlanmış fazda beş molekül için CBS esaslı E_{HOMO} değerleri, -11,90 eV; -12,00 eV; -12,18 eV; -12,19 eV ve -13,94 eV idi; bu sonuçlar sırasıyla 4CIPhTSC-p, 2,4CIPhTSC-p, 3FPhTSC-p, 4FPhTSC-p ve TSC-p moleküllerinde gözlenmiştir. Protonlanmış fazda beş molekül için CBS temelinde 4CIPhTSC-p, 4FPhTSC-p, 2,4CIPhTSC-p, 3FPhTSC-p molekülleri için E_{LUMO} değerleri, -2,91 eV; -2,91 eV; -2,92 eV; -2,92 eV ve -3,29 eV olarak hesaplanmıştır (Grafik 6.17).



Grafik 6.17. Protonlanmış fazda beş molekül için CBS ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri.

Protonlanmış su fazında beş molekül için CBS esaslı E_{HOMO} değerleri -9,05 eV; -9,25 eV; -9,28 eV; -9,39 eV ve -9,99 eV idi; bu sonuçlar sırasıyla 4CIPhTSC-p-w, 4FPhTSC-p-w, 3FPhTSC-p-w, 2,4CIPhTSC-p-w ve TSC-p-w moleküllerinde gözlenmiştir. Protonlanmış su fazında beş molekül için belirlenen CBS temelinde hesaplanan bu molekül değerlerinin E_{LUMO} değerleri 0,92 eV; 0,92 eV; 0,95 eV; 0,95 eV ve 1,03 eV idi ve bu sonuçlar sırasıyla 4CIPhTSC-p-w, 4FPhTSC-p-w, 3FPhTSC-p-w, 2,4CIPhTSC-p-w ve TSC-p-w moleküllerinde gözlenmiştir (Grafik 6.18).



Grafik 6.18. Su fazında beş molekül için CBS metodu ile hesaplanan Sınır Orbital Enerjileri.

Gaz fazında ve su fazında TSC, 4FPhTSC, 4ClPhTSC, 3FPhTSC ve 2,4ClPhTSC moleküllerinin nötr ve protonlu formdaki polarizabilitesi Yoğunluk Fonksiyonel Teori B3LYP/6-311++G(2d,2p) ve CBS baz setleri kullanılarak hesaplandı.

Simetriye sahip bir molekül için, tansörün temel değerleri α_{xx} , α_{yy} ve α_{zz} olarak yazılır; burada α_{xx} , α_{yy} ve α_{zz} polarizabilite tansör matrisinin diyagonal elemanlarıdır. Ortalama statik polarizasyon olasılığı tensörü $\langle\alpha\rangle$ aşağıdaki eşitlikle kartezyen bileşenler ile tanımlanır:

$$\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (5.10)$$

Teorik olarak ortalama statik polarizasyon tensörü $\langle\alpha\rangle$ ve polarizabilite anizotropisi $\langle\Delta\alpha\rangle$, optoelektronik teori ve intramoleküler kuvvetlerdeki ilgi miktarlarıdır. Anizotropi, küresel simetri sapmalarını temsil eder. Küresel simetrik yük dağılımı sıfır olduğunda, molekül küresel olarak simetrik olacaktır.

Polarizabilite, sonsuz küçük elektrik alanının varlığında elektron yoğunluğunun doğrusal tepkisinin ölçüsüdür ve reaktivite göstergelerini ölçer [102]. Polarizabilite değeri ne kadar büyük olursa, molekülün orijinal şeklini değiştirme ihtimali o kadar yüksek olur ve molekülün metal yüzeye emilme eğilimi o kadar yüksek olur.

Gaz ve su fazında eşitlik 5.10 kullanılarak elde edilen nötr ve protonlanmış form için TSC, 4FPhTSC, 4ClPhTSC, 3FPhTSC ve 2,4ClPhTSC için elde edilen polarizabilite değerleri Tablo 6.8'de verilmiştir. Tablo 6.8'den görüldüğü gibi B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan polarizabilite değerleri genellikle CBS temel seti ile hesaplanan polarizabilite değerlerinden daha yüksektir.

Tablo 6.8. Gaz ve su fazında nötr ve protonlanmış form için incelenen bileşiklerin polarizibilite ve anizotropi değerleri.

Moleküller	Polarizibilite (au)		Anizotropi	
	B3LYP	CBS	B3LYP	CBS
TSC	98	39	0,0371	0,0457
4PhTSC	218	93	0,0408	0,0096
4ClPhTSC	242	102	0,0467	0,0200
3PhTSC	219	94	0,0451	0,0235
2,4ClPhTSC	265	112	0,0459	0,0252
TSC-w	95	38	0,0288	0,0392
4PhTSC-w	211	91	0,0204	0,0071
4ClPhTSC-w	236	100	0,0305	0,0123
3PhTSC-w	216	91	0,0374	0,0062
2,4ClPhTSC-w	260	109	0,0291	0,0116
TSC-p	96	41	0,0456	0,0343
4PhTSC-p	205	94	0,0141	0,0057
4ClPhTSC-p	231	104	0,0242	0,0107
3PhTSC-p	203	94	0,0090	0,0042
2,4ClPhTSC-p	266	113	0,0471	0,0117
TSC-p-w	92	38	0,0413	0,0422
4PhTSC-p-w	204	91	0,0044	0,0048
4ClPhTSC-p-w	231	101	0,0132	0,0095
3PhTSC-p-w	212	92	0,0204	0,0035
2,4ClPhTSC-p-w	263	110	0,0458	0,0090

TSC molekülü için gaz fazında nötr form için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile polarizibilite değeri 98 au olarak hesaplanmıştır ancak fenil halkası TSC'ye eklendiğinde polarizibilite değerleri 4PhTSC, 4ClPhTSC, 3PhTSC ve 2,4ClPhTSC için sırasıyla 218 au, 242 au, 219 au ve 265 au'ya yükseldi.

TSC molekülü için su fazında nötr form için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan polarizibilite değeri 95 au'dır, ancak fenil halkası TSC'ye eklendiğinde polarizibilite değerleri 4PhTSC, 4ClPhTSC, 3PhTSC ve 2,4ClPhTSC için sırasıyla 211 au, 236 au, 216 au ve 260 au'ya yükselmiştir.

TSC molekülü için gaz fazında protonlanmış form için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan polarizibilite değeri 96 au'dır, ancak fenil halkası TSC'ye eklendiğinde, polarizibilite değerleri 4PhTSC, 4ClPhTSC, 3PhTSC ve 2,4ClPhTSC için sırasıyla 205 au, 231 au, 203 au ve 266 au'ya yükselmiştir.

TSC molekülü için su fazında protonlanmış form için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan polarizibilite değeri 92 au'dır, ancak fenil halkası TSC'ye eklendiğinde, polarizibilite değerleri 4FPhTSC, 4ClPhTSC, 3FPhTSC ve 2,4ClPhTSC için sırasıyla 204 au, 231 au, 212 au ve 263 au'ya yükselmiştir.

TSC molekülü için gaz fazında nötr form için CBS ile hesaplanan polarizibilite değeri 39 au'dır, ancak fenil halkası TSC'ye eklendiğinde polarizibilite değerleri 4FPhTSC, 4ClPhTSC, 3FPhTSC ve 2,4ClPhTSC için sırasıyla 93 au, 102 au, 94 au ve 112 au'ya yükselmiştir.

TSC molekülü için su fazında nötr form için CBS ile hesaplanan polarizibilite değeri 38 au'dır, ancak fenil halkası TSC'ye eklendiğinde polarizebilite değerleri, 4FPhTSC, 4ClPhTSC, 3FPhTSC ve 2,4ClPhTSC için sırasıyla 91 au, 100 au, 91 au ve 109 au'ya yükselmiştir.

TSC molekülü için gaz fazında protonlanmış form için CBS ile hesaplanan polarizebilite değeri 41 au'dır, ancak fenil halkası TSC'ye eklendiğinde polarize edilebilirlik değerleri 4FPhTSC, 4ClPhTSC, 3FPhTSC ve 2,4ClPhTSC için sırasıyla 94 au, 104 au, 94 au ve 113 au'ya yükselmiştir.

TSC molekülü için su fazında protonlanmış form için CBS ile hesaplanan polarizebilite değeri 38 au'dır, ancak fenil halkası TSC'ye eklendiğinde polarizebilite değerleri, 4FPhTSC, 4ClPhTSC, 3FPhTSC ve 2,4ClPhTSC için sırasıyla 91 au, 101 au, 92 au and 110 au'ya yükselmiştir.

Gaz ve su fazında nötr ve protonlanmış form için TSC türevlerinin B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan polarizebilite değerleri şu şekilde sıralanabilir: Gaz fazında nötr form > Gaz fazında protonlanmış form > Su fazında Nötr form > Su fazında protonlanmış form. Diğer taraftan, gaz ve su fazında nötr ve protonlanmış form için TSC türevlerinin CBS ile hesaplanan polarizebilite değerleri şu şekilde sıralanabilir: Gaz fazında protonlanmış form > Gaz fazında nötr form > Su fazında protonlanmış form > Su fazında nötr form.

TSC, 4FPhTSC, 4CIPhTSC, 3FPhTSC ve 2,4CIPhTSC'nin gaz ve su fazındaki nötr ve protonlanmış form için ilk hiperpolarizabilite değerleri, CBS yöntemi ve B3LYP/6-311++G(2d,2p) seviyesinde simüle edildi ve aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı:

$$\beta_{total} = \sqrt{(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2} \quad (5.11)$$

İlk hiperpolarizabilite değerleri a.u. olarak belirlenir ve daha sonra dönüştürme faktörü kullanılarak esu'ya dönüştürülür $1 \text{ au} = 8.6393 \times 10^{-33} \text{ esu}$. Çalışılan bileşiklerin B3LYP/6-311++G(2d,2p) ve CBS ile hesaplanan hiperpolarizabilite parametreleri Tablo 6.9'da verilmiştir.

Tablo 6.9. Gaz ve su fazında nötr ve protonlanmış form için incelenen bileşiklerin hiperpolarizabilite değerleri.

Moleküller	Hiperpolarizabilite		Moleküller	Hiperpolarizabilite	
	B3LYP	CBS		B3LYP	CBS
TSC	1,80	2,10	TSC-p	2,09	1,18
4FPhTSC	5,55	0,92	4FPhTSC-p	9,63	3,97
4CIPhTSC	6,13	0,84	4CIPhTSC-p	15,52	4,91
3FPhTSC	2,69	1,16	3FPhTSC-p	6,11	3,44
2,4CIPhTSC	5,96	0,57	2,4CIPhTSC-p	23,61	4,82
TSC-w	0,51	1,92	TSC-p-w	2,68	3,43
4FPhTSC-w	2,56	1,48	4FPhTSC-p-w	5,88	3,78
4CIPhTSC-w	3,75	1,77	4CIPhTSC-p-w	16,27	4,27
3FPhTSC-w	3,35	1,57	3FPhTSC-p-w	13,07	3,12
2,4CIPhTSC-w	6,97	1,97	2,4CIPhTSC-p-w	27,87	3,76

TSC molekülü için gaz fazında nötr form için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan hiperpolarizabilite değeri 1,80 esu iken, fenil halkası TSC'ye eklendiğinde polarizebilite değerleri 4FPhTSC, 4CIPhTSC, 3FPhTSC ve 2,4CIPhTSC için sırasıyla 5,55 esu, 6,13 esu, 2,69 esu ve 5,96 esu'ya yükselmiştir.

TSC-w molekülü için su fazında nötr form için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan hiperpolarizabilite değeri 0,51 esu iken, fenil halkası TSC'ye

eklendiğinde polarizebilite değerleri 4FPhTSC, 4CIPhTSC, 3FPhTSC ve 2,4CIPhTSC için sırasıyla 2,56 esu, 3,75 esu, 3,35 esu ve 6,97 esu'ya yükselmiştir.

TSC-p molekülü için gaz fazında protonlanmış form için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan hiperpolarizabilite değeri 2,09 esu iken, fenil halkası TSC'ye eklendiğinde, polarizebilite değerleri 4FPhTSC-p, 4CIPhTSC-p, 3FPhTSC-p ve 2,4CIPhTSC-p için sırasıyla 9,63 esu, 15,52 esu, 6,11 esu ve 23,61 esu'ya yükselmiştir.

TSC-p-w molekülü için su fazında protonlanmış form için B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan hiperpolarizabilite değeri 2,68 esu iken, fenil halkası TSC-p-w'ye eklendiğinde polarizebilite değerleri 4FPhTSC-p-w, 4CIPhTSC-p-w, 3FPhTSC-p-w ve 2,4CIPhTSC-p-w için sırasıyla 5,88 esu, 16,27 esu, 13,07 esu ve 27,87 esu'ya yükselmiştir.

TSC molekülü için gaz fazında nötr form için CBS ile hesaplanan hiperpolarizabilite değeri 2,10 esu iken, fenil halkası TSC'ye eklendiğinde polarizebilite değerleri 4FPhTSC, 4CIPhTSC, 3FPhTSC ve 2,4CIPhTSC için sırasıyla 0,92 esu, 0,84 esu, 1,16 esu ve 0,57 esu'ya yükselmiştir.

TSC-w molekülü için su fazında nötr form için CBS ile hesaplanan hiperpolarizabilite değeri 1,92 esu iken, fenil halkası TSC-w'ye eklendiğinde, polarizebilite değerleri, 4FPhTSC-w, 4CIPhTSC-w, 3FPhTSC-w ve 2,4CIPhTSC-w için sırasıyla 1,48 esu, 1,77 esu, 1,57 esu ve 1,97 esu'ya yükselmiştir.

TSC-p molekülü için gaz fazında protonlanmış form için CBS ile hesaplanan hiperpolarizabilite değeri 1,18 esu iken, fenil halkası TSC-p'ye eklendiğinde polarizebilite değerleri 4FPhTSC-p, 4CIPhTSC-p, 3FPhTSC-p ve 2,4CIPhTSC-p için sırasıyla 3,97 esu, 4,91 esu, 3,44 esu ve 4,82 esu'ya yükselmiştir.

TSC-p-w molekülü için su fazında protonlanmış form için CBS ile hesaplanan hiperpolarizabilite değeri 3,43 esu iken, fenil halkası TSC-pw'ye eklendiğinde, polarizebilite değerleri 4FPhTSC-p-w, 4CIPhTSC-p-w, 3FPhTSC-p-w ve

2,4ClPhTSC-p-w için sırasıyla 3,78 esu, 4,27 esu, 3,12 esu ve 3,76 esu'ya yükselmiştir.

B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile hesaplanan hiperpolarizabilite değerlerinin çoğunlukla CBS temel seti ile hesaplanan hiperpolarizabilite değerlerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur.

TSC, 4FPhTSC, 4ClPhTSC, 3FPhTSC ve 2,4ClPhTSC'nin nötr ve protonlanmış, gaz ve su fazındaki formları için B3LYP/6-311++G(2d,2p) temel setleri ve CBS yöntemi kullanılarak Gaussian program DFT teorisinden elde edilen en yüksek dolu moleküler orbital enerji (E_{HOMO}), en düşük boş moleküler orbital enerji (E_{LUMO}), E_{HOMO} ve E_{LUMO} arasındaki enerji aralığı, elektronegatiflik (χ), sertlik (η), yumuşaklık (S), kimyasal potansiyel, elektrofiliklik, elektrofugalite, nükleofugalite değerleri Tablo 6.10 ve Tablo 6.11'de verilmiştir.

Tablo 6.10. Çalışılan moleküllerin gaz ve su fazında nötr ve protonlanmış formlarının B3LYP/6-311++G(2d,2p) tarafından hesaplanan parametreleri.

Moleküller	HOMO	LUMO	Enerji boşluğu	Sertlik	Yumuşaklık	Elektronegatiflik	Kimyasal potansiyel	Elektrofiliklik İndeksi	Nükleofugalite	Elektrofugalite
TSC	-5,73	-0,88	4,85	2,42	0,21	6,60	-6,60	8,99	3,60	16,80
4PhTSC	-5,94	-1,04	4,90	2,45	0,20	6,98	-6,98	9,93	4,18	18,14
4ClPhTSC	-6,02	-1,19	4,83	2,42	0,21	7,21	-7,21	10,75	4,75	19,17
3PhTSC	-6,01	-1,17	4,84	2,42	0,21	7,17	-7,17	10,64	4,67	19,02
2,4ClPhTSC	-6,12	-1,35	4,76	2,38	0,21	7,47	-7,47	11,71	5,44	20,37
TSC-w	-6,29	-0,37	5,92	2,96	0,17	6,66	-6,66	7,49	2,31	15,62
4PhTSC-w	-6,19	-0,99	5,20	2,60	0,19	7,19	-7,19	9,93	4,05	18,42
4ClPhTSC-w	-6,22	-1,20	5,02	2,51	0,20	7,41	-7,41	10,96	4,80	19,62
3PhTSC-w	-6,29	-1,24	5,05	2,52	0,20	7,53	-7,53	11,24	4,97	20,04
2,4ClPhTSC-w	-6,29	-1,36	4,92	2,46	0,20	7,65	-7,65	11,87	5,46	20,75
TSC-p	-10,82	-6,49	4,33	2,16	0,23	17,32	-17,32	69,28	53,05	87,68
4PhTSC-p	-10,14	-5,48	4,66	2,33	0,21	15,63	-15,63	52,37	37,91	69,17
4ClPhTSC-p	-9,85	-5,53	4,32	2,16	0,23	15,37	-15,37	54,71	40,42	71,17
3PhTSC-p	-10,21	-5,45	4,77	2,38	0,21	15,66	-15,66	51,43	36,96	68,28
2,4ClPhTSC-p	-9,86	-5,74	4,12	2,06	0,24	15,60	-15,60	59,08	44,51	75,71
TSC-p-w	-6,82	-1,19	5,63	2,81	0,18	8,01	-8,01	11,40	4,80	20,82
4PhTSC-p-w	-6,82	-1,83	4,99	2,49	0,20	8,66	-8,66	15,02	7,61	24,92
4ClPhTSC-p-w	-6,84	-2,37	4,47	2,24	0,22	9,21	-9,21	18,99	10,89	29,32
3PhTSC-p-w	-6,92	-2,47	4,44	2,22	0,23	9,39	-9,39	19,83	11,55	30,33
2,4ClPhTSC-p-w	-6,86	-2,35	4,51	2,25	0,22	9,21	-9,21	18,81	10,73	29,15

Tablo 6.11. Çalışılan moleküllerin Gaz ve su fazında nötr ve protonlanmış formlarının CBS tarafından hesaplanan parametreleri.

Moleküller	HOMO	LUMO	Enerji Boşluğu	Sertlik	Yumuşaklık	Elektronegatiflik	Kimyasal potansiyel	Elektrofiliklik İndeksi	Nükleofugalite	Elektrofugalite
TSC	-8,64	0,76	9,41	4,70	0,11	7,88	-7,88	6,60	1,07	16,83
4PhTSC	-8,45	0,69	9,14	4,57	0,11	7,76	-7,76	6,58	1,11	16,63
4ClPhTSC	-8,41	0,67	9,09	4,54	0,11	7,74	-7,74	6,60	1,13	16,61
3PhTSC	-8,56	0,67	9,23	4,61	0,11	7,89	-7,89	6,74	1,16	16,93
2,4ClPhTSC	-8,60	0,77	9,36	4,68	0,11	7,83	-7,83	6,55	1,06	16,72
TSC-w	-9,25	1,26	10,52	5,26	0,10	7,99	-7,99	6,07	0,71	16,69
4PhTSC-w	-9,05	1,12	10,17	5,09	0,10	7,93	-7,93	6,18	0,80	16,66
4ClPhTSC-w	-8,75	1,13	9,88	4,94	0,10	7,61	-7,61	5,86	0,72	15,95
3PhTSC-w	-8,88	1,12	10,00	5,00	0,10	7,77	-7,77	6,04	0,77	16,30
2,4ClPhTSC-w	-8,90	1,19	10,09	5,05	0,10	7,72	-7,72	5,90	0,71	16,14
TSC-p	-13,94	-3,29	10,64	5,32	0,09	17,23	-17,23	27,89	13,32	47,78
4PhTSC-p	-12,19	-2,91	9,27	4,64	0,11	15,10	-15,10	24,59	11,81	42,01
4ClPhTSC-p	-11,90	-2,91	8,98	4,49	0,11	14,81	-14,81	24,41	11,85	41,47
3PhTSC-p	-12,18	-2,92	9,26	4,63	0,11	15,10	-15,10	24,62	11,84	42,04
2,4ClPhTSC-p	-12,00	-2,92	9,08	4,54	0,11	14,92	-14,92	24,50	11,85	41,69
TSC-p-w	-9,99	1,03	11,01	5,51	0,09	8,96	-8,96	7,30	1,09	19,01
4PhTSC-p-w	-9,25	0,95	10,20	5,10	0,10	8,31	-8,31	6,77	1,01	17,62
4ClPhTSC-p-w	-9,05	0,92	9,96	4,98	0,10	8,13	-8,13	6,64	1,00	17,26
3PhTSC-p-w	-9,28	0,92	10,19	5,10	0,10	8,36	-8,36	6,85	1,04	17,76
2,4ClPhTSC-p-w	-9,39	0,95	10,34	5,17	0,10	8,44	-8,44	6,90	1,04	17,92

Tablo 6.12. B3LYP/6-311++G(2d,2p) ve CBS yöntemlerini kullanarak gaz ve su fazında nötr ve protonlu form için deneysel IE% ve farklı hesaplanan kuantum kimyasal parametreler arasındaki korelasyonlar.

Kuantum kimyasal parametreleri	Nöte		Protonlanmış		Nötr-Su		Protonlanmış-Su	
	B3LYP	CBS	B3LYP	CBS	B3LYP	CBS	B3LYP	CBS
HOMO	0,95	0,24	0,86	0,96	0,04	0,77	0,32	0,78
LUMO	0,80	0,22	0,81	0,94	0,99	0,62	0,91	0,86
Enerji aralığı	0,12	0,26	0,01	0,95	1,00	0,82	0,93	0,80
Sertlik	0,12	0,26	0,01	0,95	1,00	0,82	0,93	0,80
Yumuşaklık	0,12	0,26	0,01	0,95	0,99	0,81	0,90	0,78
Elektronegativite	0,88	0,14	0,93	0,96	0,95	0,60	0,89	0,76
Kimyasal potansiyel	0,88	0,14	0,93	0,96	0,95	0,60	0,89	0,76
Elektrofiliklik indeksi	0,80	0,01	0,69	0,95	0,97	0,19	0,87	0,72
Nükleofugalite	0,77	0,15	0,65	0,93	0,96	0,06	0,86	0,53
Elektrofugalite	0,83	0,06	0,73	0,95	0,96	0,51	0,87	0,76
Polarizebilite	0,95	0,77	0,23	0,08	0,95	0,44	0,30	0,12
Hiperpolarizebilite	0,47	0,88	0,50	0,85	0,66	0,08	0,56	0,07

Tablo 6.12. B3LYP/6-311++G(2d,2p) ve CBS yöntemlerini kullanarak gaz fazı ve su fazında nötr form ve protonlanmış form için deneysel % IE ve farklı hesaplanan kuantum kimyasal parametreler arasındaki korelasyonları göstermektedir.

HOMO, LUMO, Elektronegatiflik, Kimyasal Potansiyel, Elektrofilisite İndeksi, Nükleofugalite, Elektrofugalite ve Polarizebilite gibi parametreler B3LYP/6-311++G(2d,2p) kullanılarak gaz fazında nötr form için farklı hesaplanan deneysel % IE ile kuantum kimyasal arasındaki korelasyonlar iyiydi çünkü bu sonuçlar 1'e yakındır. Ayrıca, Polarizabilite ve Hiperpolarizabilite gibi CBS'yi kullanarak gaz fazında nötr form için deneysel IE% ve farklı hesaplanan kuantum kimyasal parametreler arasındaki korelasyonlar da iyiydi çünkü yine bu sonuçlar 1'e yakın olarak çıkmıştır.

B3LYP/6-311++G(2d,2p) teorik seviyesinde hesaplanan HOMO, LUMO, Elektronegatiflik, Kimyasal potansiyel, Elektrofilisite indeksi, Nükleofugalite, Elektrofugalite gibi parametreler ile deneysel IE% arasında uyumlu sonuçlar çıkmıştır. Aynı şekilde, HOMO, LUMO, Enerji aralığı, Sertlik, Yumuşaklık, Elektronegatiflik, Kimyasal Potansiyel, Elektrofilisite indeksi, Nükleofugalite, Elektrofugalite ve Hiperpolarizebilite gibi CBS kullanılarak gaz fazında protonlanmış formda hesaplanan kuantum kimyasal parametreler ile deneysel % IE arasındaki korelasyonlar 1'e yakın bulunmuştur.

LUMO, Enerji aralığı, Sertlik, Yumuşaklık, Elektronegatiflik, Kimyasal Potansiyel, Elektrofilisite İndeksi, Nükleofugalite, Elektrofugalite, Polarizebilite ve Hiperpolarizebilite gibi B3LYP/6-311++G(2d,2p) kullanılarak su fazında nötr form için deneysel IE% ve farklı hesaplanan kuantum kimyasal parametreler arasındaki korelasyonlar iyi sonuç vermiştir çünkü sonuçlar 1'e yakın veya eşit çıkmıştır, HOMO, LUMO, Enerji aralığı, Sertlik, Yumuşaklık, Elektronegatiflik ve Kimyasal potansiyel gibi CBS kullanılarak su fazında nötr form için hesaplanan kuantum kimyasal parametreler ile deneysel % IE arasındaki korelasyonlar 1'e yakın çıkmıştır.

LUMO, Enerji aralığı, Sertlik, Yumuşaklık, Elektronegatiflik, Kimyasal Potansiyel, Elektrofilisite İndeksi, Nükleofugalite ve Elektrofugalite gibi B3LYP/6-311++G(2d,2p) kullanılarak su fazında protonlanmış form için hesaplanan kuantum kimyasal parametreler arasındaki korelasyonlar 1'e yakın çıkmıştır, Benzer şekilde, CBS'yi kullanarak su fazında protonlanmış form için hesaplanan HOMO, LUMO, Enerji aralığı, Sertlik, Yumuşaklık, Elektronegatiflik, Kimyasal Potansiyel, Elektrofilisite İndeksi ve Elektrofugalite gibi kuantum kimyasal parametreler ile deneysel IE% arasındaki korelasyonlar 1'e yakın çıkmıştır.

Protonlanmış form için hesaplanan kuantum kimyasal parametreler deneysel IE% ve farklı arasındaki korelasyonların nötr formdan daha büyük olduğu bulunmuştur.

7. SONUÇ

TSC, 4FPhTSC, 4CIPhTSC, 3FPhTSC ve 2,4CIPhTSC sentezlendi, TSC, 4FPhTSC, 4CIPhTSC, 3FPhTSC ve 2,4CIPhTSC'nin korozyon inhibisyon etkinliği potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak değerlendirildi. 4CIPhTSC'nin ağırlık kaybı yöntemi ile inhibisyon etkinliği belirlendi. Kuantum kimyasal hesaplamaları yapıldı ve deney sonuçları ile iyi bir uyum gösterdiği kanıtlandı.

Sonuçlar, TSC türevlerinin, 1,0 M HCl'de yumuşak çeliğin korozyonu için çok iyi bir inhibisyon etkinliği sergilediğini ve optimum inhibisyon konsantrasyonlarında inhibisyon verimliliğinin daha belirgin olduğunu göstermiştir. İnhibisyon verimliliği şu sırayı izlemiştir: 2,4CIPhTSC > 3FPhTSC > 4CIPhTSC > 4FPhTSC > TSC. TSC türevlerinin HCl çözeltilerindeki yumuşak çelik yüzeyde adsorpsiyonu, Langmuir izoterm modeline iyi uyum sağlamıştır. Adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisinin değerleri, inhibitörlerin yumuşak çelik yüzey üzerindeki adsorpsiyonunun, güçlü fiziksel adsorpsiyon yoluyla gerçekleştiğini göstermiştir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, TSC türevlerinin karma tip inhibitör olarak davrandıkları bulunmuştur.

Kuantum kimyasal hesaplamaları, B3LYP/6-311++G(2d,2p) temel seti ve CBS ile hesaplanmıştır. E_{HOMO} , E_{LUMO} , enerji boşluğu, elektronegatiflik (χ), sertlik (η), yumuşaklık (S), kimyasal potansiyel, Elektrofilisite, Elektrofugalite, Nükleofugalite, Polarizebilite ve Hiperpolarizabilite değerleri hesaplanmıştır. Teorik sonuçlar deneysel verilerle desteklenmiştir. Hem deneysel hem de teorik veriler, TSC türevlerinin iyi korozyon inhibitörleri olduğuna işaret etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] URL-1. Accessed from http://corrosion.ksc.nasa.gov/corr_fundamentals.htm on 11/9/2016.
- [2] URL-2. Accessed from http://www.npl.co.uk/upload/pdf/basics_of_corrosion.pdf on 10/9/2016.
- [3] Obot I.B., Obi-Egbedi N.O., Umoren S.A. (2009). Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl. *Corrosion Science*, vol. (51), issue 8, 1868-1875.
- [4] Gentil, Corrosão V.(2003). *4ª ed.*, Rio de Janeiro: LTC.
- [5] Hong Ju, Zhen-Peng Kai, Yan Li. (2008). Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: A quantum chemical calculation”, *Corrosion Science*, vol. (50), Issue 3, 865-871,.
- [6] Ramanathan L. V. (1988). *Corrosão e seu controle*, São Paulo: Hemus.
- [7] Roberge P. R. (1999). *Handbook of corrosion engineering*, New York: Mc Graw Hill Handbook.
- [8] Dutra A. C. Nunes e L. D. P. (2011) *Proteção catódica técnicas de combate a corrosão, 5ed.* Rio de Janeiro: Interciências.
- [9] Bardal E.(2004). *Corrosion and protection*. London: Springer.
- [10] Talbot D. & Talbot J. (2000). *Corrosion science and technology*. Florida: CRC Press.
- [11] Aprael S. Yaro, Anees A. Khadom, Rafal K. Wael. (2013). Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid. *Alexandria Engineering Journal*, vol (52), issue 1, 129-135.
- [12] SANYAL B. (1981). Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments A review. *Progress in Organic Coatings*, vol. (9), pp. 165-236.
- [13] El-Haddad M. (2013). Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium. *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 55, pp 142-149.
- [14] El-Sayed M. Sherif. (2006). Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in 3% NaCl solutions. *Applied Surface Science*, vol (252), issue 24, pp. 8615-8623.

- [15] García S.J., Muster T.H., Özkanat Ö., Sherman N., Hughes A.E., H. Terryn, J.H.W. de Wit, J.M.C. Mol. (2010). The influence of pH on corrosion inhibitor selection for 2024-T3 aluminium alloy assessed by high-throughput multielectrode and potentiodynamic testing. *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 2457-2465.
- [16] Daobing Huang, Junying Hu, Guang-Ling Song, Xingpeng Guo. (2011). Inhibition effect of inorganic and organic inhibitors on the corrosion of Mg–10Gd–3Y–0.5Zr alloy in an ethylene glycol solution at ambient and elevated temperatures. *Electrochimica Acta*, vol.(56), pp. 10166-10178.
- [17] Yohai L., Vázquez M., Valcarce M.B. (2013). Phosphate ions as corrosion inhibitors for reinforcement steel in chloride-rich environments. *Electrochimica Acta*, vol (102), pp. 88-96.
- [18] Al-Otaibi M.S., Al-Mayouf A.M., Khan M., Mousa A.A., Al-Mazroa S.A., Alkhatlan H.Z. (2012) Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Arabian Journal of Chemistry* vol.(7), pp. 340-346.
- [19] Jean-Pierre Schirmann, Paul Bourdauducq. (2002). Hydrazine in Ullmann's. *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim., doi:10.1002/14356007.a13_177.
- [20] Becalski, Adam, Lau, Benjamin; Lewis, David; Seaman, Stephen. (2004). Semicarbazide Formation in Azodicarbonamide-Treated Flour: A Model Study. *J. Agric. Food Chem.* 52(18): 5730. doi:10.1021/jf0495385.
- [21] Hamdy Abdel Salam, El-Shenawy E. and El-Bitar T. (2006) Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Corrosion Behavior of Some Niobium Bearing Stainless Steels in 3.5% NaCl. *Int. J. Electrochem.* (1), 171-180.
- [22] Lorenz W.J., Mansfeld F. (1981). Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods. *Corrosion Science*, (21), 647-672.
- [23] Mattias Forslund. (2009). A possible electrochemical technique for uniform corrosion testing of stainless steel. 11-12.
- [24] Digby D. Macdonald. (2006). Reflection on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* (51), 1376-1388.
- [25] Robert Winston Revie, Herbert Henry Uhlig. (2008). Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering. 490.
- [26] Fan Zhang, Jinshan Pan, Per Martin Claesson. (2011). Electrochemical and AFM studies of mussel adhesive protein (Mefp-1) as corrosion inhibitor for carbon steel. *Electrochimica Acta* (56), 1636-1645.

- [27] Andrzej Lasia. (1999). Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. Modern Aspects of Electrochemistry, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, Vol. 32, p. 143-248.
- [28] Mansfeld F. (2005). Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-tafel region of polarization curves. *Corrosion Science* (47), 3178-3186.
- [29] Juttner K. (1990). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces. *Electrochimica Acta* (35), 1501-1508.
- [30] Becke, A.D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* 38, 3098–3100.
- [31] Lee, C., Yang, W., Parr, R.G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of electron density. *Phys. Rev. B* 37, 735.
- [32] Vosko, S.H., Wilk, L., Nusair, M., (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis can. *J. Phys.*(58), 1200.
- [33] Petersson, G. (2002). Complete Basis Set Models for Chemical Reactivity: from the Helium Atom to Enzyme Kinetics. In Cioslowski, J. *Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data*. (22). Springer Netherlands. pp. 99–130. doi:10.1007/0-306-47632-0_4.
- [34] Srinivasan Parthiban; Glênisson de Oliveira; Jan M. L. Martin. (2001). Benchmark ab Initio Energy Profiles for the Gas-Phase SN2 Reactions $Y-CH_3X \rightarrow CH_3Y+X-(X,Y=F,Cl,Br)$. Validation of Hybrid DFT Methods. *J. Phys. Chem.A*.105(5):895–904. doi:10.1021/jp0031000.
- [35] "CBS Methods". *Gaussian 09 User's Reference*. Gaussian, Inc.
- [36] Dewar M. J. S. (1969). The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, pp. 236–241.
- [37] Yang, W., & Parr, R. G. (1985). Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 82(20), 6723-6726.
- [38] Pearson, R. G. (2005). Chemical hardness and density functional theory. *Journal of Chemical Sciences*, 117(5), 369-377.
- [39] Chandra, A. K., & Nguyen, M. T. (2002). Use of local softness for the interpretation of reaction mechanisms. *International Journal of Molecular Sciences*, 3(4), 310-323.
- [40] URL-3. Accessed from <https://webpace.yale.edu/chem125/125/quantum/homo>. on 17/9/2016.

- [41] Griffith, J.S. and L.E. Orgel. (1957). *"Ligand Field Theory"*. *Q. Rev. Chem. Soc.* 11, 381-383.
- [42] Badr G.E. (2009). The role of some thiosemicarbazide derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in acidic media. *Corrosion Science*, (51). 2529-2536.
- [43] Carla Marins Goulart, Andressa Esteves-Souza, Carlos Alberto Martinez-Huitle; Ciro José Ferreira Rodrigues; Maria Aparecida Medeiros Maciel & Aurea Echevarria. (2013). Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, (67). 281-291.
- [44] El Azzouzi M., Aouniti A., Tighadouin S., Elmsellem H., Radi S., Hammouti B., El Assyry A., Bentiss F. & Zarrouk A. (2016). Some hydrazine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1.0M HCl: Weight loss, electrochemical, SEM and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, (221). 633-641.
- [45] Tazouti A., Galai M., Touir R., EbnTouhami M., Zarrouk A., Ramli Y., Saraçoğlu M., Kaya S., Kandemirli F. & Kaya C. (2016). Experimental and theoretical studies for mild steel corrosion inhibition in 1.0 M HCl by three new quinoxalinone derivatives. *Journal of Molecular Liquids*, (221). 815-832.
- [46] Ghazoui A., Benchat N., El-Hajjaji F., Taleb M., Rais Z., Saddik R., Elaattiaoui A. & Hammouti B. (2016). The study of the effect of ethyl (6-methyl-3-oxopyridazin-2-yl) acetate on mild steel corrosion in 1M HCl. *Journal of Alloys and Compounds*, (693). 510-517.
- [47] Ashish K. Singh, Sudhish K. Shukla, M.A. Quraishi & Eno E. Ebenso. (2012). Investigation of adsorption characteristics of N,N'-[(methylimino)dimethylidene] di-2,4-xylidine as corrosion inhibitor at mild steel/sulphuric acid interface. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, (43). 463-472.
- [48] Quartarone G., Ronchin L., Vavasori A., Tortato C. & Bonaldo L. (2012). Inhibitive action of gramine towards corrosion of mild steel in deaerated 1.0 M hydrochloric acid solutions. *Corrosion Science*, (64). 82-89.
- [49] Negm N.A., Badr E.A.; Aiad I.A., Zaki M.F. & Said M.M. (2012). Investigation the inhibitory action of novel diquaternal Schiff dibases on the acid dissolution of carbon steel in 1 M hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, (65). 77-86.
- [50] Dileep Kumar Yadav, Quraishi M.A. & Maiti B. (2012). Inhibition effect of some benzylidenes on mild steel in 1 M HCl: An experimental and theoretical correlation. *Corrosion Science*, (55). 254-266.

- [51] Fan Zhang, Yongming Tang, Ziyi Cao, Wenheng Jing, Zhenglei Wua & Yizhong Chen. (2012). Performance and theoretical study on corrosion inhibition of 2-(4-pyridyl)-benzimidazole for mild steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, (61). 1–9.
- [52] Taleb Ibrahi, Hisham Alayan & Yasmin Al Mowaqet. (2012). The effect of Thyme leaves extract on corrosion of mild steel in HCl. *Progress in Organic Coatings*,(75). 456– 462.
- [53] Eno E. Ebenso, Taner Arslan, Fatma Kandemirli, Ian Love, Cemil Öğretir, Murat Saracoğlu, & Saviour A. Umoren. (2010). Theoretical Studies of Some Sulphonamides as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Medium. *International Journal of Quantum Chemistry*, (110). 2614–2636.
- [54] Bayol E., Gürten A. A., Dursun M. & Kayakırılmaz K. (2008). Adsorption Behavior and Inhibition Corrosion Effect of Sodium Carboxymethyl Cellulose on Mild Steel in Acidic Medium. *Acta Physico-Chimica Sinica*, (24). 2236–2242.
- [55] Dorigo, A. E., & von Ragué Schleyer, P. (1995). An Ab Initio Investigation of the RhI-Catalyzed Hydroboration of C=C Bonds: Evidence for Hydrogen Migration in the Key Step. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(1). 115-118.
- [56] Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics*, 98(2). 1372-1377.
- [57] Heaton, A. L., Bowman, V. N., Oomens, J., Steill, J. D., & Armentrout, P. B. (2009). Infrared multiple photon dissociation spectroscopy of cationized asparagine: effects of metal cation size on gas-phase conformation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(19). 5519-5530.
- [58] Singh, J., Baghotia, A., & Goel, S. P. (2012). Eugenia caryophyllata Thunberg (Family Myrtaceae): A Review. *International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, 3(4). 1469-1475.
- [59] Cramer, C. J. (2013). Essentials of computational chemistry: theories and models. John Wiley & Sons.
- [60] Frisch, G. W. T. M. J., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., & Montgomery, J. A. (2004). Vreven. T., Kudin, KN, Burant, JC, Millam, JM, Iyengar, SS, Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, GA, Nakatsuiji, H., et al.
- [61] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., & Scuseria, G. E. MA 25 Robb, JR Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, GA Petersson, H. Nakatsuiji, M. Caricato, X. Li, HP Hratchian, AF Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, JL Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, JJA Montgomery, JE, 30.

- [62] Cramer, C. J. (2013). *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons.
- [63] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., & Scuseria, G. E. MA 25 Robb, JR Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, GA Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, HP Hratchian, AF Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, JL Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, JJA Montgomery, JE, 30.
- [64] Peterson G. A. in chapter 13. (1998). "Computational Thermochemistry," K. K. Irikura and D. J. Frurip, Eds., *American Chemical Society*, Washington, D.C.
- [65] Gaussian09, R. A. (2009). 1, MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, GA Petersson et al., *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT.
- [66] Frisch, A., Nielsen, A. B., & Holder, A. J. (2000). *Gaussview users manual*. *Gaussian Inc.*, Pittsburgh, PA.
- [67] Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, 98(7). 5648-5652.
- [68] Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2). 785.
- [69] Chamundeeswari, S. P. V., Samuel, E. R. J. J., & Sundaraganesan, N. (2011). Theoretical and experimental studies on 2-(2-methyl-5-nitro-1-imidazolyl) ethanol. *European Journal of Chemistry*, 2(2). 136-145.
- [70] Glendening, E. D., Reed, A. E., Carpenter, J. E., & Weinhold, F. (1998). NBO, version 3.1. There is no corresponding record for this reference.
- [71] Koopmans, T. (1934). Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. *Physica*, 1(1). 104-113.
- [72] Yang, W. and Parr, R. (1985). Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, (82). 6723.
- [73] Hinchliffe, A., Nikolaidi, B., & Soscún Machado, H. J. (2004). Density functional studies of the dipole polarizabilities of substituted stilbene, azoarene and related push-pull molecules. *International Journal of Molecular Sciences*, 5(8). 224-238.
- [74] Sen, K. D. (1987). *Electronegativity: Structure and Bonding*, Vol. 66; Springer-Verlag: Berlin.
- [75] Buckingham, A. D. (1967). Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces. *Advances in Chemical Physics: Intermolecular Forces, Vol (12)*, 107-142.

- [76] Lin, C., & Wu, K. (2000). Theoretical studies on the nonlinear optical susceptibilities of 3-methoxy-4-hydroxy-benzaldehyde crystal. *Chemical Physics Letters*, 321(1). 83-88.
- [77] Abraham, J. P., Sajan, D., Joe, I. H., & Jayakumar, V. S. (2008). Molecular structure, spectroscopic studies and first-order molecular hyperpolarizabilities of p-amino acetanilide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(2). 355-367.
- [78] Karamanis, P., Pouchan, C., & Maroulis, G. (2008). Structure, stability, dipole polarizability and differential polarizability in small gallium arsenide clusters from all-electron ab initio and density-functional-theory calculations. *Physical Review A*, 77(1). 013201.
- [79] Kleinman, D. A. (1962). Nonlinear dielectric polarization in optical media. *Physical Review*, 126(6). 1977.
- [80] M.A. Hegazy; A.M. Badawia; S.S. Abd El Rehim & W.M. Kamel. (2013). Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy) ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling. *Corrosion Science*, (69). 110-122.
- [81] Ali Döner & Gülfeza Kardas. (2011). N-Aminorhodanine as an effective corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄. *Corrosion Science*, (53). 4223–4232.
- [82] Hülya Keleş; Mustafa Keleş; İlyas Dehri & Osman Serindağ. (2008). The inhibitive effect of 6-amino-m-cresol and its Schiff base on the corrosion of mild steel in 0.5M HCl medium. *Materials Chemistry and Physics*, (112). 173–179.
- [83] Mansfeld F. (1995). *J. Appl. Electrochem.*, vol. (25). pp. 187-202.
- [84] Rehim S.S.A., Hazzazi O.A., Amin M.A., Khaled K.F. (2008). *Corros. Sci.*, vol. (50). pp. 2258–2271.
- [85] Solmaz R., Kardas G., Culha M., Yazıcı B., Erbil M. (2008). *Electrochim. Acta*, vol. (53), pp. 5941–5952.
- [86] Deng S., Li X., Fu H. (2011). *Corros. Sci.*, vol. (53), pp. 760–768.
- [87] Keleş H. (2011). *Mater. Chem. Phys.*, vol. (130), pp. 1317–1324.
- [88] Aljourani J., Raeissi K., Golozar M.A. (2009). *Corros. Sci.*, vol. (51), pp. 1836–1843.
- [89] Behpour M., Ghoreishi S.M., Soltani N., Salavati-Niasari M. (2009). *Corros. Sci.*, vol. (51), pp. 1073-1082.
- [90] Avcı G. (2008). *Colloids Surf. A: Physiochem. Eng. Aspects*, vol. (317), pp. 730–736.

- [91] Erbil M. (1988). *Chim. Acta Turc*, vol. 1, pp. 59-70.
- [92] Tüken T., Yazıcı B., Erbil M. (2002). *Turk. J. Chem.*, vol. 26, pp. 735-742.
- [93] Kardaş G., Solmaz R. (2006). *Corros. Rev.*, vol. 24, pp. 151-171.
- [94] Solmaz R., Kardas G., Yazıcı B., Erbil M. (2008). *Colloid. Surfaces A*, vol. (312), pp. 7-17.
- [95] Morad M.S. (2008). *Corros. Sci.*, vol. (50), pp. 436–448.
- [96] Hasanov R., Sadıkoğlu M., Bilgiç S. (2007) *Appl. Surf. Sci.*, vol. (253), pp. 3913–3921.
- [97] Amin M.A., Ahmed M.A., Arida H.A., Arslan T., Saracoglu M., Kandemirli F. (2011). *Corros. Sci.*, vol. (53), pp. 540–548.
- [98] Ibrahim T., Alayan H., Al Mowaqet Y. (2012). *Prog. Org. Coat.*, vol. (75), pp. 456– 462.
- [99] Seifzadeh D., Basharnavaz H., Bezaatpour A. (2013). *Mater. Chem. Phys.*, vol. (138), pp. 794-802.
- [100] Solomon M.M., Umoren S.A., Udosoro I.I., Udoh:A.P. (2010) *Corros. Sci.*, vol. (52), pp. 1317–1325.
- [101] Tao Z., Zhang S., Li W., Hou B.(2009). *Corros. Sci.*, vol. (51), pp. 2588–2595.
- [102] Ju, H., Kai, Z.-P., & Li, Y. (2008). Aminic nitrogenbearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: A quantum chemical calculation. *Corrosion Science*, 50(3), 865–871.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Ahmad T. Abdalsalam SALEM

Doğum Tarihi-Yeri : 14.9.1991 – Shahat. Libya

Medeni Durumu : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-Posta : aelhasy@gmail.com



Öğrenim Geçmişi:

Lise : Manahil okul

Lisans : Omar Al-Mukhtar Üniversitesi Al- Beida / Malzeme Bilimi ve
Mühendisliği Ana Bilim Dalı