



# Asidik Ortamda Korozyon İnhibitörü Görevi Üstlenen Üç Pozitif Azot Atomu İçeren Tri-Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Sentezi

Serkan Öztürk<sup>1\*</sup>, Melek Meltem Özkazanlı<sup>1</sup>, İlayda Akyıldız<sup>1</sup>, Tuğçe Kara<sup>1</sup>, Fatih Çelik<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Bursa, Türkiye  
(ORCID: 0000-0002-9396-1403, Serkan Öztürk), (ORCID: 0000-0003-3873-8310, Melek Meltem Özkazanlı), (ORCID: 0000-0002-7753-4612, İlayda Akyıldız),  
(ORCID: 0000-0003-0664-0132, Tuğçe Kara), (ORCID: 0000-0001-9142-3946, Fatih Çelik)  
[serkanozturk@uludag.edu.tr](mailto:serkanozturk@uludag.edu.tr), [welthew@gmail.com](mailto:welthew@gmail.com), [ilydaakyildiz@gmail.com](mailto:ilydaakyildiz@gmail.com), [tugcekar9091@gmail.com](mailto:tugcekar9091@gmail.com), [fhclik0394@gmail.com](mailto:fhclik0394@gmail.com)

(İlk Geliş Tarihi 8 Eylül 2020 ve Kabul Tarihi 31 Ocak 2021)

(DOI: 10.31590/ejosat.792128)

**ATIF/REFERENCE:** Öztürk, S. Özkazanlı, M. M., Akyıldız, İ., Kara, T. & Çelik, F. (2021). Asidik Ortamda Korozyon İnhibitörü Görevi Üstlenen Üç Pozitif Azot Atomu İçeren Tri-Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Sentezi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (21), 669-679.

## Öz

Birçok endüstri dalının önemli sorunlarından birisi korozyondur. Özellikle metal endüstrisinde, metal yüzeyini deforme eder ve böylece metalik özelliklerinin kaybolmasına yol açar. Korozyonun bu olumsuz etkisine karşı, bu çalışmada, 1.0 M HCl ortamında meydana gelen metal korozyonunu önlemek için yapısında üç pozitif grup içeren tri-katyonik yüzey aktif maddeler sentezlenmiştir. Yapıları spektroskopik yöntemler (IR ve NMR) ile aydınlatıldıktan sonra bu bileşiklerin asidik korozif ortamda korozyon inhibisyon etkinlikleri kütle kaybı yöntemiyle incelenmiştir. Bunun için değişik konsantrasyonlarda inhibitör içeren korozif çözeltilere metal kuponlar oda sıcaklığında 24 saat süre ile daldırılmıştır. Yapılan korozyon testleri sonucu, sentezlenen yüzey aktif maddelerin düşük karbon çeliğinin asidik ortamdaki korozyonuna karşı çok etkin oldukları tespit edilmiştir. Korozyon inhibisyon mekanizması ile ilişkilendirmek için, sentezlenen tri-katyonik yüzey aktif maddelerin, kritik misel konsantrasyonu, yüzey gerilimi, misel oluşum serbest enerjisi gibi fizikokimyasal parametreleri hesaplanmıştır. Ayrıca, metal yüzeyini korozyona karşı koruduğunu desteklemek adına taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile metal yüzeyi görüntüleri alınmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Sentez, Tri-katyonik yüzey aktif madde, Korozyon inhibitörü, HCl

## Synthesis of Tri-Cationic Surfactants Containing Three Positive Nitrogen Atoms Acting as Corrosion Inhibitors in Acidic Medium

### Abstract

One of the important problems of many branches of industry is corrosion. Especially in the metal industry, it deforms the metal surface, thereby causing it to lose its metallic properties. Against this adverse effect of corrosion, in this study, tri-cationic surfactant containing three positive groups in its structure was synthesized in order to prevent metal corrosion occurring in 1.0 M HCl medium. After their structures were elucidated by spectroscopic methods (IR and NMR), the corrosion inhibition activities of these compounds in acidic corrosive medium were investigated by weight loss method. For this, metal coupons are immersed in corrosive solutions containing different concentrations of inhibitor for 24 hours at room temperature. As a result of the corrosion tests conducted, it has been determined that the synthesized surfactants are very effective against the corrosion of low carbon steel in acidic environment. In order to associate with the corrosion inhibition mechanism, the physicochemical parameters of the synthesized tri-cationic surfactants such as critical micelle concentration, surface tension, micelle formation free energy were calculated. In addition, images of the metal surface were taken with a scanning electron microscope (SEM) to support it protects the metal surface against corrosion.

**Keywords:** Synthesis, Tri-cationic surfactant, Corrosion inhibitor, HCl

\* Sorumlu Yazar: [serkanozturk@uludag.edu.tr](mailto:serkanozturk@uludag.edu.tr)

## 1. Giriş

Teknolojinin gelişimi ile hemen hemen her alanda artış gösteren metal ve alaşımlarının kullanımı beraberinde korozyon problemini getirmiştir. Korozyon, metallerin buldukları ortamda elektrokimyasal ya da kimyasal reaksiyonlara girerek özelliklerini yitirmesi olayıdır (Bereket ve Gerengi, 2006). Korozyon özellikle metallerin doğada buldukları daha kararlı şekle geri dönme isteklerinden kaynaklanmaktadır. Enerji ve emek harcanarak doğadan kazanılan malzemeler korozyon olayı ile tekrar doğaya dönmektedirler. Bunun için ise ortam ile çeşitli elektrokimyasal ve kimyasal etkileşimlere girmesi gerekmektedir. Örneğin: Çeliğin ana bileşeni olan demir, çeşitli türler oluşturmak için su, oksijen ve hidrojen iyonları ile etkileşime girer. Çelikteki demir, demir oksiti oluşturmak için sudaki oksijenle reaksiyona girebilir. Oluşan bu demir oksit kararlıysa, demir yüzeyinde, korozyonu yavaşlatan ancak durduramayan bir tabaka oluşturabilir. Asit çözeltisinden gelen hidrojen iyonları doğrudan demire saldırabilirdiği gibi, çözünmüş demir ve su oluşturmak üzere demir oksitler ile de reaksiyona girer. Dolayısıyla, hidrojen iyonları demir korozyonuna karşı özellikle zararlıdır (Zhu ve ark. 2017). Ancak endüstride, metal yüzeylerdeki pasın ve yabancı maddelerin temizlenmesi için asitle temizleme sıklıkla kullanılmaktadır. Bu amaç için de en çok HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılmaktadır (Bereket ve Pinarbasi, 2008). Problem şu ki, asitle yıkamanın sonucu olarak ilgili metal yüzeyinde metal korozyonu olayı meydana gelmektedir.

Korozyon, endüstride kullanılan kauçuk, cam seramik, plastik, emaye ve bileşik malzemelerini de ilgilendiren önemli bir sorundur (Üneri, 1998). Bunların dışında, korozyon, petrol sahası uygulamalarında araştırılmaya değer bir konudur; çünkü korozyon sorunları dünya çapında her yıl metal, petrol ve gaz üreten şirketler için toplam maliyetlerin büyük bir bölümünü temsil etmektedir. Ayrıca, uygun korozyon kontrolünün yapılması, ürün kaybı, yaşam kaybı, su kaynağı ve çevre kirliliği gibi ciddi sorunlara neden olabilecek birçok potansiyel afetten kaçınmaya yardımcı olabilmektedir (Finşgar ve Jackson, 2014).

Korozyona karşı mücadelede, birkaç yöntem bilinmekle birlikte bunların içerisinde en önemli olanlarından biri, özellikle asidik korozif ortamda, inhibitör kullanmaktır. Korozyon inhibitörü, ortama düşük konsantrasyonlarda eklendiğinde korozyon hızını önemli ölçüde azaltan maddedir. Bu maddeler metal yüzeyine tutunarak yüzeyi örten koruyucu bir film tabakası oluşturmalıdır. Bunun için de öncelikli koşul, korozif çözelti ortamında yeterince iyi çözünmesi gerekmektedir (Öztürk, 2018).

Literatürde korozyon hızının daha fazla olduğu korozif asidik ortamda çok fazla korozyon inhibitörü olarak görev yapan bileşikler sentezlenmiştir. Bunların içerisinde özellikle son yıllarda katyonik yüzey aktif maddeler önemli bir yer tutmuştur. Bu bileşiklerin, yapısına bağlı olsa da, korozif ortamda iyi çözünmeleri, metal yüzeyine fiziksel ve kimyasal yollarla iyi tutunmaları korozyon hızını azaltmalarında ve böylece metal korozyonuna karşı mücadele vermelerinde etkili olmuştur (Hegazy ve ark., 2016-a; Öztürk, 2017; Yıldırım ve ark., 2013; Shalabi ve ark., 2019). İki adet pozitif yüklü grup içeren di-katyonik gemini tipi (simetrik ikiz yapıda) (Feng ve ark., 2018; Abd El-Lateef ve ark., 2016; Asefi ve ark., 2010) ve gemini tipi olmayan (Hegazy ve ark., 2016-b; Öztürk, 2019) yüzey aktif maddelerin korozyon inhibitörü olarak kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur. Bu çalışmaların tamamında sentezlenen yüzey aktif

maddelerin anti-korozyon etkisi gravimetrik ölçümlere dayalı kütle kaybı testleriyle araştırılmıştır. Katyonik yüzey aktif maddeler içerisinde korozyon inhibitörü olarak kullanılan ve yapısında üç adet pozitif grup içeren tri-katyonik yüzey aktif maddeler ile ilgili az sayıda çalışma vardır. Örneğin, bu çalışmalardan Bensajay ve ark. 2011 düz zincirli amonyum tuzunun 1.0M HCl ortamındaki korozyona karşı inhibitör performansını araştırmışlardır. Bir başka çalışmada ise EldougDoug ve ark. 2018, setil-2-kloroasetatın di-amid ile reaksiyonu sonucu tri-katyonik yüzey aktif maddeyi sentezlemiş ve kütle kaybı ile potansiyodinamik polarizasyon yöntemleri kullanılarak hidroklorik asit çözeltilerinde karbon çeliği için korozyon inhibitörü olarak incelemişlerdir.

Bu araştırmada, vanilin bileşiğinden türetilmiş ve yapısında üç adet pozitif yüklü azot atomu içeren tri-katyonik yüzey aktif maddelerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Bu bileşiklere ilişkin, kritik misel konsantrasyonu (KMK), bu konsantrasyon değerindeki yüzey gerilimi ve misel oluşum serbest enerji ( $\Delta G_{\text{misel}}$ ) değeri gibi bazı fizikokimyasal parametreler belirlenmeye çalışılmıştır. Daha sonra değişik inhibitör konsantrasyonlarında, kütle kaybı yöntemi kullanılarak, 1.0 M HCl asidik ortamında düşük karbon çeliği üzerinde oluşacak korozyona karşı etkinliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Sentezler için kullanılan reaktif ve çözücü kimyasalları Merck ve Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Son ürün olarak sentezlenen tri-katyonik yüzey aktif madde bileşiklerinin FT-IR spektrumları Bruker Tensor II FT-IR spektrometresi cihazı ile elde edilmiştir. Aynı bileşiklerin NMR spektrumları ise (<sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR) DMSO (Dimetilsülfoksit) çözücüsü içerisinde Agilent 600 MHz Premium Compact NMR spektrometresi cihazı ile elde edilmiştir. Metal kuponların sabit tartıma gelene kadar kurutulmaları için NUVE EV 018 marka vakum etüvü kullanılmıştır.

### 2.2. Bileşiklerin Sentezleri

Reaksiyon serisinin çıkış ürünü olan **1** nolu bileşik yaygın olarak bilinen Fischer esterleşme prosedürüne göre sentezlenmiştir. Organik asit olarak 11-bromundekanoik asit, alkol olarak ise metanol kullanılmıştır. Reaksiyon serisinin devamında vanilin kullanılarak gerçekleştirilen sentezler kapsamında elde edilen **2**, **3** ve **4** nolu bileşikler, daha önce benzer bileşikler için rapor edilen deneysel yöntemlerin aynısı kullanılmıştır (Öztürk, 2013; Yıldırım ve ark. 2013). Bundan sonraki sentezler için **4** nolu bileşik çıkış maddesi olarak değerlendirilmiştir.

#### 2.2.1. 1-(3-metoksi-4-((11-metoksi-11-oksoundesil)oksi)benzil)piridin-1-ium klorür (5) bileşiğinin sentezi

Reaksiyon balonuna **4** nolu bileşik (1.64 g, 4.42 mmol), piridin (0.6 mL, 6.63 mmol) ve 20 mL metanol konuldu. Reaksiyon balonu geri soğutucu altında yaklaşık 48 saat kaynatıldı. Sürenin sonunda metanol çözücüsü evaporatörde buharlaştırıldı. Ham ürün aseton/eter karışımıyla kristallendirildi. Ürün açık kahverengi renkte elde edildi. Verim: 0.752 g (%38), E.N.: 121-122 °C.

### 2.2.2. 1-(4-((11-((3-(dimetilamino)propil)amino)-11-oksundesil)oksi)-3-metoksibenzil)piridin-1-ium klorür (6) bileşiğinin sentezi

Ester grubu içeren piridinyum tuzu **5** (0.8569 g, 1.90 mmol), N,N-dimetil-1-propilamin bileşiği (0.1946 g, 1.90 mmol) ve 20 mL metanol çözücüsü reaksiyon balonuna konuldu. Balon 24 saat süre ile geri soğutucu altında yaklaşık 200 °C sıcaklıkta ısıtıldı. Sürenin sonunda çözücü evaporatörde buharlaştırıldı ve elde edilen ham ürün yağimsı olduğundan kristallendirilmeden bir sonraki aşamada kullanıldı. Verim: 0.745 g (%75).

### 2.2.3. 1-(4-((11-((3-(dimetil(2-(trimetilammonio)etil)ammonio)propil)amino)-11-oksundesil)oksi)-3-metoksibenzil)piridin-1-ium klorür dibromür (7) bileşiğinin sentezi

Amid grubuna sahip piridinyum tuzu **6** (0.745 g, 1.43 mmol), 2-bromo-trimetil-amonyum bromür bileşiği (0.3581 g, 1.45 mmol) ve 20 mL etanol çözücüsü reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon balonu yaklaşık 50 saat 150 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında kaynatıldı. Sürenin sonunda etanol çözücüsü evaporatörde buharlaştırıldı ve karışım aseton konup ısıtıldı. Aseton ile ısıtma süresince reaksiyona girmeden kalan 2-bromo-trimetil-amonyum bromür bileşiği çöktü ve çöken kısım vakum altında süzüldü. Aseton süzüntüsünden aseton buharlaştırılarak açık sarı renkte ürün elde edildi. Verim: 0.34 g (% 31), E.N.: 80-81 °C. **IR (Attenuated total reflection [ATR]):**  $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3400 (N – H, amit), 3050 (C – H, aromatic), 2917 (C – H, alifatik), 2852 (C – O, Ar – OCH<sub>3</sub>), 1728 (C = O, amit), 1257 ve 1236 (ArC – O – CH<sub>3</sub> ile ArC – O – CH<sub>2</sub> –). **<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm):** 9.21 (d, 2H, Py – H,  $J = 8.8$  Hz), 8.59 (t, 1H, Py – H,  $J = 8.3$  Hz), 8.14 (t, 1H, Py – H,  $J = 8.3$  Hz), 6.87 (s, 1H, Ar – H), 6.86 (dd, 1H, Ar – H,  $J = 8.5, 2.5$  Hz), 6.78 (dd, 1H, Ar – H,  $J = 8.5, 0.5$  Hz), 5.73 (s, 1H, CO – NH), 4.28 [s, 2H, Ar – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup> – Py<sup>+</sup>], 4.08 (t, 2H, Ar – O – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> –,  $J = 7.4$  Hz), 3.91 – 3.87 [4H, (t, 2H, N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>),  $J = 7.3$  Hz) ve (t, 2H, N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>),  $J = 7.3$  Hz)], 3.72 (s, 3H, Ar – O – CH<sub>3</sub>), 3.55 [s, 6H, N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>], 3.35 [s, 9H, N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.22 (t, 2H, O=C – NH – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> –,  $J = 7.6$  Hz), 3.12 (t, 2H, O=C – NH – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>,  $J = 7.8$  Hz), 2.48 (quin, 4H, O=C – NH – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>,  $J = 7.8$  Hz), 2.26 (t, 2H, – CH<sub>2</sub> – CO – NH –,  $J = 7.4$  Hz), 1.66 (quin, 2H, Ar – O – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> –,  $J = 7.4$  Hz), 1.48 (quin, 2H, – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CO – NH –,  $J = 7.7$  Hz), 1.36 (quin, 2H, Ar – O – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> –,  $J = 7.5$  Hz), 1.28 (t, 9H, Ar – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  $J = 7.1$  Hz), 1.25 – 1.20 (m, 10H, Ar – O – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CO – NH –). **<sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm):** 173.81 (1C, C=O), 149.24 (1C, Ar – C – O – CH<sub>2</sub> –), 147.98 (1C, Ar – C – O – CH<sub>3</sub>), 146.19 (1C, Py<sup>+</sup> – C para), 144.94 (2C, Py<sup>+</sup> – C orto), 131.01 (1C, Ar – C – CH<sub>2</sub> – Py<sup>+</sup>), 128.77 (2C, Py<sup>+</sup> – C meta), 120.50 (1C, Ar – C), 113.05 (1C, Ar – C), 112.09 (1C, Ar – C), 73.99 (1C, Ar – O – CH<sub>2</sub> –), 68.56 (1C, O=C – NH – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>), 57.61 [2C, N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 56.09 (1C, Ar – C – CH<sub>2</sub> – Py<sup>+</sup>), 55.85 (1C, Ar – O – CH<sub>3</sub>), 53.16 (3C, N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 51.61 (2C, N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>), 36.80 (1C, O=C – NH – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>), 33.69 (1C, – CH<sub>2</sub> – CO – NH –), 29.55 – 28.90 (7C, Ar – O – CH<sub>2</sub> – (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CO – NH), 25.96 (1C, – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CO – NH), 24.81 (1C, O=C – NH – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>).

### 2.2.4. N,N-dietil-N-(3-metoksi-4-((11-metoksi-11-oksundesil)okso)benzil)etanaminium klorür 8 bileşiğinin sentezi

Reaksiyon balonuna **4** nolu bileşik (3.26 g, 8.79 mmol), trietilamin (0.90 g, 8.91 mmol) ve 30 mL metanol konuldu. Reaksiyon balonu geri soğutucu altında yaklaşık 48 saat kaynatıldı. Sürenin sonunda metanol çözücüsü evaporatörde buharlaştırıldı. Çok açık kahverenkli wax-tarzında katı ürün elde edildi. Verim: 4.10 g (%99), E.N.: 40-41 °C.

### 2.2.5. N-(4-((11-((3-(dimetilamino)propil)amino)-11-oksundesil)oksi)-3-metoksibenzil)-N,N-dietiletanaminium klorür 9 bileşiğinin sentezi

Ester grubu içeren trietilaminyum tuzu **8** (4.10 g, 8.47 mmol), N,N-dimetil-1-propilamin bileşiği (0.866 g, 8.47 mmol) ve 30 mL metanol çözücüsü reaksiyon balonuna konuldu. Balon 24 saat süre ile geri soğutucu altında yaklaşık 200 °C sıcaklıkta ısıtıldı. Sürenin sonunda çözücü evaporatörde buharlaştırıldı. Açık kahverenkli waks-tarzında katı ürün elde edildi Verim: 3.87 g (%84), E.N.: 44-45 °C.

### 2.2.6. N<sup>1</sup>-(3-(11-(2-metoksi-4-(trietilammonio)metil)fenoksi)undekanamido)propyl)-N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>,N<sup>2</sup>,N<sup>2</sup>-pentametiletan-1,2-diaminium klorür dibromür 10 bileşiğinin sentezi

Amid grubuna sahip trietilaminyum tuzu **9** (3.63 g, 6.70 mmol), 2-bromo-trimetil-amonyum bromür bileşiği (1.654 g, 6.70 mmol) ve 30 mL etanol çözücüsü reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon balonu yaklaşık 50 saat 150 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında kaynatıldı. Sürenin sonunda etanol çözücüsü evaporatörde buharlaştırıldı ve karışım aseton konup ısıtıldı. Aseton ile ısıtma süresince reaksiyona girmeden kalan 2-bromo-trimetil-amonyum bromür bileşiği çöktü ve çöken kısım vakum altında süzüldü. Aseton süzüntüsünden aseton buharlaştırılarak kahverenkli waks-tarzında katı ürün elde edildi. Verim: 2.99 g (% 56), E.N.: 42-43 °C. **IR (Attenuated total reflection [ATR]):**  $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 3420 (N – H, amit), 3020 (C – H, aromatic), 2921 (C – H, alifatik), 2853 (C – O, Ar – OCH<sub>3</sub>), 1731 (C = O, amit), 1259 ve 1234 (ArC – O – CH<sub>3</sub> ile ArC – O – CH<sub>2</sub> –). **<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm):** 6.87 (dd, 1H, Ar – H,  $J = 8.4, 2.8$  Hz), 6.86 (s, 1H, Ar – H), 6.78 (dd, 1H, Ar – H,  $J = 8.4, 0.5$  Hz), 4.28 [s, 2H, Ar – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup> – (Et)<sub>3</sub>], 3.88 (t, 2H, Ar – O – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> –,  $J = 7.4$  Hz), 3.72 (s, 3H, Ar – O – CH<sub>3</sub>), 3.55 [s, 6H, N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>], 3.43 – 3.34 [6H, 3.43 (t, 2H, N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>),  $J = 7.3$  Hz), 3.36 (t, 2H, N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>),  $J = 7.3$  Hz), 3.34 (t, 2H, O=C – NH – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> –,  $J = 7.6$  Hz)], 3.22 [s, 9H, N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.11 [quin, 6H, Ar – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  $J = 7.1$  Hz], 2.81 (t, 2H, O=C – NH – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>,  $J = 7.8$  Hz), 2.48 (quin, 4H, O=C – NH – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>,  $J = 7.8$  Hz), 2.26 (t, 2H, – CH<sub>2</sub> – CO – NH –,  $J = 7.4$  Hz), 1.67 (quin, 2H, Ar – O – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CO – NH –,  $J = 7.4$  Hz), 1.48 (quin, 2H, – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CO – NH –,  $J = 7.7$  Hz), 1.36 (quin, 2H, Ar – O – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> –,  $J = 7.5$  Hz), 1.28 (t, 9H, Ar – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  $J = 7.1$  Hz)], 1.26 – 1.20 (m, 10H, Ar – O – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CO – NH –). **<sup>13</sup>C NMR (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm):** 173.80 (1C, C=O), 149.25 (1C, Ar – C – O – CH<sub>2</sub> –), 147.98 (1C, Ar – C – O – CH<sub>3</sub>), 131.01 (1C, Ar – C – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>), 120.48 (1C, Ar – C), 113.03 (1C, Ar – C), 112.07 (1C, Ar – C), 74.00 (1C, Ar – O – CH<sub>2</sub> –), 68.56 (1C, O=C – NH – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>), 61.15 (1C, Ar – C – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>), 57.60 [2C, N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 55.83 (1C, Ar – O – CH<sub>3</sub>), 53.17 (3C, N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> –

$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}^+(\text{C}\text{H}_3)_3$ ], 51.59 (2C,  $\text{N}^+(\text{C}\text{H}_3)_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}^+$ ), 33.69 (1C,  $\text{O}=\text{C} - \text{NH} - \text{C}\text{H}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}^+$ ), 33.00 (1C,  $-\text{C}\text{H}_2 - \text{CO} - \text{NH} -$ ), 29.56 – 28.91 (7C,  $\text{Ar} - \text{O} - \text{CH}_2 - (\text{C}\text{H}_2)_7 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{NH}$ ), 25.97 (1C,  $-\text{C}\text{H}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{NH}$ ), 24.88 (1C,  $\text{O}=\text{C} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{C}\text{H}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}^+$ ) 7.91 [3C,  $\text{Ar} - \text{CH}_2 - \text{N}^+(\text{C}\text{H}_2 - \text{C}\text{H}_3)_3$ ].

### 2.3. Sentezlenen İnhibitörlerin Kritik Misel Konsantrasyonun (KMK) Belirlenmesi

Sentezlenen tri-katyonik yüzey aktif maddelerin kritik misel konsantrasyonu kondüktometrik yöntem kullanılarak belirlendi. İletkenlik ölçümleri OHAUS Starter 3100M marka dijital iletkenlik ölçer cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Her bir yüzey aktif maddede spesifik iletkenliği ölçmek için, adım adım seyreltme-ekstraksiyon yöntemi takip edildi. KMK değerleri, yüzey aktif madde konsantrasyonuna karşı her iletkenlik eğrisindeki kırılma noktasından tespit edildi.

### 2.4. Kritik Misel Konsantrasyonundaki Yüzey Gerilimi

Tri-katyonik yüzey aktif maddelerin kritik misel konsantrasyonundaki sulu çözeltilerinin yüzey gerilimleri, kapiler yükselme yöntemi ile ölçülmüştür (Sugden, 1921 ve Martino ve ark. 2006). Ölçüm için kullanılan kapiler, Na-heparinize mikro hematokrit tüptür (NRIS, Soda Kireç camı, çap = 1.0 mm, uzunluk = 75 mm). İlgili değerler 20 °C'de ölçüldü.

### 2.5. Asidik Ortamda Yapılan Korozyon Testleri

Asidik ortamda gerçekleştirilen korozyon testlerinde düşük karbon içerikli soğuk haddelenmiş çelikten hazırlanan metal plakalar kullanıldı. Bu çelik malzeme DIN EN 10130 (DIN Standart, 2007) normuna uygundur ve bileşimi % 0.07 (C), % 0.35 (Mn), % 0.015 (P), % 0.015 (S) ve gerisi Fe' dir. Metal plakalar dikdörtgen şeklinde ve 0.1 cm kalınlığında, 2.0 cm genişliğinde ve 5.0 cm uzunluğunda olacak şekilde kesildi.

Gravimetrik ölçümlere dayalı yapılan korozyon testlerinin hazırlık aşaması literatürde daha önce bildirilen yöntem ile yapıldı (Öztürk, 2018). Bunun için 0.1 cm kalınlığında, 2.0 cm genişliğinde ve 5.0 cm uzunluğunda kesilen metal plakalar, 5 dakika boyunca % 15'lik HCl çözeltisi içinde bekletilerek pas lekeleri ile oksit tabakalarının temizlenmesi sağlandı. Ardından plakalar piset kullanılarak saf su ile temizlendi. Kurutulan metal plakaların yüzeyi, zımpara kağıdı (150) ile zımparalandıktan sonra, bir süre aseton içerisinde bekletildi. Aseton içerisinden çıkarılan plakalar sabit tartıma gelene kadar önce vakum etüvünde

daha sonra da kısa süre açık havada kurutuldu ve test öncesi metal plakanın kütlesi tartıldı.

Asidik sulu ortamda gerçekleştirilen korozyon testleri öncesi 1.0 M HCl çözeltisi taze olarak hazırlandı. Teste tabi tutulan tri-katyonik yüzey aktif maddeler belirli miktarlarda tartıldıktan sonra 100 mL 1.0 M HCl içerisinde çözülerek 150 mL'lik kapaklı cam kaplar içerisine konuldu. Bu şekilde, yüzey aktif maddelerin asidik ortamdaki 10, 25, 50 ve 100 ppm çözeltileri hazırlanmış oldu. Diğer taraftan kontrol testi ve karşılaştırma için, bir başka cam kaba 100 mL 1.0 M HCl konuldu ve içerisine inhibitör eklenmedi. Hazırlanan bu inhibitörsüz ve inhibitörlü asidik çözeltilere test öncesi tartımı alınan metal plakalar bir iple bağlanarak daldırıldı ve oda sıcaklığında 24 saat süreyle, çözeltiler karıştırılmadan, bekletildi. Test süresinin ardından, korozif ortamdan çıkarılan metal plakalar piset kullanılarak saf su ile durulandı. Akabinde plakalar aseton ile temizlenerek önce vakum etüvünde daha sonra kısa süre açık havada kurutuldu ve metalin test sonrası kütlesi tartıldı. Test öncesi ile test sonrası metal kütleleri arasındaki fark alınarak, herbir korozif çözeltiye daldırılmış metal kuponlardaki kütle kaybı hesaplandı.

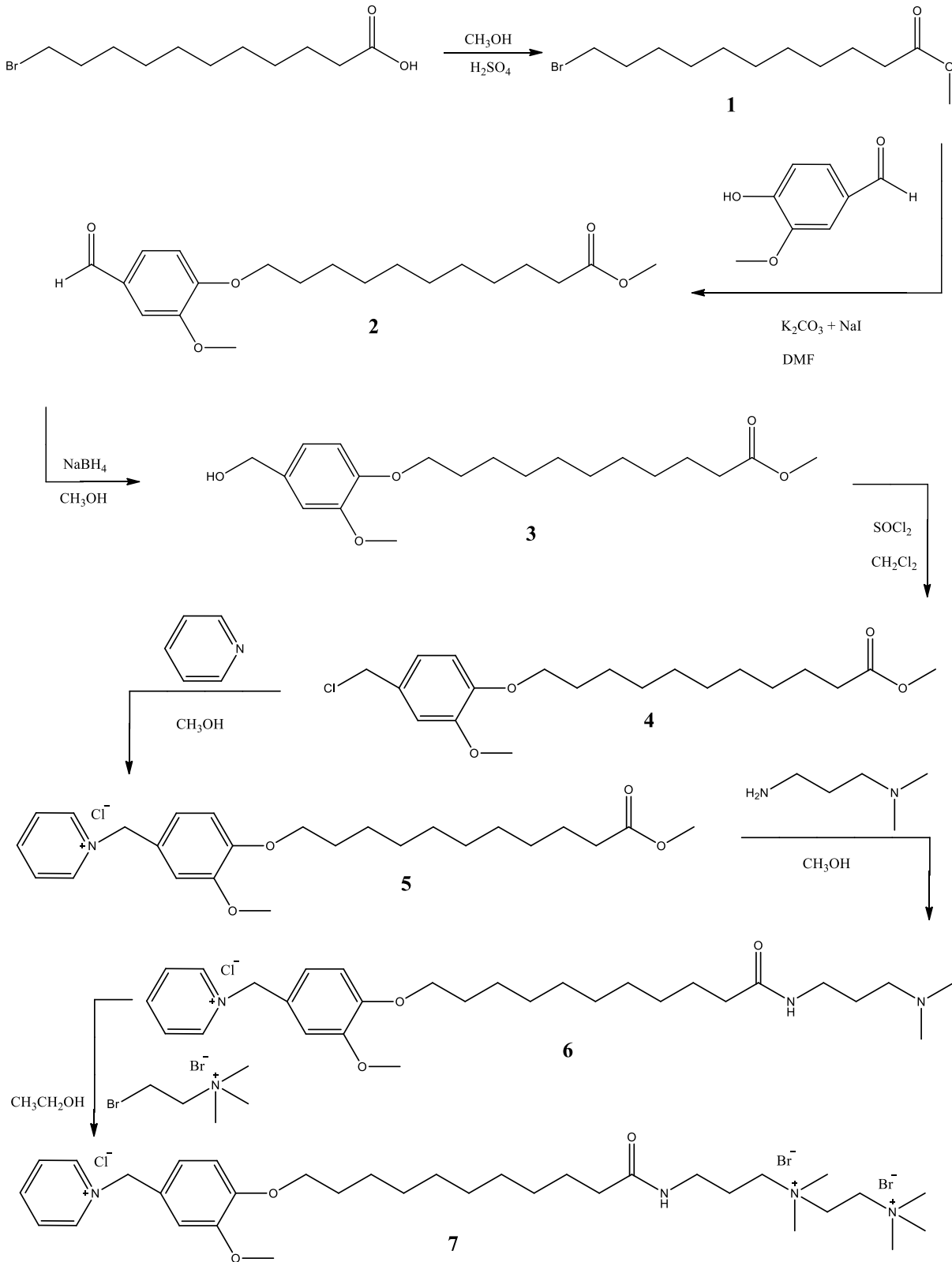
### 2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Metal Yüzeyi Görüntüsü Alma

Metal yüzeyinin SEM görüntüsü, 0.1 cm kalınlığında, 2.0 cm genişliğinde ve 2.0 cm uzunluğunda kare şeklinde kesilen metal plakalarda alındı. Asidik ortamda gerçekleştirilen korozyon testlerinin ardından metal plakalar aseton ile yıkayıp vakum desikatöründe kurutulduktan sonra taramalı elektron mikroskobu cihazı (Carl Zeiss EVO 40) ile, yüksek vakum altında, metal yüzeylerin 1000 kat büyütülmüş ortamlarına ait SEM görüntüleri elde edildi.

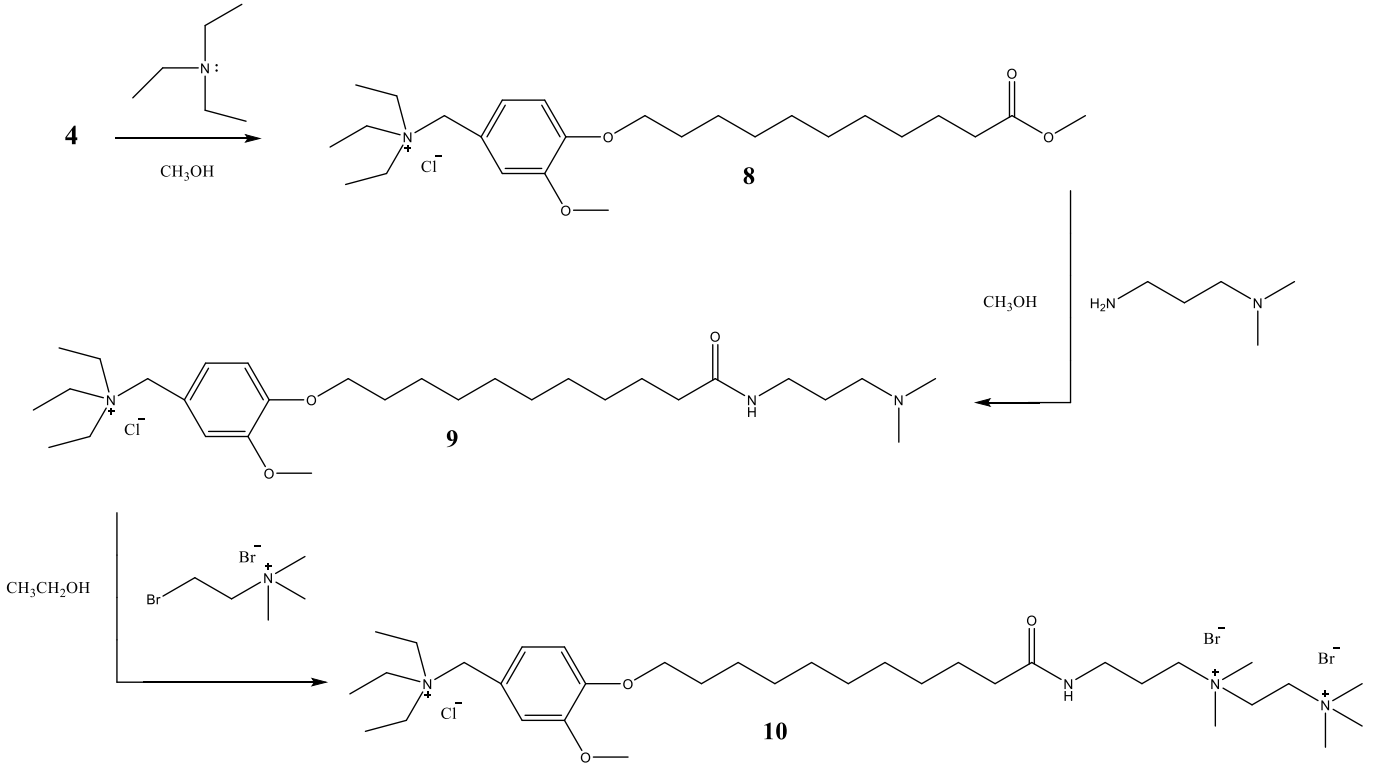
## 3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

### 3.1. Tri-katyonik yüzey aktif maddelerin sentezi ve spektroskopik (IR ve NMR) analizi

Korozyon inhibitörü olarak uygulaması olan 2 adet tri-katyonik yüzey aktif maddenin sentez şemaları sırasıyla Şekil 1 ve 2 'de verilmiştir. Şekillerde de görüldüğü üzere, her iki yüzey aktif maddenin sentezinde, 4 nolu bileşiğe kadar olan sentezler ortak ve aynı. Bu noktadan sonra ise iki maddenin sentez yolları ayrılıp, bileşiklerde tri-katyonik azot grupları oluşmaktadır. İki bileşikte kimyasal yapı farkı olarak, 7 nolu yüzey aktif maddede piridinyum, 10 nolu yüzey aktif maddede ise trietilaminyum katyonik grupların bulunduğu görülmektedir.



Şekil 1. Piridinyum katyonu içeren trikatyonik yüzey aktif maddenin sentez şeması



Şekil 2. Trietilamin tuzu içeren trikatyonik yüzey aktif maddenin sentez şeması

Bileşiklere ait IR ve NMR spektrumları “Ekler” kısmında verilmiştir. IR spektrum verilerine bakıldığında, 7 nolu yüzey aktif madde için, 3400  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pik amit N – H grubuna, 3050  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pik aromatik halkalardaki C – H grubuna, 1728  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen pik amit bağına ait karbonil grubuna (C = O) ve 1257 ile 1236  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen pikler aromatik halkadaki karbonlara bağlı iki adet C – O gruplarına aittir. 10 nolu bileşikte de aynı gruplara ait pikler sırasıyla, 3420, 3020, 1731, 1259 ve 1234  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülmektedir. Her iki bileşiğe ait NMR verilerine bakıldığında ise, özellikle, 7 nolu yüzey aktif maddenin yapısında yer alan piridinyum halkasındaki C – H gruplarına ait pikleri,  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 9.21, 8.59 ve 8.14 ppm’de yer almakta iken  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda ise 146.19, 144.94 ve 128.77 ppm’de olduğu görülmektedir. 10 nolu bileşikte piridinyum halkası

bulunmadığından söz konusu bu pikler görülmemektedir. Ayrıca her iki inhibitörün  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 4.28 ppm civarında görülen  $\text{Ar} - \text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{Py}^+$  ile  $\text{Ar} - \text{CH}_2 - \text{N}^+ - (\text{Et})_3$  gruplarına ait singlet pikler bileşiklerin sentezlendiğini göstermektedir.

### 3.2. Kütle kaybı yönteminden hesaplanan korozyon hızı ve korozyon inhibisyon etkinlikleri

Metal yüzeyine tutturulmuş farklı konsantrasyonlardaki 7 ve 10 nolu tri-katyonik yüzey aktif maddelerin, 24 saat süreyle 1.0 M HCl asit çözeltisine daldırılması sonucu metal plakalardaki kütle kaybından hesaplanan korozyon hızı ve inhibisyon etkinliği sonuçları Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. 1.0 M HCl ortamında yüzey aktif maddelerin (7 ve 10 nolu bileşikler) farklı konsantrasyonları için oda sıcaklığında 24 saat süreyle maruz bırakılan metal kuponlardaki kütle kaybı ölçümü ile hesaplanan korozyon hızı ve korozyon inhibisyon etkinlikleri.

Konsantrasyon (ppm)	Korozyon Hızı ( $\text{mg cm}^{-2} \text{sa}^{-1}$ ) $\times 10^{-2}$		İnhibisyon Etkinliği (% IE)	
	7	10	7	10
0	65.58	65.58	—	—
10	5.67	13.38	91.36	79.61
25	3.46	12.54	94.72	80.88
50	2.38	9.96	96.38	84.81
100	2.25	7.17	96.57	89.07

Korozyon hızı (K.H.) aşağıda verilen formülle (1) hesaplanmıştır (Abdelrazik ve ark., 2015; Lashgari ve ark., 2010):

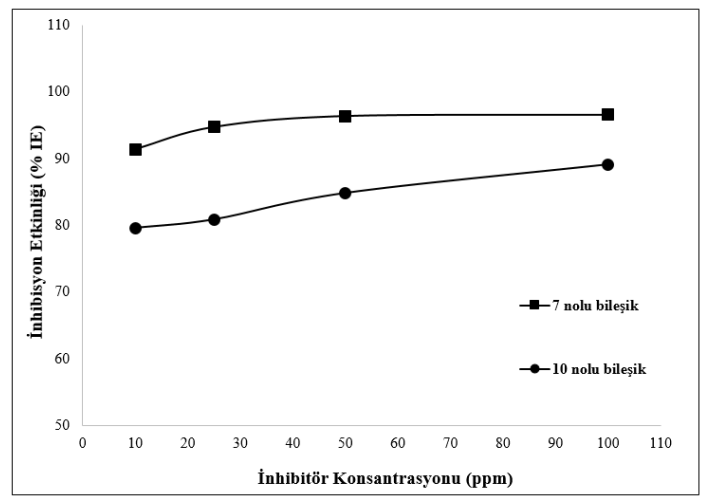
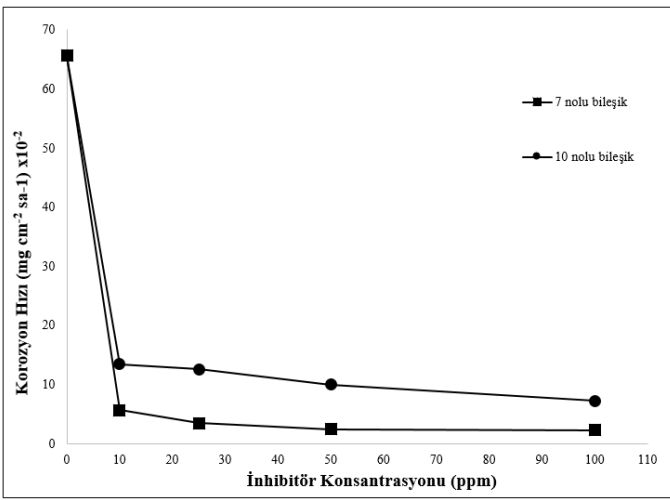
$$\text{Korozyon hızı (K.H.)} = \frac{\Delta W}{A \times t} \quad (1)$$

Burada;  $\Delta W$ : mg cinsinden kütle kaybı, A:  $\text{cm}^2$  cinsinden metal plaka yüzey alanı, t: saat cinsinden zamanı ifade etmektedir. Korozyon inhibisyon etkinliği sonuçları ise şu formülle (2) belirlenmiştir (Gerengi ve ark., 2018).

$$\% \text{IE} = \frac{W_o - W}{W_o} \times 100 \quad (2)$$

Burada; % IE : yüzde inhibisyon etkinliği,  $W_o$ : inhibitör olmayan korozif çözeltideki metalin kütle kaybı,  $W$ : inhibitör içeren korozif çözeltideki metalin kütle kaybıdır.

Tablo 1'deki değerler incelendiğinde, her bir yüzey aktif madde için korozyon testine tabi tutulan konsantrasyon arttıkça (10 → 100 ppm) inhibisyon etkinliklerinin arttığı görülmüştür. Bu, beklenen bir sonuçtur çünkü inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla inhibisyon etkinliğinin arttığı bilinmektedir (Öztürk, 2017; Qiu ve ark., 2005; Aiad ve ark., 2016). Bir yüzey aktif madde, kritik misel konsantrasyonuna ulaşana kadar konsantrasyonu artırıldığında metal yüzeyine adsorbe olacak madde miktarı arttığından, metal yüzeyi korozif ortama karşı daha korunaklı olacaktır. Böylece metaldeki kütle kaybının azalmasına bağlı olarak inhibitörün inhibisyon etkinliği artacaktır. Tablodaki korozyon hızı değerlerine bakıldığında ise 0 ppm yani inhibitör içermeyen korozif ortamda korozyon olayının hızı yüksek iken, inhibitör içeren ve inhibitör konsantrasyonu arttıkça da azalma eğiliminde olan bir korozyon hızı vardır. Konsantrasyona bağlı olarak korozyon hızı ve inhibisyon etkinliğindeki bu değişimleri, Şekil 3'te grafiksel olarak görmek mümkündür.

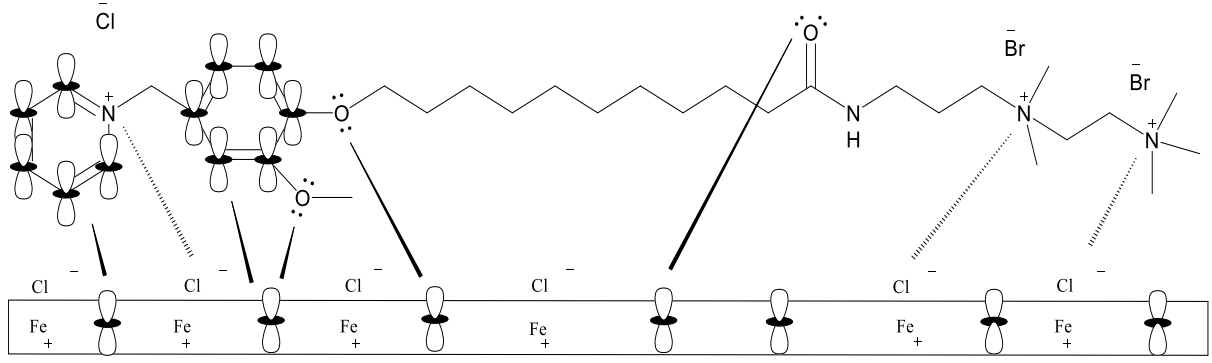


Şekil 3. Konsantrasyona bağlı olarak korozyon hızı ve inhibisyon etkinliğindeki değişimlerin grafiksel görünümü

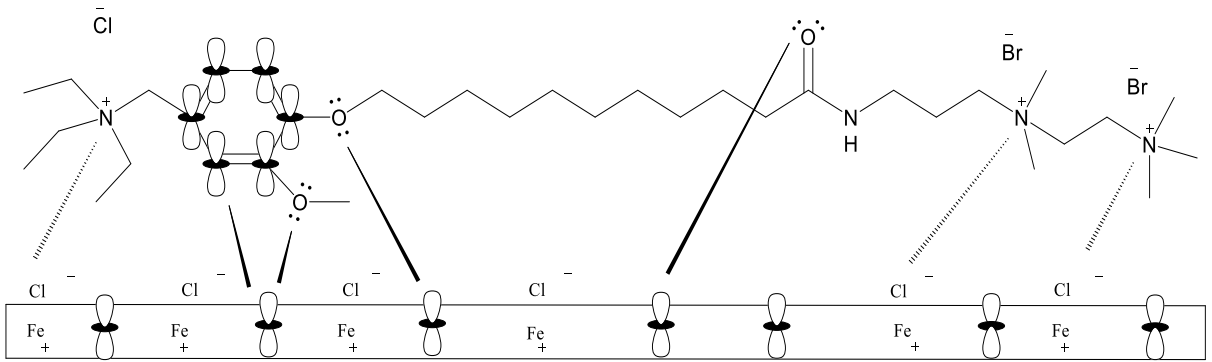
İnhibitör olarak kullanılan yüzey aktif madde metale tutunduktan sonra, asidik ortamda korozyon olayına sebebiyet veren yarı reaksiyonların (anot: metaldeki demirin 2+ yükseltgenme basamağına yükseltgenmesi ve katot: HCl'den gelen H<sup>+</sup> iyonunun H<sub>2</sub>'e indirgenmesi) her birine ya da ikisine de engel olarak metal yüzeyini korozyonun zararlı etkilerine karşı dayanıklı kılar. Bu elektrokimyasal reaksiyonların engellenmesi hem korozyon hızının düşmesine bağlı olarak inhibitörün inhibisyon etkinliğinin artmasına, hem de metal yüzeyinin korozyona karşı korunmasına neden olmaktadır.

Sentezlenen tri-katyonik yüzey aktif maddelerin yapılarını karşılaştırdığımızda, maddelerdeki tek yapı farkı, birinde katyonik grup olarak piridinyum halkası varken, diğerinde ise halkalı yapıda olmayan aminyum katyonik grubu yer almaktadır. Bileşiklerin kimyasal yapılarındaki diğer kısımları aynıdır. Yapılarındaki katyonik gruplarındaki bu farklılık inhibisyon etkinliklerinin birbirinden farklı çıkmasını açıklamaktadır. Şekil 4'de verilen adsorpsiyon mekanizmasında görüldüğü üzere,

korozyon olayının anot reaksiyonunda demirin +2 yükseltgenme basamağına yükseltgenmesi sonucu pozitif yüklenen metal yüzeyi, asitten gelen Cl<sup>-</sup> iyonlarının etkisiyle dipol oluşturarak negatif hale dönüşmüştür (Öztürk, 2013; Öztürk, 2017; Yıldırım ve ark., 2013). Negatif yüklü dipole, inhibitörlerin pozitif yüklü azot atomları elektrostatik etkileşimle metal yüzeyine adsorbe olmaktadır. Ayrıca, bileşiklerin yapısında yer alan oksijen atomlarındaki ortaklanmamış elektron çiftleri ve aromatik benzen halkasındaki  $\pi$  elektronları, metal plakalardaki Fe elementinin boş d orbitalleriyle etkileşerek kimyasal yolla metal yüzeye tutunmaktadır (Şekil 4). Hem kimyasal, hem de fiziksel yolla adsorpsiyon sonucu asidik korozif ortamın metal yüzeyine olan olumsuz etkisine engel olunmaktadır. Tüm bu bilgilerin ışığında, yapısında ekstrasdan bir aromatik piridinyum halkası içeren 7 nolu yüzey aktif maddenin, bu piridinyum halkasındaki  $\pi$  elektronlarının ilave kimyasal adsorpsiyonu ile metal yüzeyine daha güçlü tutunduğu (Öztürk, 2018) ve bu sebeple 10 nolu inhibitöre göre daha yüksek inhibisyon etkinliği gösterdiği söylenebilir.



..... Fiziksel (elektrostatik) adsorpsiyon — Kimyasal adsorpsiyon



Şekil 4. Korozyona karşı adsorpsiyon mekanizması

### 3.3. Kritik misel konsantrasyonu (KMK) ile bu konsantrasyondaki yüzey gerilimi

Sentezlenen iki yüzey aktif maddeye ait kondüktometrik yöntemle belirlenen KMK sonuçları Tablo 2’de verilmiştir. Her

bir yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonları için ölçülen iletkenlikleri grafiğe geçirilmiştir. İlgili grafikler Şekil 5’te verilmiştir.

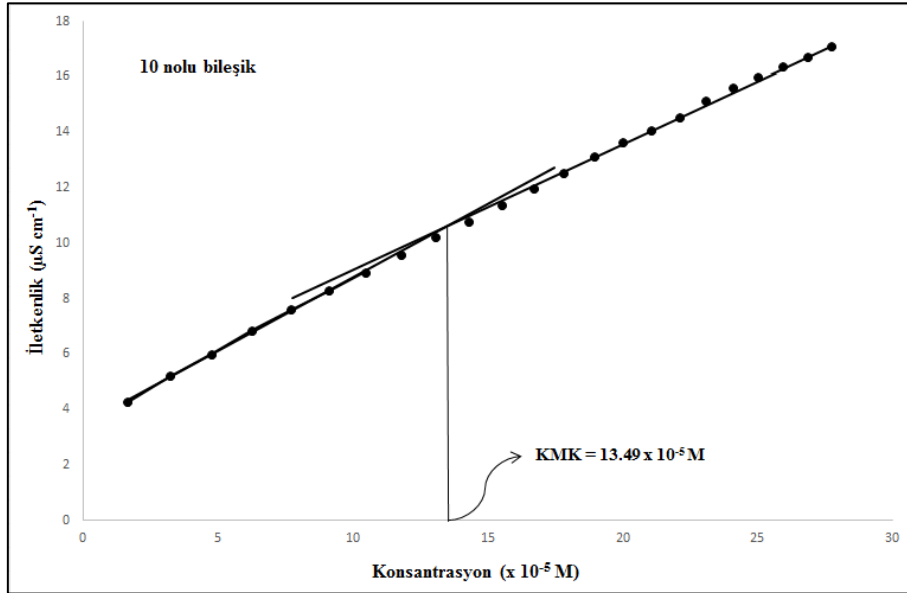
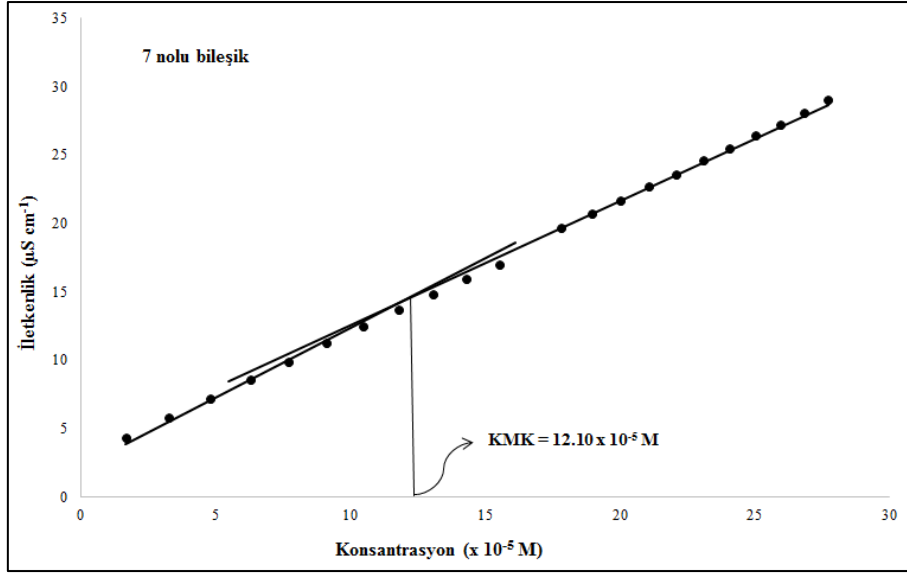
Tablo 2. Sentezlenen trikatyonik yüzey aktif maddelerin bazı fiziksel özellikleri

Yüzey aktif madde	KMK (x 10 <sup>-5</sup> M) <sup>a</sup>	$\gamma_{\text{KMK}}$ (dyn cm <sup>-1</sup> ) <sup>a,b</sup>	$\pi_{\text{KMK}}$ (dyn cm <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{\text{misel}}$ (kj mol <sup>-1</sup> )
7	12.10	30.21	42.59	- 21.97
10	13.49	38.12	34.68	- 21.63

<sup>a</sup> 20 °C sıcaklıkta hesaplanmıştır.

<sup>b</sup> Yüzey aktif maddenin kritik misel konsantrasyonunda hesaplanmıştır.





Şekil 5. Konsantrasyona karşı ölçülen iletkenlik değeri grafikleri

Grafiklerde görüldüğü gibi, iletkenlikteki artışla birlikte konsantrasyonlar da doğrusal bir artış göstermiştir. Konsantrasyon – iletkenlik

doğrusal eğilim çizgisinde, eğimin değiştiği konsantrasyon, sentezlenen yüzey aktif maddeler için kritik misel konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. İletkenlik ölçümleri 20 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Tespit edilen kritik misel konsantrasyonlar birbirine yakın çıkmakla beraber piridinyum katyonunu içeren **7** nolu bileşiğin KMK değeri ( $12.10 \times 10^{-5}$  M), trietilaminyum katyonunu ihtiva eden **10** nolu bileşiğe nazaran ( $13.49 \times 10^{-5}$  M) daha düşük bulunmuştur. Elde edilen bu sonuç, Tablo 1’de verilen inhibisyon etkinliği sonuçları ile mantıksal olarak uyumludur. İnhibisyon etkinlikleri konsantrasyondaki artışla artış göstermekle beraber, 50 ile 100 ppm arasında **7** nolu bileşikte inhibisyon etkinliği sonuçları birbirine çok yakındır (sırasıyla 96.38 ve 96.57). Halbuki, **10** nolu bileşikte aynı konsantrasyonlar arasındaki inhibisyon etkinlikleri birbirinden oldukça farklı bulunmuştur (sırasıyla 84.81 ve 89.07). Konsantrasyon artışıyla etkinliklerinin birbirine yakın çıkması KMK değerine ulaşıldığına işarettir. İnhibisyon etkinliği değerleri birbirine yakın çıkmaması da KMK değerine henüz ulaşılmadığına dair delil teşkil etmektedir (Yıldırım ve ark., 2013). Bununla birlikte, yapısında

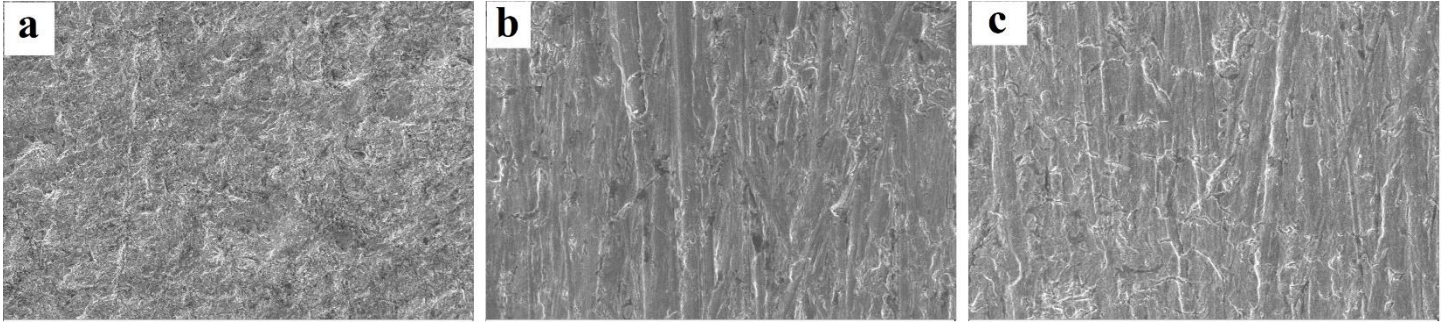
aromatik piridinyum halkasını ihtiva eden yüzey aktif maddesinin kritik misel konsantrasyonunun az da olsa daha düşük bulunması, hidrofobik etki ile açıklamak mümkündür. Fazladan aromatik halka içeren bir madde içermeyene göre daha hidrofobiktir (Taleb ve ark. 2017). Bir yüzey aktif maddede ise hidrofobik karakter arttığında, kritik misel konsantrasyonu azalmaktadır.

Kritik misel konsantrasyonunun, misel oluşumu Gibbs serbest enerjisi  $\Delta G_{\text{misel}}$  değeri ile bağımlılığı mevcuttur. Yüzey aktif maddenin kritik misel konsantrasyonu azaldıkça, maddenin misel oluşturma eğilimi artar. Tablo 2’deki  $\Delta G_{\text{misel}}$  değerleri bu sonucu doğrulamaktadır. Hidrofobik karakteri daha fazla, dolayısıyla KMK değeri daha az olan **7** nolu bileşiğin serbest enerji değeri negatif yönde daha fazla bulunmuştur (Aiad ve ark., 2014).  $\Delta G_{\text{misel}}$  değerleri birbirine yakın çıkmış olsa da piridinyum katyonu içeren tri-katyonik yüzey aktif maddenin diğer maddeye nazaran misel oluşturma eğilimi daha fazladır.

Sentezlenen iki adet tri-katyonik yüzey aktif maddenin, kritik misel konsantrasyonlarında, kapiler yükselme yöntemi ile ölçülen, yüzey gerilimleri ( $\gamma_{KMK}$ ) Tablo 2’de verilmiştir. Yüzey gerilimleri, kritik misel konsantrasyonundaki sulu tri-katyonik yüzey aktif madde çözeltilerinin yüzey aktivitesini değerlendirmek amacıyla saptanmıştır. Tablo 2’de görüldüğü üzere, 7 nolu yüzey aktif maddenin KMK’daki yüzey gerilimi daha düşük belirlenmiştir. Bu sonuç, yapısında katyonik piridinyum halkası içeren bileşiğin (7), diğerinden daha iyi yüzey etkinliği özelliği sergilediğini göstermektedir. Bu durum korozyon inhibisyon sonuçlarına da yansımıştır.

Yüzey gerilimi azalmasındaki etkinlik ( $\pi_{cmc}$ ), KMK’da elde edilen yüzey basıncındaki azalma miktarıdır (Öztürk ve ark., 2019). Etkinlik ( $\pi_{cmc}$ ), yüzey gerilimindeki maksimum azalmanın bir göstergesidir ve yüzey aktif maddenin, suyun yüzey gerilimini düşürmedeki etkinliğini değerlendirmek için kullanılabilir (Rosen, 1989). Bu değer, aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir:

$$\pi_{KMK} = \gamma_0 - \gamma_{KMK} \quad (3)$$



Şekil 6. Metal yüzeylerine ait SEM görüntüleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), metal yüzeyi üzerindeki morfolojik değişimleri görmemizi ve yorumlamamızı sağlamaktadır (Öztürk 2018). Nitekim Şekil 6-a’daki görüntüde, inhibitörsüz asit çözeltisine daldırılan metal yüzeyi görülmektedir. İnhibitörsüz asit ortamına maruz kalan metal yüzeyinin tümünde aşınma gözlenirken, yüzeyin girintili çıkıntılı ve pürüzlü bir hal aldığı görülmektedir. Bu da, metal yüzeyinde korozyon olayının gerçekleştiğini ve yüzeyde korozyon ürünlerinin oluştuğunu göstermektedir. Şekil 6-b ve Şekil 6-c’de verilmiş olan yüzey görüntüleri ise sırasıyla 7 ve 10 nolu tri-katyonik yüzey aktif maddeleri içeren asit ortamında 24 saat bekletilmiş metal yüzeylerine aittir. İnhibitörlü asit ortamına maruz kalan metal yüzeylerinde herhangi bir aşınma ve pürüzlülüğün olmadığı ve daha düz bir görünüm aldığı görülmektedir. Metal yüzeylerinde görülen çizik izleri test öncesi yapılan zımparalama işleminden kaynaklanmaktadır. Tri-katyonik yüzey aktif maddeleri için elde edilen bu metal yüzeyi SEM görüntüleri, yüzey aktif maddelerin yüzeye adsorbe olarak metali korozyona karşı koruduğunu desteklemiştir.

#### 4. Sonuç

- Üç adet pozitif azot atomu içeren vanilin türevi olan 2 adet tri-katyonik yüzey aktif madde sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik yöntemlerle (ATR ve NMR) aydınlatılmıştır.

Burada,  $\gamma_0$  saf suyun yüzey gerilimidir (20 °C’de 72.8 dyn cm<sup>-1</sup>) ve  $\gamma_{KMK}$  kritik misel konsantrasyonundaki sulu çözeltinin yüzey gerilimidir. Korozyon inhibitörü amacıyla sentezlenen bileşikler için (7 ve 10) bu değer, sırasıyla 42.59 ve 34.68 dyn cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, sentezlenen tri-katyonik yüzey aktif maddelerin sulu sistemdeki yüzey gerilimini azaltma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, 7 nolu bileşiğin aktivitesinin daha fazla olduğunu söylemek mümkündür. Çünkü  $\gamma_{KMK}$  değeri azaldıkça  $\pi_{cmc}$  değeri artmaktadır.  $\pi_{cmc}$  değeri arttıkça da yüzey aktif maddenin aktivitesi de artmaktadır.

#### 3.4. SEM

Organik bileşiklerin asidik ortamdaki metal yüzeyinin korozyonuna karşı koymasının bir ölçüsü olan inhibisyon etkinliği sonuçlarının desteklenmesi yönünde taramalı elektron mikroskobu analizi önem arz etmektedir. Yirmi dört saat süreyle, inhibitörlü ve inhibitörsüz asit çözeltisine daldırılan metal kupon yüzeylerinin, taramalı elektron mikroskobu cihazı ile çekilen 1000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri Şekil 6’da görülmektedir.

- Sentezlenen yüzey aktif maddelerin asidik ortamda gerçekleşen metal korozyonunu engelledikleri, korozyon hızının düşmesinden ve iyi inhibisyon etkinliği sergilemelerinden, anlaşılmıştır.
- Her iki inhibitörün konsantrasyonu arttıkça beklenildiği üzere korozyon hızlarının azaldığı ve inhibisyon etkinliklerinin arttığı görülmüştür.
- Metal yüzeyine adsorbe olarak etkinlik gösteren iki yüzey aktif madde arasında, yapısal olarak aromatik halkalı piridinyum katyonunu içeren 7 nolu bileşiğin, içerdiği bu piridinyum halkasındaki  $\pi$  elektronlarının metal yüzeyine ilave kimyasal adsorpsiyonla daha güçlü tutulduğundan, 10 nolu bileşiğe nazaran korozyon olayına karşı daha iyi inhibisyon sergilediği görülmüştür.
- Her iki yüzey aktif madde için kritik misel konsantrasyonu (KMK) ve bu konsantrasyondaki yüzey gerilimi ile misel oluşum serbest enerjisi belirlenmiştir. Elde edilen bu fizikokimyasal parametrelere göre, piridinyum katyonunu içeren tri-katyonik yüzey aktif maddenin yüzey aktivitesinin daha iyi olduğu yorumu yapılmıştır.
- İnhibisyon etkinliği sonuçlarını desteklemek amacıyla, çalışılan konsantrasyonlar içerisinde en yüksek etkinlik gösterdikleri 100 ppm inhibitör içeren korozif çözeltiye 24 saat süre ile daldırılan metal yüzeylerinde SEM cihazı ile yüzey görüntüleri alınmıştır. İnhibitör içermeyen korozif ortama daldırılan metal yüzeyi görüntüsü ile

karşılaştırıldığında, her iki yüzey aktif maddenin asidik ortamdaki korozyona karşı etkin oldukları görülmüştür.

## Kaynakça

- Abd El-Lateef H M, Abo-Riya M A, Tantawy A H, 2016. Empirical and quantum chemical studies on the corrosion inhibition performance of some novel synthesized cationic gemini surfactantson carbon steel pipelines in acid pickling processes. *Corrosion Science*, 108:94-110.
- Abdelrazik H, Mona M, Rehim H A, 2015. Surface active hyperbranched polyamideester as a corrosion inhibitor for carbon steel in both neutral and acidic media. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 62:95-102.
- Aiad I, El-Sukkary M M, Soliman E A, El-Awady M Y, Shaban S M, 2014. Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by some cationic surfactants. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20:3524-3535.
- Aiad I, Riya M A, Tawfik S M, Abousehly M A, 2016. Protection of carbon steel against corrosion in hydrochloric acid solution by some synthesized cationic surfactants. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 52:339-347.
- Asefi D, Arami M, Mahmoodi N M, 2010. Electrochemical effect of cationic gemini surfactant and halide salts on corrosion inhibition of low carbon steel in acid medium. *Corrosion Science*, 52:794-800.
- Bensajjay F, Alehyen S, El Achouri M, Hajjaji N, Bellaouchou A, Perez L, Infante M R, 2011. Inhibition of the corrosion of iron in acidic solution by the oligomeric surfactant N,N,N',N'',N'''-pentamethyl diethyleneamine-N,N''-di-[tetradecylammonium bromide]. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 58(5):258-266.
- Bereket G, Gerengi H, 2006. Harmonic Analysis For Corrosion Monitoring. X. International Corrosion Symposium, November 1-4 Adana, 403-405.
- Bereket G, Pinarbasi A, 2008. Inhibition effect of some heterocyclic compounds on pure aluminium in 0.1 M hydrochloric acid solution. *Corrosion*, 16:17-22.
- DIN Standard 2007. Cold rolled low carbon steel flat products for cold forming—Technical delivery conditions; German version EN 10130:2006. Berlin, Germany: DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 14s.
- EldougDoug W I, Ali A I, Elaraby A, Mabrouk E M, 2018. Corrosion inhibition of Tri-cationic surfactant on carbon steel in hydrochloric acid solution. *Journal of Basic and Environmental Sciences*, 5:289-300.
- Feng L, Yin C, Zhang H, Li Y, Song X, Chen Q, Liu H, 2018. Cationic Gemini Surfactants with a Bipyridyl Spacer as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel. *ACS Omega*, 3:18990-18999.
- Finşgar M, Jackson J, 2014. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. *Corrosion Science*, 86:17-41.
- Gerengi H, Solomon M M, Öztürk S, Yıldırım A, Gece G, Kaya E, 2018. Evaluation of the corrosion inhibiting efficacy of a newly synthesized nitrene against St37 steel corrosion in acidic medium: Experimental and theoretical approaches. *Materials Science & Engineering C*, 93:539-553.
- Hegazy M A, El-Etre A Y, El-Shafaie M, Berry K M, 2016-a. Novel cationic surfactants for corrosion inhibition of carbon steel pipelines in oil and gas wells applications. *Journal of Molecular Liquids*, 214:347-356.
- Hegazy M A, Azzam E M S, Kandil N G, Badawi A M, Sami R M, 2016-b. Corrosion Inhibition of Carbon Steel Pipelines by Some New Amphoteric and Di-cationic Surfactants in Acidic Solution by Chemical and Electrochemical Methods. *Journal of Surfactants and Detergents*, 19:861-871.
- Lashgari M, Arshadi M R, Biglar M, 2010. Comparative studies of some heterocyclic compounds as corrosion inhibitors of copper in phosphoric acid media. *Chemical Engineering Communications*, 197:1303-1314.
- Martino W, Fernandez de la Mora J, Yoshida Y, Saito G, Wilkes J, 2006. Surface tension measurements of highly conducting ionic liquids. *Green Chemistry*, 8:390-397.
- Öztürk S, 2013. Potansiyel Korozyon İnhibitör Özelliği Taşıyan Bazı Amid Bileşiklerinin Tasarımı ve Sentezi, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 288.
- Öztürk S, 2017. Synthesis and Corrosion Inhibition Effects of Quinazolin-(3H)-4-One Derivatives Containing Long-Chain Pyridinium Salts on Carbon Steel in 1.5 M HCl. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53(5): 920-927.
- Öztürk S, 2018. Düşük Karbon Çeliğinin Asidik Ortamdaki Korozyonuna Karşı İnhibitör Özelliği Gösteren 4-Okso-Kinazolin Türevi Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Sentezi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22 (3):986-1000.
- Öztürk S, 2019. Synthesis of Quinazoline Derivative Di-Cationic Surfactants and Their Corrosion Protection of Mild Steel in Acidic Media. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 55(2):245-249.
- Öztürk S, Yıldırım A, Gece G, Türkdemir H, 2019. Flexible Semicrown Ether-Linked Symmetric Cationic Gemini Surfactants: Synthesis and Evaluation as Catalysts for Acceleration of Diastereoselective [3 + 2] Cycloaddition Reaction in Reversed Phase Micellar Media. *Journal of Surfactants and Detergents*, 22:197 – 208.
- Qiu, L G, Xie A J, Shen Y H, 2005. A novel triazole-based cationic gemini surfactant: synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 91:269-273.
- Rosen M J, 1989. Surfactants and interfacial phenomena (2nd ed., p. 84). New York, NY: John Wiley & Sons.
- Shalabi K, Helmy A M, El-Askalany A H, Shahba M M, 2019. New pyridiniumbromidemono-cationic surfactant as corrosion inhibitor for carbon steel during chemical cleaning: Experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, 293:111480.
- Sugden S, 1921. The determination of surface tension from the rise in capillary tubes. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 119:1483-1492.
- Taleb K, Benkada M M, Benhamed N, Besbes S S, Grohens Y, Derdour A, 2017. Benzene ring containing cationic gemini surfactants: Synthesis, surface properties and antibacterial activity. *Journal of Molecular Liquids*, 241:81-90.
- Üneri S, 1998. Korozyonda Temel İlkeler, V. Korozyon Sempozyumu, Dokuz Eylül Üniversitesi, 1-28.
- Yıldırım A, Öztürk S, Çetin M, 2013. Novel Amide-Based Cationic Surfactants as Efficient Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> media, *Journal of Surfactants and Detergents*, 16:13-23.
- Zhu Y, Free M L, Woollam R, Durnie W, 2017. A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling, *Progress in Materials Science*, 90:159-223.