

## بررسی تجربی و شبیه سازی بازدارندگی کمپلکس شیف باز کبالت و لیگاند متناظر آن در محیط

### اسیدی

بهروز جعفری<sup>۱\*</sup> و زینب نوری صفا<sup>۲</sup>

### چکیده

در این مقاله به بررسی بازدارندگی کمپلکس شیف بیس-2- Bis(N-(2-2aminoethylamino)ethanol) Hydroxy-5-methoxybenzaldehyde) cobalt(III) chloride روی فولاد نرم در محیط اسید کلریدریک ۰/۵ مولار پرداخته شده است. از روش پلاریزاسیون برای ارزیابی راندمان خوردگی و از محاسبات کوانتومی برای ارزیابی مقدار پایداری کمپلکس بالا استفاده شده است. محاسبات کوانتومی پایداری بیش تر کمپلکس بالا را نسبت به ایزومرش و نیز اثر بازدارندگی بیش تر کمپلکس را نسبت به لیگاند آن به تنهایی نشان می دهد. از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز بمنظور تایید فیلم حفاظتی و هم چنین، تأثیر هم نیروزایی یون ها روی فولاد استفاده شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نیز بمنظور تأیید بازدارندگی بکار گرفته شده است.

واژه های کلیدی : فولاد نرم، پلاریزاسیون، میکروسکوپ الکترونی، طیف سنجی مادون قرمز، محاسبات کوانتومی.

۱- کارشناسی ارشد رشته خوردگی و حفاظت مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد.

۲- دانشجوی دکتر رشته شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان.

\*- نویسنده مسئول مقاله: behjaf@gmail.com, noorysafa12@yahoo.com

## پیشگفتار

فولاد یک ماده رایج در ساخت و ساز است [۱]. محافظت در برابر خوردگی فولاد به دلیل این که اصلی ترین ماده ساخت و ساز در صنعت است، بیشترین توجه را به خود جلب کرده است. بیشترین فولادها عموماً در محیط خنثی و قلیایی پایدارند و به همین دلیل، محیط اسیدی بیشترین نگرانی می باشد. فولاد ساده کربنی که یکی از پرکاربردترین فلزات مهندسی در صنعت است نیز از این قاعده مستثنی نیست و در محیطهای اسیدی حساسیت زیادی به خوردگی دارد [۲ و ۳]. فولاد نرم یکی از بالاترین فولادها از لحاظ حجم تولید است که اغلب زیر ۰/۲۹ درصد کربن دارد. فلزات و آلیاژهای بکار رفته شده در کاربردهای مهندسی در محیطهای آبی حساسیت زیادی به خوردگی دارند. یکی از بهترین روشهای شناخته شده برای حفاظت از خوردگی استفاده از بازدارندهها است.

بازدارندهها مواد شیمیایی می باشند که با سطح فلز یا محیطی که سطح در معرض آن است واکنش می دهند. بازدارندهها از راه دو فرایند جذب فیزیکی و جذب شیمیایی به سطح فلز متصل می شوند که در نهایت، مقدار مشخصی از سطح حمایت می کنند [۴ تا ۷]. فرآیند جذب فقط به طبیعت و بار فلز بستگی ندارد بلکه به ساختار شیمیایی بازدارنده نیز بستگی دارد. بازدارندهها اغلب با جذبشان بر سطح فلز و تشکیل فیلم، از فلز در برابر حملات گروههای عاملی مواد اطراف، محافظت می کنند.

گونه های گوناگونی از ترکیبات آلی از جمله شیف بیسها به عنوان بازدارنده بمنظور جلوگیری از خوردگی فولاد ساده کربنی در محیطهای اسیدی گزارش شده است. شیف بیسها به دلیل جرم مولکولی بالا، حضور گروههایی با پیوند دوگانه کربن و نیتروژن (C=N)، وجود پیوندهای پای و جفت الکترونهای آزاد روی اتم N، بازده بازدارندگی خوبی در محیطهای اسیدی دارند [۸ و ۹]. شیف بیسها توانایی بازدارندگی از خوردگی برای فلزات گوناگون و آلیاژها در محیطهای اسیدی را دارند. این مواد بیش تر با جذب شدن به سطح فلز مؤثر واقع می شوند.

محاسبات کوانتومی از راه شبیه سازی کامپیوتری به گونه ای گسترده برای مطالعه مکانیزم واکنشها و تفسیر

نتایج آزمایشگاهی و هم چنین، حل ابهامات شیمی بکار می رود. در این روش مفید به بررسی مکانیسمهای واکنش در مولکول و پارامترهای الکترونیکی پرداخته می شود که با استفاده از محاسبات نظری و با روشهای کامپیوتری شیمی کوانتوم (شبیه سازی) انجام می گیرد. هندسه مولکول بازدارنده و حالت پایه<sup>۱</sup> آن و هم چنین، ماهیت اوربیتال مولکولی آنها، پایین ترین اوربیتال مولکولی خالی از الکترون<sup>۲</sup> (LUMO) و بالاترین اوربیتال مولکولی پر شده از الکترون<sup>۳</sup> (HOMO) در خواص فعالیت بازدارندهها تأثیرگذار است.

## آزمایشها

### خصوصیات کریستالی و اتمی کمپلکس شیف بیس

لیگاند از ترکیب ۱/۵ میلی مول آمین (2-Aminoethylamino)ethanol-2 و ۱/۵ میلی مول آلدئید 2-Hydroxy-5-methoxybenzaldehyde با ۵ سی سی اتانل خالص ساخته شده است و کمپلکس از ترکیب لیگاند با ۰/۱۶ میلی مول کلرور کبالت ۳ سنتز شده است. فرمول ساختاری و شکل فضایی کمپلکس و لیگاند متناظر با آن به ترتیب در جدول ۱ و شکل ۱ آمده است.

## الکتروود

ترکیب شیمیایی نمونه فولاد کم کربن بکار گرفته شده در جدول ۲ آمده است. نمونه های آزمون پلاریزاسیون استوانه ای شکل با قطر ۱۱ میلی متر (سطح ۱ سانتی متر مربع) و ضخامت ۵ میلی متر است که با رزین اپوکسی مانع شده تا فقط سطح آن در معرض محلول باشد. نمونهها با لچیم به سیم مسی متصل شده است. محلول خورنده از انحلال اسید کلریدریک ۳۷ درصد وزنی با آب مقطر دو بار تقطیر شده بدست آمده است. هم چنین، دامنه غلظتی بکار گرفته شده برای کمپلکس از ۱۰ (ppm) تا ۴۰۰ (ppm) می باشد.

<sup>1</sup> -Ground state

<sup>2</sup> - Lowest unoccupied molecular orbital

<sup>3</sup> - Highest occupied molecular orbital

جذب سطح شده و با درگیر شدن با گروههای عاملی ترکیبات حمله‌کننده، سطح فلزی مورد نظر را از آسیب حفظ کند، ضروری است. بنابراین، کیفیت جذب سطحی مولکول آلی مورد نظر با سطح و میزان پایداری ترکیب مورد نظر در حضور و غیاب عوامل محیطی اهمیت دارد و بر مقدار موفقیت بازدارندگی از خوردگی تأثیرگذار است.

بنابراین، در این پژوهش، ساختار ترکیب مورد نظر در سطوح AM1، PM3 و B3LYP، با استفاده از مجموعه پایه‌های استاندارد 6-31G، 6-311G، 6-311G\*\* و 6-311++G\*\* بدون تحمیل تقارن، با استفاده از Intel® Core™ i7 بهینه گردید. این روش‌ها از پرکاربردترین روش‌های محاسبات کوانتومی برای بررسی اثرات بازدارندگی از خوردگی است [۱۱].

پس از بدست آوردن ساختار بهینه این ترکیب، برای ارزیابی رفتار الکترونی آن و در نتیجه مقدار آسیب‌پذیری در برابر حملات گروههای عاملی و اسیدی، شاخص‌های گوناگونی همچون گاف انرژی (HLG یا  $\Delta E$ )، و قطبش پذیری الکتریکی مولکول‌ها محاسبه و در جدول ۴ گزارش شده است.

در این جدول هم‌چنین، انرژی کمپلکس مورد نظر با استفاده از روش هارتری-فوک HF، انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی پرشده  $E_{HOMO}$  (eV) و انرژی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی از الکترون  $E_{LUMO}$  (eV) بدست آمده از روش‌های بالا که از پرکاربردترین پارامترهای شیمی کوانتومی هستند، گزارش شده‌اند. اوربیتال‌های HOMO و LUMO، اوربیتال‌های مرزی نیز نامیده می‌شوند و از عوامل تعیین‌کننده چگونگی برهم‌کنش مولکول با گونه‌های اطراف می‌باشند. HOMO اوربیتالی است که می‌تواند به عنوان دهنده الکترون عمل کند زیرا خارجی‌ترین اوربیتال دارای الکترون است و خروج الکترون از آن منجر به تولید کاتیون می‌شود و انرژی این اوربیتال به گونه مستقیم با پتانسیل یونش رابطه دارد. LUMO نیز اوربیتالی است که می‌تواند به عنوان گیرنده الکترون عمل کند زیرا در میان اوربیتال‌های خالی، کم‌ترین مقدار انرژی یعنی پایدارترین اوربیتال را دارد و مکان خالی را برای ورود الکترون‌های جدید و تولید آنیون فراهم می‌آورد و انرژی

بازدارنده مورد بررسی در این مقاله دارای اتم‌های  $C_{24}-H_{34}-Co-N_4-O_6-Cl$  می‌باشد که به رنگ قهوه‌ای روشن است.

### اندازه‌گیری الکتروشیمیایی

مدل دستگاه بکار گرفته شده Princeton Applied Research Parstat ۲۲۷۳ می‌باشد. روش کار روش مرسوم سه الکترودی می‌باشد که در آن الکتروده شمارنده<sup>۱</sup> پلاتینیوم، الکتروده مرجع<sup>۲</sup>  $Ag/AgCl$  و الکتروده کاری<sup>۳</sup> همان فولاد مورد نظر است. مدت زمان غوطه‌وری الکتروده کاری پیش از شروع آزمایش ۱۰ دقیقه بمنظور رسیدن به حالت پایا در نظر گرفته شده است. مطالعات پلاریزاسیون با نرخ اسکن ۱ میلی ولت بر ثانیه و دامنه پتانسیل از -۲۵۰ به نسبت Ocp تا +۱۲۵۰ به نسبت Ocp و برگشت تا -۱۰۰ به نسبت Ocp می‌باشد.

برای هر غلظت از بازدارنده، راندمان بازدارندگی  $IE(\%)$  و پوشاندگی سطحی  $\theta$  بدست می‌آید.

$$IEw(\%) = \frac{(I_0 - I)}{I} \times 100 \quad (1)$$

$$\theta = \frac{(I_0 - I)}{I} \quad (2)$$

که  $I_0$  و  $I$  دانسیته جریان خوردگی بدون و با افزودن بازدارنده است [۱۰].

### محاسبات کوانتومی

ارزیابی مطالعات خوردگی نظری نشان می‌دهد که شیمی کوانتومی ابزاری توانمند برای مطالعه بنیادین و در سطح مولکولی فرایندهای وابسته به بازدارندگی از خوردگی است. نقش شیمی کوانتومی در مطالعات بازدارندگی از خوردگی در آینده رو به افزایش خواهد بود و به سمت بررسی‌های سازوکار پیچیده شیمیایی این فرایند در سطح مولکولی، سوق پیدا خواهد کرد [۱۱].

برای بررسی بازدارندگی از خوردگی فلزات در برابر محلول آبی با ترکیبات آلی، طراحی یک لیگاند مناسب که

1- Counter Electrode

2- Reference Electrode

3- Working electrode

### اندازه گیری طیف IR

برای این آزمون پنج نمونه با شرایط زیر آماده شده است.

- ۱- طیف عبوری از کریستال بازدارنده.
- ۲- طیف انعکاسی از سطح فلز که به مدت ۲۴ ساعت در معرض (ppm) ۱۰ بازدارنده بعلاوه اسید کلریدریک ۰/۵ مولار بوده است.
- ۳- طیف انعکاسی از سطح فلز که به مدت ۲۴ ساعت در معرض (ppm) ۲ بازدارنده بعلاوه اسید کلریدریک ۰/۵ مولار بوده است.
- ۴- طیف انعکاسی از سطح فلز که به مدت ۲۴ ساعت در معرض اسید کلریدریک ۰/۵ مولار بوده است.
- ۵- طیف انعکاسی از سطح فلز خام.
- ۶- نوع آزمون  $ATR^2$  و مدل دستگاه بکار گرفته شده Tensor 27 ساخت شرکت Bruker می باشد.

### تصاویر میکروسکوپ الکترونی

برای مشاهده تصاویر میکروسکوپی سه گروه نمونه با شرایط زیر آماده شده است.

- ۱- دو نمونه غوطه‌ور شده در اسید کلریدریک ۰/۵ مولار به مدت ۱۲ ساعت.
  - ۲- دو نمونه غوطه‌ور شده در اسید کلریدریک ۰/۵ مولار بعلاوه (ppm) ۴۰۰ بازدارنده به مدت ۱۲ ساعت.
  - ۳- دو نمونه سمباده شده تا درجه ۸۰۰ به صورت کاملاً خام.
- دو گروه نخست پس از پایان مدت زمان غوطه‌وری، از محلول خارج و با آب مقطر کاملاً شسته شده است تا محلول خورنده از داخل حفرها خارج شود. سپس با الکل سفید خشک شده است. تصاویر در بزرگ نمایی  $2000\times$  بدست آمده است. مدل دستگاه بکار گرفته شده Leo 435vp ساخت کشور انگلیس می باشد.

این اوربیتال با انرژی الکترون خواهی ترکیب، رابطه مستقیم دارد. بر اساس نظریه اوربیتال مولکولی مرزی، تشکیل حالت گذار وابسته به برهم کنش بین اوربیتال های مرزی یعنی HOMO و LUMO واکنش دهندگان است [۱۲].

انرژی کل محاسبه شده با روش های شیمی کوانتومی پارامتری مفید است که ناشی از ترکیب انرژی های داخلی، پتانسیل و جنبشی آن سامانه می باشد. هوهنبرگ و کوهن ثابت کردند که انرژی کل سامانه شامل اثرات الکترون های سامانه بس ذره ای (تعویض و همبستگی الکترونی) در حضور پتانسیل خارجی ایستا (برای مثال، هسته اتم) تابعی تکین از وضعیت چگالی بار است. کمترین مقدار تابعی انرژی کل، انرژی حالت پایه سامانه مورد بررسی است و در این جا گزارش شده است [۱۳].

گاف HOMO و LUMO (HLG) که به صورت اختلاف انرژی HOMO و LUMO تعریف می شود، یک کمیت نشان دهنده پایداری مهم است [۱۴]. HLG بزرگ، نشان دهنده پایداری بالای مولکول در واکنش های شیمیایی است [۱۵]. کمیت HLG را می توان به عنوان شاخص توصیف کننده رفتار هدایت الکتریکی مولکول در نظر گرفت. کاهش HLG به منزله افزایش آسیب پذیری ترکیب در برابر حملات ابر الکترونی گروه های حمله کننده است زیرا این کمیت، نشان دهنده انرژی لازم برای تحریک و برانگیختگی ترکیب به اولین تراز برانگیخته می باشد. مفهوم سختی فعال سازی نیز بر اساس HLG تعریف می گردد. تعریف کیفی سختی با قطبش پذیری رابطه نزدیکی دارد، و کاهش گاف انرژی معمولاً منجر به قطبش پذیری آسان تر مولکول می گردد [۱۶].

بمنظور بررسی حساسیت و واکنش پذیری کمپلکس بازدارنده، میزان دو قطبی مولکول  $^1(D)$  که پرکاربردترین کمیت برای توصیف قطبش مولکول است نیز در سطوح گوناگون ذکر شده بدست آمده است. ممان دو قطبی اندازه گیری قطبش پیوند کووالانسی است و برای یک مولکول بزرگ، نشان دهنده قطبش کلی مولکول است و به صورت جمع برداری ممان های دو قطبی پیوندهای منفرد تقریب زده می شود.

<sup>2</sup>-Attenuated total reflectance

<sup>1</sup>- Dipole moment

## نتایج و بحث

## پتانسیل - زمان

شکل ۲ نمودار پتانسیل بر حسب زمان می‌باشد که پیش از آزمون‌های امپدانس بدست آمده است و بمنظور تعیین زمان حالت پایایی<sup>۱</sup> نمونه نشان داده شده است. نمودار نشان می‌دهد که پس از مدت زمان ۲۳ دقیقه، پتانسیل ثابت شده است و می‌توان پس از این زمان آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس را انجام داد.

## پلاریزاسیون

شکل ۳ منحنی‌های بدست آمده پلاریزاسیون برای فولاد نرم در ۰/۵ مولار HCl در غیاب و حضور غلظت‌های گوناگون بازدارنده را نشان می‌دهد. در جدول ۳ پارامترهای الکتروشیمیایی خوردگی مانند پتانسیل خوردگی، شیب‌های آندی و کاتدی و دانسیته جریان خوردگی به وسیله برون یابی خطوط نمودار شکل ۳ محاسبه شده‌اند.

دانسیته جریان خوردگی از برون‌یابی نمودار پلاریزاسیون و راندمان بازدارندگی از معادله (۱) بدست آمده است. شیب خطوط تافل معرف شیب‌های آندی  $\beta_a$  و کاتدی تافل  $\beta_c$  می‌باشد. با افزایش غلظت بازدارنده، دانسیته جریان کاهش یافته و پتانسیل خوردگی به آرامی به سمت مقادیر مثبت میل کرده و راندمان افزایش یافته است. تغییر در شیب‌های خطوط آندی و کاتدی نشان می‌دهد که بازدارنده بالا از نوع ترکیبی<sup>۲</sup> است. پوشاندندگی سطحی نیز با افزایش غلظت بازدارنده افزایش یافته است.

## مشخصه‌یابی سطح

روش FTIR بمنظور تشخیص گروه عاملی موجود روی اجزاء عالی و هم‌چنین، نوع پیوند بازدارنده جذب شده روی سطح فلز بکار می‌رود. این روش بیان‌گر این است که بازدارنده با جذب سطحی شدن فولاد و قرار گرفتن در فصل مشترک فولاد و محلول خورنده به عنوان بازدارنده خوردگی عمل کرده است.

نمودارهای ۵ آزمون بدون و با غلظت‌های گوناگون بازدارنده در شکل ۴ نشان داده شده است.

همان‌گونه که مشخص است، نمونه غوطه‌ور در اسید در مقایسه با نمونه‌های حاوی بازدارنده تغییر اندکی کرده است و پیک شاخصی بدست نیامده است که نشان می‌دهد بازدارنده بالا با پیوندهای ضعیف واندروالس جذب سطحی فلز شده است. داده‌های بالا تأییدی بر آن است که جذب سطحی فیزیکی ضعیفی رخ داده است.

بر اساس انرژی بر هم کنش و داده‌های ناشی از شارژ، لشگری و همکارانش گزارش دادند که یون‌های منفی  $Cl^-$  فقط به شدت جذب نمی‌شوند بلکه بارهای منفی بزرگی را به اتم‌های فلز خورده شده القا می‌کنند [۱۷]. در محیط اسیدی بازدارنده آنیون خود را از دست داده و پروتینیت<sup>۳</sup> می‌شود. جذب این کاتیون‌ها با کمک آنیون‌های جذب شده  $Cl^-$  رخ می‌دهد که به آن تأثیر هم نیرویابی<sup>۴</sup> می‌گویند.

با افزایش غلظت بازدارنده، مولکول‌های بیش‌تری از بازدارنده با جذب صفحه‌ای مولکول‌های خنثی، به وسیله جذب فیزیکی بین

۱- جفت الکترون تنها

۲- الکترون‌های روی اتم N و O

۳- الکترون‌های حلقه آروماتیک

جذب می‌شوند [۱۸]. بنابراین، سطح به وسیله مولکول‌های بازدارنده به گونه کامل پوشانده می‌شود.

تصاویر SEM یک روش بسیار کارا در بررسی خوردگی است [۱۹]. شکل ۵-الف نمونه فولاد نرم را نشان می‌دهد. شکل ۵-ب تصویر SEM<sup>۵</sup> از سطح نمونه فولادی پس از غوطه‌وری در اسید کلریدریک ۰/۵ مولار به مدت ۲۴ ساعت را نشان می‌دهد. تصاویر نشان می‌دهد که سطح به شدت در غیاب بازدارنده آسیب دیده است. همان گونه که از شکل ۵-ج مشخص است، در مقایسه با شکل ۵-ب در غیاب بازدارنده مقدار خسارت کم‌تری به سطح وارد شده است.

<sup>3</sup>- Protonate

<sup>4</sup>- Synergistic Effect

<sup>5</sup>- Scanning electron microscope

<sup>1</sup>- Staty state

<sup>2</sup>- Mixed type

## محاسبات شیمی کوانتوم

با توجه به این که کمپلکس مورد نظر روی سطح فولاد، به صورت فیزیکی جذب شده است، برای بررسی اثر ساختار مولکول بر مکانیسم بازدارندگی و راندمان بازدارندگی می توان به نتایج محاسبات شیمی کوانتومی مراجعه کرد زیرا طی فرایند جذب فیزیکی، ساختار مولکول تغییر شایان توجهی نمی کند و حفظ می شود. برای مقایسه مکانیسم بازدارندگی و راندمان بازدارندگی بازدارنده مقادیر  $HOMO^1$  و  $LUMO^2$  برای کمپلکس مورد پژوهش قرار گرفت و لیگاند متناظر با آن بدست آمد. مقادیر  $HOMO$  و  $LUMO$  بدست آمده در جدول ۴ آمده است.

قانون کلی اصل  $HSAB^3$  بیانگر این حقیقت است که تمایل اسید سخت به باز سخت و اسید نرم به باز نرم می باشد [۲۰ و ۲۱]. به بیان دیگر، اتم های فلزی به عنوان اسید نرم شناخته می شوند و مولکول های سخت دارای فاصله  $HOMO$  و  $LUMO$  زیاد و مولکول های نرم دارای فاصله  $HOMO$  و  $LUMO$  کم می باشند. بنابر نتایج محاسبات کوانتومی مندرج در جدول ۴، تفاوت انرژی  $HOMO$  و  $LUMO$  برای کمپلکس کم تر از لیگاند  $2-(2-aminoethylamino)ethanol$  -  $Hydroxy-5-methoxybenzaldehyde$  است، در نتیجه، کمپلکس باز نرم تری نسبت به لیگاند می باشد. بنابرین، مولکول کمپلکس تمایلات پیوندی بالاتری (جذب و بازده بازدارندگی بیش تر) به طرف اتم فلزی آهن نسبت به مولکول لیگاند دارد که منجر می شود بهتر از لیگاند روی سطح آهن جذب شود.

افزون بر این، مقدار الکترون های انتقال یافته ( $\Delta N$ ) بر اساس محاسبات کوانتومی بدست می آید [22].

$$\Delta N = \frac{(\chi_{Fe} - \chi_{inh})}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad (3)$$

جایی که  $\chi_{inh}$  مقدار مطلق الکترونگاتیویته آهن و مولکول بازدارنده است و  $\eta_{inh}$  و  $\eta_{Fe}$  سختی مطلق آهن و مولکول بازدارنده را نشان می دهد. این مقادیر

به الکترون خواهی  $(A)^4$  و پتانسیل یونیزاسیون  $(I)^5$  همانند بالا بستگی دارد.

$$\chi = (I+A)/2 ; \eta = (I-A)/2 \quad (4)$$

که  $EA$  و  $IP$  به ترتیب به  $E_{HOMO}$  و  $E_{LUMO}$  بستگی دارند [۱۹].

$$I = -E_{HOMO} ; A = -E_{LUMO} \quad (5)$$

برای اتم آهن مقادیر تئوری  $\chi$  برابر  $(eV \text{ mol}^{-1})$  و  $\eta$  برابر  $(0 \text{ eV mol}^{-1})$  بکار گرفته شده است [۲۳] تا بتوان مقادیر الکترون های انتقال یافته ( $\Delta N$ ) از بازدارنده به اتم های آهن را محاسبه کرد. مقادیر الکترون های انتقال یافته، به شدت بستگی به روش محاسبات کوانتومی بکار گرفته شده دارد. بنابرین، اصطلاح "تعداد الکترون های منتقل شده" عبارت از "توانایی اهدا الکترون" می باشد، که در واقع، به ( $\Delta N$ ) اشاره نداشته بلکه تعداد الکترون هایی که اهدا کننده الکترون را ترک کرده و وارد مولکول پذیرنده الکترون شده اند را نشان می دهد.

با کمک معادله (۳) مقادیر توانایی اهدا الکترون ( $\Delta N$ ) محاسبه شده و در جدول ۵ آمده است. اگر  $\Delta N < 3/6$  باشد، راندمان بازدارندگی با افزایش مقادیر  $\Delta N$  افزایش می یابد، در حالی که اگر  $\Delta N > 3/6$  باشد، کاهش می یابد [۲۲ و ۲۴].

همان گونه که مشخص است، کمپلکس از لیگاند متناظر خود از مقادیر توانایی اهدا الکترون بالاتر و در نتیجه راندمان بازدارندگی بیش تری برخوردار است که تأییدی بر نتایج پیشین است.

## نتیجه گیری

- ۱- با افزایش غلظت بازدارنده، راندمان و پوشاندگی سطحی افزایش می یابد.
- ۲- بازدارنده بالا از نوع ترکیبی است.
- ۳- محاسبات کوانتومی انجام شده از هر دو روش گویای این است که کمپلکس شیف بیس از لیگاند متناظر با خود راندمان بالاتری از لحاظ بازدارندگی خوردگی دارد.
- ۴- داده های طیف FTIR گویای این حقیقت است که

<sup>1</sup> - Highest Occupied Molecular Orbital

<sup>2</sup> - Lowest Unoccupied Molecular Orbital

<sup>3</sup> - Hard and Soft acids and bases

<sup>4</sup> - EA: Electron Affinity

<sup>5</sup> - IP : Ionization Potential

۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی تأییدی بر راندمان بالای بازدارنده در حضور کاتیون‌های فلزی بازدارنده است.

کاتیون‌های بازدارنده با اثر هم‌افزایی جذب سطحی فلز می‌شوند و در نتیجه پوشانندگی سطحی را افزایش داده‌اند.

### References

- 1- R.H. Perry, D.W. Green (Eds.), and J.O. Maloney Perry's, Chemical Engineer's Handbook, 7th ed., McGraw-Hill Publishing, Pages 660-668, 1997.
- 2- D.C. Kilpatrick, Purification and some Properties of a Lectin from the Fruit Juice of the Tomato (*Lycopersicon esculentum*), *Biochem. J.*, vol 185, Pages 269-272, 1980.
- 3- D. Ke, Fairuz. El-Wazir, Brad Cole, Mila Mateos, and Adel A. Kader, Tolerance of Peach and Nectarine Fruits to Insecticidal Controlled Atmospheres as Influenced by Cultivar, Maturity, and Size, *Postharvest Biology and Technology*, vol 4, Issues 1-2, Pages 135-146, April 1994.
- 4- E. A. Noor, Aisha H. Al-Moubaraki, Thermodynamic Study of Metal Corrosion and Inhibitor Adsorption Processes in Mild Steel/1-Methyl-4[4'(-X)-Styrylpyridinium Iodides/Hydrochloric Acid Systems, *Materials Chemistry and Physics*, vol 110, Issue 1, Pages 145-154, 15 July 2008.
- 5- A. K. Singh, Sudhish K. Shukla, M.A. Quraishi, Eno E. Ebenso, 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*, vol 43, Issue 3, Pages 463-472, May 2012.
- 6- M. Gopiraman, N. Selvakumaran, D. Kesavan, R. Karvembu, Adsorption and Corrosion Inhibition Behaviour of N-(Phenylcarbamothioyl)Benzamide on Mild Steel in Acidic Medium, *Progress in Organic Coatings*, vol 73, Issue 1, Pages 104-111, January 2012.
- 7- Saliyan V. Ramesh, Airody Vasudeva Adhikari, N'-[4-(diethylamino)Benzylidene]-3-[[8-(Trifluoromethyl)Quinolin-4-yl]Thio]Propanohydrazide) as an Effective Inhibitor of Mild Steel Corrosion in Acid Media, *Materials Chemistry and Physics*, vol 115, Issues 2-3, Pages 618-627, 15 June 2009.
- 8- S. Bilgic, N. Caliskan, The effect of N-(1-toluidine) Salicylaldimine on the Corrosion of Austenitic Chromium-Nickel Steel, *Applied Surface Science*, vol 152, Issues 1-2, Pages 107-114, 1 November 1999.
- 9- Meltem Düdükçü, Birgül Yazici, Mehmet Erbil, The Effect of Indole on the Corrosion Behaviour of Stainless Steel, *Materials Chemistry and Physics*, vol 87, Issue 1, Pages 138-141, September 2004.
- 10- M. Behpour, S. M. Ghoreishi, A. Gandomi-Niasar, N. Soltani, and M. Salavati-Niasari, The Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Media by Two Schiff Base Compounds, *J Mater Sci.*, vol 44, Pages 2444-2453, 2009.
- 11- Gökhan Gece, The use of Quantum Chemical Methods in Corrosion Inhibitor Studies, *Corrosion Science* 50, Pages 2981-2992, 2008.
- 12- K. Fukui, Theory of Orientation and Stereoselection, *Theoretica Chimica Acta* vol 41, 3, Pages 175-195, Number 1976.
- 13- P. Hohenberg, and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, vol 136, Issue 3B, Pages B864-B871, November 1964.
- 14- D.F.V. Lewis, C. Ioannides, and D.V. Parke, Interaction of a Series of Nitriles with the Alcohol-inducible Isoform of P450: Computer Analysis of Structure-Activity relationships, *Xenobiotica*, vol 24, Pages 401-408, 1994.
- 15- Z. Zhou, and R.G. Parr, Activation hardness: new Index for Describing the Orientation of Electrophilic Aromatic Substitution, *American Chemical Society*

Publications, vol 112, Pages 5720–5724, 1990.

16- R.G. Pearson, Absolute Electronegativity and Hardness: Applications to Organic Chemistry, J. Organic Chemistry, vol 54, Pages 1423–1430, 1989.

17- M. Lashgari, M. R. Arshadi, and M. Biglar, Experimental and Theoretical Studies of Media Effects on Copper Corrosion in Acidic Environments Containing 2-Amino-5-Mercapto-1,3,4-thiadiazole, Journal of the Iranian Chemical Society, vol 7, Pages 478-486, Number 2 (2010).

18- S.A. Ali, H.A. Al-Muallem, S.U. Rahman, and M.T. Saeed, Bis-isoxazolidines: A New Class of corrosion inhibitors of mild steel in Acidic Media, Corrosion Science, vol 50, Issue 11, Pages 3070–3077, November 2008.

۱۹- س. ابرقوئی، ا. ساعتچی، ر. ابراهیمی کهریزسنگی، "استفاده از روشی نوین جهت بررسی خوردگی موضعی آلیاژهای آلومینیوم ۲۰۲۴، ۷۰۷۵ و ۶۰۶۱ در محیط های شبه اتمسفر دریایی" مجله مواد نوین، شماره سیزده، دوره چهارم، ص. ۸۲-۶۹، پاییز ۱۳۹۲.

20- Ralph G. Pearson, Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry, Inorg. Chem., vol 27, Issue 4, Pages 734–740,

21- Ernst-Christian Koch, Acid-Base Interactions in Energetic Materials: I. The Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) Principle—Insights to Reactivity and Sensitivity of Energetic Materials, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, vol 30, Issue 2, Pages 5–16, 24 FEB 2005.

22- V.S. Sastri and J.R. Perumareddi, Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion Inhibitors, Corrosion, vol 53, Pages 617–622, 1997.

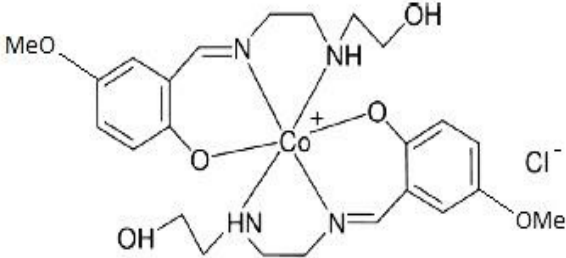
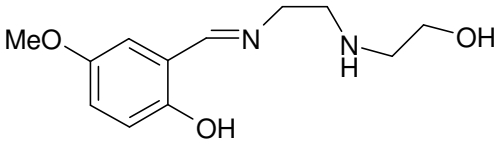
23- F. Bentiss, M. Lagrenee, and M. Traisnel, Influence of 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-Thiadiazole on Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Media, J Appl Electrochem, vol 31, Pages 41–48, 2001.

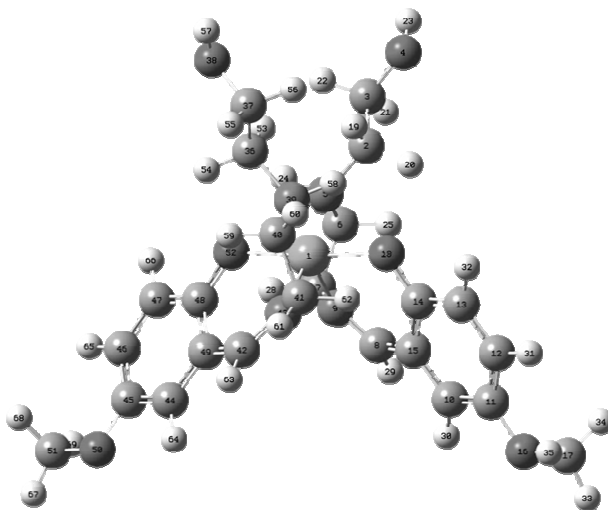
24- I. Lukovits, E. Kalman, Zucchi, Corrosion Inhibitors—Correlation between Electronic Structure and Efficiency, Corrosion, vol 57, Pages 3–8, 2001.



## پیوست‌ها

جدول ۱ - ساختار شیمیایی و نام‌ها.

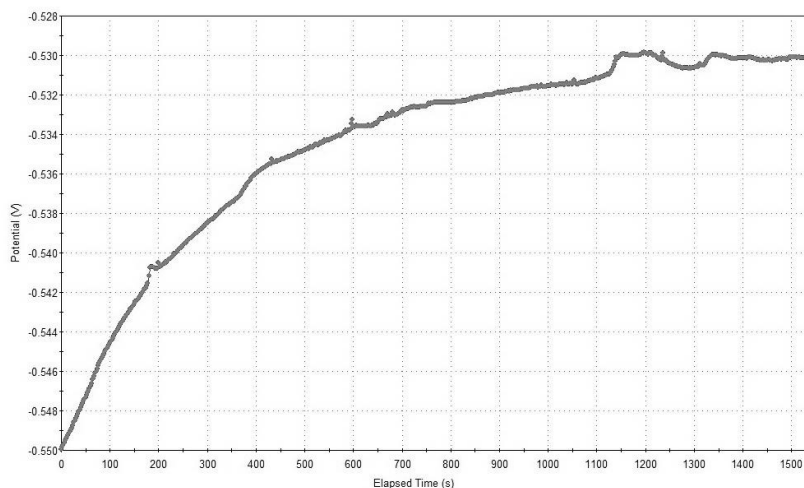
ساختار شیمیایی	نام
	<p>Bis(N-(2-2-aminoethylamino)ethanol)-2-Hydroxy-5-methoxybenzaldehyde)cobalt(III) chloride</p> <p><math>[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3)_2]\text{Cl}</math></p>
	<p>((2-2-aminoethylamino)ethanol)-2-Hydroxy-5-methoxybenzaldehyde</p>



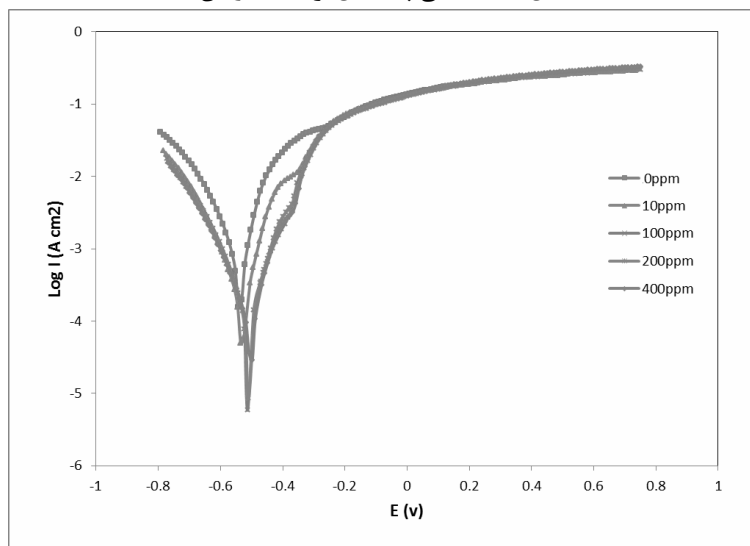
شکل ۱- شکل فضایی کمپلکس شیف بیس کبالت کلرید.

جدول ۲ - ترکیب شیمیایی (درصد وزنی) از فولاد بکار رفته به عنوان الکترود.

عناصر	ترکیب شیمیایی		عناصر	ترکیب شیمیایی
Fe	۹۸/۹۷	-	Cr	۰/۱۳۱
C	۰/۰۹۹	-	Mo	۰/۰۴۰۶
SI	۰/۱۶۶	-	Cu	۰/۱۸۵
Mn	۰/۳۴۶	-	Al	۰/۰۱۳۲
P	>۰/۰۰۸	-	V	۰/۰۰۶۵
S	۰/۰۰۷۱	-	Ti	۰/۰۰۶۲
Ni	>۰/۰۲۵	-		



شکل ۲ - منحنی پتانسیل بر حسب زمان.



شکل ۳- منحنی پلاریزاسیون آندی و کاتدی در اسید کلریدریک ۰/۵ مولار در غیاب و حضور بازدارنده در غلظت‌های ۴۰۰ ppm : الف - ۰ ppm : ب - ۱۰ ppm : ج - ۱۰۰ ppm : د - ۲۰۰ ppm : هـ

جدول ۳ - پارامترهای الکتروشیمیایی خوردگی مانند پتانسیل خوردگی، شیب‌های آندی و کاتدی و دانسیته جریان خوردگی.

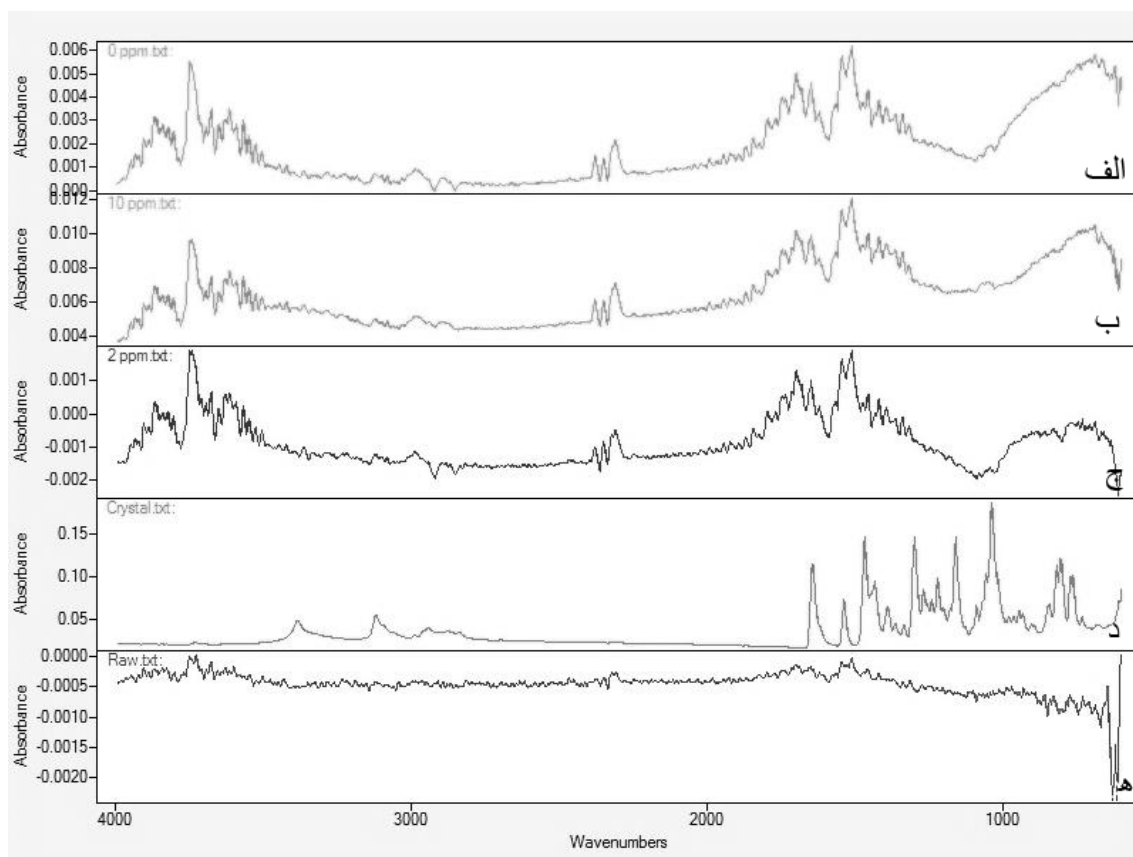
غلظت بازدارنده (PPM)	-E <sub>corr</sub> vs Ag/AgCl (mV)	-β <sub>c</sub> (mV decade <sup>-1</sup> )	β <sub>a</sub> (mV decade <sup>-1</sup> )	I <sub>corr</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	θ	IE(%)
۰	۵۳۹	۱۲۸/۹۹	۹۷/۰۰۲	۹۶E-۵	-	-
۱۰	۵۳۳	۱۱۷/۲۴	۹۳/۳۶۱	۲۹E-۵	۰/۶۹	۶۹/۸۰
۱۰۰	۵۱۱	۱۱۲/۵۳	۱۰۳/۴۹	۱۷E-۵	۰/۸۱	۸۱/۵۵
۲۰۰	۵۱۰	۱۱۵/۱۲	۹۷/۹۲۸	۱۶E-۵	۰/۸۲	۸۲/۸۱
۴۰۰	۵۰۲	۱۲۱/۱۴	۹۵/۸۹۷	۱۵E-۵	۰/۸۴	۸۴/۱۸

جدول ۴ - برخی پارامترهای شیمی کوانتومی محاسبه شده برای کمپلکس و لیگاند متناظر آن.

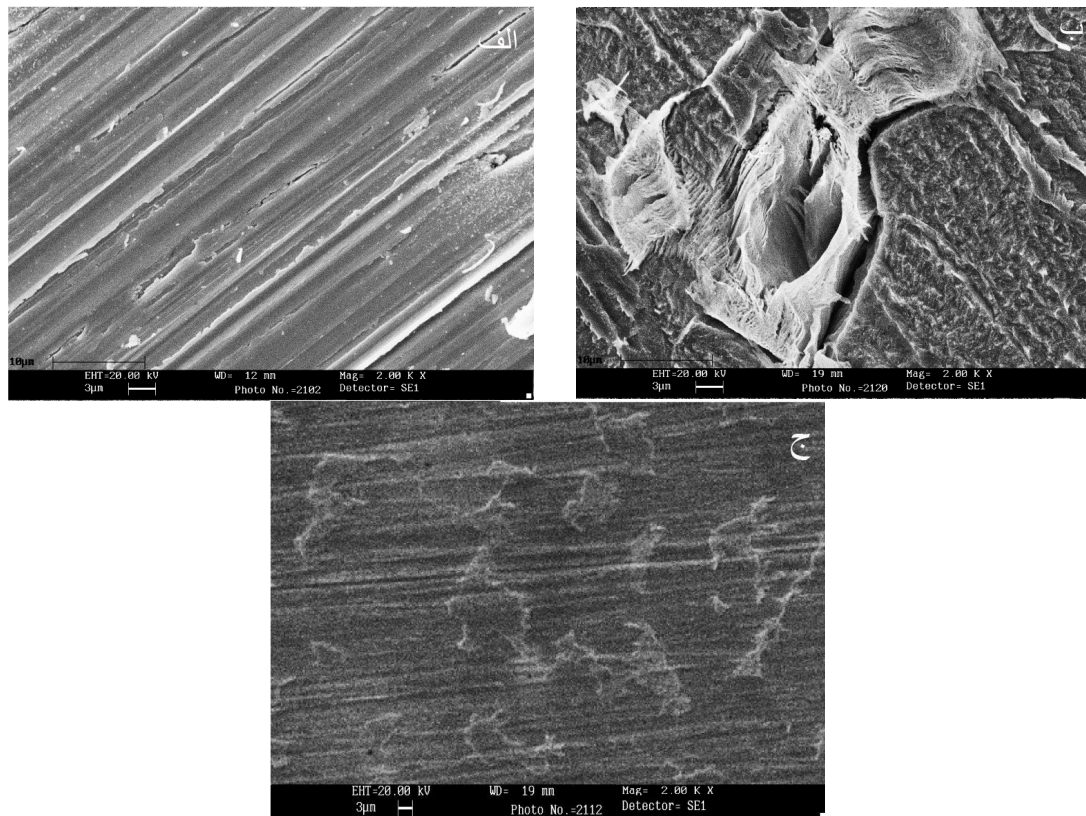
Method	Parameters	values	
Complex :			
B3LYP/6-31g	HF-energy (HF)	-۸۱۲۴۶/۰۹۴۳۸	
	E <sub>HOMO</sub> (eV)	-۷/۷۱۳۶۰۱۴۸	
	E <sub>LUMO</sub> (eV)	-۴/۵۰۱۷۵۳۸۸	
	ΔE (eV)	۱۲/۲۱۵۳۵۵۳۶	
	μ (D)	۲/۸۳۱۵	
B3LYP/6-311g	HF-energy(HF)	-۸۱۲۵۹/۶۵۹۴۸	
	E <sub>HOMO</sub> (eV)	-۷/۹۰۲۳۴۱۷۲	
	E <sub>LUMO</sub> (eV)	-۴/۶۸۵۳۲۶۸۸	
	ΔE (eV)	۱۲/۵۸۷۶۶۸۶	
	μ (D)	۲/۸۹۸۴	
B3LYP/6-311g**	HF-energy(HF)	-۸۱۲۷۲/۶۳۴۶۳	
	E <sub>HOMO</sub> (eV)	-۷/۸۳۴۸۹۵۶۴	
	E <sub>LUMO</sub> (eV)	-۴/۶۰۴۵۵۴۷۶	
	ΔE (eV)	۱۲/۴۳۹۴۵۰۴	
	μ (D)	۲/۷۶۴۱	
B3LYP/6-311++g**	HF-energy(HF)	-۸۱۲۷۳/۶۱۵۱۵	
	E <sub>HOMO</sub> (eV)	-۷/۹۴۶۹۴۳۱۶	
	E <sub>LUMO</sub> (eV)	-۴/۷۰۸۷۱۵۴۴	
	ΔE (eV)	۱۲/۶۵۵۶۵۸۶	
	μ (D)	۲/۵۷۶۷	
-----			
Ligand :			
B3LYP/6-311++g	HF-energy(HF)	-۲۱۸۳۸/۲۵۸۶۹۱۱۷۸۸	
	E <sub>HOMO</sub> (eV)	(α)	-۹/۳۸۳۹۷۹۸
		(β)	-۹/۳۷۷۹۹۶۶۸
	E <sub>LUMO</sub> (eV)	(α)	-۶/۳۶۳۵۹۲۰۴
		(β)	-۷/۸۵۵۰۲۰۶۸
	ΔE (eV)	(α)	۲/۴۷۶۴۶۷۷۶
		(β)	۱/۵۲۲۹۷۶
μ (D)		۴/۷۳۷۱	
-----			
Fe :	E <sub>HOMO</sub> (eV)	-۰/۳۰۱۸۲	
	E <sub>LUMO</sub> (eV)	-۰/۱۲۳۷۶	
-----			
	Complex	Ligand	
LUMO <sub>Fe</sub> - HOMO <sub>base</sub>	۷/۸۲۳۱۸۳۱۶	(α):	۹/۲۶۰۲۱۹۸
		(β):	۹/۲۵۴۲۳۶۶۸

جدول ۵- برخی پارامترهای مولکولی محاسبه شده برای اجزا کمپلکس.

	IP	EA	$\chi$	$\eta$	$\Delta N$	
Complex	+۷/۹۴۶۹۴۳۱۶	-۴/۷۰۸۷۱۵۴۴	۱/۶۱۹۱۱۳۸۶	۶/۳۲۷۸۲۹۳	۰/۴۲۵۱۷۶۳۰۳	
Ligand	( $\alpha$ )	+۹/۳۸۳۹۷۹۸	-۶/۳۶۳۵۹۲۰۴	۱/۵۱۰۱۹۳۸۸	۷/۸۷۳۷۸۵۹۲	۰/۳۴۸۶۱۲۸۶۴
	( $\beta$ )	+۹/۳۷۷۹۹۶۶۸	-۷/۸۵۵۰۲۰۶۸	۰/۷۶۱۴۸۸	۸/۶۱۶۵۰۸۶۸	۰/۳۶۲۰۰۹۲۶۸
Iron	-	-	$\gamma$	.	-	



شکل ۴ - نمودار طیف سنجی FTIR از نمونه های الف: ۰ ppm - ب: ۱۰ ppm - ج: ۲ ppm - د: کریستال - ه: نمونه خام



شکل ۵ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی - الف : تصویر میکروسکوپ الکترونی فولاد لخت - ب: تصویر میکروسکوپ الکترونی فولاد پس از غوطه‌وری در اسید کلریدریک ۰/۵ مولار به مدت ۲۴ ساعت بدون بازدارنده - ج: تصویر میکروسکوپ الکترونی فولاد پس از غوطه‌وری در اسید کلریدریک ۰/۵ مولار به مدت ۲۴ ساعت در حضور بازدارنده.

