

T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AMİNOTİYOFEN TÜREVİ MADDELERİN SENTEZİ,
BU MADDELERİN İMİDAZOLİDİN-2,4-DİON İLE
DİAZOLANARAK KENETLENMESİ VE KOROZYONA
KARŞI İNHİBİTÖR ETKİNLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Yavuz AK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Naki ÇOLAK

NİSAN 2015
ÇORUM

Yavuz AK tarafından hazırlanan "Aminotiyofen Türevi Maddelerin Sentezi, Bu Maddelerin İmidazolidin-2,4-dion ile Diazolanarak Kenetlenmesi ve Korozyona Karşı İnhibitör Etkinliklerinin İncelenmesi" adlı tez çalışması 22/04/2015 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği/~~oy çokluğu~~ ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç.Dr. Nebahat DEĞİRMENBAŞI AKGÜL (BAŞKAN)



Doç. Dr. Abdurrahman ASAN (ÜYE)



Doç. Dr. Naki ÇOLAK (ÜYE)



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29.04/2015 tarih ve 2015/67..... sayılı kararı ile Yavuz AK'ın Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.



Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür Vekili

TEZ BEYANI

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 beyan ederim.


Yavuz AK

**AMİNOTİYOFEN TÜREVİ MADDELERİN SENTEZİ, BU MADDELERİN
İMİDAZOLİDİN-2,4-DİON İLE DİAZOLANARAK KENETLENMESİ VE
KOROZYONA KARŞI İNHİBİTÖR ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yavuz AK

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Nisan 2015

ÖZET

Bu çalışmada, 4-metilsikloheksanon, N-etoksikarbonil-4-piperidon, N-metil-4-piperidon ve 4-fenilsikloheksanon bileşiklerinden çıkılarak Gewald yöntemi ile aminotiyofen grubu içeren bileşikler sentezlendi. Sentezlenmiş olan bu amin bileşiklerin diazonyum tuzları hazırlandı. Bu diazonyum tuzları, imidazolidin-2,4-dion bileşiği ile kenetlendi. Elde edilen bu bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak (FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve UV) aydınlatıldı. Kenetlenen bileşiklerin NaCl, NaOH ve H₂SO₄ içerisinde uygun çözeltileri hazırlanarak korozyon inhibitör etkileri incelendi.

Anahtar Kelimeler: Aminotiyofen, Diazonyum, İmidazolidin-2,4-dion, Korozyon

**THE SYNTHESIS OF AMINOTHIOPHENE DERIVATIVE, THESE
COMPOUNDS WERE COUPLED WITH IMIDAZOLIDION-2,4-DION AND
INVESTIGATION OF INHIBITION AGAINST COROSSION EFECT**

Yavuz AK

HİTİT UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
April 2015

ABSTRACT

In this study, 4-methylcyclohexanone, N-ethoxycarbonyl-4-piperidone, N-methyl-4-piperidone and 4-phenylcyclohexanone compound on the basis of the Gewald method with the aminotiyofen group contains the compounds synthesized. Diazonium salts of the compounds synthesized has created these amines, and then connected with imidazolidine-2,4-dione. Structures of these compounds are lightened spectroscopic using methods (FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve UV). Corrosion inhibitor effects were examined of these compounds in NaCl, NaOH, and H_2SO_4 media.

Key words: Aminothiophene, Diazonium, Imidazolidine-2,4-dion, Corrosion

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her zaman ve her konuda ilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Naki ÇOLAK'a ve Korozyon çalışmalarında destek ve bilgisinden faydalandığım hocam Doç. Dr. Abdurrahman ASAN'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi olarak desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan babam Nurettin AK ve annem Ayfer AK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca destekleri ile yanımda olan değerli arkadaşlarım; Mehmet UYSAL, Burak ÇİFTÇİ, Naim ÖZDEMİR, Gökhan KARAHAN ve Saliha ALTINER'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. Tiyofen.....	2
2.1.1. Tiyofenin kimyasal yapısı	2
2.1.2. Tiyofenin elde edilişi.....	2
2.1.3. Tiyofenin halojenlenmesi	3
2.1.4. Tiyofenin nitrolanması	4
2.1.5. Tiyofenin sülfolanması.....	5
2.1.6. Tiyofenin açillenmesi.....	5
2.1.7. Tiyofenin alkillenmesi.....	6
2.1.8. Tiyofenin formaldehit ve asetonla asit katalizli reaksiyonları.....	6
2.1.9. Mannich reaksiyonu	7
2.2. Aminotiyofen Bileşiklerinin Sentezi İçin Yöntemler	7
2.3. Boyarmaddeler	12
2.3.1. Boya ile boyarmadde arasındaki fark.....	13

	Sayfa
2.3.2. Azo boyarmaddeler	14
2.3.2.1. Azo boyarmaddelerin elde edilmesi.....	15
2.3.2.2. Azo boyarmaddelerde tautomerleşmeler.....	17
2.3.2.3. Dispers azo boyarmaddeler	19
2.3.2.4. Karboksiklik dispers azo boyarmaddeler	20
2.3.2.5. Heterosiklik azo boyarmaddeler	20
2.3.3. Diazonyum tuzları.....	23
2.4. Hidantoin.....	28
2.5. Korozyon.....	34
2.5.1. Korozyon kayıpları ve önemi	35
2.5.2. Korozyonu önleme yöntemleri	36
2.5.2.1. Malzeme seçimi	36
2.5.2.2. Ortamın değiştirilmesi.....	37
2.5.2.3. Dizayn	37
2.5.2.4. Organik ve inorganik kaplamalar	38
2.5.2.5. Anodik koruma	38
2.5.2.6. Katodik koruma	39
2.5.2.7. İnhibitörlerle koruma	39
2.6. Spektroskopik ve Korozyon Hızı Ölçüm Yöntemleri	44
2.6.1. Mor ötesi (UV) spektroskopisi	44
2.6.2. Kırmızı ötesi (IR) spektroskopisi.....	45
2.6.3. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi.....	46
2.6.4. Korozyon hızı ölçüm yöntemleri	47

	Sayfa
2.6.4.1. Dönüşümlü voltametri.....	47
2.6.4.2. Tafel ekstrapolasyon yöntemi.....	48
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	49
3.1. Kullanılan Kimyasallar	49
3.2. Kullanılan Cihazlar	49
3.3. Deneysel Kısım	50
3.3.1. Amin bileşiklerin sentezlenmesi	50
3.3.1.1. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (Genel Yöntem)	50
3.3.1.2. Etil 2-amino-3-siyano-4,5-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-6(7H)- karboksilat	51
3.3.1.3. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3- karbonitril	51
3.3.1.4. Etil 2-amino-6-fenil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3- karboksilat	52
3.3.1.5. Etil 2-amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3- karboksilat	53
3.3.2. Kenetlenme bileşiklerinin eldesi.....	53
3.3.2.1. 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil- 4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]tiyofen-3-karboksilat (Genel Yöntem).....	53
3.3.2.2. Etil 3-siyano-2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H)) hidrazinil)-4,5-dihidrotiyeno[2,3,c]-piridin-6(7H)-karboksilat	54
3.3.2.3. 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil- 4,5,6,7-tetrahidrobenzo[2,3,c]- piridin-3-karboksilat	55
3.3.2.4. 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-fenil- 4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril	56
3.3.2.5. Etil 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)- 6-metil 4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]- tiyofen-3-karboksilat	57
3.3.3. Bileşiklerin korozif etkileri.....	58

	Sayfa
3.3.3.1. 0,10 M H ₂ SO ₄ için elde edilen deneysel veriler	58
3.3.3.2. 0,1M NaCl için elde edilen deneysel veriler	60
3.3.3.3. 0,1M NaOH için elde edilen deneysel veriler	63
4. SONUÇ VE YORUM	74
KAYNAKLAR.....	95
ÖZGEÇMİŞ.....	100

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kırmızı Ötesi soğurma bölgeleri ve bu bölgelerde titreşme yapan bağlar	46
Çizelge 3.1. 0.10M NaCl ortamında inhibitör olarak kullanılan (3 HK) numaralı maddesinin korozyon parametreleri	73
Çizelge 3.2. 0.10M H ₂ SO ₄ ortamında inhibitör olarak kullanılan (3 HK) numaralı maddesinin korozyon parametreleri	73
Çizelge 3.3.0.10 M NaOH ortamında inhibitör olarak kullanılan (2 HK), (3 HK), (4HK) ve (5 HK) numaralı maddelerinin korozyon parametreleri	74
Çizelge 4.1. Kenetlenen maddelerin etanol, asetonitril, benzen ve n-heksan çözücülerindeki dalga boyları	95

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Tiyofenin yapısı	2
Şekil 2.2. Tiyofenin elde ediliş şeması	3
Şekil 2.3. Tiyofenin halojenlenme reaksiyonları.....	4
Şekil 2.4. Tiyofenin nitrolanma reaksiyonu	4
Şekil 2.5. 2-nitrotiyofenin HNO ₃ ile nitrolanma reaksiyonu	5
Şekil 2.6. Tiyofenin sülfolanma reaksiyonu.....	5
Şekil 2.7. Tiyofenin açillenme reaksiyonu.....	6
Şekil 2.8. Tiyofenin AlCl ₃ varlığında açillenme reaksiyonu	6
Şekil 2.9. Tiyofenin formaldehit ile polimer oluşturma reaksiyonu.....	6
Şekil 2.10. Tiyofenin aseton ile dimer ve trimer oluşturma reaksiyonu	7
Şekil 2.11. Mannich reaksiyon şeması.....	7
Şekil 2.12. Gewald reaksiyon şeması	7
Şekil 2.13. 1,4-ditiyon-2,5-diol ile malononitrilin aminotiyofen türevleri sentez şeması.....	8
Şekil 2.14. Aldehit türevlerinden aminotiyofen türevleri sentez şeması	8
Şekil 2.15. Oksobütanoat türevlerinden aminotiyofen türevleri sentez şeması	9
Şekil 2.16. Sikloheksanon türevlerinden aminotiyofen türevleri sentez şeması	9
Şekil 2.17. Nitrotiyofenin indirgenmesiyle aminotiyofen sentez şeması	9
Şekil 2.18. Asetiltiyofen türevinden yola çıkarak aminotiyofen türevi sentezi	10
Şekil 2.19. 4-alkilamino-2-aminotiyofen-3-karbonitril türevlerinin sentezleri.....	10
Şekil 2.20. Suzuki reaksiyonu ile aminotiyofen halkasına p-metoksi grubunun	11
Şekil 2.21. Diazonyum tuzu reaksiyon mekanizması	16
Şekil 2.22. Aminoazo boyarmaddelerin tautomerleşme örnekleri	19

Şekil	Sayfa
Şekil 2.23. Tiyofen ve tiyazol için uyarılmış hali kararlı kılan rezonans yapılar.....	22
Şekil 2.24. Aminotiyofen bileşikleri üzerinden elde edilen boyarmaddelerin karbosiklik türevlerine göre karşılaştırılması	22
Şekil 2.25. Kullanılan maddenin kenetleme reaksiyonları.....	23
Şekil 2.26. Arilhidrazon-3-ketiminokrotonitril bileşiklerinin hidrazin monohidratlar tepkimesi sonucu oluşan 5-amino-4-arilazo-3-metil-1-fenilpirazol türevlerinin sentez şeması	24
Şekil 2.27. 4,4'-oksidianilin bileşiğinin diazonyum tuzunun sentez şeması.....	25
Şekil 2.28. 4-nitro-1-naftilamin tuzu	25
Şekil 2.29. Elektro aşılama için kullanılan kimyasallar: 5-hidroksi-1,4-naftalen dion (Juglon(JUG)), 4-aminobenzoikasit (ABA), 4-aminofenilasetik asit (APA), 3-(4-aminofenil) propiyonikasit (APPA), 4-(4-aminofenil) bütanoikasit (APBA).....	26
Şekil 2.30. Altın yüzeyinin kaplanmasında kullanılan aril diazonyum tuzlarının sentezi	27
Şekil 2.31. Altın yüzeyine kaplanan diazonyum tuzu.....	27
Şekil 2.32. Hidantoinin tautomerik formları	28
Şekil 2.33. Keton türevlerinden yola çıkarak hidantoin türevlerinin sentezi.....	29
Şekil 2.34. Piridin türevlerinden yola çıkarak hidantoin türevlerinin sentezi.....	29
Şekil 2.35. Aldehit veya keton türevlerinden yola çıkarak hidantoin türevleri sentezi	30
Şekil 2.36. Katı fazlı reçinelerden yola çıkarak hidantoin türevleri sentezi	30
Şekil 2.37. Hidantoin ve 2-hidantoinin bazı reaksiyonları.....	31
Şekil 2.38. Anti-tümör ve anti-anjiyojenik aktivitelerinin incelenme için sentezlenen aza-spiro bisiklik hidantoin türevlerinin sentez şeması	32
Şekil 2.39. 5,5-difenil hidantoin türevlerinin sentezi.....	33
Şekil 2.40. Çözücü içermeyen koşullar altında manyetik Fe ₃ O ₄ nano partikülleri kullanılarak hidantoin türevlerinin sentezi.....	34

Şekil	Sayfa
Şekil 2.41. Korozyon akımının, ikor belirlenmesi için anodik ya da katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline, Ekor, ekstrapolasyonu.....	48
Şekil 3.1. (1) numaralı amin bileşiğinin sentez şeması.....	50
Şekil 3.2. (2) numaralı amin bileşiğinin sentez şeması.....	51
Şekil 3.3. (3) numaralı amin bileşiğinin sentez şeması.....	51
Şekil 3.4. (4) numaralı amin bileşiğinin sentez şeması.....	52
Şekil 3.5. (5) numaralı amin bileşiğinin sentez şeması.....	53
Şekil 3.6. (1) numaralı amin bileşiğinin hidantoin ile kenetlenme reaksiyonu	53
Şekil 3.7. (2) numaralı amin bileşiğinin hidantoin ile kenetlenme reaksiyonu	54
Şekil 3.8. (3) numaralı amin bileşiğinin hidantoin ile kenetlenme reaksiyonu	55
Şekil 3.9. (4) numaralı amin bileşiğinin hidantoin ile kenetlenme reaksiyonu	56
Şekil 3.10. (5) numaralı amin bileşiğinin hidantoin ile kenetlenme reaksiyonu	57
Şekil 3.11. Amin bileşiklerinin imidazolidin-2,4-dion ile diazolandıktan sonraki muhtemel tautomerik formları.....	57
Şekil 3.12. (3 HK) numaralı bileşiğin 0,1M H ₂ SO ₄ için CV eğrileri	59
Şekil 3.13. (3HK) numaralı bileşiğin 0,1M H ₂ SO ₄ için Tafel eğrileri.....	60
Şekil 3.14. (3HK) numaralı bileşiğin 0,1M NaCl için CV eğrileri	62
Şekil 3.15. (3 HK) numaralı bileşiğin 0,1M NaCl için Tafel eğrileri.....	63
Şekil 3.16. (3 HK) numaralı bileşiğin 0,1M NaOH için CV eğrileri.....	64
Şekil 3.17. (3 HK) numaralı bileşiğin 0,1M NaOH için Tafel eğrileri.....	65
Şekil 3.18. (2 HK) numaralı bileşiğin 0,1M NaOH için CV eğrileri.....	66
Şekil 3.19. (2 HK) numaralı bileşiğin 0,1M NaOH için Tafel eğrileri.....	67
Şekil 3.20. (4 HK) numaralı bileşiğin 0,1M NaOH için CV eğrileri.....	68
Şekil 3.21. (4 HK) numaralı bileşiğin 0,1M NaOH için Tafel eğrileri.....	69

Şekil	Sayfa
Şekil 3.22. (5 HK) numaralı bileşiğin 0,1M NaOH için CV eğrileri.....	70
Şekil 3.23. (5 HK) numaralı bileşiğin 0,1M NaOH için Tafel eğrileri.....	71
Şekil 4.1. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu	75
Şekil 4.2. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	76
Şekil 4.3. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu açık hali.....	76
Şekil 4.4. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	77
Şekil 4.5. Etil 2-amino-3-siyano-4,5-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-6(7H)- karboksilat bileşiğinin FT-IR spektrumu	77
Şekil 4.6. Etil 2-amino-3-siyano-4,5-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-6(7H)- karboksilat-bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	78
Şekil 4.7. Etil 2-amino-3-siyano-4,5-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-6(7H)- karboksilat bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu açık hali.....	78
Şekil 4.8. Etil 2-amino-3-siyano-4,5-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-6(7H)- karboksilat	79
Şekil 4.9. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu	79
Şekil 4.10. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	80
Şekil 4.11. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karbonitril bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	80
Şekil 4.12. Etil 2-amino-6-fenil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karboksilat bileşiğinin FT-IR spektrumu	81
Şekil 4.13. Etil 2-amino-6-fenil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karboksilat bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	81
Şekil 4.14. Etil 2-amino-6-fenil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karboksilat bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	82

Şekil	Sayfa
Şekil 4.15. 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7- tetrahidrobenzo[b]- tiyofen-3-karboksilat bileşiğinin FT-IR spektrumu	82
Şekil 4.16. 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7- tetrahidrobenzo[b]- tiyofen-3-karboksilat bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	83
Şekil 4.17. 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7- tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karboksilat bileşiğinin ¹ H NMR spektrumunun açık hali	83
Şekil 4.18. 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7- tetrahidrobenzo[b]- tiyofen-3-karboksilat bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	84
Şekil 4.19. Etil 3-siyano-2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-4,5- dihidrotiyeno [2,3,c]piridin-6(7H)-karboksilat bileşiğinin FTIR spektrumu	84
Şekil 4.20. Etil 3-siyano-2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-4,5-dihidrotiyeno [2,3,c]piridin-6(7H)-karboksilat bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	85
Şekil 4.21. Etil 3-siyano-2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-4,5-dihidrotiyeno [2,3,c]piridin-6(7H)-karboksilat bileşiğinin ¹ H NMR spektrumun açık hali	85
Şekil 4.22. Etil 3-siyano-2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-4,5-dihidrotiyeno [2,3,c]-piridin-6(7H)-karboksilat bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	86
Şekil 4.23. 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [2,3,c]- piridin-3-karboksilat bileşiğinin FTIR spektrumu.....	86
Şekil 4.24. 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7- tetrahidrobenzo [2,3,c]- piridin-3-karboksilat bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	87
Şekil 4.25. 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7- tetrahidrobenzo [2,3,c]- piridin-3-karboksilat bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	87

Şekil	Sayfa
Şekil 4.26. 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-fenil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR bileşiği.....	88
Şekil 4.27. 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-fenil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR bileşiği	88
Şekil 4.28. 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-fenil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹ H NMR bileşiğinin açık hali	89
Şekil 4.29. 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-fenil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³ C NMR bileşiği	89
Şekil 4.30. Etil 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karboksilat bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	90
Şekil 4.31. Etil 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karboksilat bileşiğinin ¹ H NMR spektrumunun 0-4.3 ppm arasının büyütülmüş hali.....	90
Şekil 4.32. Etil 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karboksilat bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	91
Şekil 4.33. (1 HK) no'lu bileşiğin etil alkol, asetonitril, benzen ve n-heksan içerisindeki UV spektrumu	91
Şekil 4.34. (2 HK) no'lu bileşiğin etil alkol, asetonitril, benzen ve n-heksan içerisindeki UV spektrumu	92
Şekil 4.35. (3 HK) no'lu bileşiğin etil alkol, asetonitril, benzen ve n-heksan içerisindeki UV spektrumu	92
Şekil 4.36. (4 HK) no'lu bileşiğin etil alkol, asetonitril, benzen ve n-heksan içerisindeki UV spektrumu	93
Şekil 4.37. (5 HK) no'lu bileşiğin etil alkol, asetonitril, benzen ve n-heksan içerisindeki UV spektrumu	93

SİMGELER ve KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
λ_{\max}	Maksimum dalga boyu
ϵ_{\max}	Maksimum epsilon değeri
Π	Pi
α	Sigma
δ	Delta
E_{cor}	Korozyon potansiyeli
I_{cor}	Korozyon akımı
R_p	Polarizasyon direnci
β_a	Anodik Tafel katsayıları
β_b	Katodik Tafel Katsayıları

Kısaltmalar	Açıklama
CV	Dönüşümlü Voltametri
CR	Korozyon Hızı
DMF	N,N-Dimetilformamit
E.N.	Erime Noktası
HK	Hidantoin ile Kenetleme
IR	İnfrared
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
UV	Ultraviole

1. GİRİŞ

Günümüzde, bakteriler ve virüslerin çoğu canlı metabolizmasına karşı direnç göstermektedirler. Bu bakteri ve virüslerin etkinliklerini azaltmak veya yok etmek için yeni sentezlere ve yeni ilaçlara ihtiyaç vardır. Kükürt içeren bileşiklerde kemoterapetik, antialerjik ve antibakteriyel özelliklere sahip olduğundan dolayı bu tür ilaçların sentezinde oldukça yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Gewalt ve arkadaşları 2-aminotiyofen türevleri hazırlanmasında oldukça iyi çalışmalar yaparak biyolojik aktivite gösteren yeni bileşiklerin sentezlenmesinde önemli katkılarda bulunmuşlardır (Sarı ve ark., 2011).

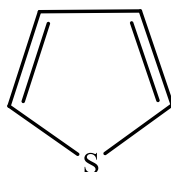
Hidantoinin farmakolojik özellikleri bazı ilaçlarda önemli bir yer tutar. Özellikle, hidantoin çekirdekleri biyolojik aktivite gösteren nöro-koruyucu, anti aritmik, antikönvülsan, antihipertansif, antiinflamatuvar, analjezik, antidiyabetik, antiandrojen, antibakteriyel, antiviral, antifungal, veya diüretik etkilerinin yanısıra herbisidal veya fungisidal özellik gösteren geniş bir spektrum aralığa sahiptir (Colacino ve ark., 2007).

Bu çalışmada iki biyolojik aktivite gösteren 2-aminotiyofen ve hidantoin diazonyum tuzu oluşturularak kenetlenmiş ve korozif etkileri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Tiyofen

Tiyofen, suda çözünmeyen, renksiz, kaynama noktası 84 °C ve erime noktası -38 °C olan bir sıvıdır. Ham petrolde ve taş kömürü katranında bulunur (İkizler, 1984).



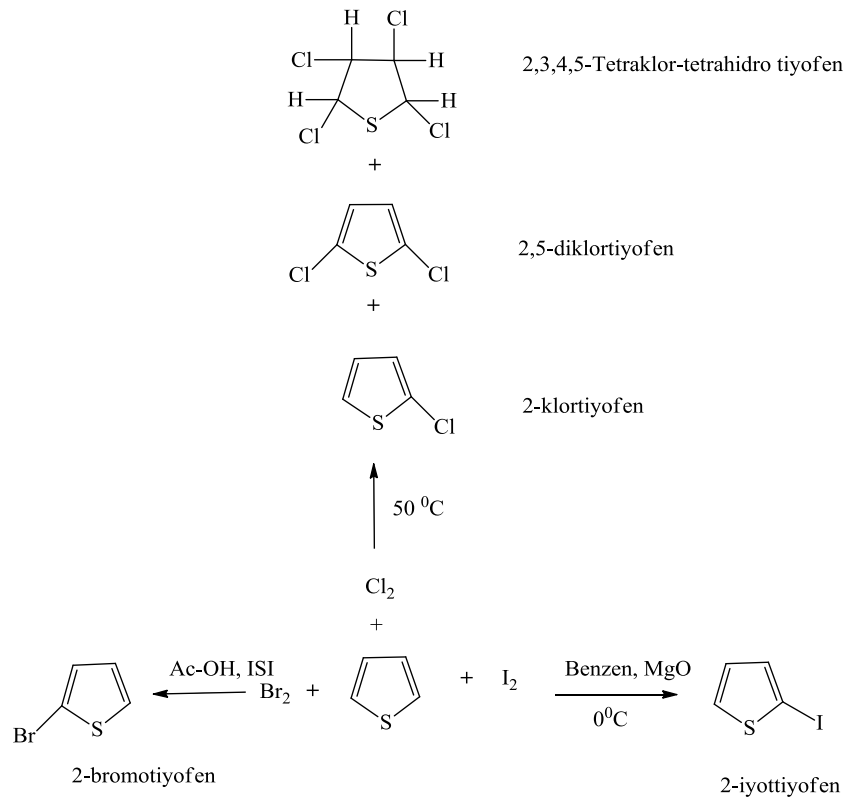
Şekil 2.1. Tiyofenin yapısı

2.1.1. Tiyofenin kimyasal yapısı

Tiyofen halka atomları eş düzlemseldir. Tiyofenin deneysel rezonans enerji değeri yaklaşık 120 kJ mol⁻¹ dir. Tiyofenin aromatikliği benzenden daha az, furandan daha büyüktür. Tiyofen bazik özellik göstermez. Asitlere karşı da pirol ve furandan daha az reaktivite gösterir. Tiyofen elektrofilik reaksiyonları genelde tercih eder (Uslu, 2012).

2.1.2. Tiyofenin elde edilişi

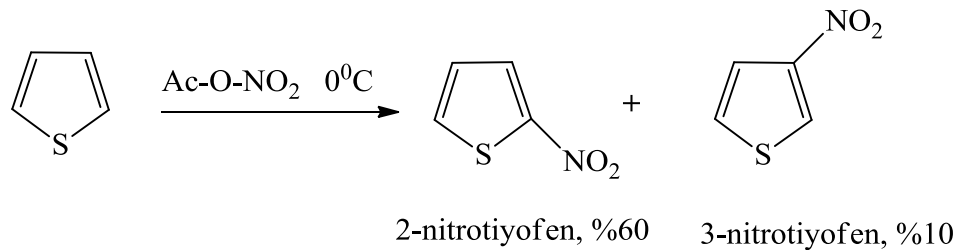
Tiyofen elde etmek için, asetilenlerin, alkanların ve alkenlerin, H₂S ya da kükürt ile ısıtılması sonucu oluşan birçok endüstriyel yöntem vardır. Laboratuar koşullarında elde etmek için, katı sodyum süksinat, katı fosfor trisülfür ve pentasülfür ile ısıtılır (Uslu, 2012).



Şekil 2.3. Tiyofenin halojenlenme reaksiyonları

2.1.4. Tiyofenin nitrolanması

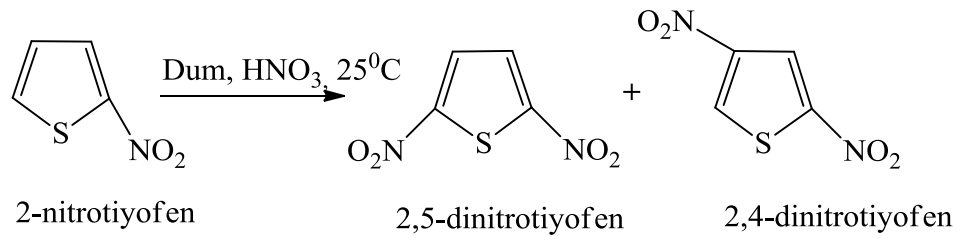
Tiyofen nitrik asit/ sülfürik asit, hatta nitrik asit/ asetik asit (hafif nitrolama aracı) ile birlikte belirli bir indüksiyon süresinden sonra çok şiddetli bir patlama oluşturabilir. Bunun nedeni eser miktarda meydana gelen NO ile başlatılan oto-katalitik bir reaksiyon olduğu sanılmaktadır. 5-10 kat seyreltilmiş nitrik asit/ asetik anhidrit karışımları ile ılıman bir şekilde nitrolanabilir ve 2-nitro, 3-nitro; 2,4-dinitro, 2-5-dinitro- tiyofenler sentezlenebilir (Uslu, 2012).



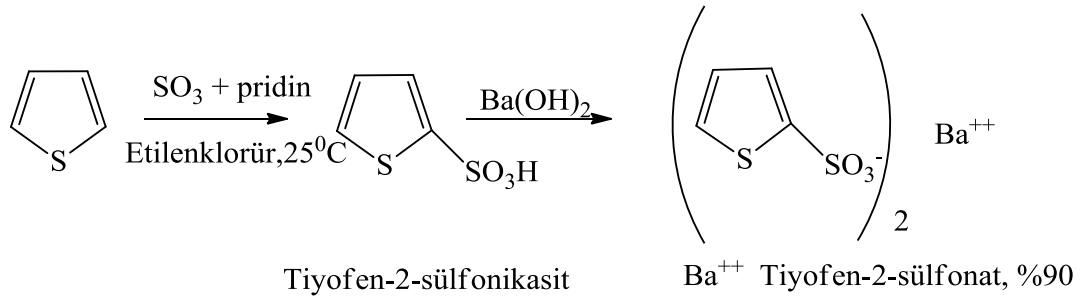
Şekil 2.4. Tiyofenin nitrolanma reaksiyonu

2.1.5. Tiyofenin sülfolanması

Sülfürik asitle oda sıcaklığında meydana gelir. Tiyofenin yüksek bir verimle sülfolanması, etilen klorürde çözülmüş kükürt trioksit ve piridin ile oda sıcaklığında meydana gelir. Oluşan tiyofen-2-sülfonik asit baryum tuzuna dönüştürülerek yalıtılabilir. Bu reaksiyonda, tiyofen-3-sülfonik asit çok az miktarda oluşur (Uslu, 2012).



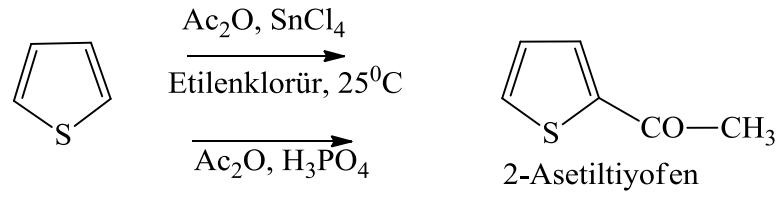
Şekil 2.5. 2-nitrotiyofenin HNO₃ ile nitrolanma reaksiyonu



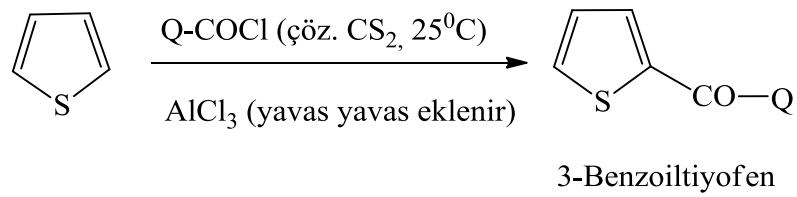
Şekil 2.6. Tiyofenin sülfolanma reaksiyonu

2.1.6. Tiyofenin açillenmesi

Tiyofen, etilen klorür çözücüsü içerisinde SnCl₄ ve asetik anhidrit ile oda sıcaklığında başlıca 2-asetiltiyofen meydana gelir. Asit klorürü veya anhidridi tiyofende çözülür ve üzerine susuz AlCl₃ yavaş yavaş eklenir. Aynı zamanda asit anhidridleri varlığında, fosforik asit elektrofilik katalizör olarak kullanılabilir. Bu reaksiyonlarda 2-açiltiyofen oluşur (Uslu, 2012).



Şekil 2.7. Tiyofenin açillenme reaksiyonu



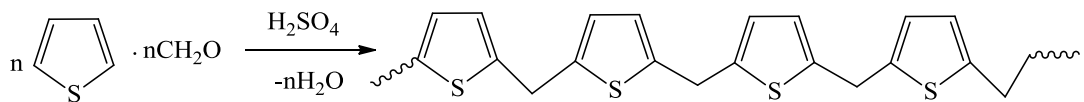
Şekil 2.8. Tiyofenin AlCl_3 varlığında açillenme reaksiyonu

2.1.7. Tiyofenin alkillenmesi

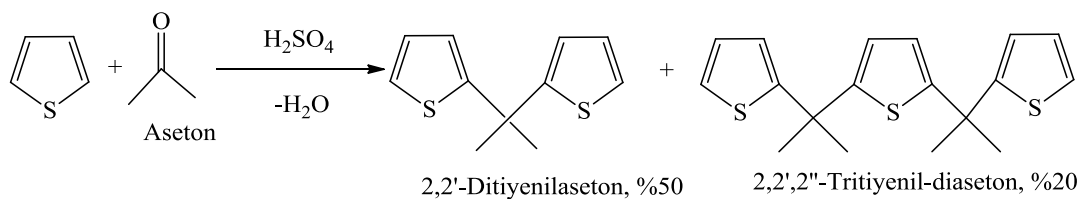
Tiyofenin alkillenmesi hızlı olur. Kontrol edilmesi zor bir reaksiyon olduğundan dolayı sentezlenmesi elverişli değildir (Uslu, 2012).

2.1.8. Tiyofenin formaldehit ve asetonla asit katalizli reaksiyonları

Tiyofen, formaldehit ile sülfürik asitli ortamda metilen köprüleri ile bağlanmış polimer oluştururken aynı koşullarda aseton dimer ve trimer oluşturur (Uslu, 2012).



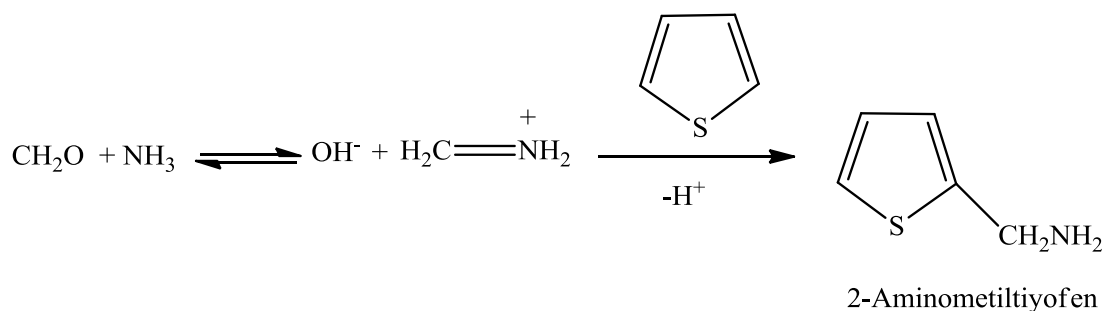
Şekil 2.9. Tiyofenin formaldehit ile polimer oluşturma reaksiyonu



Şekil 2.10. Tiyofenin aseton ile dimer ve trimer oluşturma reaksiyonu

2.1.9. Mannich reaksiyonu

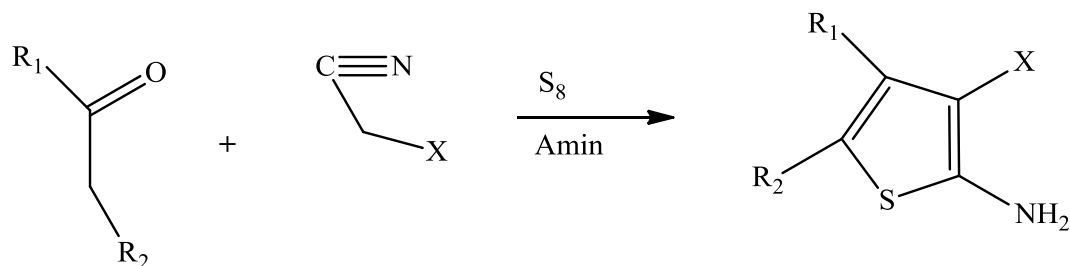
Tiyofen, NH_3 ve formaldehit ile Mannich reaksiyonu vererek 2-Aminometiltiyofen oluşturur (Uslu, 2012).



Şekil 2.11. Mannich reaksiyon şeması

2.2. Aminotiyofen Bileşiklerinin Sentezi İçin Yöntemler

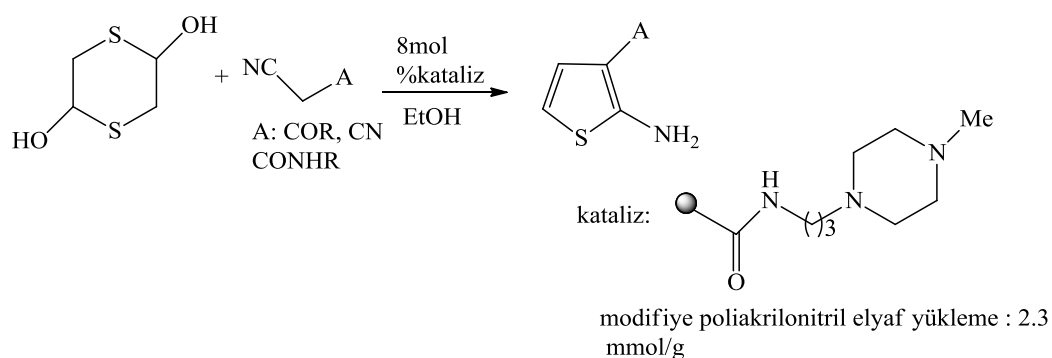
Gewald reaksiyonu her zaman 2-aminotiyofen ve türevlerini sentezler. Arada bir CH_2 grubunun bulunması şartıyla keton grubunun bir β -ketonitril ile olefin oluşturularak elementel kükürt ile çevrimleme yapılır amin grubu eklenerek 2-aminotiyofen türevleri sentezlenir (Mishra, 2011).



Şekil 2.12. Gewald reaksiyon şeması

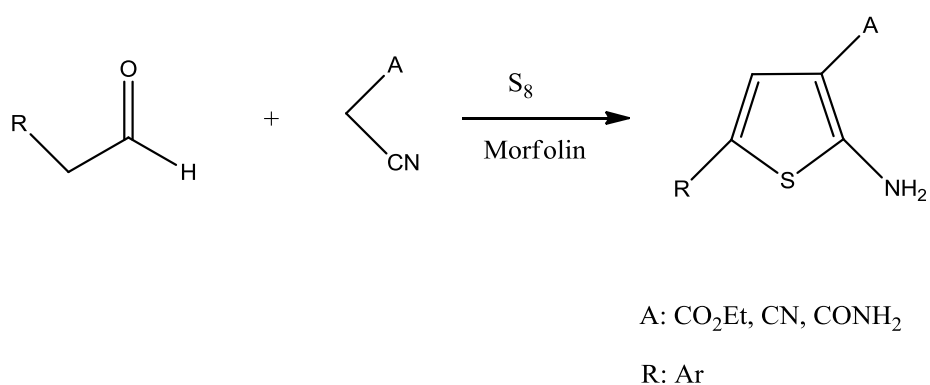
Sübstitüe 2-aminotiyofen moleküllerinin dizaynı biyolojik açıdan önemli ölçüde ilgi çeken ayrıcalıklı yapılardır (Rao ve ark., 2012).

1,4-ditiyon-2,5-diol ve malononitril türevleri ile EtOH ve kataliz yardımıyla aminotiyofen türevleri elde edilmiştir (Ma ve ark., 2013).



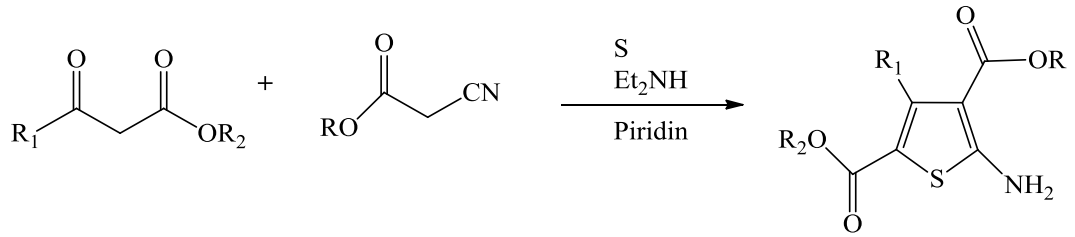
Şekil 2.13. 1,4-ditiyon-2,5-diol ile malononitrilin aminotiyofen türevleri sentez şeması

Aldehit türevlerinin malononitril türevleri ile kükürt ve morfolin yardımıyla aminotiyofen türevleri sentezlenmiştir (Revelant ve ark., 2011).



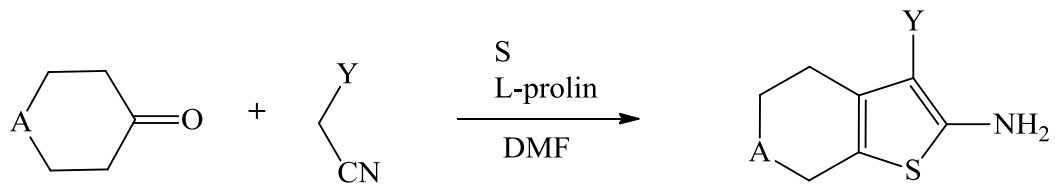
Şekil 2.14. Aldehit türevlerinden aminotiyofen türevleri sentez şeması

Metil 3-oksobütanoat türevleri ile metil 2-siyanoasetat türevlerinin kükürt Et₂NH Piridin yardımıyla aminotiyofen türevlerini sentezlemişlerdir (McKibben ve ark., 1999).



Şekil 2.15. Oksobütanoat türevlerinden aminotiyofen türevleri sentez şeması

Sikloheksanon türevlerinin malononitril türevleri ile kükürt, L-prolin ve DMF yardımıyla aminotiyofen türevleri sentezlenmiştir (Wang ve ark., 2010).



A: CH₂, CHMe, NMe, NBoc, O, CO(CH₂)₂O Y: CO₂Et, CN

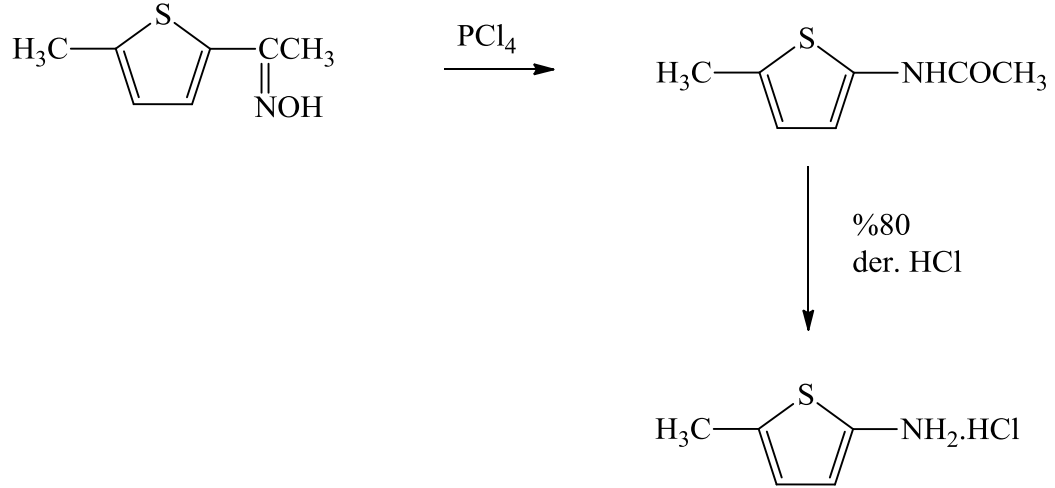
Şekil 2.16. Sikloheksanon türevlerinden aminotiyofen türevleri sentez şeması

1885 yılında Stadler kalay ve alkollü hidrojen ile 2-nitrotiyofeni indirgeyerek kalaysı kloridin çift tuzu 2-aminotiyofeni elde etmiştir (Hochgesang ve Blicke, 1952).



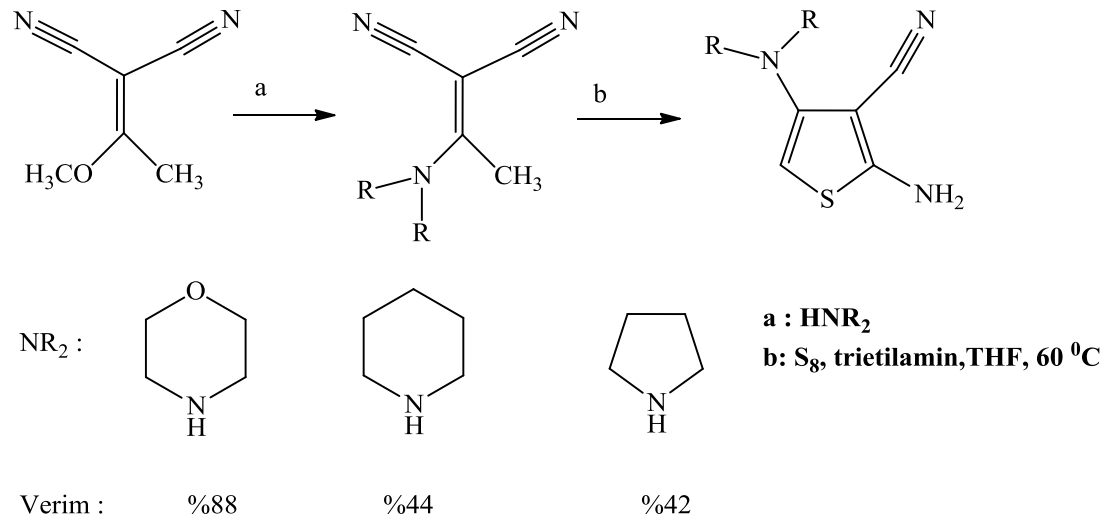
Şekil 2.17. Nitrotiyofenin indirgenmesiyle aminotiyofen sentez şeması

5-metil-2-asetiltiyofenin yükseltgenerek Beckmann düzenlemesiyle ve ardından derişik hidroklorik asidin amid grubunun hidrolizi ile 5-metil-2-aminotiyofen elde edilmiştir (Hochgesang ve Blicke, 1952).



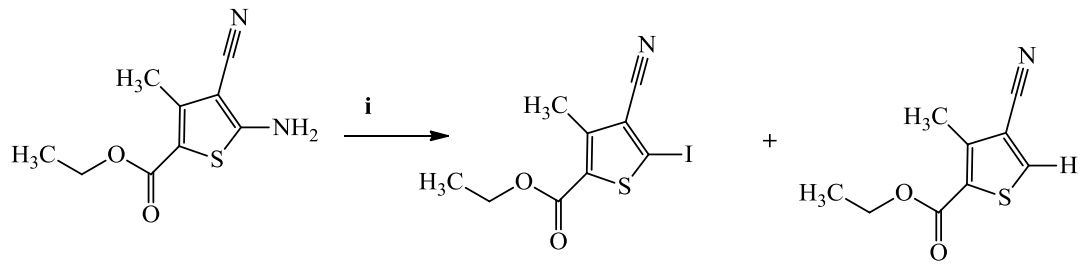
Şekil 2.18. Asetiltiyofen türevinden yola çıkarak aminotiyofen türevi sentezi

Rao ve arkadaşları 2012 yılında 4-alkoksi-2-aminotiyofen-3-karbonitril ve türevlerini sentezlemişlerdir (Rao ve ark., 2012).

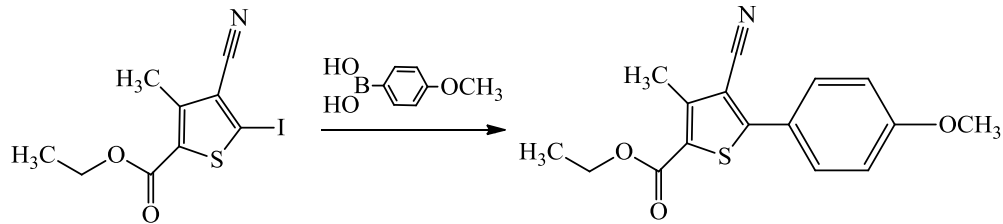


Şekil 2.19. 4-alkilamino-2-aminotiyofen-3-karbonitril türevlerinin sentezleri

Puterova ve arkadaşları 2009 yılında tek ve çapraz birleştirme reaksiyonları tarafından 2-aminotiyofenden süstitüe edilmiş tiyofen sentezlerini yapmışlardır. Bu çalışmada bir dizi yeni süstitüe edilmiş tiyofenler ince uzun p-konjugasyonları ile tek ve çapraz birleştirme reaksiyonlarına göre hazırlamışlardır. Önemli bir ara ürün olan süstitüe edilmiş 2-iyodotiyofen tek aşamada sentezlenmiş ve 2-aminotiyofende Gewald yöntemiyle sentezlemiştir (Puterova ve ark., 2009).



i: NaNO_2 , H_2SO_4 (0°C), 30 min. I_2 (0°C), 4 saat



Şekil 2.20. Suzuki reaksiyonu ile aminotiyofen halkasına p-metoksi grubunun bağlanması

Hallas ve Towns 1995 yılında dispers boyalardan türetilmiş bazı 2-aminotiyofenlerin özelliklerini incelemiştir. Bu çalışmada; aminotiyofen diazo bileşenlerden monoazo sentezlenmiş dispers boyaların özellikleri ve daha önceden çalışılmış bitiyenil-2-azo boyalarının spektroskopik ve haslık değerleri arasında önemli farklılıklarına bakılmıştır. Tekstilde kullanılan Λ_{max} ve ϵ_{max} değerleri dikkate alınarak kaydedilmiştir. Işık haslığı değerlerine bakılmıştır (Hallas ve Towns, 1995).

Çalışmamızda aminotiyofen içeren bileşiklerin diazonyum tuzları hazırlanarak imidazolidin-2-4-dion bileşiği ile kenetlendi. Diazonyum tuzları genellikle boyarmadde olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Bu nedenle bu kısımda boyarmaddelerle ilgili kısa bir bilgi verilecektir.

2.3. Boyarmaddeler

Pikrik asit, ilk sentetik boyarmadde olup 1771 yılında Woulfe tarafından indigonun nitrik asit ile tepkimesi sonucu keşfedilmiştir. Laurent ise 1842 yılında aynı bileşiği fenolden başlayarak sentezlemiş ve bileşiğin elde edilmesini kolaylaştırmıştır. 1856 yılında William Henry Perkin' in elde ettiği boyar madde Anilin morudur. Bu madde ilk gerçek boyadır. Anilin morunun iyi haslık değerlerine sahip olduğunu saptamış olan Perkin, keşfi ile ilgili bir patent almış ve 1857 yılında ürünü piyasaya sürmüştür. Bu tarihten itibaren boyar madde sentezleme çalışmaları gelişim göstermiş ve başlangıç maddesi olarak anilin bileşiği sıkça kullanılmıştır.

Boyarmaddenin en büyük gelişimi ise Peter Griess tarafından diazolamanın keşfedilmesi olarak kabul edilir. Griess 1858 yılındaki çalışmaları sonucunda aromatik birincil aminlerle nitroz asit reaksiyonu sonucunda oluşan kararsız tuzun (diazonyum tuzu) boyarmaddelerin sentezinde büyük bir rol üstleneceğini öne sürmüştür. 1862 yılında ilk ticari azo boyarmadde olan Anilin sarısı (4-aminoazobenzen) sentezlenmiştir. Sonraki yıllarda boyama özelliği Anilin sarısından daha iyi olan bir boyarmadde sentezlenmiş ve bu boyarmadde Bismarck (Manchester) kahverengisi olarak adlandırılmıştır. İlerleyen yıllarda ise bu yöntemler çok hızlı gelişim göstererek farklı azo boyarmaddeleri sentezlenerek piyasaya sunulmuştur (Christie, 2001).

Günümüzde boyarmaddeler başlıca tekstil, ilaç, kozmetik, gıda, plastik gibi birçok maddenin renklendirmesinde kullanılan inorganik veya organik bileşiklerdir. Renkli bir maddenin organik bir bileşik olabilmesi için molekülünde oksokrom grupları bulunmalıdır. Boyar maddelerin yapısında bulunan $-SO_3H$, $-OH$, $O(CH_2CH_2O)_n-H$ gibi oksokrom gruplar boyarmaddelere çözünebilme yeteneği verirler (Başer ve İnanıcı, 1990). Bu oksokrom gruplar aromatik halkalarda, oksokrom gruplardaki ortaklanmamış elektron çiftleri ile aromatik halkadaki elektron bulutu etkileşerek renk derinleşmesine ve boyarmaddenin elyafa karşı etkinliğe sahip olmasını sağlarlar (Yalçın, 2009).

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına göre ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılır. Kimyasal yapılarına göre; azo, arilmetin, polimetin, polien, aza[18]annulen, karbonil, sülfür boyarları ve nitro-nitroso olarak sınıflandırılırken, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, direkt, solvent, dispers, reaktif, sülfür ve vat boyarmaddeleri olarak sınıflandırılır. Dispers ve reaktif boyar maddeler dünya üretiminde en geniş sınıfta yer alır. Azo boyarmaddeler ise kimyasal yapılarına göre sınıflamada en geniş sınıfta yer alır. Bunun başlıca nedenleri; ucuz olması, boyama güçlerinin yüksek olması, çok geniş renk aralığını kapsaması, iyi haslık özelliğine sahip olması ve boyama güçlerinin yüksek olmasıdır. Boyarmaddelerin son yıllara kadar mavi-mor arasında donuk renk vermesi bir dezavantaj olarak görülmesine rağmen, hetero halka içeren aminlerden yola çıkılarak sentezlenmesi sonucunda bu dezavantaj avantaja dönüştürülmüştür (Yalçın, 2009).

2.3.1. Boya ile boyarmadde arasındaki fark

Cisimlerin renklendirilmesi “boyamak” kelimesiyle ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin güzel görünmesi veya dış etkilerden korunması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere ‘*boya*’ adı verilir. Konuşma dilinde boya ile boyarmadde birbiri yerine kullanılmasına rağmen bu kelimeler eş anlamlı kelimeler değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte boyama tabancası veya fırça ile uygulanır. Bu işlem aslında boyama değil örtmedir. Boyalar genellikle anorganiktir. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar ve kazımakla yüzeyden uzaklaştırılabilirler. Cisimlerin kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ‘boyarmadde’ adı verilir. Ancak her renkli olan veya renk veren maddeler boyarmadde değildir. Boyarmaddeler ile yapılan renklendirme boyalar ile yapılan renklendirmeler gibi değildir. Genellikle çözeltiler ve süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanır. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyar madde cismin yüzeyi ile fizikokimyasal ve kimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir (Nic ve ark., 2006).

2.3.2. Azo boyarmaddeler

Azo boyarmaddeler yapısında bir veya daha fazla $-N=N-$ grubu içeren bileşiklerdir. İlk azo boya Peter Griess tarafından 1858 yılında sentezlenen anilin sarısı olarak bilinen p-aminoazo benzendir. Bu boyarmadde de kromofor grup $-N=N-$, oksokrom grup ise $-NH_2$ 'dir (Ün, 1990).

Azo yapıları hakkında bazı önemli bilgiler;

Azo bileşikleri, iki aromatik halka grubuyla birbirine bağlanmıştır. Azo bileşikleri konjugasyonu arttığından dolayı parlak renklidir. π elektronlarının delokalizasyonu arttığından ışığın absorpsiyonu görünür bölgede meydana gelmektedir. Azo bileşiklerinin boya olarak kullanılmasındaki en temel nedenler, parlak renkli bileşikler olmaları ve genellikle daha ucuz çıkış bileşiklerinden sentezlenebilmeleridir (Solomons ve Fryhle, 2002).

Azo bileşiklerden genellikle boya ve analitik madde olarak yararlanılmaktadır. Ayrıca son zamanlarda yapılan çalışmalar sonucunda azo bileşiklerinin mükemmel fotoelektrik ve optik hafıza özelliklerine sahip olduğu gözlemlendiği için optik bilgi depolamada materyal olarak yararlanılmıştır. (Liu ve Hasshimoto, 1990).

Azo boyarmaddeler genellikle; pamuk, yün ve ipek gibi sentetik lifleri boyamak için kullanılmasına rağmen son zamanlarda tıp alanında da kullanılmaktadır. Tıp alanında kullanımı en yaygın olan en önemli azo boyarmaddeleri; Congo Red ve Evans Blue'dır. Congo Red karaciğer ve böbrekteki amiloid büyüklükleri saptamakta, Evans Blue ise kan hacmi ölçümü için teşhis edici olarak kullanılmaktadır (Bair, 1995).

Azo bileşiklerinin yararlı kullanımları olduğu gibi sağlık açısından zararlı olduğu durumlarda vardır. Basit azo benzenlerin genetik toksikolojik üzerine yapılan bilimsel denemelerde bulunmaktadır (Hasshimoto, 1977).

Farklı diazo ve kenetlenme bileşenleri kullanılarak çok çeşitli azo boyarmadde sentezlenmesi mümkündür. Bu çeşitlilik, geniş bir renk spektrumuna ve farklı haslık özelliklerine sahip azo boyarmaddelerin sentezlenmesine olanak sağlar (Hamprecht ve ark., 2005).

Azo boyarmaddeler üzerine yapılan çalışmalar organik kimyanın gelişmesine önemli katkılar sağlamıştır. Azo boyarmaddeler renk ve yapı arasındaki ilişkiyi kavramak, tautomeri ve asit-baz dengelerinin teorilerini denemek ve geliştirmek için oldukça çok kullanılır (Gordon ve Gregory, 1983).

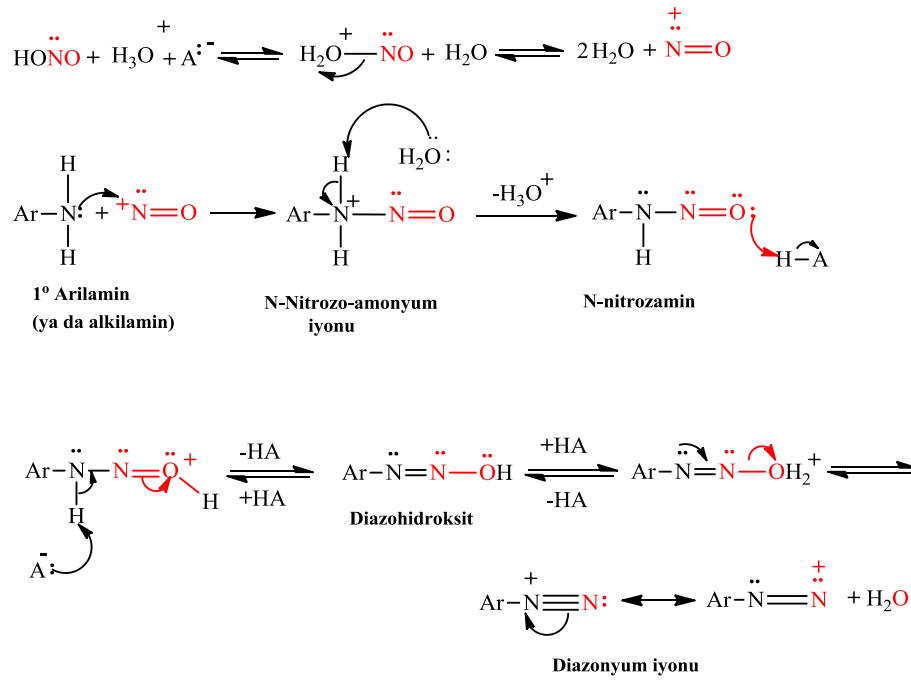
2.3.2.1. Azo boyarmaddelerin elde edilmesi

Azo boyarmaddelerin sentezinde; azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri ve azo grubu içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleri olmak üzere iki ayrı yöntem uygulanır (Başer, 1990).

Azo gruplarının sentezi aşağıdaki yöntemlerle gerçekleştirilmektedir:

Diazolama ve Kenetleme

Diazolandırma reaksiyonunda başlangıç maddesi olarak aromatik yapıda primer bir amin kullanılır. Bu madde NaNO_2 ile 0°C civarında anorganik asitli sulu çözelti ile reaksiyona sokularak diazonyum tuzu elde edilir.



Şekil 2.21. Diazonyum tuzu reaksiyon mekanizması

Zayıf bazik karakterli aminlerin diazolandırılmasında yukarıdaki denklemden çok daha fazla hidrojen iyonu gerekir. Reaksiyonda amin-amonyum dengesinin amonyum yönüne kaymasını fazla asit engellemiş olur. Çok zayıf bazik karakterli aminlerin diazolandırılmasında da sülfürik asit kullanılır (Hamprecht ve Westerkamp, 2005).

Diazolandırma Yöntemleri

Doğrudan diazolama: Primer aminler sulu bir HCl veya H₂SO₄ çözeltisi içinde çözülür. Derişik sodyum nitrit çözeltisi yavaş yavaş bu çözeltinin üzerine eklenir. Alınan aminini yaklaşık 3 eşdeğer mol asit kullanılır. Sıcaklık 0-5⁰C arasında tutulur.

Dolaylı diazolama: Karboksilik asit ya da sülfonik asit içeren aminler asit çözeltilerinde zor çözünürler. Amin ilk olarak suda veya zayıf bazik bir çözeltide çözünür. Soğuk hale getirilen asit üzerine hesaplanan miktarda NaNO₂ ilavesiyle hazırlana çözelti yavaş yavaş bu çözeltiye eklenir.

Zayıf bazik aminlerin diazolanması: Zayıf bazik aminler genellikle derişik sülfürik asitte çözünür. Katı NaNO_2 in derişik asitle muamelesi sonucu hazırlanan nitrozil sülfürik asit çözeltisi, amin çözeltisine yavaş yavaş eklenir.

Organik çözücüler içinde diazolama: Suda hiç veya çok az çözünen aminler uygun organik çözücülerle çözünerek yeterli miktarda su ile seyreltilir. Asit eklenildikten sonra bilinen yöntemlerle NaNO_2 çözeltisi ile diazolanır. Sodyum nitrit yerine nitrozil sülfürik asit, nitrozil klorür, alkil nitriller kullanılabilir (Hamprecht ve Westerkamp, 2005).

Kenetleme reaksiyonu

Azo boyarmaddelerin kenetleme reaksiyonlarında, elektrofil olarak davranan diazonyum bileşigi ile nükleofil olarak davranan kenetlenme bileşeni tepkimeye girer. Kenetleme reaksiyonu elektrofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonudur. 1920 yılında Ingold kenetleme reaksiyonlarının birkaç istisna hariç $\text{S}_{\text{E}2}$ mekanizması üzerinden yürüdüğünü öne sürmüş ve sonrasında Zollinger kinetik ölçümleri öne sürerek bu teorinin doğruluğunu öne sürmüştür (Zollinger, 1955).

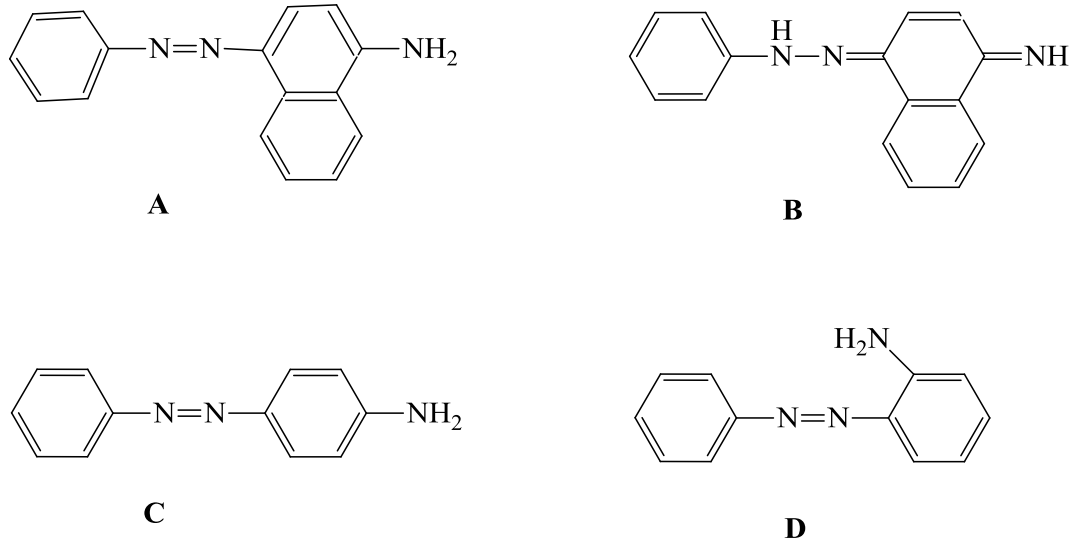
Elektrofil ile aromatik bileşik arasında ilk olarak Π kompleksi oluşur. Elektrofil bir α bağı ile kenetlenme bileşeninin elektronca yoğun kısmına bağlanır. Bir baz yardımıyla bağlanmanın olduğu sp^3 hibritleşmiş karbondaki bulunan H atomu koparılarak aromatiklik sağlanır. Genellikle elektron sağlayıcı gruplar kenetlenme bileşeni olarak tercih edilir. Böylelikle kenetlenme bileşeninin elektron yoğunluğunun fazla olduğu konumundan elektrofile olan saldırısı kuvvetlendirilmiş olur. Kenetleme reaksiyonları, hem kenetlenme bileşenleri hem de diazolama için optimum pH aralığında olmalıdır. Aromatik aminlerde bu değer $\text{pH}=4-9$, enollerde bu değer $\text{pH}=7-9$ ve fenollerde bu değer $\text{pH}=9$ 'dur (Güner, 1984).

2.3.2.2. Azo boyarmaddelerde tautomerleşmeler

Tautomerler rezonans sınır formülleri olmayan, birbirine dönüşebilen ve enerji düzeyleri birbirine yakın izomer bileşiklerdir. Bu formların birbirine dönüşmesi

olayına tautomeri denir. Tautomeri, proton ve değerlik tautomerisi olmak üzere iki grupta incelenir. Azo boyarmaddelerde görülen tautomeri ise proton tautomerisidir. Tautomerleşme de proton molekülden ayrılarak aynı moleküldeki başka bir atoma bağlanarak, her zaman bir α bağı kopması ve oluşması meydana gelir. Molekülden ayrılan protonlar genellikle heteroatoma (O,S,N) bağlı hidrojenlerin yer değiştirmesiyle oluşur. Bu yer değiştirme sırasında kataliz olarak asit veya baz kullanılır. Amino ve hidroksi içeren moleküllerde amino-imino, azo-hidrazon, enol-keto gibi dengeleri gözlemlemek mümkündür.

Azo boyarmadde tautomerleşmesinde termodinamik kararlılık çok önemlidir. Hangi tautomerinin baskın olacağı termodinamik kararlılıkla belli olur. Aynı zamanda tautomerik denge, pH, sıcaklık, çözücü, elektronik ve sterik etki ve elyafın hidrofilik veya hidrofobik oluşu gibi faktörlerden de etkilenmektedir (Reichardt, 1998).Aminoazo boyarmaddelerinde tautomerleşmesine örnek olarak amino-imino tautomerleşmesi verilebilir. Örneğin; 4-fenilazo 1-naftilamin yapısında azo-amino formunun (A) kararlı olduğu, imino-hidrazon (B) formunda bulduklarına dair bir kanıt bulunamamıştır. Benzer olarak p-aminobenzen(C) ve o-aminobenzen(D) de tamamen aminoazo formunda bulunmaktadır (Lycka ve ark., 1989). Serbest amino grubu içeren boyarmaddelerin ve bunların N-asetilamino türevlerini inceleyen bilim adamları da aminoazo formunda olduklarını kanıtlamışlardır (Gordon ve Gregory, 1983).



Şekil 2.22. Aminoazo boyarmaddelerin tautomerleşme örnekleri

2.3.2.3. Dispers azo boyarmaddeler

Dispers azo boyarmaddeler selüloz asetat boyarmaddeleri olarak da bilinir. Dispers boyarmaddeler dağılık kolloidal formları nedeniyle hidrofobik elyafları boyamak ya da üzerlerine baskı yapmak için kullanılan renklendiriciler olarak tanımlanır. Aynı zamanda poliester, poliamit ve akrilik elyafları da boyamak için kullanılır (Fourness, 1956).

Yeni boyama proseslerinin geliştirilmesi dispers boyarmaddelerin önemini arttırmıştır. Dispers boyarmaddeler örneğin kolay süblimleşebilen transfer baskı sisteminde kullanılmıştır (Moore, 1974).

Endüstriyel olarak kullanılan dispers boyarmaddeler farklı kromofor gruplar içerir. Toplamda dispers boyarmaddelerin %60'ını azo boyarmaddeler, %25'ini antrokinon boyarmaddeler, geri kalan kısmını da metin, kinonaftol, naftakinon, naftalimit ve nitro boyarmaddeleri oluşturmaktadır (Köse, 2009).

Eğer dispers azo boyarmaddeler heteroatom içeriyorsa heterosiklik, sadece benzen gibi aromatik bileşik içeriyorsa da karboksilik boyarmadde diye isimlendirilir (Köse, 2009).

2.3.2.4. Karboksilik dispers azo boyarmaddeler

Karboksilik dispers azo boyarmaddeler sadece benzen, naftalen gibi aromatik bileşik içerirler. Genellikle sarı-kırmızı renk aralığındadır. Poliester, naylon, poliakrilonitril ve selüloz asetat lifler, boyamak için kullanılırlar (Waring ve Halas, 1990).

Dispers azo boyarmadde sentezinde en çok kullanılan karboksilik aminler anilin türevleridir. Nedeni ise boyanın maliyetini düşürürler. Özellikle dönör (genellikle hidroksi, amino ya da N,N-disübstitüe amino grubu gibi kuvvetli elektron veren sübstitüent) ve akseptör (NO_2 ya da disiyanometilen gibi kuvvetli elektron çeken sübstitüent) grupları içeren karboksilik bileşiklerden sentezlenmiş azo boyarmaddeler oldukça iyi renk tonlarda boyama sağlamaktadır (Hamprecht ve Westerkamp, 2005).

Karboksilik dispers azo boyarmaddeler iyi haslık değerlerine ve düşük maliyete sahiptir. Tek dezavantajları ise antrakinin boyarmaddelerine göre daha donuk renkler vermesidir. Bu dezavantajı da diazo ya da kenetlenme bileşeni olarak heterosiklik bileşikler kullanılarak giderilmiştir (Hunger, 2002).

2.3.2.5. Heterosiklik azo boyarmaddeler

Azo boyarmaddelerin ekonomik ve iyi boyama gücüne sahip olması, antrokinon boyarmaddelerinde parlaklık ve iyi haslık özelliğinin olması bu iki özelliği tek bir özellikte toplayarak diazo ya da kenetlenme yardımıyla heterosiklik bileşiklerini oluşturmuştur.

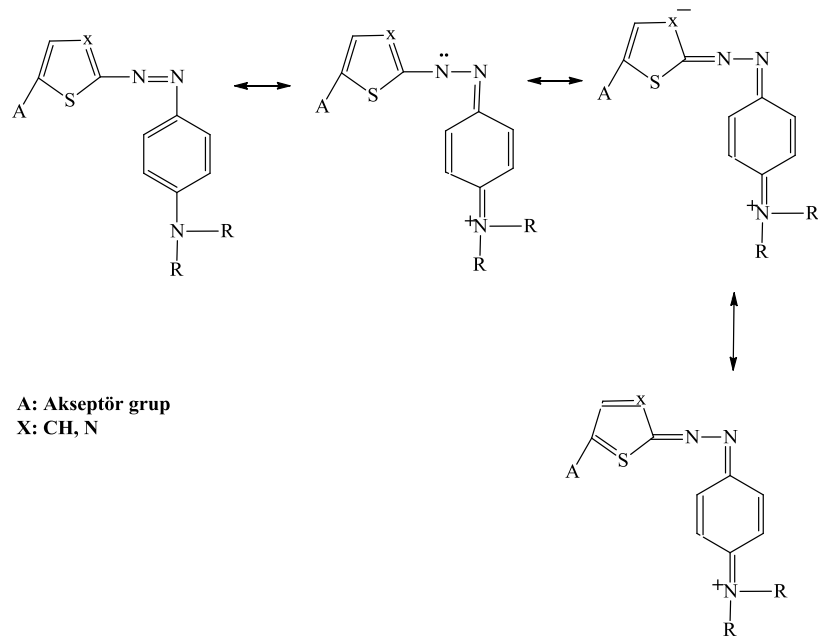
Boyarmaddelerde benzen halkasının yerine heteroatom içeren bir halkanın gelmesiyle batokromik bir kayma sağlanmaktadır. Uyarılmış hale büyük bir katkı sağlayan rezonans formları, temel haldekilerle karşılaştırıldığında bu formlar için

aromatik karakterin azaldığı, rezonans kararlılık enerjisinde kayıp olduğu görülür. Genel olarak 5 üyeli heterohalkaların benzen türevlerine göre daha az aromatik olduğu kabul edilir. Bu halkaların uyarılmasındaki rezonans kararlılık enerjisindeki kayıp, benzer karboksilik sistemlere karşı daha azdır. Bunun sonucu olarak temel hal ile uyarılmış hal arasındaki enerji farkı azalır. Bu yüzden heterosiklik boyarmaddeler karboksilik boyarmaddelere göre daha parlak renkler ve iyi haslık özellikleri verir (Christie, 2001).

Heterosiklik azo boyarmaddeler de sık olarak S ya da S ve N kullanılır. Bunun nedeni ise; kırmızı, yeşil ve mavi tonlarında renge sahip olmaları ve parlak olmalarıdır (Weaver ve Shuttleworth, 1982).

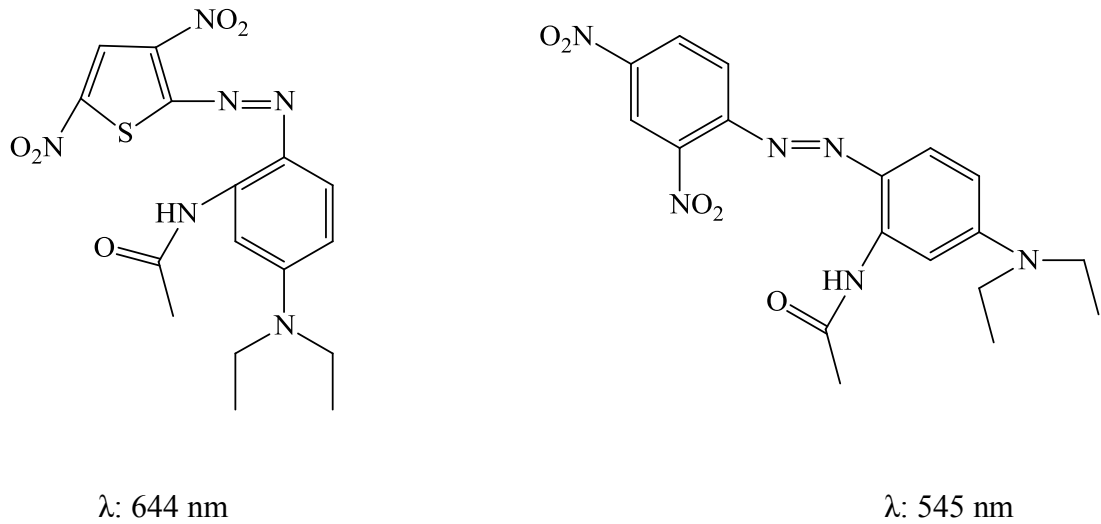
VB kuramına göre; kükürt içeren heterosiklik diazo bileşenlerinin kullanılmasıyla daha batokromik renkler vermesinin iki nedeni vardır:

- 1- Yapısında S bulunan halkalı heterosiklik bileşikler benzene göre rezonans kararlılıkları daha düşüktür. Rezonans enerjisindeki bu fark temel hal ile uyarılmış hal arasındaki enerji farkının benzoid türevi azo boyarmaddelere göre daha az olması sonucunu doğurur.
- 2- Kükürt boş 3d orbitallerine sahiptir. Bu yüzden kükürt için değerlik kabuğunda 8 elektrondan daha fazla elektron bulundurduğu rezonans yapıları da kabul edilebilir.



Şekil 2.23. Tiyofen ve tiyazol için uyarılmış hali kararlı kılan rezonans yapılar

Gewald reaksiyonu sonucu sentezlenen aminotiyofen bileşikleri üzerinden elde edilen boyarmaddelerin karbosiklik türevlerine göre uzun dalga boyunda absorpsiyon yaptığı ve oldukça iyi haslık değerlerine sahip olduğu rapor edilmiştir (Dickey ve ark., 1958; Peters, 1993).



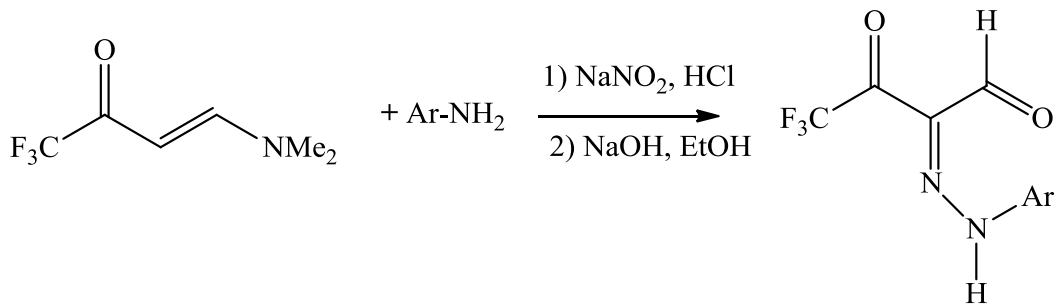
Şekil 2.24. Aminotiyofen bileşikleri üzerinden elde edilen boyarmaddelerin karbosiklik türevlerine göre karşılaştırılması

2.3.3. Diazonyum tuzları

Diazonyum tuzları, metalik ve yarı iletken yüzeylerin modifiyesi, yalıtım yüzeyleri veya metal nanopartiküller, karbon nanotüpler gibi nano nesnelerin işlevselleştirilmesi için vb. giderek artan malzeme biliminde kullanılır (Hauquier ve ark., 2012).

Diazonyum tuzları, yoğun araştırmalara göre bir amino grubunun nükleofilleri ile kolayca reaksiyona giren endüstri ve akademi için önemli moleküllerin hazırlanmasında kullanılır (Jiang ve Zhu, 2007).

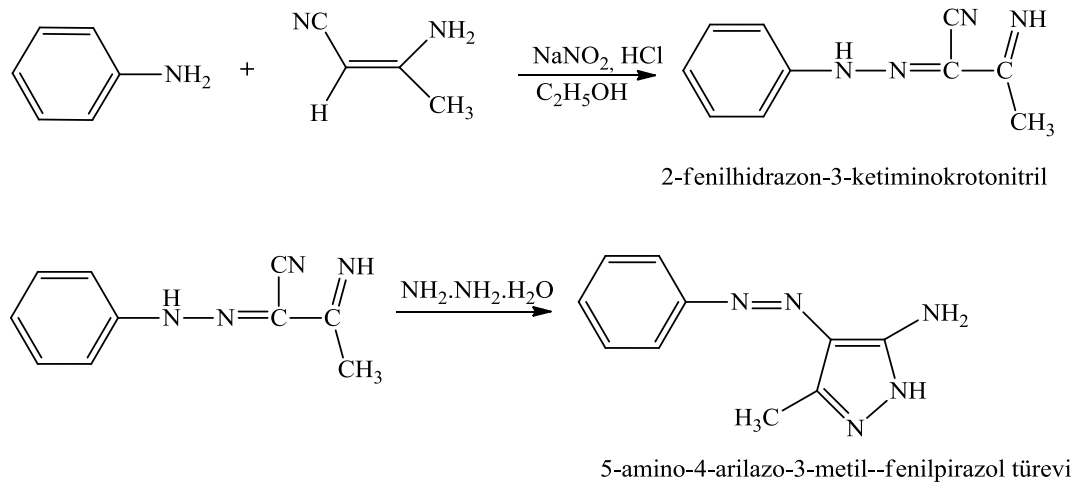
Jiong ve Zhu 2007 yılında diazonyum tuzları ile 4-(dimetilamino)-1,1,1-triflorobüt-3-en-2-on çifti üzerinden triflorometil bulunduran aril hidrazonla formlarının yapısı ve sentezi çalışmışlardır. Bu çalışmada; farklı aromatik diazonyum tuzları ile (E)-4-(dimetilamino)-1,1,1-triflorobüt-3-en-2-on'unun direkt azo çiftleri üzerinden triflorometil ihtiva eden aril hidrazon serisini hazırlamışlardır. Ayrıca X-ray ışın analizleri tarafından (E)-4,4,4-trifloro-2-(2-(4-iyodofenil)hidrazon)-3-oksobütanal bileşiğinin kristal yapılarında mevcut etkileşimleri tartışmışlardır (Jiang ve Zhu, 2007).



Şekil 2.25. Kullanılan maddenin kenetleme reaksiyonları

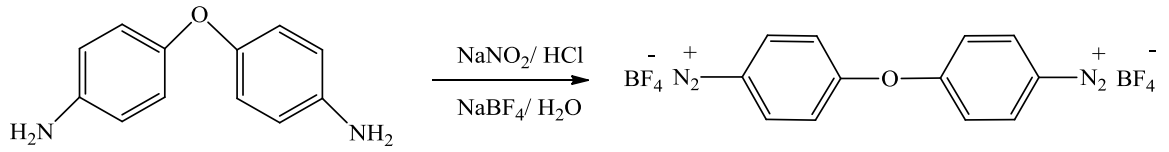
2014 yılında Aylin Uğur Pamukkale Üniversitesi kimya bölümü yüksek lisans çalışmasında 5-amino-4-arilazo-3-metil-1H-pirazollerin diazonyum tuzlarının etilasetoasetat/hidroksilamin ile reaksiyonlarının incelenmesi çalışmıştır. Bu çalışmada bazı anilin türevleri diazolanmış ve 3-aminokrotonitril bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen 2-arilhidrazon—3-ketiminokrotonitril bileşikleri elde

edilmiştir. Elde edilen 2-arilhidrazon-3-ketiminokrotonitril bileşikleri, hidrazin monohidrat ile reaksiyona sokularak bir seri 5-amino-4-arilazo 3-metil-1-fenil pirazol türevleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşikler, hidroksilamin ile reaksiyona sokularak bir seri disazo-5-hidroksi-3-metil oksazol türevleri sentezlenmiştir. Elde edilen bu disazo boyarmaddeleri FT-IR, ¹H-NMR ve element analizi gibi spektral yöntemlerle karakterize edilmiş ve görünür bölge absorpsiyon spektrumları üzerine değişik çözücü, asit-baz ve sübtitüent etkisi incelenmiştir. Böylece hem disazo hem de kenetlenme bileşeni heterosiklik olan yeni disazo boyarmaddeler sentezlenmiştir (Uğur, 2014).



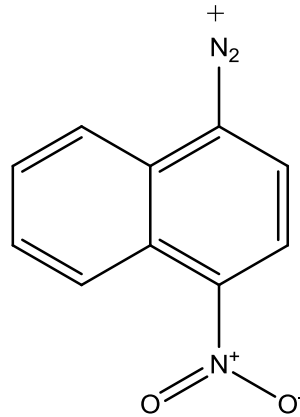
Şekil 2.26. Arilhidrazon-3-ketiminokrotonitril bileşiklerinin hidrazin monohidratlar tepkimesi sonucu oluşan 5-amino-4-arilazo-3-metil-1-fenilpirazol türevlerinin sentez şeması

2011 yılında Elif Mevlidiye Sarıtaş Selçuk Üniversitesi kimya bölümü yüksek lisans çalışmasında 4,4'-oksidianilin ve diazonyum tuzunun elektrokimyasal ve spektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, ODP, Camısı karbon (GC) sensör elektrotun bazı antioksidan türevlere karşı duyarlılığının tespiti çalışmıştır. Bu çalışmada dönüşümlü voltametri tekniği ile camısı karbon elektrot yüzeyine modifiye ederken 4,4'-oksidianilin ve 4,4'-oksidifenilen bis diazonyum floroboratin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal davranışları incelenmiştir (Sarıtaş, 2014).



Şekil 2.27. 4,4'-oksidianilin bileşiğinin diazonyum tuzunun sentez şeması

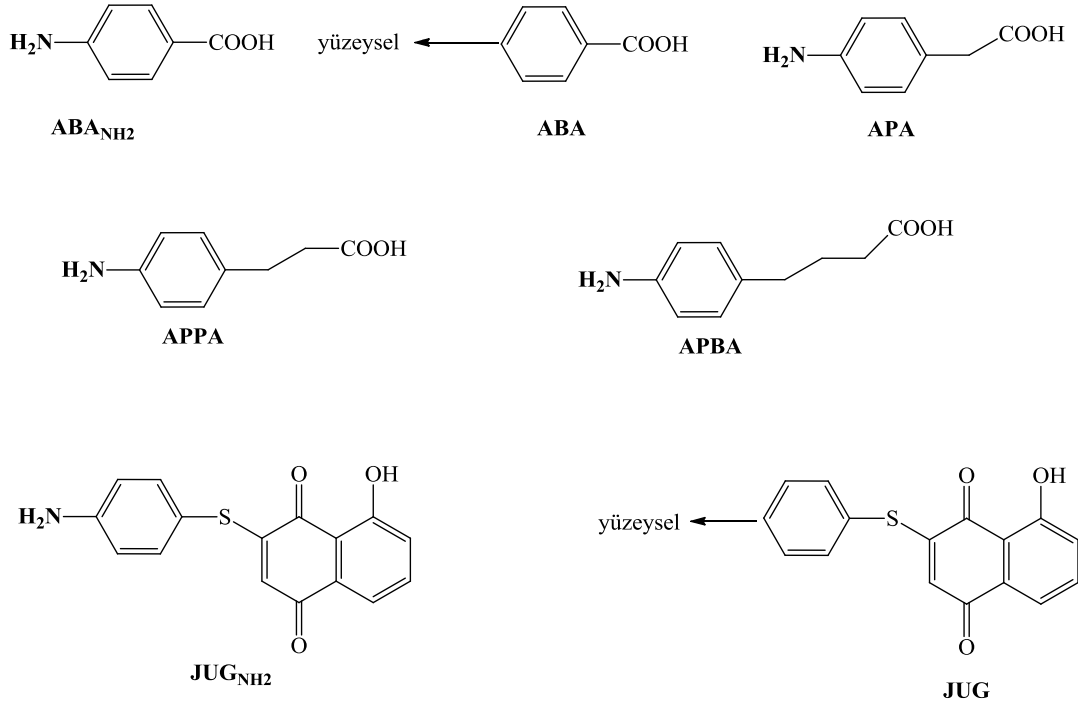
2012 yılında Hümeysra Günaydın Selçuk Üniversitesi kimya bölümü yüksek lisans çalışmasında 4-nitro-1-naftilamin diazonyum tuzunun sentezlenmesi, karakterizasyonu ve camsı karbon elektrot yüzeyinde elektrokimyasal indirgenmesiyle yeni bir elektrot hazırlamıştır. Bu çalışmada 4-nitro-1-naftilaminden 4-nitro-1-naftilamin diazonyum tuzu (4NNADAS) sentezi yapılmıştır. Çalışmanın susuz ortamda gerçekleştirilmesinden dolayı çalışma ortamı olarak 0,10 M tetrabütilamonyumtetrafloroborat içeren asetonitril çözeltisi kullanılmıştır. Camsı karbon (GC) elektrot yüzeyinde 4NNADAS'ın elektrokimyasal indirgenmesiyle yeni bir modifiye elektrot hazırlanmış ve bu elektrot dönüşümlü voltametri tekniğinde kullanmıştır (Günaydın, 2012).



Şekil 2.28. 4-nitro-1-naftilamin tuzu

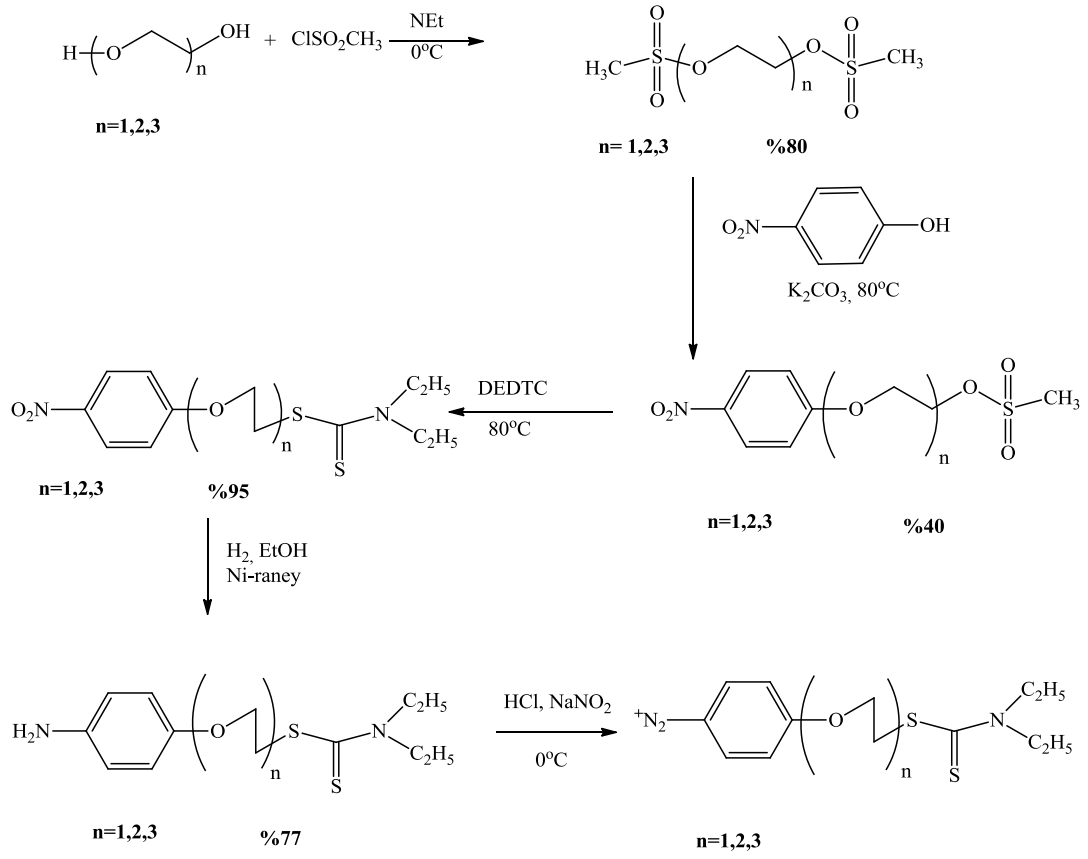
Hai ve arkadaşları 2012 yılında doğrudan elektrokimyasal DNA biosensörlerinin gelişmesi için farklı diazonyum tuzlarının eş zamanlı indirgenmesi hakkında çalışmışlardır. Bu çalışmada; karışık tabakalar bir miktar diazonyum tuzlarının birikmesinden sonra karışımının indirgenmesi ile elde etmişlerdir. Geliştirilen

yaklaşım doğrultusunda elektrokimyasal DNA biosensörü tasarımı için deneysel koşulların rasyonalizasyonuna izin verdiklerini belirtmişlerdir (Hai ve ark., 2014).

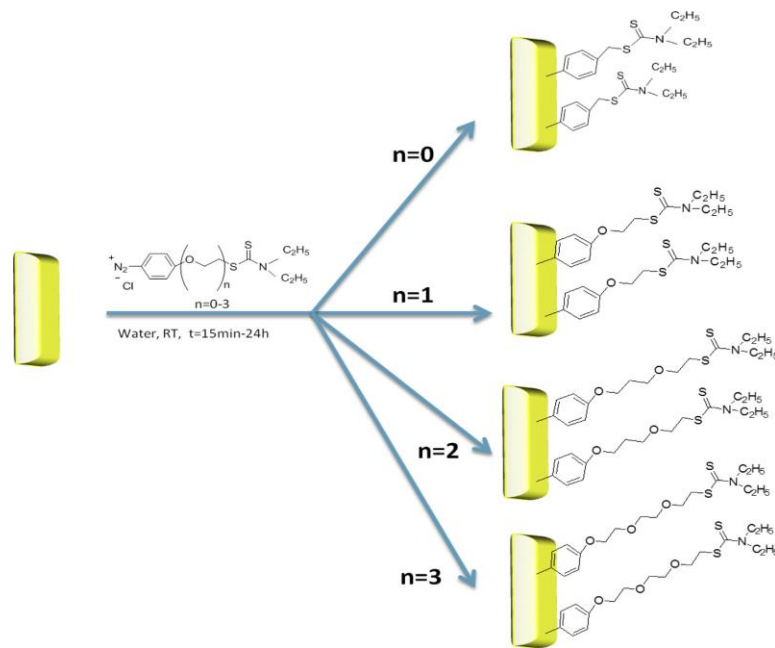


Şekil 2.29. Elektro aşılama için kullanılan kimyasallar: 5-hidroksi-1,4-naftalendion (Juglon(JUG)), 4-aminobenzoikasit (ABA), 4-aminofenilasetikasit (APA), 3-(4-aminofenil) propiyonikasit (APPA), 4-(4-aminofenil) bütanoikasit (APBA).

Ahmad ve arkadaşları 2014 yılında diazonyum tuzlarının ve fotoiniferter metod kombinasyonu ile polimerik platformların altın üzerine ekleme yapılmasını çalışmışlardır. Altın üzerine bağlama için arildiazonyum gruplarını bağlanma maddeleri taşıyan fonksiyonel grup olarak kullanmışlar ve moleküllerdeki polimer zincirlerinin büyümesini başlatmak için de N-N-dietilditiyokarbamat gruplarını kullanmışlardır (Ahmad ve ark., 2014).



Şekil 2.30. Altın yüzeyinin kaplanmasında kullanılan aril diazonyum tuzlarının sentezi

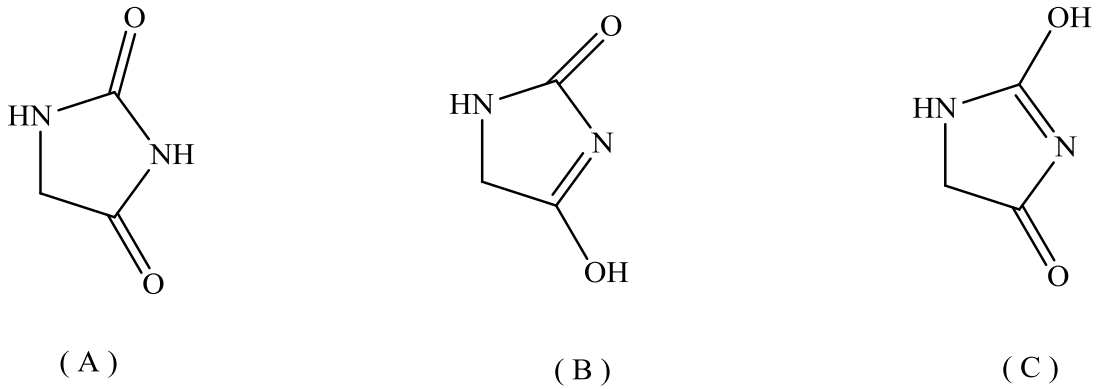


Şekil 2.31. Altın yüzeyine kaplanan diazonyum tuzu

2.4. Hidantoin

Hidantoin (imidazolidin-2,4-dion) çekirdeği reaktif siklik üre çekirdek içeren beş üyeli bir halkadır (Silva ve ark., 2012).

Hidantoin, imidazol türevi olarak kabul edilir. Bu sebeple reaksiyona elverişli bir metilen grubu ihtiva eder.



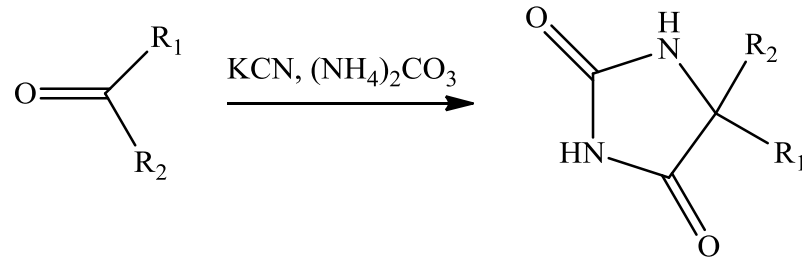
Şekil 2.32. Hidantoinin tautomerik formları

Hidantoinin farmakolojik özellikleri bazı ilaçlarda önemli bir yer tutar. Özellikle, hidantoin çekirdekleri biyolojik aktivite gösteren nöro-koruyucu, anti aritmik, antikonvülsan, antihipertansif, antiinflamatuvar, analjezik, antidiyabetik, antiandrojen, antibakteriyel, antiviral, antifungal, veya diüretik etkilerinin yanısıra herbisidal veya fungisidal özellik gösteren geniş bir spektrum aralığa sahiptir. Deniz organizmaları veya bakterilerden elde edilen çeşitli alkolooid bileşikleri yapısında hidantoin içerir. Ayrıca hidantoinler metabotropik ligandlara ilgili optik açıdan saf doğal ve doğal olmayan aminoasitlerin sentezi sırasında önemli ara maddeleridir (Colacino ve ark., 2007).

5-5-disüstitüe hidantoinler genel olarak Bucherer-Berg sentezi ve Reed sentezi ile yapılır. Diğer yöntemlerde bazı zayıflıklar vardır. Bu zayıflıklar; düşük verim, uzun reaksiyon süreleri, zorlu reaksiyon koşulları, karmaşıklık, birkaç yan reaksiyonların oluşumu, çevresel sıkıntılar gibidir. Bu nedenle hidantoin türevlerinin hazırlanması

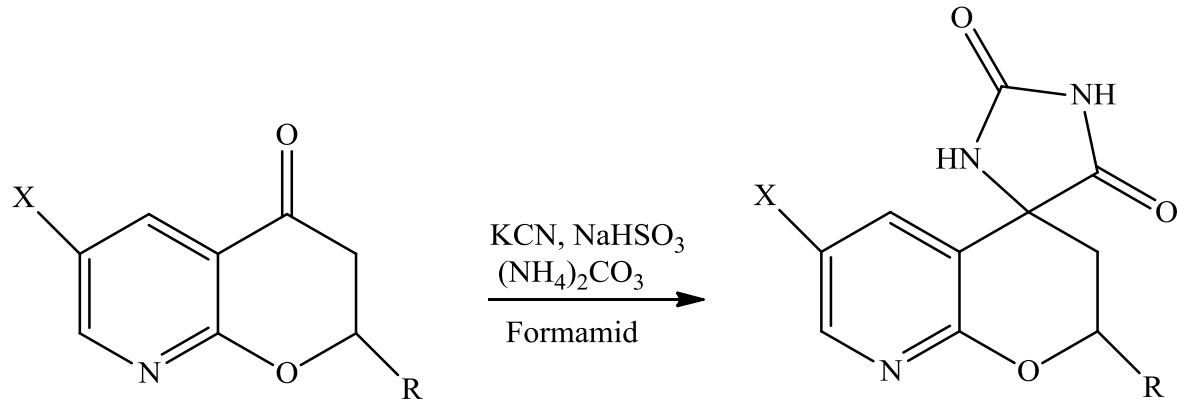
için yeni bir katalizör kullanılarak, basit, yüksek verim ve çevre dostu yöntemlerin geliştirilmesi son derece arzu edilmektedir (Safari ve Javadian, 2013).

Potasyum siyanür ve amonyum karbonat varlığında bir keton bileşiğinden 5,5-disübstitüe imidazolidin-2,4-dion türevleri sentezlenebilir. (Bucherer Bergs reaksiyonu)



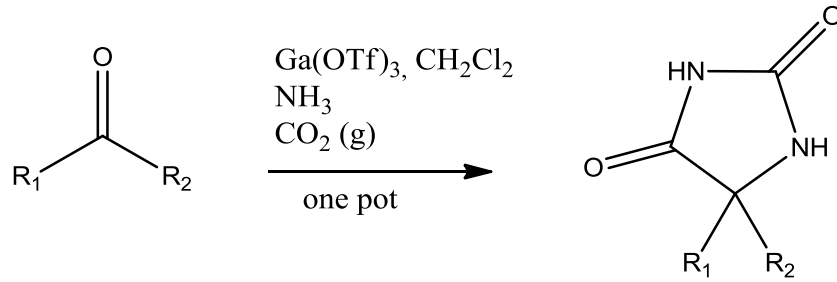
Şekil 2.33. Keton türevlerinden yola çıkarak hidantoin türevlerinin sentezi

2H-pirano[2,3-b]piridin-4(3H)-on türevlerinin potasyum siyanür, sodyumbisülfat, amonyumkarbonat ve formamid yardımıyla farklı hidantoin türevi sentezlemiştir (Sarges ve ark., 1990).



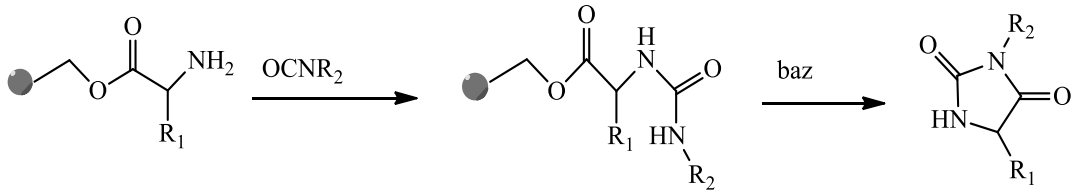
Şekil 2.34. Piridin türevlerinden yola çıkarak hidantoin türevlerinin sentezi

Ross G. Murray ve arkadaşları bir aldehit veya ketondan yola çıkarak 5-substitüe ve/veya 5,5-disübstitüe hidantoinleri one-pot (tek basamak) sentezlemiştir (Murray ve ark., 2008).



Şekil 2.35. Aldehit veya keton türevlerinden yola çıkarak hidantoin türevleri sentezi

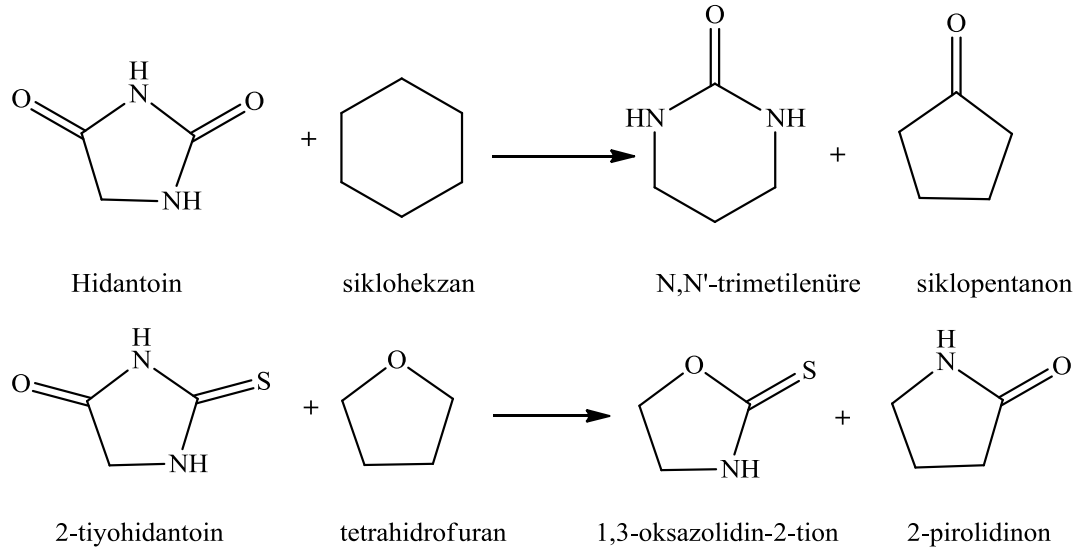
Colacino ve arkadaşları mikrodalga destekli katı fazlı hidantoin türevlerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmada; katı fazlı reçinelerden başlanarak 3,5 ve 1,3,5-sübstitüe hidantoinler bir mikrodalga destekli sentezleri geliştirilmişlerdir. Hidantoinler önceden hazırlanmış reçineler ile izosiyanat ve tiyoizosiyanat ve daha sonra molekül içi siklizasyon ile aminoasitler üzerinden muamele edilerek sentezlemişlerdir. Her iki reaksiyonu da mikrodalga ışıması altında gerçekleştirmişlerdir (Colacaino ve ark., 2007).



Şekil 2.36. Katı fazlı reçinelerden yola çıkarak hidantoin türevleri sentezi

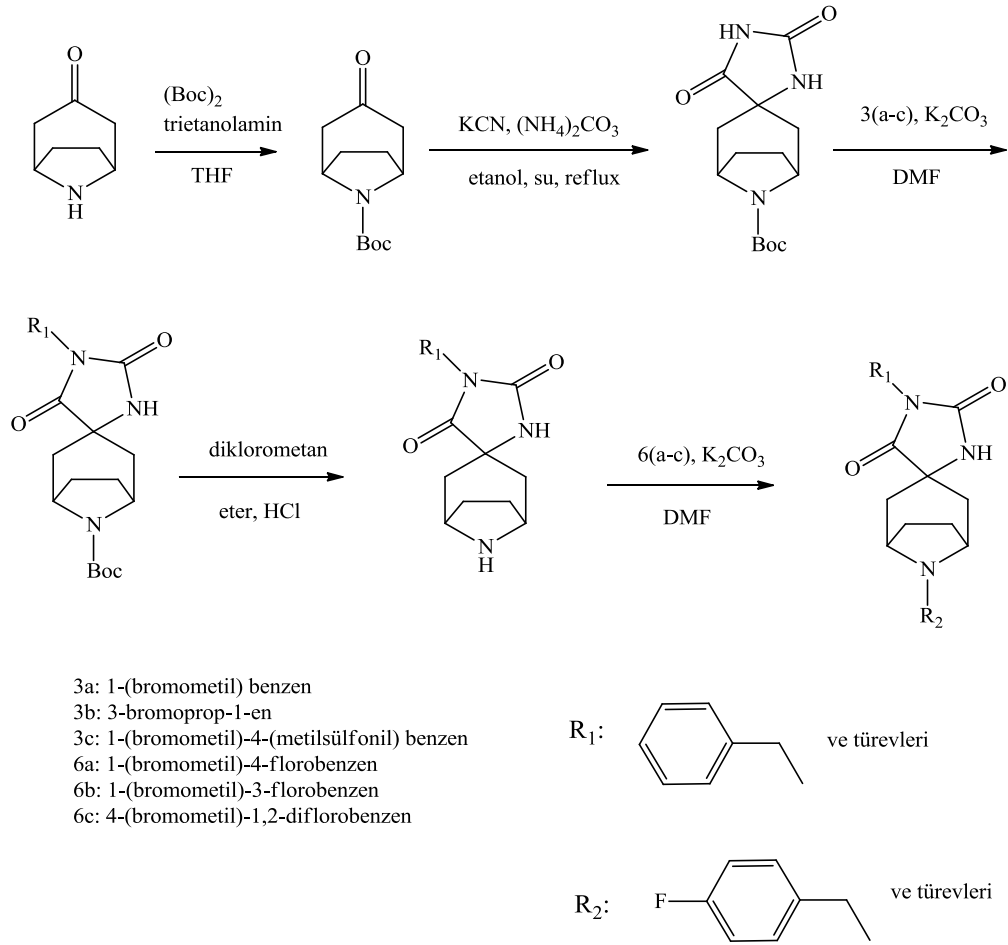
Juan Lee ve Ming Sun odaklı mikrodalga ışıması tarafından hidantoin türevi bileşikleri sentezlemişlerdir. Çalışmalarında; 1,3-disübstitüe hidantoinin sıvı faz kombinasyon sentezi için mikrodalga destekli ve verimi yüksek bir metot geliştirmişlerdir. Kloroasetil klorür direkt HO-PEG-OH sabitlenmiş ve daha sonra bir mikrodalga boşluğuna çeşitli primer aminlerle reaksiyona sokulmuştur. İzosiyanat ve siklizasyon bölünme ile birlikte hafif bazik koşullar altında hızlı mikrodalga ısıtma tarafından PEG bağlı ikincil amin bağlanmıştır. İstenilen ürünler daha sonra iyi bir verimle ve yüksek saflıkta çözünürlüğü yüksek ürünler sentezlemişlerdir (Lee ve Sun, 2003).

Silva ve arkadaşları 2012 yılında hidantoin ve 2-tiyohidantoinin enerjilerinin deneysel ve teorik olarak çalışmalarını incelemişlerdir. Bu çalışmada; 2-imidazolidin türevlerinin hidantoin ve 2-tiyohidantoin ile teorik ve deneysel çalışmalarını raporlamışlardır. (Silva ve ark., 2012).



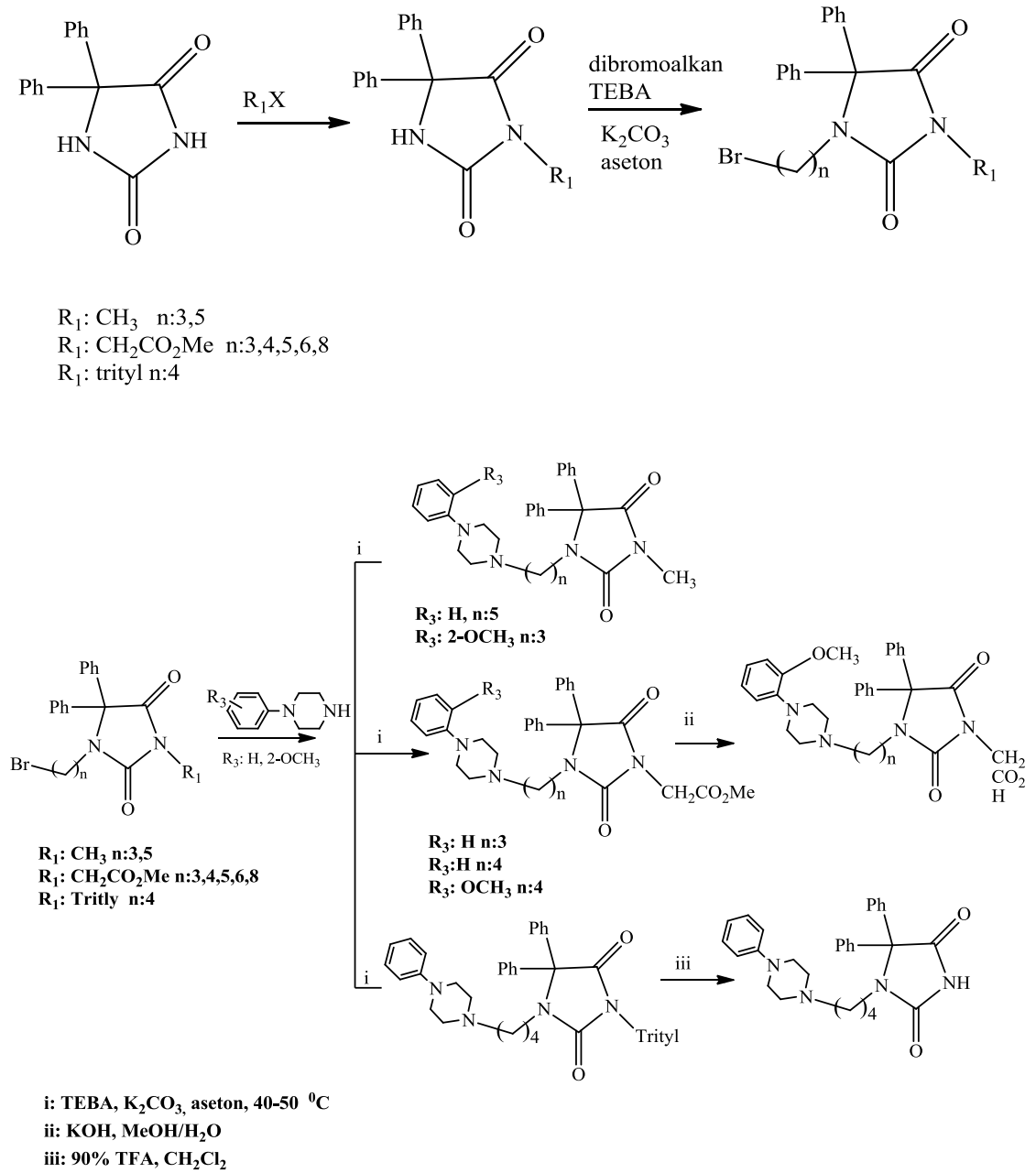
Şekil 2.37. Hidantoin ve 2-tiyohidantoinin bazı reaksiyonları

Basappa ve arkadaşları 2009 yılında yeni hidantoin türevlerinin anti-tümör ve anti-anjiyojenik aktivitesini incelemişlerdir. Bu çalışmada; bir dizi yeni aza-spiro bisiklik hidantoin türevleri tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Başlangıçta hidantoin türevleri, anti-proliferatif etkinin, insan yumurtalık kanseri hücrelerinde ve murin osteosarkom hücrelerine göre değerlendirilmiştir. Test edilen bileşikler arasında, 8-(3-florobenzil)-1'-(4-(metilsülfonil)benzil)-8-azaspiro[bisiklo[3.2.1.]oktan-3,4'-imidazolin]-2'-5'-dion ve 8-(3,4-diflorobenzil)-1'-(4-(metilsülfonil)benzil)-8-azaspiro[bisiklo[3.2.1.]oktan-3,4'-imidazolidin]-2'-5'-dion bazı hücrelere karşı önemli bir anti-proliferatif aktivite göstermiştir. Sonuç olarak bulgular anti-tümör eylemine kısmen katkıda buldukları söylenmektedir (Basappa ve ark., 2009).



Şekil 2.38. Anti-tümör ve anti-anjiyojenik aktivitelerinin incelenme için sentezlenen aza-spiro bisiklik hidantoin türevlerinin sentez şeması

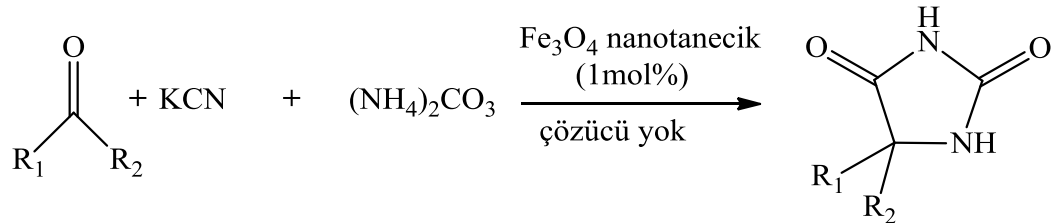
Handzlik ve arkadaşları 2011 yılında dirençli bakterilerle mücadele için yeni hidantoin alkilamin türevlerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmada; çeşitli alkil amin türevlerinden yola çıkarak 5,5-difenilhidantoin bileşiğini sentezlemişlerdir. Daha sonra bu hidantoin türevi ile 28 bileşik sentezlenmiş ve çok fazla ilaca direnç gösteren bakterilere karşı etkisi incelenmiştir. Bu bileşiklerin, bakteriler üzerinde orta yada düşük bir etki gösterdiklerini tespit etmişlerdir (Handzlik ve ark., 2011).



Şekil 2.39. 5,5-difenil hidantoin türevlerinin sentezi

Safari ve Javadian 2013 yılında 5,5-disüstitüe hidantoin türevlerinin manyetik Fe₃O₄ nano tanecikleri kullanılarak tekrar kullanılabilir heterojen katalizörler sentezlemişlerdir. Çalışmalarında, karbonil bileşiklerinin (aldehit ve keton) çok bileşenli reaksiyonları, çözücü içermeden potasyum siyanür, amonyum karbonat ve Fe₃O₄ nano tanecikleri yardımıyla hidantoin türevlerini sentezlemişlerdir. Ortamda bulunan manyetik katalizör tepkime sonunda ortamdaki bir mıknatıs tarafından

kolaylıkla ayrılabilir. Bu yöntemin uygulanması ile tekrar kullanılabilir manyetik katalizör, yüksek verim, kısa reaksiyon süresi, sade ve kolaylık gibi bir çok kullanım avantajı bulunmaktadır (Safari ve Javadian, 2013).



Şekil 2.40. Çözücü içermeyen koşullar altında manyetik Fe₃O₄ nano partikülleri kullanılarak hidantoin türevlerinin sentezi

2.5. Korozyon

Korozyon, metallerin kimyasal veya elektrokimyasal tepkimeye girerek metalik özelliklerini kaybetmesidir. Kimyasal tepkimelerin büyük bir kesimi elektrokimyasal yarı hücrelere ayrılabileninden, korozyonu metallerin elektrokimyasal tepkimeler vererek aşınması olarak da tanımlayabiliriz.

Korozyon tekniğinde kullanılan metallerin çoğu su, oksijen sülfürlü bileşikler gibi birçok maddeye ilgi gösterirler. Bu maddelerle tepkimeye girerek metalik özelliklerini değiştirirler. Bu değişim termodinamik olarak en kararlı yapılarına geçmek istediklerinden dolayı kaynaklanır. Metaller, bilindiği gibi doğada oksitleri, sülfürleri vb. gibi değişik bileşikler halinde bulunurlar. En kararlı olanı doğadaki bileşikleridir. Metal haline getirilirken metalürjik yöntemler uygulanarak doğaları değiştirilmiştir. Entropileri küçültülmüş, enerji kapasiteleri arttırılmış ve bu şekilde metalik yapıyı oluşturmak için enerji harcanmıştır.

Bir metal üretimi sırasında verilen enerjiyle kararsız haldedir. Metaller çevreleriyle etkileşerek entropisini küçültmesi, fazla enerjisini dışarıya vermesiyle birlikte doğadaki kararlı bileşiğine dönüşmesi doğal bir olaydır. Bu olay metalin elde

edilmesiyle kullanılan enerjiyle orantılıdır. En fazla enerji sarfedilerek elde edilen metaller en kolay doğal yapılarına dönen metallerdir (Akdağ, 2009).

2.5.1. Korozyon kayıpları ve önemi

Korozyon metalik malzemelerin uğradığı bir zarardır. Ekonomik olarak her ülkenin büyük kayıplara uğramasına neden olmaktadır (Özçiçek, 2008). Korozyon teknolojinin de gelişimiyle aşağı sınırlara çekilmek istenmektedir. Örneğin; atmosferik olarak bir çelik yapının korozyonu ile nükleer santralindeki bir korozyon arasında büyük farklar vardır. Atmosferik koşullarda milimetrelilik korozyon olayları normal kabul edilirken nükleer santraldeki bir soğutma suyunun içinden geçtiği borularda korozyonun sifıra yakın olması istenir. Korozyon nedeni ile uğranılan zararlar şu şekilde açıklanabilir:

- 1- Korozyon insan sağlığını zarara sokan bir olaydır. Bakırın insan sağlığına zararından dolayı bakır kaplar yıllarca kalay ile kaplanarak kullanılmışlardır. Uçaklarda bazı önemli parçaların korozyon nedeniyle kırılması uçağın düşmesine ve can kaybına neden olabilmektedir.
- 2- Korozyon dünyadaki metal kaynaklarının israf nedenidir. Her yıl üretilen metallerin yaklaşık 1/3'ü korozyon nedeniyle kullanılmamaktadır. Demir ve çelik örnek olarak verilebilir. Bu da yapılmakta olan bütün yatırımların verimini düşürür ve ülke ekonomisini ilgilendirir.
- 3- Endüstrinin her alanında korozyon kendini gösterir. Tanklar, su depoları, direkler, yeraltı boru hatları, iskeleler, gemiler, kimyasal madde doldurulan kaplar ve birçok makine parçası korozyon ile karşı karşıyadır. Korozyon nedeniyle malzeme kayıpları aynı zamanda sermaye, emek, enerji gibi kayıplara da yol açmaktadır. Malzemenin tekrar üretilmesi tekrar sermaye, emek, enerji isteyeceğinden dolayı ilave kayıplara neden olur.
- 4- Korozyon ürünleri çevreyi kirletir ve kirli ortamda metal korozyonu daha hızlı meydana gelir. Örneğin bakır iyonu içeren sular alüminyum veya dökme demirle temas edilince bakır metalik hale döner ve alüminyum veya dökme demir metal tarafından çözünür. Bu da açığa çıktığı bölgelerde korozyonu

hızlandırarak deliklere yol açar. Metal kaybı da çevre kirliliğine neden olarak atmosferin ve suyun kirliliğini arttırır.

Bunlardan her biri ülke ekonomisine veya ulusal ekonomiye doğrudan zarardır. Bu da korozyonun ne kadar önemli olduğunu göstermektedir (Yalçın ve Koç, 1991).

2.5.2. Korozyonu önleme yöntemleri

Günümüzde korozyonu önlemek için birçok yöntem kullanılmıştır. Bunlardan bazıları şunlardır:

- 1- Malzeme seçimi
- 2- Ortamın değiştirilmesi
- 3- Dizayn
- 4- Organik ve inorganik kaplamalar
- 5- Anodik koruma
- 6- Katodik koruma
- 7- İnhibitörlerle koruma

2.5.2.1. Malzeme seçimi

Bir yapı malzemesinin seçimi birçok etkene bağlıdır. Bunlardan biride korozyondur. Günümüzde modern endüstride kullanılan; metaller ve alaşımlar, kauçuk, seramik, plastik, odun vb. yapı gereçleri vardır. Bu yapı gereci seçiminde özel bir kural yoktur. Malzeme seçiminde karar genel olarak o konuyla ilgili özellikleri göz önüne alınarak üretim kolaylığı, sağlanabilme, bağlı maliyet gibi etkenler düşünülerek verilir. Son kararı genel olarak ekonomi belirler.

Bir malzeme seçimini etkileyen genel etkenler; maliyet, korozyon direnci, sağlanabilirlik, üretilebilirlik, dayanıklılık, görünüş şeklinde sıralanabilir.

Eğer söz konusu olan metal ise metalin mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri düşünülmelidir. Bu özelliklerin önemi de metalin kullanılacağı yere bağlıdır (Alet, 2012).

2.5.2.2. Ortamın değiştirilmesi

Ortam deęiřtirilerek korozyon azaltılabilir. Genel olarak ortam değişmesi;

- 1- Sıcaklığın değiştirilmesi
- 2- Hızın azaltılması
- 3- Oksijenin ya da yükseltgeycilerin uzaklaştırılması
- 4- Derişimin değiştirilmesi

Bu değişimler korozyonu önemli ölçüde düşürebilir. Değişimler büyük bir özen gösterilerek yapılmalıdır (Üneri, 1998).

2.5.2.3. Dizayn

Korozyonun önlenmesinde malzeme dizaynında ki en önemli faktör ekonomidir. Eğer korozyonun önlenmesi için tasarlanan dizayn malzemesinin maliyeti korozyonun engellenmesiyle karşılanmıyorsa gereksizdir. En uygun dizayn en ekonomik dizayndır. Sağlıkla ilgili madde ya da malzeme üretimi yapan sistemler için ekonomi ikinci plana atılmalıdır.

Malzemenin dizaynı tasarlanırken;

- Sitemin ne amaçla kullanılacağı
- Ömrünün ne olacağı
- Amaca uygunluğu
- Korozyon bakımından tolere edilebilirliği
- Hangi tür korozyonun beklendięi
- Coęrafik durum
- Çevrenin koroziiflięi
- Atmosferik koşullar
- Sistemin içinde bulunduracağı kimyasal maddelerin türü vb. de dikkate alınması gereken faktörlerdendir (Erbil, 1985).

2.5.2.4. Organik ve inorganik kaplamalar

Metal yüzey kaplanarak ortamla bağlantısı kesilir. Kaplama korozyondan korunma olaylarında en yaygın yöntemlerden biridir. Kaplama organik veya inorganik kökenli maddelerle yapılabilir. Koruyuculuğu yüzeyi örten tabakanın porözitesine bağlıdır. Genelde porözitesi azaldığı ölçüde koruyuculuğu artar. Kaplamalar metalik ve organik boyalarla yapılabilir. Kaplamanın iyi yapılabilmesi için kaplanacak yüzeyin temiz ve kuru olması gerekmektedir. Eğer kaplama iyi yapılmazsa, kaplanmamış bölgelerde korozyon devam eder ve kaplanmamış halinden daha hızlı korozyona uğrar (Alet, 2012).

2.5.2.5. Anodik koruma

Anodik koruma, pasifleşme özelliği gösteren bir metalin anodik yönde polarize edilerek pasif hale getirilmesi ilkesine dayanır. Böylece metalin söz konusu ortamdaki korozyon hızı çok az seviyelere indirilebilir. Pasifleşme potansiyelliğine ulaşıldığı zaman termodinamik olarak bir oksit filminin meydana gelmesi mümkündür. Bu pasif filmin oluşmasıyla birlikte korozyon akımında oldukça büyük azalmalar meydana gelir. Anodik akımın uygulanmasıyla birlikte metalin potansiyelinde bir artış, daha sonra pasifleşme potansiyelini geçer geçmez aniden akımda bir düşme meydana gelir. Tüm pasif bölge boyunca akımda önemli bir değişim meydana gelmez.

Potansiyelin daha yüksek değerlere ulaşması ile yüksek değerliğe sahip iyonların meydana gelmesi ve oksijen çıkışının artmasına bağlı olarak akımda da bir artma görülür. Buna transpasif bölge adı verilir. Ancak Cl^- gibi halojenlerin bulunduğu ortamlarda daha bu bölgeye gelmeden, pasif bölgede ani bir akım artışı izlenir. Nedeni Cl^- iyonları gibi aktif iyonların etkisiyle pasif tabakanın bozulmasıdır (Yalçın ve Koç, 1991)

2.5.2.6. Katodik koruma

Katodik korumanın temeli elektrokimyasal korozyon teorisine dayanır. Evlerdeki sıcak su hazırlama tesislerinden zemine gömülü ve boyu yüzlerce kilometreyi bulan boru nakil hatlarına kadar hemen hemen her alandan başarılı uygulamaları vardır. Su, deniz suyu ve zemin gibi değiştirilmesi ve koroziyonunu sınırlamaya genellikle engel bulunamayan ortamlarda, geniş yüzeyli çelik yapılar korozyona karşı koymak için alternatifsiz bir yöntemdir. Katodik koruma korozyona uğrayan metallerin katot olarak polarizasyonunu gerektirir. Katodik koruma ya dıştan bir akım ile ya da korunacak metali daha aktif bir metal ile eşleyerek gerçekleştirilebilir. İkinci yöntemde koruma için gerekli olan akım korunan metal ve galvanik anot çiftinin oluşturduğu hücreler tarafından üretilir. Galvanik anotlar koruma sırasında belirli hızlarla çözünerek ağırlıklarını kaybederler. Bunları uygun zaman aralıklarıyla yenileyerek koruma işlevine süreklilik kazandırılır. İlk yöntemde korunan metal ve anot çiftinin akım üretir olması gerekmez. Koruma için gerekli olan akım dış bir kaynaktan çekilir. Anot malzemesi olarak yavaş çözünür ve ucuz malzemeler kullanılır.

Galvanik anotlu, katodik koruma sistemlerinde kullanılan anot malzemeleri genellikle çinko, alüminyum ve magnezyumdur. Dış akım kaynaklı katodik koruma sistemlerinde; Fe-Si, Pb-Sb-Ag, Ti bazlı anotlar kullanılır.

Katodik korumanın ilk uygulamaları boru hatları üzerinde olmuştur. Günümüzde gemiler, su ve petrol depolama tankları, iskeleler, ısı değiştiriciler, kimyasal maddeleri taşıyan kaplar vb. gibi birçok metalik yapı katodik olarak korunmaktadır. Özellikle yüksek basınçlı petrol ve doğalgaz boru hatlarının emniyetle işletilebilmesi sadece katodik koruma ile mümkündür (Azazi, 2007).

2.5.2.7. İnhibitörlerle koruma

Bir ortama az miktarda inhibitör eklendiğinde; metalin bulunduğu ortam ile tepkimesini etkin bir şekilde denetleyen, azaltan ya da önleyen kimyasal bir olay

meydana gelmelidir. İnhibitörler aynı zamanda geciktirici bir katalizör olarak da düşünülebilir. İnhibitör olarak etkiyen maddelerin çoğu metalin yüzeyinde adsorplanarak etkin olurlar fakat metal yüzeyinde adsorplanan her madde inhibitör değildir. Metal yüzeyindeki etkilerine göre inhibitör veya katalizör olabilirler.

İnhibitörlerin beklenen etkileri iki şekilde olabilir:

1. Normal kapatma etkisi yapabilirler: Adsorplanan madde yüzeyi kapatarak korozyon tepkimelerinin gerçekleştiği aktif yüzeyi küçültür. Kapatma iki şekilde olabilir:
 - a- Adsorplanan madde yüzeyin tamamına yakınına kapatır ve yüzeydeki reaksiyonların hızı yavaşlar.
 - b- Yüzeyin çok küçük bir kısmı kapatılabilir. Kapatılan kesimler yüzeyin aktif kısımları olduğu için korozyon hızı yavaşlar.
2. Yüzeyde adsorplanan madde kendi aktif hale gelebilir veya yüzeyi aktif hale getirebilir. Değişik olasılıklar mevcuttur.
 - a- Normal kapatma etkisinde olduğu gibi kapatılmamış yüzeyde elektrot tepkimeleri sürebilir
 - b- Kapatılmış metal yüzeyinde adsorplanan maddenin katodik indirgenmesi veya anodik yükseltgenmesi olabilir.
 - c- Kapatılmış yüzeyde elektrot tepkimeleri sürebilir. Bu durumlarda gözlenen akım hem elektrot hem de yan tepkimelerden geldiği için eklenen maddenin korozyon hızını yavaşlatıp yavaşlatmadığını anlamak zordur.

Metal etkisi gösterebilen maddelerin etki mekanizmaları ve etkin olma koşulları adsorplanan maddenin ve metalin türüne, PH'a ve ortamlarda bulunan değişik iyonlara bağlıdır (Erbil, 1985).

İnhibitörler birçok sisteme eklenirler. Metal temizleme banyoları, çeşitli rafineri birimleri, soğutma sistemleri, petrol boru yolları, dengeleme tankları, buhar jeneratörleri, yağ ve gaz üretme ve depolama yerleri gibidir (Üneri, 1998).

İnhibitörler çoğu kez etkidikleri tepkimenin türüne göre adlandırılırlar. Anodik inhibitörler, katodik inhibitörler, karma inhibitörlerdir vb. bunlardan bazılarıdır.

Anodik inhibitörler

Anodik inhibitörler genel olarak anyonlardır. Anyonlar anot bölgesine doğru göç ederek çoğu zaman oksijenin etkisiyle metali pasifleştirir. Genelde inorganik özelliktedirler. Silikat, nitrit ve kromat gibi inorganik inhibitörlere sahiptir. Bundan dolayı yükseltgeyici olmadıklarından ancak oksijenin etkisiyle etkin olurlar.

Anodik inhibitörler çok etkin ve sıklıkla kullanılmasına rağmen istenilmeyen özellikleri de vardır. İnhibitör miktarı az geldiğinde veya azaldığında tüm anot yüzeyinin örtülemediği anlaşılır. Bu da tehlikelere yol açar. Anodik inhibitörlere aynı zamanda ‘tehlikeli inhibitör’ adı da verilmektedir (Üneri, 1998).

Katodik inhibitörler

Asitli ortamlarda hidrojen indirgenmesi, nötr ya da yaklaşık nötr ortamlarda oksijen indirgenmesi gibi katodik tepkime üzerine etkiyerek korozyon hızını yavaşlatan inhibitörlere ‘katodik inhibitörler’ adı verilir. Genel olarak bu inhibitörler katyonlardır (Üneri, 1998).

Katodik inhibitörler, hidrojen iyonlarının indirgenmesi, oksijen iyonlaşması ve oksijenin katoda difüzyonu gibi katodik reaksiyonlarının basamaklarının ilerleme hızlarını yavaşlatarak korozyon hızını azaltırlar.

Katodik inhibitöre örnek olarak; kalsiyum bikarbonat ve kalsiyum fosfat verilebilir. Bu inhibitörlerin ortamda bulunması halinde elektrodun büyük bir kısmı katodik reaksiyona karşı duyarsız kalır ve korozyon reaksiyonu hızla yavaşlar. Bu yavaşlama iki şekilde medya gelir:

- a- Metal yüzeyinde katot reaksiyonunun sürdüğü alan küçüldüğü için hız azalır.
- b- Katodik reaksiyonun basamaklarından biri yavaşlatılarak korozyon hızı azaltılır.

Katodik inhibitörler bölgesel korozyona neden olmadığı ve böylece korozyon yoğunluğunu arttırmadığı için anodik inhibitörlerin aksine tamamen güvenli inhibitörlerdir. Çözelti içerisinde yetersiz miktarda bulunsa bile bir tehlike söz konusu değildir (Erbil, 1984).

Karma inhibitörler

Anodik ve katodik tepkimeler üzerine birlikte etkiyen inhibitörlerdir. Bu tür inhibitörler hem yüzeyi kaplar hem de oksitleyici bileşenleri vardır. Anodik ve katodik inhibitörlerin karışımı olarak hazırlanan karma inhibitörler son yıllarda daha da geliştirilerek her iki etkiyi ayrı ayrı gösteren anyon ve katyonlardan yeni maddeler oluşturularak tek bir karma inhibitör haline getirilmektedir.

Son yıllarda geliştirilen karma inhibitör olarak organik katyonlu nitriller örnek verilebilir. Kullanılan karışımlara da nitrit+benzoat ve kromat ortafosfatlar örnek verilebilir (Erbil, 1985).

Yağda çözünen inhibitörler

Yağla korunan ya da yağlanan metal yapı ya da aygıtlar çoğu kez etkin inhibitörlere ihtiyaç duyarlar. İnhibitör kullanılması faydalı olan yerlere örnek olarak motor yağları, hidrolik yağ, devir yapan yağlar ve geçici olarak pas önleyici yağlar verilebilir. Yağlar içinde kullanılan inhibitörler oksitleyici inhibitörler ya da adsorpsiyon inhibitörleri olabilir. Bazen ikisi birlikte de kullanılabilir.

Yağlar içinde kullanılacak oksitleyici inhibitörlere sodyum nitrit ve lityum nitrit verilebilir. Yağ içerisinde kullanılabilecek inhibitörlerin çoğu organik azot veya kükürt içeren adsorpsiyon inhibitörlerdir. Yağda çözünen inhibitörlerin önemli kısmını aminler oluştururlar. Yağda çözünen inhibitörlerin en önemlileri, petrolün sülfondırılmasından elde edilen sülfonatlardır (Üneri, 1998).

Adsorpsiyon inhibitörleri

Bu inhibitörler genel olarak organik bileşiklerdir. Metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünme ve metal yüzeyindeki indirgenme tepkimelerini azaltırlar. Bu tip inhibitörler hem anodik hem de katodik olayları engellerler. Çünkü metalin tüm yüzeyinde absorplandıklarından çift etkiye sahiptirler. Bu inhibitörler üç grupta incelenebilir:

- 1- HS^- ya da S^{2-} ya da halkada kükürt içeren bileşikler,
- 2- Organik nitrit ve aminler gibi azot içeren bileşikler,
- 3- Hem kükürt hem azot içerenler, özellikle tiyokarbamatler.

Organik bileşikler genel olarak asitli ortamlarda korozyonu önlemek için kullanılan inhibitörlerdir. Bunlar; florür, bromür, iyodür iyonları, karbon monoksit, sülfür, azot, fosfor, arsenik, oksijen gibi elementleri yapısında bulunduran birçok organik maddelerdir. Organik moleküller yapılarında heteroatom grupları dışında ikili veya üçlü bağlar bulundurlarsa daha etkin inhibitör özelliği gösterirler. Asitli ortamlarda metal yüzeyi çıplaktır ve inhibitör adsorpsiyonu ile inhibitör etkisi başlar. İnhibitörün yüzeyde adsorplanması ile aktif yüzey küçülür ve korozyon hızı yavaşlar (Erbil, 1984).

Organik moleküllerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların inhibitör etkinliğini artırdığı gözlenmiştir. Organik moleküllerde, -OH, -CHO, -CN, -SN, > CO, -NH₃, -SO₃ gibi gruplar ya da çift bağ, üçlü bağ, çiftleşmemiş elektronlar varsa madde ile metalin etkileşerek inhibasyon sağlayacağı belirtilmiştir. Organik moleküllerin fonksiyonel gruplarının etkisi bunlar üzerindeki elektron yoğunluğunun büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Birçok organik molekül N, S, O, Se, P gibi atomları içeren fonksiyonel grupları yapılarında bulundurmaktadırlar. Bu atomlar elektro negatif olduklarından dolayı polarlaşmaya neden olurlar. Bu nedenle adsorpsiyona katkıları şu şekildedir: Se > S > N > O şeklindedir (Erbil, 1984). Organik inhibitörlerin kimyasal formunun pH'a bağlı olarak değiştiği bilinmektedir.

En çok kullanılan organik inhibitörler azot esaslı inhibitörlerdir. Özellikle amin grubu içeren halkalı yapılar ya da halka da N grubu içeren yapıların yüzeyde çoğu zaman etkin bir polimerik film oluştururlar ya da halojenlerle etkileşerek yüzeyde etkili bir film oluşturarak etkili bir koruma sağlarlar (Alet, 2012).

2.6. Spektroskopik ve Korozyon Hızı Ölçüm Yöntemleri

2.6.1. Mor ötesi (UV) spektroskopisi

Mor ötesi ışınması, 10-400 nm dalga boyuna sahip olan ışımadır. Elektromanyetik spektrumda **X**-ışınları ile görünür bölge arasında bulunur. 10-200 nm bölgesine **uzak mor ötesi** ve 200-400 nm bölgesine ise **mor ötesi** veya **yakın mor ötesi** adı verilir. 400-800 nm bölgesi de **görünür bölge**dir. Mor ötesi ve görünür bölge spektroskopisi, elektronik spektroskopi olarak adlandırılır. Uzak mor ötesi bölgesine vakum bölgesi denir. Bunun nedeni ise; uzak mor ötesi bölgesi havada soğurma yaptığından (içindeki su, oksijen, azot ve karbon dioksitten dolayı) uzak mor ötesi ışınmasının kullanıldığı spektroskopik analizleri vakumda yapmak gerekir. 300 nm'nin altında camda soğurucu olduğundan dolayı spektroskopik analiz için kuvars hücreler kullanılır ve 200-300 nm bölge arasına kuvars bölge denir.

Mor ötesi spektrumları, ışık kuantumlarının elektronları uyarması sonucu oluşur. Ancak soğurulan enerji, elektronların türüne göre çeşitli geçişlere yol açar, yani elektronların türüne göre temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki geçişlerin enerjileri farklıdır (Erdik, 2008). Organik moleküllerde π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişlerde görülür. Organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş öngörülmektedir. Bunlar, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ 'dir. Ligantta meydana gelen $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, metallerde $d \rightarrow d$ geçişleri ve ligandan metale yük transfer geçişleri bulunmaktadır (Bal, 2010).

2.6.2. Kırmızı ötesi (IR) spektroskopisi

Kırmızı ötesi ışıması, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur. Dalga boyu 0,8-500 μm (dalga sayısı 12500-20 cm^{-1}) olan ışımadır. 0,8-2,5 μm (12500-4000 cm^{-1}) bölgesine **yakın kırmızı ötesi**, 2,5-25 μm (4000-400 cm^{-1}) bölgesine **kırmızı ötesi** ve 25-500 μm (400-20 cm^{-1}) bölgesine **uzak kırmızı ötesi** denir. Bazı kaynaklarda kırmızı ötesi ışımının sınırı 2,5-15 μm (4000-666 cm^{-1}) olarak verilir. Kırmızı ötesi spektrumları her iki sınır içinde kaydedebilir. Yakın kırmızı ötesi ve uzak kırmızı ötesi bölgeleri organik yapı analizinde pek yararlı değildir (Erdik, 2008).

Kırmızı ötesi bölgesinde soğurma, moleküllerin dönme ve titreşme düzeylerini uyarır. Kırmızı ötesi ışımının enerjisi, elektronik uyarma yapamayarak moleküldeki bağları bozamaya yetmez. Bağların molekül geometrisi ve gücüne, atomların ise kütlelerine bağlı olarak titreşme genliklerini arttırır. Bu titreşmeler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşmelerdir. Titreşme hareketleri, gerilme titreşmesi ve eğilme titreşmesi olmak üzere iki türdür. Gerilme titreşmesinde bağ eksenine doğrultusunda ritmik hareketler anlaşılırken; eğilme titreşmesinde aynı bir atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketidir (Erdik, 2008).

Çizelge 2.1. Kırmızı Ötesi soğurma bölgeleri ve bu bölgelerde titreşme yapan bağlar

BÖLGE	Sınır, cm⁻¹	Bağlar ve Titreşme Türleri
Yakın kırmızı ötesi bölgesi	12500-4000	Katı tonlar, birleşik tonlar
X-H bağı gerilme bölgesi	4000-2500	C-H, O-H, S-H, N-H gerilmesi
Üçlü bağ bölgesi	2500-1800	C≡C, C≡N, X=Y=Z (X,Y,Z:C,O,S,N)
Çift bağ bölgesi	1800-1500	C=O, C=N, C=C, N=O gerilmesi ve N-H düzlem dışı eğilmesi
Parmak izi bölgesi	1500-400	C-C, C-O, C-N gerilmesi ve C-H, O-H, S-H, N-H eğilmesi
Uzak kırmızı ötesi bölgesi	400-20	C-S, S-S, C-Br, C-I gerilmesi, C-metal, metal-metal titreşmesi

2.6.3. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi

Atom çekirdeklerinin, 4-900 MHz (75 m- 0,33 m) radyo frekans aralığındaki elektromanyetik ışınların absorpsiyonu ile uyarılması ve uyarıldıkları bu seviyeden temel hale dönmesi esnasında oluşan enerji farkının ölçümüne dayanır.

NMR ile spin kuantum sayısı (I) sıfırdan büyük olan çekirdeklerin analizi yapılabilir. Spin kuantum sayısı sıfırdan büyük olan çekirdekler (I>0) NMR aktif çekirdeklerdir. Atom çekirdeklerinde proton ve nötron sayıları çift olan çekirdeklerin net spini olmadığından (I=0) NMR aktif değildir. Bunlara örnek olarak; ¹²C, ⁴He, ¹⁶O verilebilir. Atom çekirdeklerinde proton ve nötron sayısının ikisi de tek olan çekirdeklerin toplamı çift olduğundan çekirdeğe ait net spin tam sayıdır ve spin

kuantum sayısı sıfırdan büyüktür ($I > 0$). Yani NMR aktiftir. Bunlara örnek olarak; ^2H , ^6Li , ^{14}N verilebilir. Atom çekirdeğinde bulunan proton ve nötron sayılarından biri tek diğeri çift sayılı olduğu zaman spin yarımlı değer alır ve $I > 0$ olduğundan NMR aktiftirler. Bunlara örnek olarak; ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{57}Fe verilebilir (Skoog ve ark., 2007; Özgür, 2014).

2.6.4. Korozyon hızı ölçüm yöntemleri

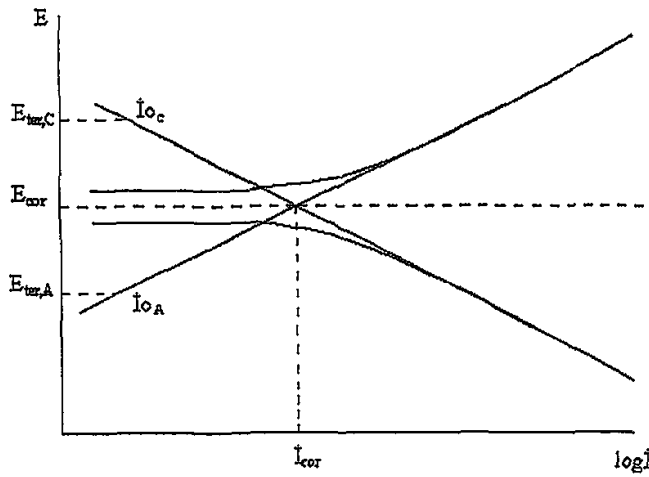
2.6.4.1. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri, modifiye yüzeylerin elektrokimyasal karakterizasyonunda hızlı, pratik ve uygulamasının kolay olması bakımından ilk başvurulmuş yöntemlerden biridir. Bu yöntemde bir çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına doğrusal olarak değişen bir gerilim uygulanır ve çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım bir yazıcıyla kaydedilir. Çalışma elektroduna uygulanan gerilim, elektro aktif maddenin indirgenme veya yükseltgenme gerilimine ulaşınca elektrot yüzeyini çevreleyen difüzyon tabakasındaki maddenin çok hızlı tüketilmesi, akımda hızlı bir artışa neden olur. Bunun sonucunda çözeltiden elektrot yüzeyine doğru difüzyonla kütle aktarımı başlar. Difüzyonla kütle aktarımının hızı, elektron aktarımı hızıyla yarışamadığından tepe noktasından sonra akımda üstel bir düşüş gözlenir ve bir pik elde edilir. Gerilim taraması ters yöne çevrildiğinde ise ileri yöndeki gerilim taraması sırasında oluşan ürünün yene indirgenmesi veya yükseltgenmesi nedeni ile bir geri pik gözlenir. Dönüşümlü voltametri de cevabın pik olarak gözlenmesi, durağan elektrot kullanmasının bir sonucudur.

Bu yöntemde ileri ve geri tarama hızları aynı tutulabildiği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. Bu taramalar ardı ardına durmadan tekrarlandığında çok döngülü dönüşümlü voltomogram elde edilir. Dönüşümlü voltomogram ile; bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğini, elektrot tepkimesini izleyen bir çözelti tepkimesinin olup olmadığını, elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığını, oluşan ürünlerin kararlı olup olmadıklarını, elektrot yüzeyine giren ürünlerin tutunup tutunmadığını anlamak kolayca mümkündür (Cıncıllı, 2010).

2.6.4.2. Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Korozyon potansiyelinden başlayarak yada katodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım- potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir. Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlediği akım korozyon akımıdır. Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısımları çok önemlidir ve bu bölgenin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden en az 40-50 mV sonra başlaması ve akımın en az 10 kat olmasına kadar sürmelidir. Korozyon potansiyeli dolayındaki potansiyel aralığı ise; anodik eğrideki katodik akımın ya da katodik eğrideki anodik akımın etkisini en aza indirmek içindir.



Şekil 2.41. Korozyon akımının, i_{kor} belirlenmesi için anodik ya da katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline, E_{kor} , ekstrapolasyonu

Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi, aktivasyon denetimli tepkimeler için geçerlidir. Difüzyon denetimli tepkimelerde korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğündedir. Metalin pasif olduğu koşullarda ise korozyon akımı pasiflik akımına eşittir. Son iki koşulda korozyon hızının ölçülmesi için sırasıyla katodik sınır akımının ya da pasiflik akımının ölçülmesi yeterlidir (Erbil, 1985).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

4-metilsikloheksanon, N-etoksikarbonil 4-piperidon, N-metil 4-piperidon, 4-fenilsikloheksanon, Etanol, Morfolin, Malononitril, Etilsiyanoasetat, İmidazolidin-2,4-dion, NaNO_2 , NaOH, NaCl kimyasalları Merck firmasından, Kükürt ve HCl kimyasalları Sigma-Aldrich firmasından CH_3COOH kimyasalı Kimetsan firmasından, H_2SO_4 kimyasalı Fluka firmasından temin edilmiştir. Korozyon için ise; Çalışma hücresi olarak 100ml'lik çift boyunlu balon kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak saf Alüminyum kullanılmıştır. Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot kullanılmıştır. Karşı elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır.

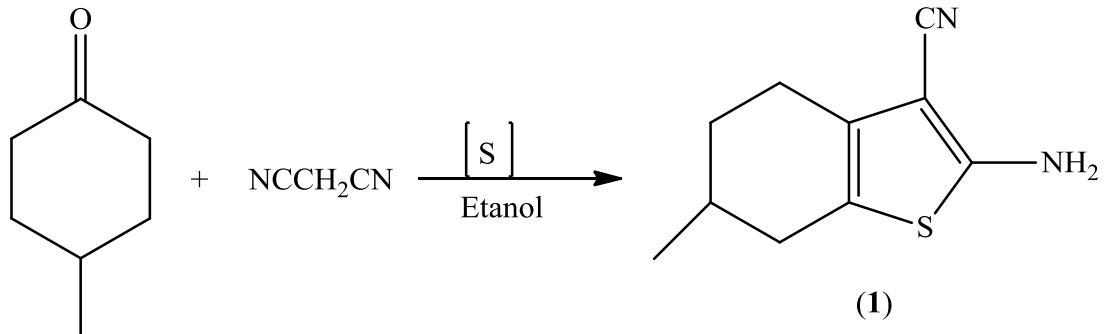
3.2. Kullanılan Cihazlar

- Dönüşümlü voltametri ve Tafel Eğrileri İvium Soft Compact cihazı ile alındı.
- ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Bruker 300 MHz NMR cihazı ile alındı.
- FT-IR spektrumları Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR cihazı ile alındı.
- UV ölçümleri Thermo Scientific Genesys 10 UV-VIS cihazı ile alındı.
- Erime noktası Stuart SMP30 cihazı ile belirlendi.

3.3. Deneysel Kısım

3.3.1. Amin bileşiklerin sentezlenmesi

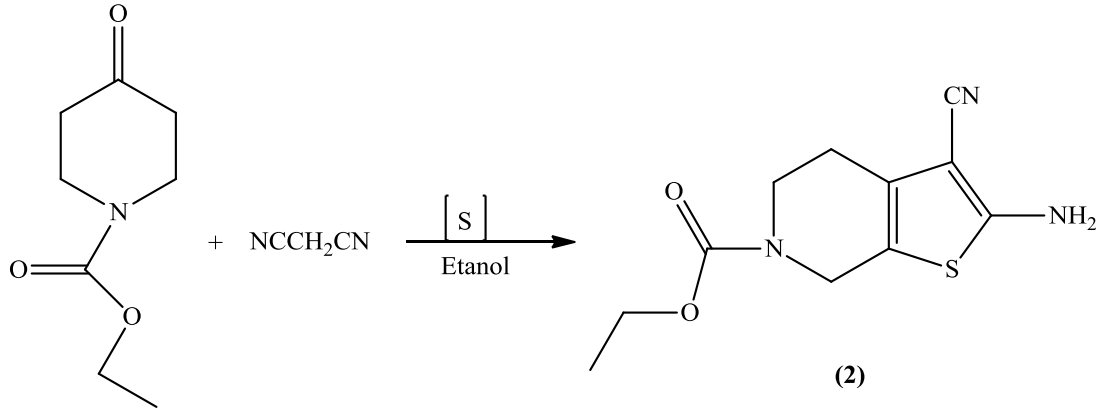
3.3.1.1. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (Genel Yöntem)



Şekil 42 (1) numaralı amin bileşiğinin sentez şeması

Bir balon içerisinde bulunan 30 mL etilalkol içerisinde 4-metilsikloheksanon (1,12 g, 0,010 mol), malononitril (0,66 g, 0,010 mol), kükürt (0,32 g, 0,010 mol) ve morfolin (0,87 g, 0,010 mol) bileşikleri konur. Bu balon manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakılır. Öncelikle ekzotermik bir tepkimenin olduğu görülür. Balondakiler manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak 72 saat 50 °C sıcaklığında bekletilir. 72 saat sonra karışım bir behere alınır. Üzerine 30 mL su ilave edilir. 30 dakika sonra oluşan katılar süzgeç kağıdından süzülerek alındı. Etil alkol içerisinde kristallendirildi (peet ve ark., 1986). Maddelerin saf olup olmadıkları TLC ile (etilasetat-n-heksan, 1:1) kontrol edildi. Erime noktası: EN: 145-147 °C. **FTIR (ATR)** : 3445 cm⁻¹, 3322 cm⁻¹, 3210 cm⁻¹ NH₂, 2925-2959 cm⁻¹ alifatik C-H, 2191 cm⁻¹ -CN, 1521-1621 cm⁻¹ C=C gerilmesine aittir. **¹H NMR (CDCl₃, δ)** : 4,50 ppm (2H, tekli, NH₂), 2,54-2,85 ppm ve 2,33 ppm (4H, çoklu, CH₂CH₂), 1,95 ppm (2H, çoklu, CH₂), 1,45 ppm (1H, çoklu, CH), 1,11 ppm (3H, ikili, 3H). **¹³C (CDCl₃)** : 21,76; 25,07; 28,67; 30,90; 33,82; 116,71; 125,24; 133,95; 135,92; 163,90.

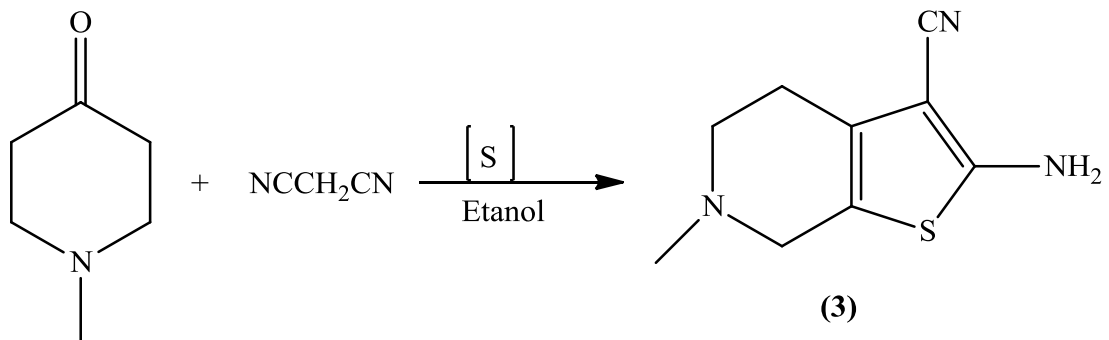
3.3.1.2. Etil 2-amino-3-siyano-4,5-dihidrothiyeno[2,3-c]piridin-6(7H)-karboksilat



Şekil 43 (2) numaralı amin bileşiğinin sentez şeması

Başlık 3.3.1’de belirtildiği gibi etil 4-oksopiperidon-1-karboksilat (1,71 g, 0,010 mol), malononitril (0,66 g, 0,010 mol), kükürt (0,32 g, 0,010 mol) ve morfolin (0,87 g, 0,010 mol) bileşikleri ile hazırlandı. EN: 160 -161 °C. **FTIR (ATR)** : 3351 cm⁻¹, 3318 cm⁻¹, 3206 cm⁻¹ NH₂, 2920-2983 cm⁻¹ alifatik C-H, 2207 cm⁻¹ CN, 1682 cm⁻¹ C=O, 1585 cm⁻¹, 1647 cm⁻¹ C=C gerilmesine aittir. **¹H NMR (d₆-DMSO, δ)** : 7,11 ppm (2H, tekli, NH₂), 4,31 ppm (2H, tekli, CH₂), 4,05 ppm (2H, dördü, CH₂CH₃), 3,60 ppm (2H, üçlü, CH₂) 2,40 ppm (2H, çoklu, CH₂), 1,17 ppm (3H, üçlü, CH₃). **¹³C NMR (d₆-DMSO, δ)** : 14,79; 18,86; 24,22; 42,54; 45,50; 61,28; 83,01; 116,06; 130,59; 137,72; 139,28; 155,17; 164,10.

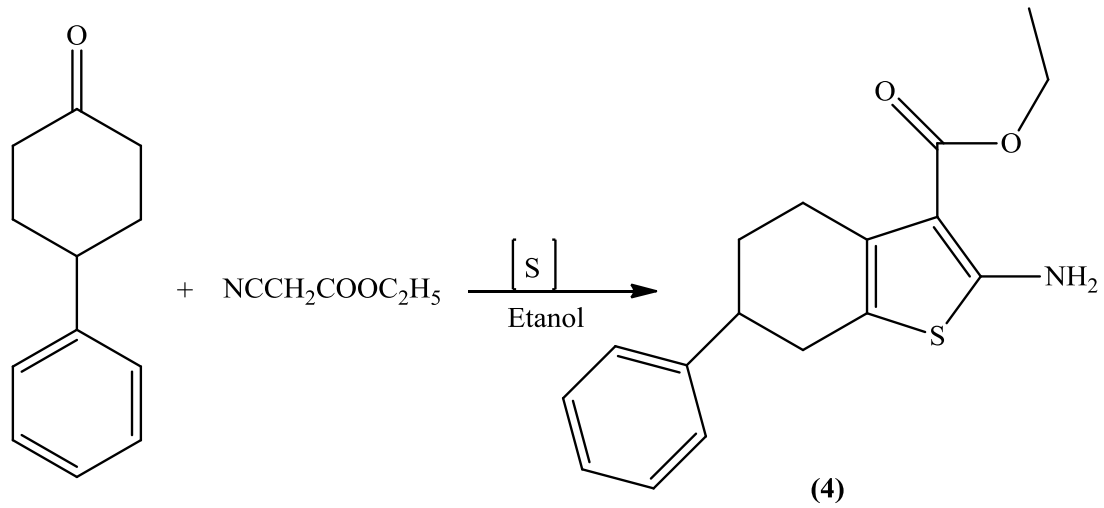
3.3.1.3. 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrothiyeno[2,3-c]piridin-3-karbonitril



Şekil 44 (3) numaralı amin bileşiğinin sentez şeması

Başlık **3.3.1**'de belirtildiği gibi 1-metilpiperidin-4-on (1,13 g, 0,010 mol), malononitril (0,66 g, 0,010 mol), kükürt (0,32 g, 0,010 mol) ve morfolin (0,87 g, 0,010 mol) bileşikleri ile hazırlandı. EN: 188-190 °C. **FTIR (ATR)** : 3337 cm⁻¹, 3264 cm⁻¹ NH₂, 2916-2980 cm⁻¹ alifatik C-H, 2197 cm⁻¹ CN, 1652 cm⁻¹, 1524 cm⁻¹ C=C gerilmesine aittir. **¹H NMR (CDCl₃, δ)** : 6,10 ppm (2H, tekli, NH₂), 3,39 ppm (3H, tekli, CH₃), 2,85 ppm (2H, üçlü, CH₂), 2,69 ppm (2H, üçlü, CH₂), 2,45 ppm (2H, tekli, CH₂). **¹³C (CDCl₃)** : 24,46; 28,94; 44,44; 56,32; 59,34; 105,65; 117,35; 132,41; 161,84; 166,11.

3.3.1.4. Etil 2-amino-6-fenil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3karboksilat

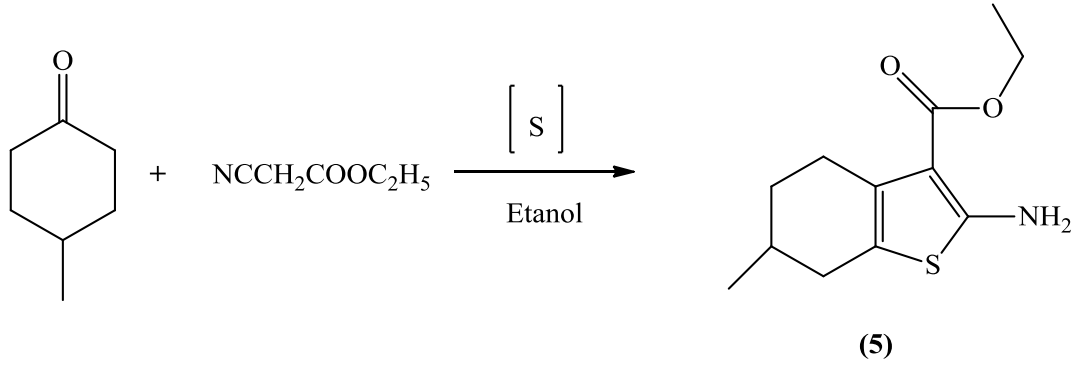


Şekil 45 (4) numaralı amin bileşiğinin sentez şeması

Başlık **3.3.1**'de belirtildiği gibi 4-Fenilsikloheksanon (1,74 g, 0,010 mol), etilsiyanoasetat (1,13 g, 0,010 mol), kükürt (0,32 g, 0,010 mol) ve morfolin (0,87 g, 0,010 mol) bileşikleri ile hazırlandı. EN: 95 -96 °C. **FTIR (ATR)** : 3470 cm⁻¹, 3354 cm⁻¹ NH₂, 3024 cm⁻¹, aromatik C-H, 2833 cm⁻¹ alifatik C-H, 1660 cm⁻¹ C=O, 1432 cm⁻¹-1567 cm⁻¹ arasında çıkan pikler C=C gerilmesine aittir. **¹H NMR (CDCl₃, δ)** : 7,33 ppm (5H, çoklu, Ar-H), 5,99 ppm (2H, tekli, NH₂), 4,31 ppm (2H, dördütlü, CH₂CH₃), 2,98 ppm ve 2,78 ppm (5H, çoklu, CHCH₂CH₂), 2,10 ppm ve 1,92 ppm (2H, ikili, CH₂), 1,37 ppm (3H, üçlü, CH₃). **¹³C (CDCl₃)** : 14,52; 27,32; 30,14;

32,42; 40,89; 59,48; 105,64; 117,04; 126,91; 128,50; 132,31; 146,13; 161,99; 166,12.

3.3.1.5. Etil 2-amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3karboksilat

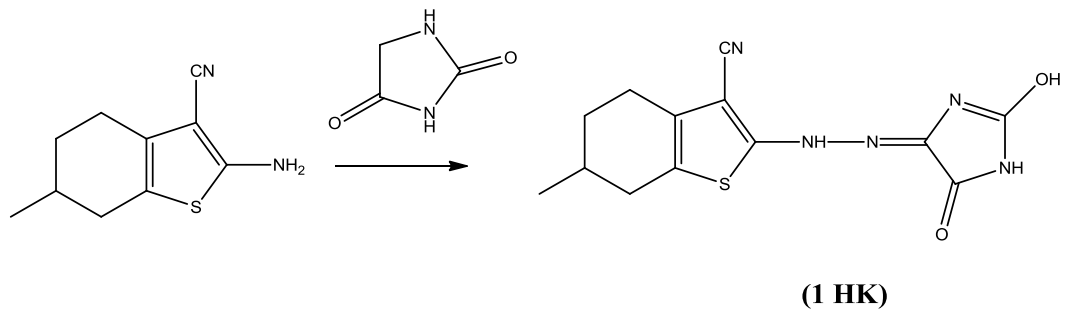


Şekil 46 (5) numaralı amin bileşiğinin sentez şeması

Başlık **3.3.1**'de belirtildiği gibi 4-metilsikloheksanon (1,12 g, 0,010 mol), etilsiyanoasetat (1,13 g, 0,010 mol), kükürt (0,32 g, 0,010 mol) ve morfolin (0,87 g, 0,010 mol) bileşikleri ile hazırlandı. EN: 108-109 °C.

3.3.2. Kenetlenme bileşiklerinin eldesi

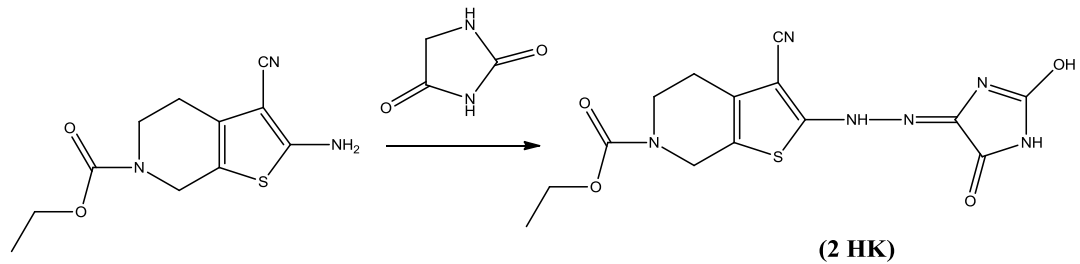
3.3.2.1. 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [b]tiyofen-3-karboksilat (Genel Yöntem)



Şekil 47 (1) numaralı amin bileşiğinin hidantoin ile kenetlenme reaksiyonu

Bir erlen içerisinde 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril (1,92 g, 0,010 mol) bileşiği alındı. Bu bileşiğin üzerine 2,60 mL der.HCl ve 7,80 mL CH_3COOH ilave edildi. Karışımın bu şekilde çözünmesi sağlandı. Çözülen karışım $-5-0^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığına soğutuldu. Bu sıcaklık aralığında (0,69 g, 0,010 mol) NaNO_2 'in az miktar asetik asitten çözünmüş çözeltisi karışıma damla damla ilave edildi. Hazırlanmış olan bu diazonyum çözeltisine ayrı bir kaptaki hazırlanmış olan imidazolidin-2,4-dion (1,00 g, 0,010 mol) bileşiğinin az miktardaki etil alkolde çözülmüş çözeltisi damla damla ilave edildi. Çözelti bu sıcaklıkta 4 saat karıştırılmaya bırakıldı. Bu süre sonunda çöken katılar süzülerek alındı. Etil alkol içerisinde kristallendirildi. Saflıkları TLC ile kontrol edildi. Verim: %62,5 EN: 99 - 101 $^\circ\text{C}$. **FTIR (ATR)** : 3441 cm^{-1} , 3320 cm^{-1} ve 3204 cm^{-1} NH ve OH, 2924-2955 cm^{-1} alifatik C-H, 2197 cm^{-1} CN, 1716 cm^{-1} C=O, 1626 cm^{-1} , 1549 cm^{-1} C=C gerilmesine aittir. **$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ)** : 11,56 ppm (1H, tekli, NH), 10,45 ppm (1H, tekli, OH), 8,90 ppm (1H, tekli, NH), 2,57-2,85 ppm ve 2,33 ppm (4H, çoklu, CH_2CH_2), 1,95 ppm (2H, çoklu, CH_2), 1,45 ppm (1H, çoklu, CH), 1,11 ppm (3H, ikili, 3H). **^{13}C (CDCl_3)** : 21,06; 24,08; 29,33; 30,05; 33,27; 113,45; 116,80; 133,63; 140,48; 149,04; 151,30; 156,56; 159,13; 160,00; 171,10.

3.3.2.2. Etil 3-siyano-2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-4,5-dihidrotyieno[2,3,c]-piridin-6(7H)-karboksilat



Şekil 48 (2) numaralı amin bileşiğinin hidantoin ile kenetlenme reaksiyonu

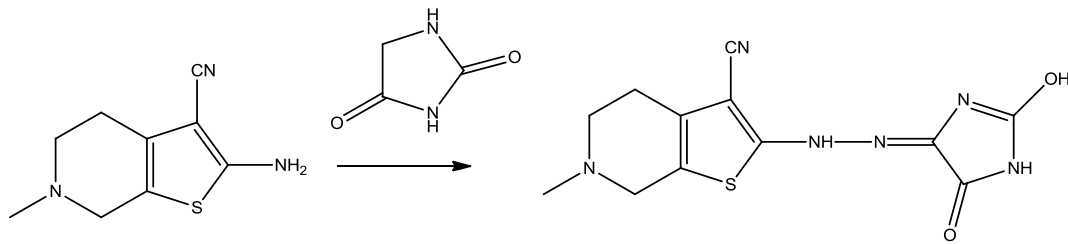
Başlık 3.3.2.1.'de belirtildiği gibi çıkış bileşiğindeki amin olarak etil 2-amino-3-siyano-4,5-dihidrotyieno[2,3,c]piridin-6(7H)-karboksilat (2,51 g, 0,010 mol) bileşiğinden yola çıkılarak sentezlendi. Verim: %28 EN : 147-149 $^\circ\text{C}$. **FTIR (ATR)**

: 3351 cm^{-1} , 3318 cm^{-1} ve 3207 cm^{-1} NH ve OH, 2983 cm^{-1} alifatik C-H, 2206 cm^{-1} CN, 1717 cm^{-1} C=O, 1679 cm^{-1} C=O gerilmesine aittir.

$^1\text{H NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, δ) : 10,02 ppm (1H, tekli, OH), 8,84 ppm (1H, tekli, NH), 4,31 ppm (2H, tekli, CH_2), 4,05 ppm (2H, dörütlü, CH_2CH_3), 3,60 ppm (2H, üçlü, CH_2), 2,40 ppm (2H, çoklu, CH_2), 1,17 ppm (3H, üçlü, CH_3).

$^{13}\text{C NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, δ) : 15,01; 24,45; 42,60; 47,47; 61,35; 113,40; 116,21; 130,35; 132,77; 137,27; 148,22; 150,43; 155,37; 164,09; 171,46.

3.3.2.3. 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[2,3,c]-piridin-3-karboksilat

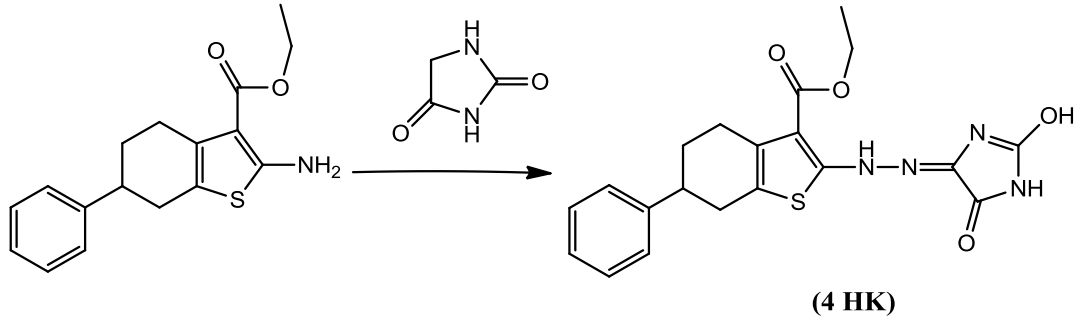


(3 HK)

Şekil 49 (3) numaralı amin bileşiğinin hidantoin ile kenetlenme reaksiyonu

Başlık 3.3.2.1'de de belirtildiği gibi çıkış bileşiğindeki amin olarak 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karbonitril bileşiği (1,93 g, 0,010 mol) kullanılarak sentezlenmiştir. Verim: %50,9 EN : 283-285°C. **FTIR (ATR)** : 3248 cm^{-1} ve 3176 cm^{-1} NH ve OH, 2901-2980 cm^{-1} alifatik C-H, 2212 cm^{-1} CN, 1772 cm^{-1} C=O, 1688 cm^{-1} C=O gerilmesine aittir. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ) : 12,50 ppm (1H, tekli, NH), 10,91 ppm (1H, tekli, OH), 8,99 ppm (1H, tekli, NH), 3,39 ppm (2H, tekli, NCH_3), 2,80 ppm (2H, üçlü, CH_2), 2,70 ppm (2H, üçlü, CH_2), 2,45 ppm (3H, tekli, CH_2). ^{13}C (CDCl_3) : 32,97; 47,91; 56,31; 65,57; 113,82; 116,05; 132,57; 135,06; 148,65; 150,93; 157,17; 169,26; 173,25.

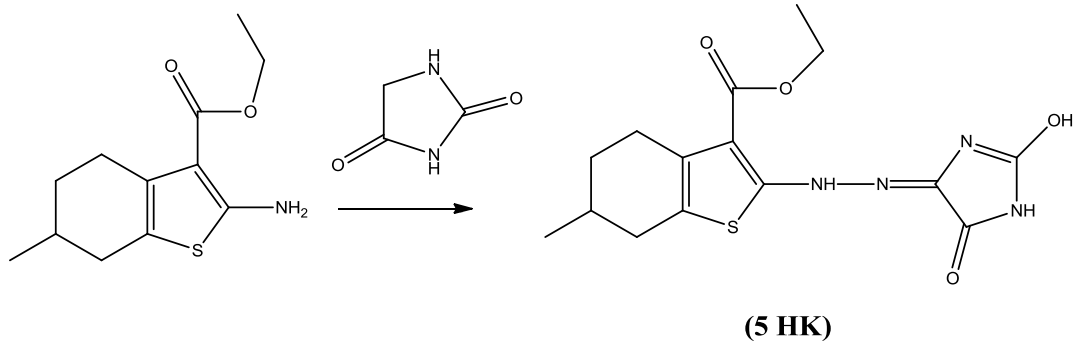
3.3.2.4. 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-fenil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril



Şekil 50 (4) numaralı amin bileşiğinin hidantoin ile kenetlenme reaksiyonu

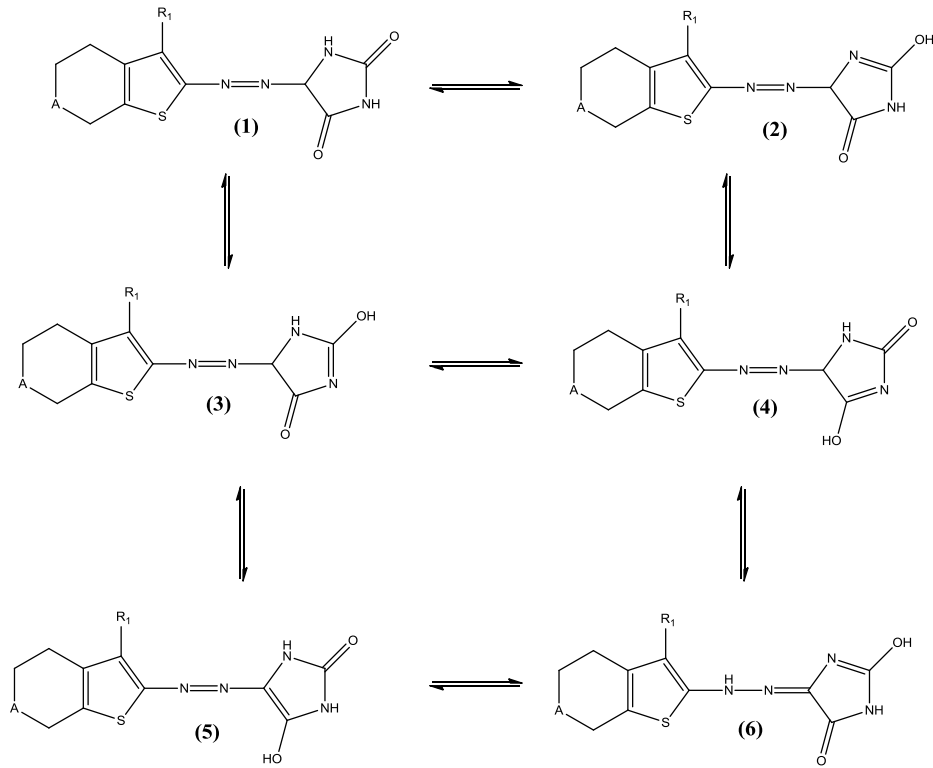
Başlık **3.3.2.1**'de belirtildiği gibi çıkış bileşiğindeki amin olarak etil 2-amino-6-fenil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karboksilat (2,55 g, 0,010 mol) bileşiğinden yola çıkılarak sentezlendi. Verim: %19,6 EN: 141-142 °C. **FTIR (ATR)** : 3470 cm^{-1} , 3353 cm^{-1} NH ve OH, 2928 cm^{-1} alifatik C-H, 1776 cm^{-1} C=O, 1706 cm^{-1} C=O gerilmesine aittir. **$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ)** : 10,60 ppm (1H, tekli, NH), 8,51 ppm (2H, tekli, OH ve NH), 7,33 ppm (5H, çoklu, Ar-H), 4,18 ppm (2H, dördlü, CH_2CH_3), 2,98 ppm ve 2,45 ppm (5H, çoklu, CHCH_2CH_2), 2,10 ppm ve 1,85 ppm (2H, ikili, CH_2), 1,20 ppm (3H, üçlü, CH_3). **^{13}C (CDCl_3)** : 14,84; 27,31; 30,19; 32,23; 43,39; 59,07; 102,89; 115,63; 126,35; 127,26; 128,76; 131,70; 146,21; 163,44; 165,48.

3.3.2.5. Etil 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil 4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karboksilat



Şekil 51 (5) numaralı amin bileşiğinin hidantoin ile kenetlenme reaksiyonu

Başlık 3.3.2.1'de belirtildiği gibi çıkış bileşiğindeki amin olarak etil 2-amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karboksilat (2,39 g, 0,010 mol) bileşiğinden yola çıkılarak sentezlendi. Verim: %45,2 EN : 95-97 °C.



Şekil 52 Amin bileşiklerinin imidazolidin-2,4-dion ile diazolandıktan sonraki muhtemel tautomerik formları

3.3.3. Bileşiklerin korozyon etkileri

Korozyon çalışmaları asidik, bazik ve tuzlu ortam olmak üzere 3 ortamda yapılmıştır. Bu ortamlar için 0,10M H₂SO₄, 0,10 M NaOH ve 0,10 M NaCl çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir çözeltinin 10, 20, 50, 100 ve 200 ppm'lik inhibitörlü çözeltileri hazırlanmıştır.

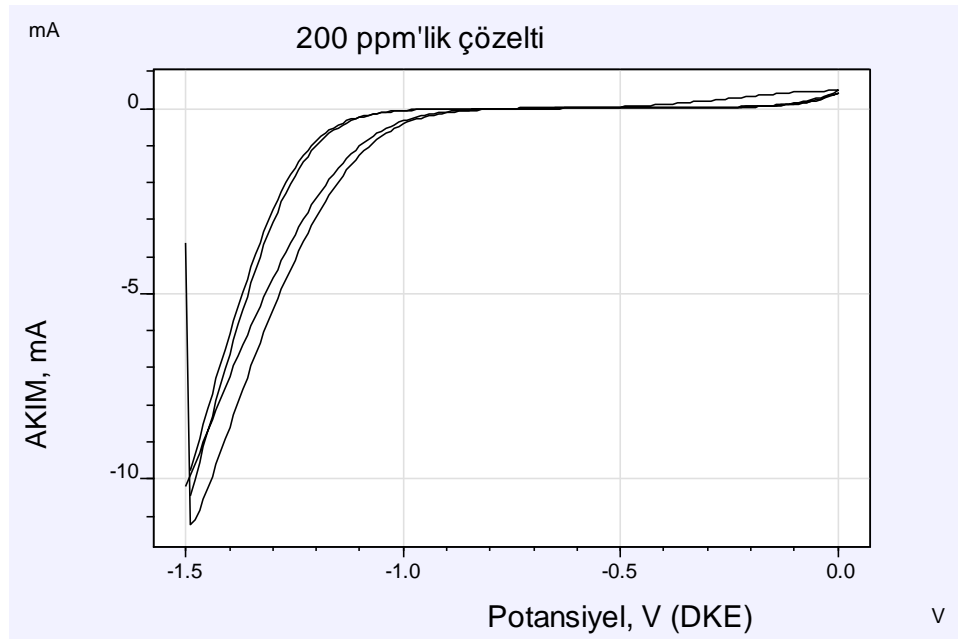
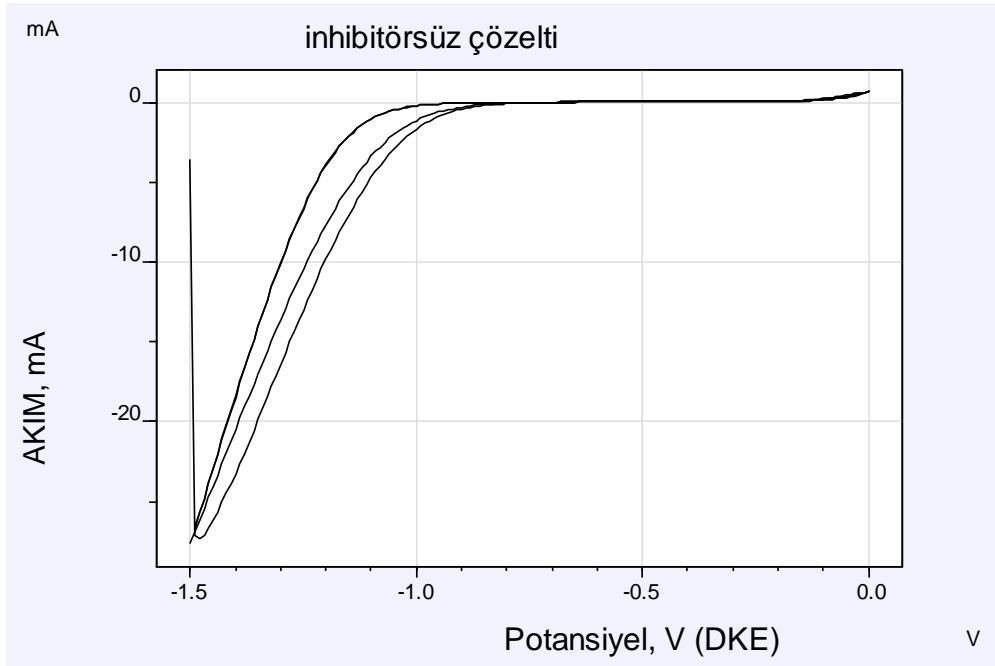
Stok çözelti ve 5'er tane inhibitörlü çözelti toplamda 6 çözelti her bir deney için hazırlanmıştır. (1HK) maddesi üç ortamda da çözünmediğinden dolayı korozyon etkisine bakılmamıştır. (2HK), (4HK) ve (5HK) maddesi sadece NaOH ortamında çözüldüğünden dolayı tek ortamda korozyon etkinliğine bakılmıştır. (3HK) maddesi ise üç ortamda da çözünmüştür ve her bir ortamda korozyon etkinliğine bakılmıştır.

3.3.3.1. 0,10 M H₂SO₄ için elde edilen deneysel veriler

Dönüşümlü voltametri eğrileri madde (3 HK)

CV taraması 0.05 V/s tarama hızıyla gerçekleştirildi. Tarama -1.5 V ve 0 V potansiyel değerleri arasında yapıldı. 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm ve 200 ppm inhibitörlü çözeltilerin her biri için 2 farklı tarama yapılmıştır. Karşılaştırma için stok (inhibitörsüz) çözeltinin de CV değerleri verilerek karşılaştırma yapılmıştır.

Şekillerde de görüldüğü gibi katodik bölgede inhibitör, ortamdaki iyonların indirgenmesini azaltmıştır. Ancak anodik bölgede akımda önemli bir azalma ya da değişiklik olmadığından, malzemenin korozyonuna etkisi olmamıştır. Sonuç olarak koruma sağlanamamıştır. Diğer ppm'ler için de sonuçlar bu şekildedir.

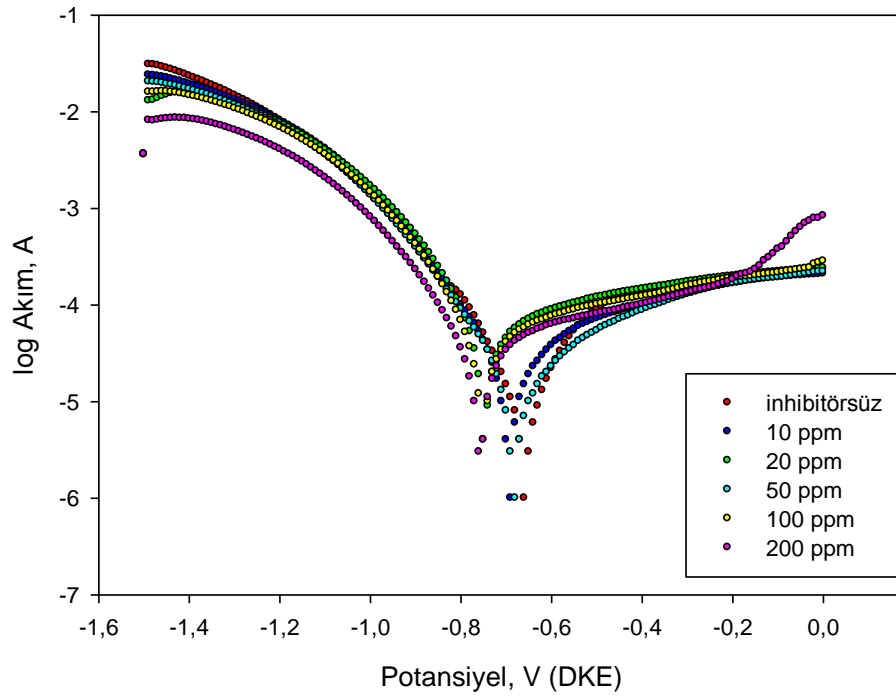


Şekil 53 (3 HK) numaralı bileşiğin 0,1M H₂SO₄ için CV eğrileri

Tafel polarizasyon eğrileri madde (3 HK)

Tafel polarizasyon eğrileri 0.005 V/s tarama hızı ile yapılmıştır. Tarama -2.2 V ve 0.2 V potansiyel değerleri arasında yapılmıştır.

Katodik akımda inhibitörsüz ortama göre inhibitörlü ortamların hiçbirinde önemli bir değişiklik yoktur. Ancak 200 ppm de akımda azda olsa düşme görülmesine rağmen önemsenecek bir koruma sağlanmamıştır. Anodik dalda ise akım en düşük inhibitörsüz ile 50 ppm arasında görülmektedir. Diğer inhibitörlerde akım inhibitörsüz çözeltiye göre daha yüksek olduğundan dolayı koruma sağlanamamıştır. 50 ppm'de ise önemsenecek miktarda olmasa da akımda azalma meydana gelerek koruma sağlanmıştır. Sonuç olarak inhibitörün korozyona önemli bir etkisi yoktur.



Şekil 54 (3HK) numaralı bileşiğin 0,1M H₂SO₄ için Tafel eğrileri

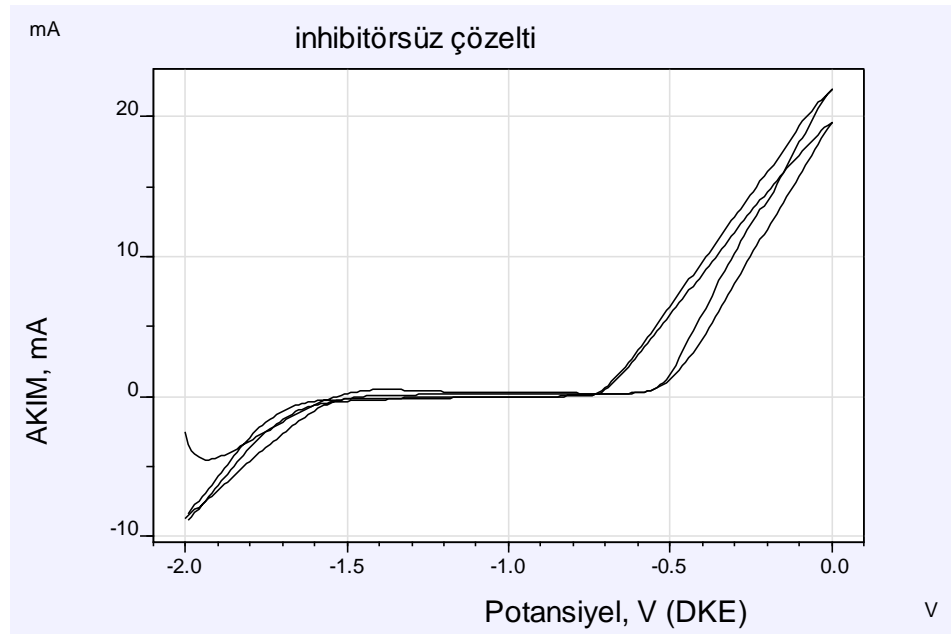
3.3.3.2. 0,1M NaCl için elde edilen deneysel veriler

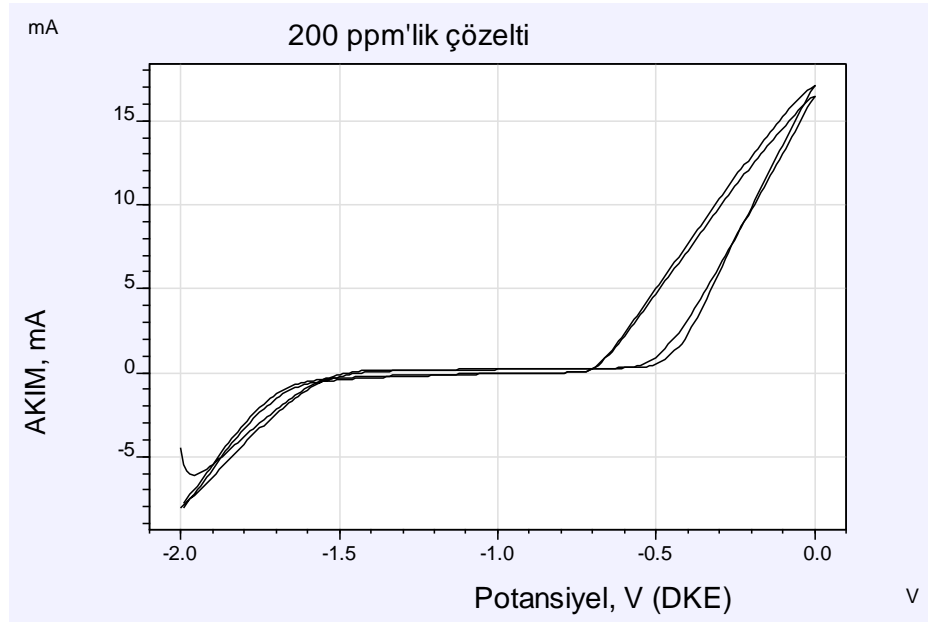
Dönüşümlü voltametri eğrileri madde (3 HK)

CV taraması 0.05 V/s tarama hızıyla gerçekleştirildi. Tarama -2 V ve 0 V potansiyel değerleri arasında yapıldı. 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm ve 200 ppm inhibitörlü

çözeltilerin her biri için 2 farklı tarama yapılmıştır. Karşılaştırma için stok (inhibitörsüz) çözeltinin de CV değerleri verilerek karşılaştırma yapılmıştır.

Şekilde de görüldüğü gibi hem inhibitörlü ortamda hem de inhibitörsüz ortamda geri dönüş akımında daha yüksek bir akım gözlemlendiğinden çukurcuk korozyonu meydana gelmiştir. İki ortamda da -0,5 V akımda transpasifleşme gözlenmiştir. Yani pasifliği bozulmuştur. Sonuç olarak her iki şekilde hemen hemen birbirinin aynısıdır. Bu da bize korunmanın sağlanmadığını göstermektedir. Diğer ppm'ler için de sonuçlar bu şekildedir.



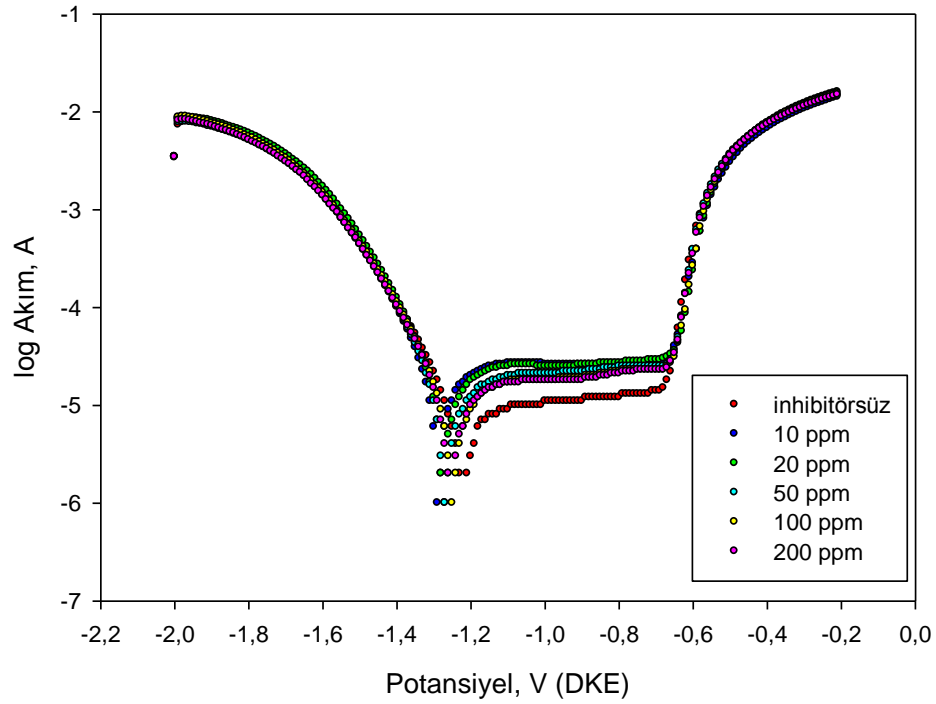


Şekil 55 (3HK) numaralı bileşiğin 0,1M NaCl için CV eğrileri

Tafel polarizasyon eğrileri madde (3 HK)

Tafel polarizasyon eğrileri 0.005 V/s tarama hızı ile yapılmıştır. Tarama -2 V ve -0.2 V potansiyel değerleri arasında yapılmıştır.

Katodik akımda inhibitörsüz ortama göre inhibitörlü ortamların hiçbirinde akımda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Anodik akımda mekanizma olarak değişiklik olmamakla birlikte, anodik akımı en düşük olan inhibitörsüz çözeltidir. Daha sonra sırasıyla 200 ppm, 100 ppm, 50 ppm, 20 ppm ve 10 ppm'lik inhibitör çözeltilerinde akım düşüktür. İnhibitörsüz çözeltide akımın az da olsa düşük olması inhibitörlü çözeltilerin korozyon hızını artırdığını gösterir. Korozyon potansiyelinde önemli bir değişiklik yoktur. Sonuç olarak inhibitörün korozyona önemsenecek bir etkisi olmamıştır.



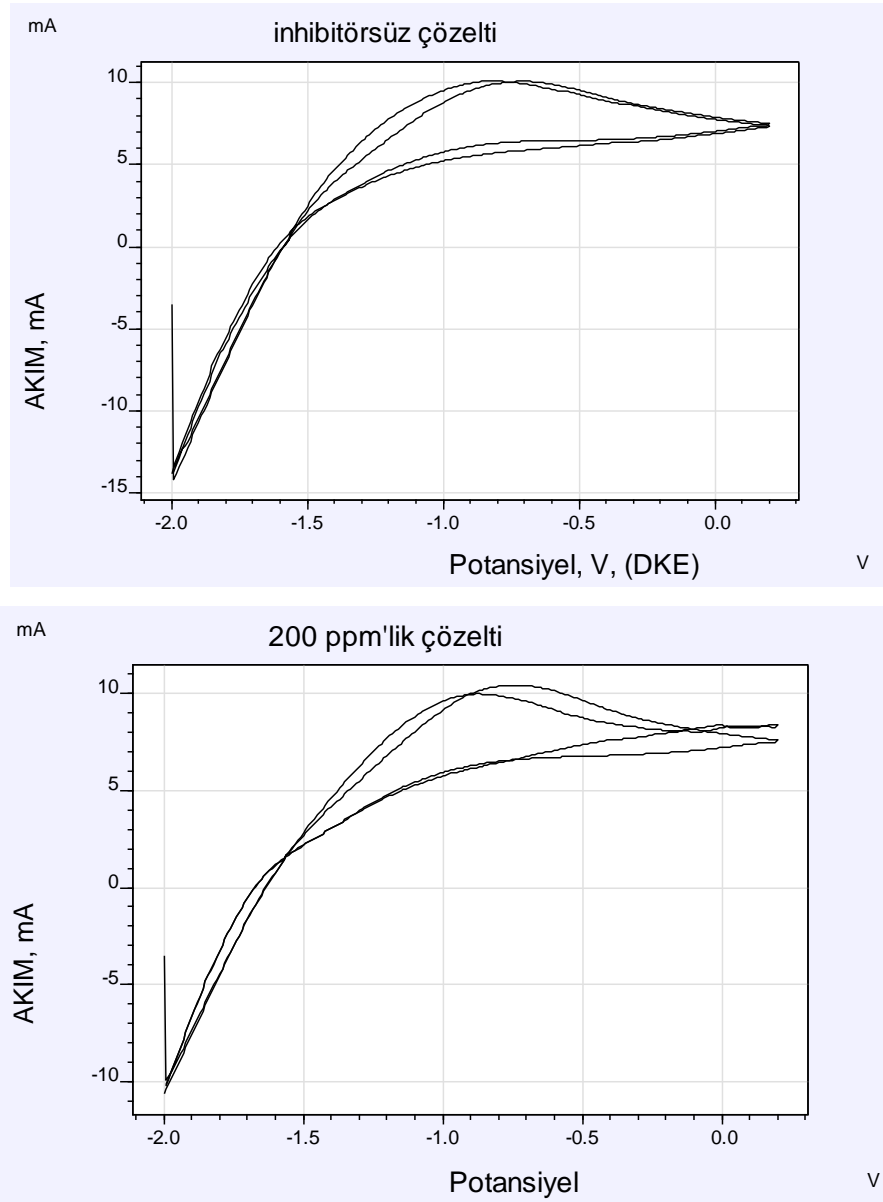
Şekil 56 (3 HK) numaralı bileşiğin 0,1M NaCl için Tafel eğrileri

3.3.3.3. 0,1M NaOH için elde edilen deneysel veriler

Dönüşümlü voltametri eğrileri madde (3 HK)

CV taraması 0.05 V/s tarama hızıyla gerçekleştirildi. Tarama -2 V ve 0.2 V potansiyel değerleri arasında yapıldı. 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm ve 200 ppm inhibitörlü çözeltilerin her biri için 2 farklı tarama yapılmıştır. Karşılaştırma için stok (inhibitörsüz) çözeltinin de CV değerleri verilerek karşılaştırma yapılmıştır.

İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda -1.5 V civarında transpasifleşme gözlenmiştir. Yani pasifliği bozulmuştur. Anodik bölgede de katodik bölgede de hemen hemen bir değişim olmamıştır. Bu da inhibitörün korozyona bir etkisi olmadığını göstermektedir. Diğer ppm'ler için de sonuçlar bu şekildedir.



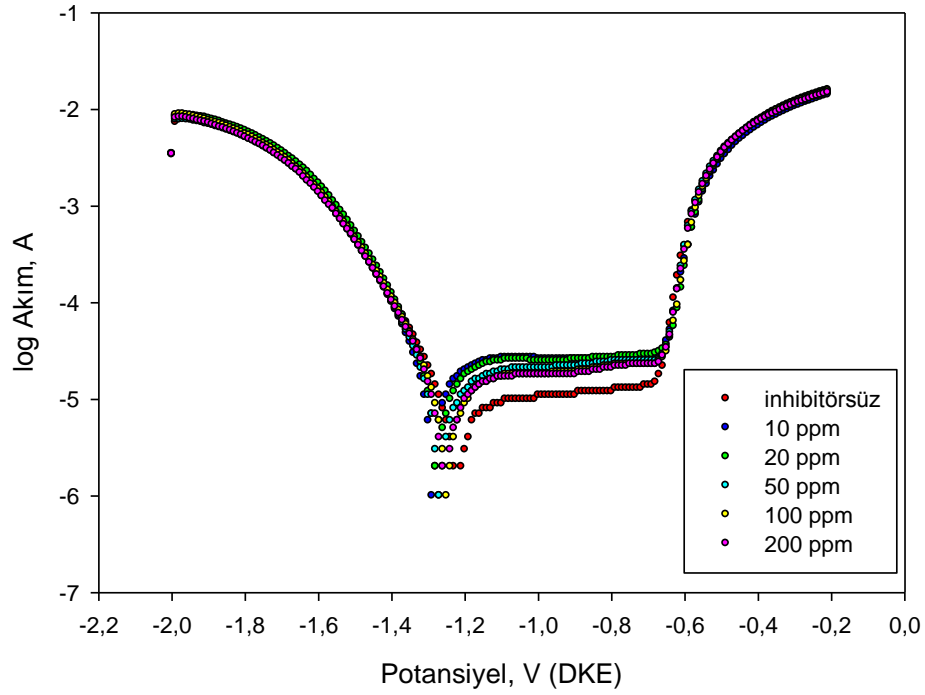
Şekil 57 (3 HK) numaralı bileşğin 0,1M NaOH için CV eğrileri

Tafel polarizasyon eğrileri madde (3 HK)

Tafel polarizasyon eğrileri 0.005 V/s tarama hızı ile yapılmıştır. Tarama -2.2 V ve -0.5 V potansiyel değerleri arasında yapılmıştır.

Anodik akımda ve katodik akımda da inhibitörsüz çözeltinin akımı inhibitörlü çözeltilerin akımından önemsenecek miktar olmasa da daha küçüktür. Anodik ve

katodik akımın her ikisinde de mekanizmalar birbirine çok yakın olduğundan dolayı korozyon hızı etkilenmemiştir. Sonuç olarak inhibitörün korumaya herhangi bir etkisi yoktur.



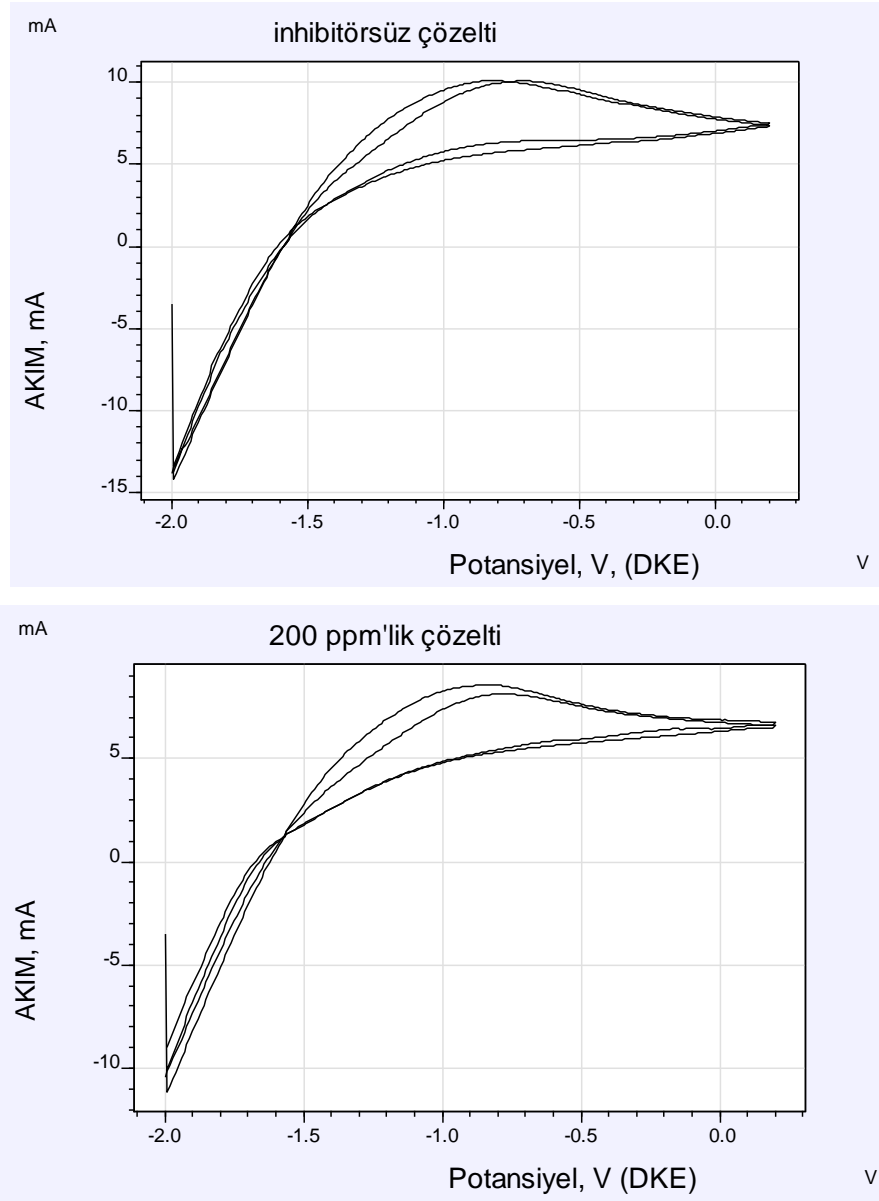
Şekil 58 (3 HK) numaralı bileşiğin 0,1M NaOH için Tafel eğrileri

Dönüşümlü voltametri eğrileri madde (2 HK)

CV taraması 0.05 V/s tarama hızıyla gerçekleştirildi. Tarama -2 V ve 0.2 V potansiyel değerleri arasında yapıldı. 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm ve 200 ppm inhibitörlü çözeltilerin her biri için 2 farklı tarama yapılmıştır. Karşılaştırma için stok (inhibitörsüz) çözeltinin de CV değerleri verilerek karşılaştırma yapılmıştır.

İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda -1.5 V civarında transpasifleşme gözlenmiştir. Yani pasifliği bozulmuştur. Anodik bölgede de katodik bölgede de hemen hemen bir değişim olmamıştır. Her ne kadar başlangıç akımlarında fark olsa da bu

önemsenecek bir fark değildir. Bu da inhibitörün korozyona bir etkisi olmadığını göstermektedir. Diğer ppm'ler için de sonuçlar bu şekildedir.

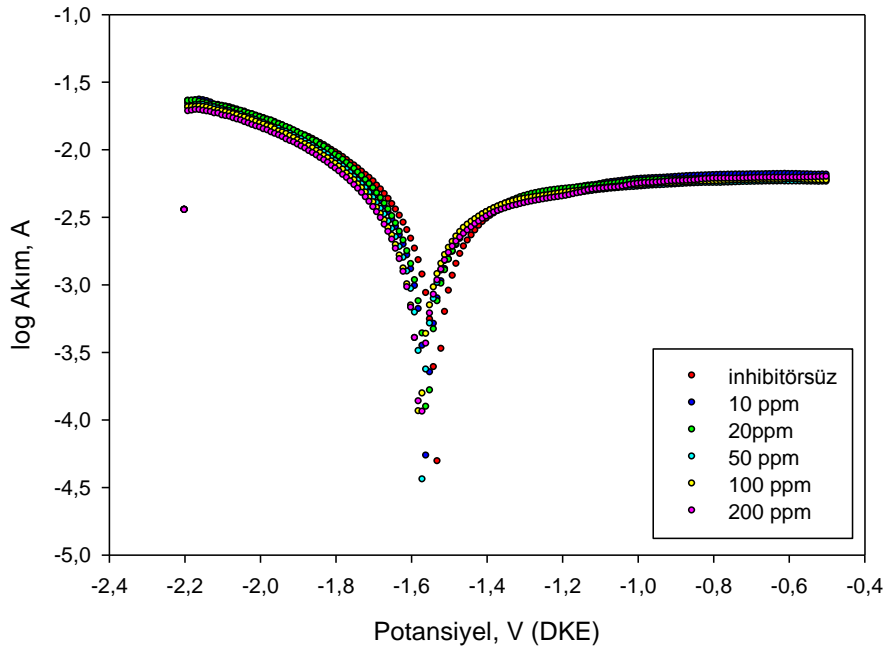


Şekil 59 (2 HK) numaralı bileşiğin 0,1M NaOH için CV eğrileri

Tafel polarizasyon eğrileri madde (2 HK)

Tafel polarizasyon eğrileri 0.005 V/s tarama hızı ile yapılmıştır. Tarama -2.2 V ve -0.5 V potansiyel değerleri arasında yapılmıştır.

Anodik akımda inhibitörsüz çözeltinin akımı inhibitör içeren çözeltilerin akımına göre daha küçüktür. Buda anodik kolda inhibitörün korozyona etkisi olmadığını gösterir. Katodik dalda ise her ne kadar özellikle 200 ppm'le 100 ppm'in akımı inhibitörsüz çözeltilere göre daha düşük olsa da önemsenecek bir küçülme değildir. Genel olarak anodik bölgede de katodik bölgede de mekanizma aynıdır. Sonuç olarak inhibitörün korumaya önemsenecek bir etkisi yoktur.



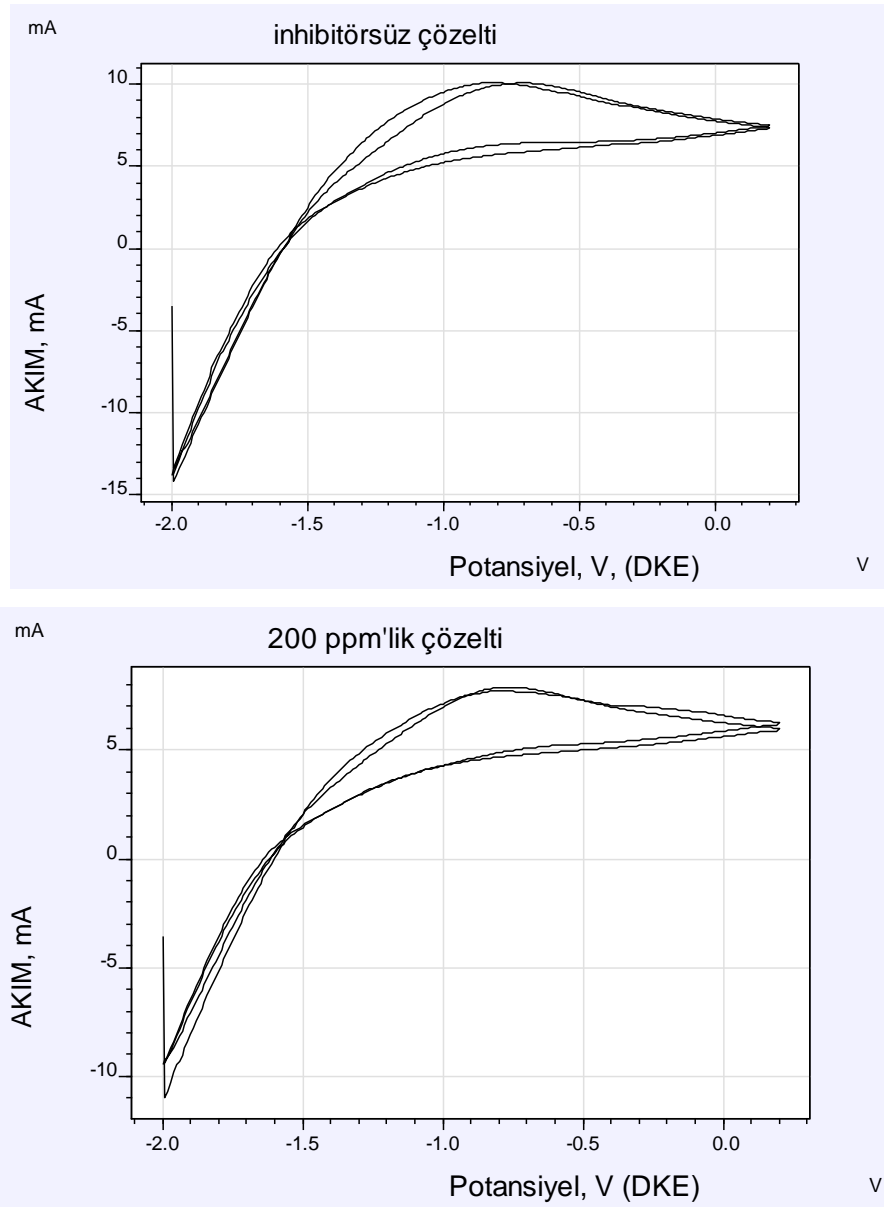
Şekil 60 (2 HK) numaralı bileşiğin 0,1M NaOH için Tafel eğrileri

Dönüşümlü voltametri eğrileri madde (4 HK)

CV taraması 0.05 V/s tarama hızıyla gerçekleştirildi. Tarama -2 V ve 0.2 V potansiyel değerleri arasında yapıldı. 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm ve 200 ppm inhibitörlü çözeltilerin herbiri için 2 farklı tarama yapılmıştır. Karşılaştırma için stok (inhibitörsüz) çözeltinin de CV değerleri verilerek karşılaştırma yapılmıştır.

İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda -1.4 V civarında anodik akım gözlenmiştir. İnhibitörsüz ortamda en yüksek akım geçişi 10 mA iken, inhibitörlü ortamda 8 mA'e düşmüştür. Her ne kadar başlangıç akımlarında fark olsa da bu önemsenecek bir fark

değildir. Bu da inhibitörün korozyona az da olsa bir etkisi olduğunu göstermektedir. Diğer ppm'ler için de sonuçlar bu şekildedir.

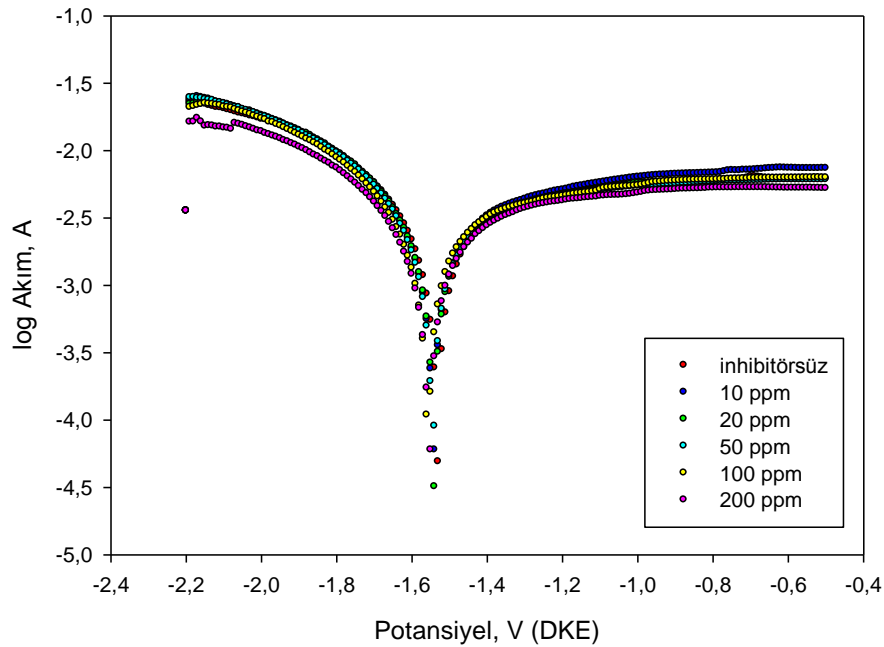


Şekil 61 (4 HK) numaralı bileşiğin 0,1M NaOH için CV eğrileri

Tafel polarizasyon eğrileri madde (4 HK)

Tafel polarizasyon eğrileri 0.005 V/s tarama hızı ile yapılmıştır. Tarama -2.2 V ve -0.5 V potansiyel değerleri arasında yapılmıştır.

Anodik akımda inhibitörsüz çözelti ile 200 ppm'lik inhibitörlü çözeltinin akımı diğer inhibitörlü çözeltilere göre daha küçüktür. 200 ppm'lik çözeltinin akımı azda olsa inhibitörsüz çözeltilere göre düşük olmasına rağmen bu önemsenecek bir değer değildir. Bu nedenle anodik dalda inhibitörün korozyona bir etkisi yoktur. Katodik dalda ise; 200 ppm, 100 ppm ve 50 ppm'lik çözeltilerin akımı inhibitörsüz çözeltilere göre daha azdır. Önemsenecek miktarda bir azalma olmadığından dolayı korumadan söz edemeyiz. Sonuç olarak inhibitörün korozyonu korumada bir etkisi yoktur.

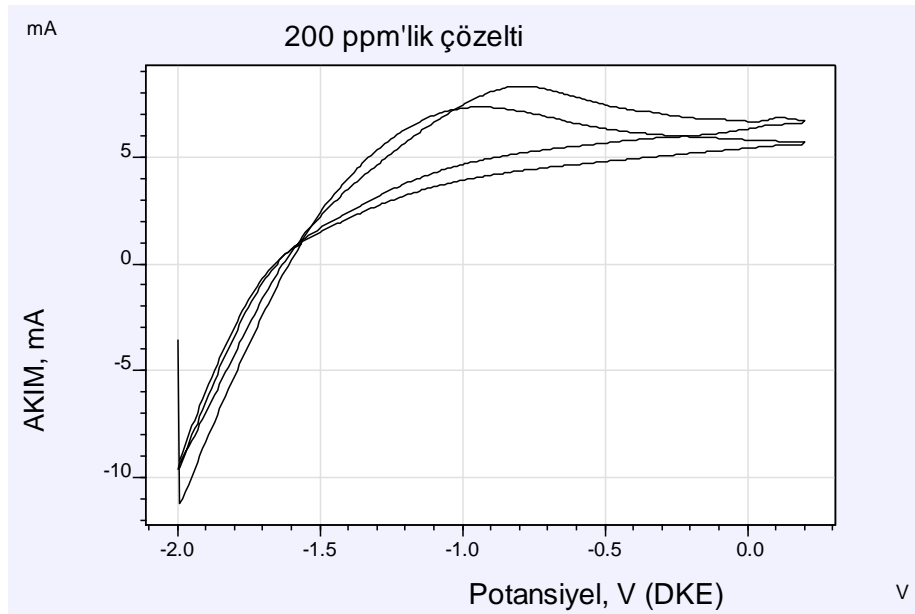
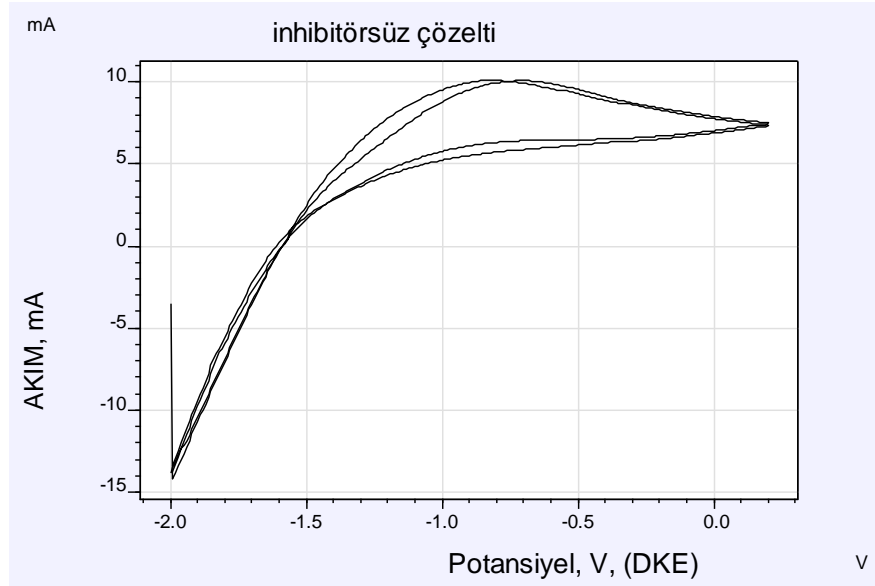


Şekil 62 (4 HK) numaralı bileşiğin 0,1M NaOH için Tafel eğrileri

Dönüşümlü voltametri eğrileri madde (5 HK)

CV taraması 0.05 V/s tarama hızıyla gerçekleştirildi. Tarama -2 V ve 0.2 V potansiyel değerleri arasında yapıldı. 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm ve 200 ppm inhibitörlü çözeltilerin her biri için 2 farklı tarama yapılmıştır. Karşılaştırma için stok (inhibitörsüz) çözeltinin de CV değerleri verilerek karşılaştırma yapılmıştır.

İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda -1.5 V civarında transpasifleşme gözlenmiştir. Yani pasifliği bozulmuştur. Anodik bölgede de katodik bölgede de hemen hemen bir değişim olmamıştır. Her ne kadar başlangıç akımlarında fark olsa da bu önemsenecek bir fark değildir. Bu da inhibitörün korozyona bir etkisi olmadığını göstermektedir. Diğer ppm'ler için de sonuçlar bu şekildedir.

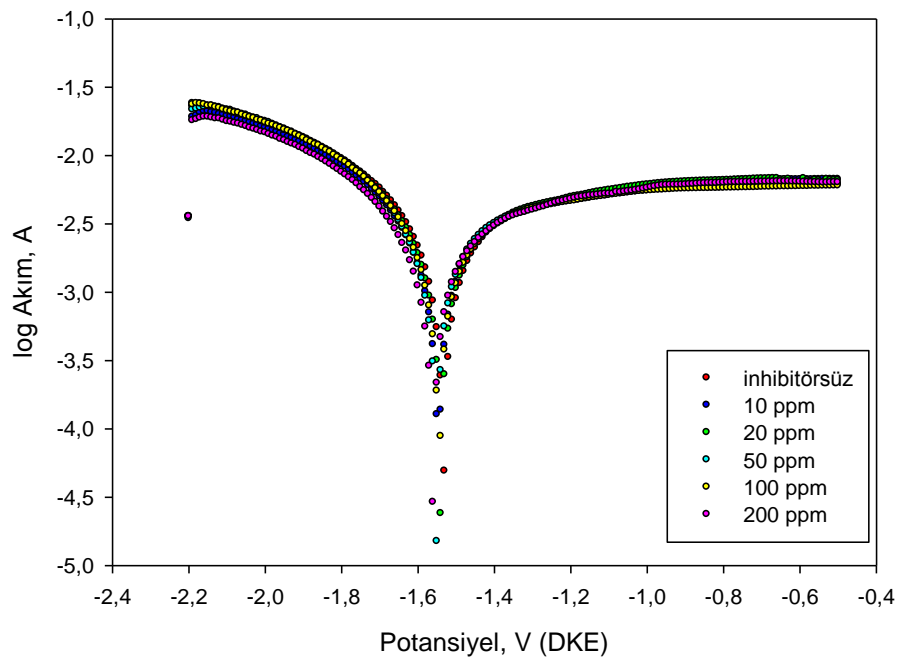


Şekil 63 (5 HK) numaralı bileşiğin 0,1M NaOH için CV eğrileri

Tafel polarizasyon eğrileri madde (5 HK)

Tafel polarizasyon eğrileri 0.005 V/s tarama hızı ile yapılmıştır. Tarama -2.2 V ve -0.5 V potansiyel değerleri arasında yapılmıştır.

Anodik dalda en düşük akım inhibitörlü çözeltilere aittir. Bu da inhibitörün anodik dalda korumaya etkisi az da olduğunu gösterir. Katodik dalda ise; 200 ppm, 100 ppm, 50 ppm, 20 ppm ve 10 ppm'lik çözeltiler azda olsa inhibörsüz çözeltilere göre daha düşük akım göstermiştir. Fakat bu düşük akım önemsenecek miktarda değildir. Sonuç olarak inhibitörün korozyonu korumaya etkisi yoktur.



Şekil 64 (5 HK) numaralı bileşiğin 0,1M NaOH için Tafel eğrileri

Çizelge 3.1. 0.10M NaCl ortamında inhibitör olarak kullanılan (3 HK) numaralı maddesinin korozyon parametreleri

0,10M NaCl (3 HK)	ORTAM	Ecorr	İcor	RP	ba	bc	CR	Etkinlik
		V	A/cm ²	Ohm	V/dec	V/dec	mm/y	%
	İnhibitörsüz	-1.2173	6.932E-6	8634	1.221	0.155	0.07561	
	10 ppm	-1.2758	1.515E-5	3548	0.654	0.153	0.1652	-118.55
	20 ppm	-1.2604	1.606E-5	3694	0.948	0.160	0.1752	-131.67
	50 ppm	-1.2705	1.371E-5	4299	1.233	0.152	0.1495	-97.78
	100 ppm	-1.2543	1.17E-5	4879	1.039	0.151	0.1276	-68.78
200 ppm	-1.2443	1.029E-5	5470	0.723	0.158	0.1123	-48.44	

Çizelge 3.2. 0.10M H₂SO₄ ortamında inhibitör olarak kullanılan (3 HK) numaralı maddesinin korozyon parametreleri

0,10M H ₂ SO ₄ (3 HK)	ORTAM	Ecorr	İcor	Rp	ba	bc	CR	Etkinlik
		V	A/cm ²	Ohm	V/dec	V/dec	mm/y	%
	İnhibitörsüz	-0.6737	2.475E-5	2131	0.349	0.186	0.27	
	10 ppm	-0.6887	1.901E-5	2326	0.300	0.154	0.2074	23.19
	20 ppm	-0.7391	4.932E-5	1103	0.574	0.160	0.5369	-99.27
	50 ppm	-0.6669	1.276E-5	3309	0.257	0.157	0.1392	48.44
	100 ppm	-0.7428	3.507E-5	1398	0.436	0.152	0.3825	-41.70
200 ppm	-0.7561	3.321E-5	1784	0.634	0.174	0.3622	-34.18	

Çizelge 3.3. 0.10 M NaOH ortamında inhibitör olarak kullanılan (2 HK), (3 HK), (4HK) ve (5 HK) numaralı maddelerinin korozyon parametreleri

	ORTAM	Ecorr	İcor	Rp	ba	bc	CR	Etkinlik
		V	A/cm ²	Ohm	V/dec	V/dec	mm/y	%
0,10M NaOH	İnhibitörsüz	-1.5235	0.001841	55.29	0.598	0.385	20.08	
	10 ppm 2	-1.5694	0.001781	50.63	0.656	0.304	19.43	3.26
	20 ppm 2	-1.5683	0.001854	49.36	0.664	0.309	20.22	-0,71
	50 ppm 2	-1.5725	0.001639	54.89	0.629	0.309	17.88	10.98
	100ppm 2	-1.5618	0.001876	57.06	0.718	0.375	20.46	-1.9
	200 ppm2	-1.5750	0.001966	61.6	0.907	0.403	21.45	-6.79
	10 ppm 3	-1.5305	0.001913	51.26	0.616	0.357	20.87	-3.91
	20 ppm 3	-1.5371	0.002156	51.38	0.722	0.394	23.52	-17.11
	50 ppm 3	-1.5433	0.00206	54.92	0.780	0.391	22.47	-11.9
	100 ppm 3	-1.5517	0.002215	50.61	0.843	0.372	24.16	-20.32
	200 ppm 3	-1.5402	0.001958	52.11	0.652	0.367	21.36	-6.36
	10 ppm 4	-1.5304	0.002227	54	0.797	0.424	24.29	-20.97
	20 ppm 4	-1.5246	0.001995	54.53	0.689	0.394	21.76	-8.37
	50 ppm 4	-1.5400	0.002108	54.82	0.844	0.389	23	-14.50
	100 ppm 4	-1.5353	0.002125	59.11	0.858	0.436	23.18	-15.43
	200 ppm 4	-1.5678	0.001576	61.46	0.709	0.325	17.19	14.39
	10 ppm 5	-1.5396	0.002039	59.17	0.818	0.420	22.23	-10.76
	20 ppm 5	-1.5404	0.002131	55.8	0.861	0.401	23.24	-15.75
	50 ppm 5	-1.5457	0.002233	56.61	0.973	0.415	24.35	-21.29
	100 ppm 5	-1.5417	0.002431	58.28	1.187	0.450	26.52	-32.05
200 ppm 5	-1.5349	0.002029	64.13	0.811	0.475	22.13	-10.21	

4. SONUÇ VE YORUM

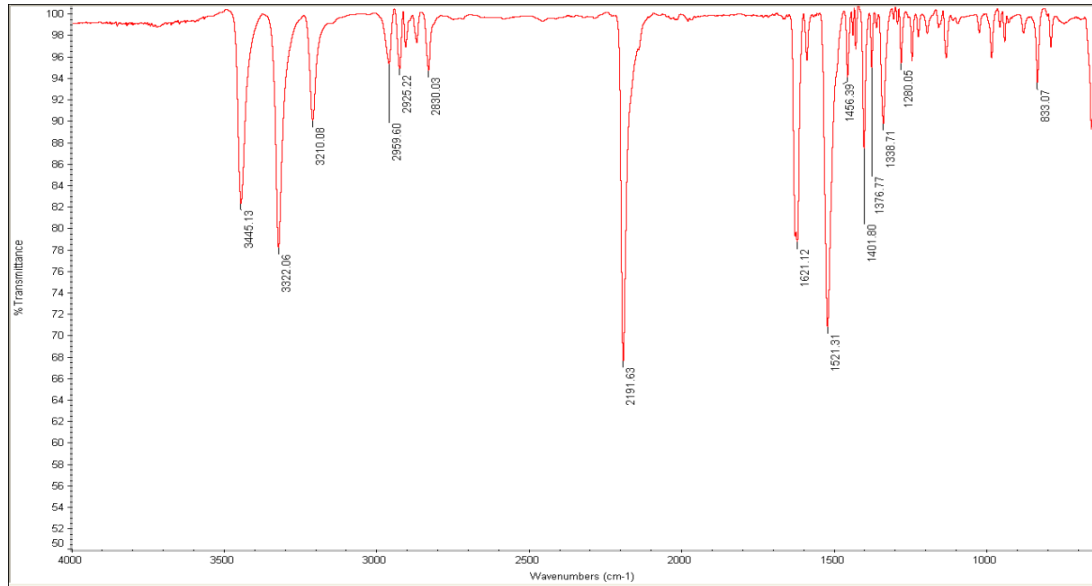
Bileşiklerin sentezlenmesinde FTIR Spektrumunda -NH_2 protonlarına ait olan piklerin 3470 cm^{-1} ilâ 3206 cm^{-1} aralığında çıktıkları görülmüştür. Alifatik C-H gerilmesine ait olan piklerin $2980\text{-}2916 \text{ cm}^{-1}$ aralığında çıktıkları görülmüştür. Bileşikte CN gruplarına ait olan piklerin 2207 cm^{-1} , 2197 cm^{-1} , 2191 cm^{-1} değerlerinde çıktıkları görülmüştür. Karbonil grubu içeren amin bileşiklerin C=O pikleri 1682 cm^{-1} ve 1660 cm^{-1} değerlerinde çıktıkları görülmüştür. Bileşiklerin ^1H NMR spektrumlarına bakıldığında NH_2 piklerinin 7.11 ppm ilâ 4.50 ppm aralıklarında gözlemlenmiştir. NMR spektrumlarına bakıldığında proton sayılarının hedeflenen bileşiklere uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumlarına bakıldığında sentezlenen bileşikteki karbon sayısı kadar karbon piki görülmüştür.

Bileşiklerin UV-vis. Spektrumlarına bakıldığında 1HK ve 2 HK olarak adlandırılan bileşiklerimizin etanol, asetonitril, benzen ve n-heksan içerisinde iki tautomerik formun olduğunu söyleyebiliriz. Diğer maddelerde bu tautomerik formlardan bahsedemeyiz.

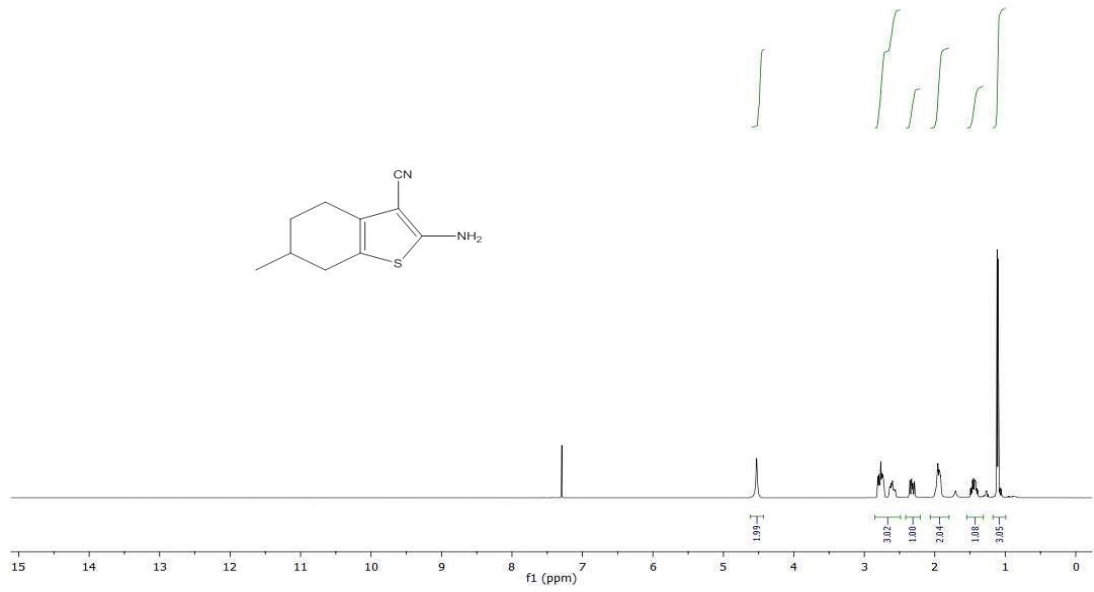
Sentezlenmiş olan amin bileşiklerimizin imidazolidin-2,4-dion ile kenetlenmesi sağlandı. Kenetlenme ürünleri sonunda elde edilen verilerden FTIR spektrumunda 3470 cm^{-1} – 3204 cm^{-1} aralığında NH ve OH gruplarına ait olan pikler görülmektedir. 1776 cm^{-1} ilâ 1679 cm^{-1} aralığında C=O gruplarına ait olan gerilme pikleri gözlemlenmiştir. ^1H NMR spektrumlarında NH_2 gruplarına ait olan piklerin kaybolduğu görülmüştür. Ayrıca 12.50 ppm ilâ 10.60 ppm arasında NH pikleri, 10.91 ppm ilâ 8.51 ppm aralığında -OH ve NH gruplarına ait piklerin varlığı görülmüştür. C NMR spektrumları incelendiğinde amin bileşiklerine ilave olarak imidazolidin-2,4-diondan gelen piklerin olduğu görülmektedir.

Diazo grubu ile kenetlenmiş olan bu bileşiklerin korozyon ölçümleri yapılarak inhibitör etkinliğine bakılması için, NaOH, NaCl ve H_2SO_4 ortamlarında maddelerin 10 ppm , 20 ppm , 50 ppm , 100 ppm ve 200 ppm 'lik çözeltileri hazırlandı. (1 HK)

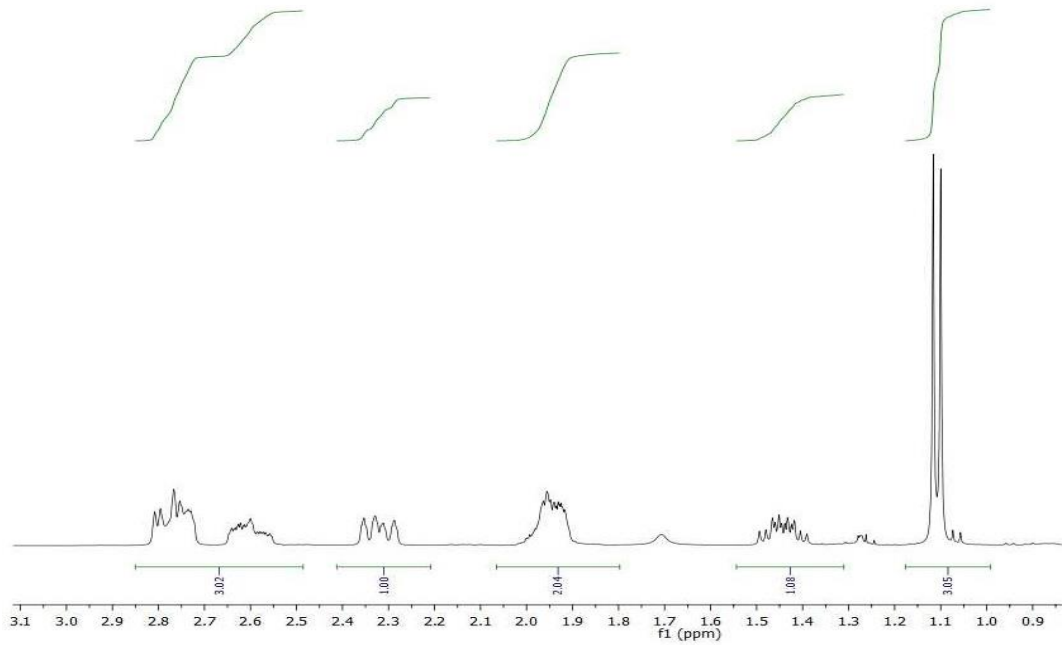
numaralı bileşimiz üç ortamda da çözünmemiştir. (2 HK), (4 HK), (5 HK), numaralı bileşiklerimiz sadece NaOH'li ortamda çözünmüştür. (3 HK) numaralı bileşimiz üç ortamda da çözünmüştür. Çözünmeyen bileşiklerin inhibitör etkinliğine bakılmamıştır. Bu ortamlarda maddelerin inhibitör etkinliği, dönüşümlü voltametri ve Tafel Ekstrapolasyon ile araştırılmıştır. Bileşiklerin Alüminyum çalışma elektroduna karşı çalışılan ortamlarda kayda değer korozyon engelleyici bir etkisinin bulunmadığı görülmüştür. Bunun nedeni de inhibitörlerimizin kimyasal yapısındaki ortaklanmamış elektronların metale yaklaşmaması olarak yorumlanabilir. Moleküllerin stereokimyası göz önüne alındığında aminotiyofen halkasındaki kükürt üzerinde bulunan elektronların aromatikliğe katkı sağladığı düşünülebilir. Azot ve oksijen üzerindeki elektronların konjugasyona katılmasından dolayı inhibitör etkilerinin az olması şeklinde yorumlanabilir.



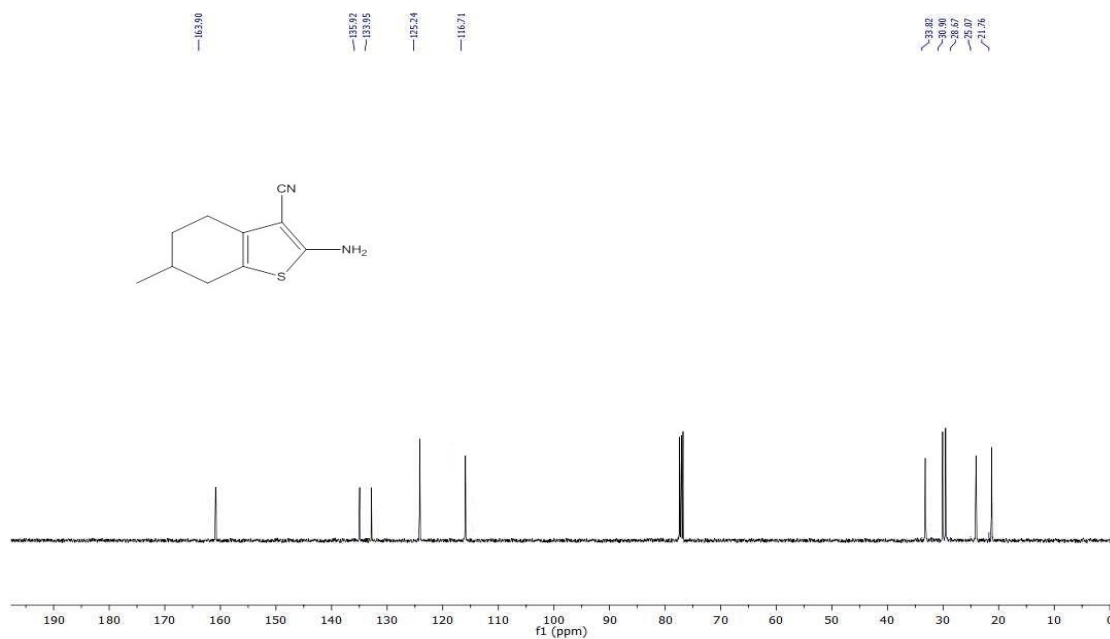
Şekil 65 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitrilbileşiğinin FT-IR spektrumu



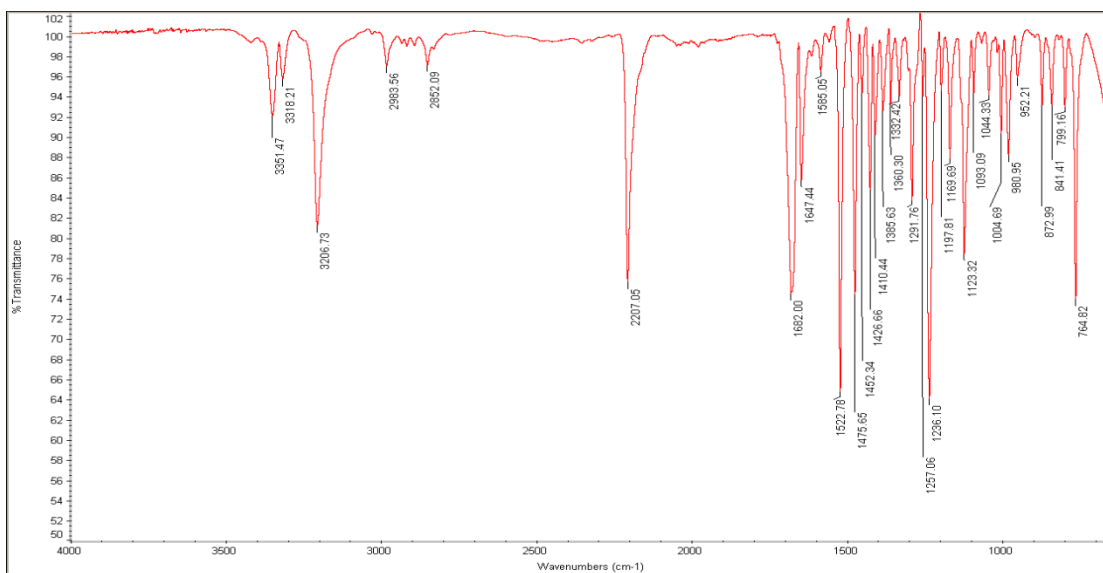
Şekil 66 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



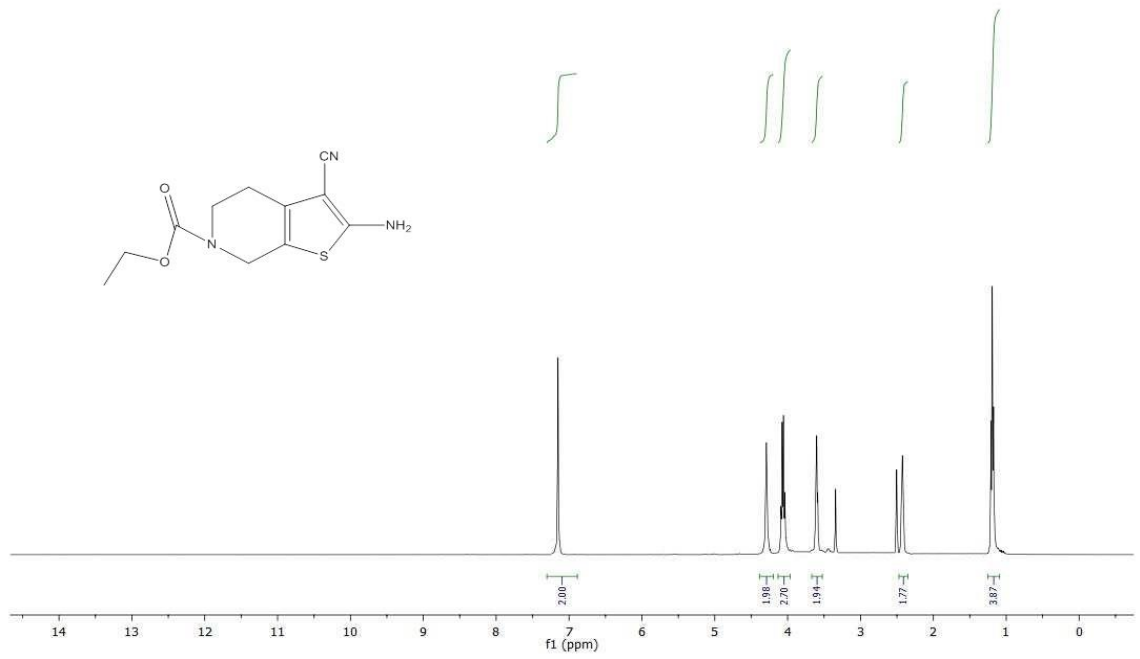
Şekil 67 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹H NMR spektrumu açık hali



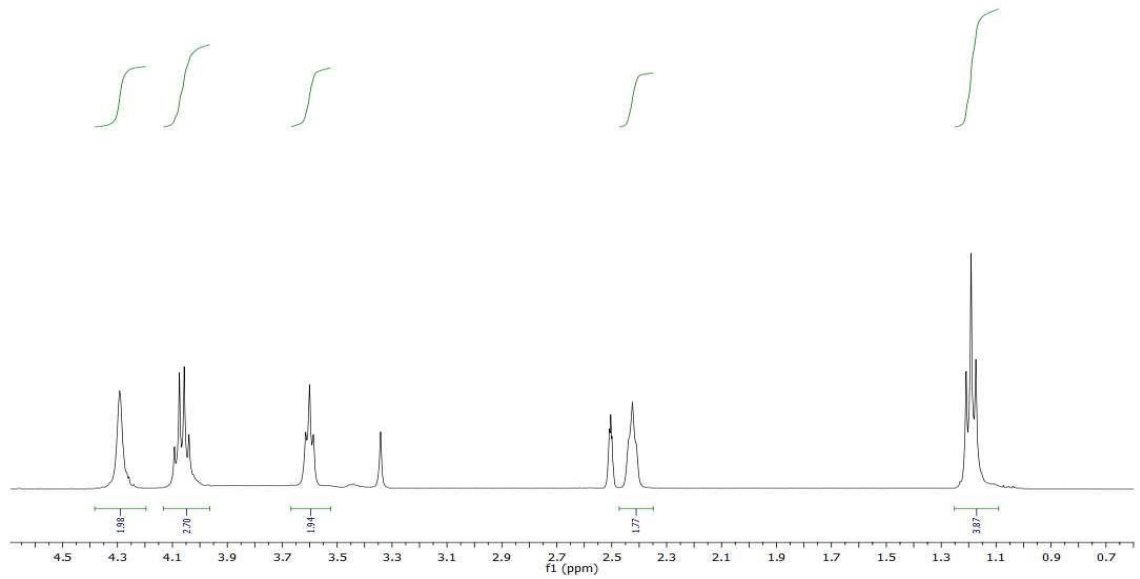
Şekil 68 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu



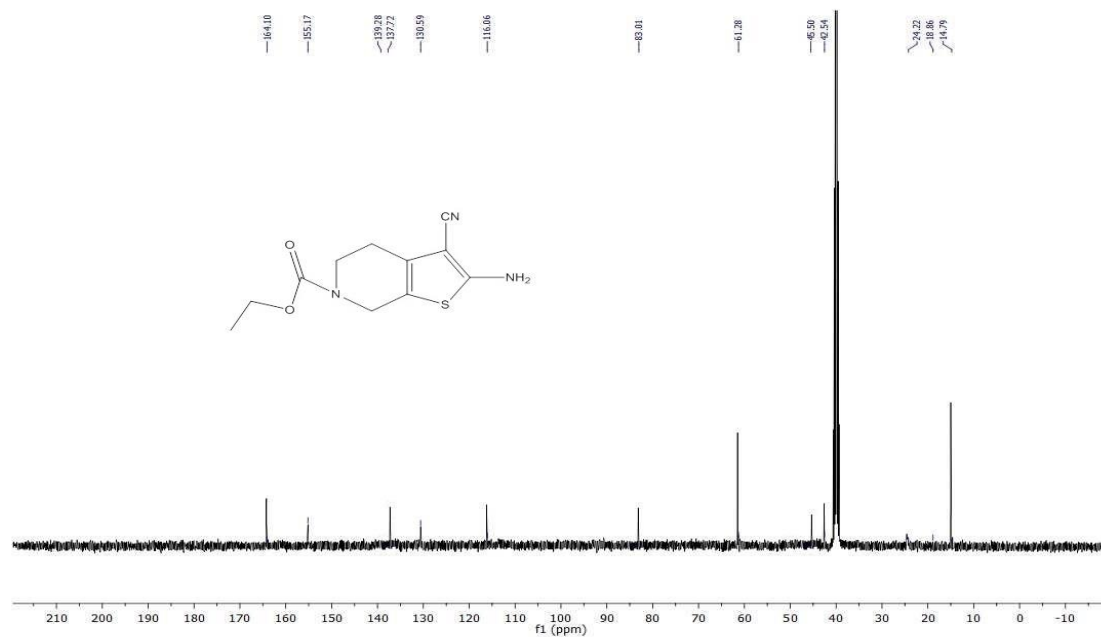
Şekil 69 Etil 2-amino-3-siyano-4,5-dihidrotyeno[2,3-c]piridin-6(7H)-karboksilat bileşiğinin FT-IR spektrumu



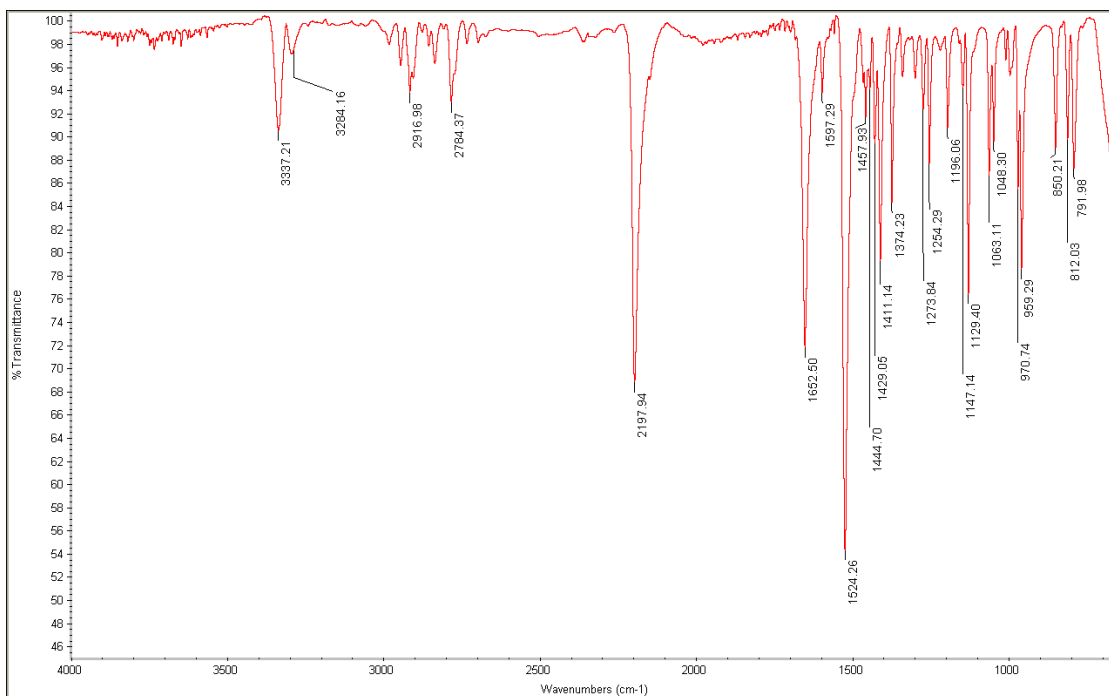
Şekil 70 Etil 2-amino-3-siyano-4,5-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-6(7H)-karboksilat bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



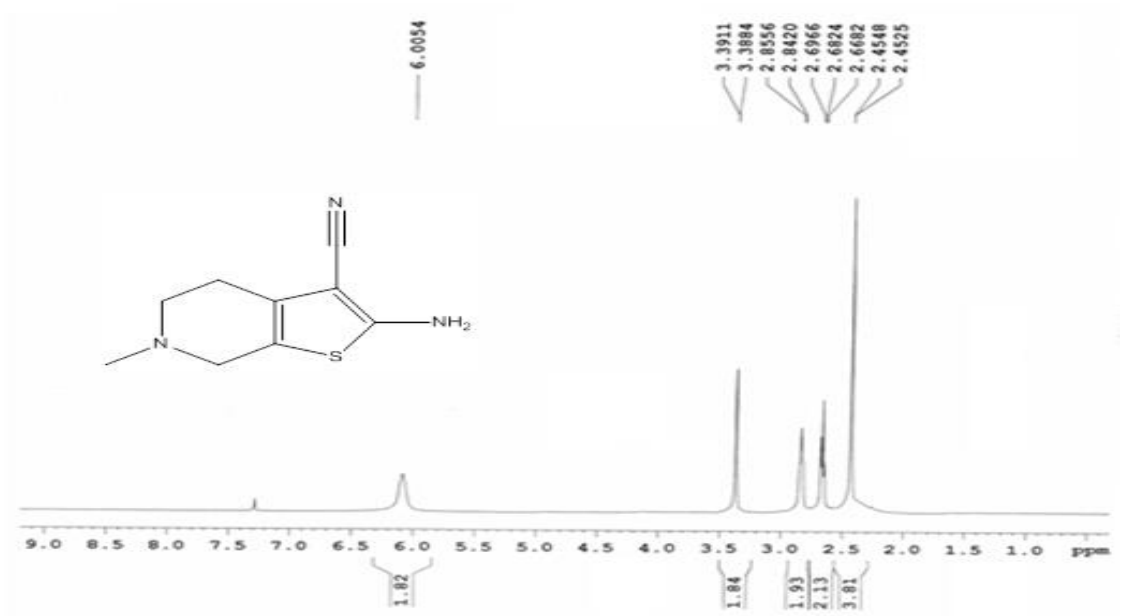
Şekil 71 Etil 2-amino-3-siyano-4,5-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-6(7H)-karboksilat bileşiğinin ¹H NMR spektrumu açık halı



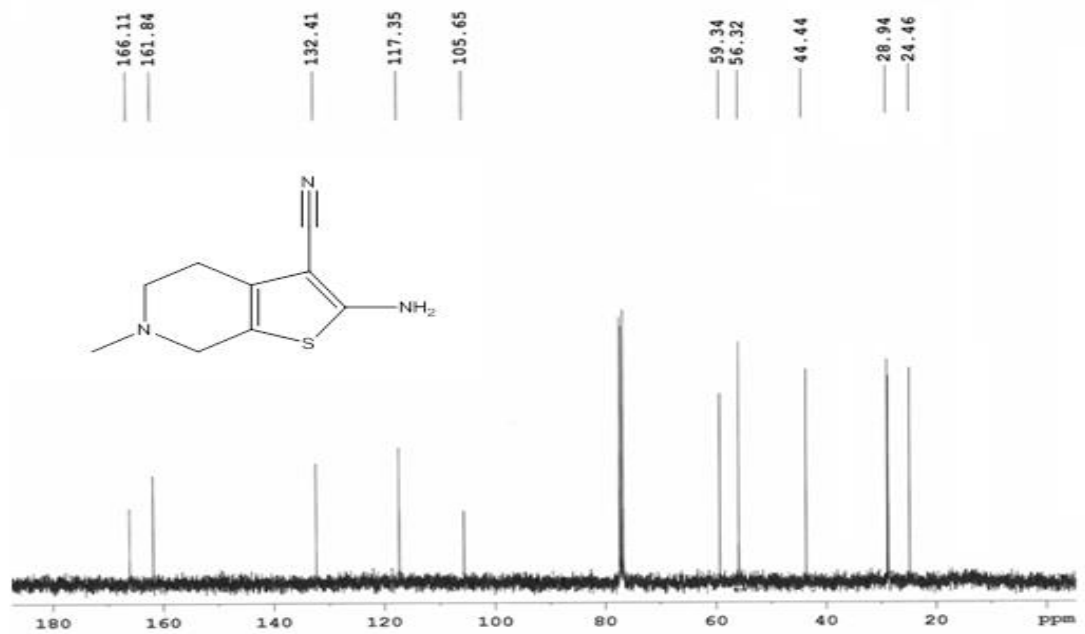
Şekil 72 Etil 2-amino-3-siyano-4,5-dihidrotiyeno[2,3-c]piridin-6(7H)-karboksilat bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



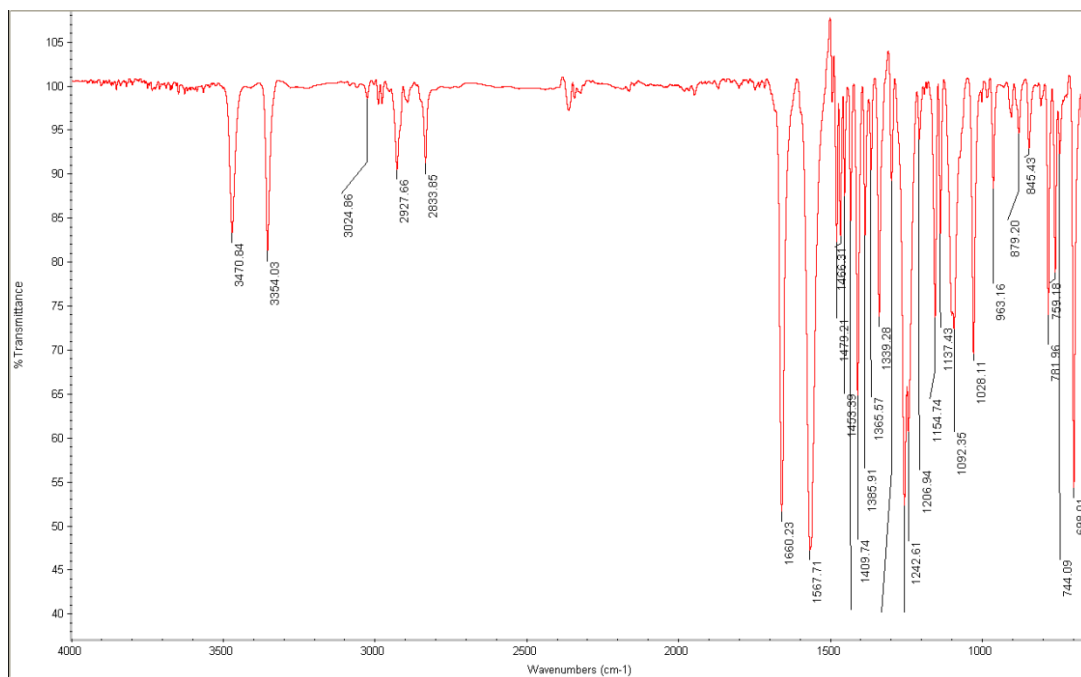
Şekil 73 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR spektrumu



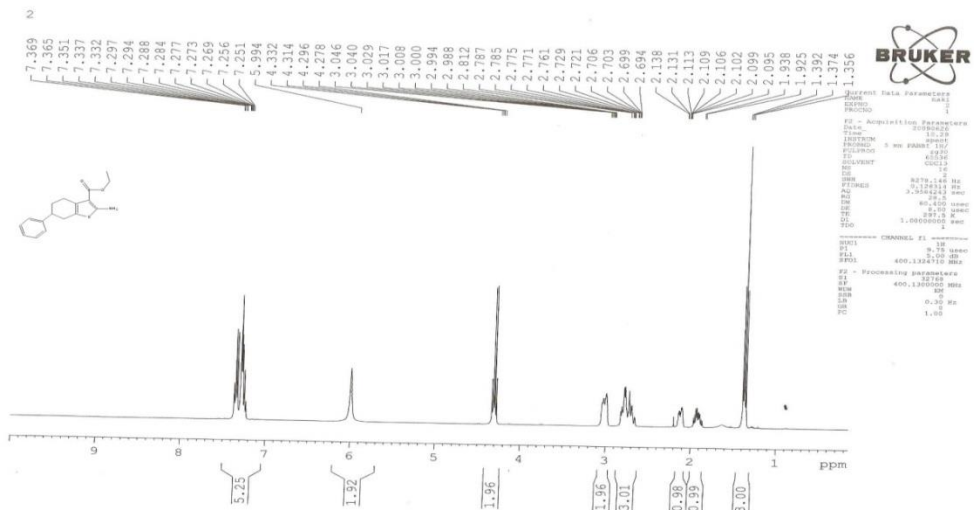
Şekil 74 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karbonitril bileşiminin ^1H NMR spektrumu



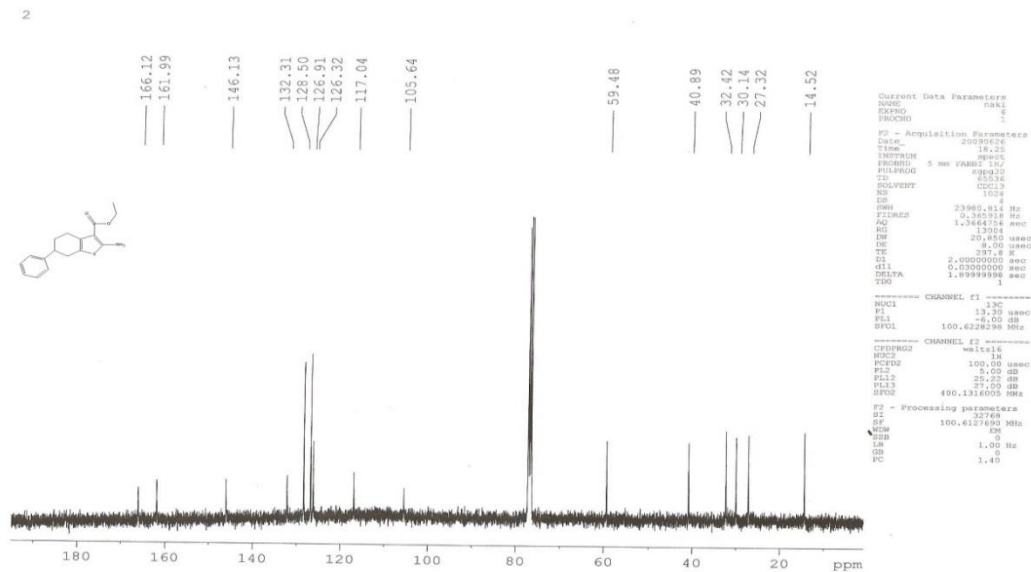
Şekil 75 2-Amino-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrotiyeno[2,3-c]piridin-3-karbonitril bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu



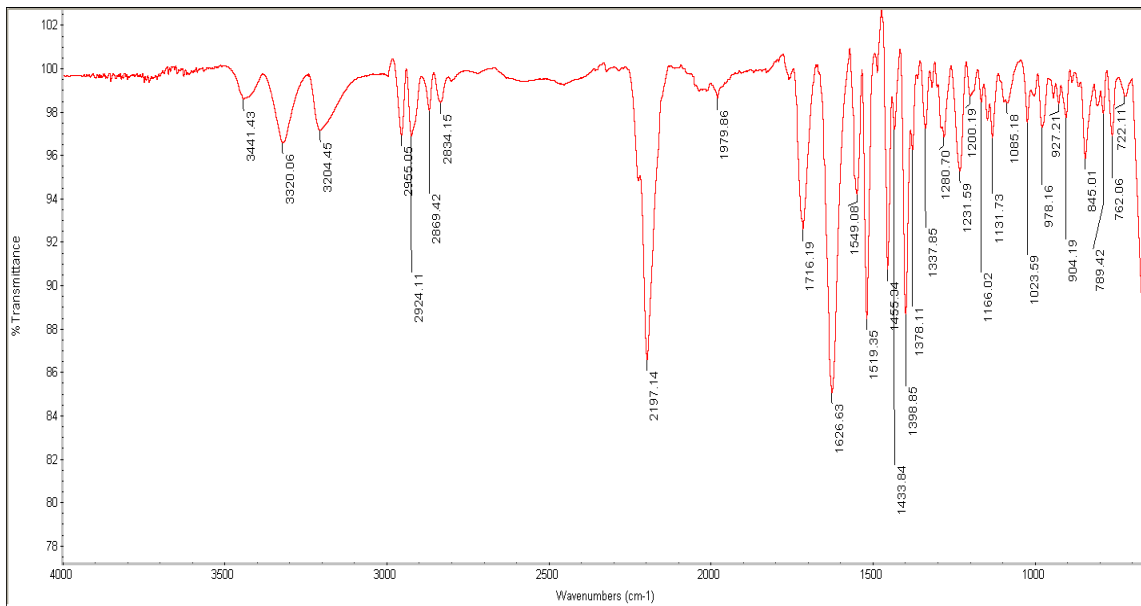
Şekil 76 Etil 2-amino-6-fenil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karboksilat bileşiğinin FT-IR spektrumu



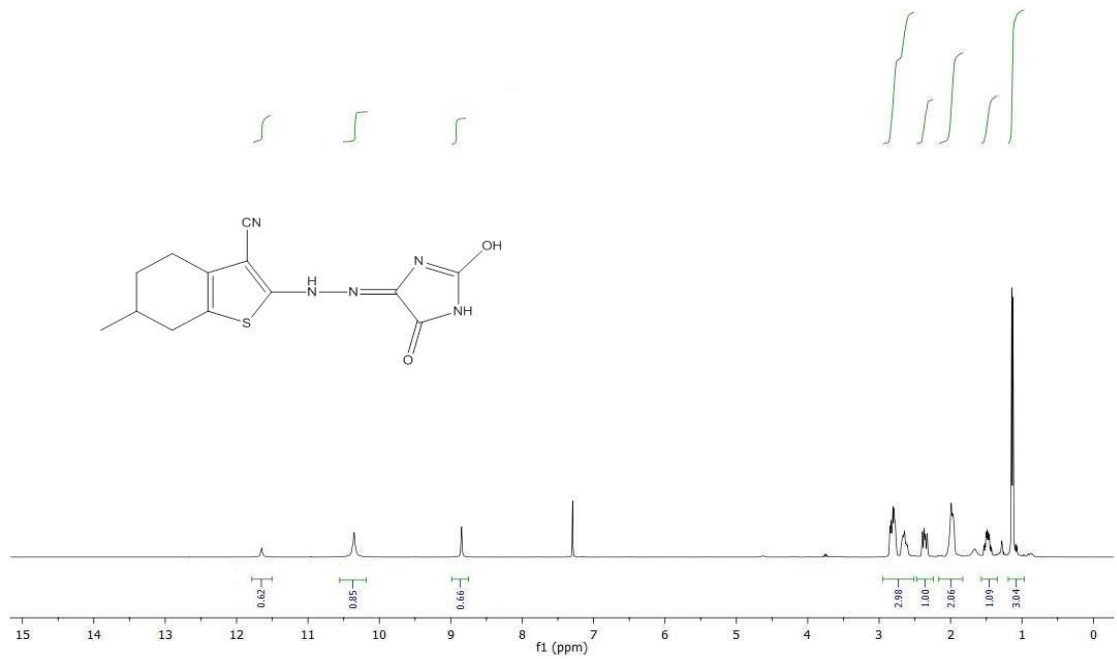
Şekil 77 Etil 2-amino-6-fenil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karboksilat bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



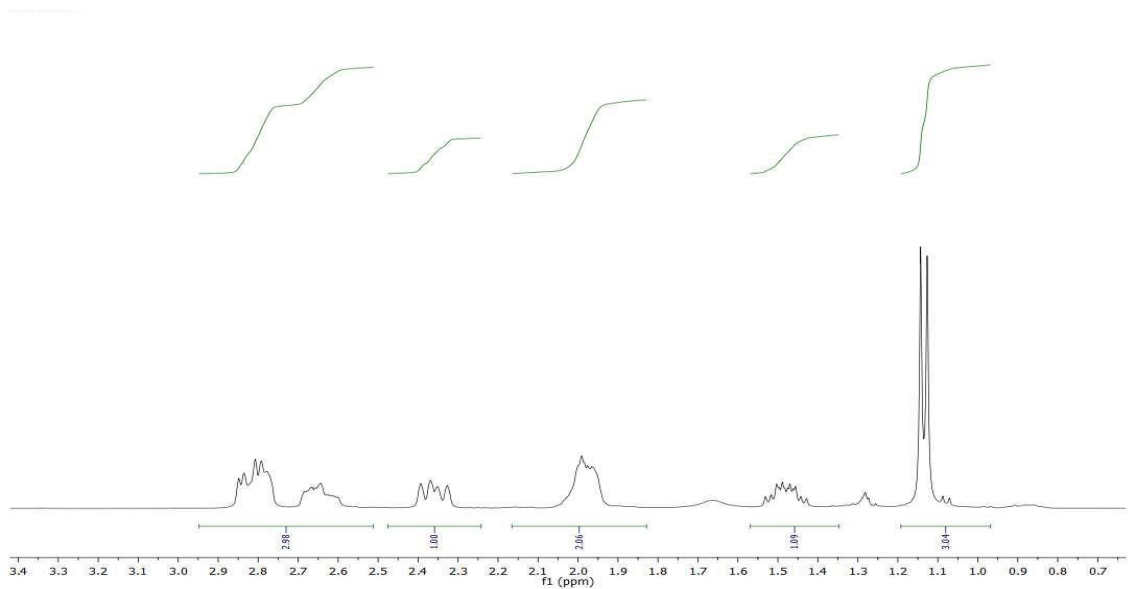
Şekil 78 Etil 2-amino-6-fenil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]tiyofen-3-karboksilat bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



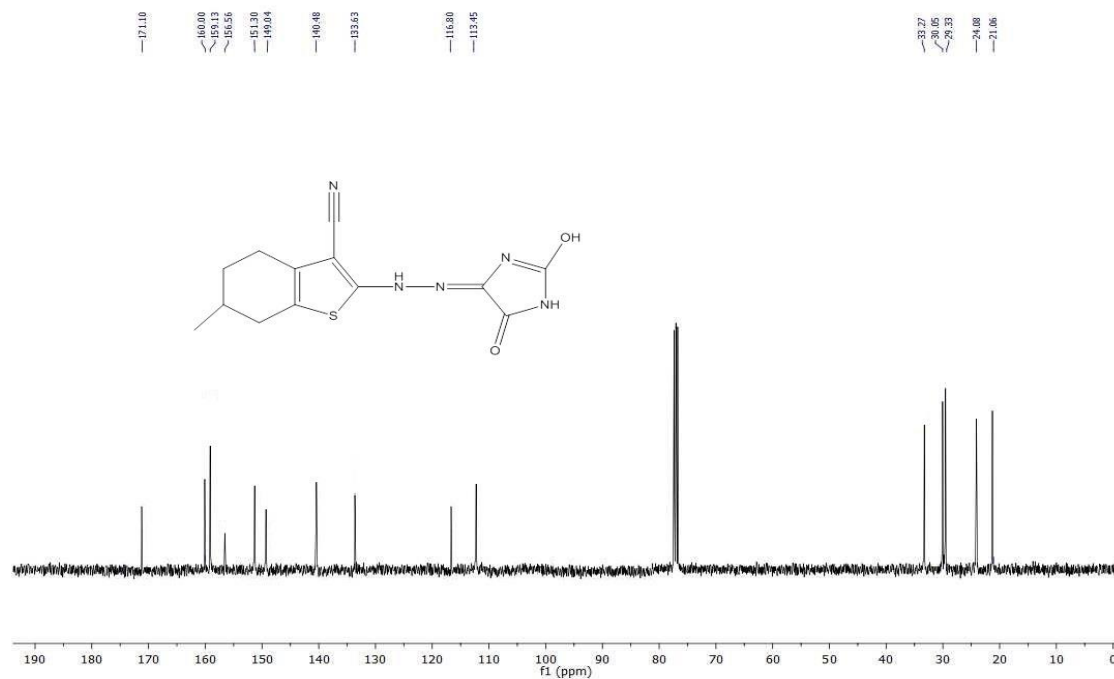
Şekil 79 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karboksilat bileşiğinin FT-IR spektrumu



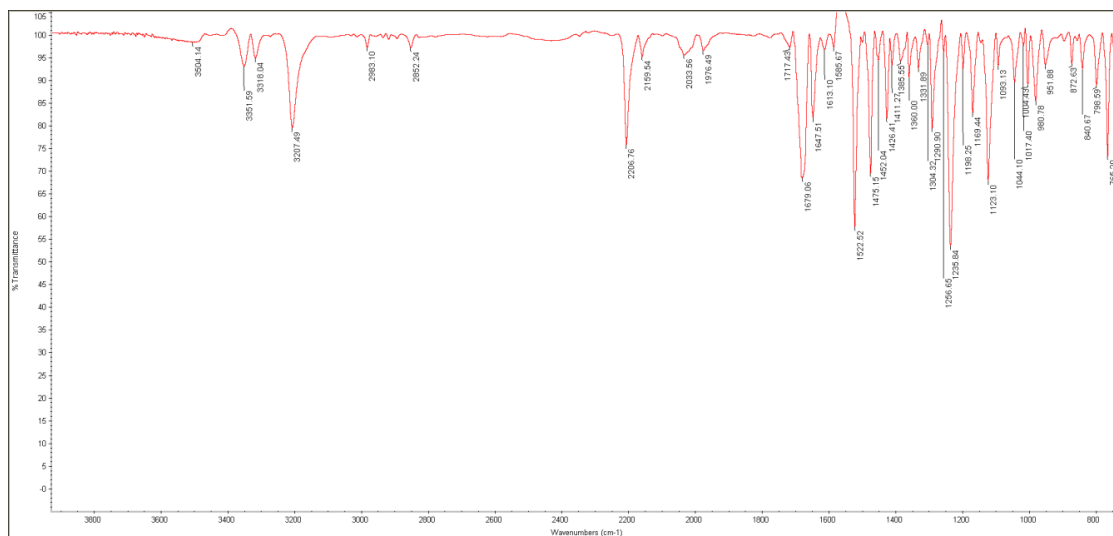
Şekil 80 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]- tiyofen-3-karboksilat bileşiginin ^1H NMR spektrumu



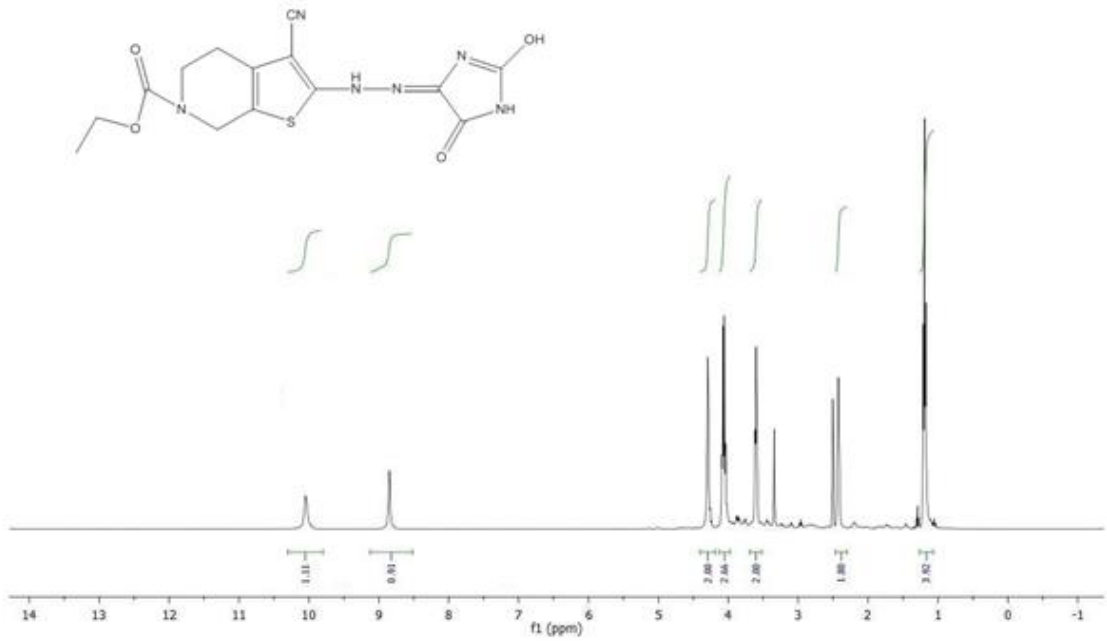
Şekil 81 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]tiyofen-3-karboksilat bileşiginin ^1H NMR spektrumunun açık hali



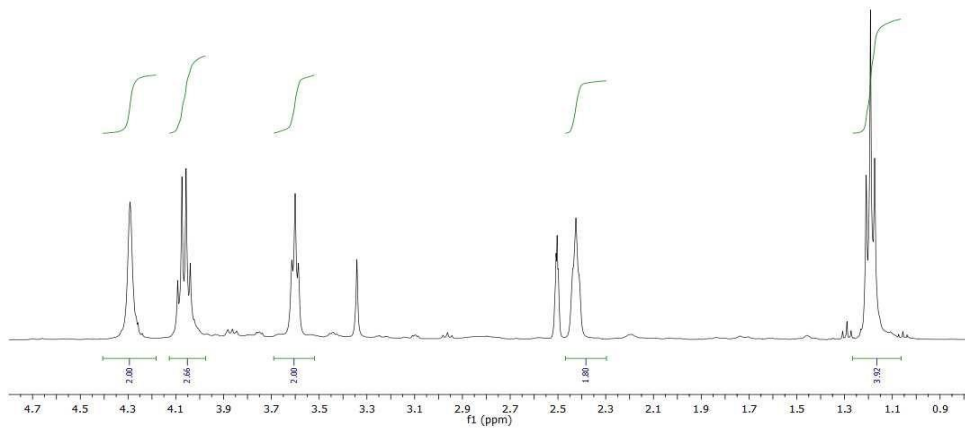
Şekil 82 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]- tiyofen-3-karboksilat bileşiginin ^{13}C NMR spektrumu



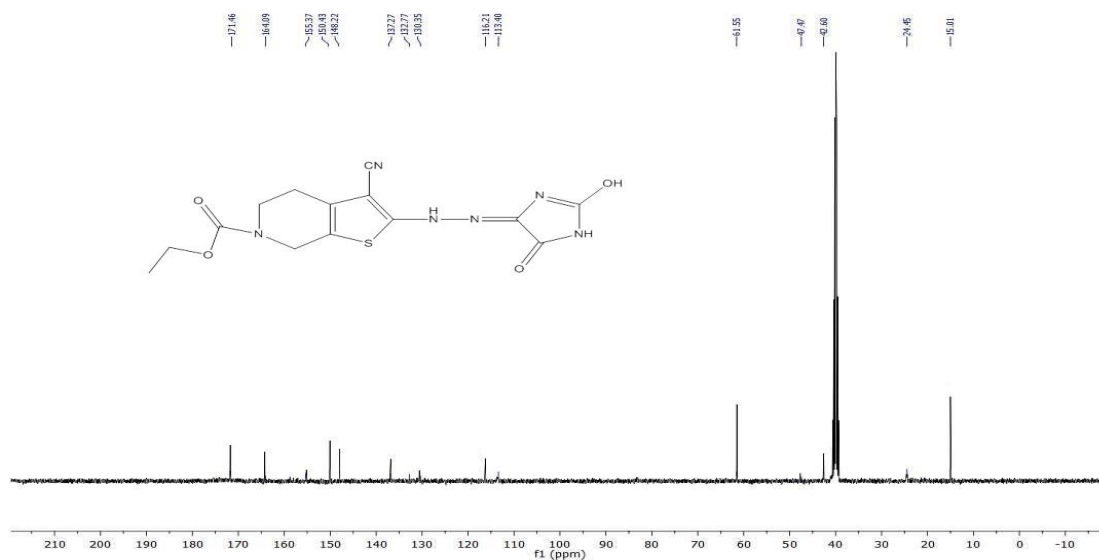
Şekil 83 Etil 3-siyano-2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-4,5-dihidrotiyeno [2,3,c]piridin-6(7H)-karboksilat bileşiginin FTIR spektrumu



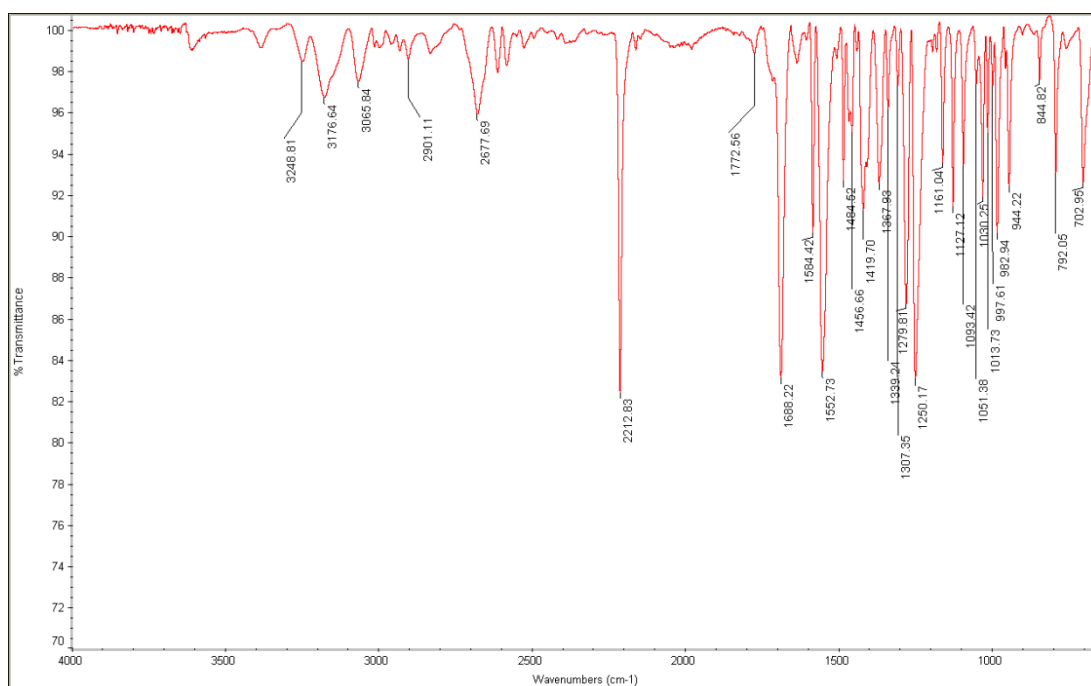
Şekil 84 Etil 3-siyano-2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-4,5-dihidrotiyeno [2,3,c]piridin-6(7H)-karboksilat bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



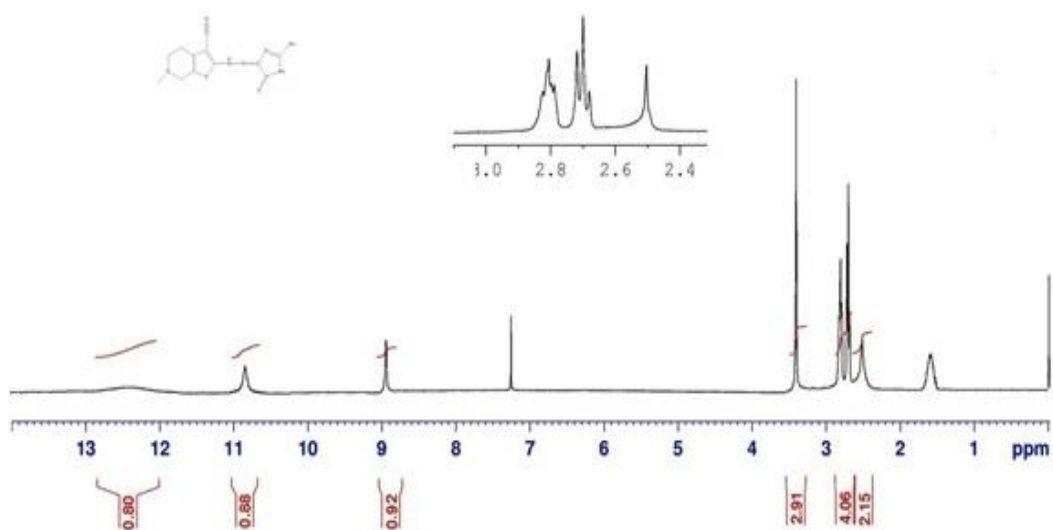
Şekil 85 Etil 3-siyano-2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-4,5-dihidrotiyeno [2,3,c]piridin-6(7H)-karboksilat bileşiğinin ¹H NMR spektrumunun açık hali



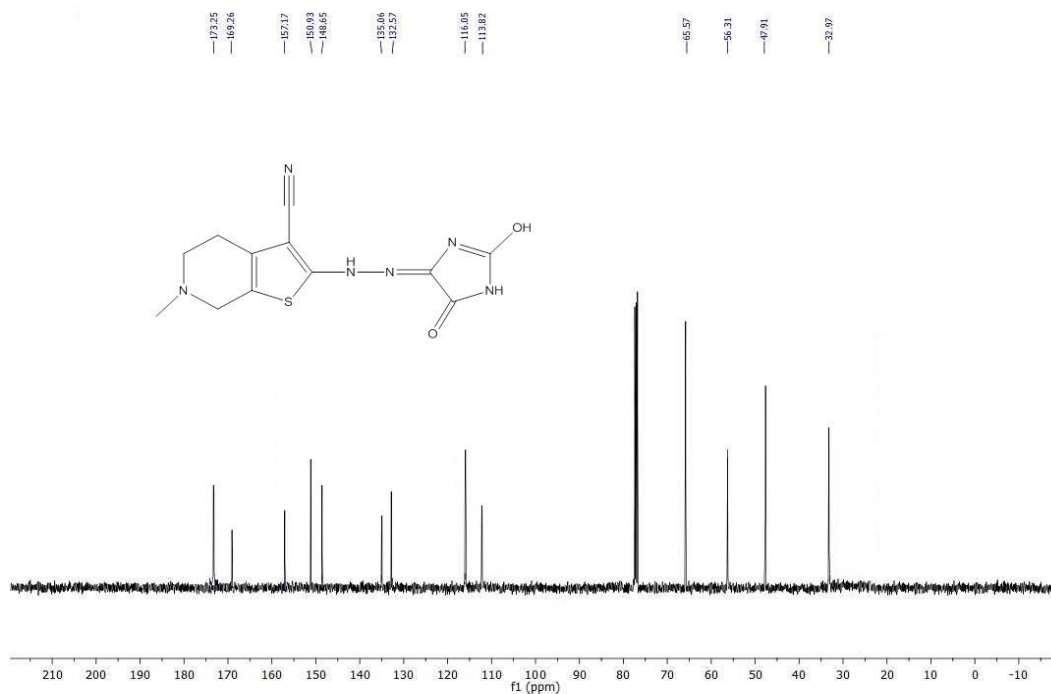
Şekil 86 Etil 3-siyano-2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-4,5-dihidrotiyeno [2,3,c]-piridin-6(7H)-karboksilat bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu



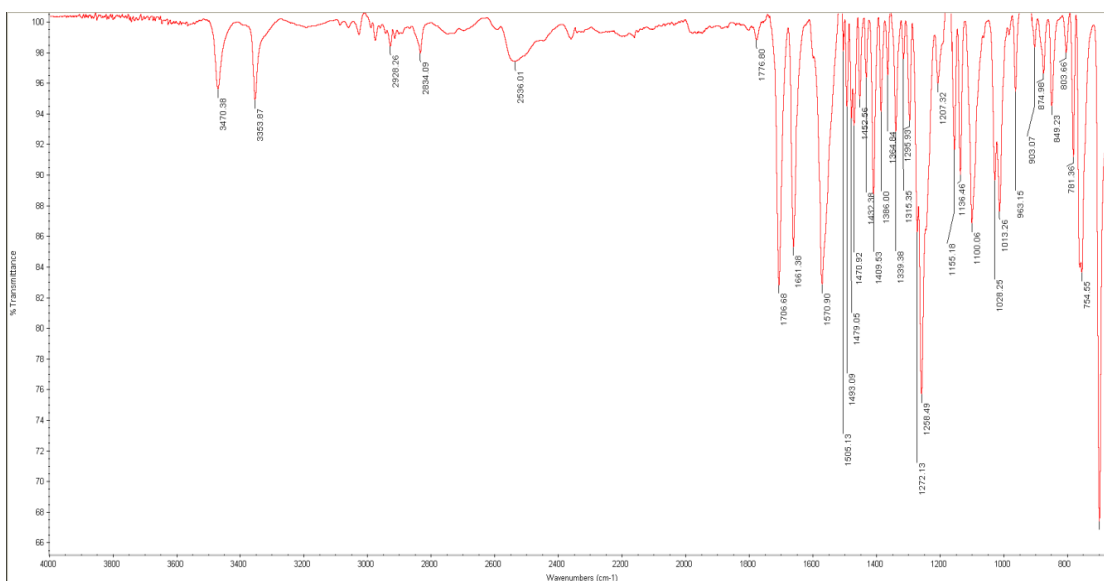
Şekil 87 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7-tetrahydrobenzo [2,3,c]-piridin-3-karboksilat bileşiğinin FTIR spektrumu



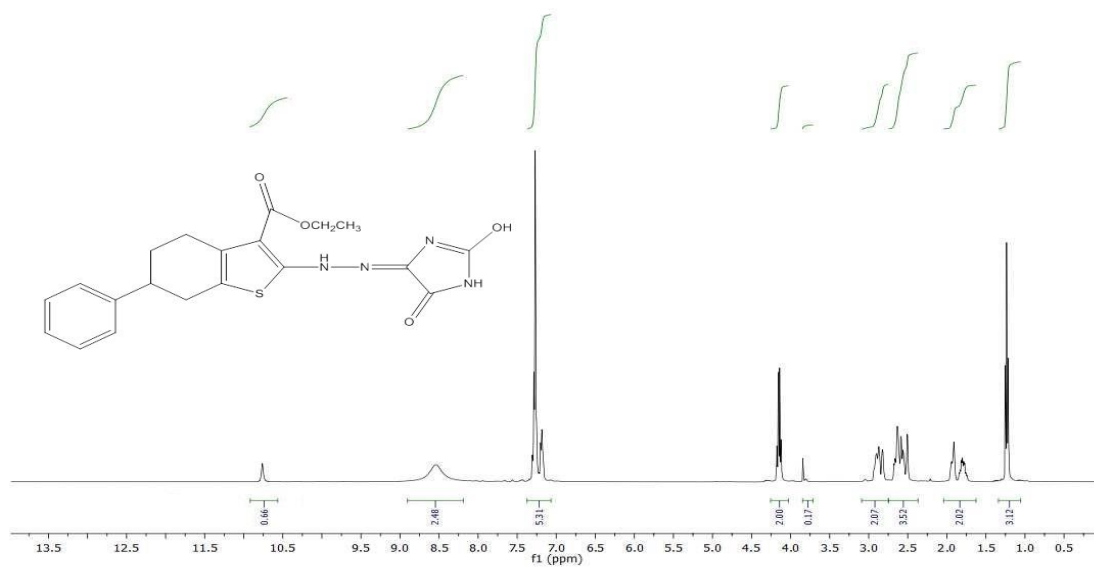
Şekil 88 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [2,3,c]- piridin-3-karboksilat bileşiginin ^1H NMR spektrumu



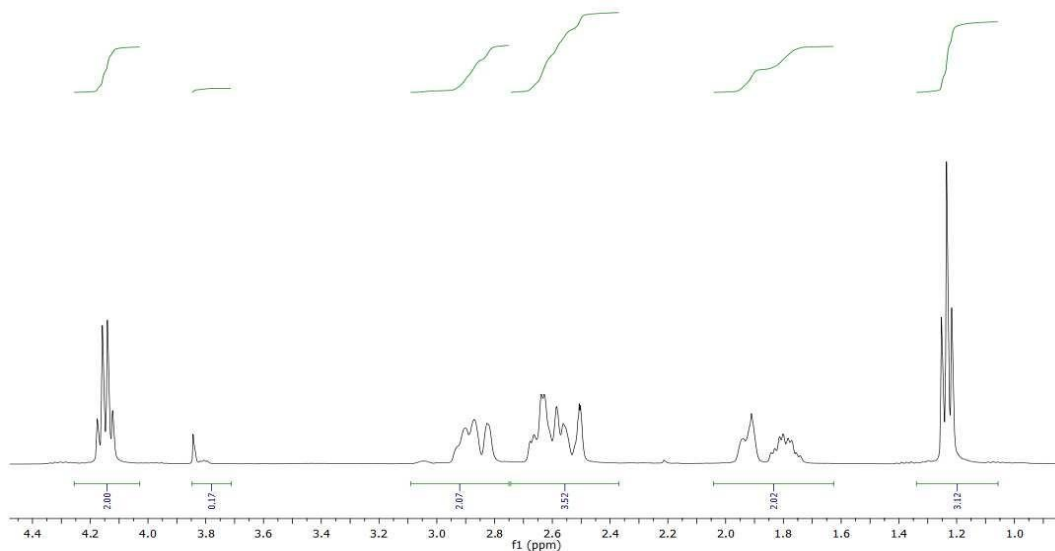
Şekil 89 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo [2,3,c]- piridin-3-karboksilat bileşiginin ^{13}C NMR spektrumu



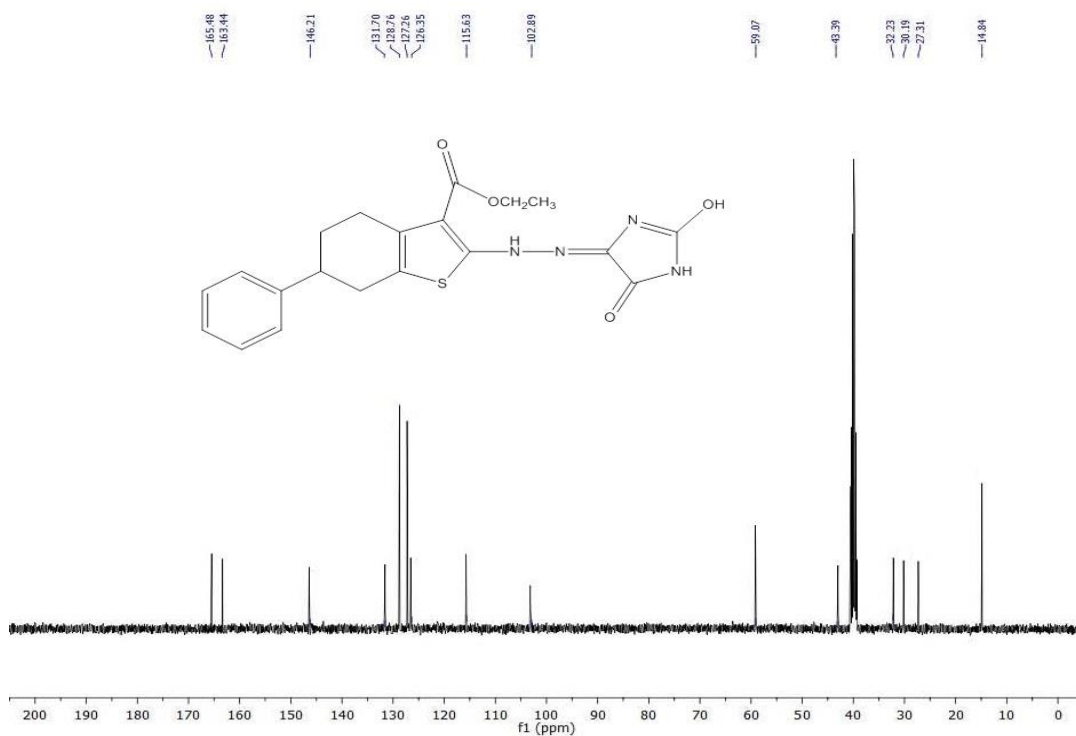
Şekil 90 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-fenil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin FT-IR bileşiği



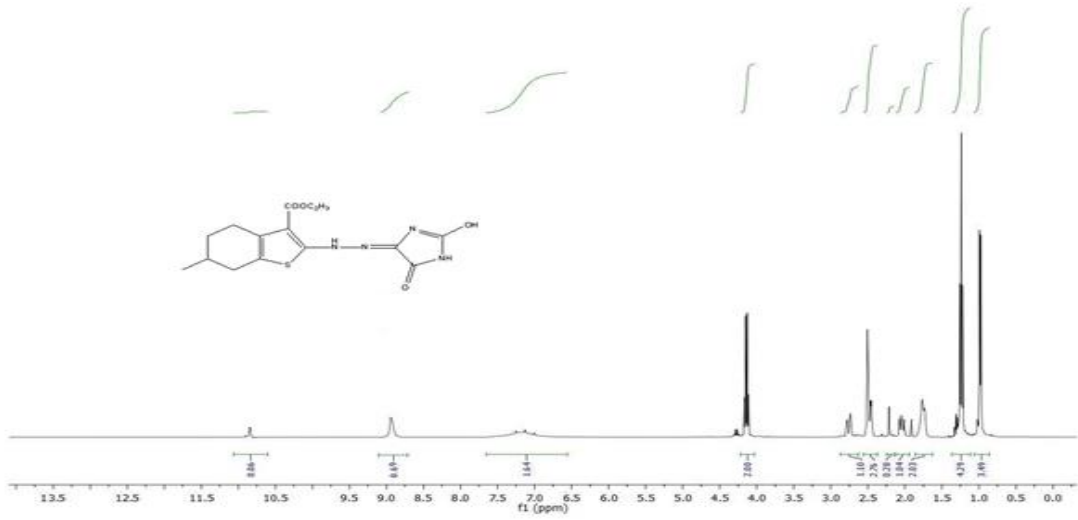
Şekil 91 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-fenil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR bileşiği



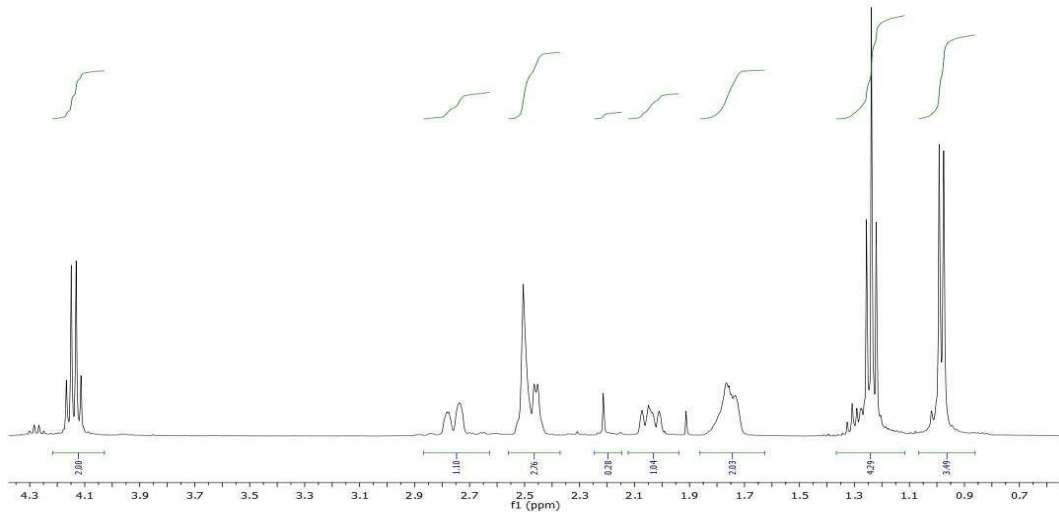
Şekil 92 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-fenil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^1H NMR bileşiğinin açık hali



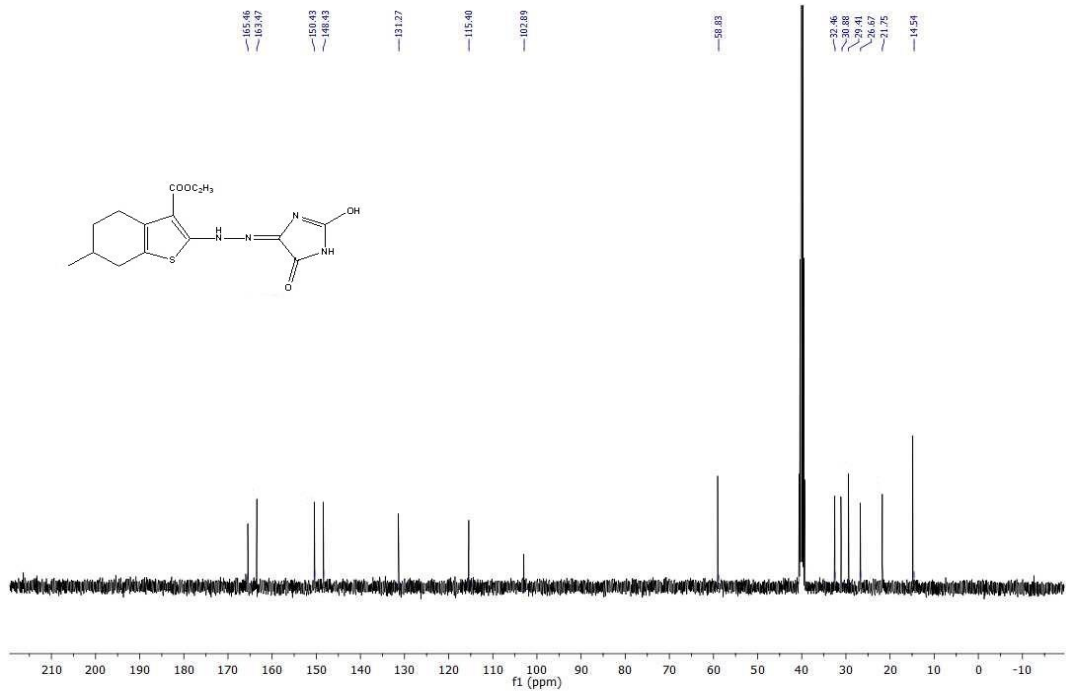
Şekil 93 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-fenil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]-tiyofen-3-karbonitril bileşiğinin ^{13}C NMR bileşiği



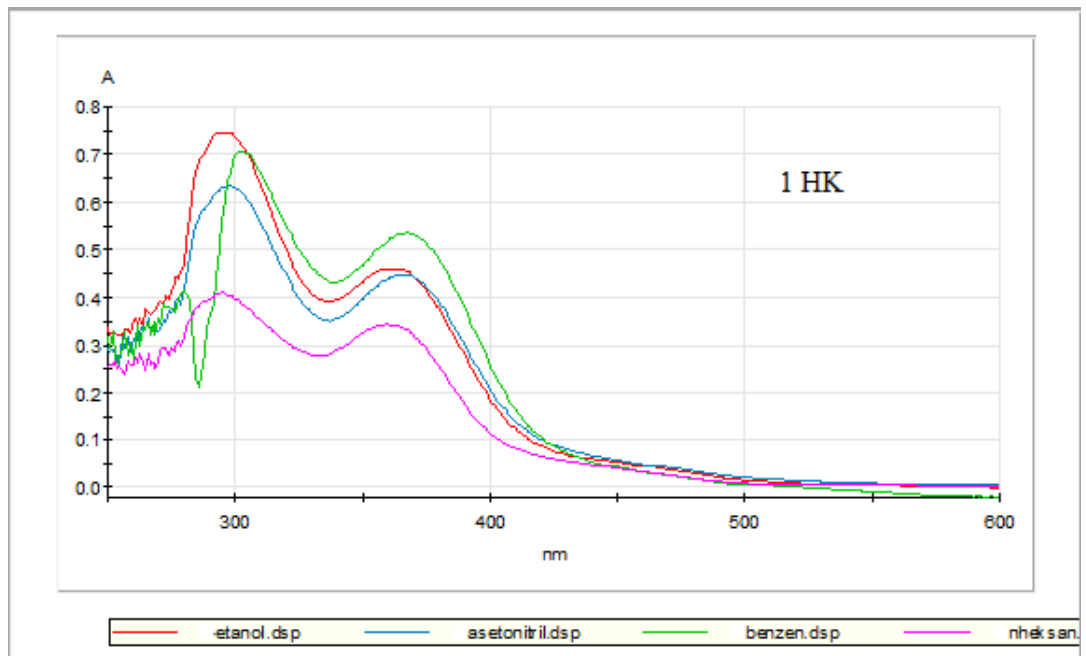
Şekil 94 Etil 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]- tiyofen-3-karboksilat bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



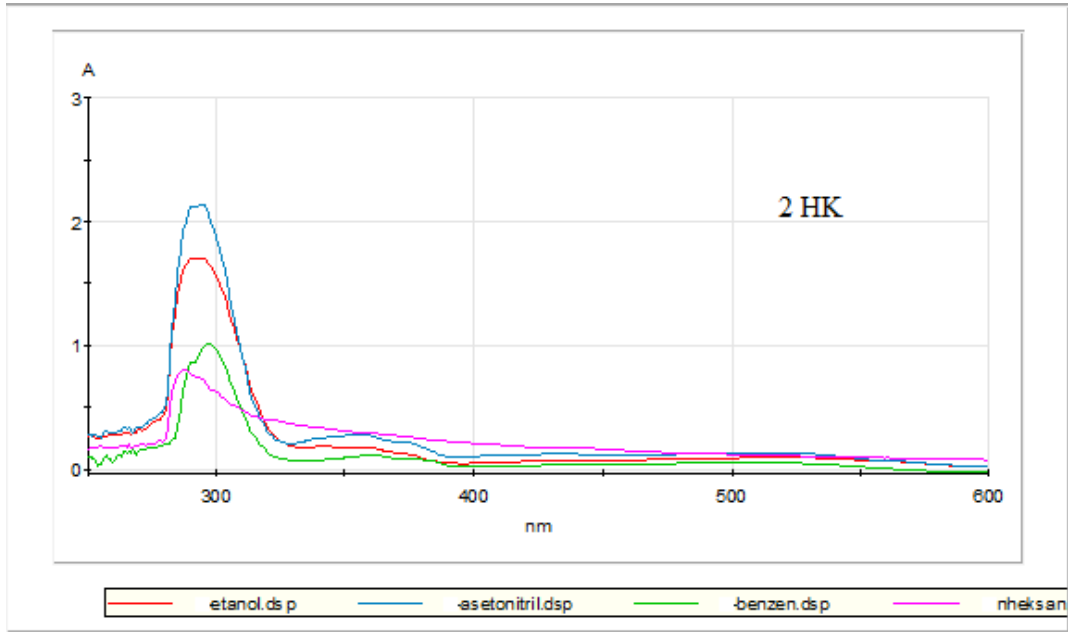
Şekil 95 Etil 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]- tiyofen-3-karboksilat bileşiğinin ¹H NMR spektrumunun 0-4.3 ppm arasının büyütülmüş hali



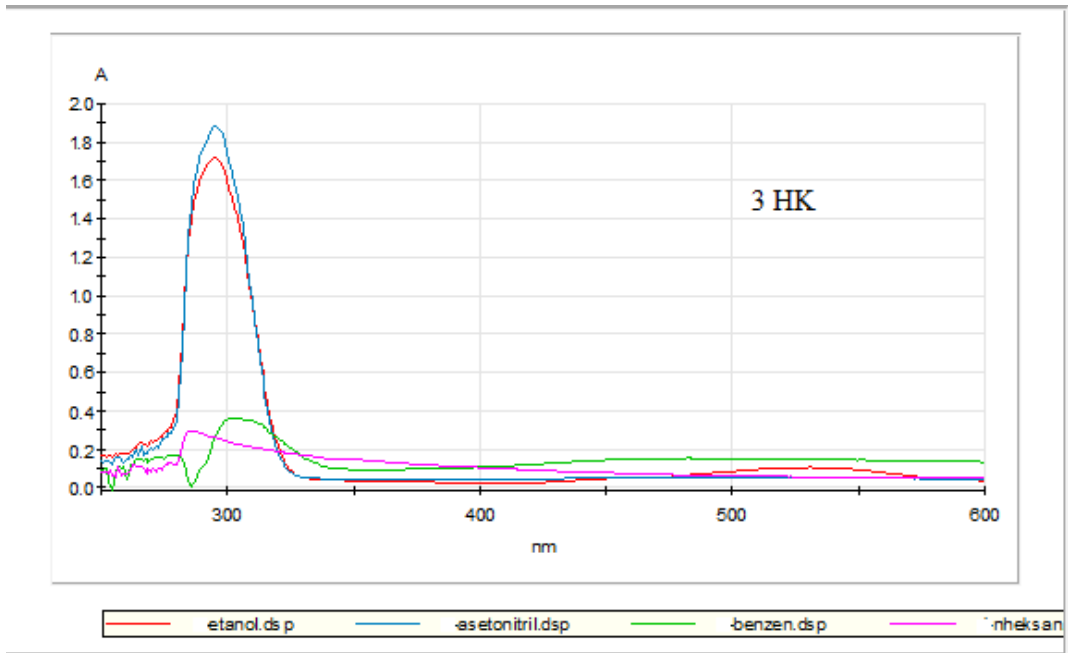
Şekil 96 Etil 2-(2-(2-hidroksi-5-okso-1H-imidazol-4(5H))hidrazinil)-6-metil-4,5,6,7-tetrahidrobenzo[b]- tiyofen-3-karboksilat bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



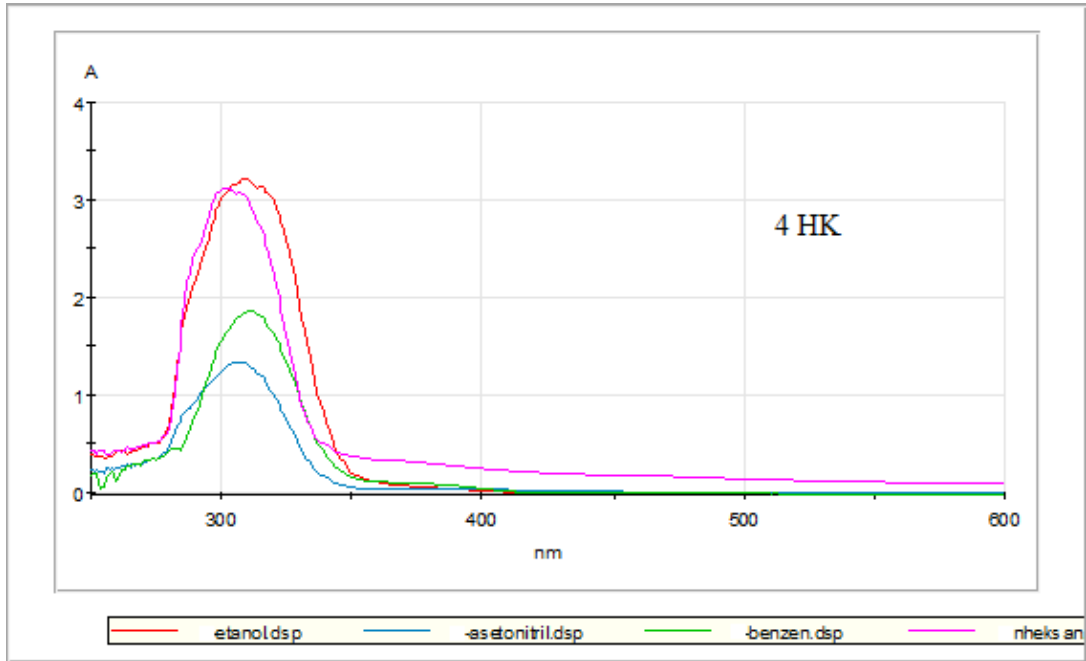
Şekil 97 (1 HK) no'lu bileşiğin etil alkol, asetonitril, benzen ve n-heksan içerisindeki UV spektrumu



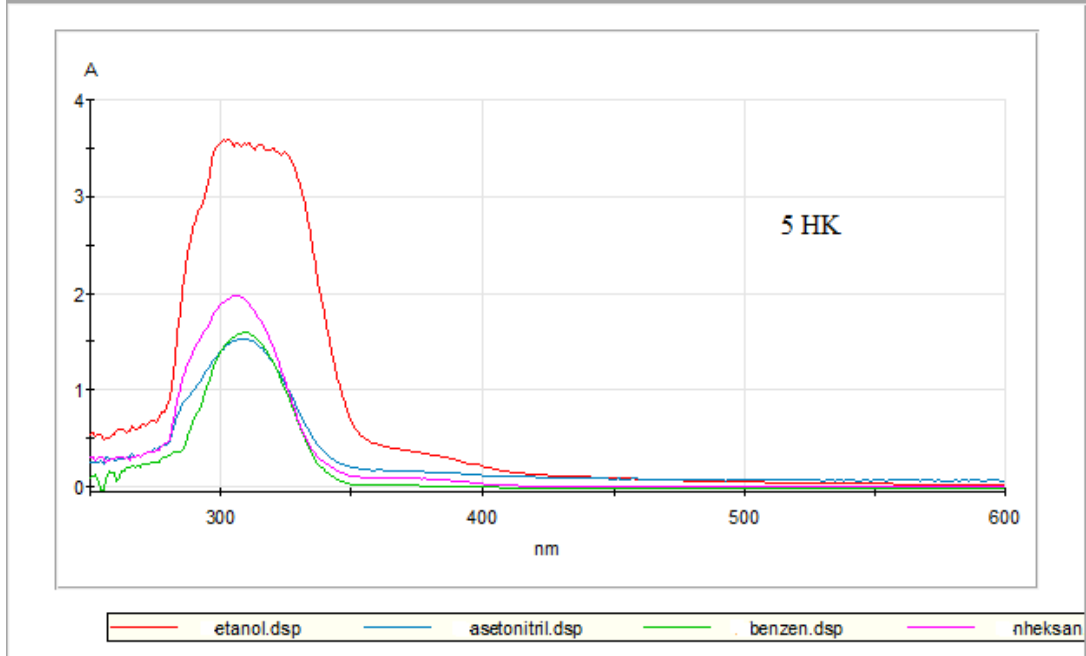
Şekil 98 (2 HK) no'lu bileşiğin etil alkol, asetonitril, benzen ve n-heksan içerisindeki UV spektrumu



Şekil 99 (3 HK) no'lu bileşiğin etil alkol, asetonitril, benzen ve n-heksan içerisindeki UV spektrumu



Şekil 100 (4 HK) no'lu bileşiğin etil alkol, asetonitril, benzen ve n-heksan içerisindeki UV spektrumu



Şekil 101 (5 HK) no'lu bileşiğin etil alkol, asetonitril, benzen ve n-heksan içerisindeki UV spektrumu

Çizelge 4.1. Kenetlenen maddelerin etanol, asetonitril, benzen ve n-heksan çözücülerindeki dalga boyları

MADDE	ETANOL (λ_{\max} , nm)	ASETONİTRİL (λ_{\max} nm)	BENZEN (λ_{\max} nm)	n-HEKSAN (λ_{\max} nm)
(1 HK)	294, 365	298, 367	303,364	295, 358
(2 HK)	292, 363	295, 358	297, 365	287
(3 HK)	295	295	303	288
(4 HK)	309	307	311	303
(5 HK)	302	308	309	306

KAYNAKLAR

- Ahmad, R., Mocaer, A., Derouich, S.G., Lamouri, A., Lecoq, E., Decorse, P., 2014. Grafting of polymeric platforms on gold by combining the diazonium salt chemistry and the photoiniferter method. *Polymer*, 57, 12-20.
- Akdağ, A., 2009. Polianilin, Poli(n-Metilanilin) ve Kopolimerlerinin Paslanmaz Çelik Yüzeyine Sentezi ve Korozyon Performansları. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Alet, E., 2012. 4-Piperidin Karboksilliasitin Asidik Ortamda Bakırın Korozyon Davranışlarına Etkisinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Azazi, S., 2007. Yumuşak ve Paslanmaz Çelik Elektrot Yüzeylerinin Elektrokimyasal olarak O-toluidin Polimeri ile Kaplanması ve Korozyon Performanslarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Bair, J.N., 1995. *The Science and Practice of Pharmacy*. Editör: Alfanso R. Gennaro. Remington , Pennsylvania, 1366.
- Bal, M. 2010. Yeni azo-Schiff Bazı Türü Ligand ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik ve Genotoksik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Basappa, Kumar, C., Swamy, S., Sugahara, K., Rangappa, K., 2009. Anti-tumor and anti-angiogenic activity of novel hydantoin derivatives: Inhibition of VEGF secretion in liver metastatic osteosarcoma cells. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 17, 4928-4934.
- Başer, İ., İnancı, Y., 1989. *Boyarmadde Kimyası*. Marmara Üniversitesi Yayıncılık, İstanbul, 220.
- Christie, M.R., 2001. *The Royal Society of Chemistry. Colour chemistry*, Cambridge, UK, 201.
- Cınkılı, K., 2010. Paslanmaz Çelik Üzerine Pirool-Bitiyofen Kopolimer ve Polipirol, Polibitiyofen Homopolimerlerinin Sulu Ortamda Elektrosentezi, Korozyon Performansı ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Ankara.
- Colacino, E., Lamaty, F., Martinez, J., Perrot, I., 2007. Microwave-assisted solid-phase synthesis of hydantoin derivatives. *Tetrahedron Letters*, 48, 5317-5320.

- Dickey, J.B., Towne, E., Bloom, M., Moore, W., Smith, B., Hedberg Jr., 1958. Azo dyes substituted 2-aminothiophenes. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 74, 123.
- Erbil, M., 1984. *Korozyon İnhibitörleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması*. Segem, Ankara, 67.
- Erbil, M., 1985. *Korozyon Derneği Eğitim Seminerleri. Korozyon I*. Segem, Adana, 1-53.
- Erdik, E., 2008. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi Kitabevi, Ankara, 531s.
- Fourness, R.K., 1956. The dispers dyes- their development and application *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 72, 513-527.
- Gordon, P.F., Gregory, P., 1983. *Organic Chemistry in Colour*. Springer Verlag, Heidelberg, New York, 322p.
- Günaydın, H., 2012. 4-nitro-1-naftilamin Diazonyum Tuzunun Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinde Elektrokimyasal İndirgenmesiyle Yeni Bir Elektrodun Hazırlanması. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Güner, S., 1984. *Kompleks Boyarmaddeler ve Spektroskopik İncelemeleri*. Bitirme Çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü, Trabzon.
- Hai, L. V., Reisberg, S., Biraud, A., Noel, V., Pham, M., Piro, B., 2014. Simultaneous electroreduction of different diazonium salts for direct electrochemical DNA biosensor development. *Electrochimica Acta*, 140, 49-58.
- Hallas, G., Towns, A., 1995. A comparison of the properties of some 2-aminothiophene derived disperse dyes. *Dyes and Pigments*, 31(4), 273-289.
- Hamprecht, R., Westerkamp, A., 2005. *Dispers dyes*. Wiley-VCH 1434(193),1-4.
- Handzlik, J., Szymanska, E., Chevalier, J., Otrebska, E., Kononowicz, K., Pages, J., 2011. Amine-alkyl derivatives of hydantoin: New tool to combat resistant bacteria. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46, 5807-5816.
- Hasshimato, Y.H., 1977. Mutagenicity of methoxyl derivatives of N-hydroxy-4-amino-azobenzene and 4-nitroazobenzene. *Gann*, 68(3), 373-374.
- Hauquier, F., Debou, N., Palacin, S., Joussetme, B., 2012. Amino functionalized thin films prepared from Gabriel synthesis applied on electrografted diazonium salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 677-680, 127-132.

- Hochgesang, F. P., Blicke, F. F., 1952. Thiophene and its derivatives. Ed: Howard D. Hartough, Interscience Publishers, New York, 228-231.
- Hunger, K., 2002. Industrial Dyes. Wiley-VCH, Verlag-Weinheim, 624p.
- İkizler, A., 1984. Heterohalkalı Bileşikler. KTÜ, 84, 178-182.
- Jiang, H., Zhu, S., 2007. Synthesis and structure of trifluoromethylated arylhydrazones formed from coupling of 4-(dimethylamino)-1,1,1-trifluorobut-3-en-2-one with diazonium salts. Journal of Fluorine Chemistry, 129, 40-44.
- Köse, B., 2009. Bazı 2-Aminotiyofen Türevleri ile Karboksilik ve Heterosiklik Aminlerden Azo Boyarmaddelerin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Lee, M.J., Sun, C.M., 2003. Traceless synthesis of hydantoin by focused microwave irradiation. Tetrahedron Letters, 45, 437-440.
- Liu, Z.F., Hashimoto, K., 1990. Photoelectrochemical information storage using an azobenzene derivative. Nature, 347, 658-660.
- Ma, L., Yuan, L., Xu, C., Li, G., Tao, M., Zhangs, W., 2013. An efficient synthesis of 2-aminothiophenes via the Gewald reaction catalyzed by an N-methylpiperazine-functionalized polyacrylonitrile fiber. Thieme, 45, 45-52.
- McKibben, B.P., Cartwright, C., Castelhana, A., 1999. Practical synthesis of tetrasubstituted thiophenes for use in compound libraries. Tetrahedron Letters, 40(30), 5429-5642.
- Mishra, R., Jha, K., Kumar, S., Tomer, I., 2011. Synthesis, properties and biological activity of thiophene: A review. De Pharma Chemica, 3(4), 38-54.
- Moore, N.L., 1974. Heat-transfer printing a review of the literature. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 90(9), 318-375.
- Murray, R.G., Whitehead, D., Strat, F., Conway, S., 2008. Facile one-pot synthesis of 5-substituted hydantoins. Organic and Biomolecular Chemistry, 6, 988-991.
- Nic, M., Jirat, J., Kosata, B., 2006. Azo Bileşikleri. Kimyasal Terminoloji IUPAC Compendium DOI : 10.1351.
- Özçiçek Pekmez, N., Yağan, A., Cınkıllı, K., Karadaş, N., Abacı, E., 2008. Çelik Üzerine Anilin-Tiyofen Kopolimerinin ve Kompozitlerinin

Elektropolimerleşmesi, Karakterizasyonu ve Korozyon Performansı. Tübitak Projesi. Proje No: 105T377.

- Özgür, İ., 2014. Karboksilik Asitlerden Ester Sentezi ve Sentezlenen Maddelerin Infrared, Ultraviyole ve NMR Spektroskopileri Yardımı ile Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Peet, N.P., Sunder, S., Barbuch, R.J., Vinagrodaf, A.P., 1986. Mechanistic observations in the Gewald syntheses of 2-aminothiophenes. *Journal Heterocycl Chemistry*, 23, 129-134.
- Peters, A., 1993. Colours constitution relationship in 2-acylamino-4-N,N-diethylaminobenzene disperse dyes. *Dyes and Pigments*, 22, 223-238.
- Puterova, Z., Andicsova, A., Moncol, J., Rabong, C., Vegh, D., 2009. A facile synthesis of a-substituted thiophenes from a functionalized 2-aminothiophene by homo- and cross-coupling reactions. *Tetrahedron Letters*, 50, 4670-4673.
- Rao, K., Balakumar, C., Narayana, B., Kishore, D., Rajwinder, K., Rao, A., 2012. Transesterification of trimethyl ortoacetat: an efficient protocol for the synthesis of 4-alkoxy-2-aminothiophene-3-carbonitriles. *Tetrahedron Letters*, 54, 1275.
- Reichardt, C., 1998. *Solvent and Solvent Effect in Organic Chemistry*. Ed:Christian Reichardt Wiley- VCH, USA, 91-98, 302-305.
- Revelant, G., Dunand, S., Hesse, S., Kirsch, G., 2011. Microwave-assisted synthesis of 5-substituted 2-aminothiophenes starting from arylacetaldehydes. *Thieme*, 18, 2935-2940.
- Safari, J., Javadian, L., 2013. A one-pot synthesis of 5,5-disubstituted hydantoin derivatives using magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as a reusable heterogeneous catalyst. *Comptes Rendus Chimie*, 16, 1165-1171.
- Sarges, R., Goldstein, S., Welch, W., 1990. Spiro hydantoin aldose reductase inhibitors derived from 8-aza-4-chromanones. *Journal of Medicinal Chemistry*, 33, 1859-1865.
- Sarı, N., Altundaş, A., Ögütçü, H., 2011. Halkalı alkil tiyofen-schiff bazlarının protonlanma ve bunların Ni(II) iyonu ile kompleks oluşum sabitlerinin belirlenmesi. *SDU Journal of Science*, 6(1), 55-61.
- Sarıtaş, E.M., 2011. 4,4'-oksidianilin ve Diazonyum Tuzunun Elektrokimyasal ve Spektroelektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, ODP-GC Sensör

- Elektrotun Bazı Antioksidan Türevlerine Karşı Duyarlılığının Tespiti. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Silva, A.L., Cimas, A., Vale, N., Gomes, P., Monte, M., 2012. Experimental and computational study of the energetics of hydantoin and 2-thiohydantoin. *J. Chem. Thermodynamics*, 58, 158-165.
- Skoog, D., Holler, J., Nieman, T., 2007. *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publisher, Philadelphia, USA, 1056p.
- Solomons, T.W., Frthle, C., 2002. *Organik Kimya*. Literatür Yayıncılık, İstanbul, 1258s.
- Uğur, A., 2014. 5-amino-4-arilazo-3-metil-1H-pirazollerin Diazonyum Tuzlarının Etilasetoasetat/Hidroksilamin ile Reaksiyonlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Uslu, F., 2012. Ferrosenol Tiyofen Türevlerinin Sentezleri ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- Ün, R., 1990. *Organik Kimya*. İstanbul Üniversitesi Yayınları, İkinci Baskı, İstanbul, 756s.
- Üneri, S., 1998. *Korozyon ve Önlenmesi*. Poyraz Ofset, Ankara, 413s
- Wang, T., Huang, X.G., Liu, J., Li, B., Wu, J.J., Chen, K., 2010. An efficient one-pot synthesis of substituted 2-aminothiophenes via three-component Gewald reaction catalyzed by L-proline. *Thieme*, 9,1351-1354.
- Waring, D.R., Halas, G., 1990. *The Chemistry and Application of Dyes*. Plenum Press, New York, USA, 430p.
- Weaver, M. A., Shuttleworth, L., 1982. Heterocyclic Diazo Components. *Dyes Pigments*, (3), 81-121.
- Yalçın, E., 2009. 2-Aminotiyofen Türevlerinden Bazı Azo Bileşiklerinin Elde Edilmesi ve Görünür Bölge Spektrumlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yalçın, H., Koç, T., 1991. *Demir ve Çelik Yapılarının Korozyonu ve Katodik Korunması*. İller Bankası Derneği, Ankara, Türkiye, 327s.
- Zollinger, H., 1955. Kinetische wassertoffisotopeneffekte und allegemeine basen katalyse der azokupplung. *Helvetica Chimica Acta*, 38(6), 597-616.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı: AK, Yavuz

Uyruğu: T.C.

Doğum tarihi ve yeri: 04/11/1990 – Eminönü

Medeni hali: Bekar

Telefon: (0) 543 535 02 27

e-mail: yavuzak42@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Hitit Üniversitesi/Kimya Bölümü	2012
Lise	Mehmet Akif Ersoy Lisesi (Konya)	2007

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2012-2013	Osmancık İMKB Lisesi	Öğretmen
2014-2014	Ahlatçı Kuyumculuk	Kimyager

Yayınlar