



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KOROZYON ÖNLEYİCİ UZUN ZİNCİR İÇERİKLİ
YENİ ORGANİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ**

Ayhan YILDIRIM

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

BURSA-2009



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KOROZYON ÖNLEYİCİ UZUN ZİNCİR İÇERİKLİ
YENİ ORGANİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ**

Ayhan YILDIRIM

Prof. Dr. Mehmet ÇETİN
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2009

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOROZYON ÖNLEYİCİ UZUN ZİNCİR İÇERİKLİ YENİ ORGANİK BİLEŞİKLERİN
SENTEZİ

Ayhan YILDIRIM

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 30/10/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy
çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mehmet ÇETİN Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ Prof. Dr. Ali BAYRAM
(Danışman) (Komisyon üyesi) (Komisyon üyesi)

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ Doç. Dr. Mustafa TAVASLI

ÖZET

Bu çalışmada yağ asitleri veya bileşenlerinden, korozyon inhibitörü olarak 2-aminopiridin, izoksazolidin, izoksazolin, siyano ve tiyosiyanato undekanoik asit fenilamid, hidrazid ve açilhidrazin karboditiyoat türevleri, 11-((1H-benzo[d]imidazol-2-il)metiltiyo)-N-arilundekanamid, 1H-benzo[d]imidazol-2-iltiyo) ester türevleri ve bazı nitronlar gibi uzun alkil zincirli yeni organik bileşikler sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin kimyasal yapılarının karakterizasyonları spektroskopik yöntemlerle yapıldı ve fiziksel özellikleri belirlendi. Korozyon testleri asit ve/veya yağ ortamında yapıldı. Asidik ortam olarak, 2 M hidroklorik asit veya 1.5 M sülfürik asit çözeltileri kullanıldı. Yağ ortamı olarak bileşimi bilinen parafin esaslı mineral yağ kullanıldı. Asidik ortamdaki gravimetrik ölçümler soğuk haddelenmiş düşük karbon içerikli çelikten kesilerek hazırlanan metal kuponlarla yapıldı. Bu ortamda test edilen bileşiklerin korozyon inhibisyon yetenekleri yüzde inhibisyon etkinliği (% İE) olarak verildi. Mineral yağ ortamında test edilen bileşiklerin korozyon inhibisyon yetenekleri ise, ilgili standart metot doğrultusunda yorumlanarak verildi. Elde edilen test sonuçları, sentezlenen korozyon inhibitörlerinin kimyasal yapıları ve test ortamının türüne göre değerlendirildi ve yorumlandı. Ayrıca olası korozyon inhibisyon mekanizmaları tartışıldı.

Anahtar Kelimeler: Asidik ortam, Korozyon inhibitörleri, Mineral yağ ortamı, Sentez, Yağ asitleri türevleri.

ABSTRACT

In this study, new long alkyl chain organic compounds as 2-aminopyridine, isoxazolidine, isoxazoline, cyano and thiocyanato undecanoic acid phenylamide, hydrazide and acylhydrazine carbodithioate, 11-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)methylthio)-N-arylundecanamide, 1H-benzo[d]imidazol-2-ylthio) ester derivatives and some nitrones were synthesized as corrosion inhibitors from fatty acids or their constituents. Chemical structure characterizations of the synthesized compounds were made with spectroscopic methods and physical properties were also determined. Corrosion tests were performed in acid and/or oil mediums. 2 M hydrochloric acid or 1.5 M sulfuric acid were used as acidic mediums. Paraffin based mineral oil with known composition was used as an oil medium. Gravimetric measurements in acidic medium were done using coupons made from cold rolled low carbon steel. Corrosion inhibition capabilities of compounds tested in this medium are given as percent inhibition efficiencies (IE %). Inhibition efficiencies of the compounds tested in mineral oil medium were given according to related standard method. The observed test results were interpreted and argued in accordance with test mediums and chemical structures of the synthesized compounds. Probable corrosion inhibition mechanisms were also argued.

Keywords: Acidic medium, Corrosion inhibitors, Mineral oil medium, Synthesis, Fatty acids derivatives.

İÇİNDEKİLER	Sayfa
TEZ ONAY SAYFASI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Korozyonun Kontrol Edilmesi.....	11
2.2. Korozyon İnhibitörleri.....	13
2.2.1. Korozyon inhibitörlerinin sınıflandırılması.....	15
2.2.2. Korozyon inhibitörlerinin doğası ve uygulamaları.....	19
2.2.3. Korozyon inhibitörleri için geçerli inhibisyon mekanizmaları.....	25
2.2.3.1. Asidik ortamda korozyon inhibisyonu.....	25
2.2.3.2. Nötrale yakın çözeltilerde korozyon inhibisyonu.....	30
2.2.3.3. Petrol endüstrisi ve gaz sistemlerinde korozyon inhibisyonu.....	30
2.2.4. Uygulamalar için korozyon inhibitörlerinin seçimi.....	31
2.2.5. Korozyon inhibitörlerine içerdikleri heteroatom bazında birkaç örnek.....	32
2.2.5.1. Yapılarında O atomu içeren inhibitörler.....	32
2.2.5.2. Yapılarında N atomu içeren inhibitörler.....	32
2.2.5.3. Yapılarında S atomu içeren inhibitörler.....	32
2.2.6. Organik korozyon inhibitörleri ve sentezlerine yönelik literatür taraması.....	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	72

3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	72
3.1.1. NMR spektrometresi.....	72
3.1.2. FT-IR spektrometresi.....	72
3.1.3. Erime noktası tayin cihazı.....	72
3.1.4. Elektrikli ısıtıcı ve elektronik termometre.....	72
3.2. Çalışmada Kullanılan Reaktifler ve Çözücüler.....	73
3.2.1. Merck reaktifleri ve çözücüleri.....	73
3.2.2. Fluka-Riedel reaktifleri ve çözücüleri.....	75
3.2.3. Acros reaktifleri ve çözücüleri.....	75
3.2.4. Aldrich reaktifleri ve çözücüleri.....	75
3.2.5. Teknik saflıktaki reaktifler ve çözücüler.....	75
3.3. Korozyon Testlerinde Kullanılan Metal ve Özellikleri.....	76
3.3.1. Asidik ortamda yapılan testlerde kullanılan metal plakalar ve özellikleri.....	76
3.3.2. Mineral yağ ortamında yapılan testlerde kullanılan metal çubuk, bileşimi ve özellikleri.....	76
3.3.3. Mineral yağ ortamında yapılan testlerde kullanılan yağ, bileşimi ve özellikleri.....	76
3.4. Korozyon İnhibitörlerinin Sentez Prosedürleri.....	77
3.4.1. Potasyum klorasetat sulu çözeltisinin hazırlanması.....	77
3.4.2. Dodesilsülfanil-asetik asit (1a) sentezi.....	77
3.4.3. Hekzadesilsülfanil-asetik asit (1b) sentezi.....	77
3.4.4. Oktadesilsülfanil-asetik asit (1c) sentezi.....	78
3.4.5. Dodesilsülfanil-asetil klorür (2a) sentezi.....	78
3.4.6. Hekzadesilsülfanil-asetil klorür (2b) sentezi.....	79
3.4.7. Oktadesilsülfanil-asetil klorür (2c) sentezi.....	79
3.4.8. 2-(Dodesilsülfanil)-N-(piridin-2-il)asetamid (3a) sentezi.....	79
3.4.9. 2-(Hekzadesilsülfanil)-N-(piridin-2-il)asetamid (3b) sentezi.....	80

3.4.10. 2-(Oktadesilsülfanil)-N-(piridin-2-il)asetamid (3c) sentezi.....	80
3.4.11. 1-Allilsülfanil-alkan'ların (4a-d) sentezi.....	81
3.4.11.1. 1-Allilsülfanil-oktan (4a) sentezi.....	81
3.4.12. Undek-1-en-4-ol (5) sentezi.....	81
3.4.13. Undekenoil klorür (6) sentezi.....	81
3.4.14. Undek-10-enoik asit 2-[2-(2-metoksi-etoksi)-etoksi]- etil ester (7) sentezi.....	82
3.4.15. 5-Alkilsülfanilmetil-3-fenil-4,5-dihidro-izoksazollerin (8a-d) sentezi.....	82
3.4.15.1. 5-Oktilsülfanilmetil-3-fenil-4,5-dihidro-izoksazol (8a) sentezi.....	82
3.4.16. 1-(3-Fenil-4,5-dihidro-izoksazol-5-il)-nonan-2-ol (9) sentezi.....	83
3.4.17. 9-(3-Fenil-4,5-dihidro-izoksazol-5-il)-nonanoik asit- 2-[2-(2-metoksi-etoksi)-etil ester (10) sentezi.....	84
3.4.18. 1-(2,3-Difenil-izoksazolidin-5-il)-nonan-2-ol (11) sentezi.....	84
3.4.19. 5-Oktilsülfanilmetil-2,3-difenil-izoksazolidin (12) sentezi.....	85
3.4.20. 9-(2,3-Difenil-izoksazolidin-5-il)-nonanoik asit- 2-[2-(2-metoksi-etoksi)-etoksi]-etil ester (13) sentezi.....	85
3.4.21. 1-Fenil-1-fenilamino-dodekan-3,5-diol (14) sentezi.....	86
3.4.22. 11- Bromo undekanoil klorür (15) sentezi.....	86
3.4.23. 11-Bromo-N-fenilundekanamid (16a) sentezi.....	87
3.4.24. 11-Bromo-N-(3-nitrofenil)undekanamid (16b) sentezi.....	87
3.4.25. 11-Bromo-N-(4-metoksifenil)undekanamid (16c) sentezi.....	88
3.4.26. 11-Siyano-N-fenilundekanamid (17a) sentezi.....	88
3.4.27. 11-Siyano-N-(3-nitrofenil)undekanamid (17b) sentezi.....	89
3.4.28. 11-Siyano-N-(4-metoksifenil)undekanamid (17c) sentezi.....	89
3.4.29. N-Fenil-11-tiyosiyanatoundekanamid (18a) sentezi.....	90
3.4.30. N-(3-Nitrofenil)-11-tiyosiyanatoundekanamid (18b) sentezi.....	90

3.4.31. N-(4-Metoksifenil)-11-tiyosiyanatoundekanamid (18c)	
sentezi.....	91
3.4.32. 2-(Feniltiyo)asetohidrazid (19) sentezi.....	91
3.4.32.1. 2-(Feniltiyo)asetik asit sentezi.....	91
3.4.32.2. Metil-2-(feniltiyo)asetat sentezi.....	92
3.4.32.3. 2-(Feniltiyo)asetohidrazid (19) sentezi.....	92
3.4.33. N-Alkiliden-2-(feniltiyo)asetohidrazid (20a-c) sentezi.....	93
3.4.33.1. N-Oktiliden-2-(feniltiyo)asetohidrazid (20a) sentezi.....	93
3.4.33.2. N-Desiliden-2-(feniltiyo)asetohidrazid (20b) sentezi.....	93
3.4.33.3. N-Dodesiliden-2-(feniltiyo)asetohidrazid (20c)	
sentezi.....	94
3.4.34. N-Alkil-2-(feniltiyo)asetohidrazid (21a-c) sentezi.....	94
3.4.34.1. N-Oktil-2-(feniltiyo)asetohidrazid (21a) sentezi.....	94
3.4.34.2. N-Desil-2-(feniltiyo)asetohidrazid (21b) sentezi.....	95
3.4.34.3. N-Dodesil-2-(feniltiyo)asetohidrazid (21c) sentezi.....	95
3.4.35. Karboksilli asit hidrazid sentezi.....	96
3.4.36. Potasyum 2-alkanoilhidrazinkarboditiyoat (22a-d) sentezi.....	96
3.4.36.1. Potasyum 2-dodekanoilhidrazinkarboditiyoat	
(22a) sentezi.....	96
3.4.36.2. Potasyum 2-tetradekanoilhidrazinkarboditiyoat	
(22b) sentezi.....	97
3.4.36.3. Potasyum 2-hekzadekanoilhidrazinkarboditiyoat	
(22c) sentezi.....	97
3.4.36.4. Potasyum 2-oktadekanoilhidrazinkarboditiyoat	
(22d) sentezi.....	97
3.4.37. 2-Okzo-2-feniletil-2-alkanoilhidrazinkarboditiyoat	
(23a-d) sentezi.....	97
3.4.37.1. 2-Okzo-2-feniletil-2-dodekanoilhidrazinkarboditiyoat	

(23a) sentezi.....	98
3.4.37.2. 2-Okzo-2-feniletıl-2-tetradekanoılhidrazınkarbo dıtıyoat (23b) sentezi.....	98
3.4.37.3. 2-Okzo-2-feniletıl-2-hekzadekanoılhidrazınkarbo dıtıyoat (23c) sentezi.....	99
3.4.37.4. 2-Okzo-2-feniletıl-2-oktadekanoılhidrazınkarbo dıtıyoat (23d) sentezi.....	99
3.4.38. (1H-Benzo[d]ımdazol-2-ıl)metantıyoıl (25) sentezi.....	100
3.4.39. 11-Bromo-N-p-tolılundekanamıd (16d) sentezi.....	100
3.4.40. N-Benzıl-11-bromoundekanamıd (16e) sentezi.....	101
3.4.41. 11-((1H-Benzo[d]ımdazol-2-ıl)metıltıyo)-N-fenılundekanamıd (26a) sentezi.....	101
3.4.42. 11-((1H-Benzo[d]ımdazol-2-ıl)metıltıyo)-N-(3- nitrofenıl) undekanamıd (26b) sentezi.....	102
3.4.43. 11-((1H-Benzo[d]ımdazol-2-ıl)metıltıyo)-N-(4- metoksıfenıl) undekanamıd (26c) sentezi.....	103
3.4.44. 11-((1H-Benzo[d]ımdazol-2-ıl)metıltıyo)-N-p-tolılundekanamıd (26d) sentezi.....	104
3.4.45. 11-((1H-Benzo[d]ımdazol-2-ıl)metıltıyo)-N- benzılundekanamıd (26e) sentezi.....	104
3.4.46. 1H-Benzo[d]ımdazol-tıyoıl (2-Merkaptobenzımdazol) (27) sentezi.....	105
3.4.47. 2-(2-(2-Metoksıetoksı)etoksı)etıl-11-bromoundekanoat (28) sentezi.....	105
3.4.48. 2-(2-(2-Metoksıetoksı)etoksı)etıl-11-(1H-benzo[d]ımdazol- 2-ıltıyo)undekanoat (29) sentezi.....	106
3.4.49. 2-(2-(2-Metoksıetoksı)etoksı)etıl-11-(4-formılfenoksı) undekanoat (30) sentezi.....	107

3.4.50. N-(4-(12-Okzo-2,5,8,11-tetraoksadokosan-22-iloksi)benziliden)anilin oksit (31) sentezi.....	107
3.4.51. Tetradesilsülfanil-asetik asit (32) sentezi.....	108
3.4.52. Tetradesilsülfanil-asetil klorür (33) sentezi.....	108
3.4.53. 4-Formilfenil-2-(tetradesiltiyo)asetat (34) sentezi.....	109
3.4.54. N-(4-(2-(Tetradesiltiyo)asetoksi)benziliden)anilin oksit (35) sentezi.....	110
3.4.55. 10-Undeken-1-ol (36) sentezi.....	110
3.4.56. 9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonan-1-ol (37) sentezi.....	111
3.4.57. 9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonanal (38) sentezi.....	112
3.4.58. 9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonil-2-klorasetat (39) sentezi.....	113
3.4.59. 9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonil-2-(1H-benzo[d]imidazol-2-iltiyo)asetat (40) sentezi.....	113
3.5. Korozyon Testleri.....	115
3.5.1. Asidik korozif ortamda yapılan testlerde kullanılmak üzere metal plakaların hazırlanması.....	114
3.5.2. Asidik korozif ortamda yapılan testlerden sonra metal plakaların ölçüme hazırlanması.....	115
3.5.3. Gravimetrik ölçümler ve hesaplamalar.....	115
3.5.4. Yüzde inhibisyon etkinliklerinin hesaplanması.....	116
3.5.5. Asidik çözeltiler içinde gerçekleştirilen korozyon testleri.....	116
3.5.6. Parafin esaslı mineral yağ ortamında gerçekleştirilen korozyon testleri.....	117
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	118
4.1. Organik Korozyon İnhibitörlerin Sentezi.....	118

4.1.1. 2-(Alkilsülfanil)-N-(piridin-2-il)asetamid türevlerinin (3a-c) sentezi.....	118
4.1.2. 3-Fenil-4,5-dihidro-izoksazol türevlerinin (8a-d, 9 ve 10) sentezi.....	119
4.1.3. 2,3-Difenil-izoksazolidin türevlerinin (11, 12 ve 13) sentezi.....	122
4.1.4. 1-Fenil-1-fenilamino-dodekan-3,5-diol (14) sentezi.....	125
4.1.5. 11-Siyano-N-arilundekanamid (17a-c) ve 11-tiyosiyanato- N-arilundekanamid türevlerinin (18a-c) sentezi.....	125
4.1.6. N-Alkiliden- ve N-alkil-2-(feniltiyo)asetohidrazid türevlerinin (20a-c), (21a-c) sentezi.....	128
4.1.7. Potasyum 2-alkanoilhidrazinkarboditiyoat türevlerinin (22a-d) sentezi.....	131
4.1.8. 2-Okzo-2-feniletıl-2-alkanoilhidrazinkarboditiyoat türevlerinin (23a-d) sentezi.....	132
4.1.9. 11-((1H-Benzo[d]imidazol-2-il)metiltiyo)-N-benzil ve N-arilundekanamid türevlerinin (26a-d) sentezi.....	133
4.1.10. 2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etil-11-(1H-benzo[d]imidazol- 2-iltiyo)undekanoat (29) sentezi.....	136
4.1.11. N-(4-(12-Okzo-2,5,8,11-tetraoksadokosan-22-iloksi) benziliden)anilin oksit (31) sentezi.....	137
4.1.12. N-(4-(2-(Tetradesiltiyo)asetoksi)benziliden)anilin oksit (35) sentezi.....	139
4.1.13. 9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonil-2-(1H-benzo[d] imidazol-2- iltiyo)asetat (40) sentezi.....	141
4.2. Sentezlenen Organik Bileşiklere Ait Korozyon Test Sonuçları.....	143
4.2.1. 2M HCl test ortamı sonuçları.....	143
4.2.2. 1.5M H ₂ SO ₄ test ortamı sonuçları.....	147
4.2.3. Mineral yağ test ortamı sonuçları.....	150

4.3. Sentezlenen Korozyon İnhibitörleri ve Olası İnhibisyon Mekanizmaları.....	152
5. SONUÇ.....	168
KAYNAKLAR.....	170
EKLER.....	179
EK1: SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT İR SPEKTRUMLARI.....	179
EK2: SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT ¹ H NMR SPEKTRUMLARI.....	204
ÖZGEÇMİŞ.....	225
TEŞEKKÜR.....	226

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

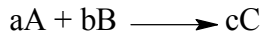
Çizelge 4.2.1.1 2 M HCl çözeltisi ortamında, 20 saat süre ile oda sıcaklığında test edilen organik bileşiklerin çeşitli derişimlerde korozyon inhibisyon etkinlikleri (% <i>İE</i>).....	143
Çizelge 4.2.1.2 2 M HCl çözeltisi ortamında, 5 saat süre ile farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde test edilen organik bileşiklerin korozyon inhibisyon etkinlikleri (% <i>İE</i>).....	145
Çizelge 4.2.1.3 2 M HCl çözeltisi ortamında, 25 saat süre ile 30 °C'de test edilen organik bileşiklerin 100 ppm derişimde korozyon inhibisyon etkinlikleri (% <i>İE</i>).....	146
Çizelge 4.2.2.1 1.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisi ortamında, 5 saat süre ile 23 °C'de test edilen organik bileşiklerin çeşitli derişimlerde korozyon inhibisyon etkinlikleri (% <i>İE</i>).....	147
Çizelge 4.2.2.2 Uzun alkil zincirli organik bileşiklerin varlığında ve farklı derişimlerde, N-setil-N,N,N- trimetilamonyum bromür (CTAB)'ün 1.5 M H ₂ SO ₄ içinde, oda sıcaklığında ve 1 saat sürede hesaplanan korozyon inhibisyon etkinlikleri (% <i>İE</i>).....	148
Çizelge 4.2.3.1 Mineral yağ ortamında, değişen sürelerde, 60 °C'de test edilen organik bileşiklerin % 0.1 (w/v) derişimde korozyon inhibisyon sonuçları.....	150
Çizelge 4.2.3.2 Mineral yağ ortamında, değişen sürelerde, 60 °C'de test edilen organik bileşiklerin % 0.05 (w/v) derişimde korozyon inhibisyon sonuçları.....	151

Şekil 2.1 Korozyonun elektrokimyasal doğası.....	3
Şekil 2.2 Oksijenin indirgenmesi şeklinde gösterilen katot reaksiyon aşamaları.....	5
Şekil 2.3 Anotta gözlenen metal korozyonu basamakları.....	6
Şekil 2.4 Galvanik korozyonun önlenmesi.....	7
Şekil 2.5 Demir metalinde atmosferik korozyon.....	8
Şekil 2.6 Korozyon türleri.....	9
Şekil 2.7 Çukurcuk korozyonunda çukurcuk şekilleri.....	9
Şekil 2.8 Metal yüzeyinde oluşmuş minik voltaik piller.....	11
Şekil 2.2.1.1 Korozyon inhibitörlerinin sınıflandırılması.....	19
Şekil 2.2.3.1.1 Tipik misel konfigürasyonları.....	29
Şekil 2.2.3.1.2 Katı yüzeylere yüzey aktif maddenin adsorpsiyonu.....	30
Şekil 4.1.1.1 Alkilsülfanil-asetik asit türevlerinin 1a-c sentezi.....	118
Şekil 4.1.1.2 2-(Alkilsülfanil)-N-(piridin-2-il)asetamid türevlerinin 3a-c sentezi.....	119
Şekil 4.1.2.1 İzoksazolin türevlerinin sentezinde kullanılan alkenlerin 4a-d, 5 ve 7 sentezi.....	120
Şekil 4.1.2.2 İzoksazolin türevlerinin 8a-d, 9 ve 10 sentezi.....	121
Şekil 4.1.3.1 C,N-Difenilnitron sentezi.....	122
Şekil 4.1.3.2 N-fenilhidroksilamin sentezi.....	123
Şekil 4.1.3.3 İzoksazolidin türevlerinin 11, 12 ve 13 sentezi.....	123
Şekil 4.1.4.1 1-Fenil-1-fenilamino-dodekan-3,5-diol 14 sentezi.....	125
Şekil 4.1.5.1 11-Siyano-N-arilundekanamid 17a-c türevlerinin sentezi.....	126
Şekil 4.1.5.2 11-Tiyosiyano-N-arilundekanamid 18a-c türevlerinin sentezi.....	126
Şekil 4.1.6.1 2-(Feniltiyo)asetohidrazid 19 sentezi.....	129
Şekil 4.1.6.2 N-Alkiliden-2-(feniltiyo)asetohidrazid türevlerinin 20a-c sentezi.....	129
Şekil 4.1.6.3 N-Alkil-2-(feniltiyo)asetohidrazid türevlerinin 21a-c sentezi.....	130
Şekil 4.1.7.1 Karboksilli asit hidrazidlerin sentezi.....	131
Şekil 4.1.7.2 Potasyum 2-alkanoilhidrazinkarboditiyoat türevlerinin 22a-d sentezi.....	132
Şekil 4.1.8.1 2-Okzo-2-feniletil-2-alkanoilhidrazinkarboditiyoat türevlerinin 23a-d sentezi.....	132
Şekil 4.1.8.2 N-(2-Tiyoksotiyazolidin-3-il)alkanamid türevlerinin 24a-d sentezi.....	133
Şekil 4.1.9.1 (1H-Benzo[d]imidazol-2-il)metantiyol 25 sentezi.....	134
Şekil 4.1.9.2 11-((1H-Benzo[d]imidazol-2-il)metiltiyo)-N-benzil ve N-arilundekanamid türevlerinin 26a-d sentezi.....	134
Şekil 4.1.10.1 2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etil-11-(1H-benzo[d]imidazol-2-iltiyo)undekanoat 29 sentezi.....	136
Şekil 4.1.11.1 N-(4-(12-Okzo-2,5,8,11-tetraoksadokosan-22-iloksi)benziliden)anilin oksit 31 sentezi.....	138
Şekil 4.1.12.1 N-(4-(2-(Tetradesiltiyo)asetoksi)benziliden)anilin oksit 35 sentezi.....	140
Şekil 4.1.13.1 9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonil-2-(1H-benzo[d]imidazol-2-iltiyo)asetat 40 sentezi.....	142
Şekil 4.2.1.1 Korozyon inhibitörleri olarak asetamid, izoksazolin, izoksazolidin türevlerinin ve diol'un açık yapıları.....	144
Şekil 4.2.1.2 Korozyon inhibitörleri olarak siyano ve tiyosiyano	

türevlerinin açık yapıları.....	145
Şekil 4.2.1.3 Korozyon inhibitörleri olarak asetohidrazid türevlerinin açık yapıları.....	146
Şekil 4.2.2.1 Korozyon inhibitörleri olarak 11-((1H-benzo[d]imidazol-2il) metiltiyo)-N-arilundekanamid türevlerinin açık yapıları.....	147
Şekil 4.2.2.2 1.5 M H ₂ SO ₄ içinde CTAB ile birlikte test edilen organik moleküllerin açık yapıları.....	149
Şekil 4.2.3.1 Korozyon inhibitörleri olarak açilhidrazin karboditiyoat türevlerinin açık yapıları.....	151
Şekil 4.3.1 Organik veya inorganik inhibitörlerin anot ve katot reaksiyonlarını etkilemesi.....	152
Şekil 4.3.2 Korozyon inhibitörleri 10 ve 13 'ün metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişlerinin top-çubuk simgeleriyle gösterimi.....	154
Şekil 4.3.3 Korozyon inhibitörleri 3a-c , 8a-d , 9 , 11 , 12 ve 14 'ün metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişleri.....	154
Şekil 4.3.4 Korozyon inhibitör 13 moleküllerinin metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişlerinin uzay dolgu molekül modelleriyle gösterimi.....	155
Şekil 4.3.5 Korozyon inhibitör molekülleri 8a 'ın metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişlerinin uzay dolgu molekül modelleriyle gösterimi.....	155
Şekil 4.3.6 Mineral yağ ortamında 10 ve 13 inhibitörlerinin metal çubuk yüzeyinde olası yönelişlerinin top-çubuk simgeleriyle gösterimi ve korozyon olayı.....	157
Şekil 4.3.7 Mineral yağ ortamında inhibitör moleküllerinin 10 , metal çubuk yüzeyinde olası yönelişlerinin uzay dolgu molekül modelleriyle gösterimi ve korozyon olayı.....	158
Şekil 4.3.8 Korozyon inhibitör moleküllerinin 18a , metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişlerinin çizgisel formüllerle gösterimi.....	160
Şekil 4.3.9 Korozyon inhibitör moleküllerinin 18a , metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişlerinin top-çubuk formüllerleriyle gösterimi.....	160
Şekil 4.3.10 Korozyon inhibitör moleküllerinin 18a , metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişlerinin uzay dolgu molekül modelleriyle gösterimi.....	160
Şekil 4.3.11 Korozyon inhibitör moleküllerinin 21c , metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişlerinin çizgisel formüllerle gösterimi.....	161
Şekil 4.3.12 Korozyon inhibitör moleküllerinin 21c , metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişlerinin uzay dolgu molekül modelleriyle gösterimi.....	161
Şekil 4.3.13 Mineral yağ ortamında inhibitör moleküllerinin 23a , metal çubuk yüzeyinde olası yönelişlerinin uzay dolgu molekül modelleriyle gösterimi.....	162
Şekil 4.3.14 Korozyon inhibitör moleküllerinin 26a , metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişlerinin çizgisel formüllerle gösterimi.....	163
Şekil 4.3.15 Korozyon inhibitör moleküllerinin 26a , metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişlerinin top-çubuk molekül modelleriyle gösterimi.....	163
Şekil 4.3.16 Korozyon inhibitör moleküllerinin 26a , adsorpsiyon sırasında görev alan aktif kısımları.....	163
Şekil 4.3.17 Pozitif yüklü metal yüzeyinde negatif yüklü (anyonik) moleküllerin adsorpsiyonu.....	164
Şekil 4.3.18 Pozitif yüklü metal yüzeyinde pozitif yüklü (katyonik) moleküllerin doğrudan adsorpsiyon olmayışı.....	165
Şekil 4.3.19 Katyonik yüzey aktif bileşiklerin elektrolit ortamda ve halojenür iyonu varlığında metal yüzeyinde adsorpsiyonu.....	165
Şekil 4.3.20 CTAB'ün organik moleküller 29 , 31 , 35 , 37 ve 40 varlığında olası korozyon inhibisyon mekanizması.....	167

1. GİRİŞ

Korozyon, metal veya alaşımların ortamın çeşitli etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişmeler sonucu aşınmasıdır. Ancak bu aşınma oldukça karmaşıktır ve korozyon olayının veya önlenmesi yöntemlerinin değerlendirilmesi sırasında, elektrokimyasal, termodinamiksel, fizikokimyasal ve metalürjik faktörlerin göz önünde bulundurulması gereklidir. Korozyon olayı basitçe aşağıdaki eşitlikle ifade edilecek olursa, burada A metali, B reaktantları (ortamı), C ise korozyon ürünlerini göstermektedir.



Korozyon, heterojen bir redoks reaksiyonu olup metal/metal olmayan gibi bir ara yüzeyde metal okside olurken, metalik olmayan türler ise indirgenmektedir. Bu reaksiyonun hızını metalin türü, ortamın kimyasal doğası, korozyon ürünleri ve ortamın koşulları belirlemektedir. Genellikle korozyon ortamı sıvıdır, ancak gaz ve katı maddeler de korozyon ortamı olabilirler.

Korozyon metalleri farklı yollardan etkileyerek çok çeşitli korozyon türlerinin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Örneğin genel korozyonda metaller her yönden benzer veya aynı hızla aşınmaya uğramaktadır. Yerel korozyonda ise metaldeki heterojenlikten dolayı belli bölgelerde aşınma daha hızlı olmaktadır. Çukurcuk korozyonunda da metalin spesifik bölgelerinde küçük çukurcuklar oluşur ve bunlar zamanla genişleyerek metalin içine doğru işleyebilir. Genelde bu korozyon türüne, düzgün olmayan kaplama içeren metallerde sıkça rastlanır ve başlangıçta fark edilmesi zor olduğu için son derece tehlikeli bir korozyon türüdür.

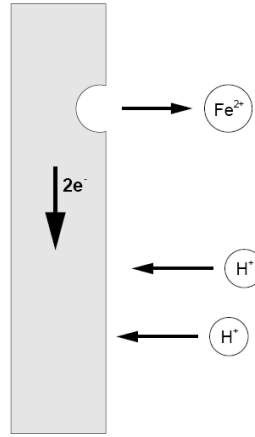
Korozyonun kontrolünde izlenecek yöntemlerin bilimsel ilkelere dayandırılması şarttır. Örneğin uygun korozyon inhibitörlerinin seçilmesi veya korozyona dayanıklı alaşımların formüle edilmesi sırasında bu zorunluluk ortaya çıkmaktadır. Özellikle endüstriyel alanda ciddi ekonomik kayıplara neden olan korozyon ile mücadele amaçlı olarak çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar arasında katodik veya anodik koruma, inorganik veya organik materyallerle kaplama, metalik kaplama ve uygun korozyon inhibitörlerin kullanımı sayılabilir. Korozyon inhibitörleri olarak genellikle organik heterosiklik bileşikler kullanılmaktadır. Pek çok organik bileşik korozyon inhibitörü amaçlı olarak sentezlenmiş ve belli korozif ortamlarda farklı özelliklerdeki metal veya alaşımlar için korozyon inhibisyon yetenekleri

araştırılmıştır. Bunlar arasında imidazol, imidazolin, piridin, izoksazolidin türevleri sayılabilir.

Bu çalışmada yağ asitleri veya bileşenlerinden yola çıkılarak uzun alkil zincir içeren çeşitli asiklik veya heterosiklik organik bileşiklerin sentezlerine yer verildi. Sentezleri gerçekleştirilen yağ asitleri türevlerinin kimyasal yapıları da dikkate alınarak, endüstride sıkla rastlanan korozyon ortam türleri olan $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ ve/veya parafin esaslı mineral yağ içinde korozyon inhibisyon özellikleri, bileşimi bilinen elik türlerine karşı araştırıldı ve korozyon inhibisyon mekanizmaları tartışıldı.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Genel anlamda korozyon, sulu çözelti ortamında ve kuru ortamda gerçekleşen türden olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Korozyon olayında en önemli faktörlerden biri ortamdır ki o da zamana ve koşullara bağlı olarak değişim gösterir. Korozyonun elektrokimyasal doğası **Şekil 2.1'** de gösterilmiştir (Roberge 2000).



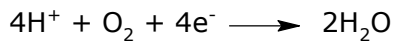
Şekil 2.1 Korozyonun elektrokimyasal doğası

Kaynak: Roberge, Handbook of Corrosion Engineering 2000, s. 14

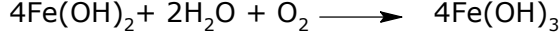
Gerçekleşen anot ve katot reaksiyonları aşağıda verildiği gibidir,



Katot reaksiyonu asidik ortamda hızlı gerçekleşir. Ayrıca aşağıda verilen reaksiyon doğrultusunda katodik indirgenme çözünmüş haldeki oksijenle artar.

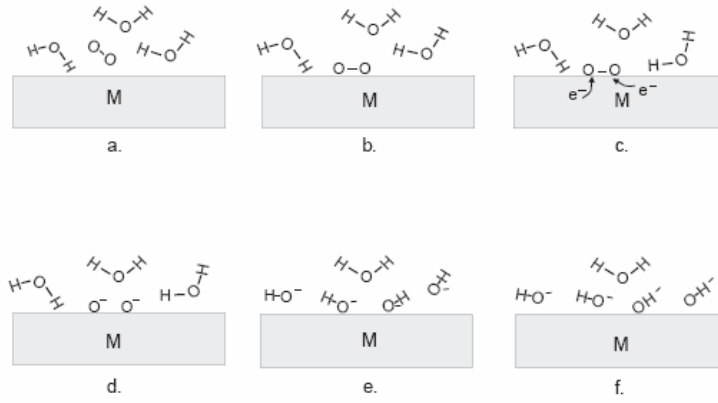


Atmosfere açık bir sistemdeki saf suda korozyona uğrayan demir yüzeyi genellikle baziktir. Reaksiyon sonucu metal yüzeyinde $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oluşur. Beyaz bir katı olan $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ortamdaki çözülmüş oksijenle birlikte aşağıdaki eşitlik doğrultusunda turuncudan kırmızı-kahverengine değişen renkte pas oluşturur.



Korozyon genellikle elektrokimyasal karakter taşır ve sulu ortamlardaki korozyon neredeyse tamamen elektrokimyasal karakterdedir. Organik sıvıların çoğunun içerisinde gözlenen korozyon ise elektrokimyasal özellikte değildir. Çünkü organik ortamlar iyonik iletken değildir ve elektrolit özellikleri yoktur. Bu durumda organik moleküller elektron değişimini doğrudan metal atomları ile metalin yüzeyinde gerçekleştirirler. Bu olay aynı zamanda bazı erimiş tuzlarda da gözlenir (Bradford 1998). Organik çözücüler içerisinde gerçekleşen korozyon reaksiyonları şu şekilde sınıflandırılmaktadır (Heitz 1974):

1. *Elektrokimyasal reaksiyonlar*: Bu reaksiyonların izlediği mekanizma sulu çözelti ortamlarında gerçekleşen reaksiyonlarınkine benzemektedir.
2. *Kimyasal reaksiyonlar*: Bu reaksiyonlar metalin kristal örgüsünde yer alan atomları ile ortamda bulunan yükseltgen türler arasındaki direkt yük transferini gerçekleştiren reaksiyonlardır. Bölgesel olarak anot veya katot şeklinde davranabilen metal yüzeyinin korozyonu, katot reaksiyonunun hızı ile kontrol edilir. Katodik proses esnasında ortamdaki reaktif tür (örn. Oksijen) öncelikle çözültiden katot yüzeyine difüze olur. Sonra bu reaktif metal yüzeyine adsorbe olur. Bu esnada reaktif, elektronlar aracılığı ile yüzeye tutunmuş olur. Daha sonra reaksiyon gerçekleşmeye başlar. Metalden adsorbe olmuş türlere (örneğin oksijene) elektron aktarımı olur ve bağ dönüşümleri gözlenir. Oksijen durumunda O-O bağı kırılır, yakındaki su molekülleri ile etkileşim sonucu O-H iyonları oluşur. Devamında oluşan türlerin desorpsiyonu gözlenir. Katot reaksiyonunda gerçekleşen bu aşamalar, oksijenin indirgenmesi esas alınarak şema şeklinde verilmiştir (**Şekil 2.2**).



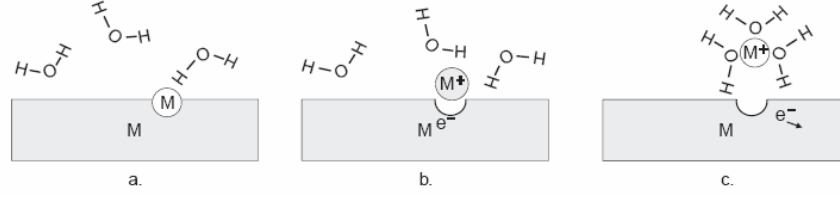
Şekil 2.2 Oksijenin indirgenmesi şeklinde gösterilen katot reaksiyon aşamaları

Kaynak: Bradford, Practical Self-Study Guide to Corrosion Control-CASTI Self-Study Series Vol.1, CD-ROM Version, 1998, s.46

Burada,

- Çözünmüş oksijenin katot yüzeyine difüzyon oluşunu,
- Oksijen moleküllerinin fiziksel olarak katot yüzeyine tutunmalarını,
- O-O bağının zayıflamasını ve gerekli elektronların metalden hazır hale gelmesini,
- Oksijen atomlarının elektronları metalden almasını ve böylece su moleküllerindeki H atomlarını kendine doğru çekmesini,
- Metal yüzeyinde OH⁻ iyonlarının oluşumunu,
- OH⁻ iyonlarının metal yüzeyinden desorbe oluşunu göstermektedir.

Anodik proses esnasında ise genellikle metal yüzeyinden metal iyonları serbest kalır ve böylece valens elektronları metalde kalır. Bu metal iyonları yüzeyden ayrılır ayrılmaz su molekülleri tarafından sarılır. Bu aşamalar **Şekil 2.3'** de şema halinde verilmiştir:



Şekil 2.3 Anotta gözlenen metal korozyonu basamakları

Kaynak: Bradford, Practical Self-Study Guide to Corrosion Control-CASTI Self-Study Series Vol.1, CD-ROM Version, 1998, s.47

Burada,

- Oksidasyon öncesinde elektrolit içindeki metal yüzeyini,
- Metal iyonlarının yüzeyi terk edişini ve valens elektronlarının geride kalışını,
- Metal iyonlarının su molekülleri tarafından sarılmasını göstermektedir.

Kimya ve petrokimya endüstrisindeki gelişmelere paralel olarak bazı organik çözücü ortamlarında da sıkça korozyona rastlanmaktadır. Örneğin oda sıcaklığında % 0.05 (w/w) H₂SO₄ içeren etil alkolde nikelin korozyon hızı en yüksek iken aynı oranda asit içeren asetonda ise korozyon hızı neredeyse sıfırdır.

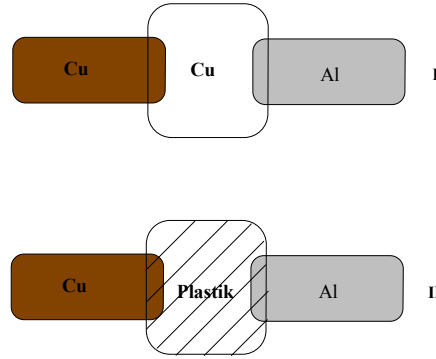
Metal yüzeyindeki metal atomları yükseltgendiklerinde iki farklı durum gözlenir:

- Solvatize metal iyonu şeklinde çözelti fazına geçerler.
- Yüzeyde kalarak yeni bir katı faz (pasive edici film) oluştururlar.

Birincisi aktif korozyon olup metal iyonları serbestçe çözeltiliye geçerler. Ancak pek çok durumda bu iyonlar yüzeyden çok hızlı bir şekilde taşınmazlar ve yüzeyde oksit ya da çözünmeyen tuz şeklinde birikirler. Bu durumda pasivasyon olmaz, çünkü birikenler yüzeyde çok zayıf olarak tutunurlar. Çelik yüzeyinde pas oluşumu buna bir örnektir. Pasive edici oksit tabaka, ancak metal iyonlarının önce çözeltili fazına geçmeyip direkt olarak metal yüzeyinde oluşmaları sonucu gözlenir. Pasive edici tabaka yüzeyi iyice kapatarak bir süreklilik sağlamaktadır. Aksi halde yerel korozyon olasılığı vardır. Bazı metal ve alaşımların çevre ile etkileşimleri yani korozyon sonucu yüzeylerinde koruyucu bir film tabakası oluşur ve buna bağlı olarak da korozyon hızı azalır. Bu pasive edici film tabakasının zarar görmesi sonucu korozyonun en zararlı türleri olan, çukurcuk, taneler arası korozyon ve stres

korozyonu ortaya çıkar. Pasive olmuş metal ve alaşımlarda yerel çözünmeler gözlenebilir ki buna genelde klor veya diğer halojen iyonlarının varlığında rastlanır. Çukurcuk korozyonunda metalin içine doğru olan korozyon hızı, metalin yüzeyine paralel olan korozyon hızından daha büyüktür. Bu korozyon türünde, yerel çözünmeyi başlatan nedenlerin tespit edilmesi kadar pasivasyon filminin kararlılığı da önemlidir.

Farklı iki metalin birbiriyle teması halinde galvanik korozyon gözlenir. Korozyona uğrayan metal anot olarak davranandır. Bu korozyon türünde geometrik faktörler de önemlidir. Diğer taraftan metalik olmayan bazı materyallerle temas halinde olan metal bile korozyona uğrayabilir. Metal yüzeyinde oluşan tuz veya oksit tabakası, yüzeyin elektrokimyasal özelliklerini değiştirerek farklı galvanik etkilere sebep olabilir. Ayrıca güçlü elektrolitler bu korozyon türünü hızlandırabilir. Galvanik korozyon ile mücadelede en etkili yöntem tasarım aşamasında gerekli önlemlerin alınmasıdır. Örneğin farklı iki metal bir arada kullanılırken iletken olmayan bir materyalle izole edilmelidirler (**Şekil 2.4**).



Şekil 2.4 Galvanik korozyonun önlenmesi

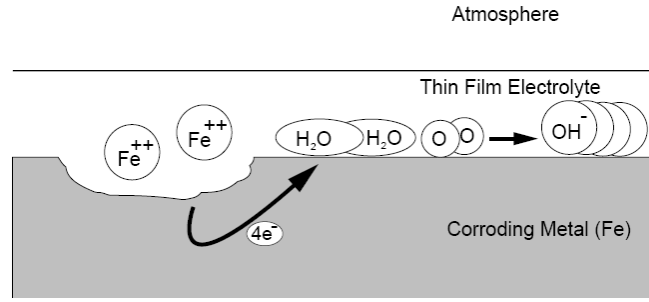
Şekilden de görüldüğü gibi tasarım aşamasında **II** hali tercih edilmelidir. Çünkü bu durumda iki metal birbiriyle iletken olmayan bir materyalle temas ettirilmiştir. Galvanik korozyonla mücadelede kullanılan belli başlı yöntemler aşağıda verildi (Üneri 1998):

1. Galvanik dizide olanaklı olduğunca birbirlerine yakın metaller seçilmelidir.
2. Küçük anot, büyük katot etkisinden kaçınılmalıdır.

3. Ortamın korozifliğini azaltmak için inhibitör eklenmelidir.
4. Her iki metale karşı anodik davranan üçüncü bir metal kullanılmalıdır (katodik koruma).
5. Anodik parçalar kolay değiştirilebilecek biçimde tasarlanmalıdır ya da uzun süre dayanması için daha kalın yapılıdır.

Diğer taraftan galvanik korozyondan koruma amaçlı olarak faydalanılır. Örneğin, çeliğin çinko ile kaplanması korozyona karşı galvanik bir koruma yöntemidir.

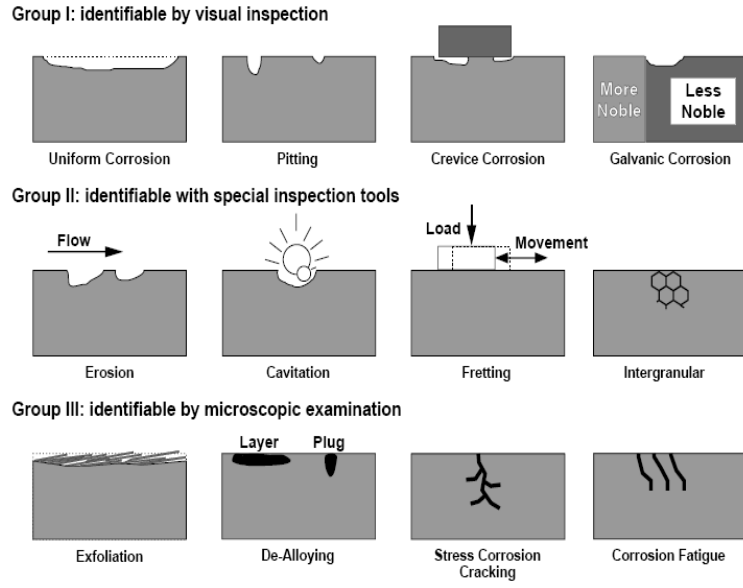
Metaller genellikle atmosfere, diğer korozif ortamlardan daha sık maruz kalırlar. Atmosferik korozyon bilinen en eski korozyon türü olmakla birlikte, hala tam olarak anlaşılammıştır. Gelişmiş endüstriyel ülkelerde atmosferik korozyonda önemli rol oynayan SO_2 , nem varlığında metal yüzeyinde sülfürik asit oluşturmaktadır.



Şekil 2.5 Demir metalinde atmosferik korozyon

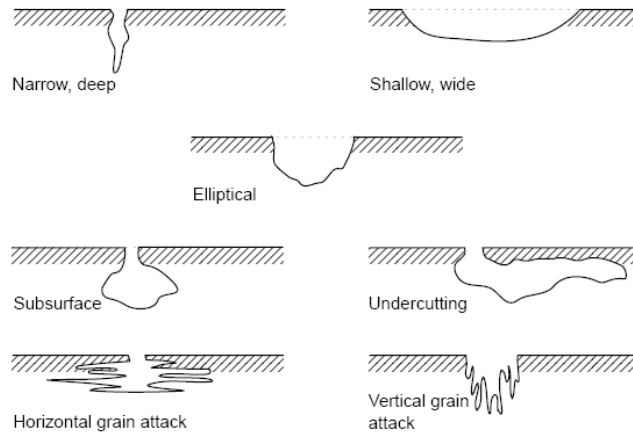
Kaynak: Roberge, Handbook of Corrosion Engineering 2000, s. 62

Şekil 2.5' de demirin korozyonu sırasında gerçekleşen anot (demirin yükseltgenmesi) ve katot (oksijenin indirgenmesi) tepkimeleri basitçe gösterilmiştir (Roberge 2000). **Şekil 2.6** ve **Şekil 2.7'** de ise sırası ile genel olarak karşılaşılan korozyon türleri ve çukurcuk korozyonunun şekilleri verilmiştir (Roberge 2000). Ancak şu da belirtilmelidir ki, pratikte bir korozyon türü aynı zamanda diğer korozyon türü sınıflarına da girebilir.



Şekil 2.6 Korozyon türleri

Kaynak: Roberge, Handbook of Corrosion Engineering 2000, s. 334



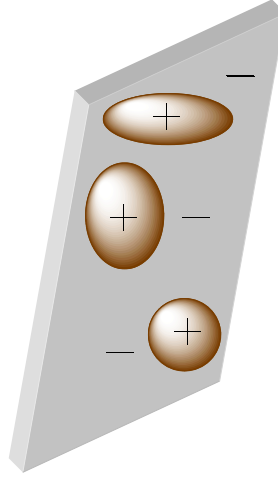
Şekil 2.7 Çukurcuk korozyonunda çukurcuk şekilleri

Kaynak: Roberge, Handbook of Corrosion Engineering 2000, s. 336

Başlıca korozyon türleri şöyle özetlenebilir (Üneri 1998):

1. Genel korozyon
2. Galvanik korozyon
3. Aralık korozyonu (Crevice)
4. Çukurcuk korozyonu (Pitting)
5. Taneler arası korozyon (Intergranular)
6. Seçimli korozyon (Selective leaching ya da parting)
7. Erozyon korozyonu
8. Gerilmeli korozyon çatlaması (Stres corrosion cracking)

Metallerin çeşitli kullanım koşulları altında uğradığı korozyon ve paslanma, çok büyük ekonomik kayıplara sebep olmaktadır. Ayrıca korozyonun önlenmesi veya inhibe edilmesi ve yeni materyallerin geliştirilmesi için yoğun çaba harcamak şarttır. Genel anlamda korozyon bir yüzey olayı olup anlaşılabilmesi için yüzeyin kimyası ve fiziğinin irdelenmesi gerekir. Genellikle metal korozyonu suyun sıvı veya buhar halinde göstermiş olduğu etki ve ayrıca oksijenin de göstermiş olduğu etki sonucu gözlenir. Çözelti ortamında asit veya bazların varlığı da sıklıkla bu olayı hızlandırır. Pek çok durumda korozyonun elektrokimyasal teorisi olayın mekanizmasını açıklamada kullanılır. Basit bir yaklaşımla bu teoriye göre, korozyona metal yüzeyinde homojen dağılım göstermeyen iyonlaşma potansiyeli neden olmaktadır. Pek çok metal yüzeyinde kimyasal bakımdan birbirinden farklı komşu bölgelerin (metal farklı fazların birim kristalleri) varlığından söz edilmektedir. Bu bölgeler iletken çözeltilerin varlığında minik voltaik pillerin oluşumuna sebep olmakta ve bu bölgede metalin elektron verme eğilimi yüksek olup çözeltilere iyon geçişi başlamaktadır (**Şekil 2.8**).



Şekil 2.8 Metal yüzeyinde oluşmuş minik voltaik piller

2.1. Korozyonun Kontrol Edilmesi

Korozyon inhibisyon yöntemleri geniş iki konseptte dayanır:

1. Yüzeyin neme, çözünmüş oksijene, tuzlara vs. karşı mekanik olarak korunması.
2. Korozyonun elektrokimyasal reaksiyonlarının inhibe edilmesi.

Mümkün olan durumlarda sıklıkla her iki yöntem birlikte uygulanmaktadır. Örneğin kromat veya kırmızı kurşun gibi inhibe edici pigmentler boyalarda kullanılmaktadır. Mekanik koruma olarak, boya gibi kalıcı kaplamalar ve ayrılabilen kaplama türü olan gres ve yağlar belirtilebilir. Ancak uzun süreli olumsuz koşullar altında nem, oksijen ve çözünmüş tuzların yoğun kaplamalardan bile diffüzelebilmeleri nedeniyle mekanik koruma nadiren etkili olabilmektedir. Dolayısı ile korozyon inhibisyonunda mücadele, korozyonun kimyasal reaksiyonlarının yavaşlatılması veya durdurulması yönüne kaymaktadır. Korozyon inhibisyonunda bilinen çeşitli mekanizmalar vardır. Kromat, fosfat ve nitritler metal ile etkileşerek yüzeyde elektrokimyasal olarak inert olan tabakalar oluştururlar ve metali pasive ederler.

Çeşitli yapı ve donanımların yapımında kullanılmak üzere, metal seçiminde genellikle mühendislik özellikleri ön plana çıkarılmakta ve ne yazık ki metalin korozyona dayanıklılığı göz ardı edilmektedir. Metal veya alaşımların, pek çok korozyon türü ile karşı karşıya kalabilecekleri bilinmekle beraber, bunların

kullanılabilirlik süresini veya ömrünü belirleyen kritik faktör korozyon ve korozyon hızıdır. Korozyon kontrolü için bir yöntem seçmek son derece güç olmakla beraber nihai karar genelde korumanın etkinliği ve maliyeti düşünülerek verilmektedir. Korozyon ile mücadelede geçerli olan metotlar şöyle özetlenebilir (Shreir 2000):

- ❖ **Materyal seçimi:** Metal veya alaşım (ya da metalik olmayan materyal) seçimi yapılırken maliyet analizi yapılmalıdır.
- ❖ **Tasarım:** Örneğin nem ve su gibi korozyonu kolaylaştıran şartların oluşmasında rol alabilecek geometrik yapılardan kaçınılmalıdır.
- ❖ **Diğer materyallerle temas:** Korozyonu tetikleyen metal-metal veya metal-metalik olmayan çiftlerden kaçınılmalıdır.
- ❖ **Mekanik faktörler:** Gerilmeli korozyona sebep olan çevresel şartlardan kaçınılmalıdır.
- ❖ **Kaplamalar:** Kullanılması düşünülen ortamda metalin korozyon direnci düşükse, metalik, inorganik veya organik materyallerle kaplaması yapılmalıdır.
- ❖ **Ortam:** Korozyonu tetikleyen türler ortamdan uzaklaştırılmalı, sıcaklık düşürülmeli ve akış hızı yavaşlatılmalıdır. Ayrıca ortama uygun korozyon inhibitörleri eklenerek korozyon ve korozyon hızı kontrol edilmelidir.
- ❖ **Ara yüzey potansiyeli:** Burada metalin katodik olarak korunması sağlanabilir.
- ❖ **Korozyon testi ve izlenmesi:** Belli şartlar altındaki davranışı önceden kestirilemeyen, özellikle yeni formüle edilmiş alaşım veya ortam olması durumunda korozyon testi yapılmalıdır.
- ❖ **Bakım ve denetim:** Koruyucu kaplamanın spesifikasyona uygunluğundan emin olunmalıdır.

Korozyon kontrolünde beş temel metot şunlardır (Davis 2000):

- 1- Materyal seçimi
- 2- Kaplamalar
- 3- İnhibitörler
- 4- Katodik koruma
- 5- Tasarım

Korozyonla en etkili mücadele yöntemi belki de birkaç metodun birlikte uygulanmasıdır. Metallerin katodik korunması sıkça başvurulan bir yöntemdir. Bu yöntemde metal yüzeyine elektronlar gönderilir ve sonuçta katot reaksiyonu

hızlanırken metalin çözünmesi şeklinde yürüyen anot reaksiyonu yavaşlamaktadır. Anodik koruma ancak ilgili elektrolit ile temas halinde pasiflik gösteren metal veya alaşımlara uygulanabilir. Bu yöntem özellikle asit gibi kimyasal maddelerin depo ve taşınması sırasında önem kazanmaktadır.

2.2. Korozyon İnhibitörleri

Korozyon inhibisyonunda ortama belirli kimyasal maddeler ilave edilir. Korozyon inhibitörleri adı verilen bu maddelerle ilgili olarak literatürde çok sayıda bilimsel çalışma vardır. Korozyon inhibitörleri genelde ortama az miktarlarda eklendiklerinde, metal yüzeyi ile veya ortamla etkileşerek korozyon hızını azaltan veya korozyonu önleyen maddelerdir. İnhibitörler genelde metal yüzeyine adsorbe olarak koruyucu bir film tabakası oluştururlar. Ortamda çözünerek veya disperse olarak etkinlik gösterirler. Korozyon hızını azaltırken anodik veya katodik polarizasyon davranışını değiştirirler, iyonların metal yüzeyine difüzyonunu azaltırlar ve metal yüzeyinin elektriksel direncini artırırılar (Roberge 2000). Bir inhibitörün etkinliği aşağıdaki eşitlikle verilebilir:

$$(\dot{I}E) = \frac{W_o - W}{W_o} \times 100$$

Burada, ($\dot{I}E$): Yüzde inhibisyon etkinliği, W_o : Metal örneğinin inhibitör yokluğundaki kütle kaybı, W : Metal örneğinin inhibitör eklendiğindeki kütle kaybı. Pratik ve etkili korozyon testleri için laboratuvarlarda genelde metal kuponlarda veya elektrotlarda kütle kaybı ölçümleri yapılır. Kütle kaybı ölçümleri gravimetrik olarak veya dolaylı yoldan elektrokimyasal ölçümlerle yapılmaktadır. Genellikle korozyon inhibitörlerinin ortamdaki derişimi arttıkça etkinlikleri de artmaktadır. Diğer taraftan bir bileşiğin inhibitör olarak kullanılabilmesi için bazı ölçütlerin iyi değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu ölçütler arasında inhibitörün üretimindeki maliyet, toksik olup olmaması, elde edilme kolaylığı ve kullanımı sırasında veya sonrasında çevreye olan etkileri sayılabilir. Korozyon inhibitörü amaçlı kullanılacak olan organik bileşikler metalin de içinde bulunduğu korozif ortamda kolayca çözünebilmesi veya disperse olabilmelidir ve sistemin içinde bulunduğu şartlarda metal yüzeyine adsorbe olabilmelidir. Bileşiğin kendisi korozif olmamalı ve ortamdaki diğer türlerle kimyasal etkileşime girmemelidir yani kimyasal ve fiziksel açıdan kararlı olmalıdır. Pratik

açından bakıldığında organik korozyon inhibitörleri düşük konsantrasyonlarda etkili inhibisyon yapabilmelidir.

Bazı korozyon inhibitörleri, emülsiyon kararlılığında yan etki gösterebilirler ki bu bazen istenmeyen bir durumdur. Derişik HCl içeren stimülasyon sıvılarında, suda metanol, etanol ve gliserol gibi alkollerin bulunması asidin korozitesini artırır ve korozyon inhibitörlerinin etkinliklerini düşürür. Bu etki özellikle yağ aminlerinden hazırlanmış inhibitörler için önemlidir. Asetilenik tipi inhibitörlerde ise bu etki az olup, kütle kaybı inhibitör miktarı biraz artırılarak kabul edilebilir limitlerde tutulabilir (Fink 2003).

HCl ortamında bulunan çeliğin korozyonuna karşı inhibitör olarak *trans*-sinnamaldehit kullanılmış ve uygun bir yüzey aktif madde ile inhibitörün performansının yükseldiği görülmüştür. Bu maddeler, inhibitör moleküllerinin yüzeye adsorpsiyonunu artırarak etki gösterirler. Bu yardımcı maddelerin bir diğer etkisi de, korozyon inhibitörlerinin ortamdaki çözünürlüğünü veya dispersiyonunu artırmasıdır. Örneğin N-dodesilpiridinyum bromür, kritik misel konsantrasyonunun altında bu etkiyi gösterir. Büyük ihtimalle, bu bileşiğin monomerik formu elektrostatik adsorpsiyon yaparak etki göstermektedir. Bu adsorpsiyonu sonucu oluşan hidrofobik monomoleküler tabaka inhibitör moleküllerini çekici etki sergilemektedir. Diğer taraftan noniyonik yüzey aktif madde olan etoksillenmiş nonilfenol, inhibitörü misellere iştirak ettirerek kendisi çelik yüzeyine adsorbe olur ve *trans*-sinnamaldehit'in adsorpsiyonunu kolaylaştırır. Adsorpsiyon inhibitörleri polar organik moleküller olup, metal yüzeyine sıkıca tutunurlar. Bunların bir kısmı yüzey aktif değildir, çözeltide miseller oluşturamazlar ve hava-çözelti ara yüzeyinde kuvvetli adsorpsiyon gösteremezler. Bazıları ise uygulandıkları susuz çözellilerde çözündüklerinde yüzey aktiflik gösterirler ve inhibisyon etkinlikleri bu özelliklerinden ileri gelir. İnhibitörlerin uygulanmasında iki genel yöntem vardır. İnhibitör korunacak olan metalin yüzeyine direkt olarak tek başına uygulanabilir veya yağ veya gres ile beraber uygulanabilir. Alternatif olarak inhibitör doğrudan korozif sıvıda çözülerek kullanılabilir. Örneğin inhibitörler otomobil radyatör soğutucularına, yağlara ve hidrolik sıvılarına doğrudan eklenerek kullanılmaktadır.

Yüzey aktif maddelerin uzun alkil zincirli kuaterner amonyum tuzları iyi inhibitörlük özellikleri gösterirler. Örnek, heksadesildimetilbenzilamonyum klorür ve dodesilpiridinyum klorür. Uzun alkil zincirli aminler ve kuaterner amonyum bileşikleri, tuzlu su, zayıf asitler, CO₂ ve sık rastlanan sulu çözellilerin korozyonuna karşı etkin inhibitörlerdir. Diğer taraftan pek çok yüzey aktif madde tek başına veya

çok bileşenli kombinasyonları halinde kullanıldıklarında korozyonu önlemek yerine artırabilirler. Bazı katyonik ve anyonik yüzey aktif maddelerin korozif etkileri söz konusudur. Yapılan çalışmalar bu tür maddelerin suyun tek başına sebep olduğu korozyondan daha yoğun korozyona neden olabileceklerini göstermiştir. Genelde noniyonik yüzey aktif maddelerin, diğer türlere nazaran daha az korozif oldukları bilinmekle beraber koroziflik yüzey aktif maddelerin tipinden çok bileşiğin kendi yapısı ile ilişkilidir (Schwartz ve ark. 1958).

İnhibitörler çeşitli ticari isimler altında satılmaktadır ve kimyasal bileşimleri de pek açık değildir. Dolayısı ile aynı aktif bileşiği içeren, fakat farklı isimler altında satılan formüle edilmiş inhibitörlere rastlanmaktadır. Formülasyonlarda genelde yüzey aktif maddeler, film artırıcılar, de-emülsifiyerler, oksijen yakalayıcılar gibi maddeler kullanılmaktadır.

İnhibitörler sıklıkla aşağıda belirtilen türden ortamlarda kullanılmaktadır. Bunlar, nötral veya nötrale yakın sular, endüstriyel sıvılar vs (pH 5-9), metal yüzeylerinin temizlenmesi işlemlerinde kullanılan asidik çözeltiler ve petrol üretimi veya işlenmesi sırasında kullanılan sıvılardır.

2.2.1. Korozyon inhibitörlerinin sınıflandırılması:

Korozyon inhibitörlerinin sınıflandırılmasına ilişkin pek çok metot olmakla birlikte bunların hiçbiri tamamlayıcı değildir. Nötrale yakın sulu çözeltilerde uygun görülen bir sınıflandırma şekli şöyledir (Mercer 2000):

1- Güvenilir ve tehlikeli inhibitörler:

Her inhibitörün etkili olabilmesi için ortamdaki miktarının minimum konsantrasyonun üzerinde olmalıdır. Güvenilir inhibitör yetersiz miktarda olduğu zaman, inhibe edilmemiş ortamdakinden düşük olmakla beraber, yine de korozyonun gözlenmesine engel olamamaktadır. Diğer taraftan tehlikeli inhibitör, ortamda inhibitör olmadığı haldekinden daha ciddi sorun yaratıp çukurcuk korozyonuna sebep olabilmektedir.

2- Anodik ve katodik inhibitörler:

Bu sınıflandırmanın temelinde inhibitörün anot veya katot reaksiyonunun polarizasyonunda artışa sebep olması vardır.

3- Yükseltgen olan ve yükseltgen olmayan inhibitörler:

Bunlar metali pasive edebilme yetenekleri ile karakterize edilirler. Pasive oksit tabakasının sürekliliği için yükseltgen olmayan inhibitörler sıvı fazda çözünmüş oksijene gereksinim duyarlar, diğer taraftan yükseltgen inhibitörler için çözünmüş oksijene ihtiyaç yoktur.

4- Organik ve inorganik inhibitörler:

Bu sınıflandırma inhibitörün kimyasal doğasına bağlıdır.

Kimyasal işlevlerine göre ise şöyle bir sınıflandırma yapılmaktadır (Jones 1988):

1- İnorganik inhibitörler:

Genellikle sodyum kromat, fosfat veya molibdat gibi tuzların anyonları etkindir. Ancak sodyumun yerine çinko kullanılırsa katyonun da bazı yararlı tarafları olmaktadır.

2- Organik anyonikler:

Genellikle soğutma sularında ve antifriz çözeltilerinde kullanılan sodyum sülfonat, fosfonat veya merkaptobenzotiyazol gibi maddelerdir.

3- Organik katyonikler:

Sıvı veya vaks tarzı maddeler olup aktif kısımları (+) yüklü amin grupları olan uzun alkil zincirli veya aromatik bileşiklerdir.

Başka bir sınıflandırma şekli de şöyledir (Hackerman ve Snavley 1984).

1- Pasive edici (anodik) inhibitörler:

Bu tür inhibitörler metal yüzeyini pasive olmaya zorlamaktadır. Ancak ortamdaki miktarları periyodik olarak kontrol edilerek belli değerlerin altına düşmesi engellenmelidir. Aksi halde çukurcuk korozyonunun başlaması olasıdır.

2- Katodik inhibitörler:

Bu inhibitörler katodik tepkimeyi yavaşlatmakta veya katodik bölgede seçimli çöktürme yaparak indirgenebilir türlerin bu bölgeye difüzyonunu engellemektedir. İnhibisyonu üç farklı mekanizma üzerinden sağlarlar. Katodik zehirleyiciler, katodik çöktürücüler ve oksijen yakalayıcılar olarak etki göstermektedirler. Sülfürler ve selenürler gibi katodik zehirleyiciler metal yüzeyine adsorbe olurken, arsenik, antimon ve bizmut bileşikleri katot bölgesinde indirgenirler ve yüzeyde metalik tabaka oluştururlar. Katodik çöktürücüler metalin katot bölgelerinde alkaliniteyi artırır ve çözünürlüğü olmayan bazı bileşiklerin metal yüzeyinde çökmesine neden olurlar. Yakalayıcılar ortamdaki korozyon yapıcı türleri yakalayan maddelerdir. Nötrale yakın ve bazik çözeltilerdeki katot reaksiyonlarını simgeleyen oksijenin indirgenmesi, oksijen miktarı hidrazin gibi bir oksijen yakalayıcı ile azaltılarak yavaşlatılmakta ve korozyon hızı kontrol edilebilmektedir.

3- Organik inhibitörler:

Ortamda yeterli miktarda bulduklarında anodik veya katodik etkilerle metal yüzeyini korozyona karşı korumaktadırlar. Genellikle metal yüzeyinde koruyucu hidrofob bir film oluştururlar. Etkinliklerini belirleyen en önemli faktörler, kimyasal bileşimleri, molekül yapıları ve metal yüzeyine olan ilgileridir. Adsorpsiyon, metal yüzeyi ve inhibitör molekülünün yüküne bağlıdır. Çözünabilir durumdaki organik inhibitörler için adsorpsiyon derecesi önemli bir faktördür. Koruyucu filmin oluşumunda inhibitörün kritik derişimi etkilidir. Yani her spesifik inhibitör için belli bir konsantrasyon değeri vardır.

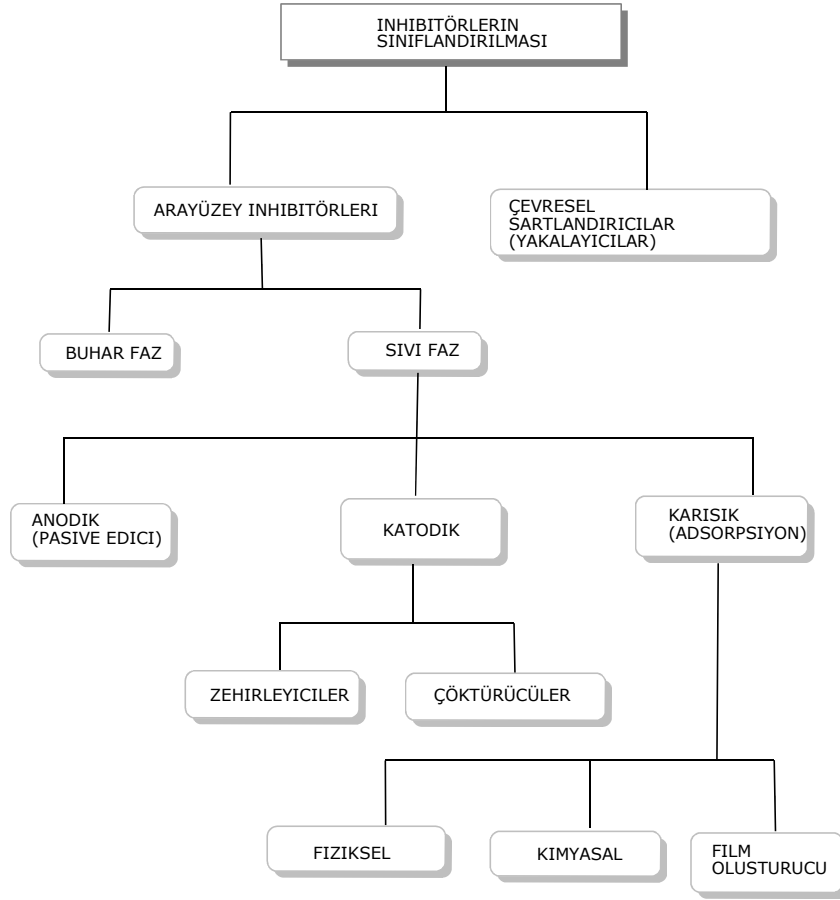
4- Çöktürme inhibitörleri:

Bu inhibitörler metal yüzeyinde çökme meydana getirerek, koruyucu bir tabakanın oluşumunu sağlarlar. Bunlara örnek olarak silikatlar ve fosfatlar verilebilir. Ancak fosfatlar etkili olabilmeleri için oksijene gereksinim duyar.

5- Uçucu inhibitörler:

Buhar faz inhibitörleri olarak da bilinen bu maddeler, kaynaktan buharlaştırılarak kapalı korozif ortama gönderilir. Bunlara örnek olarak morfolin ve hidrazin gibi uçucu bazik bileşikler gösterilebilir. Ayrıca uçucu katı tuzlar olan disikloheksil amin, sikloheksil amin ve heksametilen amin gibi bileşikler de bu sınıftandır. İnhibisyonda ilk aşama inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine taşınması olup, moleküller metal yüzeyine ulaştıklarında yoğunlaşır ve nemle birlikte hidroliz olarak koruyucu iyonları oluşturur. Uçuculuk dereceleri oldukça önemlidir.

Korozyon inhibitörlerinin kapsamlı bir sınıflandırması **Şekil 2.2.1.1'** de verilmektedir (Papavinasam 2000).



Şekil 2.2.1.1 Korozyon inhibitörlerinin sınıflandırılması

Kaynak: Papavinasam, Uhlig's Corrosion Handbook 2000, s.1090

2.2.2. Korozyon inhibitörlerinin doğası ve uygulamaları

Korozyonun başarılı bir şekilde önlenmesi için, korozyon ortamı ve bu ortamda kullanılacak olan organik inhibitör moleküllerinin etki mekanizmaları iyi bilinmelidir. Bir korozyon inhibitörü bir ortamdaki korozyonu önlerken, başka bir ortamda önleyici etki göstermeyebilir ve hatta korozyonu hızlandırabilir (Breston 1952). Örneğin bazı yüzey aktif maddeler oksijensiz ortamda, asitlere karşı korozyon inhibitörü olarak etki gösterirken, çözülmüş oksijenin bulunduğu ortamlarda bu tür bileşikler korozyonu hızlandırabilirler. Oksijen genellikle korozyonu hızlandırıcı etki gösterir ve organik inhibitörlerin etkinliklerini büyük ölçüde azaltır. Diğer taraftan organik inhibitörlerin derişimi arttıkça, genellikle yüzde

inhibisyon artmaktadır. Ancak metalin yeterince korunması için gerekli olan inhibitör veya inhibitörlerin derişimi, pek çok faktöre bağıdır. Bunların bir kısmı, korozif ortamın bileşimi, sıcaklık, metal yüzeyine temas eden sıvının akış hızı, metalin bileşimi ve bimetalik etkileşimlerdir. Genellikle organik korozyon inhibitörleri, çok düşük derişimlerde etkili olup % 80-90 oranında inhibisyon sağlanabilmektedir. Ayrıca, bunların etkinlikleri zamana bağı olup, bu da yine zamana bağı olarak metal yüzeyinde film oluşumu ile ilgilidir. Asit yıkama çözeltilerinde ve buhar jeneratörlerinde kullanılan inhibitörler yavaşça bozunabileceklerinden, zamanla etkinliklerinin azalması beklenebilir. Bununla birlikte organik inhibitörler kullanılan koşullarda genellikle oldukça kararlıdır.

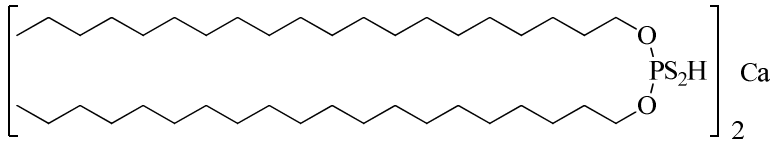
Yağ asitleri ve özellikle de pek çok türevleri korozyon kontrolünde önemli yer tutar. Genellikle katodik korozyon inhibitörleri olarak nitelendirilen bu bileşikler metal yüzeyine elektrostatik bağlanma ile fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon yaparlar. Bu inhibitörlerin temel yapısını polar bir uç ile uzun hidrofob bir alkil zincir oluşturur. Spesifik korozyon inhibitörleri sentezlenirken, metal yüzeyine bağlanma yetenekleri, koruyucu film özelliği ve ortamdaki çözünürlüğü gibi ölçütler değerlendirilmektedir (Oude Alink 1989).

Yağda çözünebilen türden korozyon inhibitörleri, hidrokarbon ve su fazlarının birlikte bulunduğu sistemlerde etki gösterirler (Fokin ve ark. 1986). Dolayısı ile yağ asidi veya türevlerinden sentezlenen organik korozyon inhibitörlerinde hidrokarbon zinciri önem kazanmaktadır. Örneğin yağda çözünebilen amin ve amid tipi inhibitörlerin, uzun hidrokarbon zincirlerine bağı olarak gösterecekleri yüzey aktivite, bu tür bileşiklerin koruyucu etkinliklerini belirleyebilmektedir. Genellikle alkil zincirinde, 12 karbon atomundan daha az atom içeren üçüncül aminler ve 14 karbon atomundan daha az atom içeren birincil aminlerin koruyucu etkileri yoktur. Minimum zincir uzunluğunu belirleyen faktör ortamdaki mevcut agresif iyonlardır. Eğer bu tür iyonlar yoksa etkili inhibitörlerin hidrokarbon zincir uzunluğu 12 karbon atomuna kadar düşebilir. Kabul edilen genel yaklaşıma göre, hidrokarbon fazda bulunan inhibitör molekülleri metal yüzeyine göç ederler ve yüzeyi daha önce işgal ederek bir film tabakası oluşturmuş olan su molekülleriyle yer değiştirirler. Yer değiştirme sonucu yüzeyden ayrılan bu su moleküllerinin bir kısmı hidrokarbon fazına geçerek inhibitör molekülleriyle miseller oluştururlar. Kalan su molekülleri de metal yüzeyinin yakınında yer alarak, inhibitör moleküllerinin oluşturduğu koruyucu film tabakasının herhangi bir etki ile kırılması durumunda, buradan tekrar yüzeye nüfuz ederler ve korozyona sebep olurlar (Yıldırım ve Çetin 2008).

Endüstriyel yağlar suda çözünebilir uygun bileşikler içeriyorsa bu onlara korozyonu azaltmada artı bir faktör kazandırır (Kharitonov ve ark. 1971). Burada önemli olan, bu bileşiklerin su fazına göç ederek korozyonda rol oynayan elektrot reaksiyonlarının kinetiği üzerine olan etkileridir.

Petrol yağlarında çözünebilir korozyon inhibitörleri, yeterli uzunlukta bir hidrokarbon zinciri ve bileşiğe koruyuculuk özellikleri kazandıran fonksiyonel grup veya gruplardan oluşur. Bu tür inhibitörlerin etkinlikleri kimyasal yapılarına bağlı olup, bu etkinlikleri de su ara yüzeyindeki ara yüzey gerilimini düşürebilme dereceleri ve dolayısı ile su ve yağ damlacıklarının metal yüzeyi ile temas açlarına bağlıdır. (Shekhter 1966).

Korozyonla etkin mücadelede çok çeşitli organik bileşikler inhibitör olarak kullanılmaktadır. Genellikle yağlı veya sulu ortamlarda kullanılan korozyon inhibitörleri arasında kesin bir sınır çizmek zordur. Pek çok bileşik her iki ortamda da inhibisyon etkisi gösterebilir. Çeşitli uzun alkil zincirli sübstitüe fosfat ve tiyofosfatlar, lubrikantlar (yağlayıcı yağlar) için en etkin ve en yaygın olarak kullanılan korozyon inhibitörleridir. Bu tip inhibitörlere genel bir örnek aşağıda verildi:



Fosfat ve tiyofosfatlar diğer tip korozyon inhibitörlerinde olduğu gibi birbirleriyle kombine edilerek sinerjistik etki oluşturulmaktadır. Örneğin bu inhibitörler uzun alkil zincirli amin ve aromatik amin tuzları halinde kullanılmaktadır ki bu aminler de ayrıca antikorozyon etkisi gösterirler (Schwartz ve ark. 1958).

Diğer taraftan uzun alkil zincirli polihidroksi alkollerin kısmi esterleri de bol sulu ortamlarda pas önleyici olarak kullanılmaktadır. Örneğin sorbitan monooleat bu amaçla kullanılmaktadır. Sorbitan ve pentaeritritol esterleri alifatik aminlerle yağ asitlerinin amin tuzları ile karıştırılarak yağlardaki çözünürlükleri ve etkinlikleri artırılabilir. Ayrıca OH grupları sülfonik asit ile modifiye edilerek kullanılmaktadır. Karboksil grupları birbirine çok uzak olmayan malik ve tartarik asit gibi dibazik

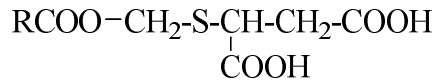
asitlerin uzun alkil zincirli esterleri de iyi korozyon inhibitörleridir. Ayrıca yağ alkanolamidleri, örneğin oleik dietanolamid lubrikantların antikoroziyon etkilerini iyileştirici olarak kullanılmaktadır. Benzer etki dimerleşmiş yağ asitlerinin alkil N-sübstitüe amidleriyle de elde edilmiştir. Korozyon önlemede pek çok durumlarda tuzları yerine karboksilik asitlerin kendileri de kullanılmaktadır. Örneğin genel formülü aşağıda verilen uzun alkil zincirli sülfonamido-asetik asitler ve tuzları motor yağlarında etkin korozyon önleyici özellik gösterirler.



Alkil merkapto asetik asitler ve sülfoksit türevleri antikoroziyondür.

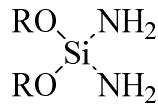


Ftalik, maleik ve süksinik asidin uzun alkil zincirli alkol ve aminlerle olan mono esterleri ve mono amidleri, çelik, Al, Zn ve bronz için korozyon inhibitörü olarak kullanılmaktadır. Sulu olmayan ortamlarda tiyabütan-1,3,4-trikarboksilik asidin monoesterleri korozyon önleyici olarak kullanılmaktadır.



Yeterince yüksek molekül ağırlıklı, çeşitli sentetik alkil aromatik sülfonatlar antikoroziyon etki gösterirler. Uzun alkil zincirli aminler, örneğin distearil amin bazı sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Uzun alkil zincirli oksazolinler, tetrahidropirimidinler ve imidazolinler kullanıldıkları sistemlere göre performans gösterirler. Genel formülü aşağıda verilen dialkoksidiaminosilanlar korozyon inhibitörü amaçlı olarak kullanılmaktadır:



Genelde antioksidan olarak bilinen alkil fenoller ve sülfürlenmiş alkil fenoller bazı durumlarda antikoroziyon etki gösterebilirler. Alkillenmiş merkaptobenzimidazoller, ferröz metaller ve bakırın korozyonuna karşı inhibitör olarak kullanılmaktadır.

Bir metalin korozyon inhibisyonunda öncelikle sodyum sülfid veya hidrazin ile ortamdaki oksijen uzaklaştırılabilir veya ortamın pH' sı ayarlanabilir. Örneğin demir ve çelik için sodyum hidroksit veya sodyum karbonat gibi bazlar kullanılabilir. Ancak bazı metaller durumunda (özellikle de alüminyum ve alaşımları) bu tarz işlemler korozyonun hızını artırabilir. Bazı metaller için özel olarak geliştirilmiş inhibitörler söz konusudur. Örneğin bakırın korozyon inhibisyonunda sodyum merkaptobenzotiyazol ve benzotriazol kullanılır.

Asidik ortamda metal yüzeyinde oksit tabakası oluşmaz ve katot reaksiyonu $H_{2(g)}$ çıkışıdır. Bu durumda gerekli olan inhibitörler metal yüzeyine adsorbe olan ya da direkt bağlananlardır.

İnhibitörler genellikle organik bileşikler olup serbest elektron çiftli, N, S, O veya P gibi heteroatomlar içerirler. Uygulamada nötrale yakın ortamlarda bir bileşik inhibitör olarak tek başına nadiren kullanılmaktadır. Genellikle iki veya daha çok inhibitör ile formülasyon yapılmaktadır. Bunun başlıca sebepleri şunlardır:

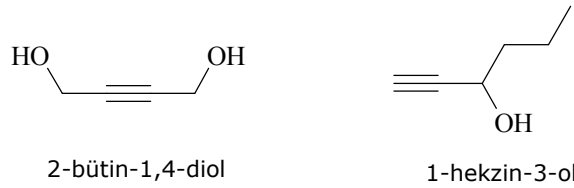
- ❖ Tek bir inhibitör sınırlı sayıda metal için kullanılabilir. Multimetal sistemleri birden fazla inhibitörün varlığını gerektirir.
- ❖ Anodik ve katodik tipi inhibitörlerin birlikte kullanımı bazı hallerde daha iyi inhibisyon sağladığı gibi ayrıca daha düşük konsantrasyonlarda da kullanılabilirler.
- ❖ Halojenür iyonları asidik çözeltilerde organik inhibitörlerin etkinliğini artırır. Burada halojenür iyonu bir inhibitör gibi düşünülmemelidir. Görevi inhibitör molekülünün metal yüzeyine adsorpsiyonunu kolaylaştırmaktır.

Burada son iki maddede yapılan açıklamalar sinerjist etki olarak nitelendirilmektedir. Pek çok inhibitör belli bir metal türüne karşı spesifik olduğu için, bir diğer tür metalin korozyonunu önleyemeyebilir hatta ters etki göstererek ilgili metalin korozyon hızını daha da artırabilir. Benzer olmayan metaller bir arada kullanıldığı durumda yukarıda belirtildiği gibi formülasyon yapılır.

Temiz ve düz metal yüzeyleri genellikle daha düşük konsantrasyonlarda inhibitör gerektirir. Dolayısı ile inhibisyon öncesi metalin yüzeyi mekanik veya kimyasal yöntemlerle temizlenmelidir. Ayrıca her inhibitör içine ekleneceği sıvı ortam (koroziv ortam) ile kimyasal bakımdan uyumlu olmalıdır. Nötrale yakın sulu sistemlerde, klorür ve sülfat gibi agresif türler inhibisyon etkinliğini düşürebilirler. Neredeyse her inhibitör belirli pH aralığında etki gösterir. Yüksek sıcaklıklar yüksek inhibitör

konsantrasyonu gerektirir ve bazen inhibitör sıcaklık artışı ile etkinliğini kaybedebilir. Korozyon inhibitörünün ortamdaki konsantrasyonunun yetersiz olması bazen çok ciddi sorunlar yaratır ve inhibe edilmemiş ortamdakinden daha korozif bir ortamın oluşmasına sebep olabilir. Genelde minimum konsantrasyondan fazlası ortama eklenmelidir. Çünkü inhibitör moleküllerinin bir kısmı ortamda bulunan kirleticilerle reaksiyona girerek harcanabilir. İlginçtir ki bazen mikroorganizmaların varlığı da inhibitör etkinliğini düşürmektedir. Bunun nedeni bu canlıların inhibitör moleküllerini besin olarak kullanmalarıdır. Bu gibi durumlarda ortama uygun bakterisit eklemek suretiyle formülasyon yapılır.

Asidik ortamlardaki metallerin korozyon inhibisyonu için pek çok organik bileşik kullanılmaktadır. Bu bileşikler genellikle yapılarında, N, S, O veya P içermektedirler. Örneğin çeliğin korozyonuna karşı sülfürik asit ortamında sülfürlü merkaptanlar, sülfürler gibi bileşikler, hidroklorik asit ortamında ise heterosiklik bazlar, aminler gibi azotlu bileşikler tercih edilmektedir. Ayrıca 2-bütün-1,4-diol, 1-hekzin-3-ol gibi asetilenik bileşikler de asidik ortamlarda korozyon inhibitörü olarak kullanılmaktadır.



Korozyon inhibitörleri metalle etkileşimlerinde genellikle içerdikleri heteroatom veya heteroatomlar üzerindeki serbest elektron çiftlerini kullanırlar. Buna karşın heteroatom üzerinde elektron çifti taşımayan tetralkil amonyum tuzları da etkin birer inhibitördürler. Genel olarak asidik ortamda kullanılan korozyon inhibitörleri N atomu içeren organik bileşikler, alifatik yağ asidi türevleri, imidazolinler, kuaterner yapılu bileşikler, rosin türevleri (abietik asit temelli kompleks amin karışımları) uzun zincirli diaminlerin sülfonik asit tuzları, diaminlerin diğer tuzları, alifatik diaminlerin yağ amidleri gibi maddelerdir. Ayrıca suda çözünürlükleri ayarlanabilen polioksietillenmiş bileşikler de geniş bir kullanım alanı bulur.

Petrol rafinasyonunda su veya emülsiyon içinde bulunan asidik türler (CO_2 , H_2S , O_2 , HCl , naftenik asit gibi organik asitler), ayrıca klorür ve sülfat tuzları korozyona sebep olmaktadır. Dolayısı ile nötralizasyon amaçlı olarak ortama NH_3 , NaOH veya

Na_2CO_3 eklenir. Ancak NH_4Cl gibi türlerin metal yüzeyinde birikmesi, ortamda su bulunmasa dahi korozyona sebep olur. Bu nedenle böyle korozif suların varlığında, imidazolinler gibi N-içerikli organik bileşikler daha uygun korozyon inhibitörleri olarak görülmektedir. Ayrıca depo tanklarında altta biriken sulu fazın neden olduğu korozyonu önlemek için oleik asidin çeşitli aminlerle oluşturduğu tuzlar ve polialken glikol esterleri kullanılır. Ham petrolün işlenmesi ve çeşitli uygulamalar sırasında korozyon inhibitörlerinin kullanımı ile ilgili olarak pek çok faktörün dikkate alınması gerekir. Örneğin, yağ-su bileşimi oranları, metal, korozif sıvının akış hızı, sıcaklık, emülsiyon oluşumu, işlem koşulları, maliyet vs.). Bunlara ilave olarak korozyon inhibisyonunda, inhibitör molekülleri metalin yüzeyine kolayca ulaşabilmelidir. Dolayısı ile metal yüzeyi safsızlıklardan arındırılmış olmalıdır. Örneğin uzun alkil zincirli aminler ortamdaki çözünmüş oksijenden dolayı etkin bir inhibisyon gösterememektedirler. Ayrıca inhibitör uygulandıktan sonra ortamdaki derişimi periyodik olarak kontrol edilmelidir.

2.2.3. Korozyon inhibitörleri için geçerli inhibisyon mekanizmaları

Organik korozyon inhibitörlerinin çoğu, genellikle dört farklı korozyon yapıcı ortamda uygulama alanı bulur. Bu korozif ortamlar, asidik sulu çözeltiler, endüstriyel soğutma suları, petrol işleme sıvıları ve atmosferik korozif ortamdır. Dolayısı ile bu ortamlara bağlı olarak farklı korozyon inhibisyon mekanizmaları ortaya çıkmaktadır.

2.2.3.1. Asidik ortamda korozyon inhibisyonu

Çeşitli asidik ortamlardaki korozyon inhibisyonu için, pek çok organik bileşik, özellikle de N, P, As, O, S ve Se gibi atomlardan oluşmuş fonksiyonel grup veya grupları içerenler, üçlü bağ taşıyanlar, ayrıca protein ve polisakkarid gibi yüksek molekül ağırlıklı bileşikler de kullanılmaktadır. Çoklu özellikle de üçlü bağ içeren moleküllerin inhibitör olarak etkinlikleri daha fazladır. Korozyon inhibisyonunda ilk aşama inhibitör moleküllerinin, asidik ortamda oksit tabakasından kurtulmuş olan metalin yüzeyine adsorpsiyonudur. Böylece yüzeye adsorbe olan inhibitör molekülleri anot ve/veya katot reaksiyonlarını yavaşlatır. Ancak bu tür ortamlarda

deneysel koşullar sürekli değişim gösterebildiği için tek bir genel mekanizma vermek oldukça güçtür. Kısaca inhibisyon mekanizmasında, inhibitör derişimi, pH, asitliği sağlayan bileşige ait anyonun doğası, çözeltide başka türlerin varlığı, bazı hallerde çeşitli reaksiyonlar neticesinde ortamda ikincil inhibitörün oluşması ve metalin doğası gibi etmenler belirleyici rol oynamaktadır. Aynı fonksiyonel grup veya gruplara sahip değişik inhibitör moleküllerinin bile inhibisyon mekanizmaları, bu fonksiyonel grup veya grupların elektron yoğunluğuna ve molekülün hidrofob kısmına bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir. Polar organik moleküllerle sağlanan korozyon inhibisyonunda temel faktör kimyasal adsorpsiyondur. Adsorpsiyon ve inhibisyon mekanizması yumuşak ve sert asitler ve bazlar arasındaki etkileşmeyle de açıklanabilir (Doroshenko ve ark. 2000). Oksit tabakası olmayan metal yüzeyindeki atomlar yumuşak asit olup asidik çözeltilerde yumuşak bazlarla koordine olmayı tercih eder. Bu tür yumuşak bazlara kükürt içeren organik inhibitörler örnek olarak gösterilebilir. N veya O içeren organik inhibitörler sert bazdırlar ve asidik çözeltide metal yüzeyi ile zayıf bağlanma yaparlar. Adsorpsiyon mekanizması ne olursa olsun inhibisyon etkinliğini belirleyen faktörler fonksiyonel grubun elektron yoğunluğu, polarlanabilirliği ve elektronegatifliktir.

İnhibisyon etkinliği metal yüzeyine adsorbe olmuş inhibitör molekülleriyle kaplanmış alanın fraksiyonuna bağlıdır. Bu adsorpsiyonda etkili olan faktörler şunlardır (Roberge 2000):

❖ Metal yüzeyinin yükü:

Metal-çözelti ara yüzeyindeki adsorpsiyon, inhibitör moleküllerine ait iyonik yüklerle veya dipollerle, yüklü metal arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri sayesinde olur.

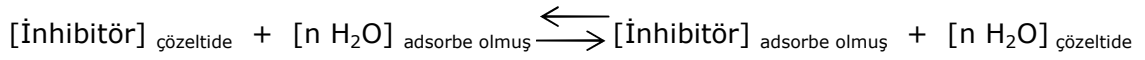
❖ İnhibitör molekülünün yapısı ve fonksiyonel grubu:

İnhibitör molekülleri metal yüzeyine elektrostatik etkileşimlerin yanı sıra, elektron transferi sonucu koordinasyon bağı yaparak da tutunabilir. Bu türden bağlanma genellikle geçiş metalleri gibi düşük enerjili boş orbitaller içeren metallerde gözlenir. Böylece (-) yüklü iyonik organik bileşikler veya elektron çifti sunabilen yapılarla, çoklu bağ ve/veya aromatik halka içeren yapılar koordinasyon türü bağlanmaya yatkındır. Fonksiyonel grubun elektron yoğunluğunun artmasına paralel olarak adsorpsiyon olayı kolaylaşmaktadır. Ayrıca inhibitör molekülünün

yapısına da bağlı olmak koşuluyla fonksiyonel grupların içerdiği heteroatomların bağlanma kolaylığı $Se > S > N > O$ şeklindeki bir sırayı izlemektedir.

❖ İnhibitörün su molekülleriyle etkileşimi:

Sulu faza daldırılmış olan metal yüzeyine su molekülleri adsorbe olmaktadır. İnhibitör moleküllerinin daha önce bahsedilen türden etkileşimlerle metal yüzeyine adsorpsiyonu, genellikle metal yüzeyine adsorbe olmuş bu su molekülleriyle yer değiştirerek gerçekleşir ve bu sırada serbest enerji değişimi önem kazanır. Reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



Burada n, bir inhibitör molekülü tarafından yer değiştirilen su moleküllerinin sayısıdır. Organik moleküllerin hidrokarbon zincir uzunluğu arttıkça solvasyon enerjileri de artar. Molekül büyüklüğü artınca sudaki çözünürlüğü azalacağı için metal yüzeyine adsorpsiyonu artar. Ancak şu da belirtilmelidir ki, her korozyon inhibitörü benzer şekilde davranmaz. İnhibitör moleküllerinin bu yer değiştirme yeteneği, metal ile arasındaki elektrostatik etkileşimlere dayanır. Diğer taraftan yer değiştiren su moleküllerinin sayısı, inhibitör molekülünün büyüklüğüne ve yönelmesine bağlıdır. Böylece metal yüzeyi ile inhibitör arasındaki ilk etkileşim spesifik olmayıp düşük aktivasyon enerjilidir. Bu adsorpsiyon fiziksel olup hızlıdır ve pek çok kez tersinirdir. Kimyasal olarak adsorbe olan moleküller metal yüzeyine bağlanırlar. Kemisorpsiyon olarak adlandırılan bu adsorpsiyon spesifik olup tersinir değildir. Metal ve inhibitör molekülü arasındaki bağlanma elektron transferi veya paylaşımı sonucu olmaktadır.

❖ Adsorbe olmuş inhibitör moleküllerinin etkileşimi:

Adsorbe olmuş inhibitör moleküllerinin kendi aralarındaki etkileşimleri sonucu metal yüzeyini kaplama yetenekleri değişebilir. Bazı durumlarda inhibitör molekülleri birbirlerine daha yakın olurlar yani sıkı istiflenme gerçekleşir. Bu etkileşimler itme ya da çekme şeklinde olabilir. Uzun hidrokarbon zinciri içeren moleküller arasında çekme şeklinde etkileşimler gözlenir. Çünkü birbirine yakın moleküller arasında van der Waals çekme kuvveti artar. İyonlar veya dipoller içeren moleküller arasında itme şeklinde kuvvetler ortaya çıkar ve neticede zayıf adsorpsiyon olur. İyonik türler durumunda, eş zamanlı olarak yüzeye zıt yüklü bir

iyon adsorbe olursa çekme şeklinde etkileşme olur. Böylece çözeltide anyonik ve kationik türden inhibitörler birlikte bulunursa sinerjistik etkiler sonucu korozyon inhibisyonu artar.

❖ Adsorbe olmuş inhibitörlerin reaksiyonu:

Metal yüzeyine adsorbe olmuş bazı inhibitörlerin elektrokimyasal olarak indirgenmeleri sonucu oluşan yeni ürünler de korozyon inhibisyonu gösterebilir. Örneğin sülfoksitlerin indirgenme ürünleri olan sülfürler daha etkin inhibisyon yaparlar. Fosfonyum bileşikleri fosfine indirgenirken, asetlenik yapılar polimerleşerek metal yüzeyinde multimoleküler koruyucu tabaka oluştururlar. Buna karşın tiyoüre türevleri indirgendikten sonra oluşan SH⁻ iyonları korozyon olayını hızlandırabilir.

❖ Difüzyon bariyeri oluşumu:

Büyük moleküllü korozyon inhibitörleri, örneğin jelatin gibi proteinler, dekstrin gibi polisakkaridler ya da uzun alkil zincirli olanlar adsorpsiyonla metal yüzeyinde film oluşturarak iyonların veya moleküllerin metal yüzeyine veya metal yüzeyinden çözeltiye difüzyonunu engellerler.

❖ Reaktif kısımların bloke edilmesi:

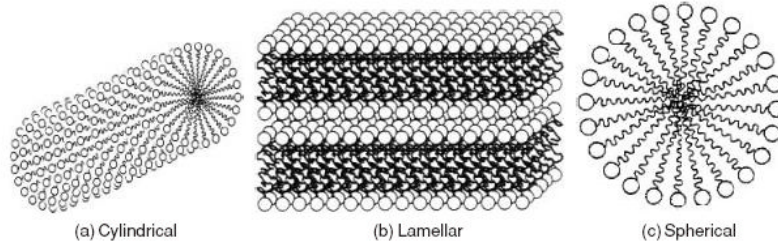
Bazı inhibitör molekülleri metal yüzeyindeki metal atomları ile etkileşerek, metalin anodik veya katodik reaksiyonlara katılmasını engeller. Örneğin alifatik sülfür bileşikleri, sülfirik asit çözeltilerinde demirin inhibisyonunda benzer şekilde davranış gösterir.

Yüzey aktif maddelerin metal yüzeyine adsorpsiyonunda, organik moleküllerin fizikokimyasal özellikleri (fonksiyonel gruplar, aromatiklik ve paylaşılan elektronların π orbital karakteri), sterik etkiler, verici atomların elektron yoğunluğu ve moleküllerin elektronik yapıları önem taşımaktadır. İnhibitör moleküllerinin bu adsorpsiyonu sırasında gözlenen etkileşimler:

1. Yüklü moleküllerle, yüklü metal arasındaki elektrostatik etkileşimler
2. Moleküllerdeki ortaklanmamış elektronların metal ile etkileşimi
3. π elektronlarının metal ile etkileşimi
4. Yukarıdakilerin kombinasyonu olan etkileşimler

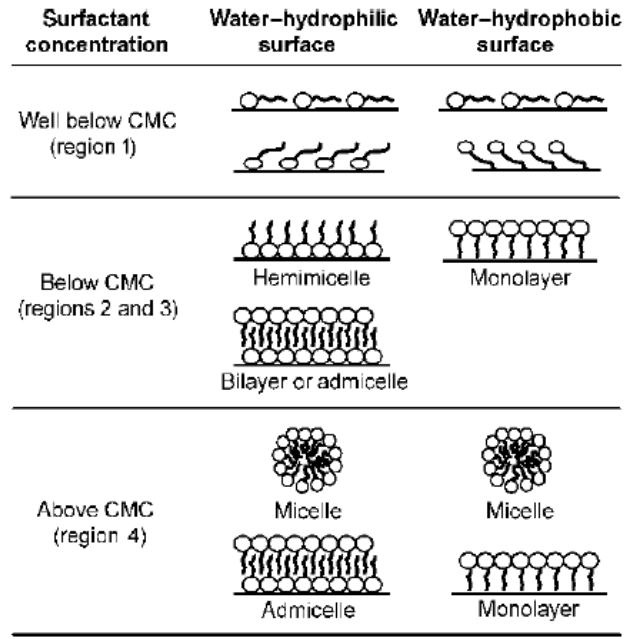
Kemisorpsiyon olayında koordine tipi bağ oluşturmak üzere molekülden metal yüzeyine yük paylaşımı veya transferi olur. Elektron transferi düşük enerjili boş orbitaller içeren geçiş metalleri ile gevşek olarak tutulan elektronlar (moleküllere ait) arasında olmaktadır. Katyonik yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonunda, amonyum grubu ile (N^+) metal yüzeyindeki negatif yüklü katodik bölgeler arasındaki elektrostatik etkileşmeler önem kazanır. Diğer taraftan molekülden yer alan halojenür iyonunun da önemi büyüktür. Örneğin Cl^- iyonları metal yüzeyine adsorbe olarak yönelmiş dipoller oluştururlar ve böylece katyonik inhibitörlerin adsorpsiyon yeteneği artar. Bu durumda pozitif yönde sinerjist etkinin varlığından söz edilebilir.

Yüzey aktif madde moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunda, kritik misel konsantrasyonu etkin rol oynamaktadır. Miselleşme olayı farklı ve genellikle çok düşük konsantrasyonlarda başlamaktadır. Bu konsantrasyonlara kritik misel konsantrasyonu denir. **Şekil 2.2.3.1.1** ve **Şekil 2.2.3.1.2'** de sırasıyla tipik misel konfigürasyonları ve yüzey aktif madde moleküllerinin adsorpsiyonu şematize edilmiştir (Farn 2006).



Şekil 2.2.3.1.1 Tipik misel konfigürasyonları

Kaynak: Karsa, Chemistry and Technology of Surfactants (Ed., Farn), 2006, s. 2



Şekil 2.2.3.1.2 Katı yüzeylere yüzey aktif maddenin adsorpsiyonu

Kaynak: Gecol, Chemistry and Technology of Surfactants (Ed., Farn), 2006, s. 41

2.2.3.2. Nötrale yakın çözeltilerde korozyon inhibisyonu

Bu ortamdaki metal korozyonu asidik ortamdakinden farklılıklar gösterir. Örneğin asidik ortamdaki katot reaksiyonu hidrojen çıkışı şeklinde yürürken, nötral ortamlarda bu reaksiyon oksijenin indirgenmesi şeklinde olur. Nötral ortamlarda metal yüzeyinde oksit tabakası oluşurken, asidik ortamlarda bu tabaka oluşmaz. Dolayısı ile asidik ortamda okside olmamış metal yüzeyine adsorbe olarak inhibisyon sağlayan moleküller, nötral ortamlarda genellikle etkisiz kalırlar.

2.2.3.3. Petrol endüstrisi ve gaz sistemlerinde korozyon inhibisyonu

Aminler ve imidazolinler gibi çeşitli organik bileşikler, petrol üretimi ve işlenmesi sırasında karşılaşılan korozyon problemlerini çözmede inhibitör olarak

kullanılmaktadır. Son zamanlarda uzun zincirli alifatik aminler ve imidazolinler, polioksi etilen türevlerine dönüştürülerek tuzlu su ortamındaki dispersiyon özellikleri geliştirilmiştir. Petrol üretimi sırasında genellikle, amidler imidazolinler, azotlu bileşiklerin karboksilik asit tuzları, kuaterner yapılı azot bileşikleri, polioksi alkillenmiş aminler, P, S, O atomlarından bir veya birkaçını içeren çeşitli azotlu heterohalkalı organik bileşikler korozyon inhibitörü olarak kullanılmaktadır.

2.2.4. Uygulamalar için korozyon inhibitörlerinin seçimi

Korozyon kontrolünde kullanılmak üzere uygun inhibitör seçiminde inhibitörün kimyası ve korozif ortamın koşulları önemlidir. İlk önce inhibitör bileşiğine ait fiziksel özellikler belirlenmelidir. Erime ve bozunma noktaları değerlendirilmelidir. Diğer katkı maddeleriyle uyumluluğu ve çözünürlük karakteristiği belirlenmelidir. Kullanılması muhtemel inhibitör moleküllerinin seçiminde basit korozyon testleri belirleyici olmalıdır.

Rafinerilerde ve petrokimya endüstrisinde çeşitli film oluşturan inhibitörler korozyon kontrolünde kullanılmaktadır. Bunların çoğu amin ve amid fonksiyonel gruplu uzun alkil zincirli azotlu bileşiklerdir. Bu inhibitörler, suda çözünebilir ve suda çözünebilir-yağda disperse olabilir veya yağda çözünebilir ve yağda çözünebilir-suda disperse olabilir türden olmalıdır.

Yumuşak çeliğin korozyonuna karşı pek çok organik bileşik korozyon inhibitörü olarak kullanılmaktadır. Ancak bunların sadece bir kısmı toksik olmayıp çevreye zararlı özellikte değildir. Örneğin, sülfametoksazol (El Sherbini 1999), triptamin (Moretti ve ark. 2004), süksinik asit (Giacomelli ve ark. 2004), L-askorbik asit (Ferreira ve ark. 2004) ve kefotaksim sodium (Shukla ve Quraishi 2009), streptomisin (Shukla ve ark. 2009), kaffeik asit (De Souza ve Spinelli 2009) bu türden inhibitörler olup asidik ortamlarda etkilidirler.

2.2.5. Korozyon inhibitörlerine içerdikleri heteroatom bazında birkaç örnek

2.2.5.1. Yapılarında O atomu içeren inhibitörler

Benzoik asit ve sübstitüe benzoik asit türevleri yaygın olarak kullanılan korozyon inhibitörlerindendir. Sübstitüe benzoik asit türevleri durumunda inhibisyon etkinliği, elektron salıcı veya elektron çekici gruplar tarafından belirlenir. Diğer taraftan uzun alkil zincirli yağ asitlerinin etil esterleri de, seyreltik HCl ortamında bulunan düşük karbon içerikli çeliğin korozyonuna karşı inhibitör olarak kullanılmaktadır.

2.2.5.2. Yapılarında N atomu içeren inhibitörler

Özellikle bakır olmak üzere, pek çok metalin korozyonunda benzotriazol ve türevleri inhibitör olarak kullanılmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda benzotriazol molekülleri metal yüzeyine zayıf olarak adsorbe olur ve konsantrasyon artışı ile yüzeyde hacimli kompleks oluşur ve korozyon inhibisyonu gözlenir. Kompleks oluşumu yavaş bir süreç olduğu için, benzotriazol moleküllerinin inhibitör olarak etkinliği zamanla artış göstermektedir. Asidik ortamlardaki metal korozyonuna karşı Schiff bazları da yaygın olarak kullanılan inhibitörlerdendir.

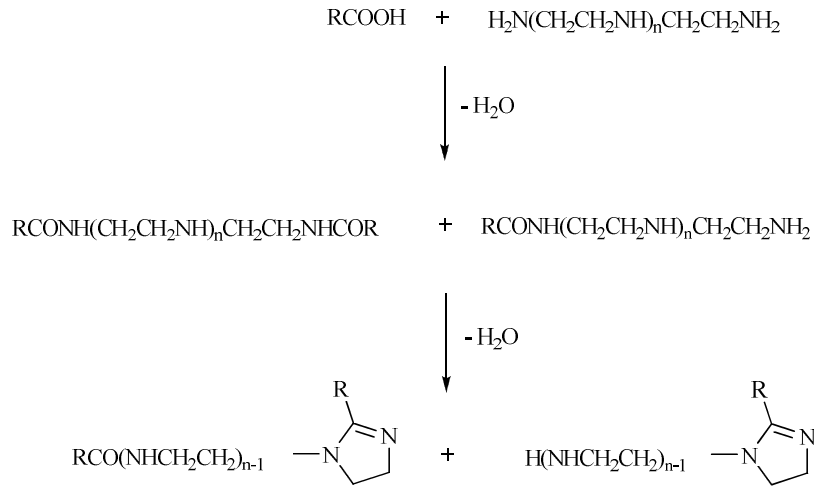
2.2.5.3. Yapılarında S atomu içeren inhibitörler

Tiyoüre ve türevleri metal korozyonunda inhibitör amaçlı olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Özellikle büyük moleküllü olanların düşük konsantrasyonlarında yüksek inhibisyon gözlenmektedir. Ayrıca, bir anyonik yüzey aktif madde olan sodyum dodesil benzen sülfonat da asidik ortamlarda inhibitörlük yeteneği gösterebilmektedir.

2.2.6. Organik korozyon inhibitörleri ve sentezlerine yönelik literatür taraması

Yağ ve deniz suyu ortamında çelik No.45' in korozyonuna karşı (C₁₂-C₁₆) alkil dietil aminler, birincil aminler ve N-alkiletilendiaminler inhibitör olarak test edilmiştir (Fokin ve ark. 1986). Azot atomu üzerinde bulunan elektron salıcı ve elektron çekici grupların, inhibisyon üzerine çok az etkisi olduğu gözlenmiş ve etkin faktörün azot atomu üzerinde H-bağı yapabilecek hidrojen atomlarının sayısının olduğu anlaşılmıştır. Fakat bu durum sulu H₂SO₄ çözeltisinde oldukça farklı olabilmektedir. Bu bileşiklerde zincir uzunluğunun C₁₂' den C₁₆' ya çıkarılmasının değil, polar grupların önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak bileşiğin polaritesini yükselten -NO₂ grubu inhibisyonunda anlamlı bir artış sağlamamıştır.

Poliamin ve yağ asitlerinin kondenzasyon ürünleri olan amid ve imidazolin bazlı bileşikler en yaygın korozyon inhibitörleridir. İmidazolin türevlerinin genel sentezleri şöyledir:

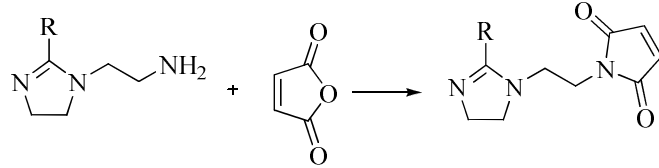


İmidazolin türevlerinin korozyon inhibitörü olarak kullanımlarına ilişkin ilk patent çalışması Blair ve Gross'a aittir (Blair ve Gross 1949).

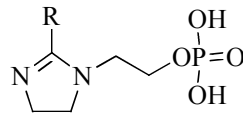
Diğer taraftan H₂S ile doyurulmuş tuzlu su çözeltisinde en etkili korozyon inhibitörleri 2 konumunda en az 9 karbonlu hidrofobik bir alkil zinciri ve iki

aminoetilen grubu içeren imidazolin türü bileşiklerdir (Okada ve Suzuki 1981, Suzuki ve ark. 1982).

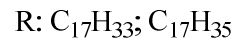
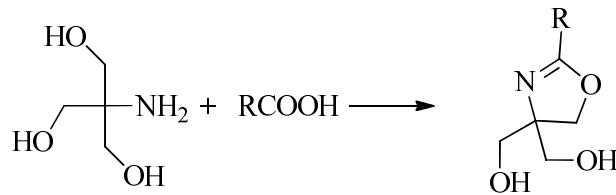
2-Alkil süstitüe amino-imidazolinlerle maleik anhidritin reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler yağda çözünebilen korozyon inhibitörlerine örnektir (Hughes 1957).



Bir diğer etkin korozyon inhibitörü 1-(2-hidroksietil)-2-alkil imidazolinlerin polifosforik asitle olan reaksiyonlarından elde edilmiştir (Redmore 1973).

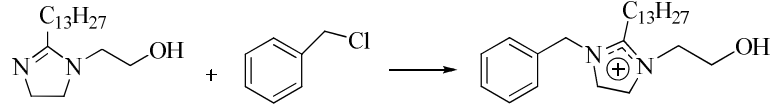


Sentezlenen bazı oksazolin türevleri de korozyon inhibitörü olarak test edilmiştir (Butter 1959).

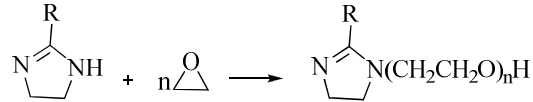


Kuaternize edilen imidazolin türevlerinin suda disperse olma özellikleri artmaktadır. Örneğin bir imidazolin türevi benzil klorür ile etkileştirilerek suda

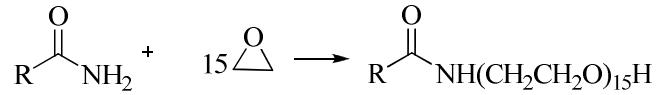
disperse olabilen 1-(2-hidroksietil)-1-benzil-2-tridesilimidazolinyum klorür sentezlenmiştir (Green 1959).



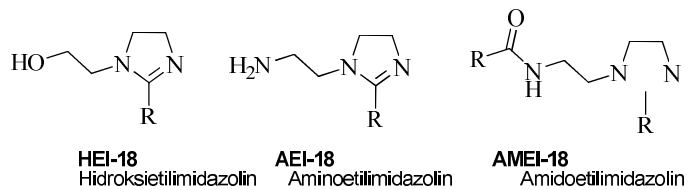
Çözünürlük ve dispersiyon özellikleri iyi olan diğer imidazolin türevleri, etoksillenmiş 2-alkilimidazolinlerdir (Oude Alink 1989).



Ayrıca etoksillenmiş yağ asidi amidleri de suda çözünebilen korozyon inhibitörleridir.



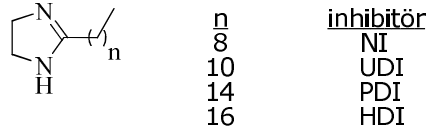
Yapıları aşağıda gösterilen imidazolin türevlerinin 1018 tipi yumuşak çeliğin korozyonuna karşı, % 10 oranında yağ içeren ve CO₂ ile doyurulmuş olan % 3' lük NaCl sulu çözeltisi ortamındaki inhibitör özellikleri karşılaştırılmış ve test süresince 50 °C sıcaklık ile CO₂ atmosferinde çalışılmıştır (Villamizar ve ark. 2006).



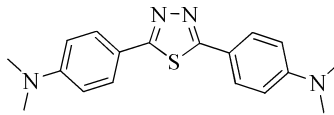
R: C₁₇H₃₅ -

İnhibitör molekülleri, 2-propanolde çözülerek 20 ppm' lik çözeltileri hazırlanmış ve korozyon inhibisyon ölçümlerinde Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi kullanılmıştır. Gerçekleştirilen testlerin sonunda inhibitörlerin etkinlik sırası, AMEI-18 > HEI-18 > AEI-18 şeklinde bulunmuştur. AMEI-18' nin yapısında bulunan iki uzun hidrokarbon zinciri, bu imidazolin türevinin hidrofobik özelliklerini iyileştirmiştir.

Seyreltik HCl ve H₂SO₄ çözeltileri gibi korozif ortamlardaki alüminyum metalinin korozyonuna karşı, uzun alkil zincirli 1,3-imidazolin türevlerinin inhibisyon özellikleri araştırılmıştır (Quraishi ve ark. 2007). İnhibisyon etkinlik sırası, UDI > NI > PDI > HDI şeklinde gözlenmiş ve maksimum inhibisyon etkinliği 500 ppm'de sağlanmıştır.

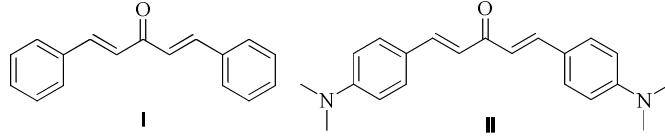


Yapısı aşağıda görülen 2,5-Bis(4-dimetilaminofenil)-1,3,4-tiyadiazol bileşiği inhibitör olarak, 1 M HCl ve 0.5 M H₂SO₄ çözeltilerinde, 30 °C' de yumuşak çeliğin korozyonuna karşı test edilmiştir. Karışık inhibitörlerin sınıfına giren bu bileşik 0.5 M H₂SO₄ ortamında daha iyi inhibitör özelliği göstermiştir (Bentiss ve ark. 2001).

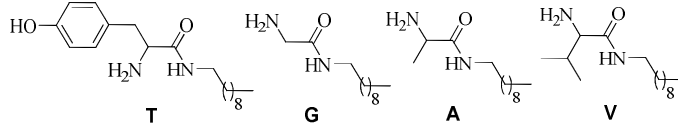


Dibenziliden aseton (**I**) ve di-N-dimetilaminobenziliden (**II**) aseton bileşikleri sentezlenmiş ve korozyon inhibisyon özellikleri % 15' lik HCl çözeltisinde N-80 tipi ve yumuşak çelik için gravimetrik metotla karşılaştırılmıştır. İnhibitör konsantrasyonunun artışı ile korozyon inhibisyonunun da arttığı gözlenmiştir. Ancak dibenziliden aseton için, 3000 ppm' den itibaren inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinden desorpsiyonu nedeniyle inhibisyon etkinliğinin düşmeye başladığı gözlenmiştir. Diğer taraftan test ortamına belli oranda KI eklendiğinde, her iki inhibitörün de sinerjistik etkiden dolayı inhibisyon etkinliklerinin arttığı gözlenmiştir.

Yapılan testlerin sonunda **I'** in, **II'** ye göre daha iyi inhibitörlük özelliğinin olduğu bulunmuş ve bunun nedeni de, adsorpsiyon sırasında **II'** deki metil gruplarının sterik engelliliğine bağlanmıştır (Suroor Athar ve ark. 2001).

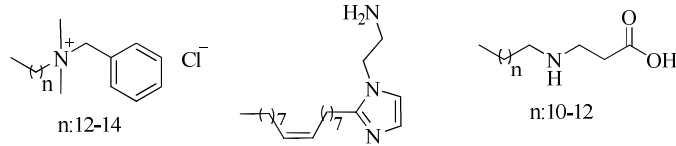


Korozyon literatüründe, organik inhibitörler ile ilgili olarak yapılan teorik çalışmalara da rastlanmaktadır. Örneğin, 2-amino-N-desilasetamid, 2-amino-N-desilpropiyonamid, 2-amino-N-desil-3-metilbütiramid ve 2-amino-N-desil-3-(4-hidroksifenil)propiyonamid aminoasit türevlerinin inhibisyon yetenekleri karbon çeliğine karşı teorik olarak araştırılmıştır. Simülasyon ile metal yüzeyi ve inhibitör molekülleri arasındaki etkileşim enerjileri hesaplanmış ve etkinlik sırası $T > G > A > V$ şeklinde bulunmuştur (Gomez ve ark. 2005).

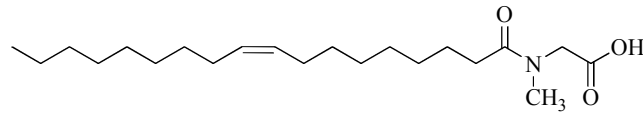


Genellikle düz zincirli aminlerin inhibisyon yetenekleri 10 karbon atomlulara kadar artarken, daha uzun zincirli yapıların inhibisyon yetenekleri biraz artmakta veya azalmaktadır. Azalmanın nedeni olarak, artan zincir uzunluğu ile inhibitör moleküllerinin sulu ortamdaki çözünürlüklerinin azalışı gösterilmektedir.

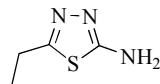
CO_2 ile doyurulmuş, % 3' lük NaCl sulu çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyonuna karşı, kuaterner amin, oleik imidazolin ve amino koko propiyonik asit inhibitörlerinin 30 ppm' deki etkinlikleri elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile araştırılmıştır (Zavala Olivares ve ark. 2007).



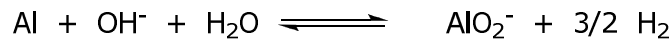
N-oleilsarkozin' in korozyon inhibitörü olarak çelik yüzeyindeki koruyucu mekanizması Spekular Reflektans Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi, Elipsometri ve Elektron Spektroskopisi gibi yüzey analiz teknikleri ile belirlenmiştir (Salensky ve ark. 1986). Elde edilen verilere göre N-oleilsarkozin çelik yüzeyi ile şelat oluşturarak korozyon inhibisyonu sağlamaktadır.



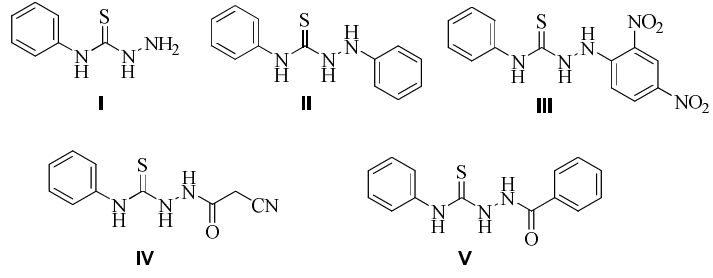
Bakır yüksek elektriksel ve ısısal iletkenliği nedeniyle endüstride yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Dolayısıyla bakır metalinden yapılmış pek çok malzeme çeşitli korozif ortamlara maruz kalır. Özellikle Cl^- iyonu bakırın anodik çözünmesini etkilemektedir. Örneğin % 3' lük NaCl sulu çözeltisindeki bakırın korozyonuna karşı, 2-amino-5-etil-1,3,4-tiyadiazol bileşiği inhibitör olarak denenmiş ve inhibitör derişiminin artışı ile inhibisyon etkinliğinin arttığı görülmüştür (Sheriff ve Park 2006).



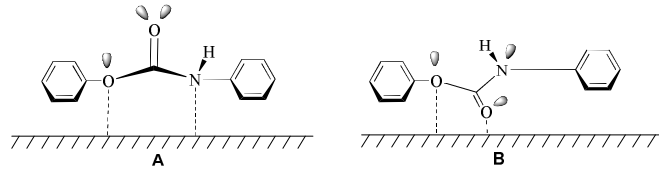
Yaygın olarak kullanılan bir diğer metal olan alüminyum bazik ortamda,



reaksiyonuna göre çözülmeye uğrar. Bu tür ortamda bulunan alüminyumu korozyondan korumak amacıyla yapıları aşağıda gösterilen tiyosemikarbazid türevleri test edilmiştir (Moussa ve ark. 1988). Etkinlik sırası, III > V > IV > II > I şeklinde bulunmuştur.

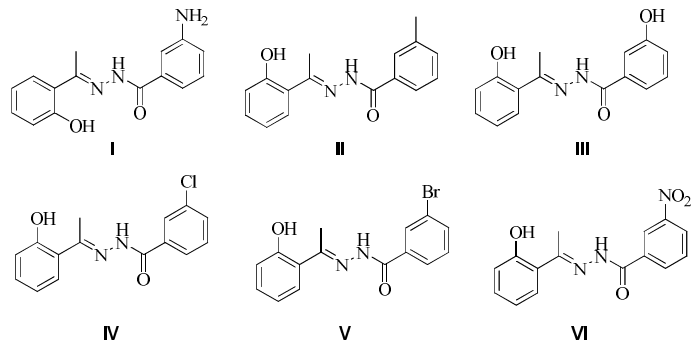


Perklorik asit kaynaklı korozif ortamdaki nikelin korozyonuna karşı bazı sübstitüe fenil-N-fenil karbamat türevlerinin inhibisyon özellikleri araştırılmıştır. İnhibisyon mekanizması bileşiklerin adsorpsiyon özellikleri doğrultusunda açıklanmış ve olası iki adsorpsiyon modelinin şekli aşağıda verilmiştir (Mohamed ve ark. 1989).

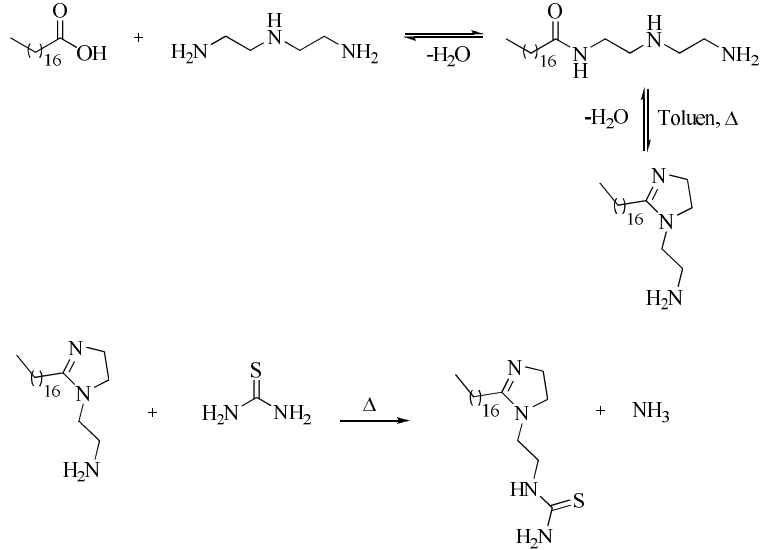


A' daki yönelenmede metal yüzeyinde moleküller tarafından daha büyük bir alan işgal edilmektedir.

2-Hidroksi asetofenon-aroil hidrazon türevlerinin korozyon inhibisyon özellikleri 3 N HNO₃ sulu çözelti ortamında bulunan bakır metaline karşı araştırılmıştır (Fouda ve ark. 2000). İlgili bileşiklerin inhibisyon etkinlik sırası, I > II > III > IV > V > VI şeklinde gözlenmiştir.

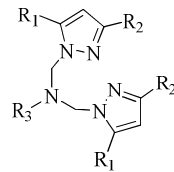


CO₂ ile doyurulmuş, % 5' lik sulu NaCl çözeltisi ortamındaki çeliğin korozyonuna karşı bazı imidazolin türevlerinin korozyon inhibitörlük özellikleri araştırılmıştır (Zhang ve ark. 2007). İlgili bileşiklere ait sentez şeması aşağıda verilmektedir:



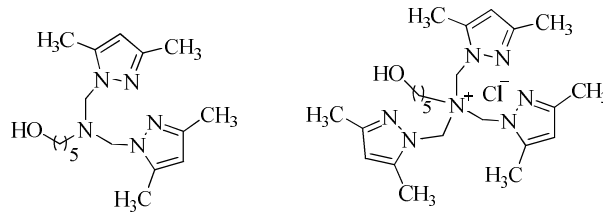
İmidazolin türevine tiyoüre molekülü bağlandıktan sonra oluşan bileşik, S atomu üzerinden proton bağlayarak katyonik forma dönüşmekte ve metal ile elektrostatik etkileşime girmektedir.

Bir diğer çalışmada, % 3' lük sulu NaCl çözeltisindeki bakırın korozyonuna karşı bazı bipirazol türevlerinin korozyon inhibitörlük özellikleri elektrokimyasal polarizasyon, kütle kaybı ve impedans ölçümü gibi yöntemlerle araştırılmıştır (Dafali ve ark. 2002).

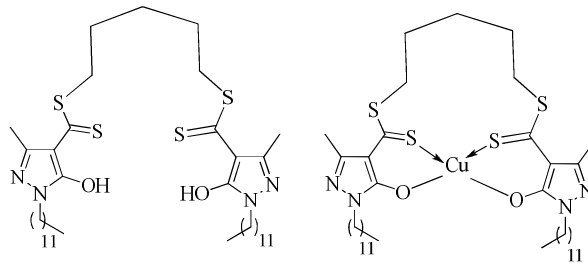


Burada, R₁, R₂ ve R₃ çeşitli alkil ve/veya ester gruplarını temsil etmektedir.

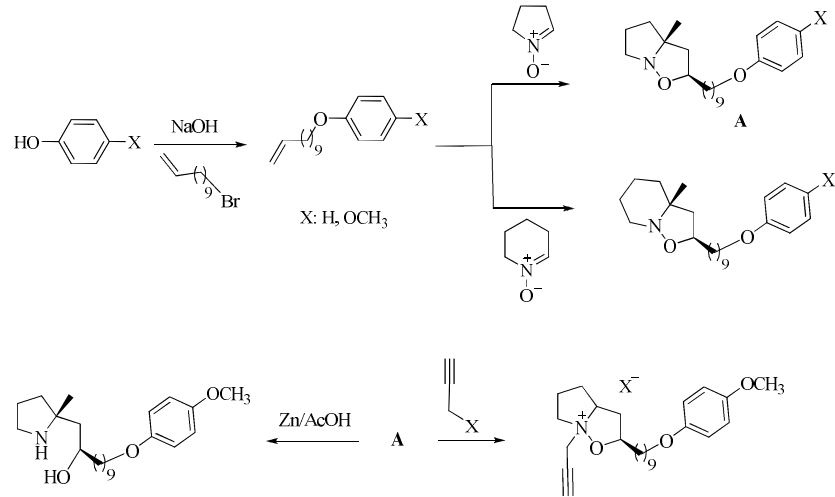
1 M HCl çözeltisi ortamında bulunan çeliğin korozyonunun önlenmesinde inhibisyon yetenekleri karşılaştırılan diğer bazı pirazol türevlerinden ise, tripirazollerin daha etkin korozyon inhibitörü oldukları bulunmuştur (Elayyachy ve ark. 2004).



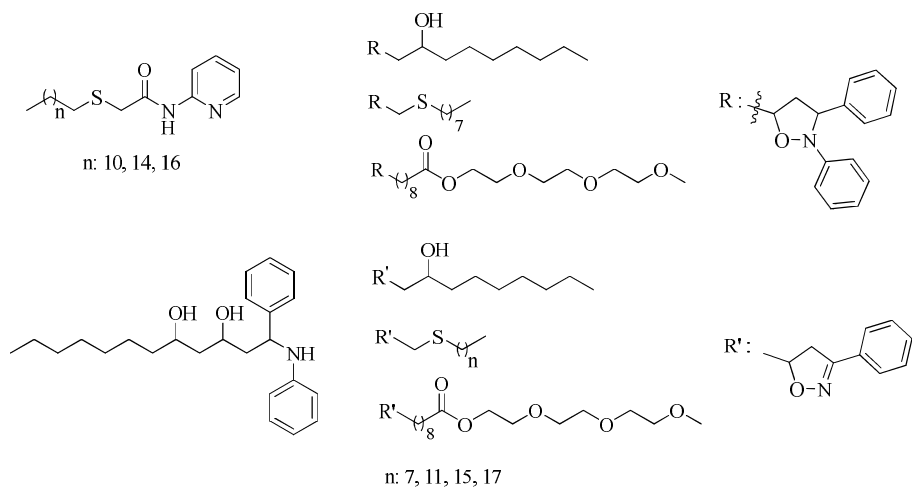
% 3.5' lik sulu NaCl çözeltisi içinde bulunan bakırın korozyonuna karşı, S atomu da içeren uzun alkil zincirli bis-pirazol türevinin inhibitörlük özelliği elektrokimyasal polarizasyon metodu ile test edilmiştir (Vera ve ark. 2008). Korozyon testleri sonucu inhibisyon olayında, molekülün metal yüzeyine fiziksel adsorpsiyonu ve devamında Cu (II) kompleksinin kemisorpsiyonunun etkili olduğu bulunmuştur. Korozyon inhibitörünün ve Cu (II) ile oluşturduğu kompleksin yapısı aşağıda görülmektedir:



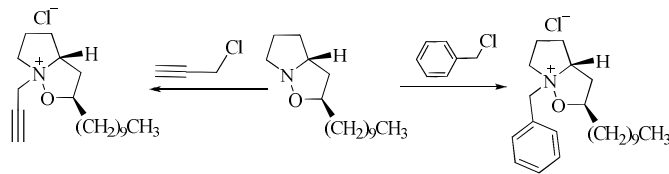
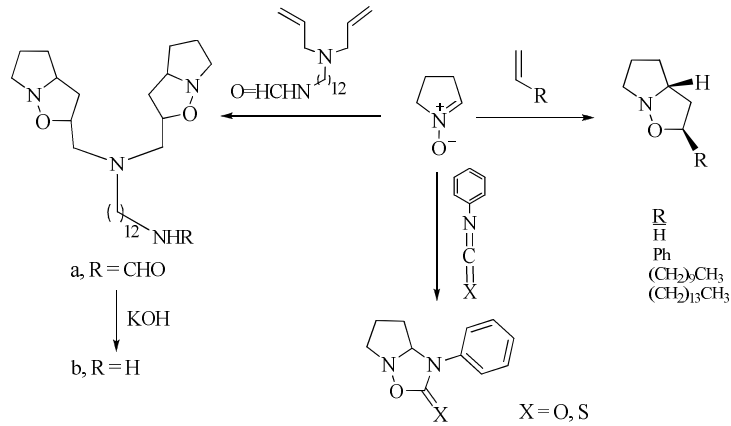
Literatürde ayrıca uzun alkil zincirli izoksazolidin ve bis-izoksazolidin türevlerinin korozyon inhibitörü amaçlı olarak sentezlerine rastlanmaktadır. Örneğin yapıları aşağıda gösterilen bisikloizoksazolidin türevlerinin inhibisyon yetenekleri, HCl ve H₂SO₄ çözeltileri ortamındaki yumuşak çelik korozyonuna karşı araştırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin her iki ortamda da iyi inhibisyon sağlayabilecekleri gözlenmiştir (Ali ve ark. 2008).



Bazı uzun alkil zincirli izoksazolidin, izoksazolin ve asetamid türevlerinin korozyon inhibitörlük özellikleri, 2 M HCl çözeltisi ve/veya parafin esaslı mineral yağ ortamında bulunan % bileşimi belli iki farklı çelik türü için araştırılmış ve her iki ortamdaki testlerde, bileşiklerin olası inhibisyon mekanizmaları tartışılmıştır (Yıldırım ve Çetin 2008). Asidik ortamda maksimum inhibisyona genelde 50 ppm inhibitör derişiminde ulaşılmıştır. Mineral yağ ortamında yapılan testlerde ise, test süresi standartta öngörülen sürenin yaklaşık iki veya üç katı olmasına karşın, sentezlenen ve bu ortamda test edilen bileşikler çok iyi inhibisyon yeteneği göstermişlerdir. İlgili bileşiklerin yapıları şekilde görülmektedir.



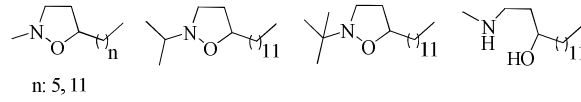
60 °C' deki, 1 M HCl çözeltisi ortamında bulunan yumuşak çeliğin korozyonuna karşı, bazı izoksazolidinler ve bunların benzil ve proparjil klorürle oluşturulan kuaterner amonyum tuzları, korozyon inhibitörleri olarak sentezlenmiş ve korozyon testleri yapılmıştır (Ali ve ark. 2003). Burada belirtilen test koşullarında, yani 60 °C' de, 1 M HCl içinde 6 saat ısıtma sonunda izoksazolidin bileşiklerinin halka açılması veya başka türden bozunma reaksiyonları vermedikleri ve yapılarının değişmeden kaldığı gözlenmiştir.



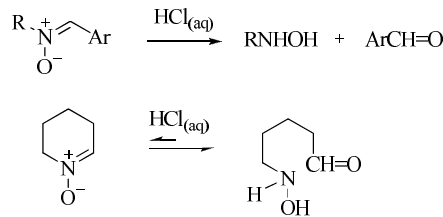
Diğer taraftan bu çalışmada belirtildiğine göre, sülfürik asit içindeki demirin korozyon inhibisyonunda, kuaterner amonyum kationu klorür iyonlarının varlığında sinerjist etki göstermektedir.

Diğer taraftan 50-70 °C' deki 1 M ve 5 M' lık HCl çözeltisi ortamında bulunan yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonunda, bazı izoksazolidin türevlerinde sterik faktör ve hidrofobik zincir uzunluğunun etkileri üzerinde çalışılmıştır (Ali ve ark. 2005). Bu çalışmada olası inhibisyon mekanizması, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonu sonucu koruyucu bir tabaka oluşturmalarına

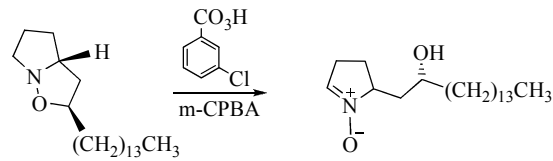
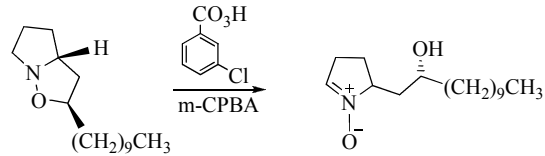
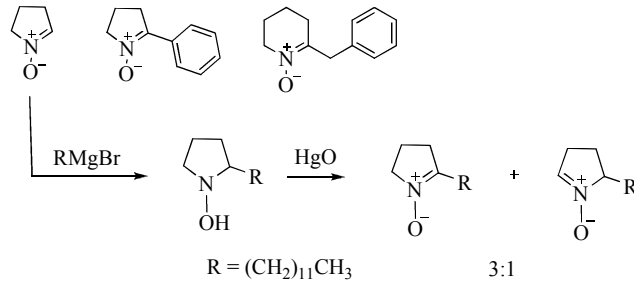
dayandırılmaktadır. Sentezlenen izoksazolidin türevlerinin yapıları şekilde görülmektedir:



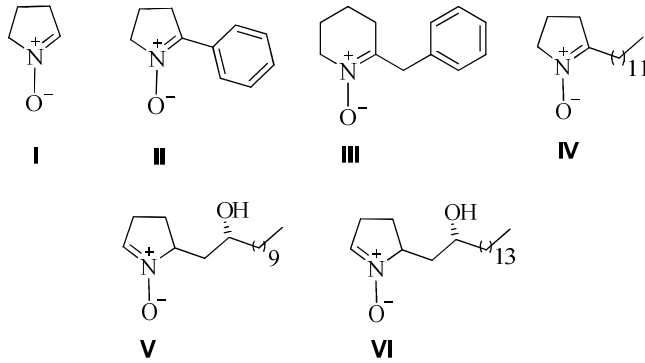
Korozyon literatüründe ayrıca, nitronların da korozyon inhibitörleri olarak kullanılabileceklerinden bahsedilmektedir. Örneğin bazı siklik nitron türevleri 60 °C' de, 1 M HCl çözeltisi içindeki karbon çeliğinin korozyon inhibisyonu için test edilmiştir (Rahman ve ark. 2005). Asiklik nitronlar asidik ortamda tek yönlü olarak hidroksilamin ve ilgili aldehite hidroliz olurken, siklik nitronlar da hidroliz olmakta, ancak hidroksilamin ve aldehit grubu aynı hidroliz ürününde bulunduğu için yapı halkalaşarak ilgili nitronu tekrar oluşturmaktadır. Hidroliz reaksiyonları şekilde görülmektedir:



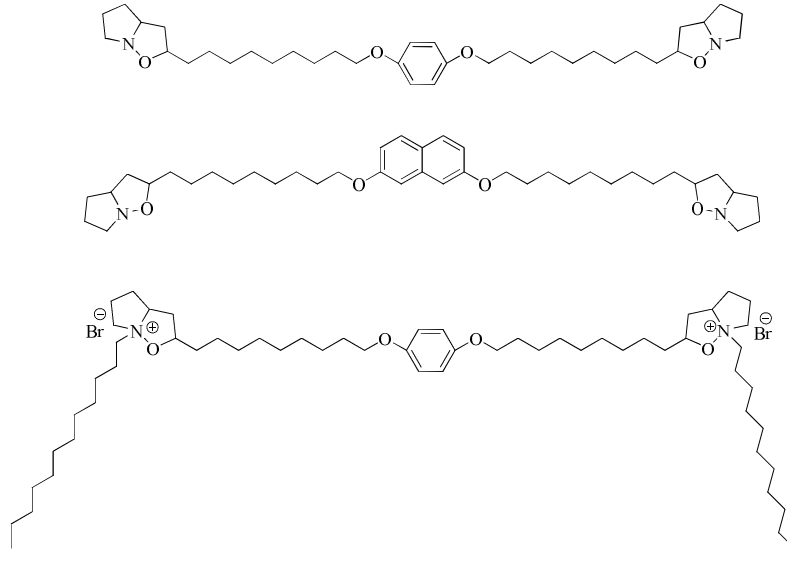
Sentezlenen bileşiklerin ayrıca yüzey aktiflik özelliklerinin olduğu belirtilmektedir. Uzun hidrofob zinciri içeren nitronlar daha etkin korozyon inhibisyonu sağlamıştır. Bileşiklerin sentezlerine ilişkin reaksiyonlar aşağıda görülmektedir:



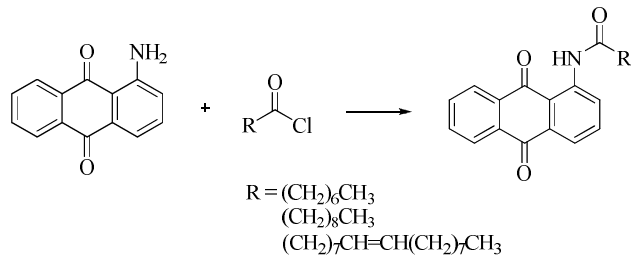
Korozyon inhibitörü olarak siklik nitron türevleri 6 saat süreyle test edilmiş. IV, V ve VI türevleri hem polar uç hem de hidrofob kısım içermektedir ve dolayısıyla düşük derişimlerde diğer üç nitron türevinden daha iyi inhibisyon göstermişlerdir.



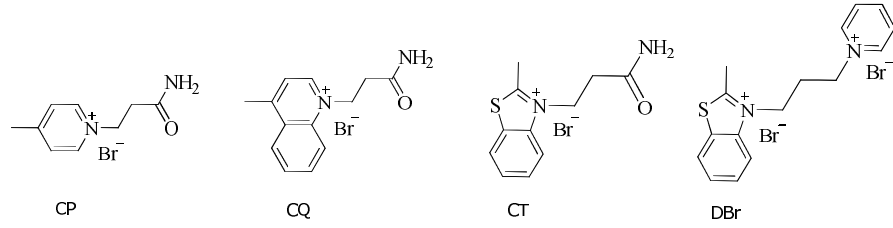
Yüksek verimlerle sentezlenen ve yapıları aşağıda gösterilen iki yeni bis-izoksazolidin türevi ve 1-bromododekan ile hazırlanan kuaternize edilmiş türevin asidik ortamda çok iyi korozyon inhibisyonu sergiledikleri gözlenmiştir (Ali ve ark. 2008).



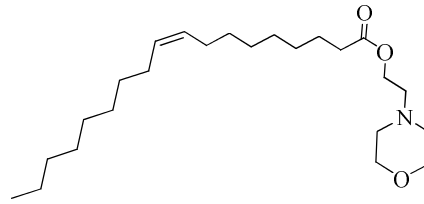
Uzun alkil yan zinciri içeren üç aminoantrakinon türevi sentezlenmiş ve oda sıcaklığında dizel-su karışımı içinde bulunan çeliğin korozyonunu önleme yetenekleri araştırılmıştır (Muthukumar ve ark. 2007). Sentezlenen bileşiklerden oleoil yan zinciri içeren türevin en iyi korozyon inhibisyonu sağladığı gözlenmiştir. Sentez reaksiyonu şekilde görülmektedir:



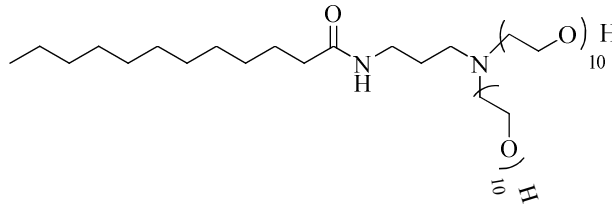
Piridin, kinolin, benzotiyazol ve piridino benzotiyazol türevlerinin katerner amonyum bromür tuzları inhibitör olarak yumuşak çeliğin korozyonuna karşı, 1 N HCl çözeltisinde, 30-60 °C' de elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile araştırılmış ve inhibitörlerin etkinlik sırası, CP > CQ > CT > DBr olarak belirlenmiştir (Popova ve ark. 2007).



Trietanolamin monooleat halkalaştırılarak etanolamin morfolin oleat sentezlenmiş ve bu bileşik, % 10 HCl (v/v) ve % 10 H₂SO₄ (v/v) çözeltileri ortamında bulunan yumuşak çeliğin korozyonuna karşı inhibitör olarak test edilmiştir (Hafiz ve ark. 2003). Testler sonunda inhibitör derişiminin artışı ile korozyon inhibisyonunda bir artışın olduğu, ancak sıcaklık yükseltildiği zaman ise, bir azalışın olduğu gözlenmiştir. Ayrıca morfolin türevi HCl ortamında daha etkin bir inhibisyon göstermiştir.

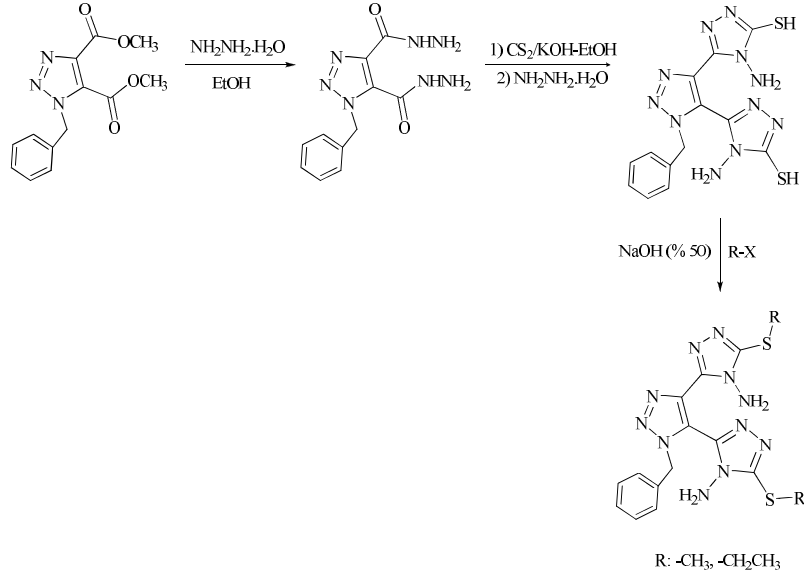


N,N-di(polioksietilen) amino propil lauril amid sentezlenmiş ve korozyon inhibitörü olarak, içeriği bilinen su ortamında bulunan karbon çelik alaşımının korozyonuna karşı test edilmiştir (Migahed 2005). Ölçümler farklı tekniklerle yapılmış ve inhibitör derişiminin artışı ile korozyon hızının azaldığı gözlenmiştir.

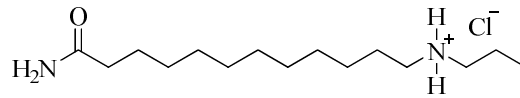


S atomu içeren triazol türevleri sentezlenmiş ve demirin korozyonunu önleme yetenekleri araştırılmıştır (El Hajjaji ve ark. 2000). Korozif ortam olarak 1 M HCl

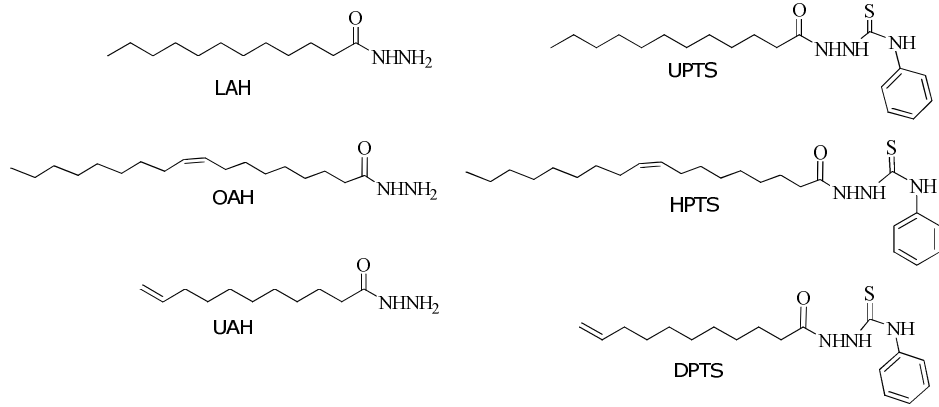
çözültisi kullanılmıştır. Burada inhibitör molekülleri çözünmeyen kararlı kompleksler oluşturarak, metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturmaktadır. Bileşiklerin sentez şeması aşağıda görülmektedir:



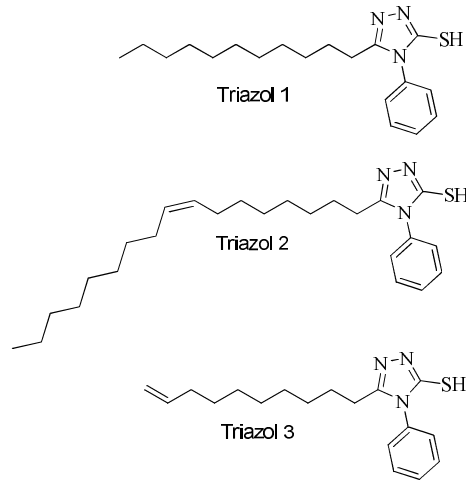
Katyonik yüzey aktif madde olarak sentezlenen 1,1-(lauril amid)propil amonyum klorür, HCl çözültisi içindeki alüminyum metalinin korozyonuna karşı inhibitör olarak farklı tekniklerle test edilmiştir (Abd El Rehim ve ark. 2001). Burada bileşik anodik bir inhibitör gibi davranmaktadır. Maksimum inhibisyon değerine kritik misel konsantrasyonunda ulaşılmıştır.



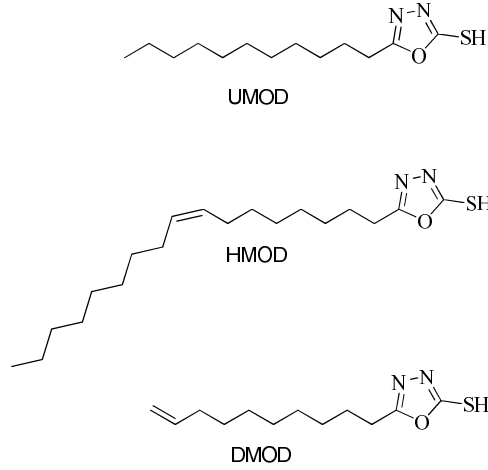
Karbon atomlarının sayısı 11, 12 ve 18 olan yağ asitlerinin hidrazid ve tiyosemikarbazid türevleri sentezlenerek, kaynatılan % 15' lik HCl çözültisi içinde bulunan N-80 tipi çelik için korozyon önleme yetenekleri araştırılmıştır (Quraishi ve ark. 2000). 5000 ppm inhibitör derişiminde hidrazidlerde etkinlik sırası UAH > OAH > LAH şeklinde olurken, tiyosemikarbazidlerde DPTS > HPTS > UPTS şeklinde gözlenmiştir.



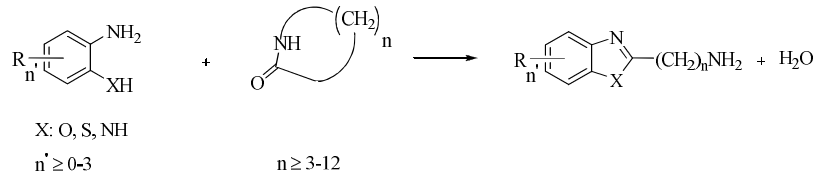
Merkapto-1,2,4-triazol türevleri sentezlenerek inhibitörlük özellikleri, % 15' lik HCl çözeltisi içinde araştırılmıştır (Quraishi ve Jamal 2000). İnhibisyon etkinlik sırası Triazol 3 > Triazol 2 > Triazol 1 şeklinde bulunmuştur. Alkil zincirinin ucunda bir çift bağ içeren Triazol 3 en yüksek korozyon inhibisyonu sağlamıştır. Triazol 1 alkil zincirinde çift bağ içermemekte, Triazol 2 ise çift bağ içermesine karşın sterik engelliliği fazladır.



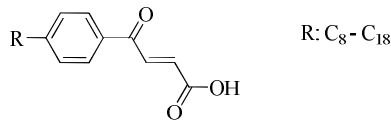
Uzun alkil zincirli oksadiazol türevleri sentezlenmiş ve inhibitörlük özellikleri % 15' lik HCl çözeltisi içinde bulunan yumuşak çeliğin korozyonuna karşı 105 °C' de araştırılmıştır (Quraishi ve Jamal 2001). En yüksek korozyon inhibisyonu UMOD ile sağlanmıştır.



Bazı benzazol türevleri sentezlenerek korozyon inhibitörlük özellikleri araştırılmıştır (Redmore ve ark. 1980). Bileşikler anilin türevi ve laktamın p-toluensülfonik asit beraberinde yüksek sıcaklıktaki reaksiyonundan elde edilmiştir.



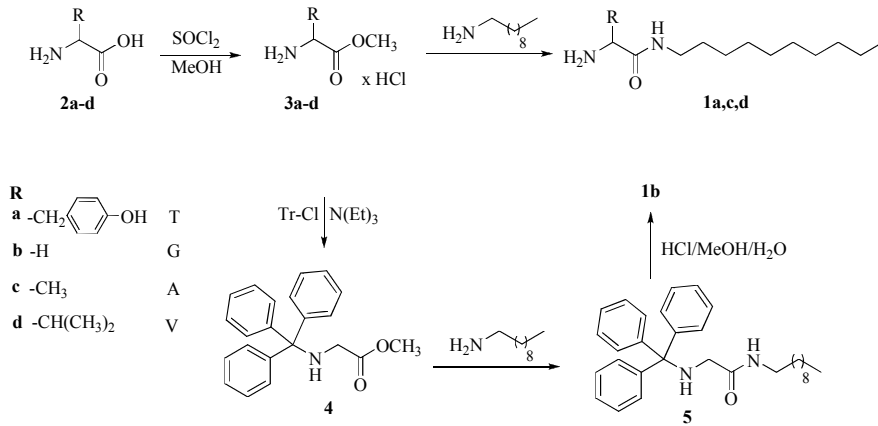
4-Alkil benzoil akrilik asit türevleri, mineral yağ ve yağlayıcı yağlarda kullanılabilen uygun korozyon inhibitörleridir (Penninger ve Schmid 1988).



Bu tür bileşiklerde R alkil grubundaki karbon atomları sayısının, 8-12 arasında olması durumunda en iyi korozyon inhibisyonu sağlanmıştır.

Bir başka çalışmada α-aminoasitlerin desilamid türevleri sentezlenmiş ve asidik ortamda karbon çeliğinin korozyonuna karşı inhibitörlük özellikleri araştırılmıştır (Olivares ve ark. 2006). Tirozin, glisin, alanin ve valin α-aminoasitlerinin metil

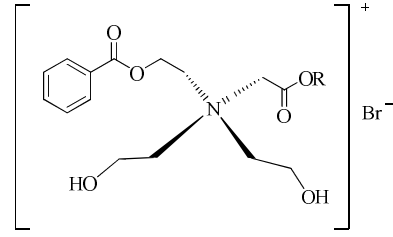
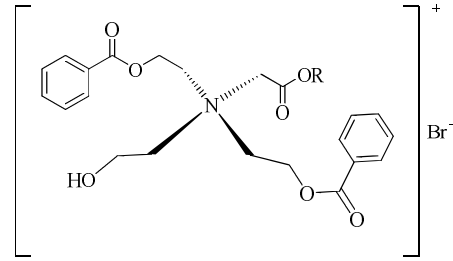
esteri hidroklorürleri, metanol içinde tiyonil klorür ile hazırlanmıştır. N-Tritilglisin metil esteri tritil klorür ve trietil amin kullanılarak kuru kloroform içinde hazırlanmıştır. Burada aminoasidin amin grubu korunarak oto kondenzasyonu engellenmiştir. İlgili amid türevlerinin sentez şeması aşağıda verilmiştir:



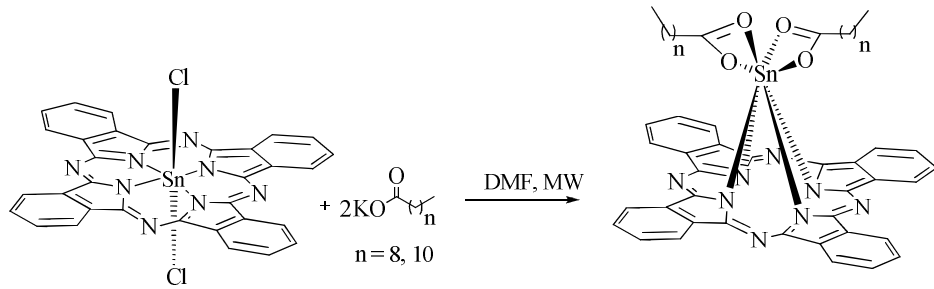
Sentezlenen korozyon inhibitörlerinin etkinlik sırası, $\text{T} > \text{G} > \text{A} > \text{V}$ şeklinde bulunmuştur.

Tirozin ve glisin dodesil ve oktilamid türevleri sentezlenmiş ve asidik ortamdaki yumuşak çeliğin korozyonuna karşı inhibitörlük özellikleri araştırılmıştır (Olivares-Xometl ve ark. 2008). Ayrıca inhibitörlerin inhibisyon mekanizması tartışılmış ve SEM fotoğrafları çekilmiştir.

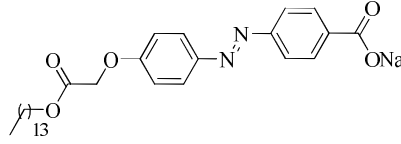
Korozif ortam olarak seçilen, 2 M HCl içinde bazı alkil mono ve dibenzoat trietanolamonyum bromür türevlerinin inhibitörlük özellikleri araştırılmış (Negm ve Morsy 2005). Yapılan testler sonucunda mono benzoat türevlerinin daha etkili korozyon inhibitörü oldukları gözlenmiştir. Sentezlenmiş olan korozyon inhibitörlerinin yapıları aşağıda görülmektedir:

TEAM B-C_{8, 12, 18} R=C₈H₁₇, C₁₂H₂₅, C₁₈H₃₇TEAD B-C_{8, 12, 18}

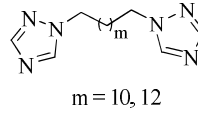
Mikrodalga yardımıyla ftalosiyanın dikarboksilat türevleri stereoselektif olarak sentezlenerek, H₂S içeren korozif ortamda inhibitörlük özellikleri araştırılmıştır (Beltran ve ark. 2004). Sentezlenen türevlerin inhibisyon yeteneklerinin, karboksilli asidin zincir uzunluğuna bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. İlgili inhibitörlerin sentez şeması aşağıda görülmektedir:



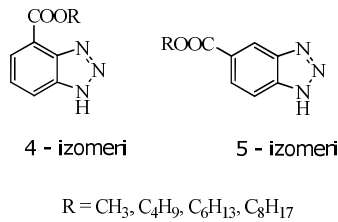
p-Miristoloksi karbonil metoksi-p'-sodyum karboksilat-azobenzen anyonik yüzey aktif bileşiği sentezlenerek, 1 M H₂SO₄ ortamında korozyon inhibitörlük özelliği araştırılmıştır (Migahed ve ark. 2004). İnhibitörün yapısı aşağıda verilmiştir:



Bir başka çalışmada, 1,2,4-triazol ve dibromoalkanlardan DMF içinde faz transfer katalizörlüğünde 1,n-bis (1,2,4-triazolil) alkan türevleri sentezlenmiş ve 1 M HCl ortamında bulunan karbon çeliğinin korozyonuna karşı, korozyon inhibitörü olarak test edilmiştir (Chebabe ve ark. 2004). Burada **DTC12** bileşiğinin daha iyi inhibitör olduğu ve ortamdaki derişiminin artışı ile etkinliğinin de arttığı gözlenmiştir.

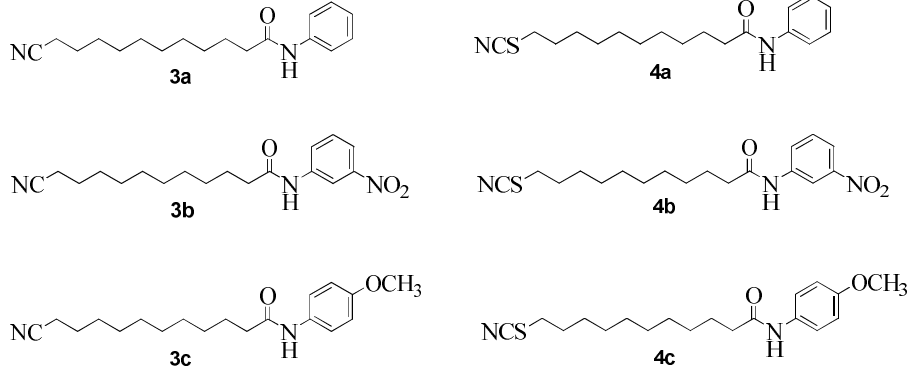


Karboksibenzotriazolden sentezlenen bir seri alkil ester türevi, bakır metalinin korozyonuna karşı inhibitör olarak test edilmiş. İnhibisyon etkinliğinin, derişim, zaman ve pH' a bağlı olduğu gözlenmiştir (Huynh ve ark. 2002). Burada pH > 8 olunca, inhibitör moleküllerinin çoğunun inhibisyon etkinlikleri azalırken, bütül ve metil esterlerinin ise artan pH' a bağlı olarak inhibisyon etkinliklerinin de arttığı gözlenmiştir. Sülfürik asit çözeltisinde (pH~0) inhibitörlerin etkinlik sırası şu şekilde bulunmuştur: oktil > heksil > bütül > metil. pH~8 civarında ise bu etkinlik sırası tersine dönmüştür.



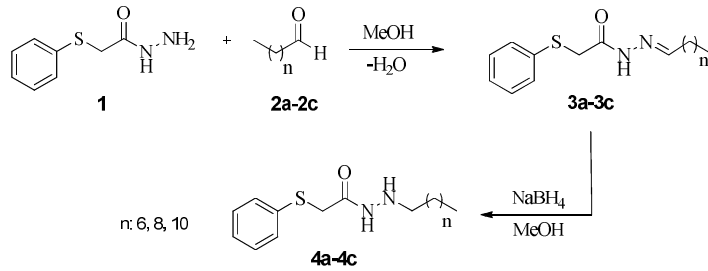
11-Bromo undekanoik asitten yola çıkılarak, bazı siyano ve tiyosiyano undekanoik asit fenilamid türevleri sentezlenmiş ve korozyon inhibisyon yetenekleri, 2 M HCl ortamında, değişik sıcaklık ve inhibitör derişimlerinde araştırılmıştır (Yıldırım ve Çetin 2008). Yapılan bu çalışmada sentezleri kolayca gerçekleştirilebilen

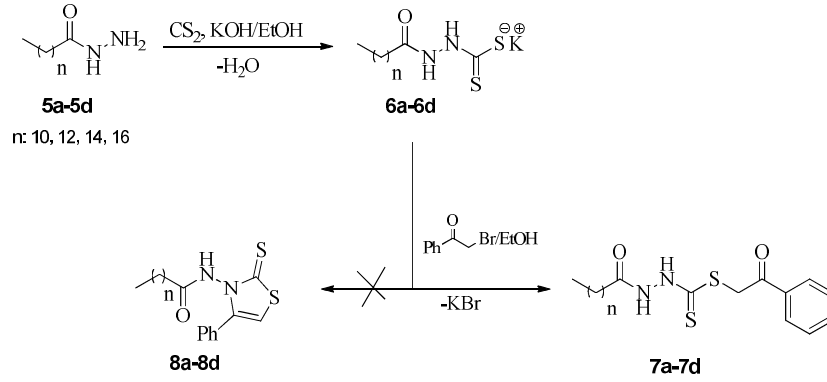
söz konusu bileşiklerin test edildikleri ortamda oldukça iyi korozyon inhibisyonu sağladıkları belirtilmiştir. İlgili korozyon inhibitörlerin yapıları aşağıda görülmektedir:



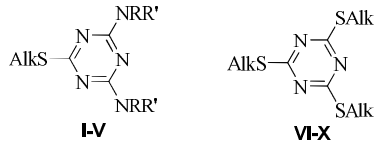
Diğer taraftan bazı uzun zincirli N-alkil-2-(feniltiyo)asetohidrazit ve 2-okso-2-fenilettil-2-alkanoilhidrazinkarboditiyoat türevleri sentezlenerek, 2 M HCl ve mineral yağ ortamında korozyon inhibisyon yetenekleri araştırılmıştır (Yıldırım ve Çetin 2008).

Sözü edilen organik bileşiklerin sentez yöntemleri aşağıda şematize edildi:



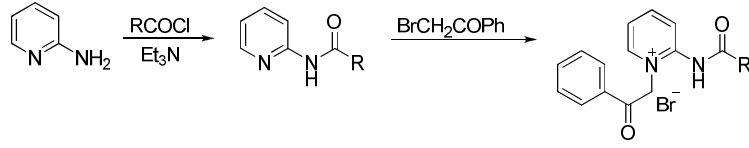


Yağlarda çözünebilir korozyon inhibitörleri olarak, N-sübstitüe-2,4-diamino-6-alkiltiyo ve 2-amino-4,6-dialkiltiyo-*sym*-triazonlar üzerine bir çalışma yapılmıştır (Latyuk ve ark. 2002). Bu bileşiklerin inhibitörlük özellikleri mineral yağ ortamında araştırılmış ve % 1' lik inhibitörlü çözeltilerde maksimum koruma sağlandığı gözlenmiştir. İlgili bileşiklerin yapıları aşağıda verilmektedir:

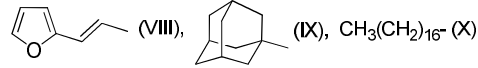
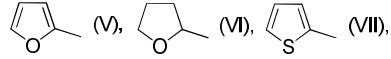


Alk: C₂-C₃; R=R': C₂H₅ (I,VI), C₈H₁₇ (II, VII), 4-HO-3,5-(*tert*-C₄H₉)₂C₆H₂ (III), morfolin (IV, VIII); R=CH₃, R'=C₁₈H₃₇ (V,IX); R=4-CH₃C₆H₄, R'=H(X).

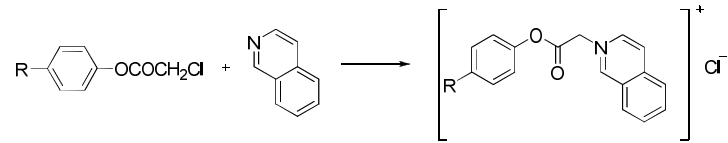
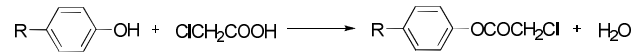
N-fenasilpiridinyum bromürler sentezlenerek 3 M H₂SO₄ ortamında korozyon inhibitörlük özellikleri araştırılmıştır (Yurchenko ve ark. 2004). Sentezlenen korozyon inhibitörlerinin bu ortamda çok iyi inhibisyon sergiledikleri gözlenmiştir. Bileşiklerin inhibisyon etkinlikleri açıl grubunda yer alan sübstituentlerin doğasına bağlıdır. Bileşiklerin sentez yöntemi aşağıda verilmiştir:



R = C₆H₅- (II), C₆H₅CH=CH- (III), 4-CH₃C₆H₄ (IV),

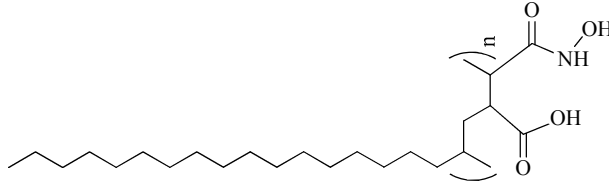
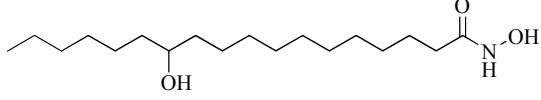
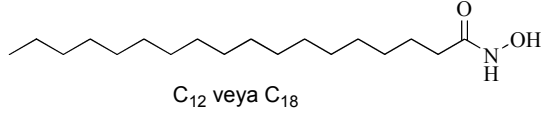


İzokinolinden yola çıkılarak kuaterner amonyum tuzları sentezlenmiş ve korozyon inhibisyon yetenekleri araştırılmıştır (Ugrymumov ve ark. 2005). Ariloksikarbonilmetilizokinolinyum klorürlerin sentezi Menshutkin reaksiyonu üzerinden gerçekleştirilmiştir:

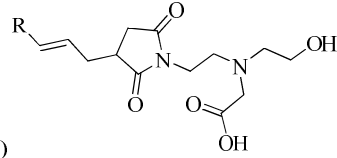
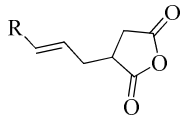
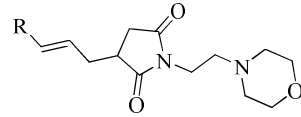
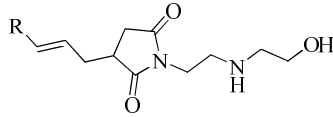


R: C₆, C₉, C₁₀₋₁₂, C₁₆₋₁₈

Uzun alkil zincirli açıl klorürlerin hidroksilamin hidroklorür ile tepkimelerinden elde edilen hidroksamik asitlerin de, korozyon inhibitörlük özelliklerinin belirlenmesi amacıyla bir çalışma yapılmıştır (Deng ve ark. 2008). Hidroksamik asitlerin yapıları şekilde görülmektedir:



Patent literatüründe süstitüe olmuş süksinimid türevleri korozyon inhibitörü olarak sentezlenmiştir (Wilhelm ve ark. 1995).



R = C₅-C₁₅ (alkil)

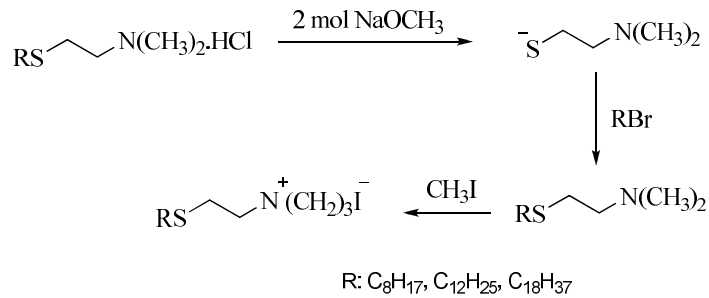
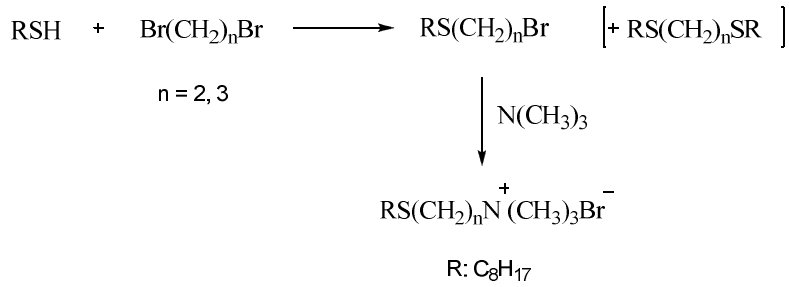
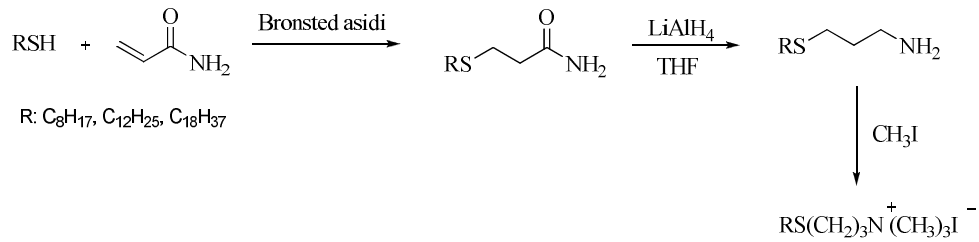
Sulu sistemlerde kullanılmak üzere triazin karboksilli asitler sentezlenmiş ve ferröz metallerin korozyonunu mükemmel bir şekilde önledikleri gözlenmiştir (Clark 1983).

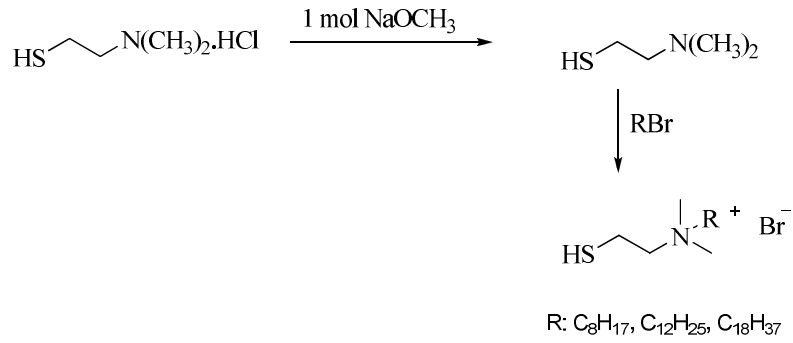
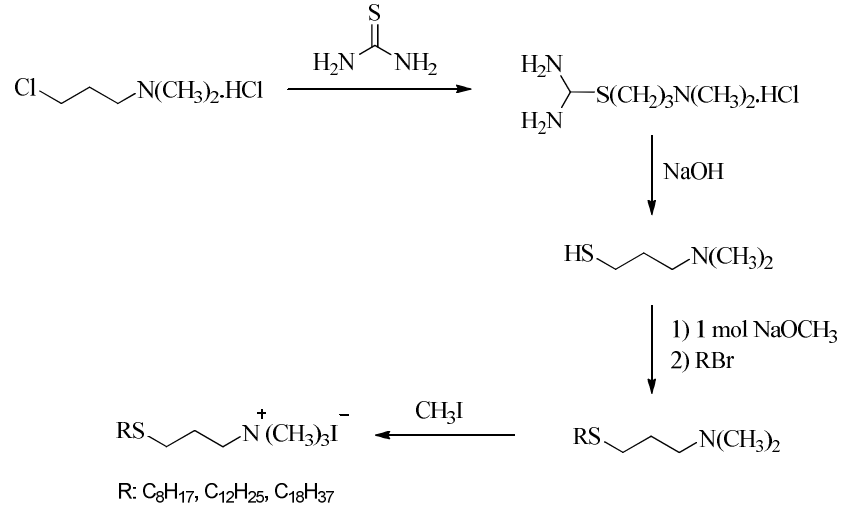


Burada, Z: Düz ya da dallanmış, süstitüe olmamış ya da süstitüe olmuş C₁₋₁₁ alkilen grubu; 2C veya 3C' lu alkenilen grubu; C₅₋₁₂ sikloalkilen grubu; süstitüe olmamış ya da süstitüe olmuş arilen grubu

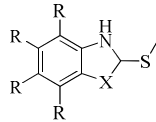
X: H; alkali metal; toprak alkali metal; NH_4^+ veya primer, sekonder veya tersiyer C_{1-12} amonyum grubu
 R_1 ve R_2 : aynı veya farklı olup H' dir
 R_3 : C_{1-12} alkil veya fenil grubu

Tiyosüstitüe olmuş kuarterner amonyum tuzları korozyon inhibitörleri olarak sentezlenmiş ve çeşitli korozif ortamlarda inhibisyon yetenekleri araştırılmıştır (Haslegrave ve Sullivan 1987). İlgili sentez reaksiyonları aşağıda görülmektedir:



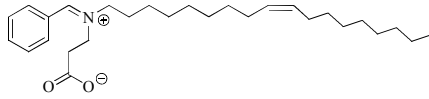


Diğer taraftan bazı benzoksazol türevlerinin de, toksik kromat ve kurşun pigmentlerine alternatif ve hatta onlardan daha iyi korozyon önleyici maddeler olarak kullanılabilirler belirtilmektedir (Bentley ve ark. 1987).

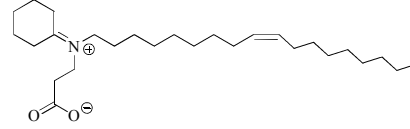


Burada X: O, S veya NH' dır, R: H, Alkil, Haloalkil, Alkoksi, Alkiltiyo, Alkilsülfonil, CN, NO₂, OH, COOH gibi gruplardır.

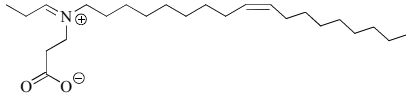
Suda çözünebilen, zwitteriyonik süstitüe imin türevleri de ferröz metaller için korozyon inhibitörü olarak kullanılabilir özelliklere sahiptir (Meyer 2001).



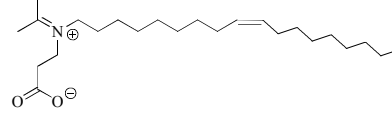
3-(Benziliden-N-oleiliminyum) propiyonat



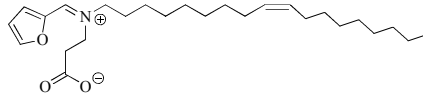
3-(Sikloheksiliden-N-oleiliminyum) propiyonat



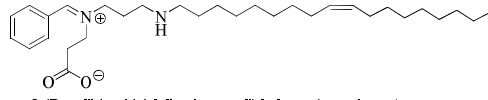
3-(Propiliden-N-oleiliminyum) propiyonat



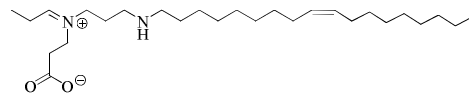
3-(Izopropiliden-N-oleiliminyum) propiyonat



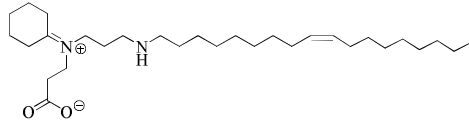
3-(Furiliden-N-oleiliminyum) propiyonat



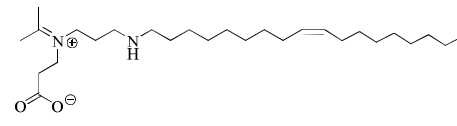
3-(Benziliden-N-(oleilaminopropil) iminyum) propiyonat



3-(Propiliden-N-(oleilaminopropil) iminyum) propiyonat

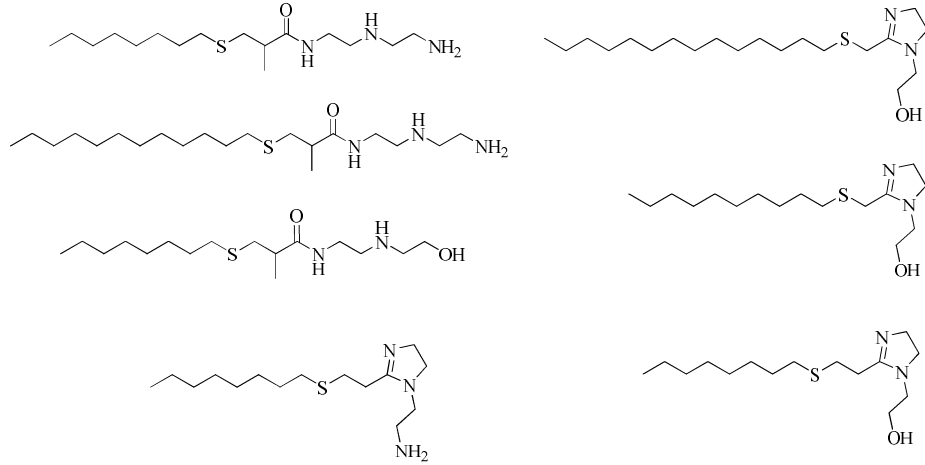


3-(Sikloheksiliden-N-(oleilaminopropil) iminyum) propiyonat

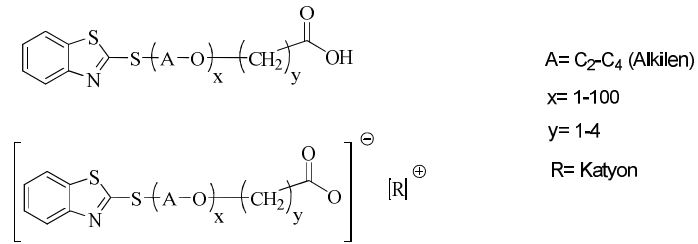


3-(Izopropiliden-N-(oleilaminopropil) iminyum) propiyonat

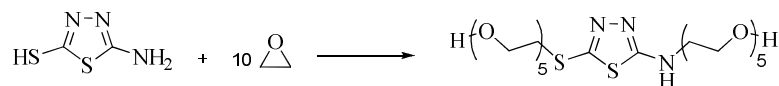
Aynı molekülde hem tiyo, hem de amino grubu içeren bileşiklerin sinerjistik bir etki sonucu daha iyi korozyon inhibisyonu sergiledikleri gözlenmiştir (Thompson ve ark. 1985). Sentezleri yapılan bu türden korozyon inhibitörlerine bazı örnekler aşağıda verilmektedir:



Alkoksillenmiş merkaptobenzotiyazollerden sentezlenen eter karboksilli asitlerin, metal yüzeyinde mükemmel bir şekilde film oluşturabilme yetenekleri sayesinde korozyona karşı çok iyi bir koruma sağladıkları belirtilmektedir (Dahlmann ve ark. 2006). İlgili asit ve tuzunun genel formülü şekildedir:

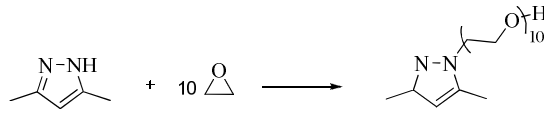


Pek çok organik bileşik, asit banyolarında kullanılan sıvıların korozif etkilerini azaltmaktadır. Örneğin poli(oksialkilenmiş) 1,3,4-tiyadiazoller bu tür sıvılara katılarak metallerin korozyon hızı yavaşlatılmaktadır (Rothgery 1982). Adı geçen bileşiklerin sentezine ilişkin bir örnek aşağıda görülmektedir:

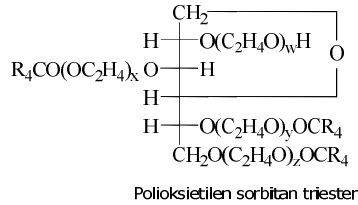
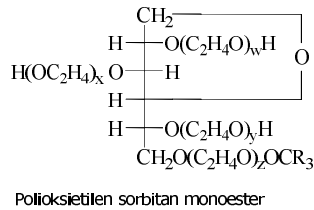
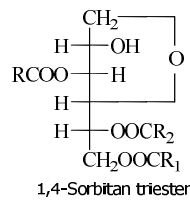
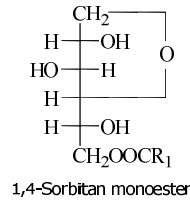


Bu reaksiyonlarda katılma ürünü iki mol veya daha fazla mol sayısında etilen veya propilen oksidin, 2-amino-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol ile N,N-dimetilformamid içinde ısıtılması ile oluşturulmaktadır.

Poli (oksialkillenmiş) pirazoller de antifrizlerin, asit banyolarındaki sıvıların ve hidrolik sıvıların korozif etkilerini azaltmaktadırlar (Schiessl 1981). Asetilaseton ve hidrazinlerin reaksiyonu ile hazırlanan pirazoller, iki mol veya daha fazla mol sayısında etilen veya propilen oksit ile N,N-dimetilformamid içinde ısıtılmaktadır. Yukarıdaki çalışmada da ilgili katılma ürünü olan poli(oksialkillenmiş) pirazol bu yoldan sentezlenmiştir:

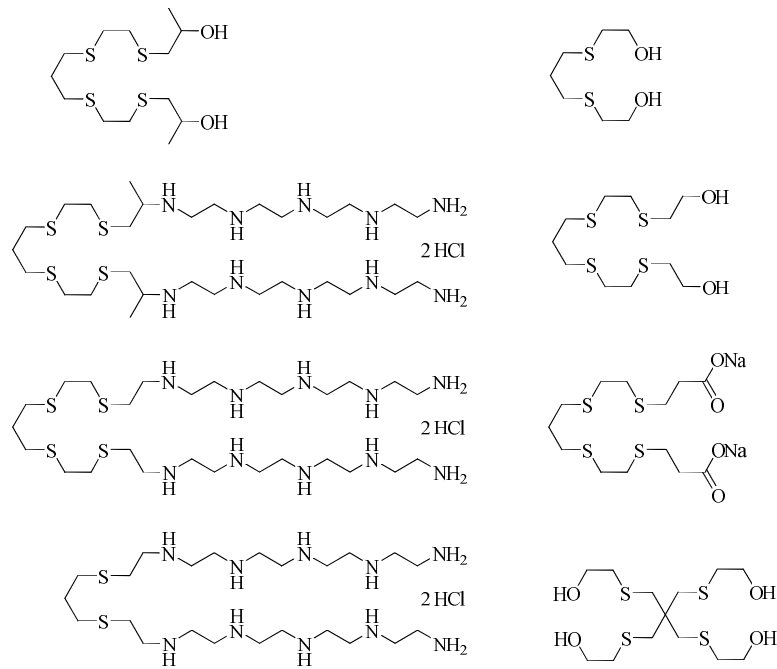


Buhar veya sıvı fazdaki sulu veya susuz ortamlarda korozyona maruz kalan metallerin, aşınmaya karşı korunmasında etkili olan sorbitan yağ asidi esterleri geliştirilmiştir (Batton ve ark. 1998). Aşağıda sorbitan esterlerin genel yapıları görülmektedir:

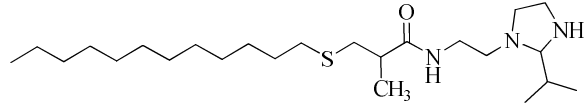


Burada R grupları uzun alkil zincirli yağ asidi gruplarıdır ve R₄ tercihi olarak oleik asittir.

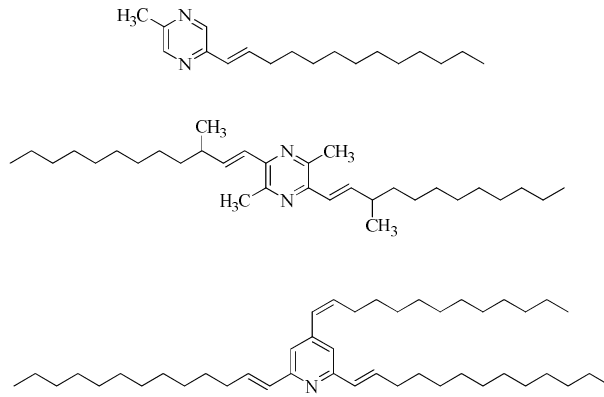
Amin ünitesi olarak bilinen ve hidrokarbondan CO₂ ve H₂S gibi asidik gazların uzaklaştırılmasında kullanılan amin sisteminde çeşitli korozyon problemleri gözlenmektedir (Chang ve ark. 2005). Sulu alkanolamin çözeltisinde bulunan reaksiyona girmemiş CO₂ asidik türler oluşturarak metal korozyonuna neden olmaktadır. Diğer taraftan oksijen de amin ünitesine girebilir ve alkanolamini yükseltgeyebilir. Yükseltgenme ve bozunma ürünleri de metal korozyonuna neden olabilmektedir. Buna göre sulu alkanolamin çözeltileriyle temas halindeki metallerin korozyon inhibisyonunda politiyaeter bileşiklerinin etkili oldukları belirtilmektedir.



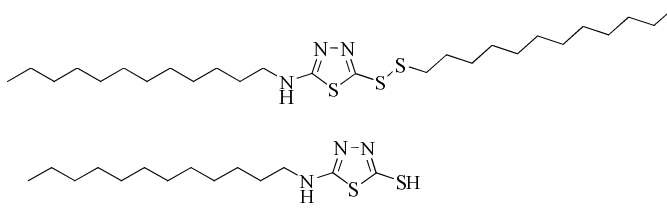
Yüksek sıcaklık ve düşük pH, petrol rafinerilerinde ve destilasyon kulelerindeki demir ve alaşımlarının yüzey aşınmasına ve korozyona sebep olmaktadır (Zetlmeisl ve French 1996). Hidrokarbonlarda kullanılan korozyon inhibitörleri düşük pH' da ve yüksek sıcaklık koşullarında yeterli ölçüde çözüm olamazlar. Dolayısı ile çözüm olarak genellikle ortamın pH' nı yükseltmek için amonyak veya etilendiamin gibi organik aminler kullanılarak pH=6' ya çekilmektedir. Bu ise ek işlem gerektiren bir süreç olduğundan ve ayrıca ortama eklenen aminler korozif HCl tuzları oluşturdukları için avantajlı görünmemektedir. Bu bağlamda yukarıda verilen koşullarda ve ortamda, pH' ı yükseltmek amacıyla ortama bazik türler eklenmeden etkili olabilecek korozyon inhibitörleri geliştirilmiştir. Aşağıda bu inhibitörlerden iyi etki gösterenlerden birinin yapısı görülmektedir:



Yüksek sıcaklık ve basınçlarda kararlı kalabilen ve hidrokarbonlu ortamlarda kullanılabilen korozyon inhibitörleri de sentezlenmiştir (Treybig 1987). Aşağıda bu türden korozyon inhibitörlerine birkaç örnek verilmektedir:

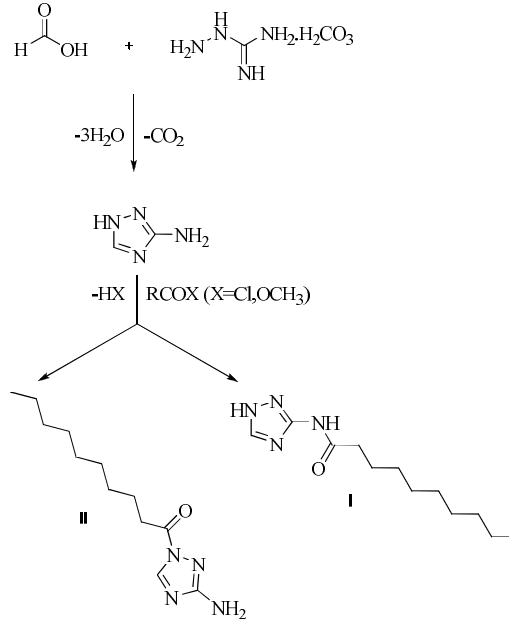


Bakır metalinin korozyon inhibisyonunda etkili olan 2-amino-5-hidrokarbilitiyolo-1,3,4-tiyadiazol türevleri sentezlenmiştir (Waldbillig 1976). Bazı inhibitörler aşağıda görülmektedir:



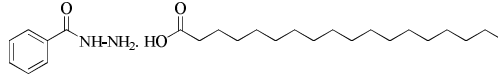
Korozyona karşı dayanıklı olmaları nedeniyle ferröz olmayan metallerden Cu veya Zn ya da bunları içeren alaşımlar örneğin bronz endüstriyel malzeme olarak yaygın bir kullanım alanına sahiptir (Schmid ve ark. 1989). Ancak endüstriyel süreçlerde yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında yağlarla veya yağ içeren sulu emülsiyonlarla temas halinde, bu metaller korozyona maruz kalabilir. Bu tür ortamlarda gözlenen korozyonun etkisini azaltabilmek için merkaptobenzotiyazol,

benzotriazol, tolil triazol ve benzimidazol gibi inhibitör molekülleri geliştirilmiştir. Bu patent çalışmasında da, 3-açilamino-1,2,4-triazollerin bahsedilen ortamlarda iyi inhibisyon gösterdikleri belirtilmektedir. Bileşiklerin genel sentez şeması şöyledir:

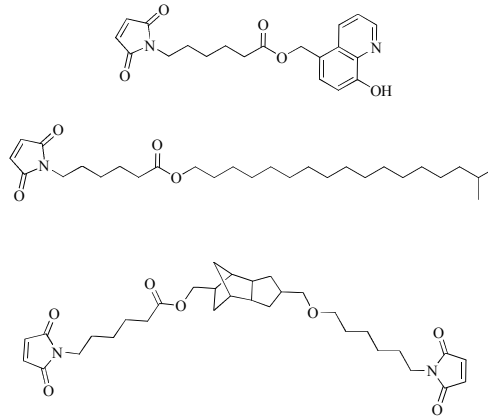


Reaksiyon 70 °C' de gerçekleştirildiğinde **I** ve **II** ürünleri 1:1 oranında oluşmuştur. Açılleyici reaktife ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak bu oran 1.67:1.5 şeklinde olabilir. Ancak reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleştirildiğinde neredeyse sadece **II** ürünü oluşmuştur. Diğer taraftan reaksiyon karışımı yaklaşık 200 °C' ye ısıtıldığında, **II** ürününün neredeyse tamamen **I** ürününe dönüştüğü gözlenmiştir. Bu sonuçlar da, reaksiyon sıcaklığı değiştirilerek ürün bileşiminin kontrol edilebileceğini göstermiştir.

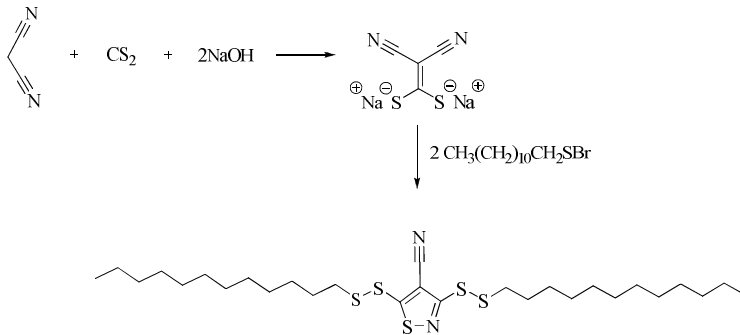
Metal ve alaşımların atmosferik korozyonunu engelleyebilecek yeni buhar faz inhibitörleri geliştirilmiştir (Quraishi ve Jamal 2005). Özellikle yumuşak çelik, pirinç ve bakır gibi alaşım ve metallerin atmosferik korozyonuna karşı benzoik hidrazid stearat bileşiği korozyon inhibitörü olarak sentezlenmiştir. Bileşiğin sentezinde, benzoik hidrazid stearik asit ile etanol içinde ılımlı koşullarda ısıtılmıştır. Sentezlenen bileşiğin birkaç farklı test yöntemi ile korozyon inhibisyon yeteneği araştırılmıştır.



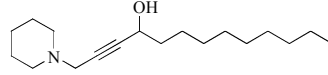
Bazı kuinolinol türevleri de korozyon inhibitörleri olarak sentezlenmiştir (Musa ve ark. 2007).



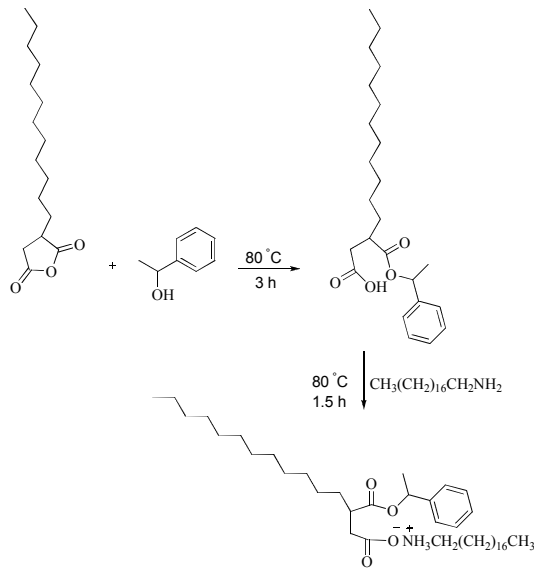
Çeşitli yağlayıcı yağlar, örneğin türbin ve hidrolik gibi yağlar genellikle içerdikleri bazı katkı maddelerinden dolayı bakır metalinin korozyonuna sebep olabilmektedirler (White 1977). Dolayısı ile bakırın korozyonunu önleyebilmek için bazı organik korozyon inhibitörleri geliştirilmiş ve bunlardan biri de dialkil-2,5-bis(oktilditiyo)-1,3,4-tiyadiazol' dür. Ancak yukarıda verilen patent çalışmasında bakırın korozyon inhibisyonunda bu inhibitörden daha iyi performans gösteren yeni bir inhibitör geliştirilmiştir. İlgili inhibitöre bir örnek sentez şemasıyla birlikte aşağıda gösterilmiştir:



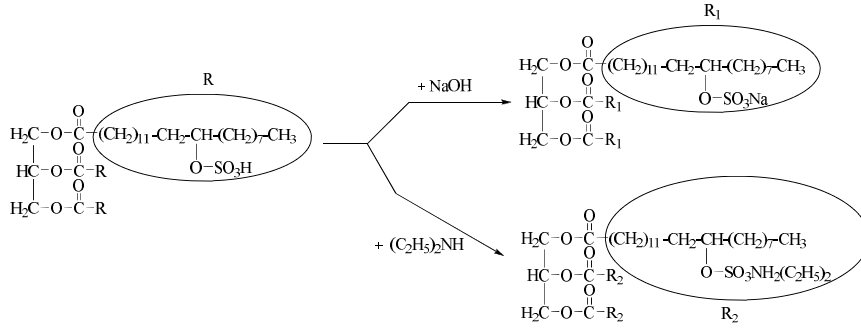
Bazı azot içeren asetilenik bileşikler özellikle de, 1-(*N*-piperidil)tridek-2-in-4-ol yüksek sıcaklıklarda ve asidik ortamlarda demirin korozyonuna karşı iyi inhibisyon yeteneği göstermiştir (Podobaev ve Avdeev 2004).



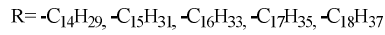
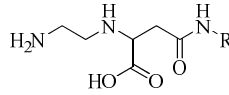
Gaz-türbin yağlarında H_2S ' ün neden olduğu korozyona karşı inhibitör olarak kullanılmak üzere izododekenilsüksinik asit monoesterinin amin tuzları sentezlenmiştir (Trpfimov ve ark. 1997). Aşağıda verilen sentez şemasından görüldüğü gibi izododekenilsüksinik anhidrit metil fenil karbinol ile etkileştirilerek monoesteri hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu ester bileşiği tetrametil dipropilentriamin veya oktadesilamin ile reaksiyona sokularak ilgili amin tuzları elde edilmiştir.



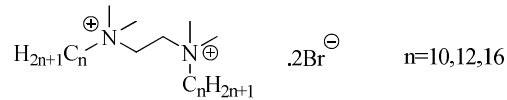
Sülfatize edilmiş hardal yağının NaOH veya dietilamin tuzlarının, nötral ve bazik ortamda (% 3 NaCl ve 0.25 M CH_3COONa) alkil- ve arilbenzimidazollerin varlığında, metal korozyonunu önleyici özelliklerinin olduğu gözlenmiştir (Savchenko ve ark. 2005). Hardal yağının sülfatizasyonu ve tuzuna dönüşümü aşağıda gösterilmiştir:



Bir başka çalışmada, amfoterik yüzey aktif maddelerin 2 M HCl çözeltisi ortamında bulunan demirin korozyonuna karşı inhibitörlük özellikleri araştırılmıştır (Mahmoud 2007). Genel yapısı aşağıda gösterilen bu korozyon inhibitörlerinin etkinliklerinin, R- alkil grubunun uzunluğuna bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Alkil zincirinin uzunluğu arttıkça korozyon inhibisyonunun da arttığı bulunmuştur.

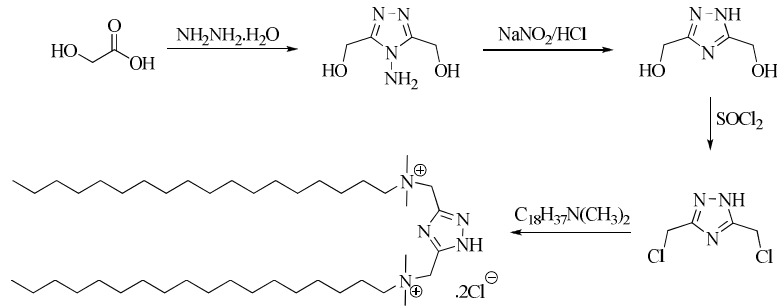


Gemini tipi yüzey aktif maddelerden olan katyonik yüzey aktif 1,2-etan bis(dimetil alkil)amonyum bromür bileşikleri 1 M HCl içinde bulunan çelik için korozyon inhibitörü olarak test edilmiştir (Qiu ve ark. 2004). İki alkil zinciri taşıyan bu tip bileşiklerin adsorpsiyon mekanizmasının, tek alkil zincirli benzer bileşiklerin adsorpsiyon mekanizmasından farklı olduğu bulunmuştur. Korozyon inhibitörü olarak test edilen bileşiklerin sentezi, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin ve ilgili uzun alkil zincirli bromürlerin reaksiyonundan gerçekleştirilmiştir.

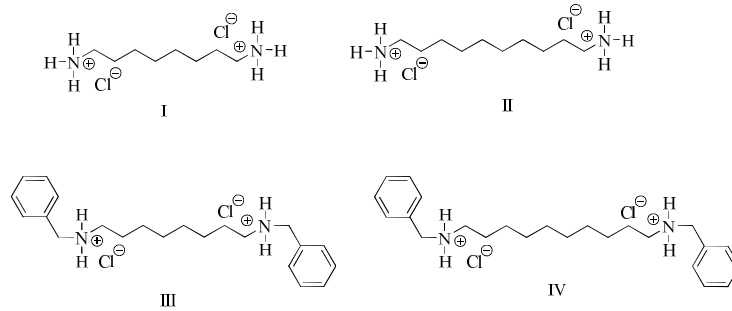


Triazol halkası içeren gemini tipi bir yüzey aktif madde sentezlenerek 1 M HCl korozyon ortamında, A₃ tipi çeliğin korozyonuna karşı inhibitörlük özelliği kütle kaybı

metodu ile araştırılmıştır (Qiu ve ark. 2005). Sentezlenen bileşiğin yapısı gereği diğer katyonik yüzey aktif maddelerden farklı bir adsorpsiyon yaptığı bulunmuş ve derişimine bağılı olarak dört farklı adsorpsiyon mekanizması önerilmiştir. Bileşiğin sentezi aşağıda görülmektedir:



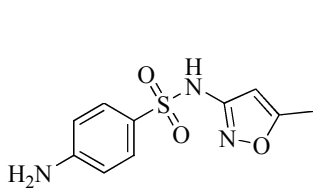
Uzun alkil zincirli diamin türevlerinden katyonik yüzey aktif maddeler sentezlenmiş ve 1 M H₂SO₄ ortamında karbon çeliğinin korozyonuna karşı inhibitörlük özellikleri üzerine bir çalışma yapılmıştır (Hamid 1997).



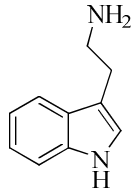
Bu çalışmada optimum korozyon inhibisyon etkinlikleri, her inhibitör için kritik misel konsantrasyonuna bağılı olarak değışim göstermiştir. Çünkü kritik misel konsantrasyonu inhibitör moleküllerinin hava/çözelti ara yüzeyindeki hareket serbestliğine etki eder.

Son zamanlarda, çevreye zararlı etkisi olmayan korozyon inhibitörleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu inhibitörler arasında, sülfametoksazol (El Sherbini 1999), triptamin (Moretti ve ark. 2004), süksinik asit (Giacomelli ve ark. 2004), L-

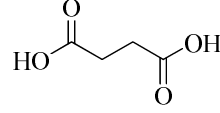
askorbik asit (Ferreira ve ark. 2004) ve kefotaksim sodiyum (Shukla ve Quraishi 2009), streptomisin (Shukla ve ark. 2009), kafeik asit (De Souza ve Spinelli 2009), betanin (Sorkhabi ve Es'baghi 2009), keftriakson (Shukla ve Quraishi 2009) sayılabilir. İlgili bileşiklerin yapıları aşağıda verildi:



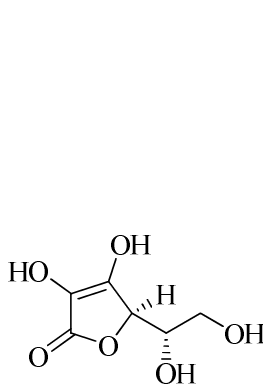
Sülfametoksazol



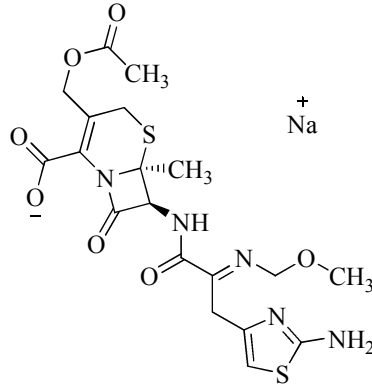
Triptamin



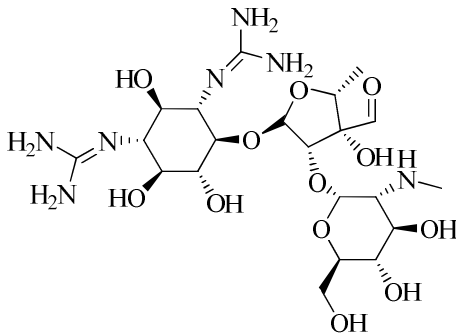
Süksinik asit



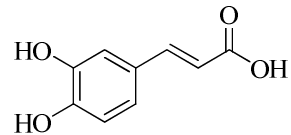
L-Askorbik asit



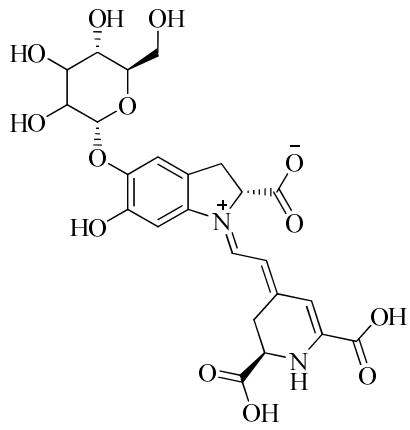
Kefotaksim sodiyum



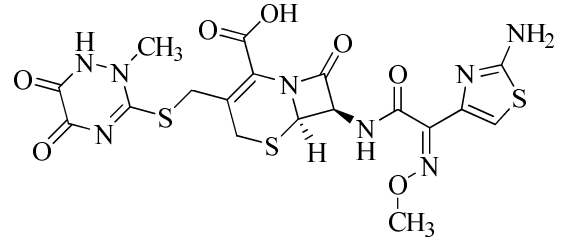
Streptomisin



Kafeik asit



Betanin



Keftriakson

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

3.1.1. NMR spektrometresi

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumları, Varian Mercury Plus (400 MHz) marka cihazda alındı.

3.1.2. FT-IR spektrometresi

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları, Nicolet 6700 FT-IR marka spektrometre ile alındı.

3.1.3. Erime noktası tayin cihazı

Bu çalışmada sentezlenen katı bileşiklerin erime noktaları, BÜCHİ B-540 marka erime noktası tayin cihazı ile kaydedildi.

3.1.4. Elektrikli ısıtıcı ve elektronik termometre

Bu çalışmada organik korozyon inhibitörlerinin sentezleri sırasında ve parafin esaslı mineral yağ ortamındaki korozyon testleri esnasında kullanılan gliserin banyosu, Heidolph MR 3001K marka ısıtıcı ile ısıtıldı ve sıcaklık kontrolü Heidolph EKT 3001 marka elektronik termometre ile sağlandı.

3.2. Çalışmada Kullanılan Reaktifler ve Çözücüler

3.2.1. Merck reaktifleri ve çözücüleri

<u>Katalog No:</u>	<u>Madde adı:</u>
100012	Aseton
822265	Kloroform
822271	Diklormetan
111727	Etanol
104368	Hekzan
103424	Dimetilsülfoksit
108114	Tetrahidrofuran
100868	Etil asetat
100909	Petrol eteri
822275	N,N-Dimetilformamid
818755	Asetik asit
102211	Karbondisülfür
808352	Trietilamin
108323	Toluen
102222	Karbontetraklorür
100926	Dietil eter
801663	Borontriflorür-metanol kompleksi
822336	Tiyoglikolik asit
106523	Sodyum iyodür
804536	4-Hidroksibenzaldehit
104928	Potasyum karbonat
807066	Okzalil klorür
804608	Hidrazin hidrat
113359	Kloroform-D
820293	Sodyum klorasetat
801021	3-Bromo-1-propen
818875	Lityum alüminyum hidrür
105033	Potasyum hidroksit
107734	Silika gel 60 (Kolon için)
806373	Sodyum borhidrür

822286	Sodyum sülfat
105124	Potasyum tiyosiyanat
806209	3-Nitroanilin
822256	Anilin
806770	Nitrobenzen
801113	2-Aminopiridin
808154	Tiyonil klorür
100314	Hidroklorik asit
801081	Alüminyum klorür
814538	o-Fenilendiamin
108789	Çinko
105614	Sodyum hipoklorit
820171	Brom
822334	Hidroksilamin hidroklorür
800458	p-Anisidin
800412	Klorasetik asit
806901	Oktanal
803211	Dekanal
818677	Dodekanal
820544	1-Dodekantiyol
800028	Asetofenon
106462	Sodyum hidroksit
105554	Silika gel 60 F252 (TLC için)
803268	1-Bromododekan
818896	1-Bromotetradekan
805333	Laurik asit
800399	Miristik asit
800673	Stearik asit
814119	Hekzadesiltrimetilamonyum bromür

3.2.2. Fluka-Riedel reaktifleri ve çözücüleri

<u>Katalog No:</u>	<u>Madde adı:</u>
18628	11-Bromoundekanoik asit
27817	10-Undekanoik asit
89021	Tiyofenol
74731	1-Oktadekantiyol
52270	1-Hekzadekantiyol
74890	1-Oktantiyol
60179	Potasyum siyanür
17810	1-Bromooktan
82703	Piridin
90450	Trietilen glikol monometil eter
27734	Palmitik asit (Riedel)

3.2.3. Acros reaktifleri ve çözücüleri

<u>Katalog No:</u>	<u>Madde adı:</u>
163605000	1-Bromodekan
215432500	1-Bromoheksadekan

3.2.4. Aldrich reaktifleri ve çözücüleri

<u>Katalog No:</u>	<u>Madde adı:</u>
B1334	Benzaldehit

3.2.5. Teknik saflıktaki reaktifler ve çözücüler

Kalsiyum klorür
Sodyum bikarbonat
Amonyum klorür

Petrol eteri
Hekzan

3.3. Korozyon Testlerinde Kullanılan Metal ve Özellikleri

3.3.1. Asidik ortamda yapılan testlerde kullanılan metal plakalar ve özellikleri

Gravimetrik ölçümlerde kullanılan metal plakalar, düşük karbon içerikli soğuk haddelenmiş çelikten hazırlandı ve DIN EN 10130 (Anonim 2007) normuna uygun olup bileşimi % 0.07 (C), % 0.35 (Mn), % 0.015 (P), % 0.015 (S)' dir. Plakalar dikdörtgen şeklinde ve 0.1 cm kalınlığında, 2.2 cm genişliğinde ve 5.0 cm uzunluğunda olacak şekilde kesildi.

3.3.2. Mineral yağ ortamında yapılan testlerde kullanılan metal çubuk, bileşimi ve özellikleri

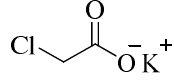
TS standardında (Anonim 1999) belirtilen özellikte seçilen metal çubuk silindirik olup, 7 cm uzunluğunda ve 1.1 cm çapındadır. Metal çubuğun element bileşimi şöyledir: Element = % (m/m): C = (0.15 – 0.20), Mn = (0.60 – 0.90), P = (en fazla 0.040), S = (en fazla 0.050), Si = (en fazla 0.10), Pb = (0.15 – 0.35).

3.3.3. Mineral yağ ortamında yapılan testlerde kullanılan yağ, bileşimi ve özellikleri

Ürün ismi: *Spindle base oil* (Bu ürün sadece İzmir Rafinerisinde üretilmektedir), Parafin: % 70- 72, Olefin: % 0, Naften: % 18- 20, Aromatik: % 10- 12, parlama noktası (min): 180 °C, akma noktası (max): - 15 °C, viskozite indeksi (min): 95, sediment ve su (% vol): eser miktarda, toplam asit sayısı (mg KOH/g, max): 0.1, sülfür: korozyon yapıcı olmayan ağır aromatik sülfürler.

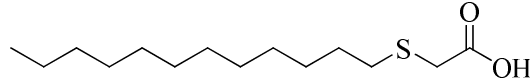
3.4. Korozyon İnhibitörlerinin Sentez Prosedürleri

3.4.1. Potasyum klorasetat sulu çözeltisinin hazırlanması



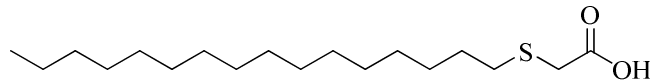
10 g (105.82 mmol) klorasetik asit, bir erlendeki 30 mL destile su içinde çözüldü. Su banyosunda yavaşça ısıtılarak karıştırılan çözeltiliye, 7.4 g (53.53 mmol) K_2CO_3 porsiyonlar halinde eklendi. Elde edilen çözelti soğutularak bir sonraki aşamada kullanıldı.

3.4.2. Dodesilsülfanil-asetik asit (1a) sentezi



3.6 g (64.3 mmol) KOH, 250 mL' lik iki boyunlu bir balonda $H_2O/MeOH$ karışımında 20/35 mL çözüldü. Balon bir geri soğutucuya takılarak içine $N_{2(g)}$ atmosferinde, 13 g (64.2 mmol) 1-dodekantiyol' ün metanoldeki sıcak çözeltisi eklendi ve 1 saat karıştırılarak ısıtıldı. Daha sonra eşdeğer miktarda potasyum klorasetat içeren sulu çözelti karışıma damlatıldı ve 1 saat daha ısıtıldı. Bu sürenin sonunda karışım dikkatle 6 M HCl ile asitlendirildi. Metanol evaporatörde uzaklaştırıldı ve kalıntının üzerine soğuk su eklendi. Çöken beyaz katı vakum altında süzüldü ve 1 gece vakum etüvünde kurutuldu. Daha sonra iki kez mutlak etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim 10.4 g % 62, EN 57-59 °C. (lit. EN 46-48 °C, Hill ve Fager, 1943).

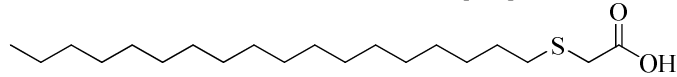
3.4.3. Hekzadesilsülfanil-asetik asit (1b) sentezi



2.2 g (39.29 mmol) KOH, 250 mL' lik iki boyunlu bir balonda $H_2O/MeOH$ karışımında 15/25 mL çözüldü. Balon bir geri soğutucuya takılarak içine $N_{2(g)}$ atmosferinde, 10 g (38.68 mmol) 1-hekzadekantiyol' ün metanoldeki sıcak çözeltisi

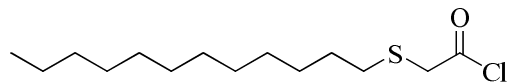
eklendi ve 1 saat karıştırılarak ısıtıldı. Daha sonra eşdeğer miktarda potasyum klorasetat içeren sulu çözelti karışıma damlatıldı ve 1 saat daha ısıtıldı. Bu sürenin sonunda karışım dikkatle 6 M HCl ile asitlendirildi. Metanol evaporatörde uzaklaştırıldı ve kalıntının üzerine soğuk su eklendi. Çöken beyaz katı vakum altında süzüldü ve 1 gece vakum etüvünde kurutuldu. Daha sonra iki kez mutlak etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim 9.2 g % 75, EN 72-73 °C.

3.4.4. Oktadesilsülfanil-asetik asit (1c) sentezi



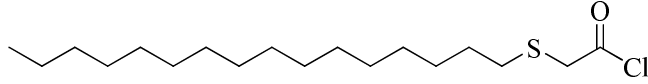
4.89 g (87.32 mmol) KOH, 250 mL' lik iki boyunlu bir balonda H₂O/MeOH karışımında 30/50 mL çözüldü. Balon bir geri soğutucuya takılarak içine N_{2(g)} atmosferinde, 25 g (87.24 mmol) 1-oktadekantiyol' ün metanoldeki sıcak çözeltisi eklendi ve 1 saat karıştırılarak ısıtıldı. Daha sonra eşdeğer miktarda potasyum klorasetat içeren sulu çözelti karışıma damlatıldı ve 1 saat daha ısıtıldı. Bu sürenin sonunda karışım dikkatle 6 M HCl ile asitlendirildi. Metanol evaporatörde uzaklaştırıldı ve kalıntının üzerine soğuk su eklendi. Çöken beyaz katı vakum altında süzüldü ve 1 gece vakum etüvünde kurutuldu. Daha sonra iki kez mutlak etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim 18 g % 60, EN 104-110 °C.

3.4.5. Dodesilsülfanil-asetil klorür (2a) sentezi



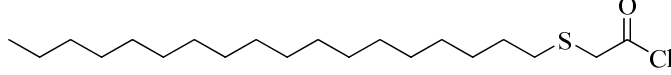
3 g (11.5 mmol) dodesilsülfanil-asetik asit 100 mL' lik iki boyunlu bir balona konuldu ve balon CaCl_{2(k)} kurutucu tüpü takılı bir geri soğutucuya yerleştirildi. Balon buz banyosunda 0 °C'ye soğutuldu ve içine, 2.6 mL SOCl₂ yaklaşık 30 dakikada damlatıldı. Reaksiyon karışımı daha sonra 5-6 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda aşırı SOCl₂ evaporatörde uzaklaştırıldı ve sıvı halde ele geçen ürün saflaştırılmadan bir sonraki aşamada kullanıldı.

3.4.6. Hegzadesilsülfanil-asetil klorür (2b) sentezi



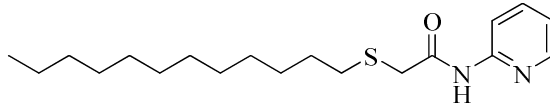
3 g (9.48 mmol) hegzadesilsülfanil-asetik asit 100 mL' lik iki boyunlu bir balona konuldu ve balon $\text{CaCl}_{2(k)}$ kurutucu tüpü takılı bir geri soğutucuya yerleştirildi. Balon buz banyosunda $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye soğutuldu ve içine, 2.5 mL SOCl_2 yaklaşık 30 dakikada damlatıldı. Reaksiyon karışımı daha sonra 5-6 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda aşırı SOCl_2 evaporatörde uzaklaştırıldı ve sıvı halde ele geçen ürün saflaştırılmadan bir sonraki aşamada kullanıldı.

3.4.7. Oktadesilsülfanil-asetil klorür (2c) sentezi



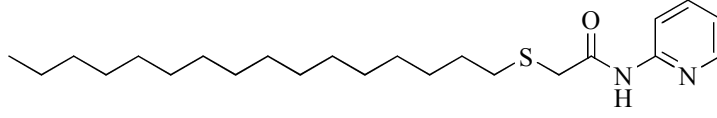
3 g (8.71 mmol) oktadesilsülfanil-asetik asit 100 mL' lik iki boyunlu bir balona konuldu ve balon $\text{CaCl}_{2(k)}$ kurutucu tüpü takılı bir geri soğutucuya yerleştirildi. Balon buz banyosunda $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye soğutuldu ve içine, 2.5 mL SOCl_2 yaklaşık 30 dakikada damlatıldı. Reaksiyon karışımı daha sonra 5-6 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda aşırı SOCl_2 evaporatörde uzaklaştırıldı ve sıvı halde ele geçen ürün saflaştırılmadan bir sonraki aşamada kullanıldı.

3.4.8. 2-(Dodesilsülfanil)-N-(piridin-2-il)asetamid (3a) sentezi



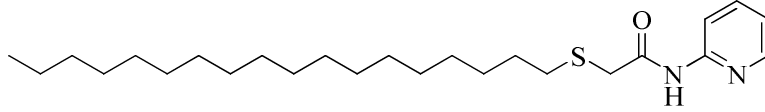
$\text{N}_{2(g)}$ atmosferi altında geri soğutucuya takılı, 100 mL' lik iki boyunlu bir balonda, 0.75 g (7.97 mmol) 2-aminopiridin, 35 mL diklormetan ve 5 mL piridin karıştırıldı. Balon $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye soğutuldu ve 5 mL diklormetanda çözülmüş 2.9 g (10.4 mmol) dodesilsülfanil-asetil klorür 45 dakikada damlatıldı. Reaksiyon $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 2 saat karıştırıldıktan sonra, 4 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Aşırı piridini uzaklaştırmak için karışıma 4 M HCl eklendi ve fazlar ayrılarak, organik faz nötrallığe kadar su ile yıkandı, Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatörde uçuruldu. Ele geçen katı petrol eterinden kristallendirildi. Verim 1.3 g % 49, EN $44-45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.4.9. 2-(Hekzadesilsülfanil)-N-(piridin-2-il)asetamid (3b) sentezi



$N_{2(g)}$ atmosferi altında geri soğutucuya takılı, 100 mL' lik iki boyunlu bir balonda, 0.42 g (4.46 mmol) 2-aminopiridin, 30 mL diklormetan ve 5 mL piridin karıştırıldı. Balon 0 °C' ye soğutuldu ve 5 mL diklormetanda çözünmüş 2 g (5.97 mmol) hekzadesilsülfanil-asetil klorür 45 dakikada damlatıldı. Reaksiyon 0 °C' de 2 saat karıştırıldıktan sonra, 4 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Aşırı piridini uzaklaştırmak için karışıma 4 M HCl eklendi ve fazlar ayrılarak, organik faz nötralliğe kadar su ile yıkandı, Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatörde uçuruldu. Ele geçen katı petrol eterinden kristallendirildi. Verim 1 g % 57, EN 60-61 °C.

3.4.10. 2-(Oktadesilsülfanil)-N-(piridin-2-il)asetamid (3c) sentezi

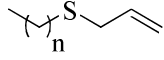


$N_{2(g)}$ atmosferi altında geri soğutucuya takılı, 100 mL' lik iki boyunlu bir balonda, 0.6 g (6.38 mmol) 2-aminopiridin, 20 mL diklormetan ve 4 mL piridin karıştırıldı. Balon 0 °C' ye soğutuldu ve 5 mL diklormetanda çözünmüş 2.5 g (6.89 mmol) oktadesilsülfanil-asetil klorür 45 dakikada damlatıldı. Reaksiyon 0 °C' de 2 saat karıştırıldıktan sonra, 4 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Aşırı piridini uzaklaştırmak için karışıma 4 M HCl eklendi ve fazlar ayrılarak, organik faz nötralliğe kadar su ile yıkandı, Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatörde uçuruldu. Ele geçen katı petrol eterinden kristallendirildi. Verim 1.7 g % 64, EN 64-65 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu} = 3258, 2954, 2921, 2915, 2846, 1684, 1672, 1597, 1585, 1543, 1466, 1439, 1410, 1310, 1150, 1132, 780, 722, 610, 548, 525 \text{ cm}^{-1}$.

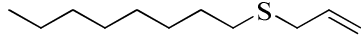
1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta = 9.78$ (s, 1H), 8.29 (s, 2H), 7.79 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.11 (t, $J = 6.4$ Hz, 1H), 3.41 (s, 2H), 2.61 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.61 (quint, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.37-1.24 (m, 10H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H) ppm.

3.4.11. 1-Allilsülfanil-alkan' ların (4a-d) sentezi



n=7, 11, 15, 17

3.4.11.1. 1-Allilsülfanil-oktan (4a) sentezi

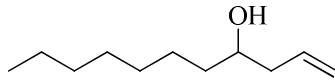


6.38 g (0.11 mol) KOH, iki boyunlu bir balonda 20 mL MeOH' de çözüldü. Balon buz banyosunda 0 °C' ye soğutuldu ve 15 g (0.10 mol) 1-oktantiyol eklenerek 30 dakika bu sıcaklıkta karıştırıldı. 12.3 g (0.10 mol, 8.8 mL) allil bromür yavaşça damlatıldı ve 10 saat karıştırıldı. Reaksiyon bitiminde çöken tuz vakum altında süzülerek hekzanla yıkandı ve ortamdan ayrıldı. Süzüntü Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü uçuruldu. Ele geçen renksiz sıvı ürünün verimi % 80.

1-Allilsülfanil-dodekan (**4b**), 1-allilsülfanil-hekzadekan (**4c**), 1-allilsülfanil-oktadekan (**4d**) aynı yöntemle sırasıyla aşağıdaki verimlerle elde edildi:

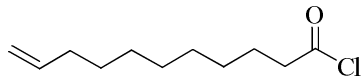
Renksiz sıvı halinde % 83, beyaz vaks halinde % 84.6, beyaz vaks halinde % 90. Spektroskopik veriler literatür değerleri (Rao ve Subbarao 1991) ile uyumludur.

3.4.12. Undek-1-en-4-ol (5) sentezi



İlgili alken bileşiği literatürde (Wilson ve Guazzaroni 1989) tarafından verilen yöntemle göre sentezlendi.

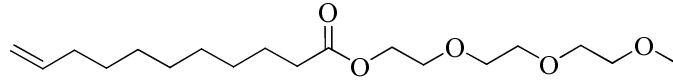
3.4.13. Undekenoil klorür (6) sentezi



5 g (27.1 mmol) 10-undekenoik asit ve 0.05 mL DMF iki boyunlu bir balona konuldu. Balon CaCl_{2(k)} kurutucu tüpü bulunan geri soğutucuya takıldı ve buz banyosunda 0 °C' ye soğutuldu. 3 mL tiyonil klorür yaklaşık 30 dakikada damlatıldı

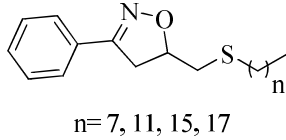
ve balon 3 saat 70-75 °C' de ısıtılarak karıştırıldı. Reaksiyon sonunda aşırı tiyonil klorür evaporatörde uçuruldu ve 4.87 g yağimsı ürün % 89 verimle elde edildi.

3.4.14. Undek-10-enoik asit 2-[2-(2-metoksi-etoksi)-etoksi]-etil ester (7) sentezi

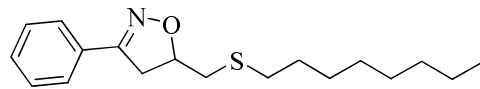


3.94 g (24.0 mmol) trietilen glikol monometil eter iki boyunlu bir balona konuldu ve balon tepesinde kurutma amaçlı olarak, $\text{CaCl}_{2(k)}$ içeren tüp bulunan bir geri soğutucuya takıldı. Balon buz banyosunda 0 °C' ye soğutuldu ve 4.87 g (24.0 mmol) 10-undekenoil klorür yaklaşık 30 dakikada damlatıldı. Daha sonra balon oda sıcaklığına alındı ve yaklaşık 2 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımı üzerine 30 mL diklormetan eklendi. Organik faz sırasıyla 10 mL % 5' lik $\text{NaHCO}_{3(aq)}$ ve 50 mL tuzlu su çözeltileriyle yıkandı. Ayrılan organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Ürün yağimsı olup verim kantitatif miktardadır.

3.4.15. 5-Alkilsülfanilmetil-3-fenil-4,5-dihidro-izoksazollerin (8a-d) sentezi



3.4.15.1. 5-Oktilsülfanilmetil-3-fenil-4,5-dihidro-izoksazol (8a) sentezi



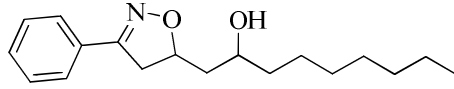
(9)' un sentezinde kullanılan deneysel prosedür uygulandı. Ürün sarımsı katı şeklinde % 88 verimle elde edildi. Daha saf olarak istenirse eter/hekzan karışımından kristallendirilebilir veya silika jel dolgulu kolondan petrol eteri/etil asetat (5/1) ile saflaştırılabilir. EN 47-48 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3060, 2950, 2920, 2850, 1600, 1560, 1490, 1460, 1445, 1410, 1355, 1260, 1220, 1190, 1070, 1015, 940, 900, 850, 755, 720 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 7.70\text{--}7.67$ (m, 2H), 7.42–7.41 (m, 3H), 4.96–4.89 (m, 1H), 3.47 (dd, $J_1 = 10$ Hz, $J_2 = 16.8$ Hz, 1H), 3.29 (dd, $J_1 = 9.6$ Hz, $J_2 = 16.8$ Hz, 1H), 2.90 (dd, $J_1 = 4.8$ Hz, $J_2 = 13.6$ Hz, 1H), 2.72 (dd, $J_1 = 7.6$ Hz, $J_2 = 13.6$ Hz, 1H), 2.62 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.62–1.56 (m, 2H), 1.40–1.25 (m, 10H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H) ppm.

Diğer izoksazolinler (**8b-d**) yukarıda açıklanan yöntem üzerinden sırasıyla aşağıdaki verimlerle ve erime noktalarıyla elde edildiler: % 34.3, EN 64.5-65 °C; % 50, EN 73-73.6 °C; % 58.5, EN 75-75.5 °C.

3.4.16. 1-(3-Fenil-4,5-dihidro-izoksazol-5-il)-nonan-2-ol (9) sentezi

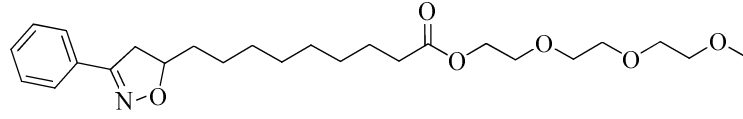


Bileşiğin sentezinde kullanılan yöntem, literatürde (Hassner ve Lokanatha 1989) tarafından verilen prosedürden uyarlandı. 1.1 g (6.46 mmol) (**5**), 47 μL piridin, 13 mL sodium hipoklorit çözeltisi ve 15 mL diklormetan iki boyunlu bir balona alındı ve balon geri soğutucuya takılarak buz banyosunda 0 °C' ye soğutuldu. Karıştırılan balonun içine yandan 0.74 g (6.11 mmol) *syn*-benzaldoksim' in (Furniss ve ark. 1989) 10 mL diklormetandaki çözeltisi yaklaşık 1 saatte damlatıldı. Reaksiyon balonu 3 saat bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına alındı ve yaklaşık 1-2 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu sürenin sonunda fazlar ayrıldı ve sulu faz 2x20 mL diklormetan ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fazlar 40 mL su ile yıkandıktan sonra Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Çözücü evaporatörde uçuruldu geride 1.47 g sarımsı katı ürün kaldı. Verim % 86. İstenirse eter/hekzan' dan kristallendirilebilir. EN 64-65 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu} = 3368, 3076, 2925, 2851, 1591, 1562, 1498, 1467, 1446, 1359, 1243, 1160, 1132, 1095, 1076, 1023, 947, 907, 862, 809, 755, 723$ cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 7.68\text{--}7.65$ (m, 2H), 7.42–7.37 (m, 3H), 5.05–4.97 (m, 1H), 3.93 (bs, 1H), 3.48 (dd, $J_1 = 10.4$ Hz, $J_2 = 16.6$ Hz, 1H), 3.04 (dd, $J_1 = 8.4$ Hz, $J_2 = 16.4$ Hz, 1H), 1.95–1.89 (m, 2H), 1.75–1.68 (m, 1H), 1.52–1.27 (m, 12H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H) ppm.

3.4.17. 9-(3-Fenil-4,5-dihidro-izoksazol-5-il)-nonanoik asit-2-[2-(2-metoksi-etoksi)-etil ester (10) sentezi

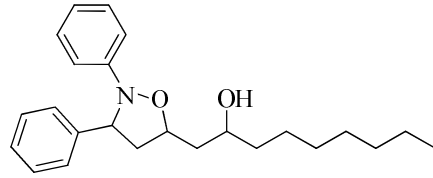


(9)' un sentezinde kullanılan deneysel prosedür uygulandı. Ürün silika jel dolgulu kolondan petrol eteri/etil asetat (5/1) ile saflaştırma sonrasında sarımsı yağ halinde % 46 verimle elde edildi. İzoksazol bileşiği düşük sıcaklıkta vaks halinde katılıyor. EN 35-36 °C.

İR (İnce film): $\bar{\nu}$ = 3065, 2914, 2849, 1739, 1601, 1574, 1463, 1447, 1361, 1319, 1214, 1113, 912, 887, 861, 817, 755, 691, 676 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 7.69–7.65 (m, 2H), 7.42–7.38 (m, 3H), 4.77–4.69 (m, 1H), 4.23 (t, J = 4.8 Hz, 2H), 3.71–3.64 (m, 8H), 3.57–3.54 (m, 2H), 3.39 (dd, J_1 = 10.4 Hz, J_2 = 16.4 Hz, 1H), 3.38 (s, 3H), 2.96 (dd, J_1 = 8.4 Hz, J_2 = 16.4 Hz, 1H), 2.33 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 1.82–1.26 (m, 14H) ppm.

3.4.18. 1-(2,3-Difenil-izoksazolidin-5-il)-nonan-2-ol (11) sentezi

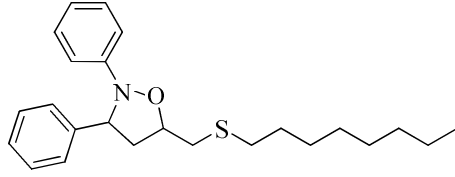


100 mL' lik bir balonda, 3.6 g (18.3 mmol) C,N-difenil nitron (Brüning ve ark. 1966) ve 3.19 g (20.5 mmol) undek-1-en-4-ol (5) 15 mL toluende çözüldü ve geri soğutucu altında $\text{N}_{2(g)}$ atmosferinde 41 saat refluks edildi. Ortamdaki nitron bittikten sonra (TLC ile kontrol edildi) çözücü evaporatörde uçuruldu ve geride kalan madde silika jel 60 dolgulu kolondan heksan/etil asetat ile saflaştırıldı. İzomerlerden oluşan turuncu renkte yağimsı ürün ele geçti. Verim 4.98 g, % 74.

İR (İnce film): $\bar{\nu}$ = 3419, 3073, 3024, 2927, 2830, 1599, 1489, 1456, 1248, 1183, 1029, 755, 697 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 7.50–7.47 (m, 2H), 7.39–7.35 (m, 2H), 7.30–7.17 (m, 3H), 6.99–6.90 (m, 3H), 4.74 (dd, J_1 = 8 Hz ve J_2 = 13.8 Hz, 1H), 4.57–4.34 (m, 1H), 3.95–3.83 (m, 1H), 2.98–2.88 (m, 1H), 2.38 (bs, 1H), 2.18–2.08 (m, 1H), 1.94–1.77 (m, 2H), 1.61–1.28 (m, 12H), 0.88 (t, J = 6 Hz, 3H) ppm.

3.4.19. 5-Oktilsülfanilmetil-2,3-difenil-izoksazolidin (12) sentezi

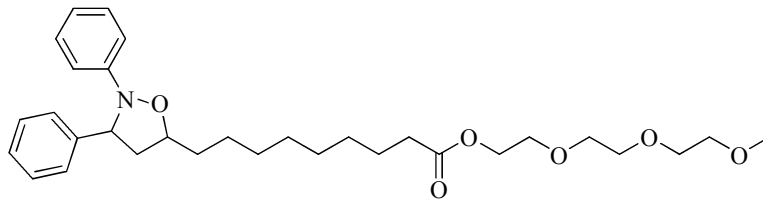


100 mL' lik bir balonda, 1 g (5.07 mmol) C,N-difenil nitron ve 0.85 g (4.86 mmol) 1-allilsülfanil-oktan (**4a**) 15 mL toluende çözüldü ve geri soğutucu altında $N_{2(g)}$ atmosferinde 45 saat refluks edildi. Ortamdaki nitron bittikten sonra (TLC ile kontrol edildi) çözücü evaporatörde uçuruldu ve geride kalan madde silika jel 60 dolgulu kolondan hekzan/etil asetat ile saflaştırıldı. Sarı renkte yağimsı ürün ele geçti. Verim 0.63 g, % 36.

İR (İnce film): $\bar{\nu} = 3145, 3073, 2903, 2855, 1598, 1488, 1452, 1261, 1028, 755, 697 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 7.56\text{--}7.47$ (m, 2H), 7.41–7.35 (m, 3H), 7.32–7.17 (m, 2H), 7.01–6.98 (m, 2H), 6.96–6.89 (m, 1H), 4.76 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 4.43–4.35 (m, 1H), 2.99–2.66 (m, 2H), 2.62 (t, $J = 8$ Hz, 2H), 2.24–2.17 (m, 1H), 1.63–1.52 (m, 1H), 1.38 (quint, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.32–1.28 (m, 10H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H) ppm.

3.4.20. 9-(2,3-Difenil-izoksazolidin-5-il)-nonanoik asit 2-[2-(2-metoksi-etoksi)-etoksi]-etil ester (13) sentezi

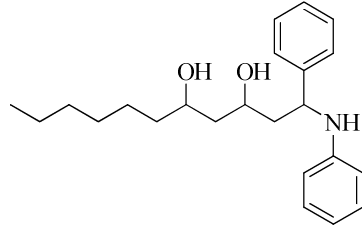


100 mL' lik bir balonda, 0.7 g (3.55 mmol) C,N-difenil nitron ve 0.8 g (2.42 mmol) undek-10-enoik asit 2-[2-(2-metoksi-etoksi)-etoksi]-etil ester (**7**) 15 mL toluende çözüldü ve geri soğutucu altında $N_{2(g)}$ atmosferinde 48 saat refluks edildi. Ortamdaki nitron bittikten sonra (TLC ile kontrol edildi) çözücü evaporatörde uçuruldu ve geride kalan madde silika jel 60 dolgulu kolondan hekzan/etil asetat ile saflaştırıldı. Sarı renkte yağimsı ürün ele geçti. Verim 0.61 g, % 48.

İR (İnce film): $\bar{\nu}$ = 3035, 3012, 2930, 2862, 1738, 1599, 1488, 1453, 1251, 1110, 1024, 757, 699 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 7.50–7.48 (m, 2H), 7.39–7.35 (m, 2H), 7.30–7.16 (m, 3H), 6.99–6.88 (m, 3H), 4.75 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 4.23 (t, J = 5.2 Hz, 2H), 4.18–4.11 (m, 1H), 3.71–3.64 (m, 8H), 3.56–3.54 (m, 2H), 3.38 (s, 3H), 2.91–2.85 (m, 1H), 2.33 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.07–2.00 (m, 1H), 1.82–1.25 (m, 14H) ppm.

3.4.21. 1-Fenil-1-fenilamino-dodekan-3,5-diol (**14**) sentezi

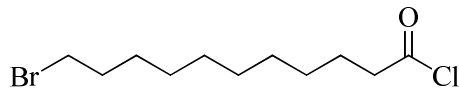


Literatürde izoksazolidinler için verilen indirgeme yöntemi (Ali ve ark. 2005) uyarlanarak 1 g (2.72 mmol) izoksazolidin (**11**) indirgendi ve ele geçen madde, kolon kromatografisi ile sarı renkli katı şeklinde saflaştırıldı. Verim 0.62 g, %62. İstenirse ürün eterden kristallendirilebilir. Bileşik önce geniş bir aralıkta yumuşadı, sonra 91-92 °C' de eridi.

İR (İnce film): $\bar{\nu}$ = 3341, 3269, 3034, 2926, 2853, 1604, 1498, 1455, 1314, 1140, 1093, 876, 753, 701 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 7.34–7.28 (m, 2H), 7.25–7.19 (m, 2H), 7.10–7.07 (m, 3H), 6.70–6.65 (m, 1H), 6.60–6.56 (m, 2H), 4.55 (dd, J_1 = 4.4 Hz ve J_2 = 9.6 Hz 1H), 4.23–4.17 (m, 1H), 3.96–3.91 (m, 1H), 2.09–1.95 (m, 2H), 1.84–1.79 (m, 1H), 1.67–1.62 (m, 2H), 1.59–1.27 (m, 12H), 0.88 (t, J = 7.2 Hz, 3H) ppm.

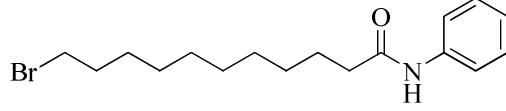
3.4.22. 11- Bromo undekanoil klorür (**15**) sentezi



CaCl_2 kurutma tüpü ile korunmuş geri soğutucuya takılı 100 mL' lik iki boyunlu bir balona, 3 g (11.3 mmol) 11- bromo undekanoik asit konuldu ve 10 mL CCl_4 eklendi. Balon buz banyosu ile 0 °C' ye soğutuldu ve 1.6 mL SOCl_2 30 dakikada damlatıldı. Sonra reaksiyon karışımı 3 saat refluks altında karıştırıldı. Reaksiyon

bitiminde aşırı SOCl_2 evaporatörde uzaklaştırıldı ve ele geçen 11- bromo undekanoil klorür bir sonraki aşamada saflaştırılmadan kullanıldı. Verim 3.2 g.

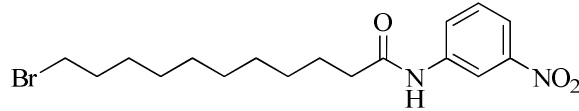
3.4.23. 11-Bromo-N-fenilundekanamid (16a) sentezi



CaCl_2 kurutma tüpü ile korunmuş geri soğutucuya takılı 100 mL' lik iki boyunlu bir balona 1.05 mL anilin, 20 ml CH_2Cl_2 ve 3 mL Et_3N konuldu. Balon buz banyosu ile 0°C ' ye soğutuldu ve 3.2 g (11.3 mmol) 11- bromo undekanoil klorür (**15**) 30 dakikada damlatıldı. Reaksiyon 0°C ' de 2 saat karıştırıldıktan sonra, 24 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda balona CH_2Cl_2 eklendi ve oluşan çözelti sırası ile s.HCl ve su ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve çözücü vakum altında uçuruldu. 3.6 g beyaz katı ürün ele geçti. Verim % 93. Saflığı TLC ile kontrol edildi ve tek spot olduğu görüldü. Ancak daha saf halde istenirse asetondan renksiz kristaller halinde kristallendirilebilir. EN 71-71.7 $^\circ\text{C}$.

İR (KBr): $\bar{\nu} = 3309, 3061, 2920, 2849, 1663, 1600, 1537, 1500, 1471, 1339, 1217, 1177, 957, 761, 726, 647 \text{ cm}^{-1}$.

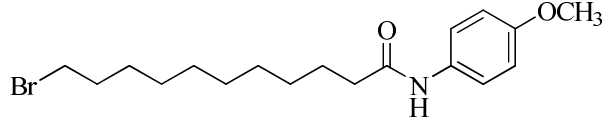
3.4.24. 11-Bromo-N-(3-nitrofenil)undekanamid (16b) sentezi



Yukarıda (**16a**) için verilen yöntemle hazırlandı. Sarı renkli katı olarak % 92 verimle elde edildi. EN 57-58 $^\circ\text{C}$.

İR (KBr): $\bar{\nu} = 3346, 3100, 2921, 2847, 1680, 1595, 1547, 1482, 1463, 1381, 1353, 1273, 1168, 1081, 890, 822, 796, 734 \text{ cm}^{-1}$.

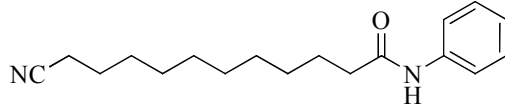
3.4.25. 11-Bromo-N-(4-metoksifenil)undekanamid (**16c**) sentezi



Yukarıda (**16a**) için verilen yöntemle hazırlandı. % 96 ham verimle ele geçen madde, eter/metanol çözücü sisteminden kristallendirme sonrasında % 75 verimle parlak iğne kristaller halinde elde edildi. EN 89-90 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3298, 3059, 2960, 2849, 1656, 1598, 1537, 1515, 1470, 1463, 1438, 1413, 1339, 1298, 1271, 1172, 1107, 1027, 961, 827, 770, 727, 651 cm^{-1} .

3.4.26. 11-Siyano-N-fenilundekanamid (**17a**) sentezi

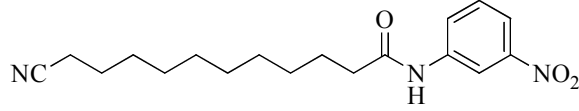


100 mL' lik bir balonda 1 g (2.9 mmol) amid (**16a**) ve 0.2 g (3.1 mmol) KCN, 5 mL DMSO' de çözüldü. Elde edilen karışım 3 saat 70 °C' de ısıtıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu, içine soğuk su eklendi ve ürün eterle ekstrakte edildi. Eter fazı su ile yıkandı ve Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü vakum altında uçurulduktan sonra 0.8 g sarımsı katı ele geçti. Ürün EtOH' den kristallendirildi. Verim 0.6 g % 73. EN 64-65 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3433, 3307, 3066, 2923, 2850, 2241, 1664, 1601, 1538, 1501, 1469, 1444, 1319, 1257, 1117, 957, 760, 693 cm^{-1} .

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 7.52 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (t, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.24 (bs, 1H, -NH₂C=O), 7.09 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, Ar-H), 2.37-2.31 (m, 4H, -CH₂C=O ve -CH₂CN), 1.76-1.58 (m, 4H, -C=OCH₂CH₂- ve -CH₂CH₂CN), 1.46-1.30 (m, 12H, -(CH₂)₆-) ppm.

3.4.27. 11-Siyano-N-(3-nitrofenil)undekanamid (17b) sentezi

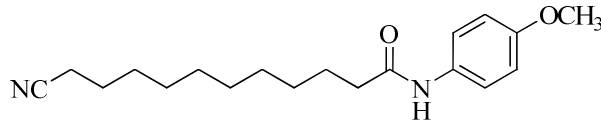


Yukarıda **(17a)** için verilen yöntemle hazırlandı. Silika jel dolgulu kolondan petrol eteri-etil asetat karışımı ile saflaştırıldı. Elde edilen sarı renkli katının verimi % 58, EN 77-78 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3322, 3289, 3119, 3095, 2942, 2928, 2852, 2249, 1703, 1623, 1597, 1525, 1481, 1465, 1429, 1415, 1349, 1325, 1272, 1248, 1162, 1080, 903, 823, 810, 743 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 8.39 (t, J = 2.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.98-7.93 (m, 2H, Ar-H), 7.74 (bs, 1H, -NH₂C=O), 7.48 (t, J = 7.4 Hz, 1H, Ar-H), 2.41 (t, J = 7.2 Hz, 2H, -CH₂C=O), 2.36 (t, J = 6.8 Hz, 2H, -CH₂CN), 1.78-1.62 (m, 4H, -C=OCH₂CH₂- ve -CH₂CH₂CN), 1.47-1.26 (m, 12H, -(CH₂)₆-) ppm.

3.4.28. 11-Siyano-N-(4-metoksifenil)undekanamid (17c) sentezi

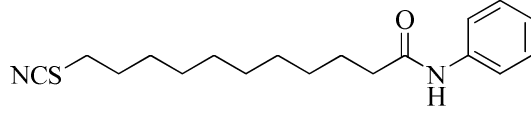


Yukarıda **(17a)** için verilen yöntemle hazırlandı. Ham ürün % 96 verimle elde edildi ve etil asetatla kristallendirildi. Ele geçen gri kristallerin verimi % 79. EN 96-97 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3270, 3066, 2928, 2852, 2239, 1647, 1616, 1597, 1541, 1510, 1464, 1413, 1301, 1247, 1170, 1039, 844, 829, 775, 728 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 7.43-7.39 (m, 2H, Ar-H), 7.19 (s, 1H, -NH₂C=O), 6.87-6.84 (m, 2H, Ar-H), 3.79 (s, 3H, -OCH₃), 2.34 (t, J = 2.8 Hz, 2H, -CH₂C=O), 2.31 (t, J = 3.6 Hz, 2H, -CH₂CN), 1.73-1.61 (m, 4H, -C=OCH₂CH₂- ve -CH₂CH₂CN), 1.46-1.24 (m, 12H, -(CH₂)₆-) ppm.

3.4.29. N-Fenil-11-tiyosiyanatoundekanamid (**18a**) sentezi

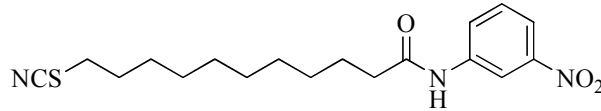


100 mL' lik bir balonda 1 g (2.9 mmol) amid (**16a**), 0.4 g (4.1 mmol) KSCN, 5 mL DMSO'de çözüldü. Elde edilen karışım 3 saat 70 °C' de ısıtıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu, içine soğuk su eklendi ve ürün etil asetatla ekstrakte edildi. Organik faz su ile yıkandı ve Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü vakum altında uçurulduktan sonra 0.8 g beyaz kristalsi katı ele geçti. Verim % 86 olup istenirse eterden kristallendirilebilir. EN 66-67 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3319, 3058, 2939, 2923, 2854, 2152, 1665, 1599, 1533, 1501, 1471, 1444, 1415, 1299, 1244, 1223, 1177, 955, 765, 695 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 7.52 (d, *J* = 8 Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.24 (bs, 1H, -NH₂C=O), 7.09 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, Ar-H), 2.94 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, -CH₂SCN), 2.34 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, -CH₂C=O), 1.82 (quint, *J* = 7.6 Hz, 2H, C=OCH₂CH₂-), 1.73 (quint, *J* = 7.2 Hz, 2H, -CH₂CH₂SCN), 1.45-1.25 (m, 12H, -(CH₂)₆-) ppm.

3.4.30. N-(3-Nitrofenil)-11-tiyosiyanatoundekanamid (**18b**) sentezi

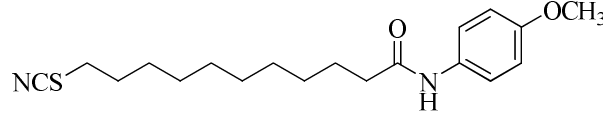


Yukarıda (**18a**) için verilen yöntemle hazırlandı. Ham ürün silika jel dolgulu kolondan petrol eteri-etil asetat karışımı ile saflaştırıldı. Verim % 83. Ele geçen sarı katının EN 38-40 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3338, 3120, 2933, 2854, 2152, 1706, 1622, 1596, 1526, 1482, 1464, 1430, 1407, 1348, 1322, 1272, 1253, 1222, 1198, 1176, 1160, 1080, 902, 823, 809, 743, 681 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 8.39 (t, *J* = 2.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.98-7.93 (m, 2H, Ar-H), 7.70 (bs, 1H, -NH₂C=O), 7.48 (t, *J* = 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 2.95 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, -CH₂SCN), 2.41 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, -CH₂C=O), 1.83 (quint, *J* = 7.2 Hz, 2H, C=OCH₂CH₂-), 1.74 (quint, *J* = 8 Hz, 2H, -CH₂CH₂SCN), 1.46-1.25 (m, 12H, -(CH₂)₆-) ppm.

3.4.31. N-(4-Metoksifenil)-11-tiyosiyanatoundekanamid (18c) sentezi



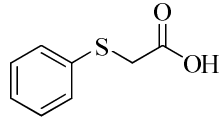
Yukarıda **(18a)** için verilen yöntemle hazırlandı. Ham ürün etil asetat ile kristallendirildi. Gri parlak kristaller % 95 verimle elde edildi. EN 72.5-73.5 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3292, 3060, 2923, 2850, 2155, 1653, 1614, 1597, 1532, 1510, 1465, 1456, 1442, 1410, 1341, 1303, 1282, 1244, 1200, 1170, 1108, 1028, 963, 826, 775, 722 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 7.43-7.39 (m, 2H, Ar-H), 7.21 (bs, 1H, -NHC=O), 6.87-6.83 (m, 2H, Ar-H), 3.78 (s, 3H, -OCH₃), 2.94 (t, J = 7.2 Hz, 2H, -CH₂SCN), 2.32 (t, J = 7.6 Hz, 2H, -CH₂C=O), 1.81 (quint, J = 7.6 Hz, 2H, C=OCH₂CH₂-), 1.71 (quint, J = 7.6 Hz, 2H, -CH₂CH₂SCN), 1.45-1.25 (m, 12H, -(CH₂)₆-) ppm.

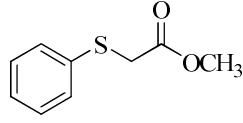
3.4.32. 2-(Feniltiyo)asetohidrazid (19) sentezi

3.4.32.1. 2-(Feniltiyo)asetik asit sentezi



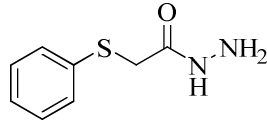
100 mL' lik bir balondaki minimum miktarda suda çözülmüş olan NaOH (1.05 equivalent) çözeltisine, tiyofenol (1 eşdeğer) eklendi ve üzerine sodium kloroasetat (1.05 eşdeğer) ilave edildi (veya 2.05 eşdeğer NaOH ile 1 eşdeğer klorasetik asit) ve yaklaşık 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra reaksiyon ortamı asidik yapıldı ve oluşan katı kristallendirilerek saflaştırıldı (Kenney ve ark. 1961).

3.4.32.2. Metil-2-(feniltiyo)asetat sentezi



20 g (118.9 mmol) 2-(feniltiyo)asetik asit 300 mL metanolde çözüldü. Üzerine 7 mL derişik H_2SO_4 eklendi ve su banyosunda ısıtılarak, $\sim 65^\circ C$ ' de 3-3.5 saat refluks yapıldı. Reaksiyon sonunda aşırı metanol vakum altında uçuruldu ve ortama buzlu su eklendi. Ester eterle birkaç kez ekstrakte edildi. Organik faz % 10'luk $NaHCO_3$ çözeltisi ve su ile yıkandı. Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve eter vakum altında uçuruldu. Ürün oldukça iyi saflıkta (TLC ile kontrol) renksiz sıvı halinde 19.4 g olarak % 89 verimle elde edildi.

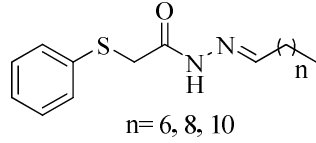
3.4.32.3. 2-(Feniltiyo)asetohidrazid (19) sentezi



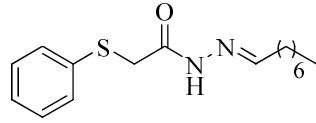
19.4 g (106.5 mmol) metil-2-(feniltiyo)asetat 50 mL metanolde çözüldü. Üzerine 5.33 g (106.5 mmol, 5.17 mL) hidrazin hidrat eklendi ve su banyosunda $60-65^\circ C$ ' de 3 saat ısıtıldı. Metanol vakum altında uzaklaştırıldı. Geride kalan beyaz katı etil asetat/petrol eteri veya eter/metanol karışımlarından beyaz iğne kristaller halinde kristallendirildi. Verim 14.6 g, % 75. EN $63-64^\circ C$.

İR (KBr): $\bar{\nu} = 3290, 2947, 1649, 1618, 1512, 1406, 1335, 1234, 1177, 1080, 989, 918, 739\text{ cm}^{-1}$.

3.4.33. N-Alkiliden-2-(feniltiyo)asetohidrazid (20a-c) sentezi



3.4.33.1. N-Oktiliden-2-(feniltiyo)asetohidrazid (20a) sentezi

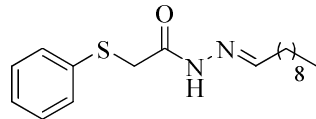


50 mL'lik bir balonda, 1 g (5.49 mmol) 2-(feniltiyo)asetohidrazid (**19**) 15 mL metanolde çözüldü ve üzerine 0.71 g (5.54 mmol, 0.86 mL) oktanal eklendi ve 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra yaklaşık 2 saat 60 °C' de ısıtıldı. Metanol rotary evaporatörde uçuruldu ve geride kalan sıvı zamanla beyaz renkte katılaştı. Ham ürün metanolden kristallendirildi. Verim 1.1 g, % 69. EN 54-55 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu} = 3211, 3067, 2957, 2929, 2853, 1665, 1629, 1583, 1562, 1556, 1481, 1395, 1365, 1217, 1158, 1053, 773, 739 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 9.41$ (s, CONH), 7.46-7.43 (m, 1H, Ar), 7.37-7.17 (m, 4H, Ar), 7.10 (t, $J = 5.2 \text{ Hz}$, -N=CH), 4.01 (s, PhSCH_2), 2.34 (m, -N=CHCH₂), 1.50 (quint, $J = 7.2 \text{ Hz}$, -N=CHCH₂CH₂), 1.31-1.26 (m, 8H, 4CH₂), 0.89 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₃) ppm.

3.4.33.2. N-Desiliden-2-(feniltiyo)asetohidrazid (20b) sentezi

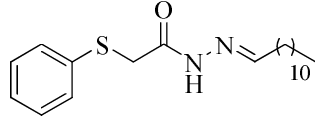


(**20a**)' in hazırlanmasında kullanılan sentez prosedürüne göre, beyaz kristalsi katı % 97 verimle elde edildi. EN 70-71 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu} = 3213, 3067, 2953, 2925, 2854, 1677, 1634, 1583, 1563, 1556, 1480, 1365, 1324, 1214, 1178, 1157, 1041, 972, 772, 740, 690 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 9.40$ (s, CONH), 7.46-7.44 (m, 1H, Ar), 7.37-7.17 (m, 4H, Ar), 7.10 (t, $J = 5.2$ Hz, $-\text{N}=\text{CH}$), 4.01 (s, PhSCH_2), 2.34 (m, $-\text{N}=\text{CHCH}_2$), 1.50 (quint, $J = 6.8$ Hz, $-\text{N}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$), 1.30-1.25 (m, 12H, 6 CH_2), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, $-\text{CH}_3$) ppm.

3.4.33.3. N-Dodesiliden-2-(feniltiyo)asetohidrazid (20c) sentezi

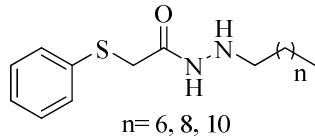


(20a)' in hazırlanmasında kullanılan sentez prosedürüne göre, beyaz kristalsi katı % 75 verimle elde edildi. EN 72-73 °C.

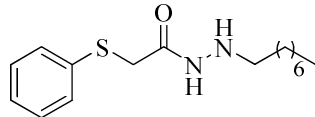
İR (KBr): $\bar{\nu} = 3222, 3080, 2953, 2916, 2848, 1664, 1633, 1567, 1480, 1466, 1402, 1374, 1324, 1157, 1045, 1024, 982, 732, 690$ cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 9.42$ (s, CONH), 7.46-7.43 (m, 1H, Ar), 7.36-7.17 (m, 4H, Ar), 7.11 (t, $J = 5.2$ Hz, $-\text{N}=\text{CH}$), 4.01 (s, PhSCH_2), 2.34 (m, $-\text{N}=\text{CHCH}_2$), 1.50 (quint, $J = 7.6$ Hz, $-\text{N}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$), 1.30-1.25 (m, 16H, 8 CH_2), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, $-\text{CH}_3$) ppm.

3.4.34. N-Alkil-2-(feniltiyo)asetohidrazid (21a-c) sentezi



3.4.34.1. N-Oktil-2-(feniltiyo)asetohidrazid (21a) sentezi



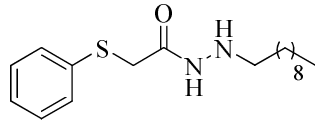
Geri soğutucuya takılı olan 100 mL' lik iki boyunlu bir balonda soğutularak karıştırılan, 1.1 g (3.76 mmol) N-oktiliden-2-(feniltiyo)asetohidrazid (20a)' in THF/MeOH (10/10 mL)' deki çözeltisine, 0.25 g (6.61 mmol) sodyum borhidrür porsiyonlar halinde 10 dakikada eklendi. Bu esnada sıcaklık 5- 10 °C' de tutuldu.

Yaklaşık 15 dakika daha bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra, balon oda sıcaklığına alındı. Yaklaşık 1 saat sonra, çıkış bileşiği (**20a**) bitince (TLC ile kontrol edildi) çözücü vakum altında uçuruldu ve geride kalan beyaz katı soğuk su ile yıkandıktan sonra, 1 gece açık havada kurutuldu. Metanolden kristallendirme sonrasında ürün beyaz katı halinde 0.7 g olarak % 63 verimle elde edildi. EN 78 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3286, 3214, 3012, 2952, 2931, 2856, 1650, 1586, 1545, 1517, 1458, 1404, 1380, 1325, 1227, 1091, 1026, 974, 915, 733, 686 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 7.99 (s, -CONH), 7.31-7.29 (m, 4H, Ar), 7.24-7.20 (m, 1H, Ar), 4.55 (s, NNH), 3.65 (s, -SCH₂), 2.71 (t, *J* = 7.6 Hz, -NNCH₂), 1.36-1.23 (m, 12H, 6CH₂), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, -CH₃) ppm.

3.4.34.2. N-Desil-2-(feniltiyo)asetohidrazid (**21b**) sentezi

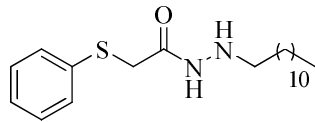


(**21a**)' in hazırlanmasında kullanılan sentez prosedürüne göre, beyaz kristalsi katı % 63 verimle elde edildi. EN 78-78.7 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3287, 3217, 3011, 2952, 2931, 2854, 1650, 1586, 1544, 1483, 1469, 1405, 1379, 1325, 1225, 1172, 1091, 1026, 972, 910, 733, 686 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 7.99 (s, -CONH), 7.31-7.28 (m, 4H, Ar), 7.24-7.20 (m, 1H, Ar), 4.55 (s, NNH), 3.65 (s, -SCH₂), 2.71 (t, *J* = 7.2 Hz, -NNCH₂), 1.36-1.23 (m, 16H, 8CH₂), 0.88 (t, *J* = 7.6 Hz, -CH₃) ppm.

3.4.34.3. N-Dodesil-2-(feniltiyo)asetohidrazid (**21c**) sentezi

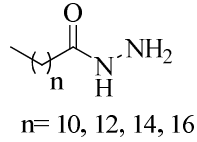


(**21a**)' in hazırlanmasında kullanılan sentez prosedürüne göre, beyaz kristalsi katı % 66 verimle elde edildi. EN 79-79.7 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3287, 3214, 3014, 2952, 2921, 2852, 1650, 1586, 1549, 1483, 1470, 1438, 1405, 1375, 1222, 1173, 1091, 1026, 972, 914, 775, 732, 686 cm⁻¹.

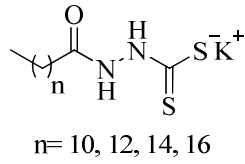
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 7.98$ (s, $-\text{CONH}$), 7.31-7.28 (m, 4H, Ar), 7.24-7.20 (m, 1H, Ar), 4.54 (s, NNH), 3.65 (s, $-\text{SCH}_2$), 2.71 (t, $J = 7.2$ Hz, $-\text{NNCH}_2$), 1.36-1.23 (m, 20H, 10 CH_2), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, $-\text{CH}_3$) ppm.

3.4.35. Karboksilli asit hidrazid sentezi

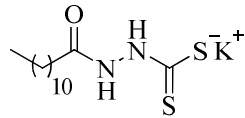


İlgili hidrazidler, önce uzun alkil zincirli asitlerin $\text{BF}_3 \cdot \text{MeOH}$ katalizörlüğünde metil esterlerine dönüştürülmesi ve daha sonra, equivalent miktarda hidrazin hidrat ile etanol içinde birkaç saat kaynatılmasından elde edildi. Oluşan hidrazidler etanolden kristallendirmek suretiyle saflaştırıldı ve erime noktalarının literatür değerleriyle uyumlu olduğu gözlemlendi (Kyame ve ark. 1947).

3.4.36. Potasyum 2-alkanoilhidrazinkarboditiyoat (22a-d) sentezi



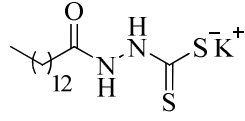
3.4.36.1. Potasyum 2-dodekanoilhidrazinkarboditiyoat (22a) sentezi



0.8 g (3.73 mmol) dodekanhidrazid, 50 mL' lik bir balondaki 20 mL etanol içinde çözüldü. Üzerine sırasıyla 0.3 g (5.36 mmol) KOH ve 0.3 mL CS_2 eklendi ve 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Etanol vakum altında uzaklaştırıldı. Geride kalan beyaz toz halindeki ürün eterle yıkandı ve açık havada kurutuldu. Madde yüksek sıcaklıkta bozunuyor.

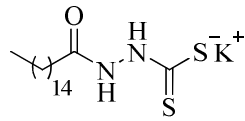
İR (KBr): $\bar{\nu} = 3448, 2955, 2922, 2848, 1647, 1589, 1486, 1467, 1435, 1397, 1373, 1115, 1001, 933, 724, 7001, 676 \text{ cm}^{-1}$.

3.4.36.2. Potasyum 2-tetradekanoilhidrazinkarboditiyoat (22b) sentezi



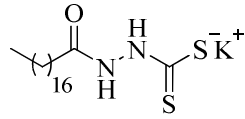
(22a)' in hazırlanmasında kullanılan sentez prosedürüne göre, beyaz toz halindeki katı % 66 verimle elde edildi. Madde yüksek sıcaklıkta bozunuyor.

3.4.36.3. Potasyum 2-hekzadekanoilhidrazinkarboditiyoat (22c) sentezi



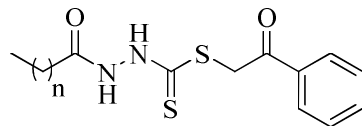
(22a)' in hazırlanmasında kullanılan sentez prosedürüne göre, beyaz toz halindeki katı % 70 verimle elde edildi. Madde yüksek sıcaklıkta bozunuyor.

3.4.36.4. Potasyum 2-oktadekanoilhidrazinkarboditiyoat (22d) sentezi



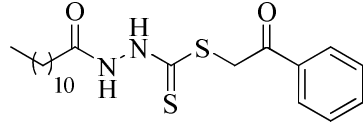
(22a)' in hazırlanmasında kullanılan sentez prosedürüne göre, beyaz toz halindeki katı % 61 verimle elde edildi. Madde yüksek sıcaklıkta bozunuyor.

3.4.37. 2-Okzo-2-feniletıl-2-alkanoilhidrazinkarboditiyoat (23a-d) sentezi



$$n = 10, 12, 14, 16$$

3.4.37.1. 2-Okzo-2-feniletıl-2-dodekanoılhidrazınkarbodıtıyoat (23a) sentezi

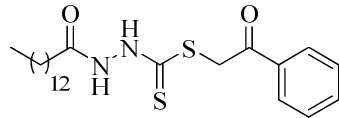


100 mL' lik bir balondaki 20 mL etanol içinde 0.9 g (2.74 mmol) potasyum 2-dodekanoılhidrazınkarbodıtıyoat (**22a**) çözüldü ve üzerine 0.55 g (2.76 mmol) fenasil bromür eklendi (Cowper ve Davidson 1943). Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında yaklaşık 2 saat refluks edildi. Daha sonra balon ve içeriği oda sıcaklığına kadar soğuruldu ve üzerine buzlu su eklendi. Oluşan sarı renkli katı ürün vakum altında süzöldü ve açık havada bir gece kurutuldu. Katı petrol eterinden sarı kristaller halinde kristallendirildi ve az miktarda soğuk petrol eteri ile yıkandı. Verim 0.76 g, % 68. EN 59-60 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3444, 3059, 2955, 2918, 2850, 1693, 1682, 1582, 1488, 1471, 1448, 1389, 1370, 1202, 1167, 1001, 988, 967, 949, 886, 747, 719, 643 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 8.05-8.02 (m, 2H, Ar), 7.66-7.62 (m, 1H, Ar), 7.53-7.50 (m, 2H, Ar), 4.91 (s, SCSCH_2), 2.81 (t, J = 7.2 Hz, CH_2CON), 1.76 (quint, J = 7.6 Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.39-1.26 (m, 16H, 8CH_2), 0.88 (t, J = 7.2 Hz, $-\text{CH}_3$) ppm.

3.4.37.2. 2-Okzo-2-feniletıl-2-tetradekanoılhidrazınkarbodıtıyoat (23b) sentezi

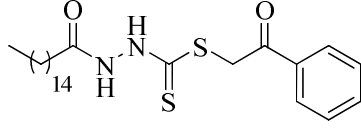


(**23a**)' in hazırlanmasında kullanılan sentez prosedürüne göre, ürün % 69 verimle elde edildi. EN 65-66 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3469, 3058, 2956, 2918, 2850, 1691, 1685, 1583, 1487, 1471, 1448, 1387, 1204, 1170, 1157, 1003, 989, 771, 718, 687 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 8.05-8.03 (m, 2H, Ar), 7.66-7.62 (m, 1H, Ar), 7.54-7.50 (m, 2H, Ar), 4.91 (s, SCSCH_2), 2.82 (t, J = 7.6 Hz, CH_2CON), 1.76 (quint, J = 8.0 Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.39-1.26 (m, 20H, 10CH_2), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, $-\text{CH}_3$) ppm.

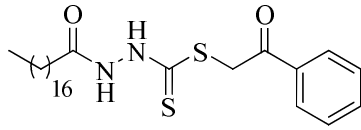
3.4.37.3. 2-Okzo-2-feniletıl-2-hekzadekanoılhidrazınkarbodıtıyoat (23c) sentezi



(23a)' ın hazırlanmasında kullanılan sentez prosedürüne göre, ürün % 43 verimle elde edildi. EN 74-76 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3471, 3058, 2956, 2918, 2849, 1691, 1682, 1583, 1486, 1471, 1448, 1389, 1370, 1320, 1299, 1204, 1169, 1157, 1002, 987, 769, 717, 687 cm^{-1} .
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 8.05-8.03 (m, 2H, Ar), 7.66-7.62 (m, 1H, Ar), 7.54-7.50 (m, 2H, Ar), 4.91 (s, SCSCH_2), 2.82 (t, J = 7.6 Hz, CH_2CON), 1.76 (quint, J = 7.2 Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.40-1.26 (m, 24H, 12CH_2), 0.88 (t, J = 7.2 Hz, $-\text{CH}_3$) ppm.

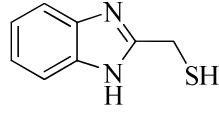
3.4.37.4. 2-Okzo-2-feniletıl-2-oktadekanoılhidrazınkarbodıtıyoat (23d) sentezi



(23a)' ın hazırlanmasında kullanılan sentez prosedürüne göre, ürün % 34 verimle elde edildi. EN 77-78 °C.

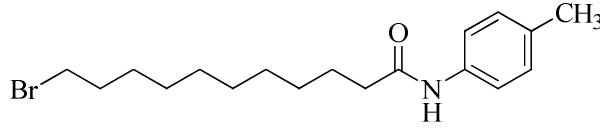
İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3469, 3059, 2956, 2918, 2850, 1691, 1682, 1584, 1486, 1471, 1448, 1389, 1371, 1321, 1300, 1203, 1170, 1157, 1003, 771, 717, 687 cm^{-1} .
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 8.05-8.03 (m, 2H, Ar), 7.66-7.62 (m, 1H, Ar), 7.54-7.50 (m, 2H, Ar), 4.91 (s, SCSCH_2), 2.82 (t, J = 7.6 Hz, CH_2CON), 1.76 (quint, J = 7.6 Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.38-1.25 (m, 28H, 14CH_2), 0.88 (t, J = 7.2 Hz, $-\text{CH}_3$) ppm.

3.4.38. (1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metantiyol (25) sentezi



250 mL' lik bir balonda, 9.45 g (87.4 mmol) o-fenilendiamin 100 mL 4 M HCl içinde çözüldü ve üzerine 19.8 g (215 mmol, 15 mL) tiyoglikolik asit eklendi. Karışım N_{2(g)} atmosferi altında 1.5-2 saat kaynatıldı. Oluşan yeşil renkli çözelti buz banyosunda 0 °C' ye soğutuldu ve bu sıcaklıkta yavaşça karıştırarak derişik NH₃ eklenerek pH ~ 7 yapıldı. Bu sırada çöken beyaz-gri renkli katı vakum altında süzöldü. N_{2(g)} atmosferi altında dikkatle ısıtılarak EtOH/H₂O (1/1) karışımından kristallendirildi. Oluşan pembe-krem renkli parlak kristaller vakum altında süzöldü ve desikatörde CaCl₂ üzerinde 1 gece kurutuldu. Verim 8.5 g, % 59. EN 156-157 °C. (Fedorov ve Mamedov, 1962).

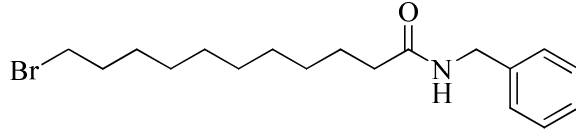
3.4.39. 11-Bromo-N-p-tolilundekanamid (16d) sentezi



CaCl₂ kurutma tüpü ile korunmuş geri soğutucuya takılı 100 mL' lik iki boyunlu bir balona 0.76 g (7.09 mmol) p-toluidin, 30 ml CH₂Cl₂ ve 2.5 mL Et₃N konuldu. Balon buz banyosu ile 0 °C' ye soğutuldu ve 5 mL diklorometanda çözülmüş 2 g (7.05 mmol) 11- bromo undekanoil klorür (**15**) 30 dakikada damlatıldı. Reaksiyon 0 °C'de 2-3 saat karıştırıldıktan sonra, 24 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda balona CH₂Cl₂ eklendi ve oluşan çözelti sırası ile s.HCl ve su ile yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü vakum altında uçuruldu. % 92 ham verimle 2.3 g beyaz katı ürün ele geçti. Madde 20 mL EtOH' den beyaz parlak kristaller halinde kristallendirildi. Verim 1.97 g, % 79. EN 94-95 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3303, 3041, 2921, 2850, 1659, 1597, 1529, 1470, 1437, 1405, 1340, 1294, 1242, 1219, 1176, 1111, 959, 817, 718, 648 cm⁻¹.

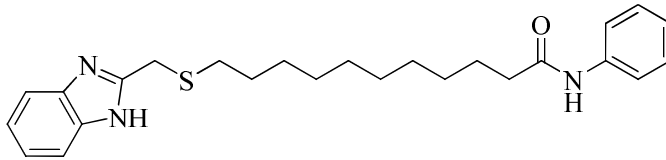
3.4.40. N-Benzil-11-bromoundekanamid (**16e**) sentezi



CaCl₂ kurutma tüpü ile korunmuş geri soğutucuya takılı 100 mL' lik iki boyunlu bir balona 0.6 g (5.60 mmol) benzilamin, 20 ml CH₂Cl₂ ve 2 mL Et₃N konuldu. Balon buz banyosu ile 0 °C' ye soğutuldu ve 5 mL diklorometanda çözünmüş 1.5 g (5.29 mmol) 11- bromo undekanoil klorür (**15**) 30 dakikada damlatıldı. Reaksiyon 0 °C' de 2-3 saat karıştırıldıktan sonra, 24 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda balona CH₂Cl₂ eklendi ve oluşan çözelti sırası ile s.HCl ve su ile yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü vakum altında uçuruldu. % 94 ham verimle 1.75 g beyaz katı ürün ele geçti. Madde 10 mL EtOH' den beyaz parlak kristaller halinde kristallendirildi. Verim 1.56 g, % 83. EN 83-84 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3289, 3086, 2931, 2915, 2849, 1631, 1585, 1522, 1473, 1454, 1432, 1356, 1321, 1286, 1276, 1252, 1236, 1220, 1201, 1178, 1116, 1081, 1028, 724, 695, 648 cm⁻¹.

3.4.41. 11-((1H-Benzo[d]imidazol-2-il)metiltiyol)-N-fenilundekanamid (**26a**) sentezi



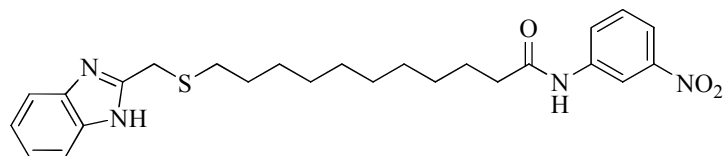
100 mL' lik tek boyunlu bir balonda 1 g (6.09 mmol) (1H-Benzo[d]imidazol-2-il)metantiyol (**25**), 1 g (7.24 mmol) K₂CO₃ ve 0.1 g NaI 30 mL aseton içerisinde çözüldü ve N_{2(g)} atmosferi altında su banyosunda 10-15 dakika ısıtıldı. Daha sonra içerisinde 2.1 g (6.17 mmol) 11-bromo-N-fenilundekanamid (**16a**) ilave edildi ve N_{2(g)} atmosferinde 5-6 saat su banyosunda ısıtılarak refluks yapıldı. Amid bittikten sonra (TLC ile kontrol) reaksiyon durduruldu. Aseton evaporatörde uçuruldu ve kalıntı kloroformda çözülerek su ile yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü uçuruldu. Sarı renkli madde aseton veya etanolden kristallendirildi. Verim 2.4 g, % 93. EN 133-135 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3293, 3053, 2924, 2850, 1659, 1599, 1535, 1499, 1443, 1311, 1297, 1222, 1179, 1030, 962, 902, 848, 736, 693 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 7.54 (s, 1H, $-\text{NHC}=\text{O}$), 7.52 (s, br, 2H, Ar), 7.38-7.37 (m, 2H, Ar), 7.34-7.30 (m, 2H, Ar), 7.28-7.24 (m, 2H, Ar), 7.10 (t, J = 7.2 Hz, 1H, Ar), 3.98 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CN}_2$), 2.48 (t, J = 7.6 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CN}_2$), 2.37 (t, J = 7.6 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CONH}$), 1.72 (quint, J = 8.0 Hz, 4H, 2CH_2), 1.53 (quint, J = 7.6 Hz, 2H, CH_2), 1.35-1.20 (m, 10H, 5CH_2) ppm.

Element analizi: hesaplanan, C, 70.88; H, 7.85; N, 9.92; S, 7.57, bulunan, C, 69.41; H, 9.83; N, 9.51; S, 5.07.

3.4.42. 11-((1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metiltiyol)-*N*-(3- nitrofenil) undekanamid (**26b**) sentezi



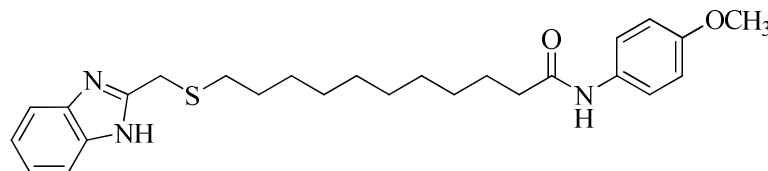
100 mL' lik tek boyunlu bir balonda 1.08 g (6.58 mmol) (1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metantiyol (**25**), 0.95 g (6.87 mmol) K_2CO_3 ve 0.1 g NaI 30 mL aseton içerisinde çözüldü ve $\text{N}_2(\text{g})$ atmosferi altında su banyosunda 10-15 dakika ısıtıldı. Daha sonra içerisine 2 g (5.19 mmol) 11-bromo-*N*-(3-nitrofenil)undekanamid (**16b**) ilave edildi ve $\text{N}_2(\text{g})$ atmosferinde 5-6 saat su banyosunda ısıtılarak reflüks yapıldı. Amid bittikten sonra (TLC ile kontrol) reaksiyon durduruldu. Aseton evaporatörde uçuruldu ve kalıntı kloroformda çözülerek su ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve çözücü uçuruldu. Ham ürün silika jel dolgulu kısa bir kolondan hekzan/etil asetat/metanol yardımıyla geçirildi ve ele geçen turuncu yağimsı sıvı EtOH/ H_2O /MeOH sisteminden pembe-sarı renkli katı halinde kristallendirildi. Verim 2.3 g, % 95. EN 68-70 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3368, 3088, 2923, 2848, 1678, 1599, 1549, 1530, 1456, 1432, 1349, 1274, 1254, 1166, 1081, 1022, 893, 738 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 8.44 (t, J = 2.4 Hz, 1H, Ar), 8.01-7.99 (m, 1H, Ar), 7.95-7.93 (m, 1H, Ar), 7.57 (s, 1H, $-\text{NHC}=\text{O}$), 7.49-7.37 (m, 1H, Ar), 7.28-7.24 (m, 4H, Ar), 4.00 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CN}_2$), 2.46 (quint, J = 8.4 Hz, 4H, 2CH_2), 1.74 (quint, J = 7.6 Hz, 4H, 2CH_2), 1.52 (quint, J = 7.6 Hz, 2H, CH_2), 1.35-1.16 (m, 10H, 6CH_2) ppm.

Element analizi: hesaplanan, C, 64.08; H, 6.88; N, 11.96; S, 6.84, bulunan, C, 61.36; H, 6.90; N, 11.37; S, 6.64.

3.4.43. 11-((1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metiltiyolo)-*N*-(4- metoksifenil) undekanamid (**26c**) sentezi



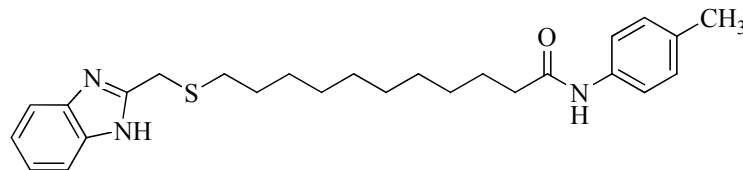
100 mL' lik tek boyunlu bir balonda 0.77 g (4.69 mmol) (1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metantiyol (**25**), 0.76 g (5.50 mmol) K₂CO₃ ve 0.1 g NaI 30 mL aseton içerisinde çözüldü ve N_{2(g)} atmosferi altında su banyosunda 10-15 dakika ısıtıldı. Daha sonra içerisine 1.73 g (4.67 mmol) 11-bromo-*N*-(4-metoksifenil)undekanamid (**16c**) ilave edildi ve N_{2(g)} atmosferinde 5-6 saat su banyosunda ısıtılarak reflüks yapıldı. Amid bittikten sonra (TLC ile kontrol) reaksiyon durduruldu. Aseton evaporatörde uçuruldu ve kalıntı kloroformda çözülerek su ile yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü uçuruldu. Sarı renkli madde etanolden kristallendirildi. Verim 1.7 g, % 80. EN 87-89 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3288, 3055, 2922, 2849, 1658, 1604, 1535, 1513, 1445, 1437, 1411, 1363, 1302, 1275, 1245, 1180, 1170, 1109, 1031, 827, 737 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 7.57 (s, br, 1H, -NH_{C=O}), 7.45-7.37(m, 3H, Ar), 7.27-7.23 (m, 3H, Ar), 6.87-6.83 (m, 2H, Ar), 3.97 (s, 2H, -CH₂SCH₂CN₂), 3.78 (s, 3H, -OCH₃), 2.48 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, -CH₂SCH₂CN₂), 2.35 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, -CH₂CONH), 1.72 (quint, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH₂), 1.52 (quint, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH₂), 1.36-1.19 (m, 12H, 6CH₂) ppm.

Element analizi: hesaplanan, C, 68.84; H, 7.78; N, 9.26; S, 7.07, bulunan, C, 65.65; H, 7.69; N, 8.78; S, 6.83.

3.4.44. 11-((1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metiltiyo)-*N*-*p*-tolilundekanamid (26d) sentezi



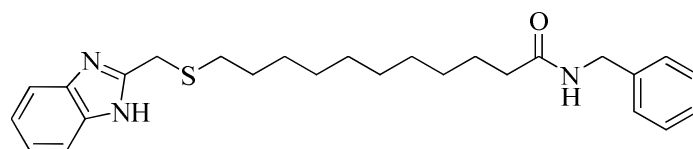
100 mL' lik tek boyunlu bir balonda 0.46 g (2.80 mmol) (1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metantiyol (**25**), 0.50 g (3.62 mmol) K₂CO₃ ve 0.1 g NaI 20 mL aseton içerisinde çözüldü ve N_{2(g)} atmosferi altında su banyosunda 10-15 dakika ısıtıldı. Daha sonra içerisine 1 g (2.82 mmol) 11-bromo-*N*-*p*-tolilundekanamid (**16d**) ilave edildi ve N_{2(g)} atmosferinde 5-6 saat su banyosunda ısıtılarak reflüks yapıldı. Amid bittikten sonra (TLC ile kontrol) reaksiyon durduruldu. Aseton evaporatörde uçuruldu ve kalıntı kloroformda çözülerek su ile yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü uçuruldu. Krem renkli katı madde etanolden kristallendirildi. Beyaz renkli katının verimi 1.1 g, % 89. EN 129-130 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3305, 3052, 2923, 2850, 1660, 1601, 1535, 1454, 1433, 1406, 1310, 1273, 1180, 1111, 1024, 817, 744 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 7.41 (s, br, 1H, -NH₂C=O), 7.39-7.37 (m, 2H, Ar), 7.27-7.24 (m, 4H, Ar), 7.12 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar), 3.97 (s, 2H, -CH₂SCH₂CN₂), 2.48 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, -CH₂SCH₂CN₂), 2.35 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, -CH₂CONH), 2.31 (s, 3H, -CH₃), 1.72 (quint, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH₂), 1.53 (quint, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH₂), 1.35-1.20 (m, 12H, 6CH₂) ppm.

Element analizi: hesaplanan, C, 71.35; H, 8.06; N, 9.60; S, 7.33, bulunan, C, 70.19; H, 7.93; N, 9.27; S, 7.32.

3.4.45. 11-((1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metiltiyo)-*N*-benzilundekanamid (26e) sentezi



100 mL' lik tek boyunlu bir balonda 0.71 g (4.32 mmol) (1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metantiyol (**25**), 0.70 g (5.06 mmol) K₂CO₃ ve 0.1 g NaI 30 mL aseton içerisinde çözüldü ve N_{2(g)} atmosferi altında su banyosunda 10-15 dakika ısıtıldı.

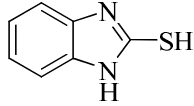
Daha sonra içerisine 1.53 g (4.32 mmol) N-benzil-11-bromoundekanamid (**16e**) ilave edildi ve $N_{2(g)}$ atmosferinde 5-6 saat su banyosunda ısıtarak refluks yapıldı. Amid bittikten sonra (TLC ile kontrol) reaksiyon durduruldu. Aseton evaporatörde uçuruldu ve geride kalan turuncu yağimsı sıvı 10 mL EtOH, 5 mL su ve biraz MeOH eklenerek berrak çözelti haline getirildi. Daha sonra ortamda çöken sarımsı katı vakum altında süzülde ve 1 gece açık havada kurutuldu. Ürün TLC ile kontrol edildiğinde tek spot olduğu görüldü. Ancak MeOH'den tekrar kristallendirildi. Verim 1.64 g, % 87. EN 69-70 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3291, 3062, 2922, 2849, 1641, 1547, 1453, 1436, 1311, 1276, 1234, 1143, 1074, 1027, 1000, 737, 695 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): δ = 7.57 (s, br, 1H, $-NH-C=O$), 7.37-7.32 (m, 4H, Ar), 7.30-7.23 (m, 5H, Ar), 4.46 (d, J = 5.6 Hz, 2H, $PhCH_2NH-$), 3.97 (s, 2H, $-CH_2SCH_2CN_2$), 2.49 (t, J = 7.6 Hz, 2H, $-CH_2SCH_2CN_2$), 2.22 (t, J = 7.6 Hz, 2H, $-CH_2CONH$), 1.65 (quint, J = 8.0 Hz, 2H, CH_2), 1.53 (quint, J = 7.6 Hz, 2H, CH_2), 1.30-1.19 (m, 12H, 6 CH_2) ppm.

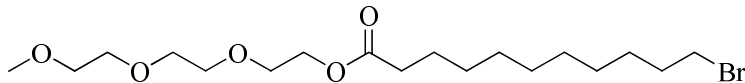
Element analizi: hesaplanan, C, 71.35; H, 8.06; N, 9.60; S, 7.33, bulunan, C, 68.71; H, 8.82; N, 8.81; S, 7.32.

3.4.46. 1H-Benzo[d]imidazol-tiyol (2-Merkaptobenzimidazol) (**27**) sentezi



Literatürde verilen yöntemle göre (VanAllan ve Deacon, 1950) hazırlandı. Sentezde potasyum etil ksantat yerine karbon disülfür ve potasyum hidroksit kullanıldı.

3.4.47. 2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etil-11-bromoundekanoat (**28**) sentezi

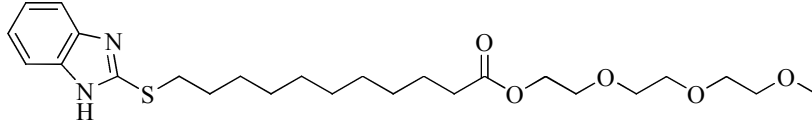


Trietilen glikol monometil eter 5.1 g (4.9 mL, 31.06 mmol) iki boyunlu bir balonda 20 ml CH_2Cl_2 içinde çözüldü ve buz banyosunda 0 °C' ye soğutuldu. Karıştırarak yandan 10 mL CH_2Cl_2 içinde çözülmüş 11-bromoundekanoil klorür 8.9 g

(31.38 mmol) 30 dakikada damlatıldı. Reaksiyon 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra, 0-5 °C' de 1 gece bekletildi. 2x50 mL % 10 NaHCO₃ çözeltisi ile yıkandı. Bir kez de doymuş NaCl çözeltisi ile yıkandıktan sonra organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü evaporatörde uçurulduktan sonra ele geçen sarımsı sıvının verimi 12.05 g % 94. Ürün yeterince saftır.

İR (ATR): $\bar{\nu}$ = 2924, 2854, 1733, 1533, 1504, 1455, 1350, 1244, 1104, 1042, 949, 852, 732, 641 cm⁻¹.

3.4.48. 2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etil-11-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-iltiyo)undekanoat (**29**) sentezi

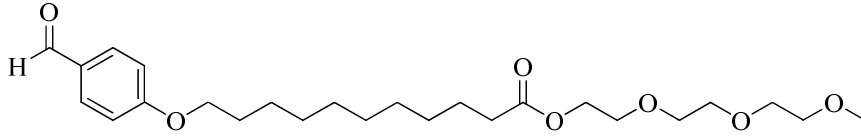


2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etil-11-bromoundekanoat **28**, 1.2 g (2.92 mmol), K₂CO₃ 0.35 g (2.53 mmol) ve NaI 0.05 g (0.3 mmol) 15 mL aseton içinde karıştırıldı. Azot altında ve su banyosunda yaklaşık 10-15 dakika ısıtıldıktan sonra, 1*H*-benzo[*d*]imidazol-tiyol **27**, 0.40 g (2.66 mmol) eklendi ve 7 saat su banyosunda ve azot atmosferinde ısıtıldı. Daha sonra 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Aseton vakum altında uzaklaştırıldı ve geride kalanlar CHCl₃ içinde çözüldü. Organik faz su ile yıkandı ve sulu faz bir kez CHCl₃ ile çekildi. Birleştirilen organik fazlar Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü vakum altında uçuruldu. Geride kalan sarımsı sıvı silika jel dolgululu kolondan hekzan/etil asetat/metanol sistemi ile saflaştırıldı. Kolon sonrasında ele geçen sarımsı yağimsı sıvının verimi 1.26 g, % 98.

İR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3060, 2923, 2852, 1732, 1437, 1402, 1347, 1266, 1227, 1174, 1098, 1008, 963, 850, 741 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 7.63-7.58 (m, 2H, Ar), 7.28-7.23 (m, 2H, Ar), 4.22 (t, *J* = 5.2 Hz, 2H, -CH₂OC=O), 3.70-3.64 (m, 8H, -CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-), 3.56-3.54 (m, 2H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₃), 3.42 (t, *J* = 5.2 Hz, 2H, N₂C-S-CH₂-), 3.37 (s, 3H, -OCH₃), 2.30 (t, *J* = 8 Hz, 2H, -CH₂C=O), 1.71 (quint, *J* = 7.2 Hz, 2H, -SCH₂CH₂CH₂-), 1.59 (quint, *J* = 7.2 Hz, 2H, -CH₂CH₂C=O), 1.41-1.22 (m, 12H, 6CH₂) ppm.

3.4.49. 2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etil-11-(4-formilfenoksi)undekanoat (30) sentezi

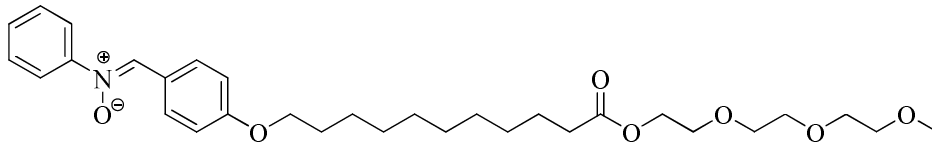


2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etil-11-bromoundekanoat **28**, 7.6 g (18.47 mmol), K_2CO_3 2.56 g (18.52 mmol) ve NaI 0.3 g (2 mmol) 50 mL aseton içinde karıştırıldı. Azot altında ve su banyosunda yaklaşık 10-15 dakika ısıtıldıktan sonra, 4-hidroksibenzaldehit, 2.26 g (18.51 mmol) eklendi ve 48 saat su banyosunda (50-60 °C) ve azot atmosferinde ısıtıldı. Ortamda oluşan tuzlar vakum altında süzüldü. Aseton uçuruldu ve geride kalan madde üzerine 50 mL CH_2Cl_2 eklendi. Organik faz bir defa su ile yıkandı ve Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Çözücü uçuruldu ve geride kalan sarı renkli sıvı silika jel dolgulu kolondan hekzan/etil asetat sistemi ile saflaştırıldı. Ele geçen renksiz sıvının verimi 6.02 g, % 72.

İR (ATR): $\bar{\nu} = 3074, 2924, 2854, 2735, 1732, 1688, 1599, 1577, 1509, 1465, 1391, 1350, 1310, 1252, 1215, 1157, 1104, 1027, 832 \text{ cm}^{-1}$.

1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta = 9.87$ (s, 1H, $-CHO$), 7.82 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar), 6.99 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar), 4.22 (t, $J = 5.2$ Hz, 2H, $-COOCH_2-$), 4.03 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H, $-ArOCH_2-$), 3.71-3.63 (m, 8H, $-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-$), 3.56-3.54 (m, 2H, $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$), 3.38 (s, 3H, $-OCH_3$), 2.32 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-CH_2COO$), 1.81 (quint, $J = 6.4$ Hz, 2H, $-ArOCH_2CH_2CH_2-$), 1.61 (quint, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-CH_2CH_2CH_2COO$), 1.46 (quint, $J = 7.6$ Hz, 2H, $-ArOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$), 1.34-1.29 (m, 10H, 5 CH_2) ppm.

3.4.50. N-(4-(12-Okzo-2,5,8,11-tetraoksadokosan-22- iloksi)benziliden) anilin oksit (31) sentezi



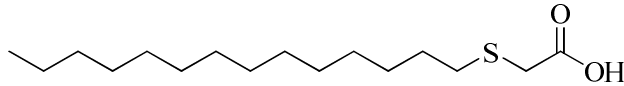
Aldehit bileşiği **30**, 0.64 g (1.41 mmol) ve N-fenilhidroksilamin (Kamm 1925), 0.16 g (1.47 mmol) 5 mL EtOH içinde çözüldü ve 24 saat oda sıcaklığında karanlıkta bekletildi. EtOH evaporatörde dikkatli bir şekilde uçuruldu ve geride kalan katı

madde silika jel dolgulu kolondan hekzan/etil asetat/metanol sistemi ile saflaştırıldı. Ele geçen sarı renkli katının verimi 0.45 g, % 57. EN 63-65 °C.

İR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3059, 2914, 2850, 1738, 1604, 1574, 1556, 1543, 1507, 1462, 1395, 1305, 1256, 1234, 1196, 1175, 1109, 1063, 1042, 1022, 945, 891, 870, 842, 796, 756 cm^{-1} .

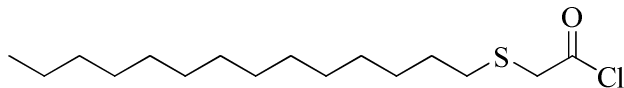
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 8.42-8.40 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Ar), 8.14 (s, 1H, ON=CH-), 7.84-7.79 (m, 2H, Ar), 7.50-7.45 (m, 3H, Ar), 7.00-6.98 (d, J = 9.2 Hz, 2H, Ar), 4.22 (t, J = 5.2 Hz, 2H, -COOCH₂-), 4.05 (t, J = 6.4 Hz, 2H, -ArOCH₂-), 3.71-3.64 (m, 8H, -CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-), 3.56-3.54 (m, 2H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₃), 3.38 (s, 3H, -OCH₃), 2.33 (t, J = 7.6 Hz, 2H, -CH₂COO), 1.82 (quint, J = 7.2 Hz, 2H, -ArOCH₂CH₂CH₂-), 1.62 (quint, J = 7.2 Hz, 2H, -CH₂CH₂CH₂COO), 1.47 (quint, J = 8.4 Hz, 2H, -ArOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-), 1.30 (m, 10H, 5CH₂) ppm.

3.4.51. Tetradesilsülfanil-asetik asit (32) sentezi



Tezin ilgili bölümünde bu tür bileşiklerin sentezine ilişkin daha önce verilen yöntemden farklı olarak, (Berge ve Songstad 2000) tarafından verilen yöntem modifiye edilerek sentezlendi. İki boyunlu bir balonda, 7.8 g (139 mmol) KOH, 100 mL MeOH içinde çözüldü ve yandan yavaşça 5.94 g (64.5 mmol, 4.5 mL) tiyoglikolik asit eklendi. Daha sonra 10.2 g (36.8 mmol, 10 mL) 1-bromtetradekan damlatıldı ve oluşan karışım 1 gece azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra ortam der.HCl ile asitlendirildi ve su eklendi. Beyaz renkli katı madde vakum altında süzüldü ve bol su ile yıkandı. Katı ürün 1 gece açık havada kurutulduktan sonra % 70' lik EtOH'den kristallendirildi. Oluşan beyaz kristalsi katının verimi 6.6 g, % 62. EN 68-69 °C.

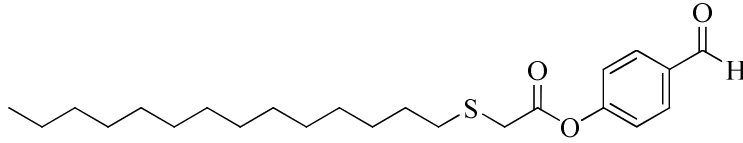
3.4.52. Tetradesilsülfanil-asetil klorür (33) sentezi



İki boyunlu bir balonda tetradesilsülfanil-asetik asit **32**, 2 g (6.93 mmol), 15 mL toluen içinde çözüldü. Geri soğutucunun tepesine bir $\text{CaCl}_2(\text{k})$ kurutma tüpü takıldı

ve balon buz banyosunda 0 °C' ye soğutuldu. Yandan okzalil klorür 1.92 g (15.1 mmol, 1.3 mL) 30 dakikada damlatıldı. Daha sonra balon oda sıcaklığına alındı ve 1 saat bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra, yaklaşık 3 saat su banyosunda ısıtıldı. Çözücü ve aşırı okzalil klorür evaporatörde uçurulduktan sonra ortama 50 mL petrol eteri eklendi. Organik faz bir defa buzlu su ile yıkandı ve Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü evaporatörde uçuruldu. Ele geçen kahve-turuncu renkli sıvı haldeki ham ürünün verimi 1.94 g, % 91. Ürün bir sonraki aşamada saflaştırılmadan kullanıldı.

3.4.53. 4-Formilfenil-2-(tetradesiltiyo)asetat (34) sentezi

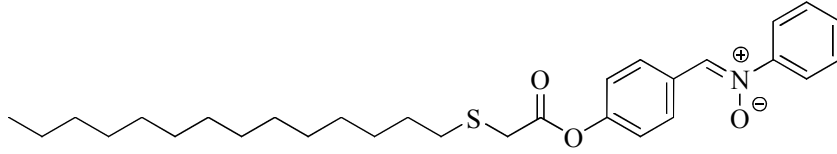


İki boyunlu bir balonda 4-hidroksibenzaldehit 0.77 g (6.31 mmol), 20 mL CH₂Cl₂ içinde çözüldü ve üzerine 1 mL Et₃N eklendi. Balon, tepesinde CaCl_{2(k)} kurutma tüpü bulunan bir geri soğutucuya takılarak buz banyosunda 0 °C' ye soğutuldu. Daha sonra yandan tetradesilsülfanil-asetil klorür **33**, 1.94 g (6.32 mmol), 10 mL CH₂Cl₂ içinde çözümlenerek 30 dakikada damlatıldı. Balon oda sıcaklığına alınarak karışım 2.5-3 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. TLC ile kontrol edilerek aldehit bileşiğinin bittiği görüldü. Organik faz 2 defa 25 mL su ile yıkandı ve Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü evaporatörde uçuruldu. Geride kalan kırmızı-turuncu sıvı sonradan katılaştı. Ele geçen bu madde silika jel dolgululu kolondan petrol eteri/etil asetat sistemi ile saflaştırıldı. Saf ürün beyaz renkli katı olup verim 2.02 g, % 82. EN 49 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3074, 2955, 2918, 2848, 2750, 1760, 1720, 1598, 1543, 1501, 1465, 1411, 1388, 1298, 1216, 1157, 1137, 1011, 930, 867, 830, 713 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 10.01 (s, 1H, -CHO), 7.94 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H, Ar), 7.31 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar), 3.45 (s, 2H, -CH₂SCH₂COO), 2.73 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, -CH₂CH₂SCH₂-), 1.66 (quint, *J* = 7.2 Hz, 2H, -CH₂CH₂CH₂SCH₂-), 1.41 (quint, *J* = 7.6 Hz, 2H, -CH₂CH₂CH₂CH₂SCH₂-), 1.32-1.25 (m, 20H, 10CH₂), 0.88 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, -CH₃) ppm.

3.4.54. N-(4-(2-(Tetradesiltiyo)asetoksi)benziliden)anilin oksit (35) sentezi

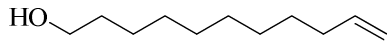


Aldehit bileşiği **34**, 1.35 g (3.44 mmol) ve N-fenilhidroksilamin (Kamm 1925), 0.37 g (3.39 mmol) 4 mL EtOH içinde çözüldü ve 24 saat oda sıcaklığında karanlıkta bekletildi. EtOH evaporatörde dikkatli bir şekilde uçuruldu ve geride kalan katı madde THF'dan kristallendirildi. Beyaz katı kristaller, verim 1 g, % 61. EN 92-94 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3053, 2954, 2918, 2849, 1753, 1597, 1554, 1520, 1503, 1462, 1402, 1301, 1238, 1218, 1191, 1167, 1143, 1069, 1020, 930, 918, 895, 859, 761, 721, 688 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 8.47 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar), 7.94 (s, 1H, ON=CH-), 7.79-7.77 (m, 2H, Ar), 7.53-7.47 (m, 3H, Ar), 7.28-7.24 (m, 2H, Ar), 3.45 (s, 2H, -CH₂SCH₂COO), 2.74 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, -CH₂CH₂SCH₂-), 1.67 (quint, *J* = 7.6 Hz, 2H, -CH₂CH₂CH₂SCH₂-), 1.42 (quint, *J* = 8.0 Hz, 2H, -CH₂CH₂CH₂CH₂SCH₂-), 1.32-1.26 (m, 20H, 10CH₂), 0.88 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, -CH₃) ppm.

3.4.55. 10-Undeken-1-ol (36) sentezi



(Metot A)

10-Undekenoik asidin indirgenmesi

İki boyunlu bir balonda, 2.5 g (65.9 mmol) LiAlH₄, 100 mL THF içinde süspanse edildi. Buz banyosunda soğutulan süspansiyonun üzerine, 5 g (27.1 mmol) undekenoik asidin 50 mL THF' deki çözeltisi 30 dakikada damlatıldı. Daha sonra karışım 2 saat 50 °C' de ısıtıldı ve 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım buz banyosunda soğutularak üzerine dikkatlice 50 mL etil asetat ardından 200 mL su eklendi. Daha sonra karışım 2 M HCl ile asitlendirildi. Eterle ekstraksiyon sonrasında eterli faz sırası ile su ve tuzlu su ile yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü uçurulduktan sonra geride kalan renksiz sıvı,

silika jel dolgulu kolondan hekzan/etil asetat karışımı ile saflaştırıldı. Verim 4 g % 88 renksiz sıvı.

İR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3329, 3076, 2926, 2853, 1640, 1463, 1439, 1415, 1369, 1350, 1126, 1055, 992, 908, 771, 712, 632 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 5.86-5.76 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$), 5.02-4.91 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$), 3.64 (t, J = 7.2 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 2.07-2.01 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$), 1.70 (bs, 1H, $-\text{OH}$), 1.56 (quint, J = 6.4 Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.38-1.29 (m, 12H, 6CH_2) ppm.

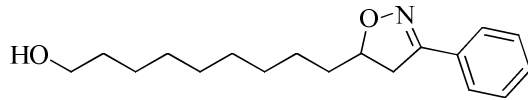
(Metot B)

Metil-10-undekenoatın indirgenmesi

İki boyunlu bir balonda, 1.7 g (44.8 mmol) LiAlH_4 , 50 mL susuz eterde süspansiyon edildi ve 0°C 'ye soğutuldu. Üzerine 20 mL susuz eterde çözünmüş, 6 g 30.3 mmol metil-10-undekenoat 30 dakikada damlatıldı. Bu sıcaklıkta yaklaşık 30 dakika karıştırıldıktan sonra, 1.5 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu sürenin sonunda tekrar 0°C 'ye soğutulan karışımın üzerine dikkatlice 30 mL etil asetat eklendi. Elde edilen karışım yavaşça 0°C 'ye soğutulmuş seyreltik HCl çözeltisine döküldü. Ürün iki kez etil asetat ile ekstrakte edildi. Sırası ile su ve tuzlu su ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve çözücü vakum altında uçuruldu. Ele geçen hafif sarımtırak sıvının verimi 4.6 g % 90.

İR ve $^1\text{H-NMR}$ sonuçları, Metot A' da verilenlerle uyumludur.

3.4.56. 9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonan-1-ol (37) sentezi



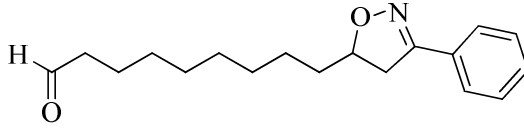
İki boyunlu bir balonda, 1 g (5.87 mmol) 10-undeken-1-ol **36**, 15 mL CH_2Cl_2 içinde çözüldü. Üzerine 0.08 mL Et_3N ve 7 mL NaOCl ilave edilen karışım $1-2^\circ\text{C}$ 'ye soğutuldu. Yandan 0.76 g (6.27 mmol) benzaldoksimin 10 mL CH_2Cl_2 'daki çözeltisi 30 dakikada damlatıldı. Karışım 2 saat $1-2^\circ\text{C}$ 'de, yaklaşık 3 saat da oda sıcaklığında karıştırıldı. Organik faz ayrıldı ve sulu faz 3 kez CH_2Cl_2 ile ekstrakte edildi. Diklormetan fazı tuzlu su ile yıkandı ve Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Çözücü

vakum altında uçurulduktan sonra sarımsı vaks katı ele geçti. Ürün MeOH'den kristallendirildi ve soğuk petrol eteri ile yıkandı. Verim 1.5 gram % 88. Ele geçen beyaz parlak tabaka şeklindeki kristallerin EN 93-94 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3279, 3055, 2922, 2849, 1589, 1561, 1464, 1447, 1420, 1375, 1360, 1327, 1294, 1230, 1211, 1182, 1105, 1066, 1021, 978, 960, 922, 912, 897, 875, 833, 806, 754, 729, 723, 690, 675 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 7.69-7.65 (m, 2H, Ar), 7.41-7.38 (m, 3H, Ar), 4.77-4.69 (m, 1H, C^5H), 3.64-3.63 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.39 (dd, J_1 = 10.4 Hz ve J_2 = 16.4 Hz, 1H, C^4H_1), 2.96 (dd, J_1 = 8.4 Hz ve J_2 = 16.4 Hz 1H, C^4H_2), 1.71 (bs, 1H, $-\text{OH}$), 1.66-1.31 (m, 16H, 8CH_2) ppm.

3.4.57. 9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonanal (**38**) sentezi

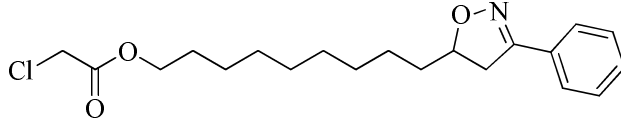


9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonan-1-ol **37**, 0.37 g (1.28 mmol), 30 mL CH_2Cl_2 içinde çözüldü. Üzerine 1.2 g (5.57 mmol) PCC ve (0.33 g 4.02 mmol) CH_3COONa eklendi. Karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Üzerine celite eklendi ve vakum altında süzüldü. Süzüntü silika jel içeren kısa bir kolondan geçirildi ve çözücü uçuruldu. Beyaz katı ürün silika jel dolgulu kolon üzerinden petrol eteri/etil asetat ile saflaştırıldı. Ele geçen beyaz katının verimi 0.28 g % 76, EN 66-68 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3079, 3055, 2921, 2848, 2743, 1716, 1594, 1567, 1497, 1471, 1462, 1447, 1408, 1395, 1360, 1315, 1292, 1271, 1257, 1236, 1213, 1183, 1105, 1077, 1063, 1041, 1019, 957, 924, 912, 901, 876, 833, 804, 754, 729, 690, 675 cm^{-1} .

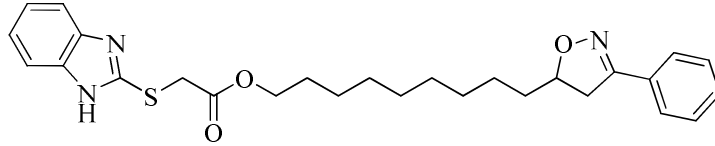
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 9.76 (t, J = 2 Hz, 1H, $-\text{CHO}$), 7.69-7.65 (m, 2H, Ar), 7.42-7.38 (m, 3H, Ar), 4.77-4.69 (m, 1H, C^5H), 3.40 (dd, J_1 = 10 Hz ve J_2 = 16.4 Hz, 1H, C^4H_1), 2.97 (dd, J_1 = 8.4 Hz ve J_2 = 16.6 Hz, 1H, C^4H_2), 2.45-2.40 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CHO}$), 1.82-1.32 (m, 14H, 7CH_2) ppm.

3.4.58. 9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonil-2-klorasetat (**39**) sentezi



İki boyunlu bir balonda 9-(3-fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonan-1-ol **37**, 0.4 g (1.38 mmol), 15 mL CH₂Cl₂ içinde çözüldü ve üzerine 0.2 mL Et₃N eklendi. Geri soğutucunun tepesine bir CaCl_{2(k)} kurutma tüpü takıldı ve balon buz banyosunda 0 °C' ye soğutuldu. Yandan klorasetil klorür, 0.16 g (1.42 mmol, 0.11 mL) 5 mL CH₂Cl₂ içinde çözünmüş halde 15 dakikada damlatıldı. Reaksiyon 10-15 °C' de yaklaşık 2 saat karıştırıldı. Bu sırada TLC ile izoksazolin **37**'in bittiği gözlemlendi. Organik faz 2 defa 15' er mL sey.Na₂CO₃ çözeltisi ile ve 1 defa 20 mL su ile yıkandı. Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu ve çözücü uçuruldu. Ele geçen beyaz vaks katı bir sonraki aşamada saflaştırılmadan ve karakterize edilmeden kullanıldı. Verim 0.5 g, % 99.

3.4.59. 9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonil-2-(1H-benzo[d]imidazol-2-iltiy)asetat (**40**) sentezi



9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonil-2-klorasetat **39**, 0.50 g (1.37 mmol), K₂CO₃ 0.3 g (2.17 mmol) ve NaI 0.02 g, 15 mL aseton içinde karıştırıldı. Azot altında ve su banyosunda yaklaşık 10-15 dakika ısıtıldıktan sonra, 1H-benzo[d]imidazol-tiyol **27**, 0.21 g (1.40 mmol) eklendi ve 2 saat su banyosunda 50-60 °C' de ve azot atmosferinde ısıtıldı. Daha sonra oluşan kırmızı-kahve renkli çözeltinin üzerine 10 mL CH₂Cl₂ eklendi ve süzüldü. Çözücü evaporatörde uçuruldu ve geride kalan katı silika jel dolgululu kısa bir kolondan petrol eteri/diklormetan sistemi ile saflaştırıldı. Verim 0.5 g, % 76, sarımsı-turuncu katı. EN 101-102 °C.

İR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3062, 2954, 2920, 2850, 1739, 1620, 1589, 1562, 1512, 1469, 1439, 1408, 1358, 1281, 1230, 1169, 1134, 1076, 1053, 1014, 987, 926, 895, 841, 806, 764, 752, 698, 648, 613, 598, 548 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 7.68\text{-}7.66$ (m, 3H, Ar), $7.41\text{-}7.39$ (m, 4H, Ar), 7.22 (sext, $J = 3.2$ Hz, 2H, Ar), $4.78\text{-}4.70$ (m, 1H, C^5H), 4.20 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$), 3.95 (s, 2H, $-\text{SCH}_2\text{COO}-$), 3.40 (dd, $J_1 = 10$ Hz ve $J_2 = 16.4$ Hz, 1H, C^4H_1), 2.97 (dd, $J_1 = 8.4$ Hz ve $J_2 = 16.8$ Hz, 1H, C^4H_2), $1.69\text{-}1.58$ (m, 4H, 2CH_2), $1.35\text{-}1.28$ (m, 10H, 5CH_2) ppm.

3.5. Korozyon Testleri

3.5.1. Asidik korozif ortamda yapılan testlerde kullanılmak üzere metal plakaların hazırlanması

- ❖ Metal plakalar dikdörtgen şeklinde ve 0.1 cm kalınlığında, 2.2 cm genişliğinde ve 5.0 cm uzunluğunda olacak şekilde kesildi.
- ❖ Metal plakalar bir süre % 15' lik HCl çözeltisi içinde bekletilerek pas lekelerinin ve oksit tabakasının temizlenmesi sağlandı.
- ❖ Daha sonra plakalar piset kullanılarak saf su ile temizlendi.
- ❖ Plakalar bir süre aseton içinde bekletildi.
- ❖ Sonra plakalar sabit tartıma gelene kadar açık havada kurutuldu.

3.5.2. Asidik korozif ortamda yapılan testlerden sonra metal plakaların ölçüme hazırlanması

- ❖ Öngörülen test süresinden sonra, korozif ortamdan çıkarılan metal plakalar piset kullanılarak saf su ile temizlendi.
- ❖ Daha sonra plakalar aseton ile temizlendi.
- ❖ Plakalar sabit tartıma gelene kadar açık havada kurutuldu.

3.5.3. Gravimetrik ölçümler ve hesaplamalar

- ❖ Metal plakalar test öncesi ve test sonrası tartılarak iki değer arasındaki farktan kütle kaybı g cinsinden hesaplandı.

3.5.4. Yüzde inhibisyon etkinliklerinin hesaplanması

- ❖ Test edilen organik korozyon inhibitörlerinin yüzde inhibisyon etkinlikleri (% $\dot{I}E$) şu formülle hesaplandı:

$$\% \dot{I}E = \frac{W_o - W}{W_o}$$

Burada; % $\dot{I}E$: Yüzde inhibisyon etkinliği, W_o : İnhibitör içermeyen korozif çözeltide ölçülen metal kütle kaybı, W : İnhibitör içeren korozif çözeltide ölçülen metal kütle kaybı.

3.5.5. Asidik çözeltiler içinde gerçekleştirilen korozyon testleri

Her testin öncesinde 2 M'lık HCl ve 1.5 M H_2SO_4 stok çözeltileri taze olarak hazırlandı. Daha sonra metal plakalar, anlatıldığı şekilde hazırlandı. Test edilecek organik korozyon inhibitörleri belirli miktarlarda tartıldıktan sonra, plastik kapaklı, ~150 mL'lik cam kaplar içerisinde 10-15 mL asetonda çözüldü. İçerisine karıştırarak yavaşça 100 mL 2 M HCl veya 1.5 M H_2SO_4 çözeltisi eklendi ve kapağı kapatıldı. Diğer taraftan kontrol testi ve karşılaştırma için, bir başka kaba 10-15 mL aseton ve 100 mL 2 M HCl veya 1.5 M H_2SO_4 çözeltisi eklendi ve içerisine herhangi bir inhibitör eklenmedi. Diğer taraftan yüzey aktif madde ile yapılan denemelerde ek kontrol testi olarak, inhibitör amaçlı sadece yüzey aktif maddenin yer aldığı çözeltide yapıldı. Yukarıda anlatıldığı gibi hazırlanan inhibitörsüz asidik çözeltiye ve inhibitörlü asidik çözeltilere tartımı yapılan metal plakalar, bir ipe bağlanarak daldırıldı ve test süresince çözeltiler karıştırma yapılmadan bekletildi. Farklı korozyon inhibitörleri için test koşulları, çalışmanın "Araştırma sonuçları ve tartışma" kısmında ayrıntılı olarak verildi. Testlerin sonucundaki ölçümler ve hesaplamalar daha önce anlatıldığı gibi yapıldı.

3.5.6. Parafin esaslı mineral yağ ortamında gerçekleştirilen korozyon testleri

Standard (Anonim 1999)' de belirtilen özellikte seçilen metal çubuk silindirik olup, 7 cm uzunluğunda ve 1.1 cm çapındadır. Metal çubuğun element bileşimi şöyledir: Element = % (m/m): C = (0.15 – 0.20), Mn = (0.60 – 0.90), P = (en fazla 0.040), S = (en fazla 0.050), Si = (en fazla 0.10), Pb = (0.15 – 0.35). Metal çubuğun yüzeyi test öncesinde uygun çözücü ile silinerek temizlendi ve açık havada kurutuldu.

Test (Anonim 1999) standardı doğrultusunda gerçekleştirildi. 150 mL' lik bir cam silindir içine 100 mL mineral yağ alındı. Üzerine sentezlenen uygun korozyon inhibitörlerinden biri eklenerek, % 0.05 veya % 0.1' lik (w/v) çözeltisi hazırlandı. Bazı inhibitörlerin tamamen çözünebilmesi için silindirdeki yağ çözeltisini hafifçe ısıtmak gerekebilir. İnhibitör ortamda tamamen çözüldükten sonra bir desteğe tutturulan metal çubuk atmosfere açık olan bu çözeltiye daldırıldı. Silindir, ısıtıcı ve elektronik termometre ile ısıtılan gliserin banyosuna yerleştirilerek, 30 dakika 60 °C sabit sıcaklıkta ısıtılarak 700 rpm' de karıştırıldı. Sonra silindirdeki yağ çözeltisi üzerine yavaşça 10 mL destile su eklendi ve her bir inhibitör için çalışmanın "Araştırma Sonuçları ve Tartışma " kısmında verilen ilgili tablolarda belirtilen sürelerde ve 60 °C sıcaklıkta karıştırıldı. Test sonunda metal çubuğa şu işlemler uygulandı:

Metal dikkatlice süzgeç kağıdı ile silindi ve kontrol için kullanılan metal çubuk ile karşılaştırıldı. Bu arada iki farklı kontrol testi yapıldı;

Kontrol testi 1: Metal çubuk karıştırılan mineral yağ-su ortamına daldırıldı ve 60 °C' de 48 saat bekletildi.

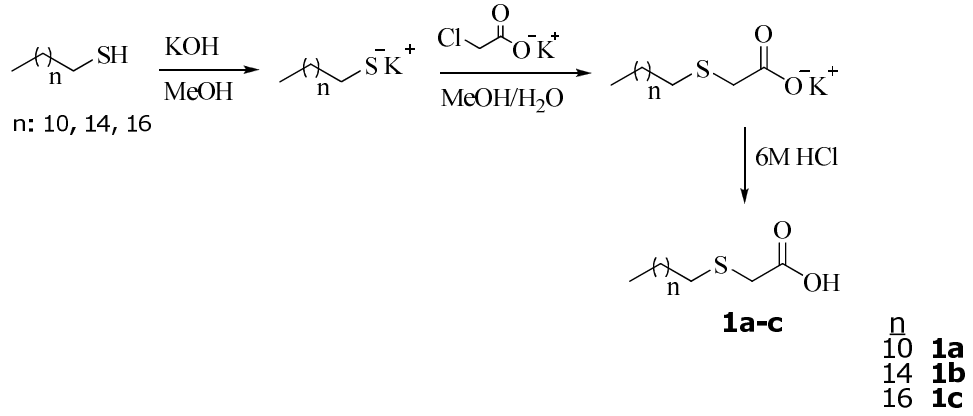
Kontrol testi 2: Metal çubuk karıştırılan ve sadece mineral yağ'dan oluşan ortama daldırıldı ve 60 °C' de 48 saat bekletildi. Tablolarda verilen test süreleri, her bir bileşik için rasgele seçildi. Ayrıca test süreleri standartta belirtilenden daha uzun tutuldu.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Organik Korozyon İnhibitörlerin Sentezi

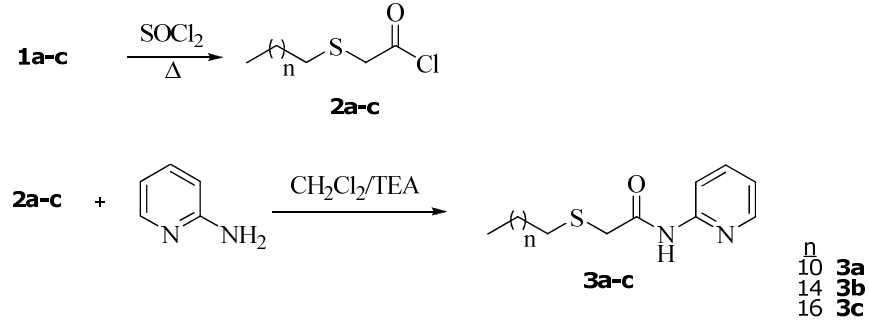
4.1.1. 2-(Alkilsülfanil)-N-(piridin-2-il)asetamid türevlerinin (3a-c) sentezi

Öncelikle klorasetik asit suda çözülerek K_2CO_3 ile etkileştirildi ve bir sonraki aşamada kullanılmak üzere tuz formuna dönüştürüldü. 1-Alkantiyollerin $H_2O/MeOH$ karışımında KOH ile potasyum tuzları hazırlandı ve potasyum klorasetat çözeltisi ile birlikte ısıtıldı. Reaksiyon sonunda ortamın asitlendirilmesiyle çöken katı ürün uygun çözücünden kristallendirmek suretiyle saflaştırıldı. Farklı uzunluktaki alkil zincirine sahip üç tiyol kullanılarak hazırlanan alkilsülfanil-asetik asit türevlerinin **1a-c** sentez şeması **Şekil 4.1.1.1'** de görülmektedir:



Şekil 4.1.1.1 Alkilsülfanil-asetik asit türevlerinin **1a-c** sentezi

Sentezlenen alkilsülfanil-asetik asitler **1a-c**, $SOCl_2$ ile birlikte ısıtılarak açıl klorür türevlerine **2a-c** dönüştürüldü ve daha sonra ele geçen açıl klorürler CH_2Cl_2 içinde 2-aminopiridin ile reaksiyona alınarak ilgili asetamid türevleri **3a-c** elde edildi. Bu amidlerin sentez şeması **Şekil 4.1.1.2'** de görülmektedir:



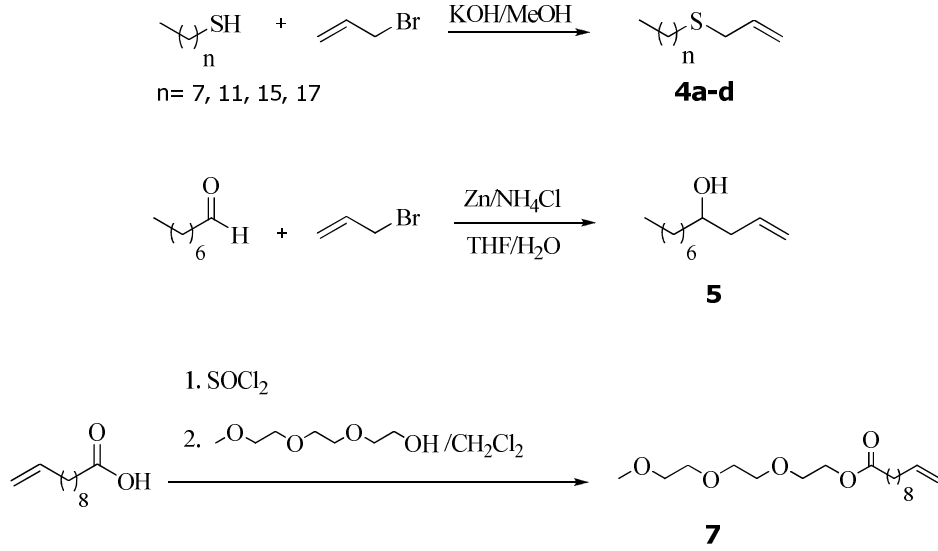
Şekil 4.1.1.2 2-(Alkilsülfanil)-N-(piridin-2-il)asetamid türevlerinin **3a-c** sentezi

İR spektrumunda asetamid türevi **3c'** ye ait, amid piki (-NH) $\bar{\nu} = 3258 \text{ cm}^{-1}$ 'de, amid karbonil gerilmesine ait pik (-NHC=O) $\bar{\nu} = 1684 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise, $\delta = 9.78 \text{ ppm}$ 'de (-NH $\text{C}=\text{O}$)'na ait 1 protonluk bir singlet gözlemlendi. Deneysel kısımda da belirtildiği gibi, piridin halkasına ait aromatik protonlar, 8.29-7.11 ppm bölgesinde farklı sayıda proton için singlet veya triplet olarak tespit edildi. (-SCH $_2$ C=ONH) grubuna ait olan iki protonluk singlet piki 3.41 ppm'de ve (-CH $_2$ SCH $_2$ C=ONH) grubuna ait olan iki protonluk triplet piki 2.61 ppm'de gözlemlendi. Bu spektroskopik veriler ilgili bileşiğin yapısına dair geçerli kanıt oluşturmaktadır.

4.1.2. 3-Fenil-4,5-dihidro-izoksazol türevlerinin (**8a-d**, **9** ve **10**) sentezi

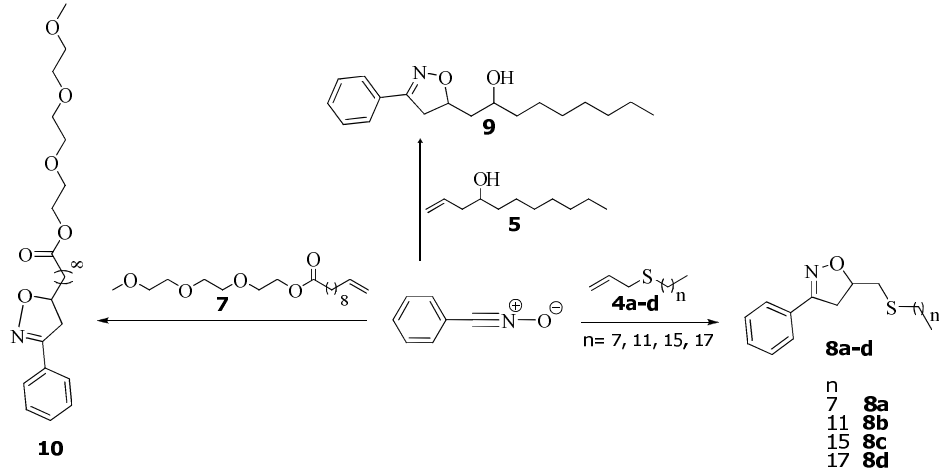
İzoksazolin türevlerinin sentezinde kullanılmak üzere uzun alkil zincirli alkenler yani, 1-allilsülfanil-alkan türevleri **4a-d**, undek-1-en-4-ol **5** ve undek-10-enoik asit 2-[2-(2-metoksi-etoksi)-etoksi]-etil ester **7** hazırlandı. 1-Allilsülfanil-alkan türevleri **4a-d** türevlerinin sentezinde ise, öncelikle KOH' in MeOH' deki çözeltisi hazırlandı ve daha sonra bu çözeltiliye uygun reaksiyon koşullarında sırası ile tiyol ve allil bromür eklendi. İlgili tiyo alken türevleri alkil zincirinin uzunluğuna bağlı olarak, renksiz sıvı veya beyaz vaks katı halinde elde edildi. **5** bileşiği literatürde (Wilson ve Guazzaroni 1989) tarafından verilen prosedüre göre % 85 verimle elde edildi. Ester grubu içeren alken **7'** in sentezinde ise öncelikle 10-undekenoik asit SOCl $_2$ ile 10-undekenoil klorür türevine dönüştürüldü. Daha sonra açıl klorür trietilen glikol monometil eter ile esterleştirilerek **7** bileşiği yüksek verimle elde edildi. Sentezlerde

kullanılan *syn*-benzaldoksim ise literatürde (Vogel's 1989) tarafından verilen prosedür doğrultusunda hazırlandı. İlgili alkenlerin sentez şeması **Şekil 4.1.2.1'** de görülmektedir:



Şekil 4.1.2.1 İzoksazolin türevlerinin sentezinde kullanılan alkenlerin **4a-d**, **5** ve **7** sentezi

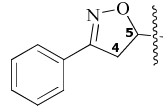
Bilindiği gibi nitril oksitler, bazı sterik engelli aromatik nitril oksitler dışında son derece kararsız ara ürünler olup kolayca dimerleşme eğilimi gösterirler. Dolayısı ile bu reaktif ara ürünler reaksiyon ortamında hazırlanıp kullanılmaktadır. Bu çalışmada da, 1,3-dipolar katılma reaksiyonlarında kullanılacak olan benzonitril-N-oksit ve devamında ürün olarak elde edilecek olan izoksazolin türevleri **8a-d**, literatürde (Hassner ve Lokanatha 1989) tarafından verilmiş olan deneysel prosedürden uyarlanarak sentezlendi. *Syn*-benzaldoksim düşük sıcaklıkta NaOCl ile reaksiyon ortamında N-hidroksibenzenkarboksimidoyl klorür'e dönüştürüldü ve daha sonra ortamda bulunan bazın katalizörlüğünde benzonitril-N-oksit oluşturdu. Burada baz olarak Et₃N yerine piridin kullanıldı. İlgili alken türevlerinin **4a-d**, **5** veya **7** eklenmesiyle izoksazolin türevleri **8a-d** oldukça iyi verimlerle elde edildi. İzoksazolin türevlerinin sentez şeması **Şekil 4.1.2.2'** de görülmektedir:



Şekil 4.1.2.2 İzoksazolin türevlerinin **8a-d**, **9** ve **10** sentezi

İR spektrumunda izoksazolin türevi **8a'** ya ait karakteristik pikler, $\bar{\nu} = 3060$, 1600 ve 1560 cm^{-1} 'de gözlenirken **9** bileşiği için de, $\bar{\nu} = 3368$, 3076 , 1591 ve 1562 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Spektrumda $\bar{\nu} = 3368 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen geniş bant alkil zincirine bağlı $-\text{OH}$ grubuna aittir. İzoksazolin **10'** a ait olan karakteristik İR pikleri ise sırasıyla, $\bar{\nu} = 3065$, 1739 , 1601 ve 1574 cm^{-1} 'de gözlemlendi. $\bar{\nu} = 1739 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen keskin pik izoksazolin türevinin karbonil ester ($-\text{C}=\text{O}$) gerilmesine aittir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumları değerlendirildiğinde ise, **8a** bileşiğinde izoksazolin halkasındaki 5'inci karbon atomuna bağlı proton, $\delta = 4.96\text{--}4.89 \text{ ppm}$ 'de multipler şeklinde gözlemlendi. Diğer taraftan izoksazolin halkasındaki 4' üncü karbon atomuna bağlı iki proton ise birbirinden farklılaşarak, $\delta = 3.47$ ve 3.29 ppm ' de doublet doubleti şeklinde sırası ile ($\text{dd}, J = 10 \text{ Hz}, J = 16.8 \text{ Hz}$) ve ($\text{dd}, J = 9.6 \text{ Hz}, J = 16.8 \text{ Hz}$) olarak eşleşme sabitleriyle birlikte tespit edildi. Alkil zincirinde yer alan ve ($-\text{SCH}_2\text{CH}_2-$)' e ait olan iki proton ise $\delta = 2.62 \text{ ppm}$ ' de triplet şeklinde gözlemlendi. Yine **9** bileşiği için izoksazolin halkasındaki 5' inci karbon atomuna bağlı proton, $\delta = 5.05\text{--}4.97 \text{ ppm}$ ' de multipler şeklinde gözlemlendi. Halkadaki 4' üncü karbon atomuna bağlı iki proton ise, $\delta = 3.48$ ve 3.04 ppm ' de doublet doubleti şeklinde sırası ile ($\text{dd}, J = 10.4 \text{ Hz}, J = 16.6 \text{ Hz}$) ve ($\text{dd}, J = 8.4 \text{ Hz}, J = 16.4 \text{ Hz}$) olarak eşleşme sabitleriyle birlikte tespit edildi. Yukarıdaki iki bileşiğe benzer olarak **10** bileşiği için, 5' inci karbon atomuna bağlı proton $\delta = 4.77\text{--}4.69 \text{ ppm}$ ' de multipler şeklinde gözlenirken, 4' üncü karbon atomuna bağlı iki proton ise, $\delta = 3.39$ ve 2.96 ppm ' de doublet doubleti şeklinde sırası ile ($\text{dd}, J = 10.4 \text{ Hz}, J = 16.4 \text{ Hz}$) ve ($\text{dd}, J = 8.4 \text{ Hz}, J = 16.4 \text{ Hz}$) olarak eşleşme sabitleriyle birlikte tespit edildi. Diğer taraftan

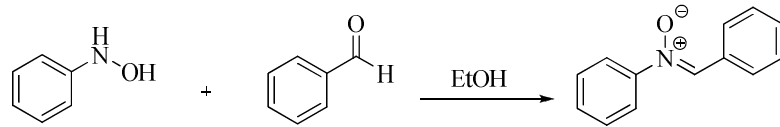
trietilen glikol monometil eterden gelen metoksi grubundaki (-OCH₃) H atomlarına ait üç protonluk sinyal, $\delta = 3.38$ ppm' de singlet şeklinde gözlemlendi. Aşağıda izoksazolin türevlerine ait heterohalkanın, 4 ve 5 nolu karbon atomları gösterilmektedir:



4.1.3. 2,3-Difenil-izoksazolidin türevlerinin (11, 12 ve 13) sentezi

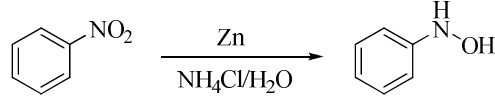
Nitronların sentezinde yaygın olarak kullanılan metotlar, N-alkil veya N-aril hidroksilaminlerin karbonil bileşikleriyle kondenzasyonu veya sekonder aminlerin veya N,N-dialkil hidroksilaminlerin çeşitli reaktiflerle oksidasyonudur. Literatürde çıkış bileşiği olarak çeşitli alkil veya aril nitronlar kullanılarak, izoksazolidin ve türevlerinin 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonu üzerinden sentezine ilişkin pek çok örnek vardır.

Bu çalışmada izoksazolidin türevlerinin (11, 12 ve 13) sentezinde kullanılan C,N-difenilnitron (N, α -difenilnitron), N-fenilhidroksilamin ve benzaldehidin oda sıcaklığında kondenzasyonundan hazırlandı (**Şekil 4.1.3.1**).



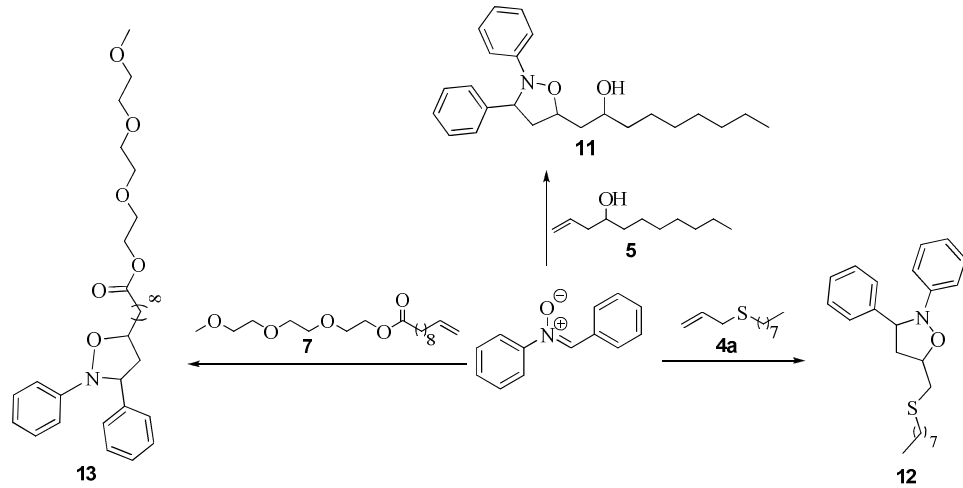
Şekil 4.1.3.1 C,N-Difenilnitron sentezi

N-Fenilhidroksilamin nitrobenzenin, NH_4Cl ve Zn beraberinde indirgenmesi ile hazırlandı (**Şekil 4.1.3.2**).



Şekil 4.1.3.2 N-fenilhidroksilamin sentezi

İzoksazolidin türevlerinin (**11**, **12** ve **13**) sentezinde, C,N-difenilnitron hazırlanan alkenlerle (**4a**, **5** ve **7**) toluen içinde reflüks edildi. Genellikle nitron molekülünün O atomu, dipolarofilin yani alken molekülünün sterik engelli veya kalabalık tarafından regiospesifik olarak katılarak tek ürün oluşturmaktadır. Bu çalışmada C,N-difenilnitronun yukarıda belirtilen alkenlerle (**4a**, **5** ve **7**) 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonunda, bir miktar diğer izomerlerden de oluştuğu gözlemlendi. **Şekil 4.1.3.3'** de izoksazolidin türevlerinin (**11**, **12** ve **13**) sentez şeması görülmektedir:

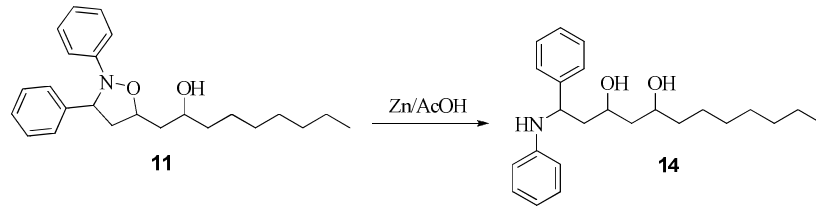


Şekil 4.1.3.3 İzoksazolidin türevlerinin **11**, **12** ve **13** sentezi

1-(2,3-Difenil-izoksazolidin-5-il)-nonan-2-ol, **11** bileşiği izomer karışımı halinde elde edilirken, 5-Oktilsülfanilmetil-2,3-difenilizoksazolidin, **12** kolon kromatografisi ile saflaştırma sonrasında, tek izomer olarak sarı renkli yağimsı bir sıvı halinde % 36 verimle elde edildi. Ayrıca, 9-(2,3-difenil-izoksazolidin-5-il)-nonanoik asit 2-[2-(2-metoksi-etoksi)-etoksi]-etil ester, **13** kolon kromatografisi ile saflaştırma sonrasında, tek izomer olarak sarı renkli yağimsı bir sıvı halinde % 48 verimle elde edildi. İR spektrumunda izoksazolidin türevi **11'** e ait pikler, $\bar{\nu} = 3419, 3073, 1248$ ve 1029 cm^{-1} 'de gözlemlendi. **11'** e ait spektrumda, $\bar{\nu} = 3419 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen geniş bant alkil zincirine bağlı -OH grubundan kaynaklanmaktadır. $\bar{\nu} = 3073, 1248$ ve 1029 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise sırası ile (=C-H, Ar) gerilmesine ve izoksazolidin halkasındaki (N-O) ve (C-O) bağlarına aittir. İR spektrumunda izoksazolidin türevi **12'** ye ait pikler, $\bar{\nu} = 3073, 1261$ ve 1028 cm^{-1} 'de gözlemlendi. **12'** ye ait spektrumda, $\bar{\nu} = 3073 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik (=C-H, Ar) gerilmesine, $\bar{\nu} = 1261$ ve 1028 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise sırası ile izoksazolidin halkasındaki (N-O) ve (C-O) bağlarına aittir. **13'** e ait İR spektrumunda, $\bar{\nu} = 3035, 1738, 1251$ ve 1024 cm^{-1} 'de gözlenen pikler sırası ile (=C-H, Ar) gerilmesine, karbonil ester (-C=O) gerilmesine, izoksazolidin halkasındaki (N-O) gerilmesine ve (C-O) gerilmesine aittir. İzoksazolidin türevlerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında, **11** bileşiği için $\delta = 4.74 \text{ ppm}$ 'de gözlenen pik izoksazolidin halkasındaki 3 nolu karbon atomuna bağlı olan tek protona aittir ($J = 8 \text{ Hz}$). $\delta = 4.57-4.34 \text{ ppm}$ 'de multipllet şeklinde gözlenen pik ise izoksazolidin halkasındaki 5 nolu karbon atomuna bağlı olan tek protona aittir. Sırası ile $\delta = 2.98-2.88 \text{ ppm}$ ve $2.18-2.08 \text{ ppm}$ 'de birer protonluk multipllet şeklinde gözlenen pikler, izoksazolidin halkasındaki 4 nolu karbon atomuna bağlı olan iki protona aittir. **12** bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, $\delta = 4.76 \text{ ppm}$ 'de, $J = 7.6 \text{ Hz}$ olacak şekilde izoksazolidin halkasının 3 nolu karbon atomuna bağlı tek protona ait tripllet şeklinde bir pik gözlemlendi. $\delta = 4.43-4.35 \text{ ppm}$ 'de multipllet şeklinde gözlenen pik ise izoksazolidin halkasındaki 5 nolu karbon atomuna bağlı olan tek protona aittir. **13** bileşiği için ise, $\delta = 4.75 \text{ ppm}$ 'de, $J = 7.6 \text{ Hz}$ olacak şekilde izoksazolidin halkasının 3 nolu karbon atomuna bağlı tek protona ait tripllet şeklinde bir pik gözlemlendi. $\delta = 4.23 \text{ ppm}$ 'de, $J = 5.4 \text{ Hz}$ olacak şekilde, [(-C=O)OCH₂CH₂O-] protonlarına ait 2 protonluk bir tripllet gözlemlendi. İzoksazolidin halkasının 5 nolu karbon atomunda yer alan tek protona ait multipllet, $\delta = 4.18-4.11 \text{ ppm}$ 'de gözlemlendi. $\delta = 3.38 \text{ ppm}$ 'de (-OCH₃) protonlarına ait 3 protonluk bir singlet gözlemlendi. Sırası ile $\delta = 2.88 \text{ ppm}$ ve 2.04 ppm 'de birer protonluk ddd şeklinde gözlenen pikler, izoksazolidin halkasındaki 4 nolu karbon atomuna bağlı olan iki protona aittir. 2.33 ppm 'de $J = 7.2 \text{ Hz}$ eşleşme sabiti ile tripllet şeklinde gözlenen pik ise, [-CH₂(C=O)OCH₂-]'deki işaretli iki protona aittir.

4.1.4. 1-Fenil-1-fenilamino-dodekan-3,5-diol (**14**) sentezi

İzoksazolidin türevi **11**, Zn/CH₃COOH beraberinde indirgendi. Sentez şeması **Şekil 4.1.4.1'** de görülmektedir. Sentezlenen diol türevi **14'** e ait İR spektrumunda karakteristik bantlar, $\bar{\nu} = 3341, 3269, 3034, 1140$ ve 876 cm^{-1} 'de gözlemlendi.



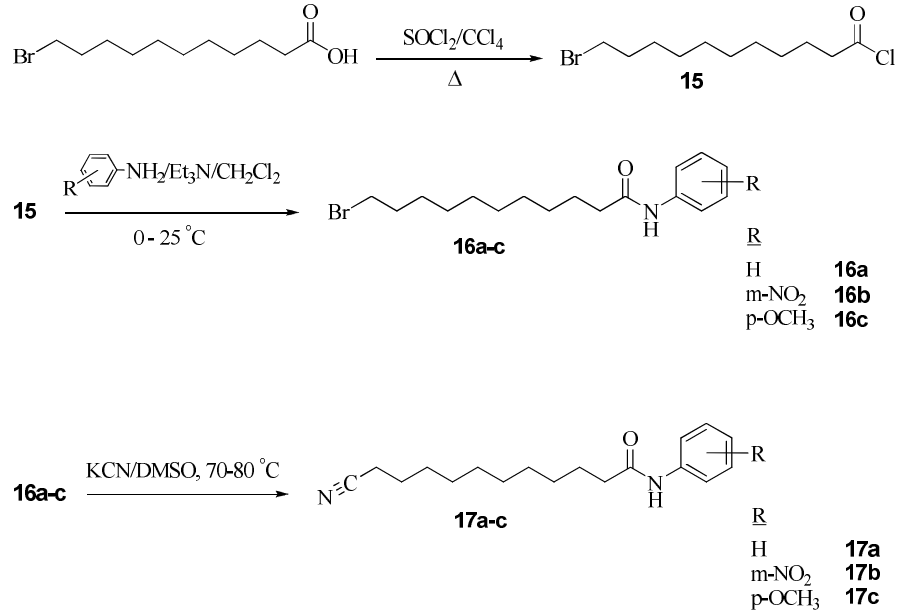
Şekil 4.1.4.1 1-Fenil-1-fenilamino-dodekan-3,5-diol **14** sentezi

12 bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumunda, $\delta = 4.56-4.53 \text{ ppm}'$ de gözlenen tek protonluk multiplet, (PhNHPhCH₂-)' na aittir. -OH grubunun yer aldığı karbon atomlarına bağlı protonlar, $\delta = 4.23-4.05 \text{ ppm}$ aralığında gözlenirken, 2, 4, ve 6 nolu karbon atomlarında yer alan protonlara ait sinyaller, $\delta = 2.20-1.67 \text{ ppm}$ aralığında gözlemlendi. Metil (-CH₃) protonlarına ait 3 protonluk triplet, $\delta = 0.88 \text{ ppm}'$ de $J = 7.2 \text{ Hz}$ eşleşme sabiti ile gözlemlendi.

4.1.5. 11-Siyano-N-arilundekanamid (**17a-c**) ve 11-tiyosiyano-N-arilundekanamid türevlerinin (**18a-c**) sentezi

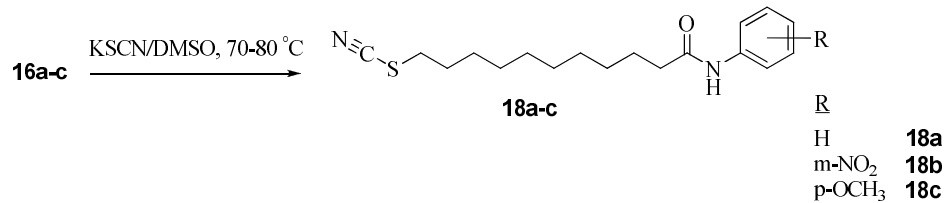
11- Bromo undekanoik asit SOCl₂ ile CCl₄ içinde, bir açıl klorür türevi olan 11-bromo undekanoil klorüre **15** dönüştürüldü. Ele geçen açıl klorür saflaştırılmadan bir sonraki aşamada kullanıldı. İlgili arilamin Et₃N ile birlikte CH₂Cl₂ içinde çözüldü ve üzerine uygun sıcaklıkta açıl klorür **15** damlatıldı. Reaksiyon ortamından izolasyon sonrasında ve gerekirse kristallendirme sonrasında 11-Bromo-N-arilundekanamid türevleri **16a-c**, oldukça iyi verimlerle elde edildi. Daha sonra elde edilen bu amid türevleri, KCN ile DMSO içinde ısıtmaya alındı ve yaklaşık 3 saat sonra ürün olan 11-siyano-N-arilundekanamid **17a-c** ortamdan izole edildi. **Şekil**

4.1.5.1' de 11-siyano-N-arilundekanamid **17a-c** türevlerinin sentez şeması görülmektedir:



Şekil 4.1.5.1 11-Siyano-N-arilundekanamid **17a-c** türevlerinin sentezi

11-Tiyosiyano-N-arilundekanamid türevleri **18a-c**, benzer şekilde DMSO içinde KSCN kullanılarak oldukça yüksek verimlerle sentezlendi. Bu türevlerin sentez şeması **Şekil 4.1.5.2'** de görülmektedir:



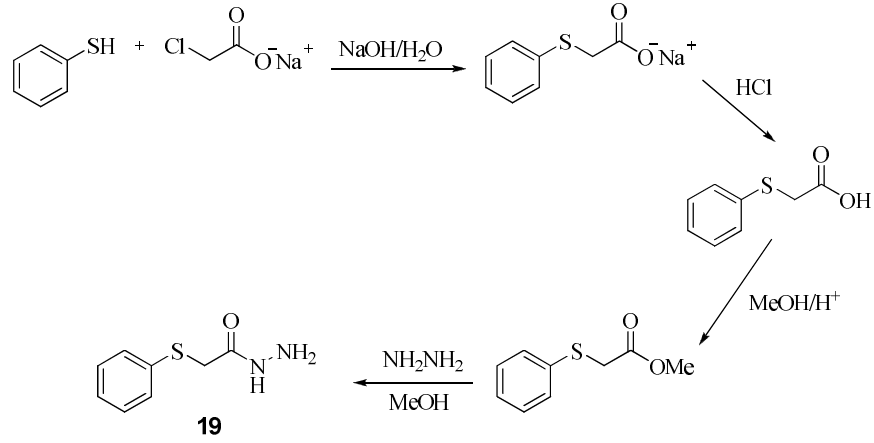
Şekil 4.1.5.2 11-Tiyosiyano-N-arilundekanamid **18a-c** türevlerinin sentezi

İR spektrumları değerlendirildiğinde karakteristik pikler **16a** bileşiği için $\bar{\nu} = 3309, 3061$ ve 1663 cm^{-1} 'de, **16b** bileşiği için $\bar{\nu} = 3346, 3100$ ve 1680 cm^{-1} 'de, **16c** bileşiği için $\bar{\nu} = 3298, 3059$ ve 1656 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Spektrumlarda gözlenen bu gerilmeler sırası ile, amid (-NH), aromatik (=C-H, Ar) ve amid karbonil (C=O) gerilmelerine aittir. **17a** bileşiği için karakteristik İR pikleri, $\bar{\nu} = 3433, 3066, 2241$ ve 1664 cm^{-1} 'de, **17b** bileşiği için karakteristik İR pikleri, $\bar{\nu} = 3322, 3095, 2249, 1703, 1525, 1349$ ve 1325 cm^{-1} 'de, **17c** bileşiği için karakteristik İR pikleri, $\bar{\nu} = 3270, 3066, 2239$ ve 1647 cm^{-1} 'de gözlemlendi. $3433, 3322$ ve 3270 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar amid grubunun (-NH) başına aittir. 3066 ve 3095 cm^{-1} 'de gözlenen pikler aromatik (=C-H, Ar) gerilmesine aittir. $2241, 2249$ ve 2239 cm^{-1} 'de gözlenen keskin pikler ise (-CN) grubuna aittir. $1664, 1703, 1647 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen keskin pikler amid karbonil (C=O) gerilmelerine aittir. **17b** bileşiği için, 1349 ve 1325 cm^{-1} 'de gözlenen pikler aromatik halkaya bağlı olan (-NO₂) grubuna aittir. ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde ise, **17a** bileşiği için $\delta = 7.24 \text{ ppm}$ 'de (-NH_C=O) amid protonuna ait 1 protonluk geniş bir singlet gözlemlendi. Karbonile komşu C atomuna bağlı 2 proton (CH₂C=O) ve nitril grubuna komşu olan karbon atomunda yer alan 2 proton (-CH₂CN) için, $\delta = 2.37-2.31 \text{ ppm}$ aralığında 4 proton değerinde bir multiplet gözlemlendi. **17b** bileşiği için $\delta = 7.74 \text{ ppm}$ 'de (-NH_C=O) amid protonuna ait 1 protonluk geniş bir singlet gözlemlendi. Karbonile komşu karbon atomuna bağlı 2 proton (CH₂C=O) için, $\delta = 2.41 \text{ ppm}$ 'de bir triplet gözlemlendi ($J = 6.8 \text{ Hz}$). Nitril grubuna komşu olan karbon atomunda yer alan 2 proton (-CH₂CN) için, $\delta = 2.36 \text{ ppm}$ 'de bir triplet ($J = 6.8 \text{ Hz}$) gözlemlendi. Benzer şekilde **17c** bileşiği için $\delta = 7.19 \text{ ppm}$ 'de (-NH_C=O) amid protonuna ait 1 protonluk geniş bir singlet gözlemlendi. Aromatik halkaya bağlı metoksi grubuna (-OCH₃) ait, 3.79 ppm 'de 3 protonluk bir singlet tespit edildi. Karbonile komşu karbon atomuna bağlı 2 proton (CH₂C=O) için, $\delta = 2.34 \text{ ppm}$ 'de bir triplet ($J = 6.8 \text{ Hz}$) gözlenirken, nitril grubuna komşu olan karbon atomunda yer alan 2 proton (-CH₂CN) için, $\delta = 2.31 \text{ ppm}$ 'de yine bir triplet ($J = 6.8 \text{ Hz}$) gözlemlendi. **18a-c** bileşiklerine ait karakteristik İR pikleri; $3319, 3058, 2152, 1665 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $3338, 3120, 2152, 1706, 1348, 1322 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve $3292, 3060, 2155, 1653 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Bu bileşikler için, $3319, 3338$ ve 3292 cm^{-1} 'de gözlenen pikler amid karbonilinin (-NH) başına aittir. Diğer taraftan, $3058, 3120$ ve 3060 cm^{-1} 'de gözlenen pikler aromatik (=C-H, Ar) gerilmesine aittir. 2152 ve 2155 cm^{-1} 'de gözlenen pikler (-SCN) grubuna aittir. Amid karbonil (C=O) gerilmelerine ait pikler ise, $1665, 1706$ ve 1653 cm^{-1} 'de gözlemlendi. **18a** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda $\delta = 7.24 \text{ ppm}$ 'de (-NH_C=O) amid protonuna ait 1 protonluk geniş bir singlet gözlemlendi. (-CH₂SCN) protonları için 2.94 ppm 'de 2 protonluk bir triplet gözlemlendi ($J = 7.2 \text{ Hz}$). Karbonil grubuna komşu (-CH₂SCN) grubunda yer alan iki

proton için 2.34 ppm' de bir triplet tespit edildi ($J = 7.2$ Hz). 1.82 ppm ve 1.73 ppm' de sırası ile (C=OCH₂CH₂-ve -CH₂CH₂CN) protonları için ikişer protonluk quintet gözlemlendi. Eşleşme sabitleri sırası ile $J = 7.6$ Hz ve $J = 7.2$ Hz. **18b** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda $\delta = 7.70$ ppm'de (-NH₂C=O) amid protonuna ait 1 protonluk geniş bir singlet gözlemlendi. (-CH₂SCN) protonları için 2.95 ppm' de 2 protonluk bir triplet gözlemlendi ($J = 7.2$ Hz). Karbonil grubuna komşu (-CH₂SCN) grubunda yer alan iki proton için 2.41 ppm' de bir triplet tespit edildi ($J = 7.6$ Hz). 1.83 ppm ve 1.74 ppm' de sırası ile (C=OCH₂CH₂-ve -CH₂CH₂CN) protonları için ikişer protonluk quintet gözlemlendi. Eşleşme sabitleri sırası ile $J = 7.2$ Hz ve $J = 8$ Hz. **18c** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda $\delta = 7.21$ ppm'de (-NH₂C=O) amid protonuna ait 1 protonluk geniş bir singlet gözlemlendi. 3.78 ppm'de aromatik halkaya bağlı olan (-OCH₃) protonları için 3 proton değerinde bir singlet gözlemlendi. (-CH₂SCN) protonları için 2.94 ppm' de 2 protonluk bir triplet gözlemlendi ($J = 7.2$ Hz). Karbonil grubuna komşu (-CH₂SCN) grubunda yer alan iki proton için 2.32 ppm' de bir triplet tespit edildi ($J = 7.6$ Hz). 1.81 ppm ve 1.71 ppm' de sırası ile (C=OCH₂CH₂-ve -CH₂CH₂CN) protonları için ikişer protonluk quintet gözlemlendi. Eşleşme sabitleri ise $J = 7.6$ Hz'dir.

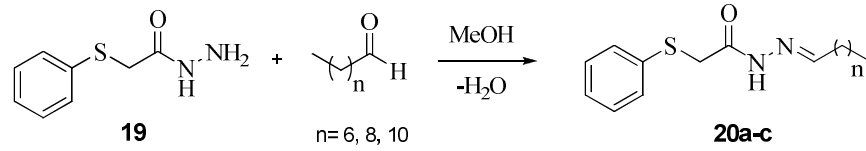
4.1.6. N-Alkiliden- ve N-alkil-2-(feniltiyo)asetohidrazid türevlerinin (20a-c), (21a-c) sentezi

2-(Feniltiyo)asetik asit tiyofenolün sulu sodyum hidroksit çözeltisi klorasetik asit ile etkileştirilerek sentezlendi. Hazırlanan bu asit H₂SO₄ katalizörlüğünde metil esteri olan metil-2-(feniltiyo)asetata dönüştürüldü. Daha sonra metil esteri, MeOH içinde hidrazin ile ısıtılarak 2-(Feniltiyo)asetohidrazid **19** sentezlendi (**Şekil 4.1.6.1**). Bileşiğe ait İR spektrumunda, $\bar{\nu} = 3290, 3097$ ve 1649 cm⁻¹ 'de gözlenen pikler sırası ile, (-NH), aromatik (=C-H, Ar) ve (C=O) bağlarına aittir.



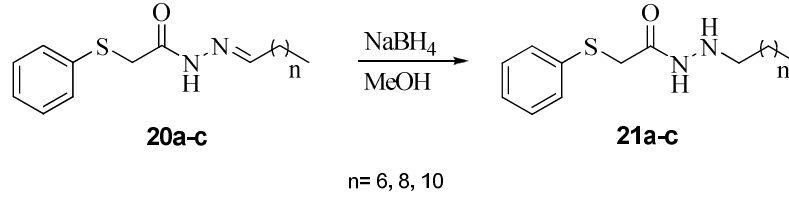
Şekil 4.1.6.1 2-(Feniltiyo)asetohidrazid **19** sentezi

Asetohidrazid **19**, ilgili uzun alkil zincirli aldehit ile MeOH içinde su banyosunda ısıtıldı. Kristallendirme sonrasında N-Alkiliden-2-(feniltiyo)asetohidrazid türevleri **20a-c** iyi verimlerle elde edildi (**Şekil 4.1.6.2**).



Şekil 4.1.6.2 N-Alkiliden-2-(feniltiyo)asetohidrazid türevlerinin **20a-c** sentezi

Daha sonra, N-alkiliden türevleri MeOH içinde NaBH_4 ile indirgenerek N-alkil-2-(feniltiyo)asetohidrazidler **21a-c** hazırlandı (**Şekil 4.1.6.3**).



Şekil 4.1.6.3 N-Alkil-2-(feniltiyo)asetohidrazid türevlerinin **21a-c** sentezi

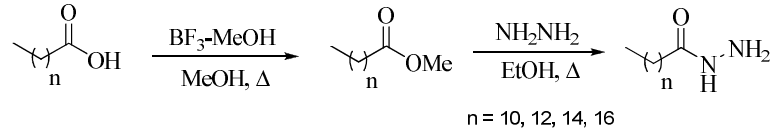
N-Alkiliden-2-(feniltiyo)asetohidrazid türevlerinin **20a-c**, İR spektrumlarında sırası ile şu karakteristik pikler gözlemlendi; **20a** için $\bar{\nu} = 3211, 3067, 1665, \text{ve } 1629 \text{ cm}^{-1}$, **20b** için $\bar{\nu} = 3213, 3067, 1677 \text{ ve } 1634 \text{ cm}^{-1}$, **20c** için $\bar{\nu} = 3222, 3080, 1664 \text{ ve } 1633 \text{ cm}^{-1}$. $\bar{\nu} = 3211-3222 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen pikler (-NH) bağına, $3067-3080 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen pikler aromatik (=C-H, Ar) gerilmesine, $1664-1677 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen pikler (C=O) gerilmesine ve $1629-1634 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen pikler ise (-C=N) gerilmesine aittir. Bu bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında (CONH) protonu singlet olarak sırası ile **20a-c** için $\delta = 9.41, 9.40 \text{ ve } 9.42 \text{ ppm}'$ de gözlemlendi. İmin bağında yer alan bir proton (-N=CH) için sırası ile $\delta = 7.10, 7.10 \text{ ve } 7.11 \text{ ppm}'$ de bir protonluk triplet gözlemlendi. Eşleşme sabitleri de $J = 5.2 \text{ Hz}$ olarak hesaplandı. Bu bileşiklerdeki (*PhSCH*₂) hidrojenleri için $\delta = 4.01 \text{ ppm}'$ de 2 proton değerinde bir singlet gözlemlendi. (-N=CHCH₂) protonları multiplet olarak $\delta = 2.34 \text{ ppm}'$ de gözlemlendi. (-N=CHCH₂CH₂) protonları quintet olarak $\delta = 1.50 \text{ ppm}'$ de gözlemlendi. Eşleşme sabitleri sırası ile $J = 7.2, 6.8 \text{ ve } 7.6 \text{ Hz}$ olarak hesaplandı. Uç (-CH₃) protonlarına ait 3 proton değerindeki triplet sinyaller sırası ile $\delta = 0.89, 0.88 \text{ ve } 0.88 \text{ ppm}'$ de gözlemlendi ve eşleşme sabitleri $J = 7.2 \text{ Hz}$ olarak hesaplandı.

21a-c bileşiklerinin İR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler; **21a** için $\bar{\nu} = 3286, 3214, 3012 \text{ ve } 1650 \text{ cm}^{-1}$, **21b** için $\bar{\nu} = 3287, 3217, 3011 \text{ ve } 1650 \text{ cm}^{-1}$ ve **21c** için $\bar{\nu} = 3287, 3214, 3014 \text{ ve } 1650 \text{ cm}^{-1}$. $\bar{\nu} = 3286-3287 \text{ cm}^{-1}$ ve $3214-3217 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler (-NH) bağına, $\bar{\nu} = 3011-3014 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen pikler (=C-H, Ar) gerilmesine ve 1650 cm^{-1} 'de gözlenen pikler (C=O) gerilmesine aittir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında amid protonu (CONH) singlet olarak sırası ile $\delta = 7.99, 7.98 \text{ ve } 7.98 \text{ ppm}'$ de gözlemlendi. (C=ONHNH) protonu singlet olarak $\delta = 4.55 \text{ veya } 4.54 \text{ ppm}'$ de tespit edildi. (*PhSCH*₂) protonları singlet olarak δ

= 3.65 ppm' de gözlendi. (-NNCH₂) protonları triplet olarak $\delta = 2.71$ ppm' de gözlendi ve eşleşme sabitleri sırası ile $J = 7.6, 7.2$ ve 7.2 Hz olarak hesaplandı.

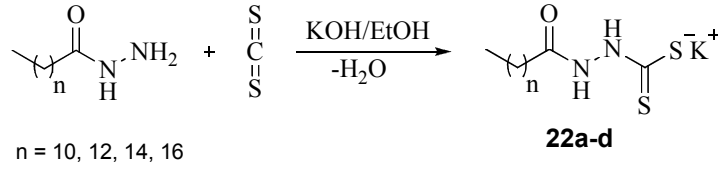
4.1.7. Potasyum 2-alkanoilhidrazinkarboditiyoat türevlerinin (22a-d) sentezi

Karboksilli asit hidrazidler şu şekilde hazırlandı: Önce uzun alkil zincirli asitler BF₃.MeOH katalizörlüğünde metil esterlerine dönüştürüldü ve daha sonra, equivalent miktarda hidrazin hidrat ile etanol içinde birkaç saat kaynatılarak ilgili hidrazidler sentezlendi. Oluşan hidrazidler etanolden kristallendirmek suretiyle saflaştırıldı ve erime noktalarının literatür değerleriyle uyumlu olduğu gözlendi. C₁₂, C₁₄, C₁₆ ve C₁₈ asitlerin hidrazid türevlerinin sentez şeması **Şekil 4.1.7.1'** de görülmektedir:



Şekil 4.1.7.1 Karboksilli asit hidrazidlerinin sentezi

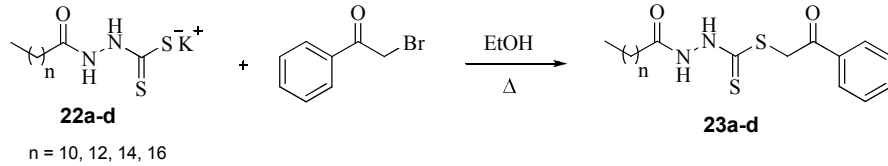
Potasyum 2-alkanoilhidrazinkarboditiyoat türevleri **22a-d**, ilgili hidrazidlerinin KOH ve CS₂ beraberinde EtOH içinde ısıtılması ile hazırlandı **Şekil 4.1.7.2**. Sentezlenen tuzlar erime noktasında bozunmaktadır. Bu bileşiklere ait İR spektrumlarında, $\bar{\nu} = 3448$ cm⁻¹ 'de gözlenen geniş pik (-NH) grubuna ve 1647 cm⁻¹ 'de gözlenen pik ise karbonil (C=O) grubuna aittir.



Şekil 4.1.7.2 Potasyum 2-alkanoilhidrazinkarboditiyoat türevlerinin **22a-d** sentezi

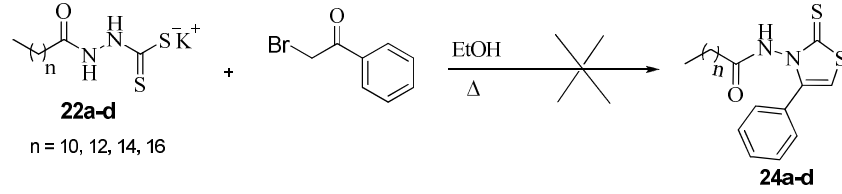
4.1.8. 2-Okzo-2-feniletıl-2-alkanoilhidrazinkarboditiyoat türevlerinin (23a-d) sentezi

Potasyum 2-alkanoilhidrazinkarboditiyoat türevleri **22a-d**, etanol içinde fenasil bromür ile ısıtıldı ve gerekli izolasyon aşamalarından sonra elde edilen katı ürün petrol eterinden kristallendirildi. Karboditiyoat türevlerinin sentez şeması **Şekil 4.1.8.1'** de görülmektedir:



Şekil 4.1.8.1 2-Okzo-2-feniletıl-2-alkanoilhidrazinkarboditiyoat türevlerinin **23a-d** sentezi

Aslında burada hedeflenen, N-(2-tiyoksotiyazolidin-3-il)alkanamid **24a-d** türevlerinin sentezlenmesi idi, ancak bu reaksiyon koşullarında beklenen halkalaşma olmadı ve süstitüsyon reaksiyonu gerçekleşti (**Şekil 4.1.8.2**).

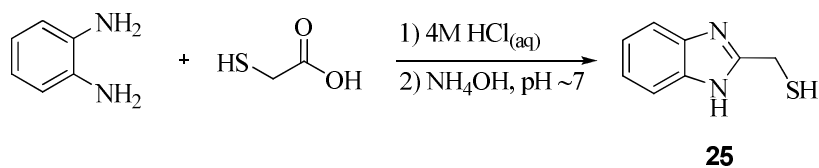


Şekil 4.1.8.2 N-(2-Tiyoksotiyazolidin-3-il)alkanamid türevlerinin **24a-d** sentezi

İR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler; $\bar{\nu} = 3444-3471 \text{ cm}^{-1}$ aralığında (-NH) grubuna ait gerilme, $\bar{\nu} = 3058-3059 \text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik (=C-H, Ar) gerilmesi, $\bar{\nu} = 1691-1693 \text{ cm}^{-1}$ ve $1682-1685 \text{ cm}^{-1}$ aralıklarında (C=O) gerilmeleri. Bu bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları değerlendirildiğinde, $\delta = 4.91 \text{ ppm}'$ de (SCSCH₂-) protonlarına ait iki proton değerinde birer singlet gözlemlendi. Bu sinyal, reaksiyonda tiyoksotiyazolidin halkasının oluşumu için beklenen halka kapanmasının gerçekleşmediğinin kanıtıdır. Diğer taraftan tiyoksotiyazolidin halkasındaki H-5 protonuna ait tek protonluk singletin gözlenmesi de bunu doğrulamaktadır. **23a** için $\delta = 2.81 \text{ ppm}'$ de, (CH₂CON) protonlarına ait iki protonluk bir triplet ($J = 7.2 \text{ Hz}$) gözlemlendi. **23b-c** için bu pik $\delta = 2.82 \text{ ppm}'$ de yine triplet olarak, $J = 7.6 \text{ Hz}'$ lik eşleşme sabiti ile birlikte gözlemlendi. (-CH₂-CH₂-CH₂-) protonlarına ait iki protonluk quintet $\delta = 1.71 \text{ ppm}'$ de gözlemlendi ($J = 7.2-8 \text{ Hz}$).

4.1.9. 11-((1H-Benzo[d]imidazol-2-il)metiltiyol)-N-benzil ve N-arilundekanamid türevlerinin (26a-d) sentezi

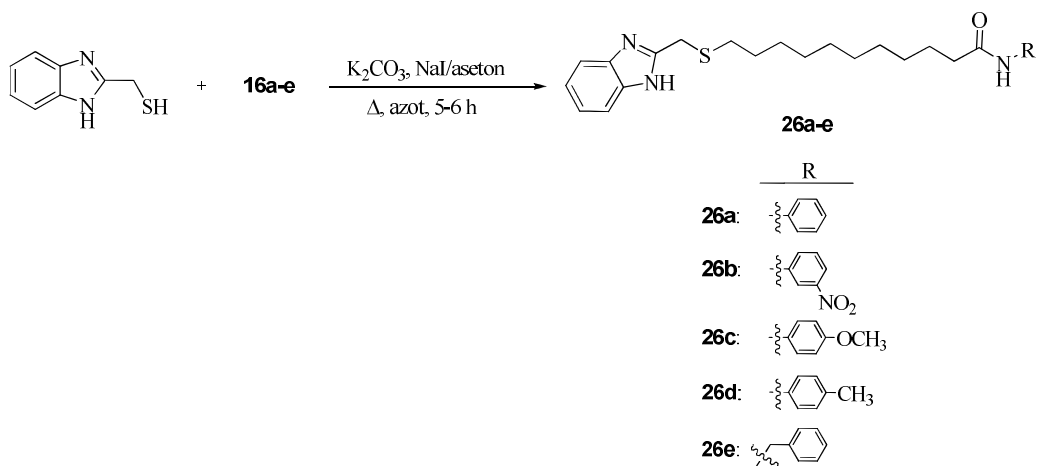
(1H-Benzo[d]imidazol-2-il)metantiyol **25** sentezi şöyle gerçekleştirildi: O-Fenilendiamin ve tiyoglikolik asit 4M HCl içinde azot altında kaynatıldı. Deneysel kısımda ayrıntılı verilen izolasyon aşamalarından sonra ürün elde edildi. Bileşik **25'** e ait sentez şeması **Şekil 4.1.9.1'** de görülmektedir:



Şekil 4.1.9.1 (1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metantiyol **25** sentezi

Buradaki sentezlerde kullanılan 11-Bromo-*N*-arilundekanamid türevleri **16a-c** daha önce anlatıldığı gibi sentezlendi. **16d-e** bileşikleri de benzer yöntemle oldukça iyi verimlerle sentezlendi. Amid (-NH), aromatik (=C-H, Ar) ve amid karbonil (C=O) gerilmelerine ait karakteristik İR pikleri **16d** bileşiği için sırası ile, $\bar{\nu} = 3303, 3041$ ve 1659 cm^{-1} 'de, **16e** bileşiği için ise, $\bar{\nu} = 3289, 3086$ ve 1631 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

(1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metantiyol **25** ve 11-Bromo-*N*-arilundekanamid türevleri **16a-d** azot atmosferinde ve aseton içinde, K_2CO_3 ve katalitik miktarda NaI beraberinde kaynatıldı. Başlangıç amid bileşiğinin reaksiyon ortamında bitişini ince tabaka kromatografisi ile takip edildi. Uygun izolasyon ve saflaştırma prosedürlerinden sonra **26a-d** bileşikleri yüksek verimlerle elde edildi. Bu bileşiklere ait sentez şeması **Şekil 4.1.9.2'** de görülmektedir:

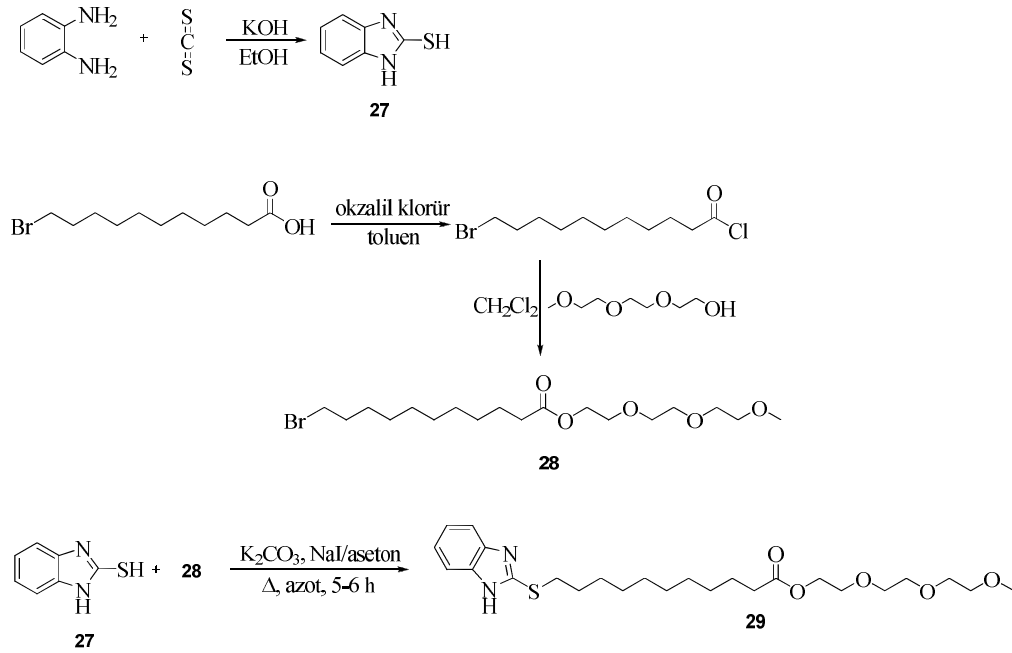


Şekil 4.1.9.2 11-((1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metiltiyol)-*N*-benzil ve *N*-arilundekanamid türevlerinin **26a-d** sentezi

Bileşik **26a'** ya ait karakteristik İR pikleri; amid (-NH) piki $\bar{\nu} = 3293 \text{ cm}^{-1}$, aromatik (=C-H, Ar) gerilmesi 3053 cm^{-1} , amid karbonil (C=O) gerilmesi 1659 cm^{-1} 'de gözlemlendi. **26b-e** bileşikleri için bu İR pikleri sırası ile $3368, 3088, 1678 \text{ cm}^{-1}$; $3288, 3055, 1658 \text{ cm}^{-1}$; $3305, 3052, 1660 \text{ cm}^{-1}$ ve $3291, 3062, 1641 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. $^1\text{H-NMR}$ spektrumları değerlendirildiğinde **26a** bileşiği için; $\delta = 7.54 \text{ ppm}'$ de amid (-NH $\text{C}=\text{O}$) hidrojenine ait 1 proton değerinde singlet şeklinde bir pik, $\delta = 3.98 \text{ ppm}'$ de molekülün benzimidazol tarafındaki (-CH $_2$ SCH $_2$ CN $_2$) iki proton için singlet şeklinde bir pik, molekülün yine benzimidazol tarafındaki (-CH $_2$ SCH $_2$ CN $_2$) iki proton için $\delta = 2.48 \text{ ppm}'$ de bir triplet ($J = 7.6 \text{ Hz}$), molekülün amid tarafındaki (-CH $_2$ CONH) iki proton için $\delta = 2.37 \text{ ppm}'$ de bir triplet ($J = 7.6 \text{ Hz}$), $\delta = 1.72 \text{ ppm}'$ de (2CH $_2$) protonları için 4 proton değerinde bir quintet ($J = 8.0 \text{ Hz}$) ve yine bir CH $_2$ grubu için $\delta = 1.53 \text{ ppm}'$ de iki protonluk bir quintet ($J = 7.6 \text{ Hz}$) gözlemlendi. **26b** bileşiği için; $\delta = 8.44 \text{ ppm}'$ de aromatik halkadaki bir proton için bir triplet ($J = 2.4 \text{ Hz}$), $\delta = 7.57 \text{ ppm}'$ de amid (-NH $\text{C}=\text{O}$) hidrojenine ait 1 proton değerinde singlet şeklinde bir pik, $\delta = 4.00 \text{ ppm}'$ de molekülün benzimidazol tarafındaki (-CH $_2$ SCH $_2$ CN $_2$) iki proton için singlet şeklinde bir pik, $\delta = 2.46 \text{ ppm}'$ de (2CH $_2$) protonları için 4 proton değerinde bir quintet ($J = 8.4 \text{ Hz}$), $\delta = 1.74 \text{ ppm}'$ de yine bir (2CH $_2$) grubuna ait 4 protonluk bir quintet ($J = 7.6 \text{ Hz}$), $\delta = 1.52 \text{ ppm}'$ de bir tane (-CH $_2$) grubuna ait 2 protonluk quintet ($J = 7.6 \text{ Hz}$) gözlemlendi. **26c** bileşiği için; $\delta = 7.57 \text{ ppm}'$ de amid (-NH $\text{C}=\text{O}$) hidrojenine ait 1 proton değerinde singlet şeklinde bir pik, $\delta = 3.97 \text{ ppm}'$ de molekülün benzimidazol tarafındaki (-CH $_2$ SCH $_2$ CN $_2$) iki proton için singlet şeklinde bir pik, $\delta = 3.78 \text{ ppm}'$ de aromatik halkaya bağlı olan (-OCH $_3$) grubu için 3 protonluk bir singlet, molekülün yine benzimidazol tarafındaki (-CH $_2$ SCH $_2$ CN $_2$) iki proton için $\delta = 2.48 \text{ ppm}'$ de bir triplet ($J = 7.6 \text{ Hz}$), molekülün amid tarafındaki (-CH $_2$ CONH) iki proton için $\delta = 2.35 \text{ ppm}'$ de bir triplet ($J = 7.6 \text{ Hz}$), $\delta = 1.72 \text{ ppm}'$ de (-CH $_2$ -) protonları için 2 proton değerinde bir quintet ($J = 8.0 \text{ Hz}$), $\delta = 1.52 \text{ ppm}'$ de yine bir (-CH $_2$ -) grubu için 2 proton değerinde bir quintet ($J = 7.6 \text{ Hz}$) gözlemlendi. **26d** bileşiği için; $\delta = 7.41 \text{ ppm}'$ de amid (-NH $\text{C}=\text{O}$) hidrojenine ait 1 proton değerinde bir singlet, $\delta = 3.97 \text{ ppm}'$ de molekülün benzimidazol tarafındaki (-CH $_2$ SCH $_2$ CN $_2$) iki proton için singlet şeklinde bir pik, molekülün yine benzimidazol tarafındaki (-CH $_2$ SCH $_2$ CN $_2$) iki proton için $\delta = 2.48 \text{ ppm}'$ de bir triplet ($J = 7.6 \text{ Hz}$), molekülün amid tarafındaki (-CH $_2$ CONH) iki proton için $\delta = 2.35 \text{ ppm}'$ de bir triplet ($J = 7.6 \text{ Hz}$), $\delta = 2.31 \text{ ppm}'$ de aromatik halkaya bağlı (-CH $_3$) hidrojenler için 3 protonluk bir singlet, $\delta = 1.72 \text{ ppm}'$ de (-CH $_2$ -) protonları için 2 proton değerinde bir quintet ($J = 8.0 \text{ Hz}$), $\delta = 1.53 \text{ ppm}'$ de yine bir (-CH $_2$ -) grubu için 2 proton değerinde bir quintet ($J = 7.6 \text{ Hz}$) gözlemlendi.

4.1.10. 2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etil-11-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-iltiyo)undekanoat (**29**) sentezi

2-Merkaptobenzimidazol (2-benzimidazoltiyo) veya (1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-tiyo), daha önce verilen prosedür doğrultusunda hazırlandı. Bu amaçla potasyum etil ksantat yerine, potasyum hidroksit ve karbon disülfür kullanıldı. 2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etil-11-bromoundekanoat **28** sentezinde, 11-bromoundekanoik asit önce okzalil klorür ile açil klorürüne dönüştürüldü, daha sonra trietilen glkol monometil eter ile diklormetan içinde **28** bileşiğini vermek üzere esterleştirildi. Elde edilen ester **28**, 2-merkaptobenzimidazol **27** ile **Şekil 4.1.10.1**' de belirtilen koşullar altında ilgili **29** bileşiğini vermek üzere süstitüsyon reaksiyonuna alındı.

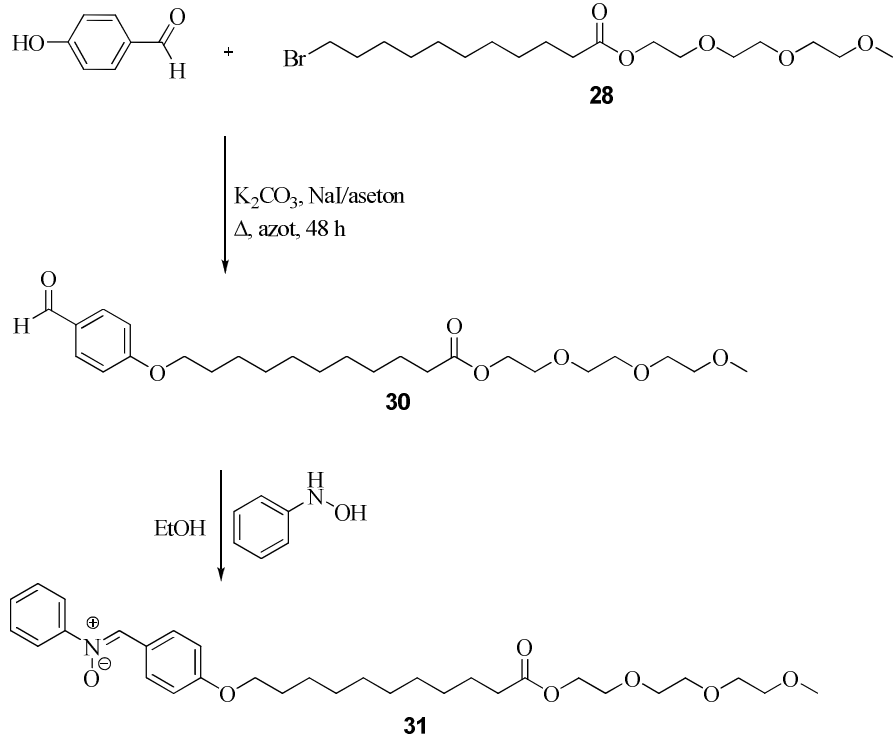


Şekil 4.1.10.1 2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etil-11-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-iltiyo)undekanoat **29** sentezi

Ester bileşiği **28** için karakteristik İR pikleri; ester karbonil (C=O) gerilmesi $\bar{\nu} = 1733 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Bileşik **29** için karakteristik İR pikleri; aromatik (=C-H, Ar) gerilmesi 3060 cm^{-1} , ester karbonil (C=O) gerilmesi 1732 cm^{-1} 'de gözlemlendi. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu değerlendirildiğinde **29** bileşiği için, $\delta = 4.22 \text{ ppm}'$ de ester karbonilinde alkolden gelen O atomuna bağlı karbondaki yer alan iki proton için bir triplet gözlemlendi ($J = 5.2 \text{ Hz}$). Trietilen glikol monometil eter' den gelen diğer protonlara ait sinyaller ise, $\delta = 3.70\text{-}3.64 \text{ ppm}'$ de (m, 8H, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$) ve $\delta = 3.56\text{-}3.54 \text{ ppm}'$ de (m, 2H, $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$) şeklinde multipler olarak gözlemlendi. Benzimidazol halkasında S atomuna komşu karbon atomunda yer alan iki proton için ise $\delta = 3.42 \text{ ppm}'$ de bir triplet gözlemlendi ($J = 5.2 \text{ Hz}$). Trietilen glikol monometil eterin $-\text{OCH}_3$ grubuna ait üç protonluk singlet ise, $\delta = 3.37 \text{ ppm}'$ de gözlemlendi. Ester grubuna α konumda yer alan karbon atomundaki iki protona ait sinyal ise $\delta = 2.30 \text{ ppm}'$ de triplet olarak gözlemlendi ($J = 8 \text{ Hz}$). Diğer karakteristik pikler ise $\delta = 1.71 \text{ ppm}'$ de (quint, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$) ve $\delta = 1.59 \text{ ppm}'$ de (quint, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C=O}$) olarak gözlemlendi.

4.1.11. N-(4-(12-Okzo-2,5,8,11-tetraoksadokosan-22- iloksi)benziliden) anilin oksit (31) sentezi

Daha önce verildiği gibi hazırlanan 2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etil-11-bromoundekanoat **28**, 4-hidroksibenzaldehit ile **Şekil 4.1.11.1'** de belirtilen koşullar altında reaksiyon alındı ve ilgili aldehit bileşiği **30** sentezlendi. Daha sonra aldehit **30**, oda sıcaklığında ve karanlık bir ortamda EtOH içinde N-fenilhidroksilamin (daha önce verildiği gibi hazırlandı) ile reaksiyona alındı ve ilgili anilin oksit bileşiği yani nitron **31** elde edildi.



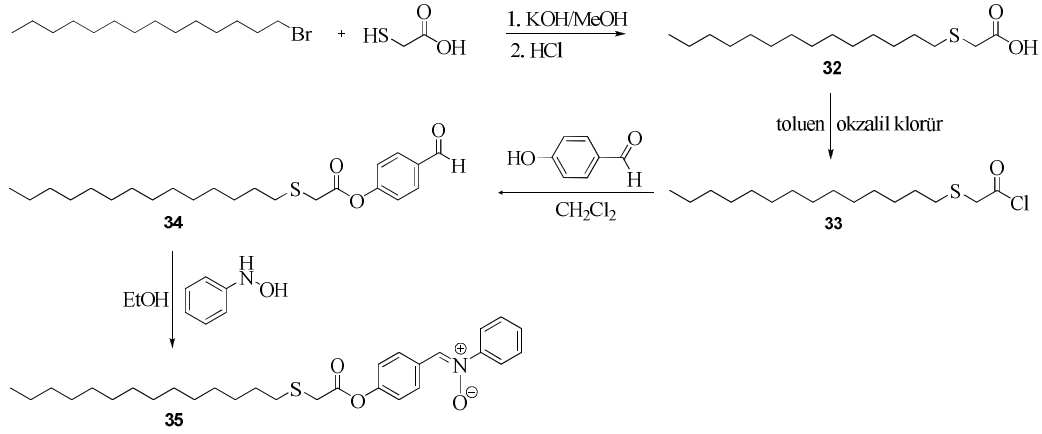
Şekil 4.1.11.1 N-(4-(12-Okzo-2,5,8,11-tetraoksadokosan-22-iloksi)benziliden)anilin oksit **31** sentezi

Aldehit bileşiği **30** için karakteristik İR pikleri; aromatik ($=C-H$, Ar) gerilmesi 3074 cm^{-1} , aldehit karbonilinde ($OC-H$) gerilmesi 2735 cm^{-1} , ester karbonil ($C=O$) gerilmesi 1732 cm^{-1} , aldehit ($C=O$) gerilmesi 1688 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Nitron bileşiği **31** için karakteristik İR pikleri; aromatik ($=C-H$, Ar) gerilmesi 3059 cm^{-1} , ester karbonil ($C=O$) gerilmesi 1738 cm^{-1} , N-oksit grubu ($C=N$) gerilmesi 1556 cm^{-1} , N-oksit grubu ($N-O$) gerilmesi 1175 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Burada beklendiği gibi **30** bileşiğinde yer alan aldehit grubuna ait her iki pik de kaybolurken, **31** bileşiğinde yer alan N-oksit grubuna ait pikler gözlemlendi. Diğer taraftan 1H -NMR spektrumları değerlendirildiğinde **30** bileşiği için, $\delta = 9.87\text{ ppm}$ ' de aldehit grubunun hidrojeni için bir proton değerinde tek singlet gözlemlendi. Ester karbonilinde alkolden gelen O atomuna bağlı karbondaki yer alan iki proton için $\delta = 4.22\text{ ppm}$ ' de bir triplet gözlemlendi ($J = 5.2\text{ Hz}$). $\delta = 4.03\text{ ppm}$ 'de aromatik halkanın O atomuna bağlı karbondaki yer alan hidrojenler için iki protonluk bir triplet ($J = 6.4\text{ Hz}$) gözlemlendi. Trieten glikol monometil eterden gelen diğer protonlara ait sinyaller ise, $\delta = 3.71\text{-}3.63\text{ ppm}$ ' de (m, 8H, $-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-$) ve $\delta = 3.56\text{-}3.54\text{ ppm}$ 'de (m, 2H, -

O-CH₂-CH₂-O-CH₃) şeklinde multipler olarak gözlemlendi. Trietilen glikol monometil eterin -OCH₃ grubuna ait üç protonluk singlet ise, $\delta = 3.38$ ppm' de gözlemlendi. Ester grubuna α konumda yer alan karbon atomundaki iki protona ait sinyal ise $\delta = 2.32$ ppm' de triplet olarak gözlemlendi ($J = 7.2$ Hz). Diğer karakteristik pikler ise $\delta = 1.81$ ppm' de (quint, $J = 6.4$ Hz, 2H, -ArOCH₂CH₂CH₂-), $\delta = 1.61$ ppm' de (quint, $J = 7.2$ Hz, 2H, -CH₂CH₂CH₂COO) ve $\delta = 1.46$ ppm' de (quint, $J = 7.6$ Hz, 2H, -ArOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-) şeklinde gözlemlendi. Bileşik **31** için ise; $\delta = 8.14$ ppm' de N-oksit grubunda (ON=CH-) yer alan hidrojen için bir protonluk singlet gözlemlendi. Ester karbonilinde alkolden gelen O atomuna bağlı karbondaki yer alan iki proton için $\delta = 4.22$ ppm' de bir triplet gözlemlendi ($J = 5.2$ Hz). $\delta = 4.03$ ppm' de aromatik halkanın O atomuna bağlı karbondaki yer alan hidrojenler için iki protonluk bir triplet ($J = 6.4$ Hz) gözlemlendi. Trietilen glikol monometil eterden gelen diğer protonlara ait sinyaller ise, $\delta = 3.71-3.64$ ppm' de (m, 8H, -CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-) ve $\delta = 3.56-3.54$ ppm' de (m, 2H, -O-CH₂-CH₂-O-CH₃) şeklinde multipler olarak gözlemlendi. Trietilen glikol monometil eterin -OCH₃ grubuna ait üç protonluk singlet ise, $\delta = 3.38$ ppm' de gözlemlendi. Ester grubuna α konumda yer alan karbon atomundaki iki protona ait sinyal ise $\delta = 2.33$ ppm' de triplet olarak gözlemlendi ($J = 7.6$ Hz). Diğer karakteristik pikler ise $\delta = 1.82$ ppm' de (quint, $J = 7.2$ Hz, 2H, -ArOCH₂CH₂CH₂-), $\delta = 1.62$ ppm' de (quint, $J = 7.2$ Hz, 2H, -CH₂CH₂CH₂COO) ve $\delta = 1.47$ ppm' de (quint, $J = 8.4$ Hz, 2H, -ArOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-) şeklinde gözlemlendi.

4.1.12. N-(4-(2-(Tetradesiltiyo)asetoksi)benziliden)anilin oksit (35) sentezi

Öncelikle tetradesilsülfanil-asetik asit **32** sentezi, literatürde verilen yöntem modifiye edilerek gerçekleştirildi. Daha sonra elde edilen bu asidin okzalil klorür ile açıl klorürü **33** hazırlandı. Hazırlanan bu açıl klorür 4-hidroksibenzaldehit ile diklormetan içinde reaksiyona alındı ve ilgili aldehit bileşiği **34** iyi bir verimle sentezlendi. İlgili sentez reaksiyonları **Şekil 4.1.12.1**' de verildi.



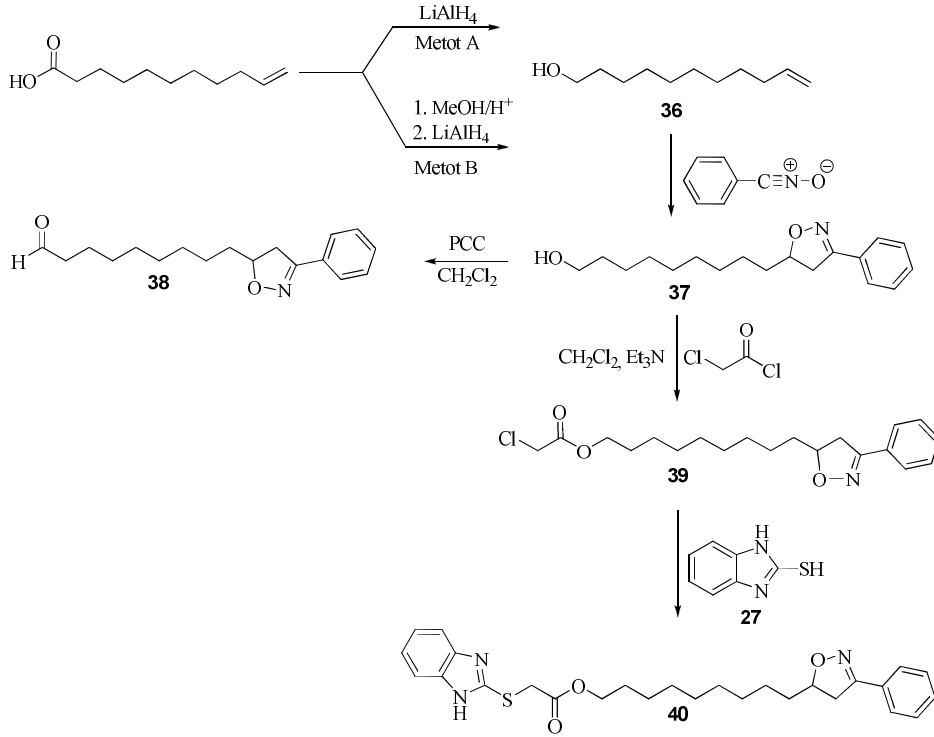
Şekil 4.1.12.1 N-(4-(2-(Tetradesiltiyo)asetoksi)benziliden)anilin oksit **35** sentezi

Aldehit bileşiği **34** için karakteristik İR pikleri; aromatik (=C-H, Ar) gerilmesi 3074 cm⁻¹, aldehit karbonilinde (OC-H) gerilmesi 2750 cm⁻¹, ester karbonil (C=O) gerilmesi 1760 cm⁻¹, aldehit (C=O) gerilmesi 1720 cm⁻¹ 'de gözlemlendi. Nitron bileşiği **35** için karakteristik İR pikleri; aromatik (=C-H, Ar) gerilmesi 3053 cm⁻¹, ester karbonil (C=O) gerilmesi 1753 cm⁻¹, N-oksit grubu (C=N) gerilmesi 1554 cm⁻¹, N-oksit grubu (N-O) gerilmesi 1167 cm⁻¹ 'de gözlemlendi. Burada yine beklendiği gibi **34** bileşiğinde yer alan aldehit grubuna ait her iki pik de kaybolurken, **35** bileşiğinde yer alan N-oksit grubuna ait pikler gözlemlendi. Diğer taraftan ¹H-NMR spektrumları değerlendirildiğinde **34** bileşiği için, δ = 10.01 ppm' de aldehit grubunun hidrojeni için bir protonluk bir singlet gözlemlendi. Ester karbonil grubunun α karbon atomundaki iki proton δ = 3.45 ppm' de singlet olarak gözlenirken, δ = 2.73 ppm' de (-CH₂CH₂SCH₂-) protonları için iki protonluk bir triplet (J = 7.6 Hz) gözlemlendi. Sırası ile (-CH₂CH₂CH₂SCH₂-) ve (-CH₂CH₂CH₂CH₂SCH₂-) metilen gruplarına ait sinyaller de δ = 1.66 ve δ = 1.41 ppm' de birer quintet olarak gözlemlendi (J = 7.2 Hz ve J = 7.6 Hz). Alkil zincirinin en sonunda yer alan -CH₃ grubuna ait üç protonluk triplet ise δ = 0.88 ppm' de gözlemlendi (J = 7.2 Hz). Bileşik **35** için ise; δ = 7.94 ppm' de N-oksit grubuna (ON=CH-) ait hidrojen için bir protonluk singlet gözlemlendi. Ester karbonil grubunun α karbon atomundaki iki proton δ = 3.45 ppm' de singlet olarak gözlenirken, δ = 2.74 ppm' de (-CH₂CH₂SCH₂-) protonları için iki protonluk bir triplet (J = 7.6 Hz) gözlemlendi. Sırası ile (-CH₂CH₂CH₂SCH₂-) ve (-CH₂CH₂CH₂CH₂SCH₂-) metilen gruplarına ait sinyaller de δ = 1.67 ve δ = 1.42 ppm' de birer quintet olarak gözlemlendi (J = 7.6 Hz ve J = 8.0 Hz). Alkil zincirinin en

sonunda yer alan $-CH_3$ grubuna ait üç protonluk triplet ise $\delta = 0.88$ ppm' de gözlemlendi ($J = 7.2$ Hz).

4.1.13. 9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonil-2-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-iltiyo)asetat (40) sentezi

Öncelikle 10-undeken-1-ol **36**, sentezi gerçekleştirildi. Bu amaçla iki farklı yol izlenerek, ya 10-undekenoik asit $LiAlH_4$ ile doğrudan indirgendi, ya da önce metil esterine dönüştürüldü ve sonra $LiAlH_4$ ile daha ılımlı koşullarda ilgili alkole **36** indirgendi. Hazırlanan bu hidroksi alken, daha önce diğer izoksazolin türevlerinin hazırlanmasında kullanılan yöntemle göre reaksiyon ortamında oluşturulan benzonitril N-oksit ile reaksiyona sokularak ilgili izoksazolin **37** sentezlendi. Bu izoksazolin türevi ayrıca PCC ile yükseltgenerek, $-OH$ grubu $-CHO$ grubuna dönüştürüldü ve diğer bir izoksazolin türevi olan **38** bileşiği elde edildi. Bu da spektroskopik analizlerin yanı sıra, bileşik **37**' in yapısına bir kanıt oluşturmaktadır. Daha sonra izoksazolin **37**, klorasetil klorür ile asetillendi ve daha sonra da 2-merkaptobenzimidazol ile süstitüsyona alınarak benzimidazol grubunu içeren ilgili izoksazolin türevi **40** sentezlendi. Bütün bu sentezlere ilişkin reaksiyon şeması **Şekil 4.1.13.1**' de verildi.



Şekil 4.1.13.1 9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonil-2-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-iltiyo)asetat **40** sentezi

Alkol **36** için karakteristik İR pikleri; (-OH) gerilmesi 3329 cm⁻¹, çift bağ (=C-H) gerilmesi 3076 cm⁻¹, çift bağ (C=C-) gerilmesi 1640 cm⁻¹ ve (-C-O) gerilmesi 1055 cm⁻¹ 'de gözlemlendi. İzoksazolin **37** için karakteristik İR pikleri; (-OH) gerilmesi 3279 cm⁻¹, aromatik (=C-H, Ar) gerilmesi 3055 cm⁻¹, izoksazolin halkası (-C=N) gerilmesi 1566 cm⁻¹ 'de gözlemlendi. İzoksazolin **38** için karakteristik İR pikleri; aromatik (=C-H, Ar) gerilmesi 3079 cm⁻¹, aldehit karbonil grubundaki (OC-H) gerilmesi 2743 cm⁻¹, aldehit karbonil (C=O) gerilmesi 1716 cm⁻¹ ve izoksazolin halkası (-C=N) gerilmesi 1566 cm⁻¹ 'de gözlemlendi. Benzimidazol halkası içeren izoksazolin **40** için karakteristik İR pikleri; aromatik (=C-H, Ar) gerilmesi 3062 cm⁻¹, ester karbonil (C=O) gerilmesi 1739 cm⁻¹ ve izoksazolin halkası (-C=N) gerilmesi 1562 cm⁻¹ 'de gözlemlendi.

4.2. Sentezlenen Organik Bileşiklere Ait Korozyon Test Sonuçları

4.2.1. 2 M HCl test ortamı sonuçları

Bu ortamda korozyon inhibisyon yetenekleri test edilen organik bileşiklere ait elde edilen sonuçlar, **Çizelge 4.2.1.1**, **Çizelge 4.2.1.2** ve **Çizelge 4.2.1.3'** de özetlenmektedir:

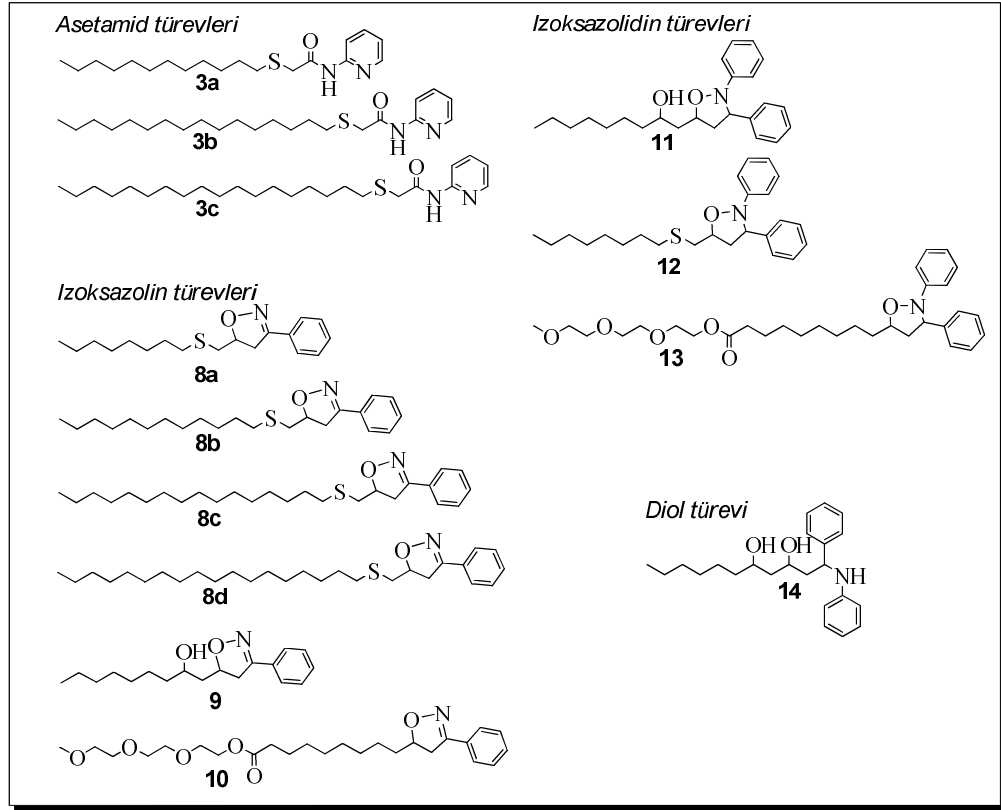
Çizelge 4.2.1.1 2 M HCl çözeltisi ortamında, 20 saat süre ile oda sıcaklığında test edilen organik bileşiklerin^a çeşitli derişimlerde korozyon inhibisyon etkinlikleri (%*İE*)^b

Organik bileşikler	Organik bileşiklerin inhibisyon etkinlikleri (% <i>İE</i>) ^b			
	35 ppm	50 ppm	100 ppm	150 ppm
<i>Asetamid türevleri</i>				
3a	87.8	91.2	82.2	-
3b	84.8	90.9	80.6	-
3c	83.3	84.1	58.3	-
<i>İzoksazolin türevleri</i>				
8a	87.4	89.3	91.2	-
8b	88.3	91.6	83.7	-
8c	80.9	88.4	64.3	-
8d	73.8	89.8	46.9	-
9	26.9	56.4	37.9	-
10	-	51.0	64.5	38.8
<i>İzoksazolidin türevleri</i>				
11	79.5	83.9	80.9	-
12	89.1	91.0	88.3	-
13^c	46.9	88.6	86.0	-
<i>Diol türevi</i>				
14	-	15.2	40.8	86.7

^a İlgili organik bileşiklerin yapıları **Şekil 4.2.1.1'** de verildi.

^b İki değerin ortalaması.

^c Bu inhibitör hariç, diğer inhibitörlerin çözünürlüklerini kolaylaştırmak için ortama % 10 oranında aseton eklendi.



Şekil 4.2.1.1 Korozyon inhibitörleri olarak asetamid, izoksazolin, izoksazolidin türevlerinin ve diol' un açık yapıları

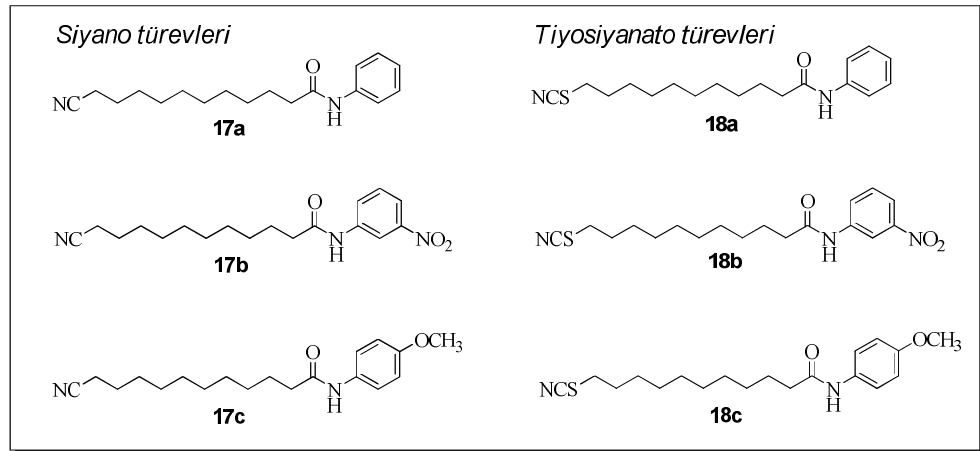
Çizelge 4.2.1.2 2 M HCl çözeltisi ortamında, 5 saat süre ile farklı sıcaklıklarda ve derişimlerde test edilen organik bileşiklerin^a korozyon inhibisyon etkinlikleri (% İE)

Organik bileşikler	İnhibisyon etkinlikleri (% İE) ^b			
	A	B	C	D
	50 ppm, 10 °C	50 ppm, 55 °C	100 ppm, 27 °C	150 ppm, 10 °C
17a	76.3	51.6	92.8	91.0
17b	68.8	73.0	82.3	85.9
17c	66.2	51.7	86.7	81.4
18a	85.6	- ^c	93.7	92.3
18b	82.0	-	92.0	90.7
18c	83.5	-	94.2	91.2

^a İlgili organik bileşiklerin yapıları **Şekil 4.2.1.2'** de verildi.

^b İki değerin ortalaması.

^c Test yapılmadı.



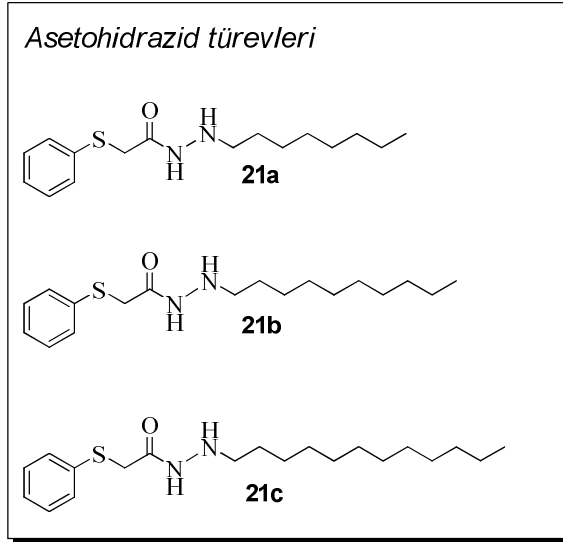
Şekil 4.2.1.2 Korozyon inhibitörleri olarak siyano ve tiyosiyano türevlerinin açık yapıları

Çizelge 4.2.1.3 2 M HCl çözeltisi ortamında, 25 saat süre ile 30 °C' de test edilen organik bileşiklerin^a 100 ppm derişimde korozyon inhibisyon etkinlikleri (% İE)

Organik bileşikler	İnhibisyon etkinlikleri (%İE) ^b
21a	95.4
21b	97.0
21c	97.5

^a İlgili organik bileşiklerin yapıları **Şekil 4.2.1.3'** de verildi.

^b İki değerin ortalaması.



Şekil 4.2.1.3 Korozyon inhibitörleri olarak asetohidrazid türevlerinin açık yapıları

4.2.2. 1.5 M H₂SO₄ test ortamı sonuçları

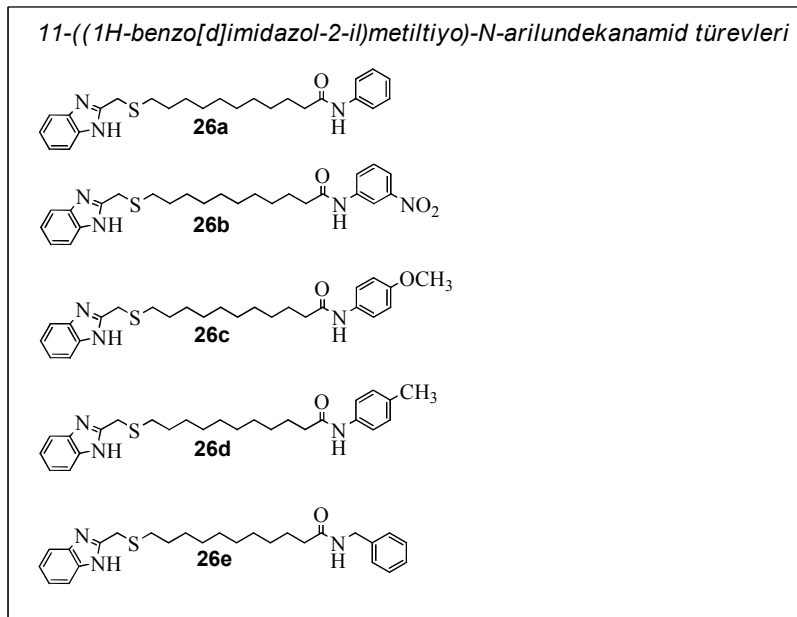
Bu ortamda korozyon inhibisyon yetenekleri test edilen organik bileşiklere ait elde edilen sonuçlar **Çizelge 4.2.2.1** ve **Çizelge 4.2.2.2'** de özetlenmektedir:

Çizelge 4.2.2.1 1.5 M H₂SO₄ çözeltisi ortamında, 5 saat süre ile 23 °C' de test edilen organik bileşiklerin^a çeşitli derişimlerde korozyon inhibisyon etkinlikleri (%İE)^b

Organik bileşikler	İnhibisyon etkinlikleri (%İE) ^b			
	150 ppm	100 ppm	50 ppm	25 ppm
26a	98.9	97.7	91.8	85.3
26b	96.3	93.8	78.3	76.6
26c	98.5	97.5	90.8	85.3
26d	97.8	96.8	89.7	89.7
26e	98.7	97.9	92.4	85.9

^a İlgili organik bileşiklerin yapıları **Şekil 4.2.2.1'** de verildi.

^b İki değerin ortalaması.



Şekil 4.2.2.1 Korozyon inhibitörleri olarak 11-((1H-benzo[d]imidazol-2-il)metiltiyo)-N-arilundekanamid türevlerinin açık yapıları

Çizelge 4.2.2.2 Uzun alkil zincirli organik bileşiklerin[‡] varlığında ve farklı derişimlerde, N-setil-N,N,N- trimetilamonyum bromür (CTAB)'ün 1.5 M H₂SO₄ içinde, oda sıcaklığında ve 1 saat sürede hesaplanan korozyon inhibisyon etkinliği (% İE)

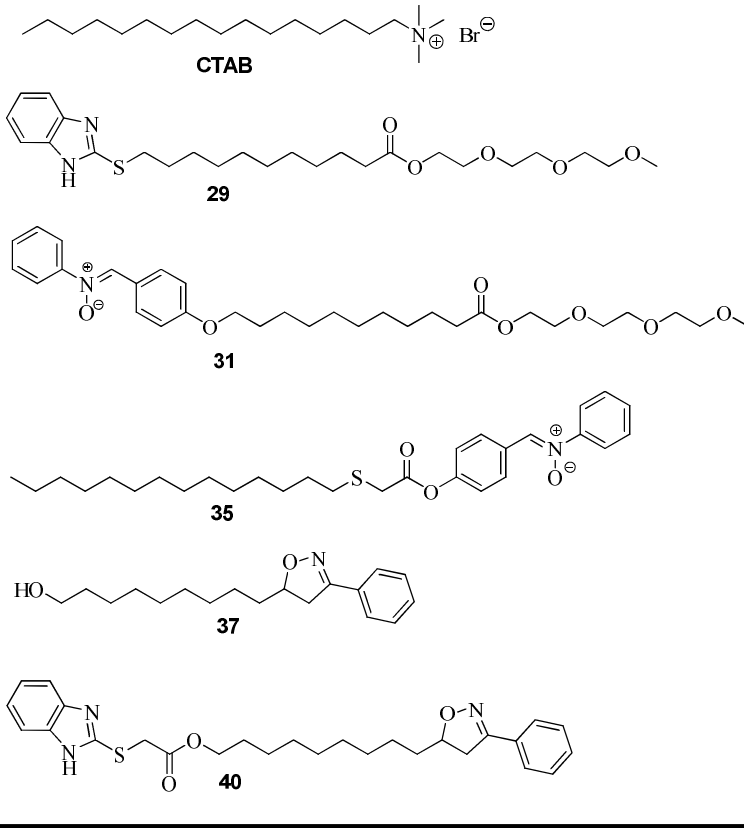
<i>Organik bileşikler^{*,§}</i>	<i>İnhibitör derişimi (ppm)</i>	<i>İnhibisyon etkinlikleri (%İE)</i>
Kontrol testi	-	-
CTAB	50	68.0
	100	81.9
	150	81.9
Bileşik 35 + CTAB	50	97.2
	100	94.4
	150	98.6
Bileşik 31 + CTAB	50	87.5
	100	91.7
	150	91.7
Bileşik 29 + CTAB	50	79.2
	100	94.4
	150	95.8
Bileşik 37 + CTAB	50	73.6
	100	83.3
	150	83.3
Bileşik 40 + CTAB	50	81.9
	100	81.9
	150	87.5

[‡] İlgili organik bileşiklerin yapıları **Şekil 4.2.2.2'** de verildi.

* Bileşiklerin ortamdaki çözünürlüğünü sağlayabilmek için % 10 aseton eklendi.

[§] Aynı derişimlerde organik bileşik ve CTAB kullanıldı.

1.5M H₂SO₄ içinde CTAB ile birlikte test edilen organik moleküller



Şekil 4.2.2.2 1.5 M H₂SO₄ içinde CTAB ile birlikte test edilen organik moleküllerin açık yapıları

4.2.3. Mineral yağ test ortamı sonuçları

Bu ortamda korozyon inhibisyon yetenekleri test edilen organik bileşiklere ait elde edilen sonuçlar **Çizelge 4.2.3.1** ve **Çizelge 4.2.3.2'** de özetlenmektedir:

Çizelge 4.2.3.1 Mineral yağ ortamında, değişen sürelerde, 60 °C' de test edilen organik bileşiklerin % 0.1 (w/v) derişimde korozyon inhibisyon sonuçları

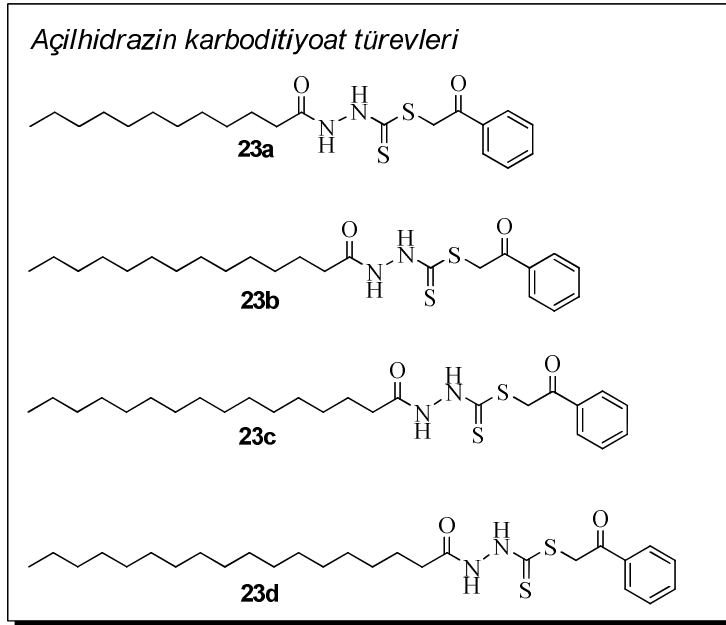
<i>Organik bileşikler</i>	<i>Test süresi(saat)^a</i>	<i>Sonuçlar</i>
Kontrol 1	48	Metal yüzeyinde gözle görülebilen sarımtırak veya kahverengimsi korozyon pas lekeleri oluştu. Metal kağıt mendille silindikten sonra bu lekelerin altında çukurcuk korozyonuna kanıt oluşturan çukurcukların oluştuğu gözlemlendi
Kontrol 2	48	Gözle görülür bir pas lekesi oluşmadı
3a	48	Gözle görülür bir pas lekesi oluşmadı
11	42	Gözle görülür bir pas lekesi oluşmadı
12	57	Gözle görülür bir pas lekesi oluşmadı
13	2-3	Lokal korozyona kanıt olarak metal çubuk üzerindeki bazı bölgelerde sarımtırak veya kahverengimsi korozyon pas lekeleri gözlemlendi
9	63	Gözle görülür bir pas lekesi oluşmadı
10	2-3	Lokal korozyona kanıt olarak metal çubuk üzerindeki bazı bölgelerde sarımtırak veya kahverengimsi korozyon pas lekeleri gözlemlendi

^a Süre seçimi rasgele yapıldı, söz konusu olan standartta öngörülen süre 24 h' dir

Çizelge 4.2.3.2 Mineral yağ ortamında, değişen sürelerde, 60 °C' de test edilen organik bileşiklerin^a % 0.05 (w/v) derişimde korozyon inhibisyon sonuçları

Organik bileşikler	Test süresi(saat)	Sonuçlar
Kontrol	24	Metal yüzeyinde gözle görülebilen sarımtırak veya kahverengimsi korozyon pas lekeleri oluştu. Metal kağıt mendille silindikten sonra bu lekelerin altında çukurcuk korozyonuna kanıt oluşturan çukurcukların oluştuğu gözlemlendi
23a	24	Gözle görülür bir pas lekesi oluşmadı
23b	24	Gözle görülür bir pas lekesi oluşmadı
23c	24	Gözle görülür bir pas lekesi oluşmadı
23d	24	Gözle görülür bir pas lekesi oluşmadı

^a İlgili organik bileşiklerin yapıları **Şekil 4.2.3.1'** de verildi.



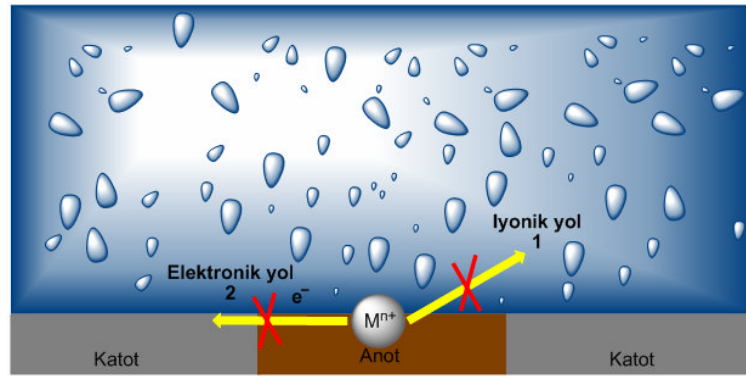
Şekil 4.2.3.1 Korozyon inhibitörleri olarak açilhidrazin karboditiyoat türevlerinin açık yapıları

4.3. Sentezlenen Korozyon İnhibitörleri ve Olası İnhibisyon Mekanizmaları

Organik korozyon inhibitörleri, çalışmanın "Kaynak Araştırması" bölümünde de belirtildiği gibi metal veya alaşımların aşınarak bozunmalarını önlemek amacıyla genellikle dört farklı korozif ortamda kullanılmaktadır. Bu korozif ortamlar, asidik sulu çözeltiler, endüstriyel soğutma suları, petrol işleme sıvıları ve atmosferik korozif ortamdır. Dolayısı ile bu çalışmada bu türden korozif ortamlarda test edilmek üzere potansiyel organik korozyon inhibitörleri geliştirildi. Bu bileşikler ortamın doğasına bağlı olarak farklı özellikler sergileyeceklerinden, bunların inhibisyon mekanizmaları da uygulama alanı bulabilecekleri ortama göre açıklanmalıdır.

Organik veya inorganik inhibitör molekülleri korozyon sırasında iki olayı etkileyerek korozyon hızını azaltırlar **Şekil 4.3.1:**

- 1- Anottan çözeltiliye metal iyonlarının geçişine neden olan anot reaksiyonlarını,
- 2- Metalden bir akseptöre elektronların akışını sağlayan katot reaksiyonlarını etkilerler.



Şekil 4.3.1 Organik veya inorganik inhibitörlerin anot ve katot reaksiyonlarını etkilemesi

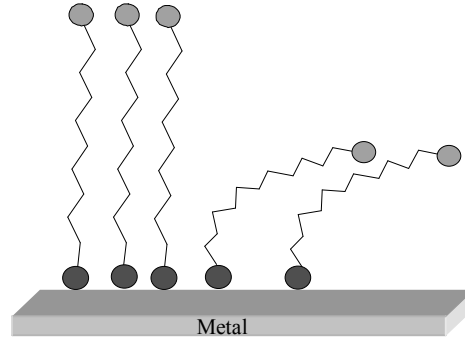
Korozyon inhibitörü olarak sentezlenen uzun alkil zincirli halkalı organik bileşikler yapılarında, N, O ve S heteroatomlarından ikisini veya üçünü de içermektedirler. Dolayısı ile bu bileşikler, bu heteroatomlar üzerinden metal

yüzeyine adsorbe olarak asit gibi agresiv bir ortamın metal yüzeyine olan olumsuz etkisini azaltırlar. Ayrıca bileşiklerin yapısında bulunan aromatik halka sistemleri π elektronları ile bu adsorpsiyonu güçlendirerek bileşiklerin inhibisyon etkinliklerini artırırılar. Bilindiği gibi heteroatomların yanı sıra çeşitli fonksiyonel grupların yapısında yer alan π elektronları da korozyon inhibitörlerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunu kolaylaştırır ve inhibisyon etkinliğini yükseltirler. Örneğin, **10** ve **13** bileşikleri için **Çizelge 4.2.1.1'** de verilen inhibisyon etkinlikleri de bunu doğrulamaktadır. Burada **13** bileşiği ikinci bir benzen halkası yani ilave bir π elektron sistemi içerdiğinden ve asidik sulu ortamdaki dispersiyonu da daha kolay olduğundan, ikinci benzen halkası bu bileşiğin inhibitör özelliğinin iyileşmesini sağlamıştır.

Uzun hidrokarbon zincirinde S atomu içeren, asetamid, izoksazolidin ve izoksazolin türevleri 50 ppm inhibitör derişiminde, 2 M HCl içinde ve oda sıcaklığında oldukça iyi inhibisyon etkinliği sergilediler. S atomunun fazla elektron salabilme yeteneğinden dolayı bu zaten beklenen bir sonuçtur.

İzoksazolidin **11'** in Zn/CH₃COOH ortamında indirgenmesi ile elde edilen **14** bileşiği sadece yüksek derişimlerde etkin inhibitör özelliği gösterdi. Yapısındaki iki tane OH ve bir tane de NH gibi polar gruplardan dolayı, **14** bileşiğinin su fazında disperse olarak miselleşme yeteneği yüksektir. Dolayısı ile burada alıkonan moleküller metal-su ara yüzeyinde sıkı istiflenmiş koruyucu tabaka oluşturamazlar. Ancak inhibitör derişimi artırıldıkça bu ara yüzeydeki moleküllerin sayısı da çoğalır ve **14'** ün korozyon inhibisyonu da artmaya başlar (**Çizelge 4.2.1.1**). İzoksazolin **9** oldukça düşük inhibisyon etkinliği gösterdi. Bu bileşiğe ait olan % 56 maksimum inhibisyon etkinliğine, 50 ppm inhibitör derişiminde ulaşıldı. İnhibisyon etkinlikleri ile ilgili olarak yukarıda **10** ve **13** bileşikleri için verilen açıklama **9** ve **11** bileşikleri arasında gözlenen inhibisyon etkinliği farkının nedenine de ışık tutabilir.

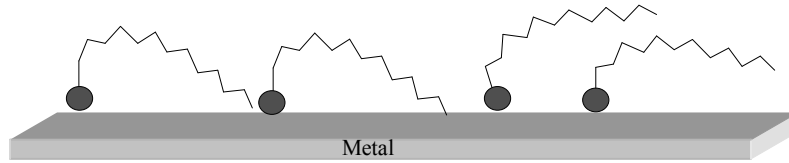
10 ve **13** bileşikleriyle, **3a-c**, **8a-d**, **9**, **11**, **12** ve **14** bileşiklerinin, metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde adsorbsiyon sonucu olası yönelişleri şematize edildi. Topçubuk simgeleri ve uzay dolgu molekül modelleriyle temsil edilen inhibitör moleküllerinin bu yönelişleri sırası ile **Şekil 4.3.2**, **Şekil 4.3.3**, **Şekil 4.3.4** ve **Şekil 4.3.5'** de gösterilmektedir:



- : İnhibitör molekülleri **10** ve **13**'ün heterosiklik ucu
- : İnhibitör molekülleri **10** ve **13**'ün ester ucu

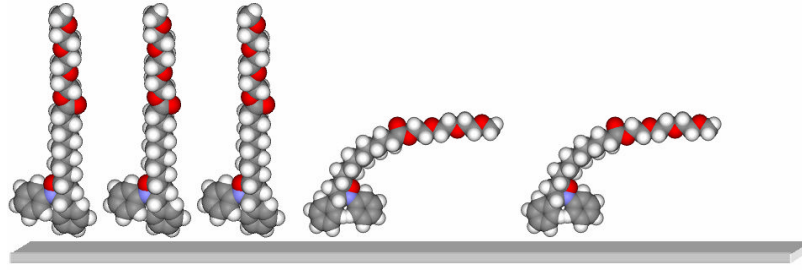
Şekil 4.3.2 Korozyon inhibitörleri **10** ve **13**'ün metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişlerinin top-çubuk simgeleriyle gösterimi

Kaynak: Yıldırım ve Çetin, Corrosion Science, 2008,50, s.162

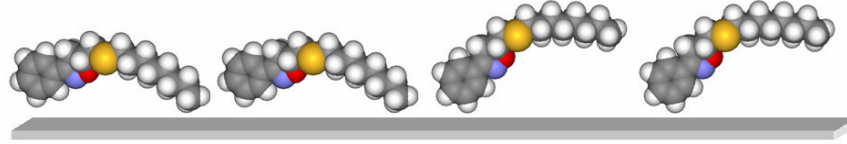


Şekil 4.3.3 Korozyon inhibitörleri **3a-c**, **8a-d**, **9**, **11**, **12** ve **14**'ün metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişleri

Kaynak: Yıldırım ve Çetin, Corrosion Science, 2008,50, s.163



Şekil 4.3.4 Korozyon inhibitör **13** moleküllerinin metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişlerinin uzay dolgu molekül modelleriyle gösterimi



Şekil 4.3.5 Korozyon inhibitör molekülleri **8a**'nın metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişlerinin uzay dolgu molekül modelleriyle gösterimi

10 ve **13**' deki polar ester grubu bu bileşiklerin suda disperse olmalarını kolaylaştırır. Diğer taraftan sözü edilen inhibitörler bu polar grubu içermeyen diğer inhibitörler kadar hidrofobik karakterde değildirler. Dolayısı ile ester fonksiyonel grubu inhibitör molekülünü metal yüzeyinde yaklaşık olarak dik bir şekilde yönelmeye zorlar. Bu şekilde bir yönelmeye bağlı olarak **10** ve **13** inhibitörleri 2 M HCl' de belli bir korozyon inhibisyonu gösterdiler. Ancak mineral yağ ortamında bu iki bileşik beklenenin aksine kabul edilebilecek düzeyde bir inhibisyon göstermediler.

2 M HCl' de test edilen asetamid, izoksazolin ve izoksazolidin türevlerinin tamamına yakını kritik inhibitör derişimlerinde maksimum etkinlik gösterdiler. Daha düşük veya daha yüksek derişimlerde adsorbsiyon katmanı rasgele dağılmış olmalıdır ki daha az koruyucu etki gözlemlendi. Genelde 50 ppm' de maksimum etkinliğe ulaşıldıktan sonra, inhibitörlerin derişimindeki artışların inhibisyon etkinliklerini azalttığı gözlemlendi (**Çizelge 4.2.1.1**).

Yapılan İnce Tabaka Kromatografisi deneyleri, korozyon testlerinin gerçekleştirildiği koşullar altında ve testlerden sonra izoksazolidin ve izoksazolin

türevlerinin ortamda herhangi bir yapısal değişmeye uğramadan kararlı kaldıklarını gösterdi. Ayrıca literatürde de birçok izoksazolidin türevinin benzer ortamlarda kararlı kalarak inhibisyon yeteneklerini sergiledikleri belirtilmektedir (Ali ve ark. 2003, 2005).

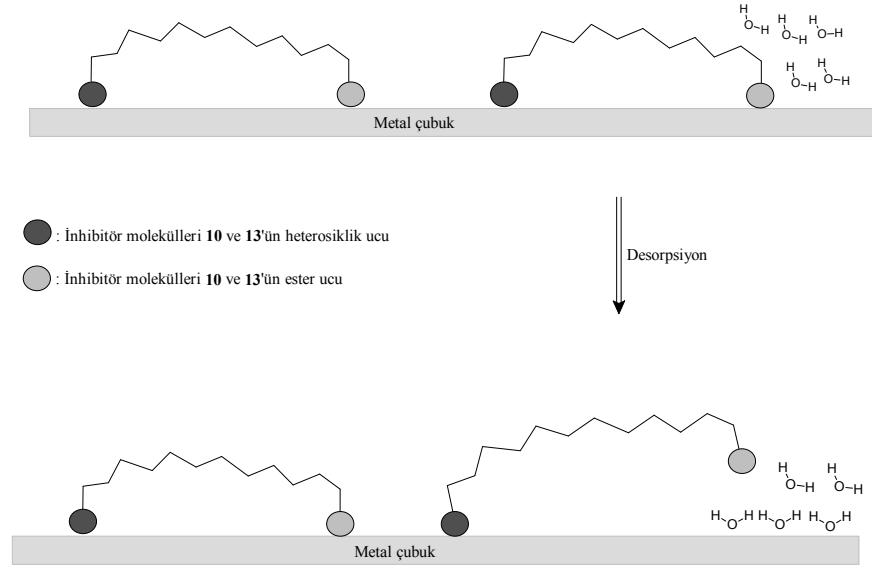
Su da agresif bir ortam olarak metal yüzeyinde korozyona neden olur. Mineral yağ ortamında suyun ve oksijenin bu olumsuz etkisi ile sıkça karşılaşılır. Endüstriyel işlemlerde, yağ, su veya yağ/su gibi iki fazlı sistemlerle temas halindeki metaller, özellikle de demir ve demir alaşımları için elektrokimyasal korozyon tehlikesi vardır. Endüstriyel soğutma, metal yüzeylerini temizleme ve işleme olan bu tür işlevlerde kullanılan yağların bileşiminde bulunan su korozyon problemlerine yol açmaktadır. Eğer bu işlev sıvıları uygun inhibitörleri içermiyorsa, su düşük sıcaklıklarda bile ciddi korozyon problemlerine sebep olabilmektedir.

Bu çalışmada sentezlenen organik bileşiklerden bazılarının yağ-su ortamında çok iyi inhibisyon etki gösterdikleri görüldü. Örneğin **3a**, **9**, **11** ve **12** inhibitörleri bu iki fazlı sistemde iyi inhibisyon gösterdiler (**Çizelge 4.2.1.2**). Bu teste ait olan standartta test süresi 24 saat olarak öngörülmektedir. Yapılan testlerde, bu sürenin iki katı ve daha fazlası denendiği halde korozyona kanıt oluşturacak bir pas lekesi ile karşılaşılma. Test inhibitörsüz mineral yağ-su ortamında yapıldığında ilk 1- 2 saat içinde korozyon lekelerinin oluşmaya başladığı görüldü. Buna karşın sadece mineral yağ ortamında yapılan kontrol testinde hiç korozyon gözlenmedi (**Çizelge 4.2.1.2**). Bu da kullanılan saf mineral yağın test öncesi korozyon yapıcı bir bileşimde olmadığını gösterdi. Diğer taraftan **10** ve **13** bileşikleri mineral yağ ortamında yapılan testlerde, hiç inhibisyon göstermediler ve 2-3 saat içinde metal çubuk yüzeyinde gözle görülür sarımsı veya kahverengimsi korozyon lekelerinin oluşmaya başladığı gözlemlendi.

Bileşiklerin stereokimyasal yapıları korozyon inhibitörü olarak etkinliklerini belirlemektedir. İnhibitörlerin bu etkinlikleri moleküllerinin metal yüzeyinde istiflenme biçimine ve derecesine bağlıdır ki bu da inhibitör molekülünün konfigürasyonu ile yakından ilişkilidir. Önceki araştırmalar sübstitüentlerin türünün ve pozisyonlarının organik moleküllerin inhibitörlük özellikleri üzerine olan önemini doğrulamaktadır (Lisac ve ark. 1995).

Mineral yağ ortamında, **10** ve **13** moleküllerinde heterosiklik kısma ek olarak hidrofobik zincirin diğer ucunda trietilen glikol monometil eter ile oluşturulan ester

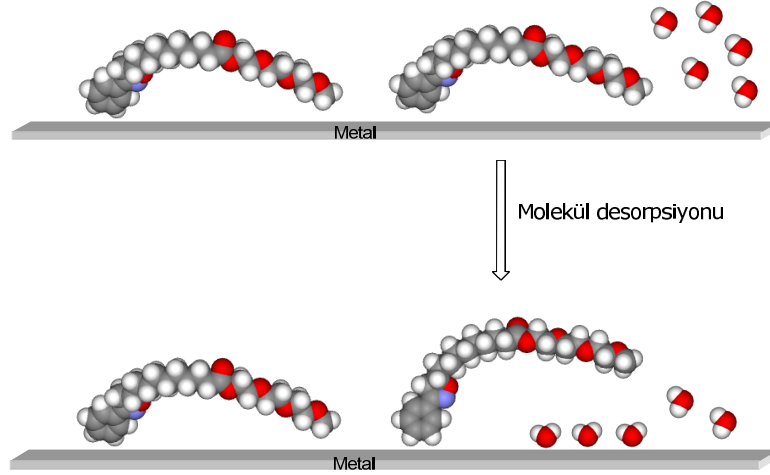
grubu da, **Şekil 4.3.6'** da gösterildiği gibi moleküllerin bükülerek metal çubuk yüzeyine adsorbe olmalarını sağlamaktadır.



Şekil 4.3.6 Mineral yağ ortamında **10** ve **13** inhibitörlerinin metal çubuk yüzeyinde olası yönelişlerinin top-çubuk simgeleriyle gösterimi ve korozyon olayı

Kaynak: Yıldırım ve Çetin, Corrosion Science, 2008,50, s.163

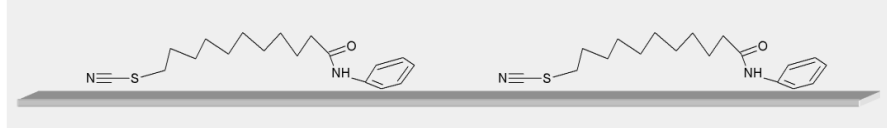
Mineral yağ ortamında **10** ve **13** bileşiklerine ait moleküllerin metal yüzeyine adsorpsiyonları ile ilgili olarak önerilen olası yönelişler ve yine bu ortamda sağlanamayan inhibisyonndan dolayı gözlenen korozyon olayının olası mekanizması **10** bileşiği için **Şekil 4.3.7'** de uzay dolgu molekül modelleriyle de gösterilmiştir:



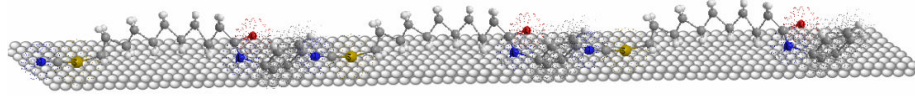
Şekil 4.3.7 Mineral yağ ortamında inhibitör moleküllerinin **10**, metal çubuk yüzeyinde olası yönelişlerinin uzay dolgu molekül modelleriyle gösterimi ve korozyon olayı

Molekülün heterosiklik kısmı ve ester grubu olmak üzere her iki ucu da metal yüzeyine doğru yönelir ve her iki uçtan da etkileşim olur. Böylece inhibitör molekülleri metal yüzeyini işgal eden su molekülleriyle yer değiştirirler. Ancak molekülün, ester grubunda yer alan O atomları üzerinden yüzeye tutunması N atomu içeren heterosiklik kısma göre daha zayıf etkileşmelerle olmaktadır. Bu da koşullara göre molekülün ester ucunun yüzeyden daha kolay desorbe olabileceğini gösterir. Çünkü metal-yağ ve su-yağ ara yüzeylerinde, alkol, ester ve keton gibi moleküller, aminler gibi iyonlaşabilen polar gruplar içeren moleküllere göre daha zayıf adsorbe olurlar. Böylece koruyucu film kırıldığında yakınında yer alan su molekülleri bu uçtan yüzeye daha rahat nüfuz edebilirler (**Şekil 4.3.7**). Sonuçta metal yüzeyinde spesifik katot ve anot bölgeleri oluşur bu da lokal korozyona neden olur. İnhibitör moleküllerinin sulu asit veya yağ/su ortamlarındaki çözünürlüklerini veya disperse olabilme özelliklerini geliştirmek için oluşturulan ester grubu, adsorbe olmuş moleküller filmin yarı ömrünü kısaltmaktadır. Bu da büyük olasılıkla mineral yağ-su ortamındaki korozyon inhibisyonunun etkin olmamasına neden olmaktadır. Ancak bu grup, molekülün heterosiklik kısmı üzerinde veya yakınında yer alsaydı, **10** ve **13** bileşikleri bu ortamda belki iyi inhibisyon etkinliği gösterebilirlerdi. Örneğin heterosiklik kısma yakın karbon atomunda polar -OH grubu içeren **9** ve **11** molekülleri bu ortamda mükemmel korozyon inhibisyonu sergilediler (**Çizelge 4.2.3.1**).

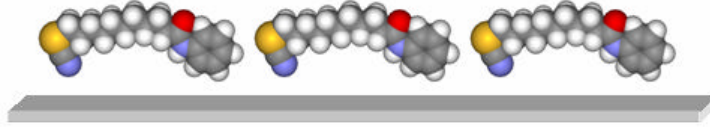
Mono sübstitüe olmuş veya sübstitüe olmamış anilin ve 11-bromo undekanoik asidin amid türevleri olan **17a-c** ve **18a-c**, **Çizelge 4.2.1.2'** den de görüldüğü gibi farklı koşullarda korozyon inhibitörlükleri bakımından test edildiler. Mono sübstitüe olmuş anilin substitüent olarak, $-\text{NO}_2$ veya $-\text{OCH}_3$ gibi aromatik halka üzerinden mezomerik elektron çekici veya elektron salıcı olan gruplar içermektedir. Ayrıca ilgili amid moleküllerindeki Br atomu $-\text{CN}$ veya $-\text{SCN}$ grupları ile yer değiştirildi ve oluşan bileşiklerin inhibisyon etkinlikleri karşılaştırıldı. Yapılan korozyon testlerinin sonucunda **Çizelge 4.2.1.2'** de C sütununda belirtilen koşullar altında en iyi inhibisyon sonuçları alındı. Tablodan da görüldüğü gibi korozyon testleri sonunda tiyosiyano grubu içeren **18a-c** türevleri, siyano grubu içeren **17a-c** türevlerine göre daha iyi korozyon inhibisyonu gösterdiler. Bu da S atomunun daha fazla elektron salabilme yeteneğinin bir sonucudur. **18a-c** moleküllerinde aromatik halkaya bağlı olan sübstitüentin elektron salıcı veya çekici olması korozyon inhibitörlüklerinde pek fazla etkili olmadığı gözlemlendi. Diğer taraftan B sütununda belirtilen koşullar altında, **17a** ve **17c** oldukça düşük inhibisyon sergilerken, **17b** onlardan farklı davranarak daha iyi inhibisyon gösterdi. Bu sonuç, belirtilen koşullar altında amid moleküllerinin kısmi hidrolizi sonucu ortamda oluşan az miktardaki 3-nitroanilin de inhibisyona katılması şeklinde yorumlanabilir. Çünkü 3-nitroanilin polaritesi diğer anilinlere göre daha yüksektir ve böylece metal yüzeyine olan adsorpsiyonu daha büyük ölçüde olmaktadır. Yüksek sıcaklıkta korozyon inhibitörlerinin hidroliz riskinden dolayı, bu koşullarda diğer testler yapılmadı. Ayrıca A, C ve D sütunlarında da görüldüğü gibi bir sübstitüent taşımayan **17a** molekülleri, mono sübstitüe olmuş **17b** ve **17c** moleküllerinden daha iyi korozyon inhibisyonu gösterdiler. **17a-c** ve **18a-c** korozyon moleküllerinin metal yüzeyinde adsorpsiyon sonucu olası yöneliş biçimleri **Şekil 4.3.8**, **Şekil 4.3.9** ve **Şekil 4.3.10'** da **18a** moleküllerinin sırası ile çizgisel formülleri, top-çubuk formülleri (elektron bulutları ile beraber) ve uzay dolgu molekül modelleriyle şematize edilerek gösterildi:



Şekil 4.3.8 Korozyon inhibitör moleküllerinin **18a**, metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişlerinin çizgisel formüllerle gösterimi

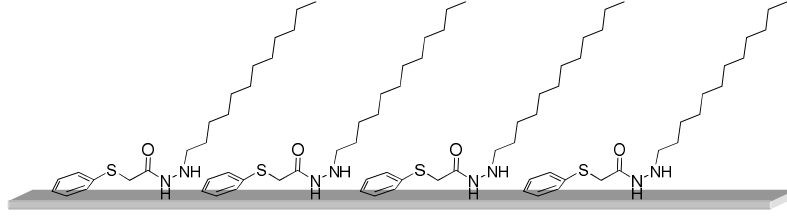


Şekil 4.3.9 Korozyon inhibitör moleküllerinin **18a**, metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişlerinin top-çubuk formülleriyle gösterimi

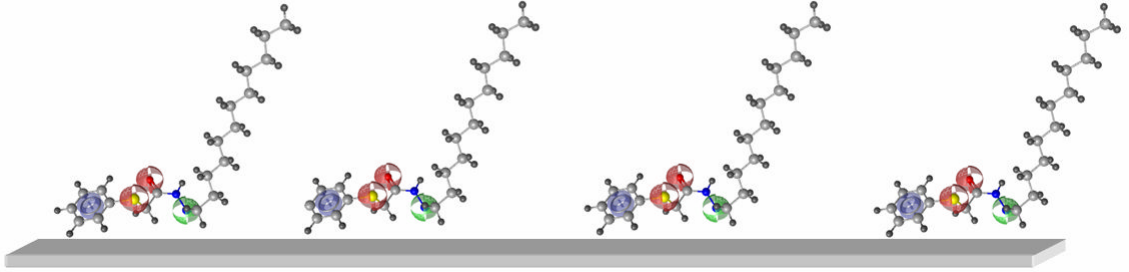


Şekil 4.3.10 Korozyon inhibitör moleküllerinin **18a**, metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişlerinin uzay dolgu molekül modelleriyle gösterimi

N-Alkil-2-(feniltiyo)asetohidrazid türevleri **21a-c**, **Çizelge 4.2.1.3'** de görüldüğü gibi 2 M HCl çözeltisinde, 30 °C sıcaklıkta ve test süresi olan 25 saat içinde oldukça iyi korozyon inhibisyonu gösterdiler. Moleküllerde alkil zincir uzunluğu 12 karbon atomlu olduğu zaman maksimum inhibisyon gözlemlendi. Ayrıca şu da belirtilmelidir ki, bu testte korozyon inhibitörlerinin derişimi keyfi olarak 100 ppm alındı. Daha yüksek inhibitör derişimlerinde testler yapılsaydı belki daha da iyi sonuçlar alınabilirdi. **21c** korozyon inhibitör moleküllerinin metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişlerinin çizgisel formüllerle gösterimi **Şekil 4.3.11'** de verildi. Ayrıca bu inhibitör moleküllerinin aynı ara yüzeyde olası yönelişlerinin top-çubuk molekül modelleriyle gösterimi **Şekil 4.3.12'** de verildi.

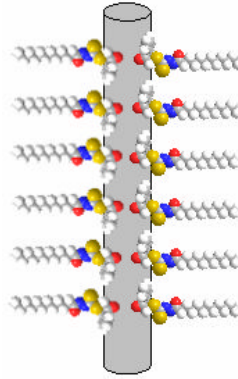


Şekil 4.3.11 Korozyon inhibitör moleküllerinin **21c**, metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönlenişlerinin çizgisel formüllerle gösterimi



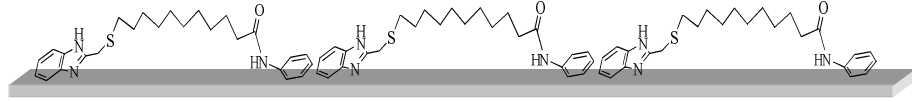
Şekil 4.3.12 Korozyon inhibitör moleküllerinin **21c**, metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönlenişlerinin top-çubuk molekül modelleriyle gösterimi

Öte yandan mineral yağ ortamında 24 saat süreyle test edilen 2-okso-2-fenilettil-2-alkanoilhidrazinkarbonditiyoat **23a-d** türevleri düşük derşimlerde çok iyi korozyon inhibisyonu gösterdiler. Mineral yağ ortamında inhibitör moleküllerinin **23a**, metal çubuk yüzeyinde olası yönlenişlerinin uzay dolgu molekül modelleriyle gösterimi **Şekil 4.3.13**' de verildi.

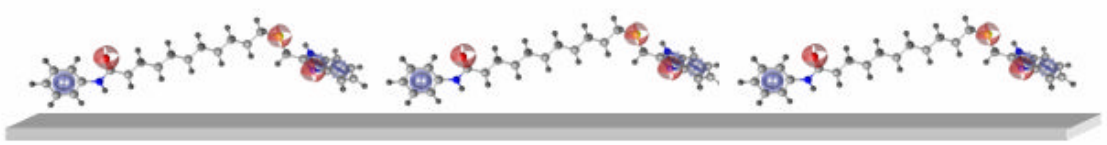


Şekil 4.3.13 Mineral yağ ortamında inhibitör moleküllerinin **23a**, metal çubuk yüzeyinde olası yönelişlerinin uzay dolgu molekül modelleriyle gösterimi

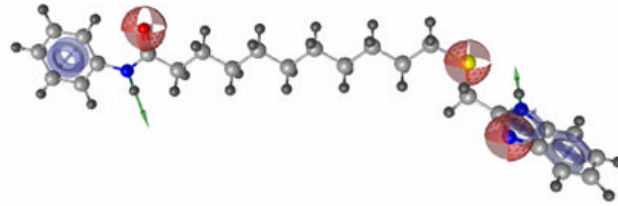
Korozif ortam olarak seçilen 1.5 M H_2SO_4 çözeltisi içinde test edilen **26a-d** bileşikleri, **Çizelge 4.2.2.1'** de verilen koşullar altında son derece iyi korozyon inhibisyonu sergilediler. Korozyon inhibitörlük özelliklerinde artan derişimle orantılı olarak bir yükselme gözlendi. Diğer taraftan bu bileşikler 2 M HCl çözeltisi içinde benzer koşullar altında test edildiklerinde ise, neredeyse hiç inhibisyon göstermediler. Burada büyük olasılıkla klorür anyonunun farklı korozyon yapıcı bir etkisi söz konusu olmaktadır. 11-((1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2il)metiltiyo)-*N*-arilundekanamid türevlerine ait molekül yapılarında görüldüğü gibi alkil zincirinin her iki ucunda da metal asit çözeltisi ara yüzeyinde, metal yüzeyi ile etkileşime girebilecek aktif kısımlar yani heteroatomlar ve aromatik π elektron sistemleri bulunmaktadır. Bu aktif uçlardaki elektronlar üzerinden metal yüzeyine adsorbe olan moleküllerin, yüzeyde koruyucu bir film tabakası oluşturarak metali korozyona karşı korudukları düşünülebilir. İnhibitör moleküllerinin **26a-d**, metal yüzeyindeki adsorpsiyon sonucu ilgili yönelişlerinin şematik gösterimleri, **26a** bileşiği referans alınarak **Şekil 4.3.14** ve **Şekil 4.3.15'** de verildi. Ayrıca bu moleküllerin adsorpsiyon sırasında görev alan aktif kısımları **Şekil 4.3.16'** da basitçe şematize edilerek gösterildi.



Şekil 4.3.14 Korozyon inhibitör moleküllerinin **26a**, metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişlerinin çizgisel formüllerle gösterimi



Şekil 4.3.15 Korozyon inhibitör moleküllerinin **26a**, metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde olası yönelişlerinin top-çubuk molekül modelleriyle gösterimi



Şekil 4.3.16 Korozyon inhibitör moleküllerinin **26a**, adsorpsiyon sırasında görev alan aktif kısımları

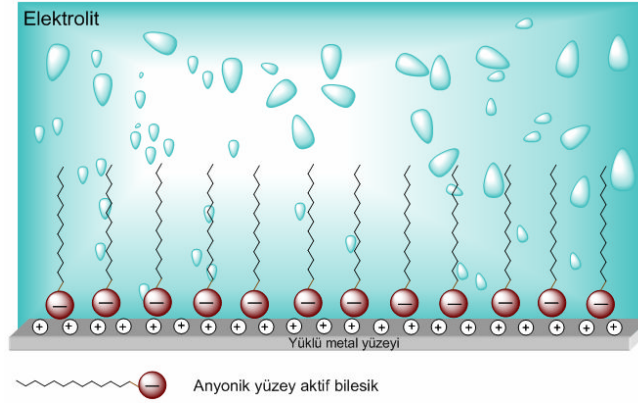
Sentezleri gerçekleştirilen **29**, **31**, **35**, **37** ve **40** bileşikleriyle, 2 M HCl ve 1.5 M H₂SO₄ çözeltilerinde yapılan korozyon testleri sonunda dikkate değer bir inhibisyon yeteneklerinin olmadığı gözlemlendi. Korozyon literatüründe yüzey aktif maddelerin özellikle de katyonik yüzey aktif maddeler sınıfından olan uzun alkil zincirli kuaternize amonyum bileşiklerinin korozyon inhibitörü olarak asidik ortamlardaki kullanımlarından söz edilmektedir. İnhibitörlerin yaklaşık % 80' ni organik bileşikler oluşturur ve bunlar anodik veya katodik olarak nitelendirilmek yerine karışık inhibitörler olarak bilinirler. Bu organik inhibitörlerin etkinlikleri metal yüzeyine

adsorpsiyon ve yüzeyi kaplama derecelerine bağlıdır. Adsorpsiyon inhibitör moleküllerinin yapısına, metal yüzeyinin yüküne ve elektrolit tipine bağlıdır.

Karışık inhibitörler üç şekilde metali koruyabilir:

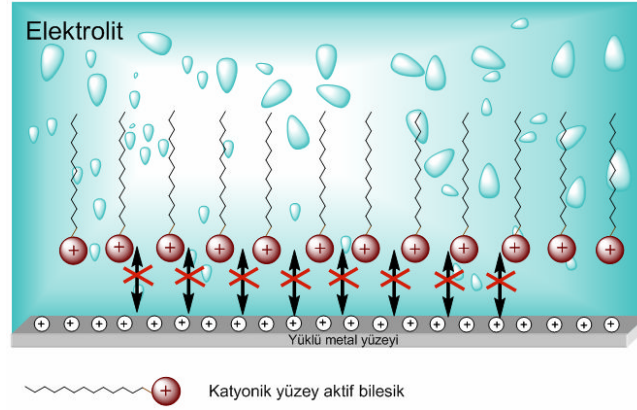
- 1- Fiziksel adsorpsiyon
- 2- Kemisorpsiyon
- 3- Film oluşumu

Fiziksel (elektrostatik) adsorpsiyon, inhibitör ve metal yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim sonucu oluşur. Metal yüzeyinin pozitif yüklü olması durumunda negatif yüklü (anyonik) moleküllerin adsorpsiyonu daha kolay olmaktadır **Şekil 4.3.17.**



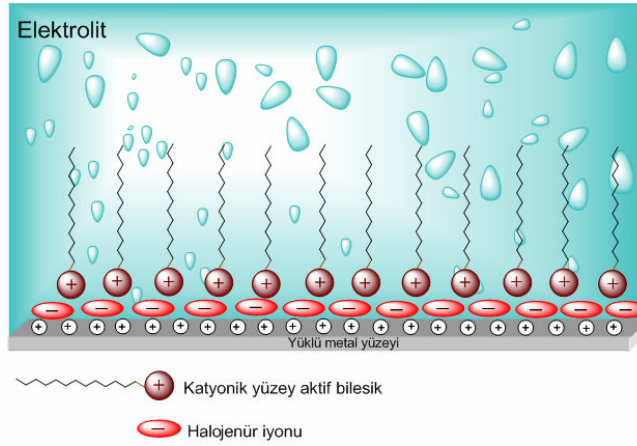
Şekil 4.3.17 Pozitif yüklü metal yüzeyinde negatif yüklü (anyonik) moleküllerin adsorpsiyonu

Diğer taraftan pozitif yüklü metal yüzeyine, yine pozitif yüklü (katyonik) moleküllerin doğrudan adsorpsiyonu mümkün değildir. Bu olay Şekil **4.3.18'** de şematize edildi.



Şekil 4.3.18 Pozitif yüklü metal yüzeyinde pozitif yüklü (katyonik) moleküllerin doğrudan adsorpsiyon olmayışı

Ancak pozitif yüklü (katyonik) moleküllerin negatif yüklü ara ürünler varlığında, pozitif yüklü metal yüzeyine adsorpsiyonu mümkündür ve böylece inhibisyon sağlanabilmektedir. Elektrolit çözeltide bulunan anyonlar örneğin halojenür iyonları pozitif yüklü metal yüzeyine adsorbe olmakta ve daha sonra organik katyonik moleküller de oluşan dipollerin üzerine adsorbe olmaktadır **Şekil 4.3.19**.

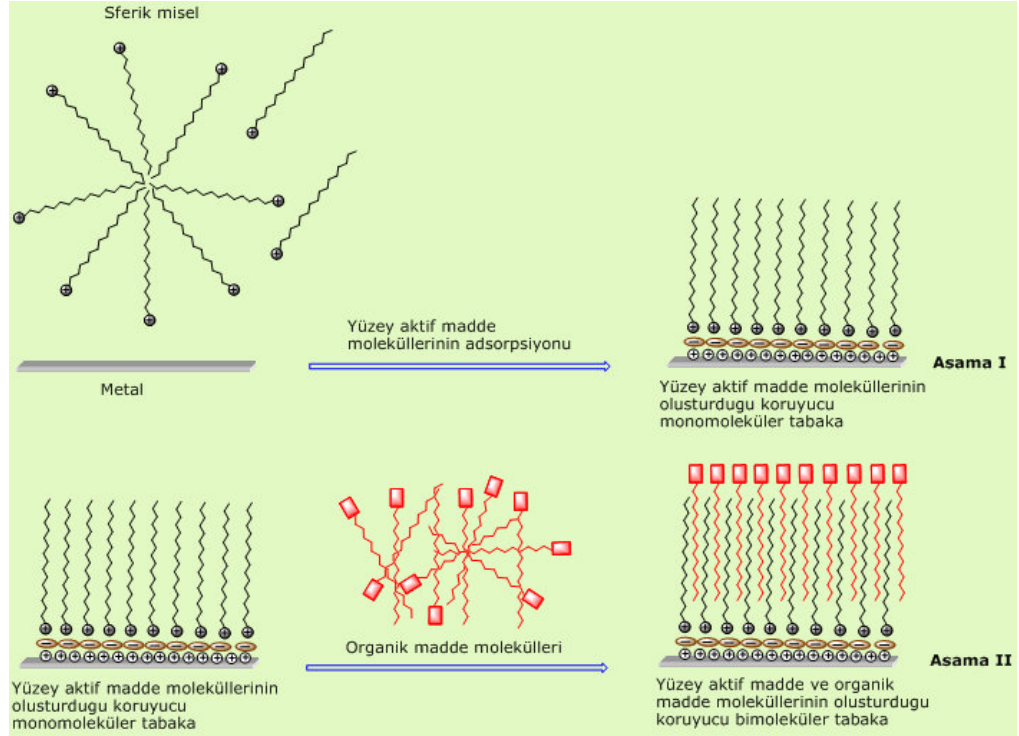


Şekil 4.3.19 Katyonik yüzey aktif bileşiklerin elektrolit ortamda ve halojenür iyonu varlığında metal yüzeyinde adsorpsiyonu

Örneğin H_2SO_4 içinde bulunan demirin korozyon inhibisyonu klorür iyonunun sinerjist etkisi ile kuaterner amonyum katyonlarının varlığında sağlanabilmektedir.

Bu çalışmada sentezlenen **29, 31, 35, 37** ve **40** bileşiklerinin, 1.5 M H_2SO_4 ortamında korozyon inhibitörü olarak kullanılan N-setil-N,N,N-trimetilamonyum bromür (CTAB) beraberinde sinerjist etkilerinin olup olmadığı araştırıldı. **Çizelge 4.2.2.2'** de belirtilen koşullarda yapılan korozyon testleri sonunda, yukarıda belirtilen bileşiklerin (CTAB)' ün korozyon inhibisyon performansını artırdıkları gözlemlendi. Burada olası korozyon inhibisyon mekanizması şöyle açıklanabilir: Yüzey aktif maddenin konsantrasyonuna bağlı olarak, yüzey aktif madde molekülleri metal yüzeyine tek tek veya çeşitli tipte agregate olmuş halleriyle adsorbe olurlar. Kritik misel konsantrasyonun altındaki konsantrasyonlarda metal yüzeyinde tek bir moleküler tabaka oluşurken, kritik misel konsantrasyonun üzerindeki konsantrasyonlarda yüzey aktif madde moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonu sonucu çoklu tabakalar oluşabilir. Ancak kritik misel konsantrasyonun üzerindeki konsantrasyon artışları inhibisyonda genellikle küçük değişimler sağlar. Yüzey aktif madde molekülleri hidrofilik kuaterner amonyum grubu ve bromür iyonunun da katılımıyla elektrostatik çekimle dipoller üzerinden metal yüzeyine adsorbe olur. Diğer taraftan moleküllerin hidrofob olan kuyruk kısmı metal yüzeyinde dik bir şekilde yönelme yapar. Böylece metal yüzeyinde koruyucu bir monomoleküler (monolayer) film tabakası oluşmaktadır **Şekil 4.3.20** Aşama I. Bazı durumlarda bu tabaka oluşuktan sonra, kritik misel konsantrasyonun üzerindeki konsantrasyonlarda ikinci (bilayer) veya daha çok tabakanın (multilayer) oluşumu gerçekleşebilir. Burada ikinci tabakanın oluşumu sırasında daha önceden yüzeye adsorbe olmuş olan moleküllerin uzun hidrokarbon zincirleri ile sonradan gelen moleküllerin zincirleri arasında van der Waals çekimleri oluşur. Böylece oluşan bu koruyucu tabaka metal ile agresif ortam arasında bir bariyer oluşturur. Yapılan testlerde, ortamda sadece yüzey aktif madde (CTAB) varken bu maddenin belli derişiminden sonra korozyon inhibisyonunda bir artışın olmadığı bulundu. Bu da ancak kritik misel konsantrasyonuna ulaşıldığı zaman maksimum korozyon inhibisyonunun sağlandığını göstermektedir. Diğer taraftan ortamda CTAB ile aynı derişimde **29, 31, 35, 37** ve **40** bileşiklerinden birisi olduğu durumda, korozyon inhibisyonunun arttığı gözlemlendi. Bunu şöyle açıklamak mümkün: Sentezlenen organik bileşikler kritik misel konsantrasyonunun üzerinde, metal yüzeyindeki aktif bölgelere adsorbe olmak yerine, daha önceden yüzey aktif madde moleküllerinin metal yüzeyinde oluşturmuş olduğu koruyucu film tabakasının hidrofob kısmı ile van

der Waals etkileşimleri yaparak bu filmin direncini artırıcı etki gösterirler (Free 2002). Bu ikinci tabakanın oluşumu da **Şekil 4.3.20** Aşama II' de şematize edildi.



Şekil 4.3.20 CTAB'ün organik moleküller **29**, **31**, **35**, **37** ve **40** varlığında olası korozyon inhibisyon mekanizması

Sonuçta yukarıda belirtilen ve korozyon inhibitörü amaçlı olarak sentezlenen bu bileşiklerin HCl ve H₂SO₄ ortamında inhibitörlük özelliklerinin olmadığı gözlemlendi. Bu da sistemin içinde bulunduğu şartlarda ilgili bileşiklerin metal yüzeyine adsorbe olabilmeye yeteneklerinin olmadığını gösterir. Korozyon inhibitörlük özellikleri düşük olan bileşiklerin bu özelliklerini, bazı maddelerin arttırıcı etkilerinin olduğu bilindiğinden, CTAB maddesinin inhibitörlük özelliği **29**, **31**, **35**, **37** ve **40** bileşikleri varlığında araştırıldı ve olumlu sonuçlar alındı. Büyük bir olasılıkla şu iki faktör sinerjist etkinin oluşmasını sağlamıştır:

- 1- İnhibitör bileşiği olan CTAB molekülleri, **29**, **31**, **35**, **37** ve **40** moleküllerinin yüzeye adsorpsiyonunu arttırıcı etki göstermektedir.
- 2- CTAB molekülleri, sentezlenen **29**, **31**, **35**, **37** ve **40** bileşiklerinin ortamdaki çözünürlüğünü veya dispersiyonunu kolaylaştırmakta veya arttırmaktadır.

5. SONUÇ

Yağ asitleri ve türevleri çeşitli endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Yağ asidi esaslı uzun alkil zincirli bazı türevlerin petrol endüstrisinde korozyon inhibitörleri olarak iş gördükleri bilinmektedir. Endüstriyel korozyon ciddi bir problem olup, metal ve alaşımlardan yapılmış olan proses ekipmanlarının zarar görmesine ve hatta zamanla kullanılamaz duruma gelmesine yol açmakta ve dolayısı ile de büyük ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Korozyonla mücadelede etkili olan yöntemlerden birisi, uygun organik bileşiklerin korozyon inhibitörü olarak geliştirilmesi ve kullanılmasıdır. Korozyon önleyici olarak pek çok yağ asidi türevleri sentezlenmiş ve bunların çoğunun metal yüzeyinde monomoleküler bir film tabakası oluşturarak korozyonu geciktirebildikleri veya durdurabildikleri gözlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin ilgili ortamlarda gösterdikleri performansları yanı sıra, kullanılabilirliklerini belirleyen önemli faktörlerden biri de doğada mikroorganizmalar tarafından biyobozunabilir özelliklerinin olmasıdır.

Bu çalışmada, potansiyel organik korozyon inhibitörleri olarak davranabilecek, heteroatomlar içeren bazı asiklik ve heterosiklik uzun alkil zincirli yağ asidi türevleri sentezlendi ve bu bileşikler FT-İR ve ¹H-NMR gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi. Çalışmada belirtilen asidik çözeltilerde (HCl ve H₂SO₄), ayrıca parafin esaslı mineral yağ ortamında testleri yapılan bileşiklerin çoğunun, test edildikleri korozif ortamlarda test koşullarına bağlı olarak oldukça iyi korozyon inhibisyon özelliği sergiledikleri gözlemlendi. Ayrıca sentezlenen bileşiklerden bazılarının yüzey aktif madde (CTAB) ile kombine edilerek kullanıldıklarında, 1.5 M H₂SO₄ içinde bulunan çeliğin korozyonuna karşı CTAB'ün inhibitörlük özelliğini iyileştirdikleri gözlemlendi. Diğer taraftan bileşiklerin bir kısmı ayrıca yüzey aktif madde özelliği de göstermektedir. Yukarıda da belirtildiği gibi, korozyon inhibitörü olarak kullanılacak bileşiklerin biyobozunur olmaları aranan bir özelliktir. Doğadaki bu bozunmayı belirleyen faktörlerden birisi de, uzun alkil gruplu bileşiklerin taşıdıkları karbon zincirinin dallanmış olup olmamasıdır. Bu çalışmada hazırlanan bileşikler dallanmamış alkil grupları taşımaktadır. Sentezleri gerçekleştirilen organik bileşiklerin, laboratuvar ortamında yapılan korozyon testlerinden alınan olumlu sonuçlara da dayanarak, endüstride geniş kullanım alanı bulan farklı türdeki metallerin, özellikle de demir veya alaşımlarının asidik ve/veya mineral yağ ortamındaki korozyonlarının önlenmesinde kullanılan mevcut korozyon

inhibitörlerine ve formülasyonlarına, uygun hallerde alternatif olarak kullanılacakları düşünülebilir.

KAYNAKLAR

ABD EL REHIM, S.S., HASSAN, H.H. and AMIN, M.A. 2001. Corrosion Inhibition of Aluminium by 1,1-(Laurylamido)propyl ammonium chloride in HCl Solution. *Materials Chemistry and Physics*, 70 (1): 64-72.

ALI, S.A., SAEED, M.T. and RAHMAN, S.U. 2003. The Isoxazolidines: A New Class of Corrosion Inhibitors of Mild Steel in Acidic Medium. *Corrosion Science*, 45 (2): 253-266.

ALI, S.A., EL-SHAREEF, A.M., AL-GHAMDI, R.F. and SAEED, M.T. 2005. The Isoxazolidines: The Effects of Steric Factors and Hydrophobic Chain Length on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Medium. *Corrosion Science*, 47 (11): 2659-2678.

ALI, S.A., ALL-MUALLEM, H.A., SAEED, M.T. and RAHMAN, S.U. 2008. Hydrophobic-Tailed Bicycloisoxazolidines: A Comparative Study of the Newly Synthesized Compounds on the Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric and Sulfuric Acid Media. *Corrosion Science*, 50 (3): 664-675.

ALI, S.A., ALL-MUALLEM, H.A., RAHMAN, S.U. and SAEED, M.T. 2008. Bis-Isoxazolidines: A New Class of Corrosion Inhibitors of Mild Steel In Acidic Medium. *Corrosion Science*, 50 (11): 3070-3077.

ANONİM. 1999. Petrol Ürünleri ve Yağlayıcılar-Petrol Esaslı Yağlar ve Diğer Akışkanlar-Su Mevcudiyetinde Pas Önleme Özelliklerinin Tayini, TS 6830 ISO 7120, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara, 20 s.

ANONİM. 2007. Cold rolled low carbon steel flat products for cold forming - Technical delivery conditions; German version EN 10130:2006, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, Germany, 14 p.

BATTON, C.B., CHEN, T.Y. and TOWERY, C.C. 1998. Corrosion Inhibitor. US Patent: 5,849,220, Nalco Chemical Company, Naperville, III, 16 p.

BELTRAN, H.I., ESQUIVEL, R., SOSA-SANCHEZ, A.S., SOSA-SANCHEZ, J.L., HÖPFL, H., BARBA, V., FARFAN, N., GARCIA, M.G., OLIVARES-XOMETL, O. and ZAMUDIO-RIVERA, L.S. 2004. Microwave Assisted Stereoselective Synthesis of Cis-Substituted Tin^{IV} Phthalocyanine Dicarboxylates. Application as Corrosion Inhibitors. *Inorganic Chemistry*, 43 (12): 3555-3557.

BENTISS, F., TRAISNEL, M. and LAGRENEE, M. 2001. Influence of 2,5-Bis(4,5-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole on Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Media. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 (1): 41-48.

BENTLEY, R.L., HOYLE, W. and JACK, J. 1987. Compositions Containing Heterocyclic Corrosion Inhibitors. US Patent: 4,696,763, Ciba-Geigy Corporation, Ardsley, N.Y., 17 p.

BERGE, R. and SONGSTAD, J. 2000. Non- β -Oxidizable Fatty Acid Analogues, Their Uses as Therapeutic Active Medicaments. US Patent: 6,046,237, Norway, 7 p.

BLAIR, C.M. and GROSS, W.F. 1949. Processes for Preventing Corrosion and Corrosion Inhibitors. US Patent: 2,468,163, Petrolite Corporation, Ltd., Wilmington, Del., 7 p.

BRADFORD, S.A. 1998. Practical Self-Study Guide to Corrosion Control-CASTI Self-Study Series Vol.1, CD-ROM Version, CASTI Publishing Inc., Edmonton, Alberta, Canada, p. 45-51.

BRESTON, J.N. 1952. Corrosion Control With Organic Inhibitors. *Industrial and Engineering Chemistry*, 44 (8): 1755-1761.

BRÜNING, I., GRASHEY, R., HAUCK, H., HUISGEN, R. and SEIDL, H. 1966. 2,3,5-Triphenylisoxazolidine. *Organic Syntheses*, 46, 127.

BUTTER, G.N. 1959. Anticorrosion Agent. US Patent: 2,905,644, Commercial Solvents Corporation, Terre Haute, Ind., Maryland, 2 p.

CHANG, Z.Y., MINEVSKI, L. and LUE, P. 2005. Polythiaether Compounds and Their Use as Corrosion Inhibitors. US Patent: 6,974,553, GE Betz, Inc., Trevose, PA (US), 7 p.

CHEBABE, D., CHIKH, Z.A., DERMAJ, A., RHATTAS, K., JAZOULI, T., HAJJAJI, N., EL-MDARI, F. and SRHIRI, A. 2004. Synthesis of Bolaamphiphile Surfactants and Their Inhibitive Effect on Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Medium. *Corrosion Science*, 46 (11): 2701-2713.

CLARK, D.R. 1983. Triazine Carboxylic Acids as Corrosion Inhibitors for Aqueous Systems. US Patent: 4,402,907, Ciba-Geigy Corporation, Ardsley, N.Y., 7 p.

COWPER, R.M. and DAVIDSON, L.H. 1943. Phenacyl Bromide. *Organic Syntheses*, 2, 480-481.

DAFALI, A., HAMMOUTI, B., TOUZANI, R., KERTIT, S., RAMDANI, A. and EL KACEMI, K. 2002. Corrosion Inhibition of Copper in 3 Percent NaCl Solution by New Bipyrazolic Derivatives. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 49 (2): 96-104.

DAHLMANN, U., FEUSTEL, M. and KUPFER, R. 2006. Ether Carboxylic Acids Based on Alkoxylated Mercaptobenzothiazoles and Use of the Same as Corrosion Inhibitors. US Patent: 7,008,561, Clariant GmbH, Frankfurt (DE), 6 p.

DAVIS, J.R. 2000. *Corrosion: Understanding the Basics*. ASM International, p.6-9.

DENG, H., NANJO, H., QIAN, P., XIA, Z., ISHIKAWA, I. and SUZUKI, T.M. 2008. Corrosion Prevention of Iron with Novel Organic Inhibitor of Hydroxamic Acid and UV Irradiation. *Electrochimica Acta*, 53 (6): 2972-2983.

DE SOUZA, F.S. and SPINELLI, A. 2009. Caffeic Acid as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel. *Corrosion Science*, 51 (3): 642-649.

DOROSHENKO, T.V., LYASHCHUK, S.N. and SKRYPNIK, Yu.G. 2000. The HSAB Principle in the Description of the Inhibitive Effectiveness of Heterocyclic N-Bases. *Protection of Metals*, 36 (3): 244-247.

ELAYYACHY, M., EL KODADI, M., HAMMOUTI, B., RAMDANI, A. and ELIDRISSI, A. 2004. Characterization of a New Tripyrazole Derivatives as Inhibitor for the Steel Corrosion in Acid Solution. *Pigment & Resin Technology*, 33 (6): 375-379.

EL-HAJJAJI, S., LGAMRI, A., AZIANE, D., GUENBOUR, A., ESSASSI, E.M., AKSSIRA, M. and BEN BACHIR, A. 2000. Synthesis and Evaluation of the Inhibitor Effect of a New Class of Triazole Compounds. *Progress in Organic Coatings*, 38 (3-4): 207-212.

EL SHERBINI, E.E.F. 1999. Sulphamethoxazole as an Effective Inhibitor for the Corrosion of Mild Steel in 1.0 M HCl Solution. *Materials Chemistry and Physics*, 61 (3): 223-228.

FARN, R.J. 2006. *Chemistry and Technology of Surfactants*. Blackwell Publishing Ltd., UK, p.2 and p.41.

FEDOROV, B.P. and MAMEDOV, R.M. 1962. Synthesis of Some Derivatives of 2-Benzimidazolomethanethiol. *Russian Chemical Bulletin*, 11 (9): 1538-1541.

FERREIRA, E.S., GIACOMELLI, C., GIACOMELLI, F.C. and SPINELLI, A. 2004. Evaluation of the Inhibitor Effect of L-Ascorbic Acid on the Corrosion of Mild Steel. *Materials Chemistry and Physics*, 83 (1): 129-134.

FINK, J.K. 2003. *Oil Field Chemicals*. Gulf Professional Publishing, Elsevier Science, US, p.82-102.

FOKIN, A.V., POSPELOV, M.V., CHURSHUKOV, E.S., MAIKO, L.P., SERGEIKIN, A.YA., SHEKHTER, YU.N. and BELOVA, T.I. 1986. Influence of Structure of Hydrophobic Fragments of Oil-Soluble Corrosion Inhibitors on Their Protective Properties. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 22 (2): 62-65.

FOKIN, A.V., POSPELOV, M.V., LEVICHEV, A.N., SHEKHTER, YU.N. and SERGEIKIN, A.YA. 1986. Influence of Structure of Polar Fragments of Oil-Soluble Corrosion Inhibitors on Their Protective Properties. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 22 (2): 65-67.

FOUDA, A.S., GOUDA, M.M. and ABD EL-RAHMAN, S.I. 2000. 2-Hydroxyacetophenone-aryol Hydrazone Derivatives as Corrosion Inhibitors for Copper Dissolution in Nitric Acid Solution. *The Bulletin of the Korean Chemical Society*, 21 (11): 1085-1089.

FREE, M.L. 2002. Understanding the Effect of Surfactant Aggregation on Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Medium. *Corrosion Science*, 44 (12): 2865-2870.

FURNISS, B.S., HANNAFORD, A.J., SMITH, P.E.G. and TATCHELL, A.R. 1989. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. Longman Scientific&Technical, New York, p. 1048.

GIACOMELLI, F.C., GIACOMELLI, C., AMADORI, M.F., SCHMIDT, V. and SPINELLI, A. 2004. Inhibitor Effect of Succinic acid on the Corrosion Resistance of Mild Steel: Electrochemical, Gravimetric and Optical Microscopic Studies. *Materials Chemistry and Physics*, 83 (1): 124-128.

GOMEZ, B., LIKHANOVA, N.V., DOMINGUEZ AGUILAR, M.A., OLIVARES, O., HALLEN, J.M. and MARTINEZ-MAGADAN, J.M. 2005. Theoretical Study of a New Group of Corrosion Inhibitors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109 (39): 8950-8957.

GREEN, J. 1959. Process for Preventing Corrosion. US Patent: 2,888,400, National Aluminate Corporation, Chicago, III., 5 p.

HACKERMAN, N. and SNAVELEY, E.S. 1984. Inhibitors. In: Corrosion Basics, A. de S. Brasunas (Editor), Houston, Tex., NACE International, p.127-146.

HAFIZ, A.A., KEERA, S.T. and BADAWI, A.M. 2003. Ethanolamine Morpholine Oleate as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Solutions. Corrosion Engineering, Science, and Technology, 38 (1): 76-78.

HAMID, A.Z. 1997. Surface and Thermodynamic Parameters of Some Cationic Corrosion Inhibitors. Anti-Corrosion Methods and Materials, 44 (6): 389-392.

HASLEGRAVE, J.A. and SULLIVAN, D.S. 1987. N, S Containing Corrosion Inhibitors. US Patent: 4,673,436, Exxon Chemical Patents Inc., Linden, N.J., 7 p.

HASSNER, A. and LOKANATHA RAI, K.M. 1989. A New Method for the Generation of Nitrile Oxides and Its Application to the Synthesis of 2-Isloxazolines. Synthesis, 57-59.

HEITZ, E. 1974. Corrosion of Metals in Organic Solvents. In: Advances in Corrosion Science and Technology, Vol 4, M.G. Fontana, R.W. Staehle (Editors), Plenum Press, 149, 331 p.

HILL, J.A. and FAGER, E.W. 1943. Some α -Alkylthio Aliphatic Acids. Journal of American Chemical Society, 65 (12): 2300-2301.

HUGHES, W.B. 1957. Method of Inhibiting Corrosion of Metals. US Patent: 2,793,997, Cities Service Research and Development Company, New York, 2 p.

HUYNH, N., BOTTLE, S.E., NOTOYA, T., TRUEMAN, A., HINTON, B. and SCHWEINSBERG, D.P. 2002. Studies on Alkyl Esters of Carboxybenzotriazole as Inhibitors for Copper Corrosion. Corrosion Science, 44 (6): 1257-1276.

JONES, L.W. 1988. Corrosion and Water Technology for Petroleum Producers. Oil&Gas Consultants Intl., Tulsa, 202 p.

KAMM, O. 1925. β -Phenylhydroxylamine. Organic Syntheses, 4, 57.

KENNEY, W.J., WALSH, J.A. and DAVENPORT, D.A. 1961. An Acid Catalyzed Cleavage of Sulfoxides. Journal of the American Chemical Society, 83 (19): 4019-4022.

KHARITONOV, I.SH., VAINSHTOK, V.V., GINTSBERG, S.A. and BUN'KIN, I.F. 1971. Mechanism of Protective Action of Certain Oil-Soluble Corrosion Inhibitors. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 7 (3): 222-225.

KYAME, L., FISHER, G.S. and BICKFORD, W.G. 1947. Hydrazides of n-Aliphatic Acids. Journal of the American Oil Chemists' Society, 24 (10): 332-334.

LATYUK, V.I., KELAREV, V.I., KOSHELEV, V.N. and KORENEV, K.D. 2002. Sulfides of the *sym*-Triazine Series as Oil-Soluble Corrosion Inhibitors. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 38 (5): 312-315.

LISAC, E.S., KASUNIC, D. and FURAC, J.V. 1995. Imidazole Derivatives as Corrosion Inhibitors for Zinc in Hydrochloric Acid. *Corrosion Science*, 51 (10): 767-772.

MAHMOUD, A.A. 2007. Corrosion Inhibition of Iron by Amphoteric Surfactants in Hydrochloric Acid Solutions. *Journal of Materials Science*, 42 (3): 989-997.

MERCER, A.D. 2000. Introduction. In: *Corrosion, Corrosion Control*, Vol 2, L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein (Editors), Butterworth-Heinemann, p.17:10-17:39.

MEYER, G.R. 2001. Zwitterionic Water-Soluble Substituted Imine Corrosion Inhibitors. US Patent: 6,171,521: Nalco/Exxon Energy Chemicals, L.P., Sugar Land, TX (US), 8 p.

MIGAHEH, M.A., AZZAM, E.M.S. and AL-SABAGH, A.M. 2004. Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1M Sulfuric Acid Solution Using Anionic Surfactant. *Materials Chemistry and Physics*, 85 (2-3): 273-279.

MIGAHEH, M.A. 2005. Corrosion Inhibition of Steel Pipelines in Oil Fields by N,N-Di(polyoxyethylene)aminopropyl lauryl amide. *Progress in Organic Coatings*, 54 (2): 91-98.

MOHAMED, A.K., EL-KAABI, S.S. and FOUHA, A.S. 1989. Inhibitions Corrosion of Nickel in Perchloric Acid by Mono-Substituted Phenyl N-phenylcarbamates. *The Bulletin of the Korean Chemical Society*, 10 (6): 564-567.

MORETTI, G., GUIDI, F. and GRION, G. 2004. Tryptamine as a Green Iron Corrosion Inhibitor in 0.5 M Deaerated Sulphuric Acid. *Corrosion Science*, 46 (2): 387-403.

MOUSSA, M.N., FOUHA, A.S., TAHA, F.I. and ELNENAA, A. 1988. Some Thiosemicarbazide Derivatives as Corrosion Inhibitors for Aluminium in Sodium Hydroxide Solution. *The Bulletin of the Korean Chemical Society*, 9 (4): 191-195.

MUSA, O.M., KUDER, H.R. and DREEZEN, G. 2007. Metal Salts of Quinolinols and Quinolinol Derivatives as Corrosion Inhibitors. US Patent: 2007/0072968 A1, National Starch and Chemical Company, P.O. Box 6500 Bridgewater, NJ, 08807-3300 (US), 12 p.

MUTHUKUMAR, N., ILANGOVA, A., MARUTHAMUTHU, S. and PALANISWAMY, N. 2007. Surface Analysis of Inhibitor Films Formed by 1-Aminoanthraquinones on API 5L-X60 Steel in Diesel-Water Mixtures. *Electrochimica Acta*, 52 (25): 7183-7192.

NEGM, N.A. and MORSY, S.M.I. 2005. Corrosion Inhibition of Triethanolammonium Bromide Mono- and Dibenzate as Cationic Inhibitors in an Acidic Medium. *Journal of Surfactants and Detergents*, 8 (3): 283-287.

OKADA, H. and SUZUKI, H. 1981. 8th International Congress on Metallic Corrosion. Dechema, Germany, September 1981, Vol 2, p.1495.

OLIVARES, O., LIKHANOVA, N.V., GOMEZ, B., NAVARRETE, J., LLANOS-SERRANO, M.E., ARCE, E. and HALLEN, J.M. 2006. Electrochemical and XPS Studies of Decylamides of α -Amino Acids Adsorption on Carbon Steel in Acidic Environment. *Applied Surface Science*, 252 (8): 2894-2909.

OLIVARES-XOMETL, O., LIKHANOVA, N.V., DOMINGUEZ-AGUILAR, M.A., ARCE, E., DORANTES, H. and ARELLANES-LOZADA, P. 2008. Synthesis and Corrosion Inhibition of α -Amino Acids Alkylamides for Mild Steel in Acidic Environment. *Materials Chemistry and Physics*, 110 (2-3): 344-351.

OUDE ALINK, B. A. M. 1989. Fatty Acids in Oil Field Chemicals. In: *Fatty Acids in Industry*, R.W. Johnson and E. Fritz (Editors), Marcel Dekker, New York, p.407-429.

PAPAVINASAM, S. 2000. Corrosion Inhibitors. In: *Uhlig's Corrosion Handbook*, W.R. Revie (Editor), Wiley Interscience, p.1089-1105.

PENNINGER, J. and SCHMID, K.H. 1988. 4-Alkyl Benzoyl Acrylic Acids as Corrosion Inhibitors in Oil-Based Lubricant Systems. US Patent: 4,752,406, Henkel Kommanditgesellschaft AUF Aktien, Duesseldorf, 4 p.

PODOBAEV, N.I. and AVDEEV, YA.G. 2004. A Review of Acetylene Compounds as Inhibitors of Acid Corrosion of Iron. *Protection of Metals*, 40 (1): 7-13.

POPOVA, A., CHRISTOV, M. and VASILEV, A. 2007. Inhibitive Properties of Quarternary Ammonim Bromides of N-Containing Heterocycles on Acid Mild Steel Corrosion. Part II: EIS Results. *Corrosion Science*, 49 (8): 3290-3302.

QIU, L.G., XIE, A.J. and SHEN, Y.H. 2004. Understanding the Adsorption of Cationic Gemini Surfactants on Steel Surface in Hydrochloric Acid. *Materials Chemistry and Physics*, 87 (2-3): 237-240.

QIU, L.G., XIE, A.J. and SHEN, Y.H. 2005. A Novel Triazole-Based Cationic Gemini Surfactant: Synthesis and Effect on Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Hydrochloric Acid. *Materials Chemistry and Physics*, 91 (2-3): 269-273.

QURAIISHI, M.A., JAMAL, D. and SAEED, M.T. 2000. Fatty Acid Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel and Oil-Well Tubular Steel in 15% Boiling Hydrochloric Acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77 (3): 265-268.

QURAIISHI, M.A. and JAMAL, D. 2000. Fatty Acid Triazoles: Novel Corrosion Inhibitors for Oil Well-Steel (N-80) and Mild Steel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77 (10): 1107-1111.

QURAIISHI, M.A. and JAMAL, D. 2001. Corrosion Inhibition by Fatty Acid Oxadiazoles for Oil Well-Steel (N-80) and Mild Steel. *Materials Chemistry and Physics*, 71 (2): 202-205.

QURAIISHI, M.A. and JAMAL, D. 2005. Inhibition of Metals Corrosion by a New Vapour Phase Corrosion Inhibitor. *Journal of Metallurgy and Materials Science*, 47 (1): 45-50.

QURAIISHI, M.A., RAFIQUEE, M.Z.A., KHAN, S. and SAXENA, N. 2007. Corrosion Inhibition of Aluminium in Acid Solutions by Some Imidazoline Derivatives. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37 (10): 1153-1162.

RAHMAN, S.U., SAEED, M.T. and ALI, SK.A. 2005. Cyclic Nitrones as Novel Organic Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Acidic Media. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 52 (3): 154-159.

RAO, B.V.S.K. and Subbarao, R. 1991. A Facile Route for Synthesis of Long-Chain rac-1-S-Alkylglycerols. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 68 (9): 646-648.

REDMORE, D. 1973. Corrosion Inhibitors Employing Phosphate Esters of Cyclic Amidines. US Patent: 3,711,403, Petrolite Corporation, Wilmington, Del., 9 p.

REDMORE, D. and OUTLAW, B.T. 1980. Use of Benzazoles as Corrosion Inhibitors. US Patent: 4,235,838, Petrolite Corporation, St. Louis, Mo., 6 p.

ROBERGE, P.R. 2000. *Handbook of Corrosion Engineering*. McGraw-Hill, Martinsburg, 1140 p.

ROTHGERY, E.F. 1982. Selected Poly(oxyalkylated)1,3,4-thiadiazoles in Acid Baths and Their Use as Corrosion Inhibitors. US Patent: 4,349,458, Olin Corporation, New Haven, Conn., 4 p.

SALENSKY, G.A., COBB, M.G. and EVERHART, D.S. 1986. Corrosion-Inhibitor Orientation on Steel. *Industrial Engineering Chemistry Product Research and Development*, 25 (2): 133-140.

SAVCHENKO, O.N., SIZAYA, O.I. and GUMENYUK, O.L. 2005. Use of Modified Mustard Oil in Steel Corrosion Protection. *Protection of Metals*, 41 (6): 573-580.

SCHIESSL, H.W. 1981. Selected Poly(oxyalkylated) Pyrazoles and Their Use as Corrosion Inhibitors. US Patent: 4,306,986, Olin Corporation, New Haven, Conn., 6 p.

SCHMID, K.H., PENNINGER, J. and MOELLER, H. 1989. Acylated-3-amino-1,2,4-triazoles as Corrosion Inhibitors for Non-Ferrous Metals. US Patent: 4,874,579, Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Duesseldorf, Fed. Rep. of Germany, 7 p.

SHEKHTER, YU.N. 1966. Mechanism of Action of Oil-Soluble Corrosion Inhibitors. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2 (3): 185-189.

SHERIF, E.M. and PARK, MOON-SU. 2006. 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole as a Corrosion Inhibitor for Copper in 3% NaCl Solutions. *Corrosion Science*, 48 (12): 4065-4079.

SHREIR, L.L. 2000. Introduction. In: *Corrosion, Corrosion Control*, Vol 2, L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein (Editors), Butterworth-Heinemann, p.xviii-xix

SHUKLA, S.K. and QURAIISHI, M.A. 2009. Cefotaxime Sodium: A New and Efficient Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Corrosion Science*, 51 (5): 1007-1011.

SHUKLA, S.K., SINGH, A.K., AHAMAD, I. and QURAIISHI, M.A. 2009. Streptomycin: A Commercially Available Drug as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Materials Letters*, 63 (9-10): 819-822.

SHUKLA, S.K. and QURAIISHI, M.A. 2009. Ceftriaxone: A Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39 (9): 1517-1523.

SORKHABI, H.A. and ES'HAGHI, M. 2009. Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid by Betanin as a Green Inhibitor. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13 (8): 1297-1301.

SUROOR ATHAR, S.M., ALI, H. and QURAIISHI, M.A. 2001. A Study of Some New Organic Inhibitors on Corrosion of N-80 and Mild Steel in Hydrochloric Acid. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 48 (4): 251-254.

SUZUKI, K., KOUNO, T., SATO, E. and MURATA, T. 1982. The Study of Inhibitors for Sour Gas Service. *Corrosion, Houston*, 38 (7): 384-389.

SHWARTZ, A.M., PERRY, J.W. and BERCH, J. 1958. Surface Active Agents and Detergents. Volume II. Interscience Publisher, New York, Chapter 6, p.181-189 and Chapter 8, P.242-254.

THOMPSON, N.E.S., REDMORE, D., OUDE ALINK, B.A. and OUTLAW, B.T. 1985. Pyrimidines Containing Sulfur and Amino Groups as Corrosion Inhibitors. US Patent: 4,539,404, Petrolite Corporation, St. Louis, Mo., 13 p.

TREYBIG, D.S. 1987. Novel Compositions Prepared From Methyl Substituted Nitrogen-Containing Aromatic Heterocyclic Compounds and an Aldehyde or Ketone. US Patent: 4,676,834, The Dow Chemical Company, Midland, Mich, 10 p.

TROFIMOV, V.A., SPIRKIN, V.G., ABLYAZOVA, T.O. and BOCHAROV, A.A. 1997. New Inhibitors of Hydrogen Sulfide Corrosion for Gas-Turbine Oils. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 33 (5): 254-256.

UGRYMOV, O.V., VARNAVSKAYA, O.A., KHLEBNIKOV, V.N., KAMZINA, YU.N., LEBEDEV, D.N., ROMANOV, G.V., IVSHIN, YA.V., KAIDRIKOV, R.A., SHAKIROV, F.SH. and DAUTOV, F.I. 2005. Corrosion Inhibitors of the SNPKh Type.1. Development and Study of the Protective Effects of Corrosion Inhibitors Based of Heterocyclic Nitrogen-Containing Compounds. *Protection of Metals*, 41 (1): 63-67.

ÜNERİ, S. 1998. Korozyon ve Önlenmesi. Korozyon Derneği, Ankara, 413 s.

VANALLAN, J.A. and DEACON, B.D. 1950. 2-Mercaptobenzimidazole. *Organic Syntheses*, 30, 56.

VERA, R., BASTIDAS, F., VILLARROEL, M., OLIVA, A., MOLINARI, A., RAMIREZ, D. and DEL RIO, R. 2008. Corrosion Inhibition of Copper in Chloride Media by 1,5-Bis(4-dithiocarboxylate-1-dodecyl-5-hydroxy-3-methylpyrazolyl)pentane. *Corrosion Science*, 50 (3): 729-736.

VILLAMIZAR, W., CASALES, M., GONZALES-RODRIGUEZ, J.G. and MARTINEZ, L. 2006. An AIS Study of the Effect of the Pedant Group in Imidazolines as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in CO₂ Environments. *Materials and Corrosion*, 57 (9): 696-704.

WALDBILLIG, J.O. 1976. 2-Amino-5-Hydrocarbyldithio-1,3,4-Thiadiazole Compounds. US Patent: 3,940,408, Texaco Inc., New York, N.Y., 6 p.

WHITE, J.A. 1977. Lubricating Oil Additives. US Patent: 4,012,408, Texaco Inc., New York, N.Y., 4 p.

WILHELM, D., SOREAU, M. and BLANC, A. 1995. Substituted Succinimides as Corrosion Inhibitors. US Patent: 5,382,667, Societe Francaise Hoechst, Puteaux, France, 5 p.

WILSON, S.R. and GUAZZARONI, M.E. 1989. Synthesis of Homoallylic Alcohols in Aqueous Media. *Journal of Organic Chemistry*, 54 (13): 3087-3091.

YILDIRIM, A. and ÇETİN, M. 2008. Synthesis and Evaluation of New Long Alkyl Side Chain Acetamide, Isoxazolidine and Isoxazoline Derivatives as Corrosion Inhibitors. *Corrosion Science*, 50 (1): 155-165.

YILDIRIM, A. and ÇETİN, M. 2008. Synthesis of Undecanoic Acid Phenylamides as Corrosion Inhibitors. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110 (6): 570-575.

YILDIRIM, A. and ÇETİN, M. 2008. Synthesis of Corrosion Preventive Long-Chain N-Alkyl-2-(phenylthio)acetohydrazides and 2-Oxo-2-phenylethyl-2-alkanoyl hydrazine carbodithioates. *Monatshefte für Chemie*, 139 (11): 1279-1283.

YURCHENKO, R.I., POGREBOVA, I.S., PILIPENKO, T.N. and SHUBINA, T.E. 2004. N-Phenacylpyridinium Bromides as Acid Corrosion Inhibitors. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 77 (7): 1117-1120.

ZAVALA OLIVARES, G., HERNANDEZ GAYOSSO, M.J. and MORA MENDOZA, J.L. 2007. Corrosion Inhibitors Performance for Mild Steel in CO₂ Containing Solutions. *Materials and Corrosion*, 58 (6): 427-437.

ZETLMEISL, M.J. and FRENCH, E.C. 1996. Corrosion Inhibition in Highly Acidic Environments. EP: O 517 376 B1, Petrolite Corporation, Saint Louis, Missouri, 63119 (US), 8 p.

ZHANG, G., CHEN, C., LU, M., CHAI, C. and WU, Y. 2007. Evaluation of Inhibition Efficiency of an Imidazoline Derivative in CO₂-Containing Aqueous Solution. *Materials Chemistry and Physics*, 105 (2-3): 331-340.

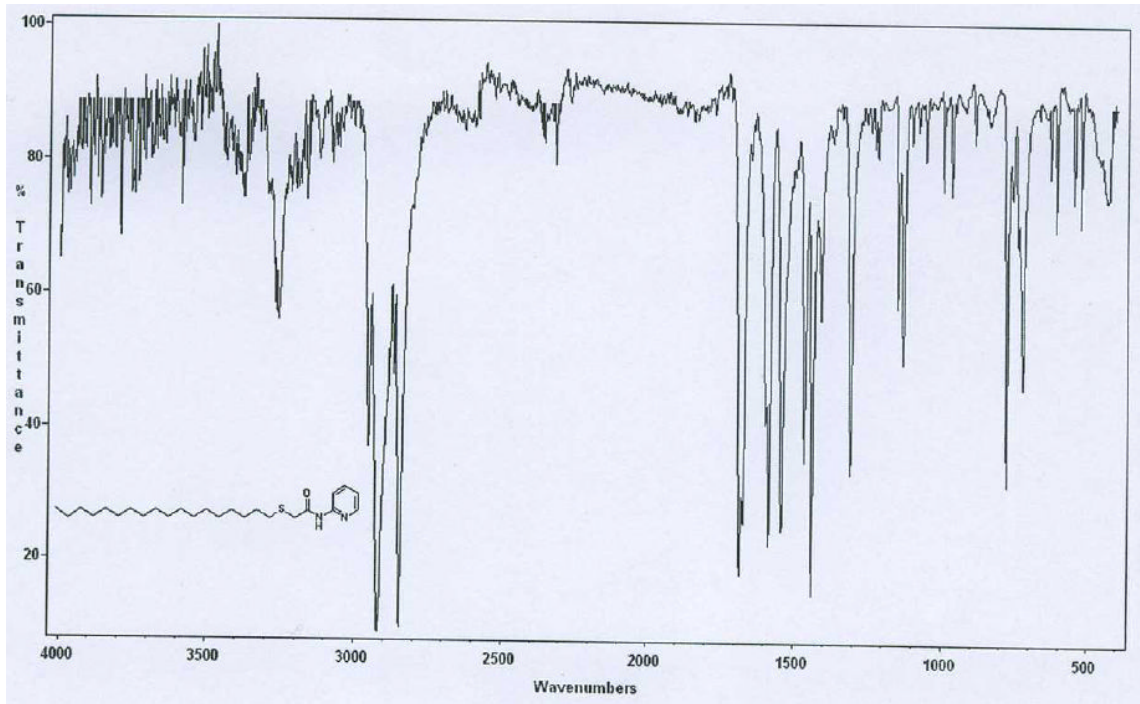
EKLER

EK1: SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT İR SPEKTRUMLARI

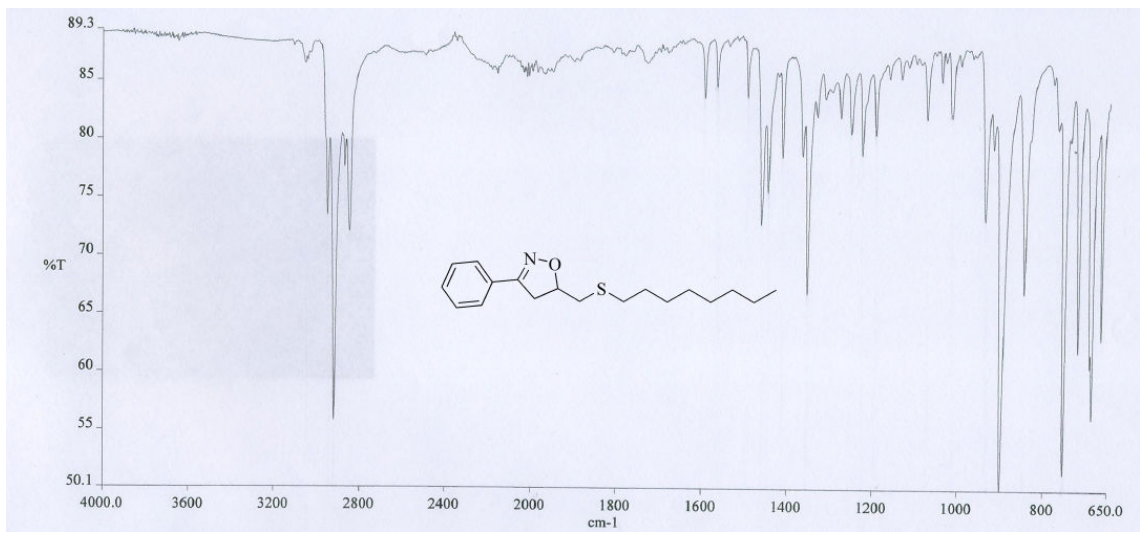
- İR1.** 2-(Oktadesilsülfanil)-N-(piridin-2-il)asetamid (**3c**) İR spektrumu
İR2. 5-Oktilsülfanilmetil-3-fenil-4,5-dihidro-izoksazol (**8a**) İR spektrumu
İR3. 1-(3-Fenil-4,5-dihidro-izoksazol-5-il)-nonan-2-ol (**9**) İR spektrumu
İR4. 9-(3-Fenil-4,5-dihidro-izoksazol-5-il)-nonanoik asit-2-[2-(2-metoksi-etoksi)-etil ester (**10**) İR spektrumu
İR5. 1-(2,3-Difenil-izoksazolidin-5-il)-nonan-2-ol (**11**) İR spektrumu
İR6. 5-Oktilsülfanilmetil-2,3-difenil-izoksazolidin (**12**) İR spektrumu
İR7. 9-(2,3-Difenil-izoksazolidin-5-il)-nonanoik asit 2-[2-(2-metoksi-etoksi)-etoksi]-etil ester (**13**) İR spektrumu
İR8. 1-Fenil-1-fenilamino-dodekan-3,5-diol (**14**) İR spektrumu
İR9. 11-Bromo-N-fenilundekanamid (**16a**) İR spektrumu
İR10. 11-Bromo-N-(3-nitrofenil)undekanamid (**16b**) İR spektrumu
İR11. 11-Bromo-N-(4-metoksifenil)undekanamid (**16c**) İR spektrumu
İR12. 11-Bromo-N-p-tolilundekanamid (**16d**) İR spektrumu
İR13. N-Benzil-11-bromoundekanamid (**16e**) İR spektrumu
İR14. 11-Siyano-N-fenilundekanamid (**17a**) İR spektrumu
İR15. 11-Siyano-N-(3-nitrofenil)undekanamid (**17b**) İR spektrumu
İR16. 11-Siyano-N-(4-metoksifenil)undekanamid (**17c**) İR spektrumu
İR17. N-Fenil-11-tiyosiyanatoundekanamid (**18a**) İR spektrumu
İR18. N-(3-Nitrofenil)-11-tiyosiyanatoundekanamid (**18b**) İR spektrumu
İR19. N-(4-Metoksifenil)-11-tiyosiyanatoundekanamid (**18c**) İR spektrumu
İR20. 2-(Feniltiyo)asetohidrazid (**19**) İR spektrumu
İR21. N-Oktiliden-2-(feniltiyo)asetohidrazid (**20a**) İR spektrumu
İR22. N-Desiliden-2-(feniltiyo)asetohidrazid (**20b**) İR spektrumu
İR23. N-Dodesiliden-2-(feniltiyo)asetohidrazid (**20c**) İR spektrumu
İR24. N-Oktil-2-(feniltiyo)asetohidrazid (**21a**) İR spektrumu
İR25. N-Desil-2-(feniltiyo)asetohidrazid (**21b**) İR spektrumu
İR26. N-Dodesil-2-(feniltiyo)asetohidrazid (**21c**) İR spektrumu
İR27. Potasyum 2-dodekanoilhidrazinkarboditiyoat (**22a**) İR spektrumu
İR28. 2-Okzo-2-feniletıl-2-dodekanoilhidrazinkarboditiyoat (**23a**) İR spektrumu
İR29. 2-Okzo-2-feniletıl-2-tetradekanoilhidrazinkarboditiyoat (**23b**) İR spektrumu
İR30. 2-Okzo-2-feniletıl-2-hekzadekanoilhidrazinkarboditiyoat (**23c**) İR spektrumu
İR31. 2-Okzo-2-feniletıl-2-oktadekanoilhidrazinkarboditiyoat (**23d**) İR spektrumu
İR32. 11-((1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metiltiyo)-N-fenilundekanamid (**26a**) İR spektrumu
İR33. 11-((1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metiltiyo)-N-(3- nitrofenil) undekanamid (**26b**) İR spektrumu
İR34. 11-((1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metiltiyo)-N-(4- metoksifenil) undekanamid (**26c**) İR spektrumu
İR35. 11-((1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metiltiyo)-N-p-tolilundekanamid (**26d**) İR spektrumu
İR36. 11-((1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metiltiyo)-N-benzilundekanamid (**26e**) İR spektrumu
İR37. 2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etil-11-bromoundekanoat (**28**) İR spektrumu
İR38. 2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etil-11-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-iltiyo) undekanoat (**29**) İR spektrumu

- İR39.** 2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etil-11-(4-formilfenoksi)undekanoat **(30)** İR spektrumu
- İR40.** N-(4-(12-Okzo-2,5,8,11-tetraoksadokosan-22- iloksi)benziliden)anilin oksit **(31)** İR spektrumu
- İR41.** 4-Formilfenil-2-(tetradesiltiyo)asetat **(34)** İR spektrumu
- İR42.** N-(4-(2-(Tetradesiltiyo)asetoksi)benziliden)anilin oksit **(35)** İR spektrumu
- İR43.** 10-Undeken-1-ol **(36)** İR spektrumu
- İR44.** 9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonan-1-ol **(37)** İR spektrumu
- İR45.** 9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonanal **(38)** İR spektrumu
- İR46.** 9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonil-2-(1H-benzo[d]imidazol-2-iltiyo)asetat **(40)** İR spektrumu

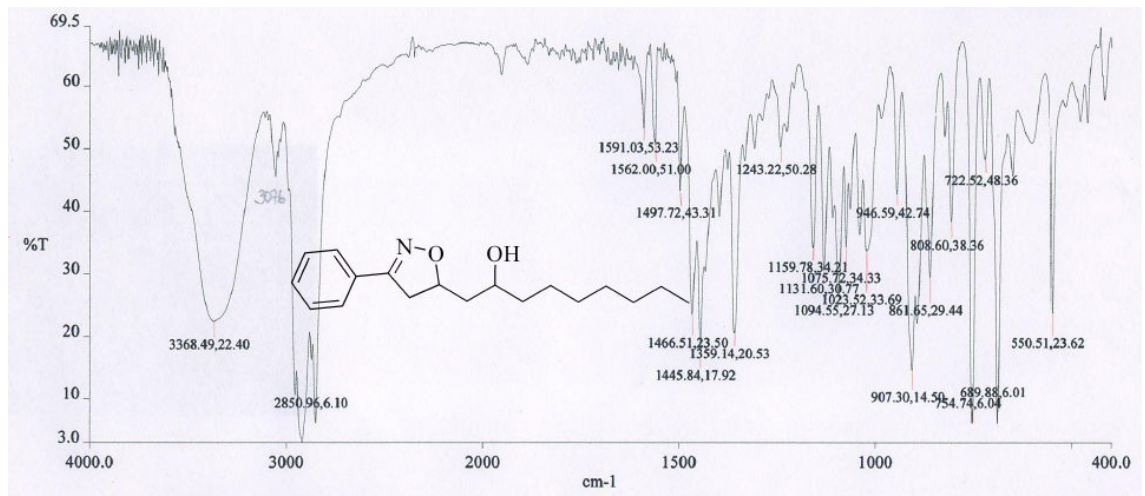
IR1



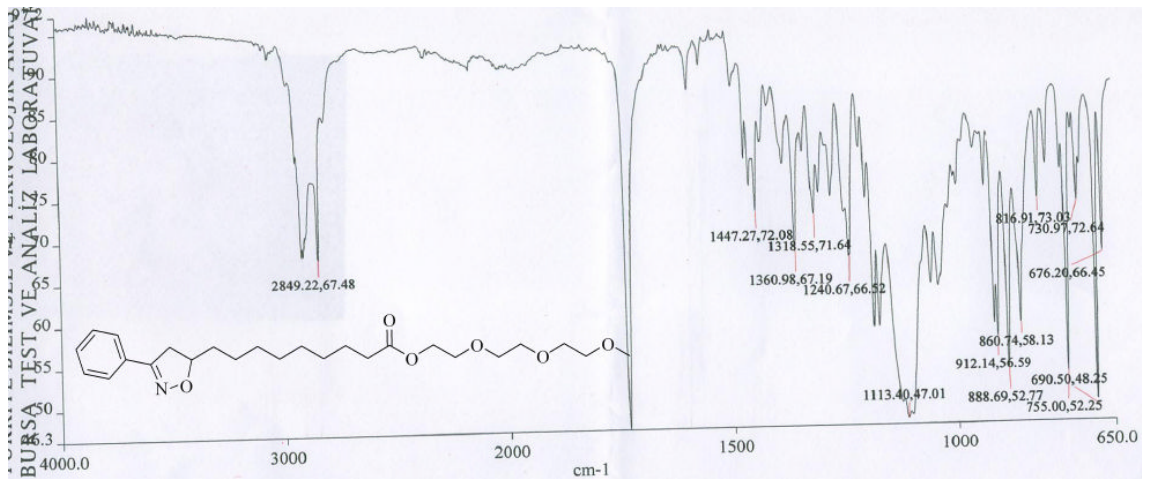
IR2



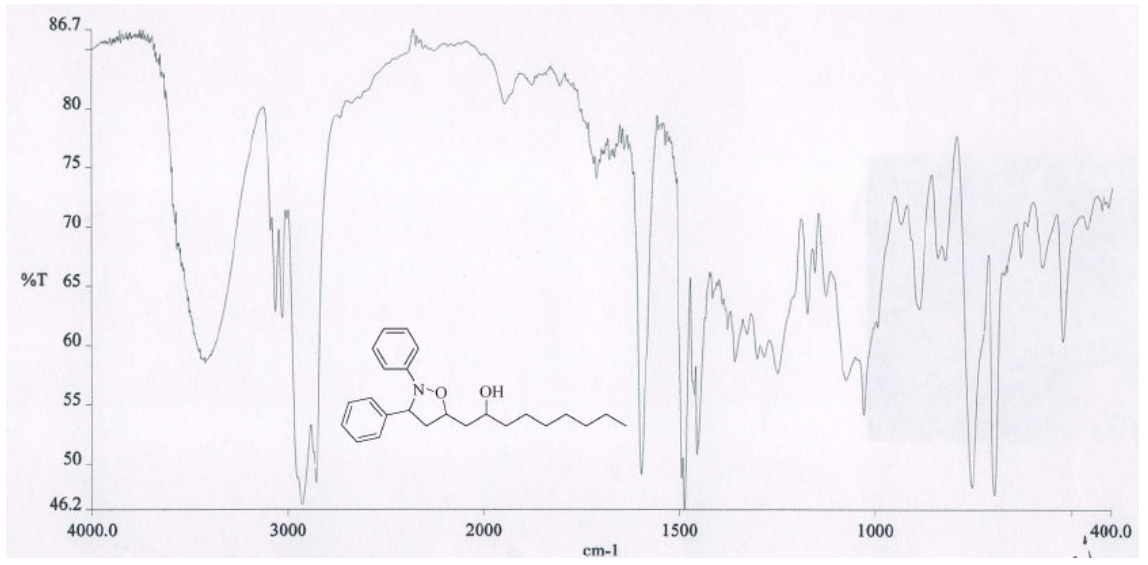
IR3



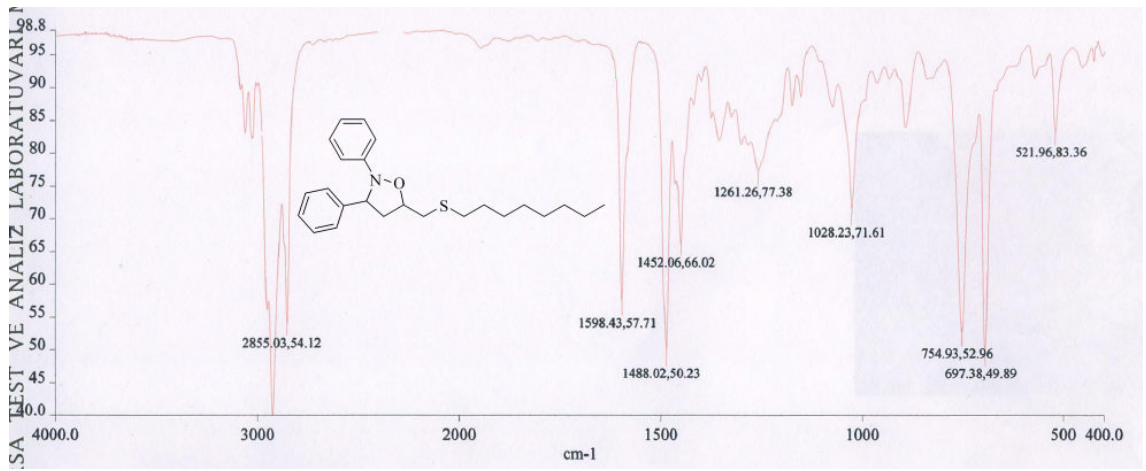
IR4



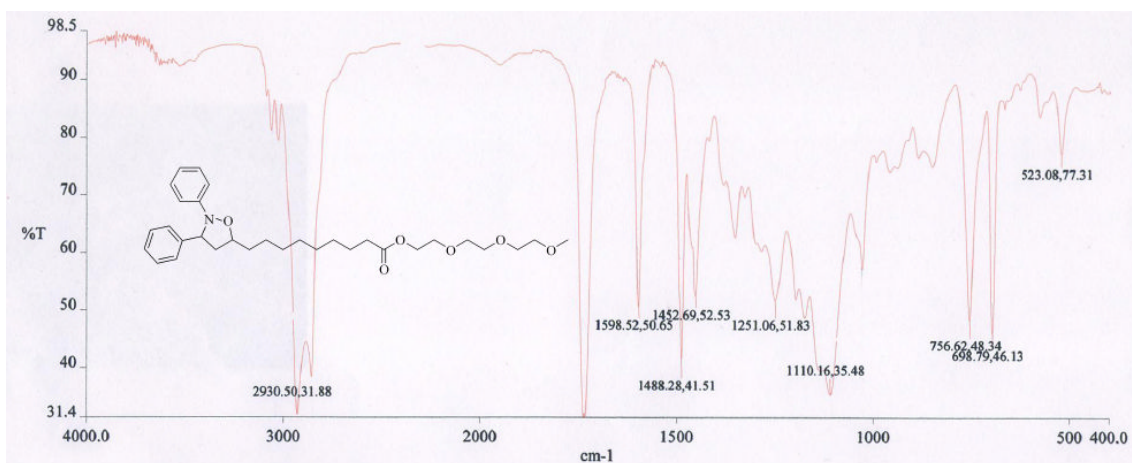
İR5



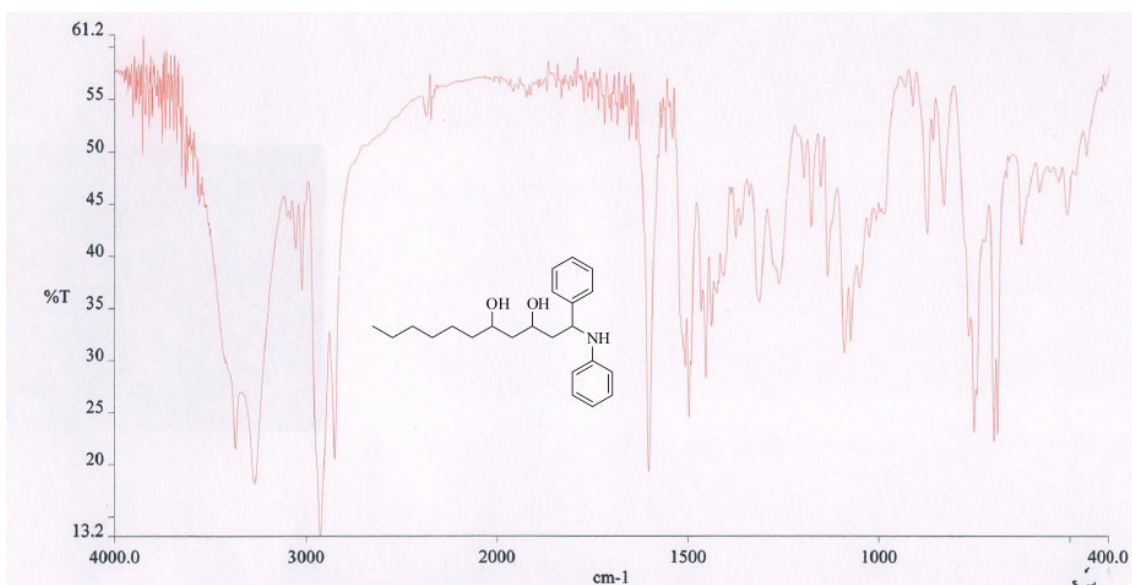
İR6



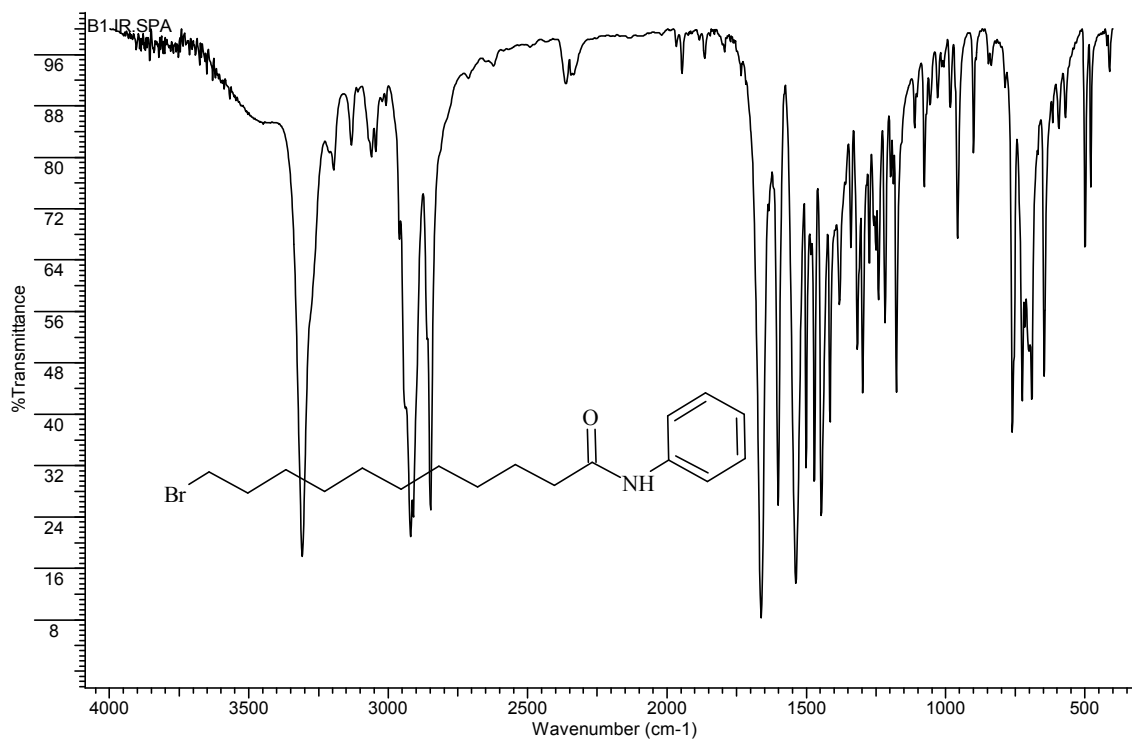
IR7



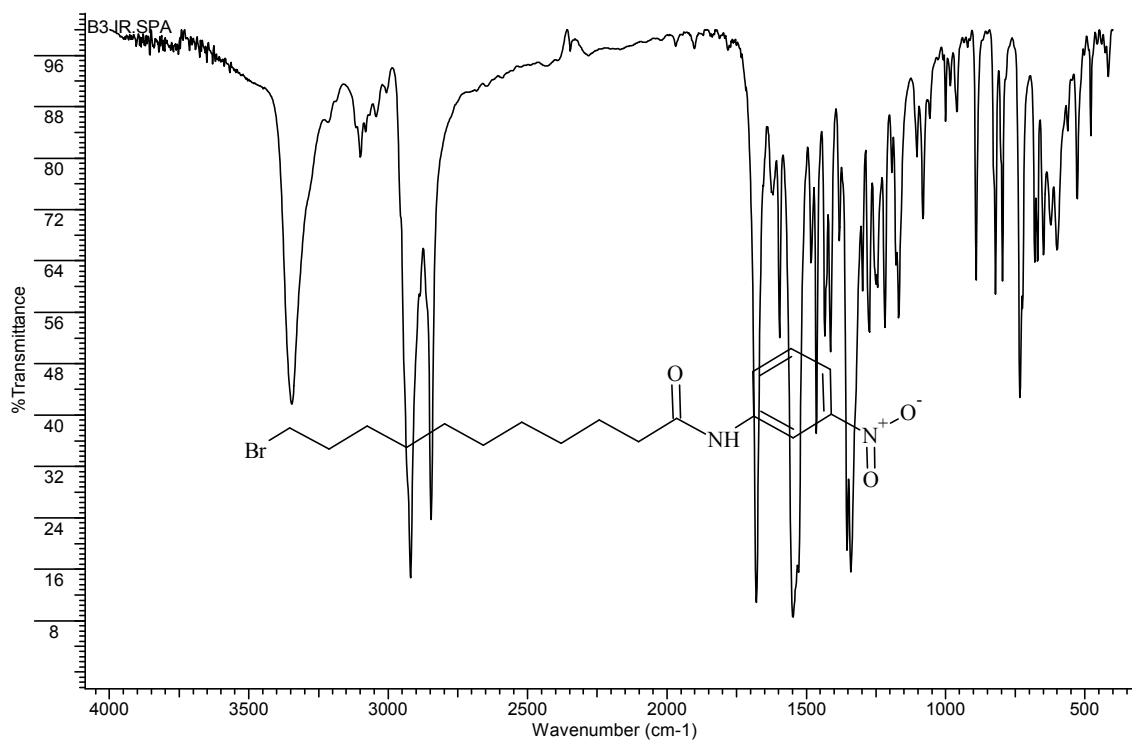
IR8



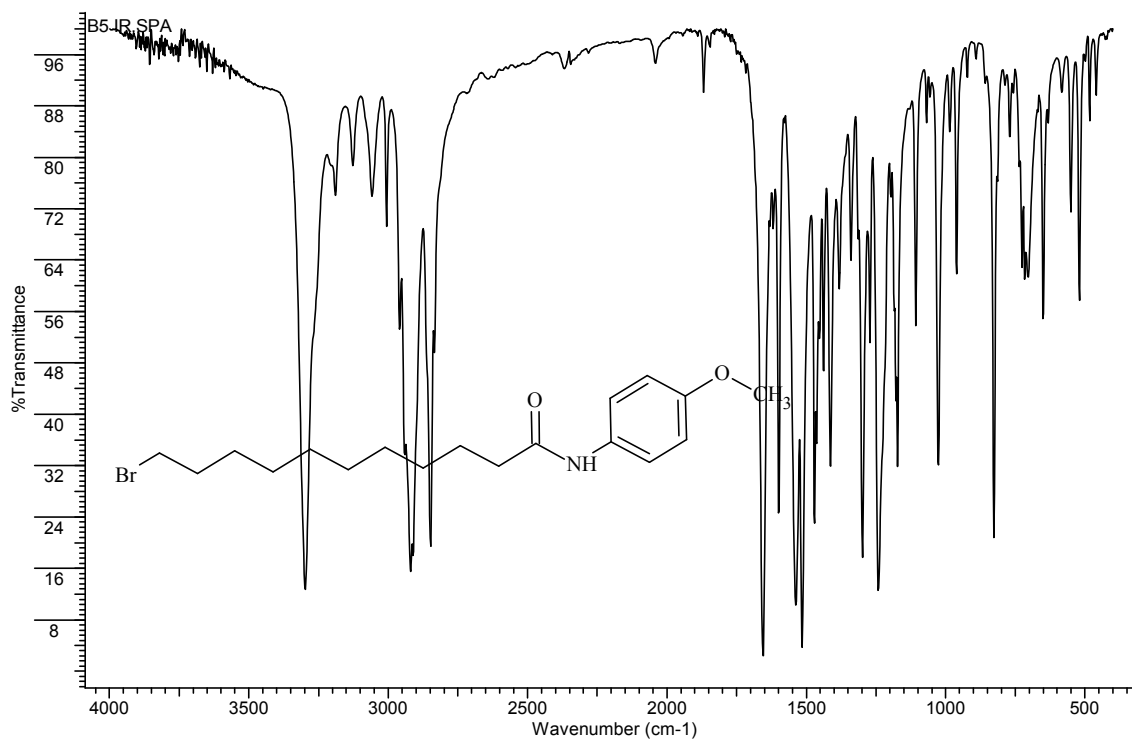
IR9



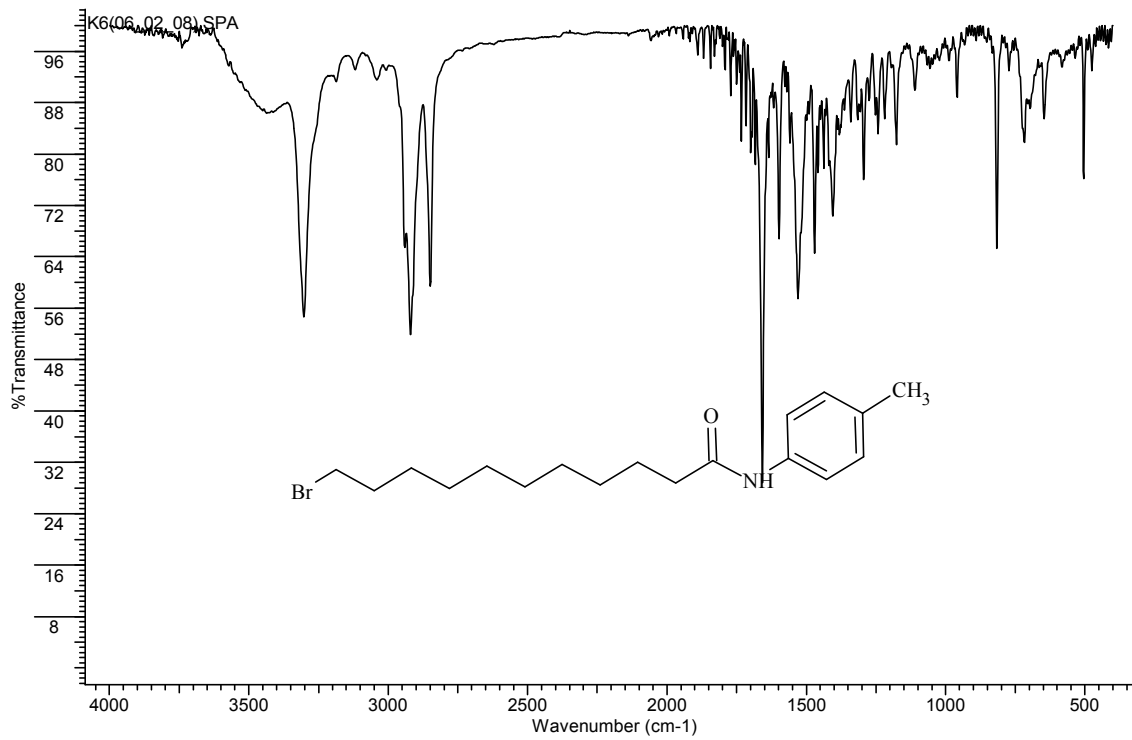
IR10



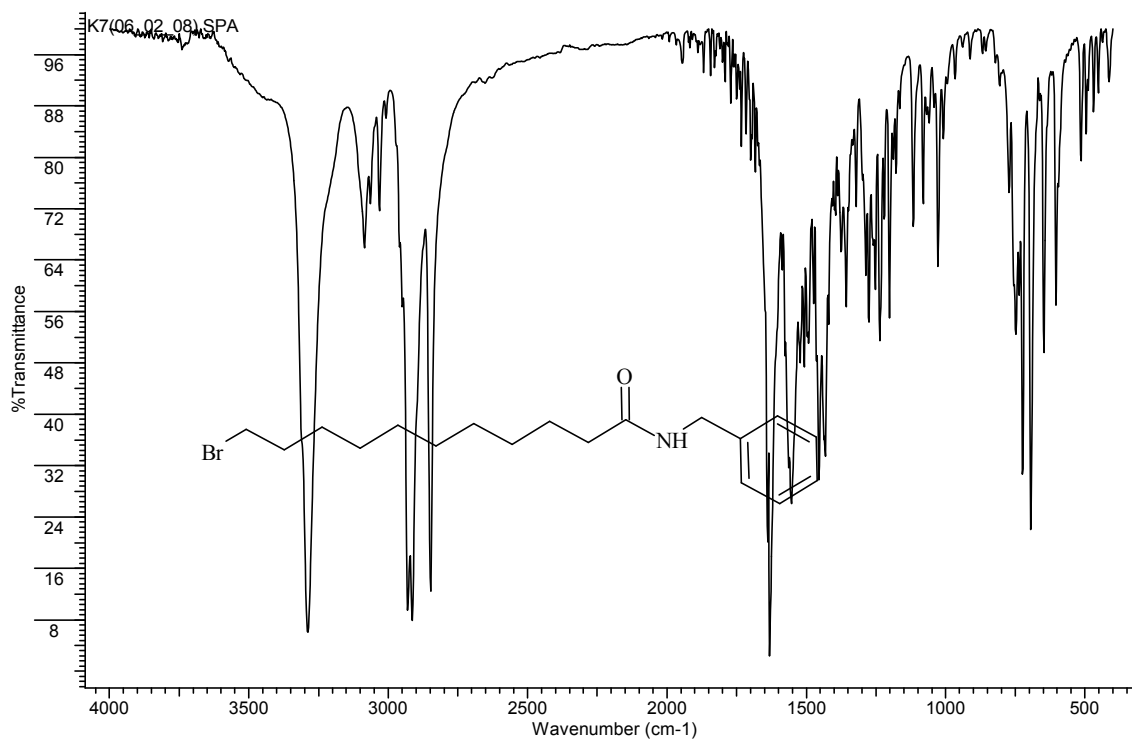
IR11



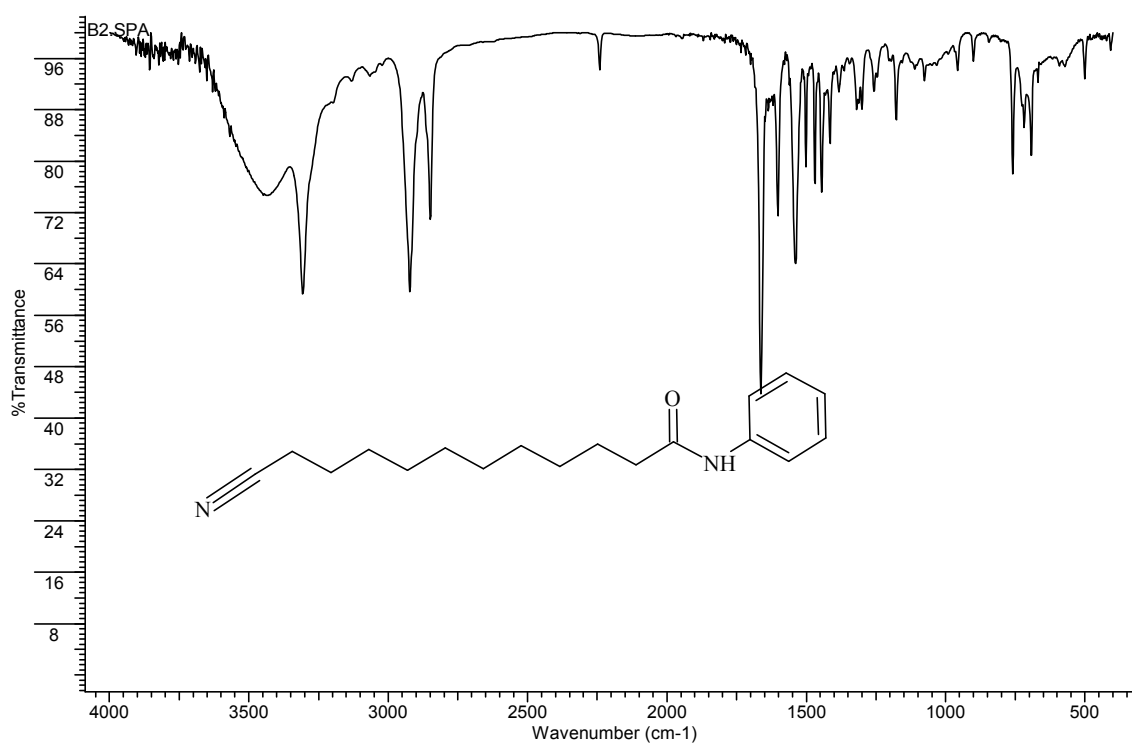
IR12



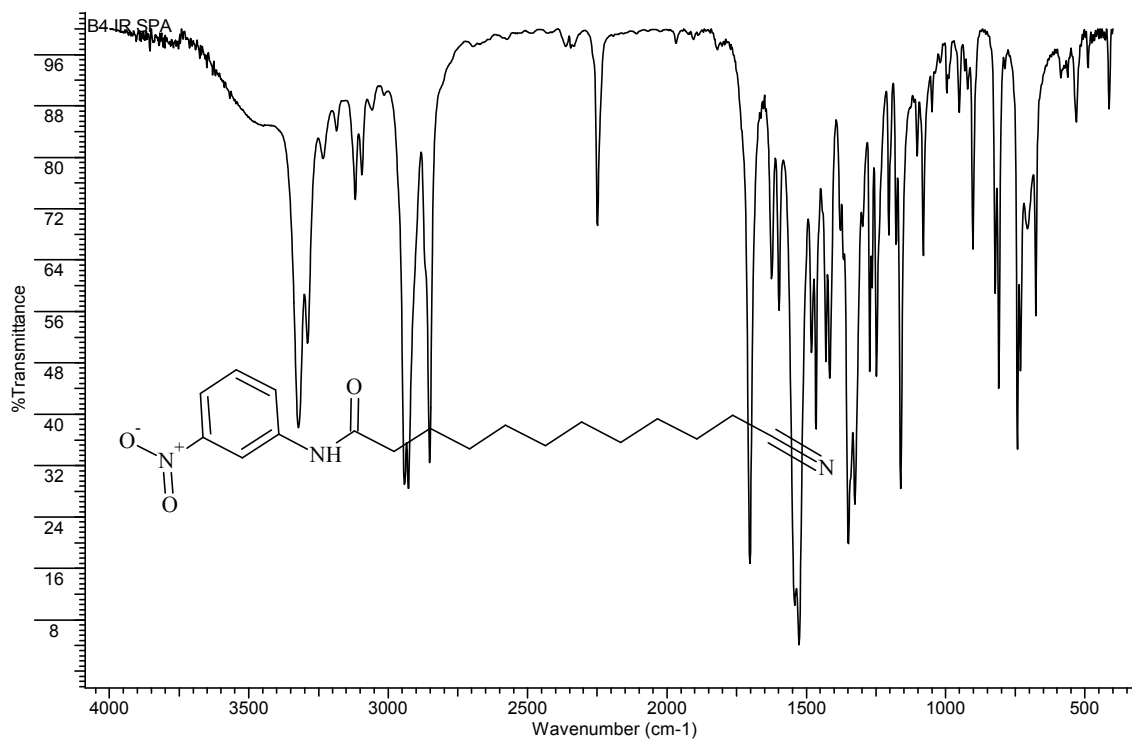
IR13



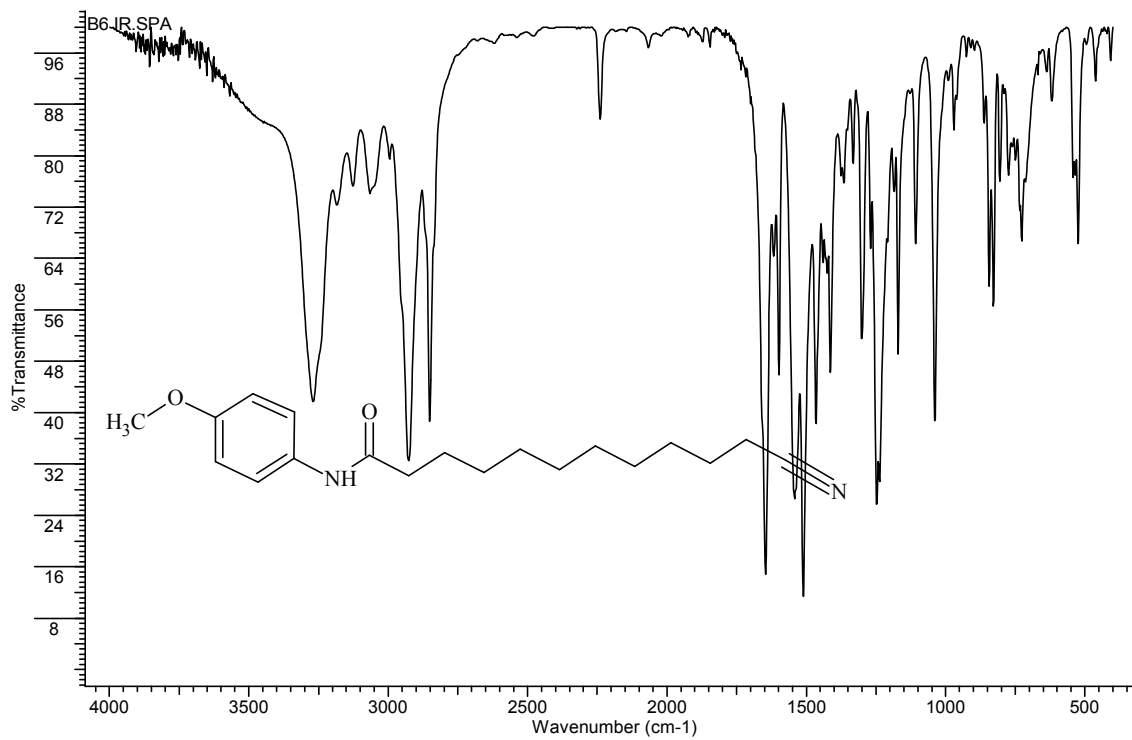
IR14

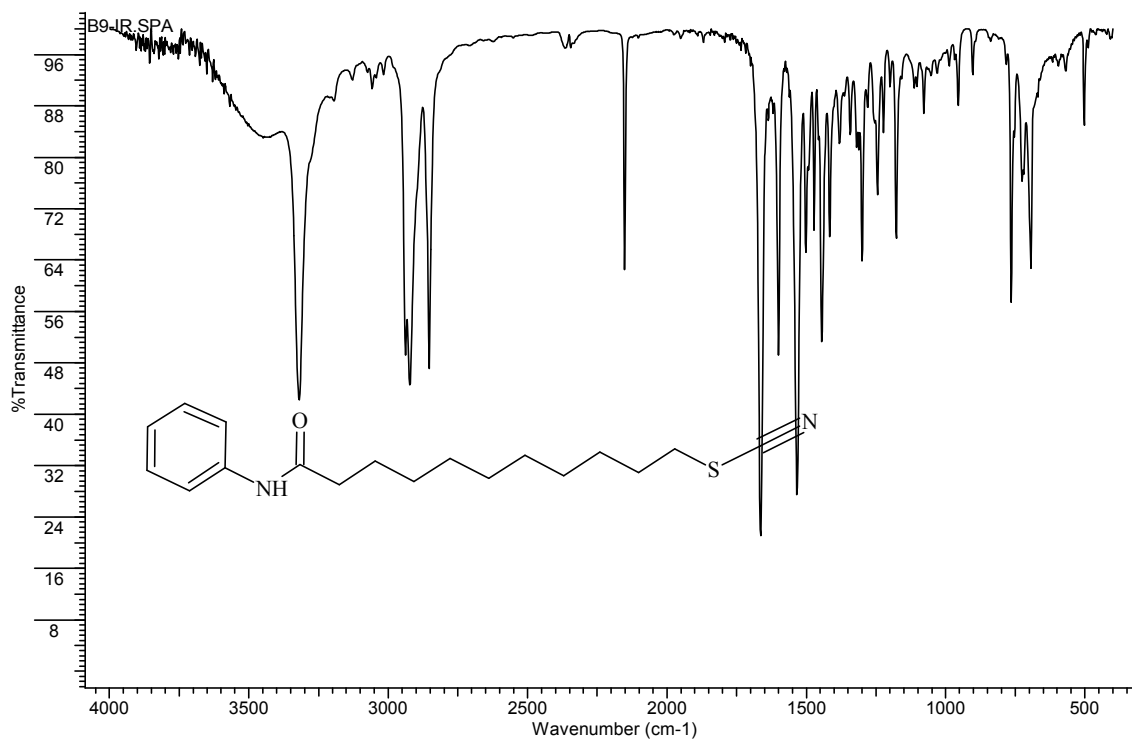
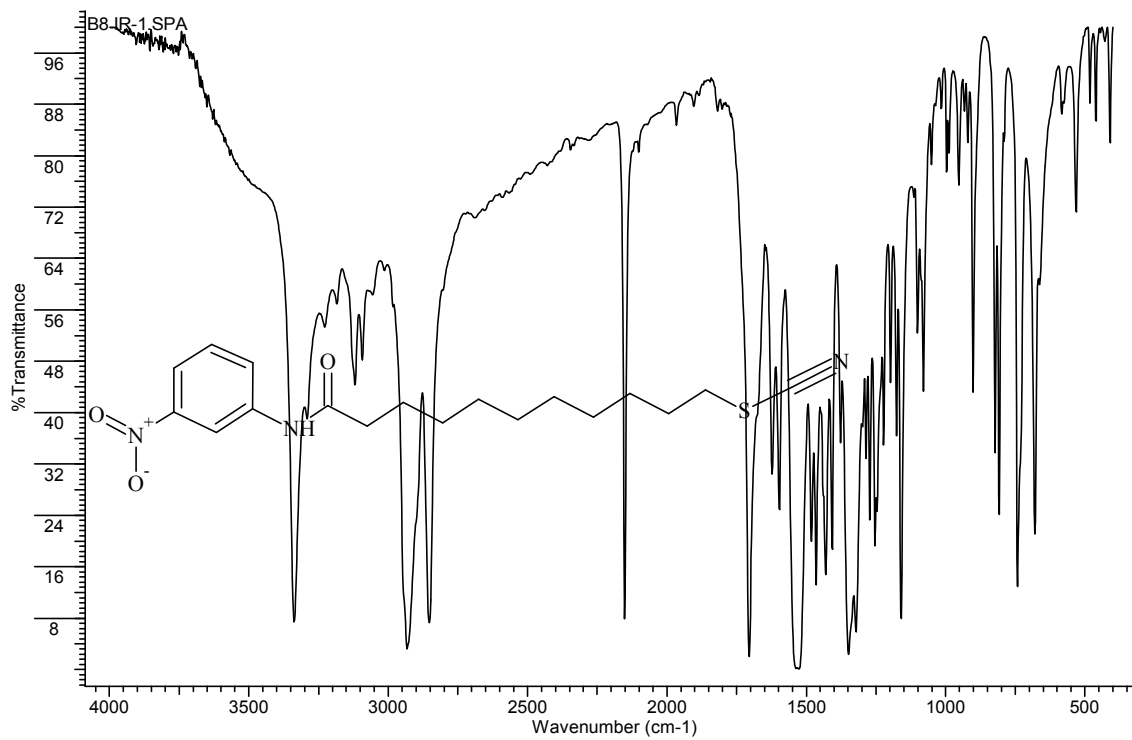


IR15

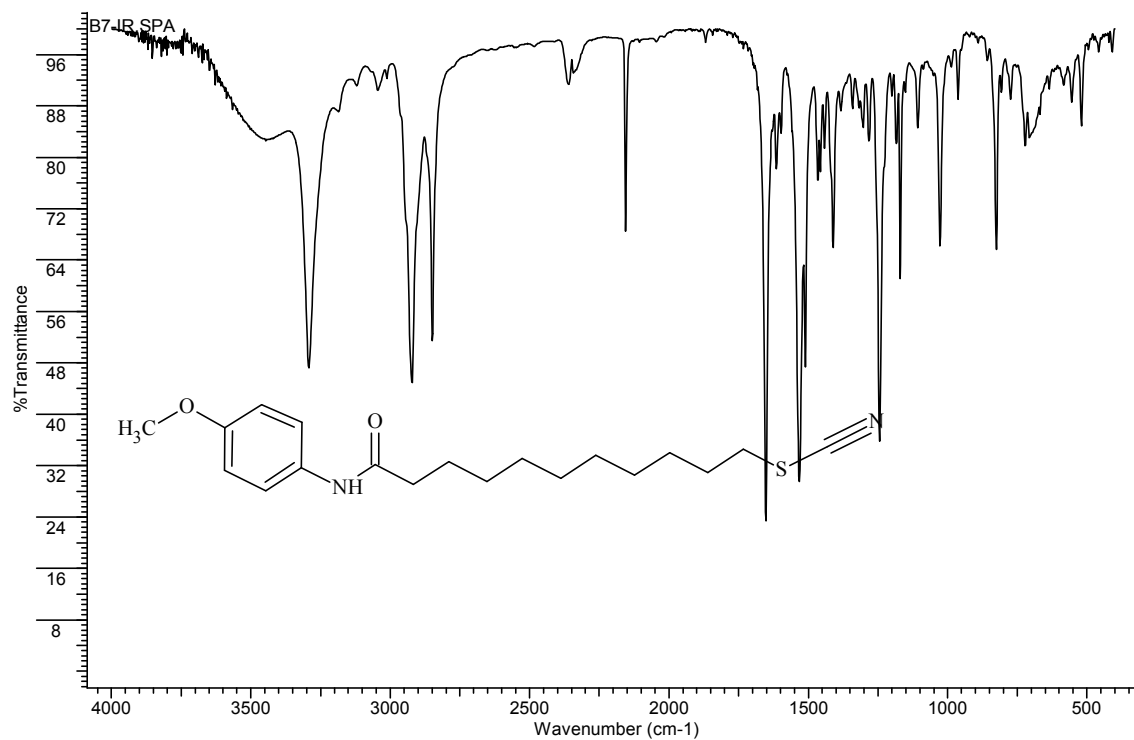


IR16

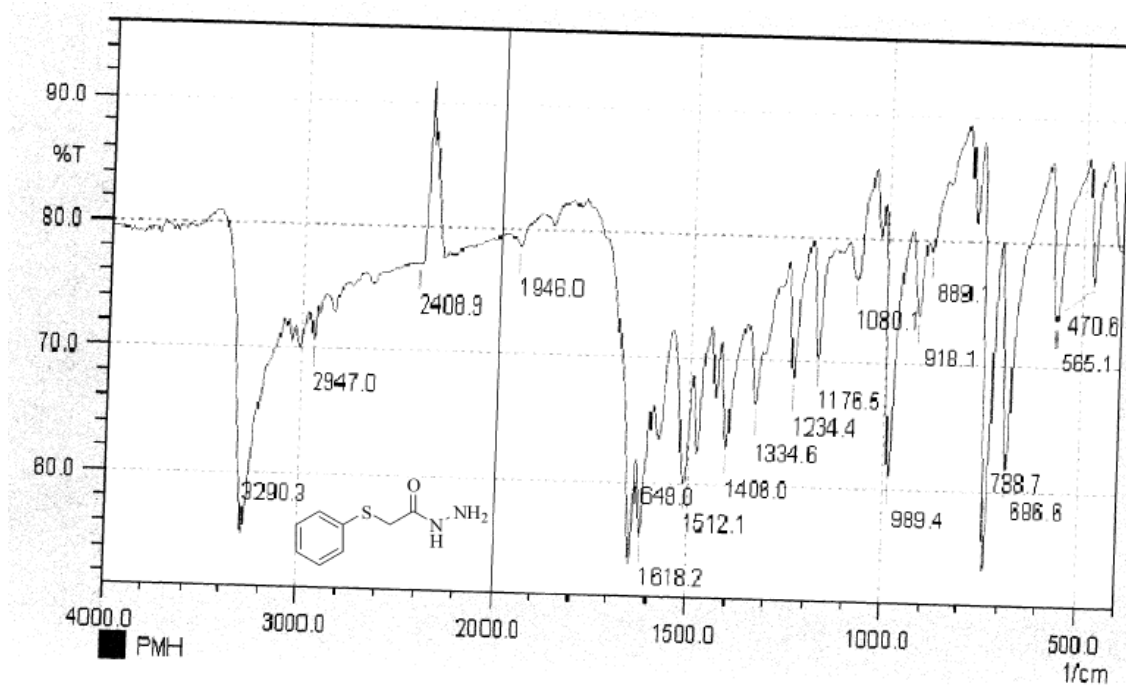


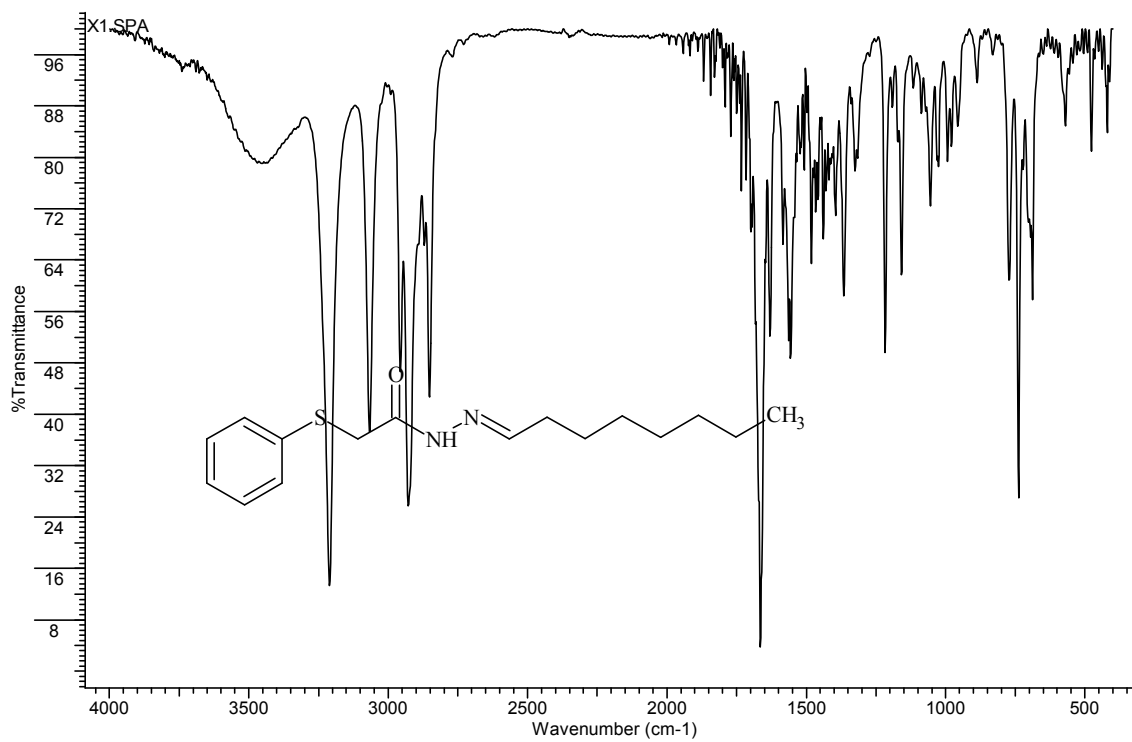
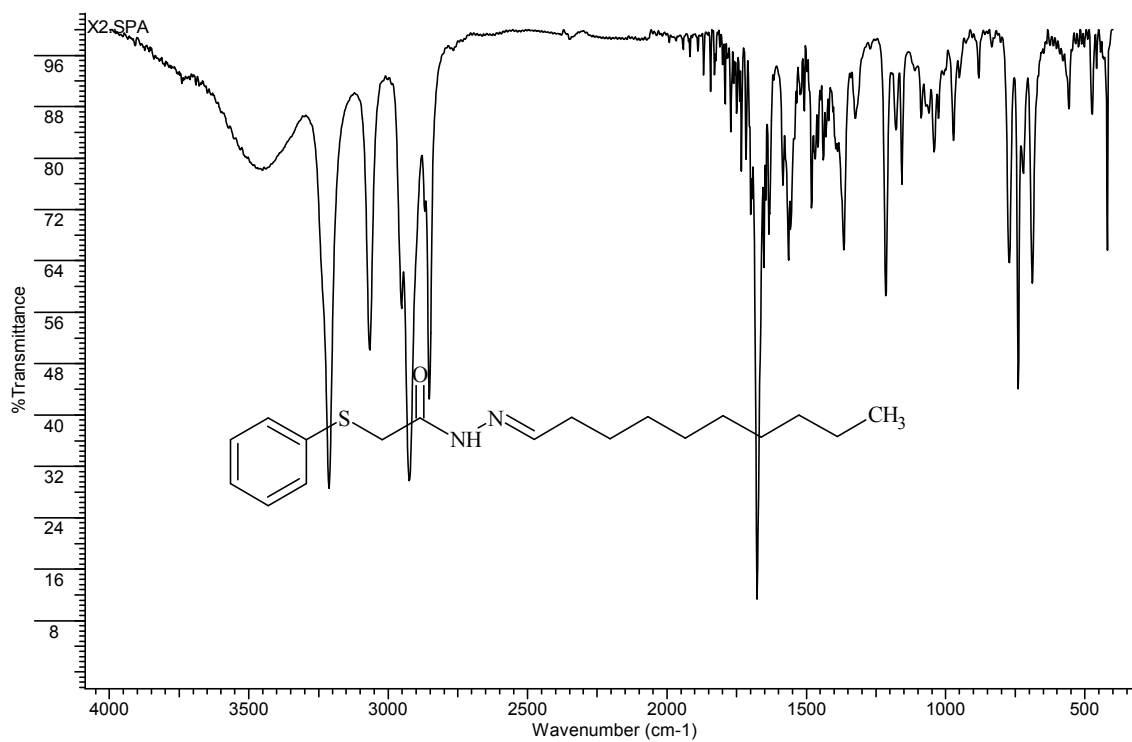
IR17**IR18**

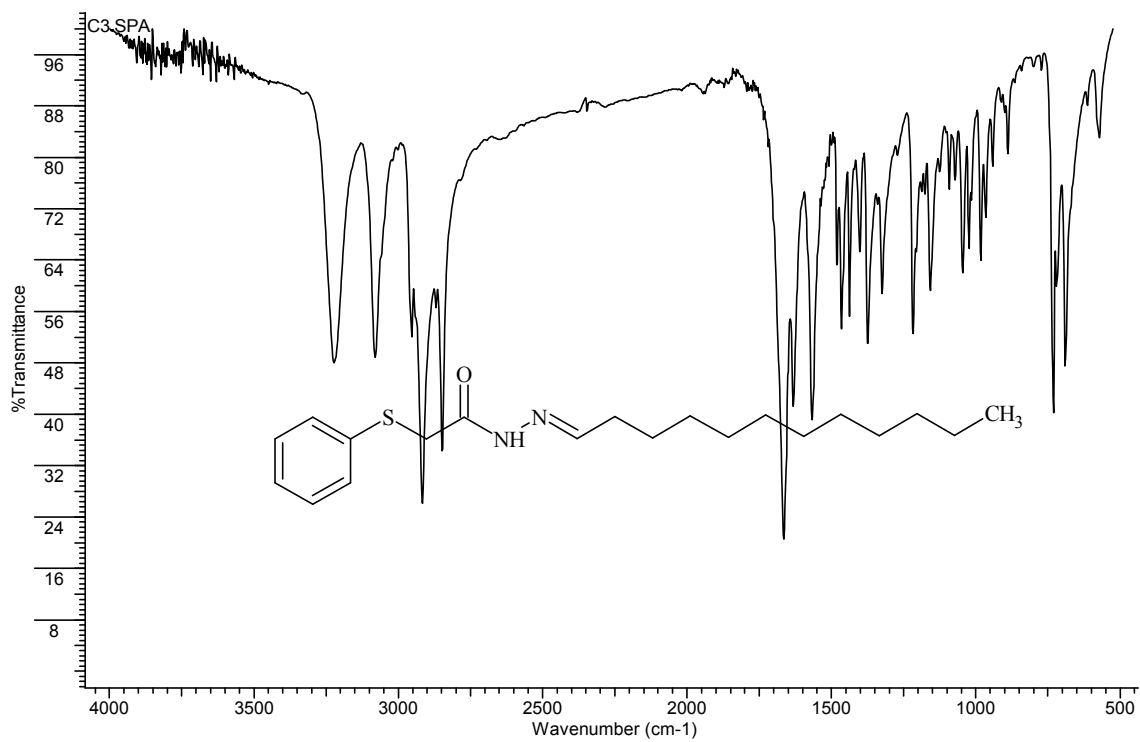
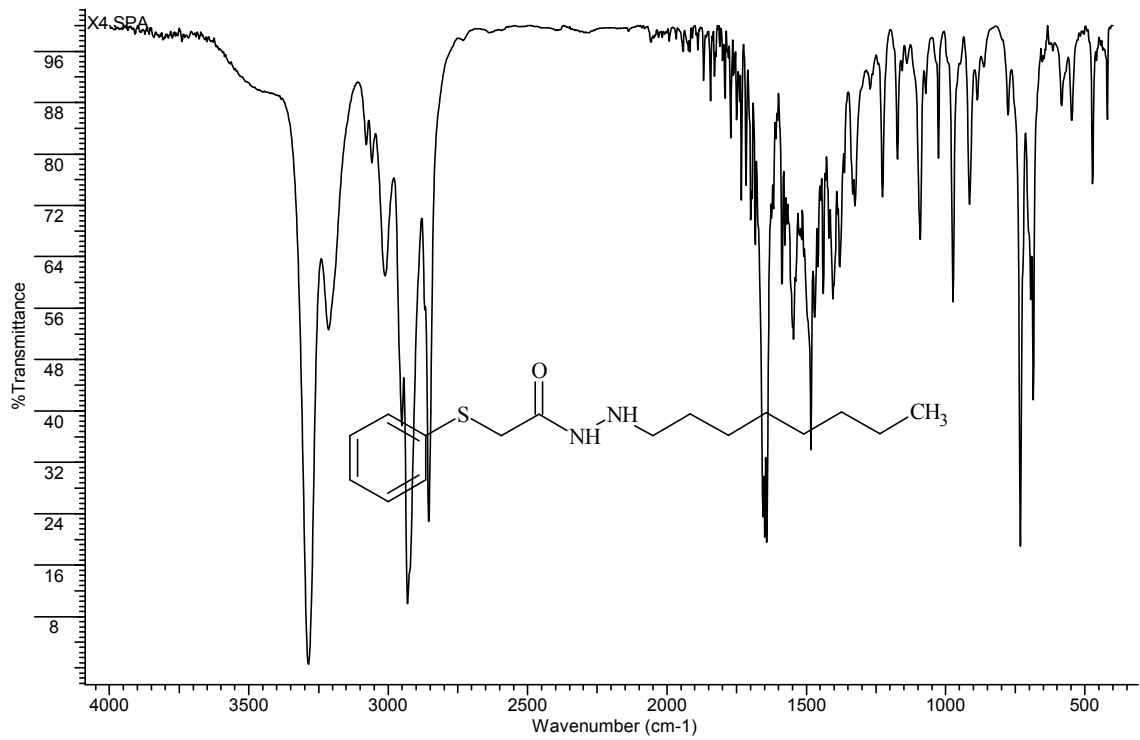
IR19

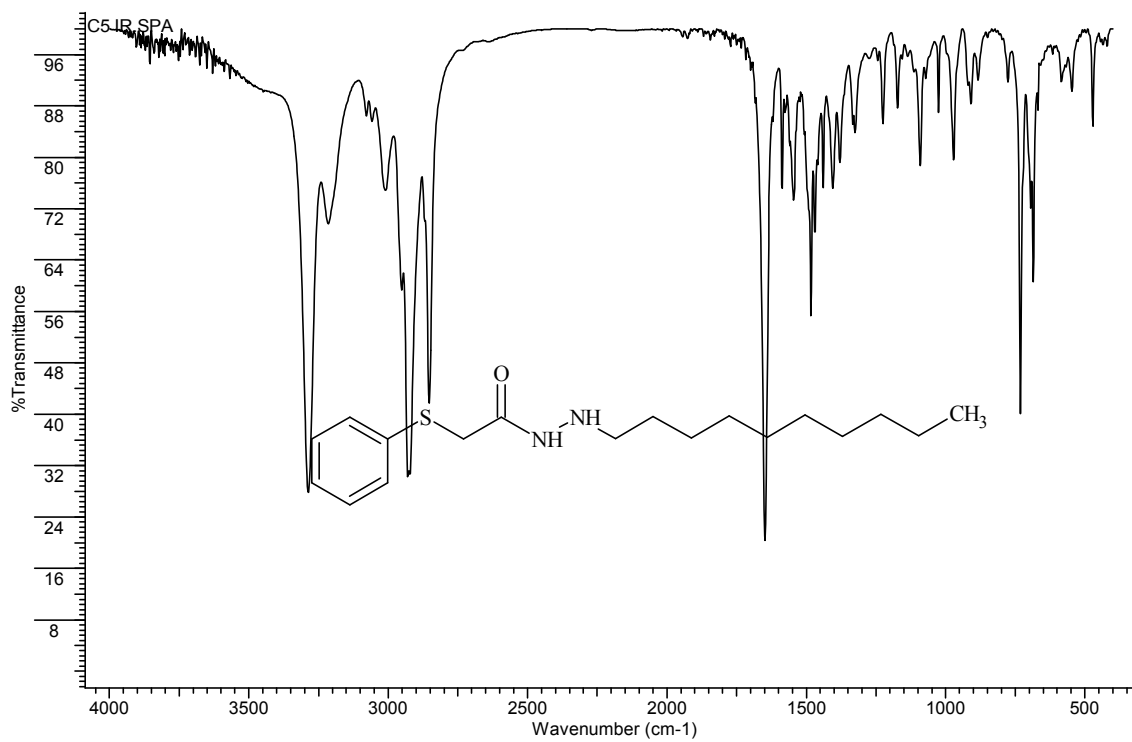
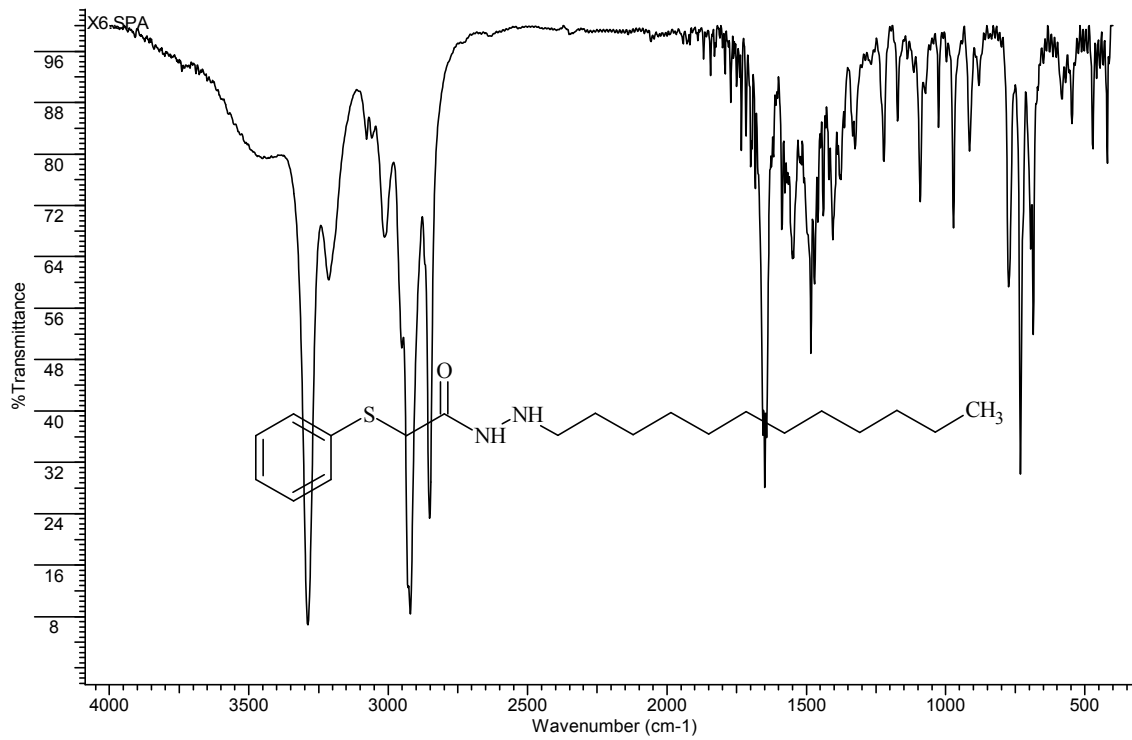


IR20

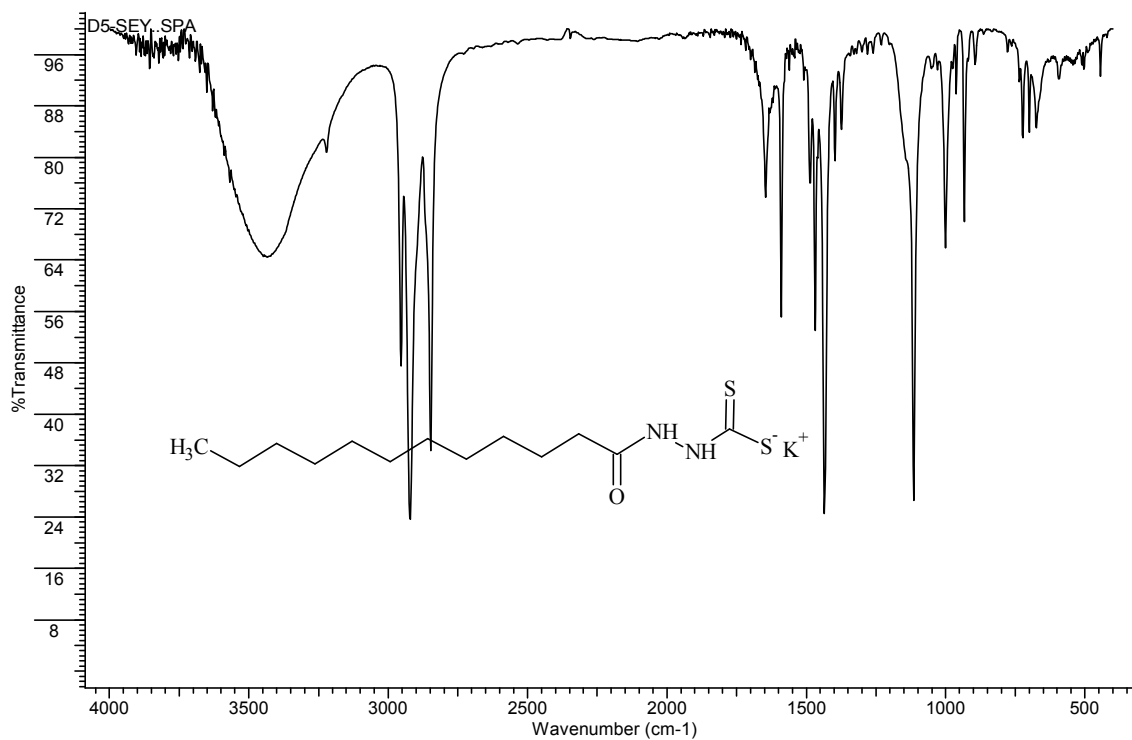


IR21**IR22**

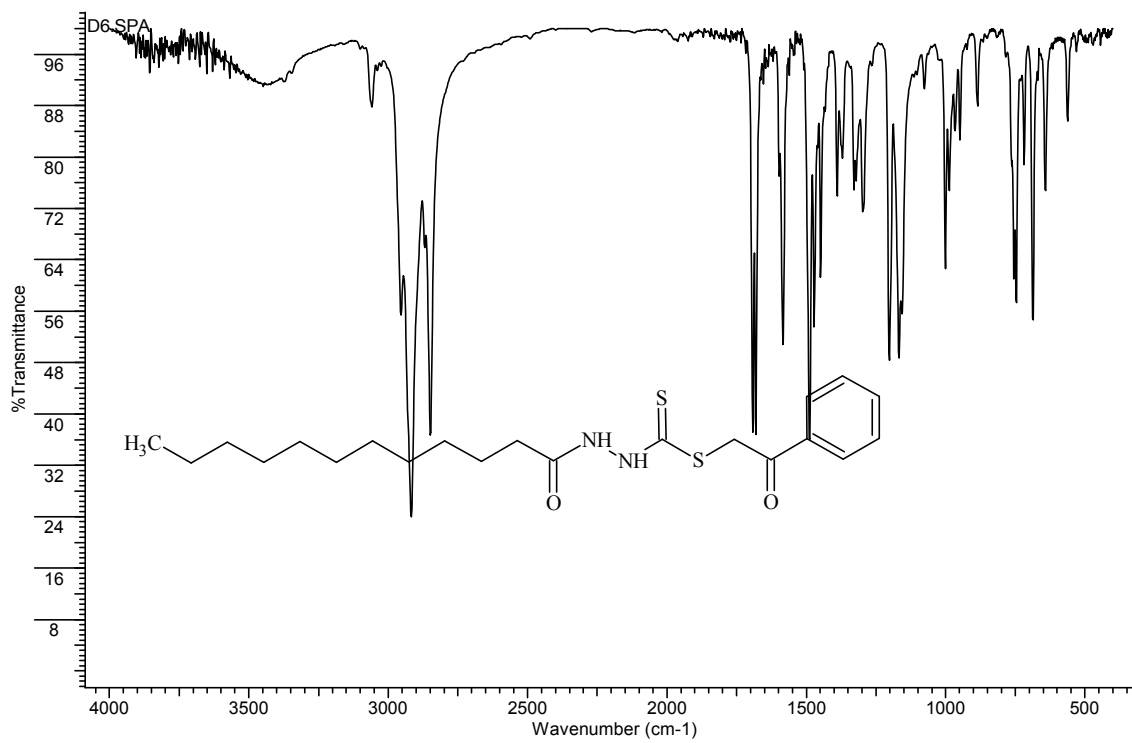
IR23**IR24**

IR25**IR26**

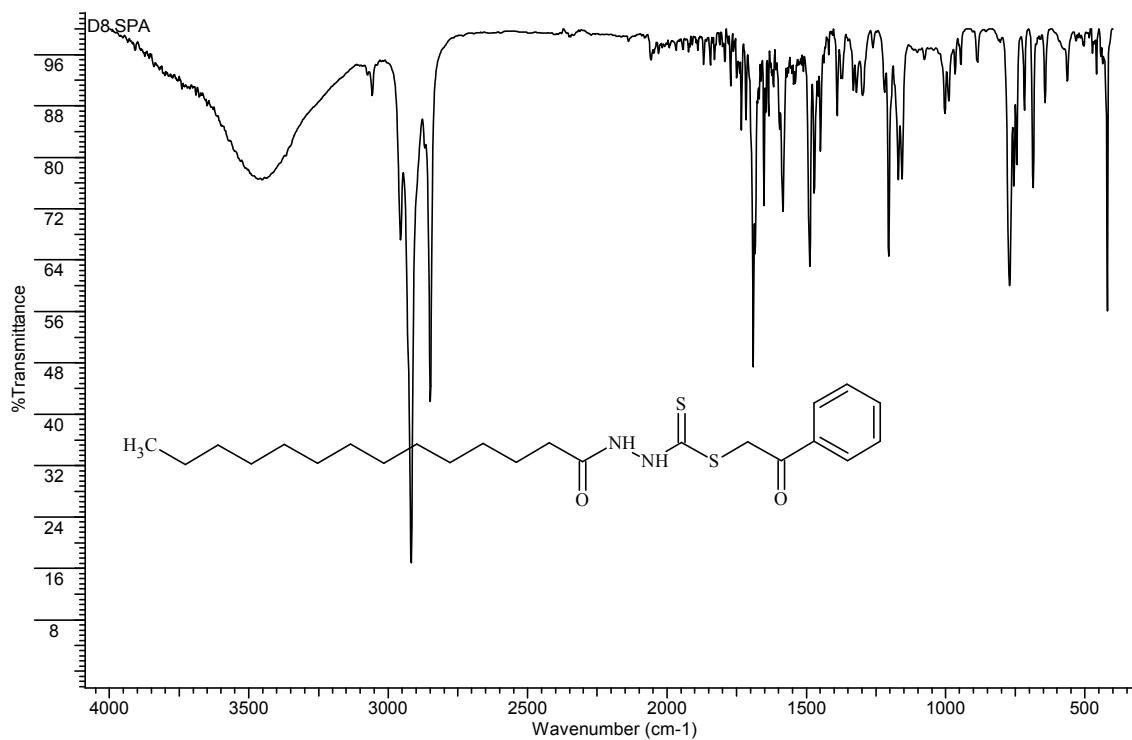
IR27



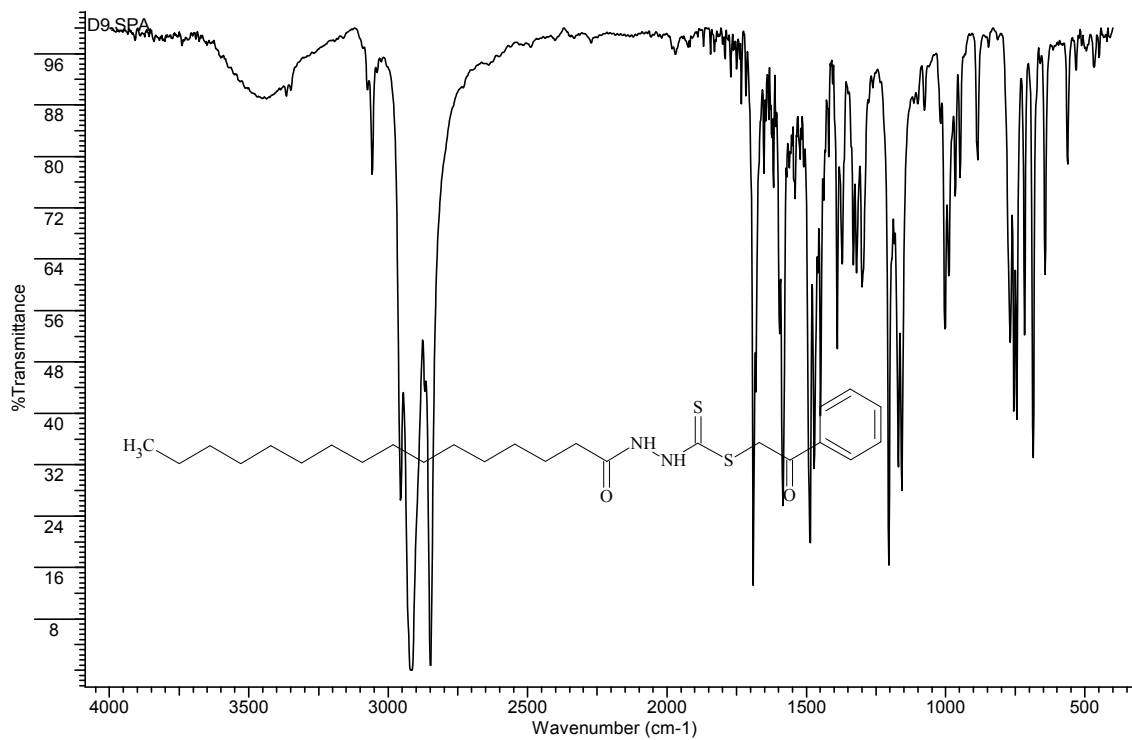
IR28



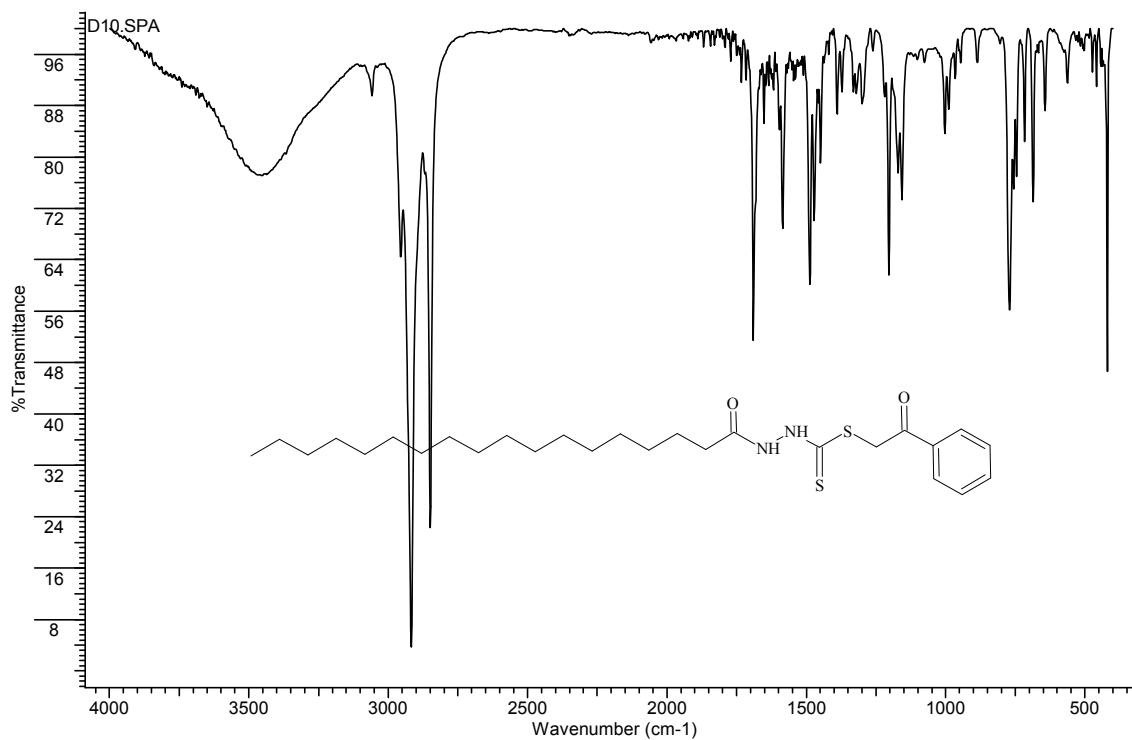
IR29



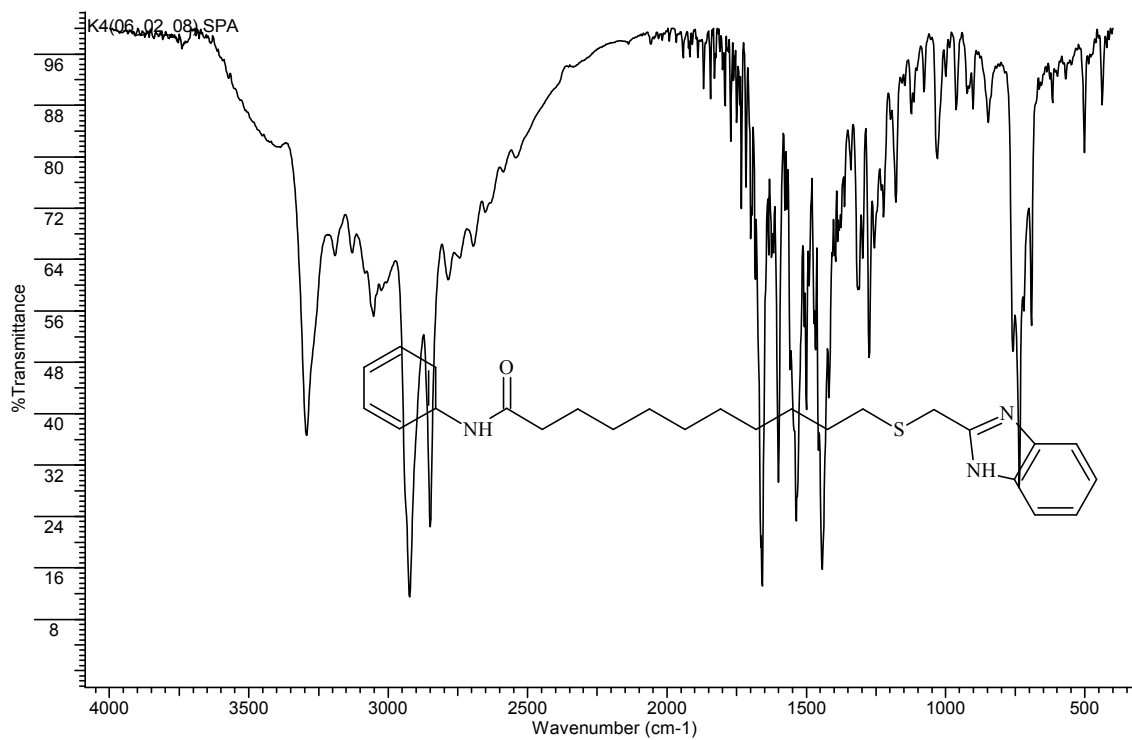
IR30



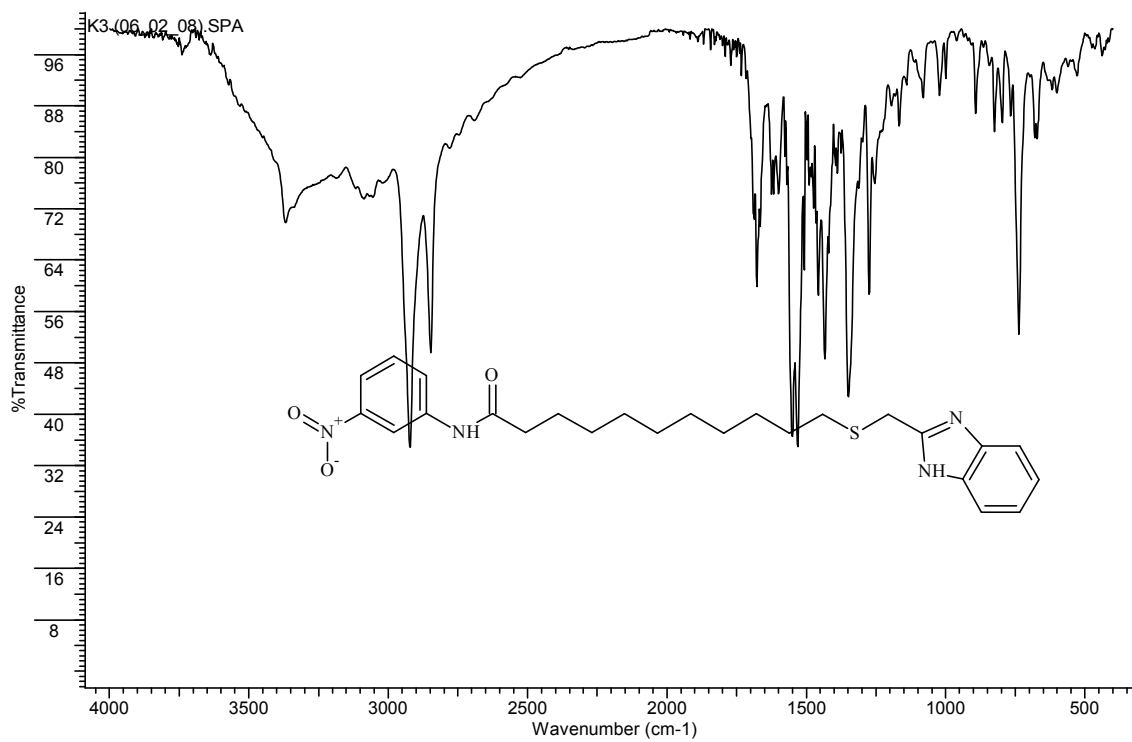
IR31



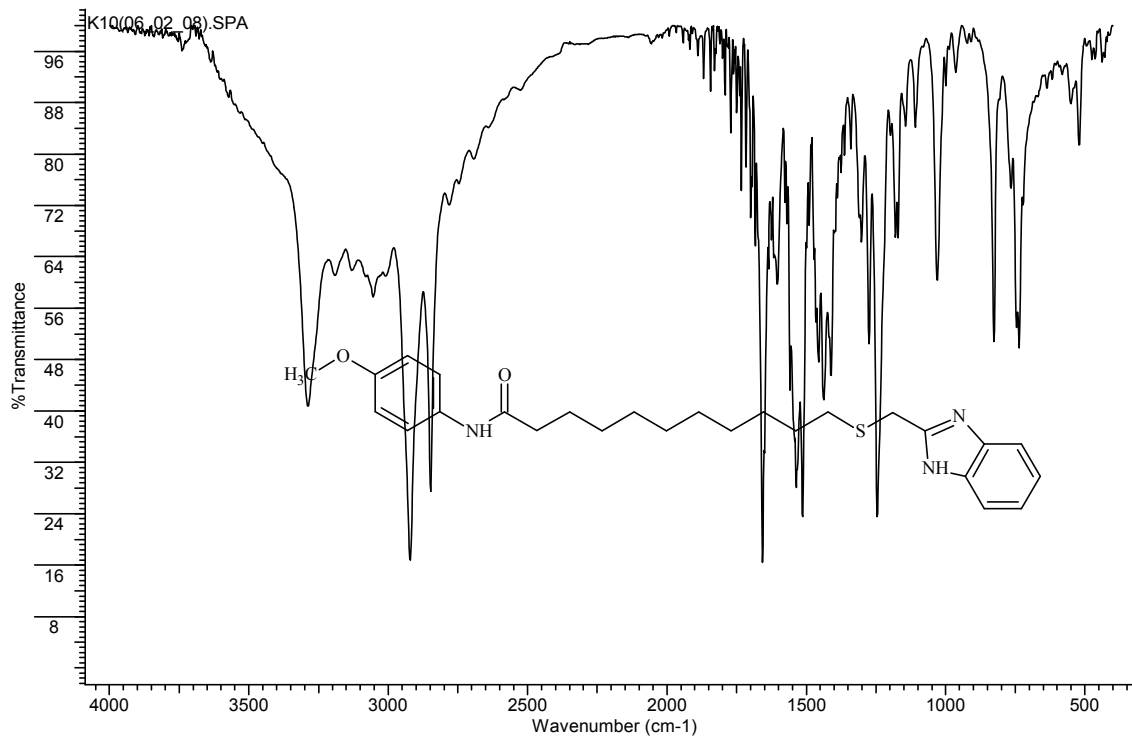
IR32



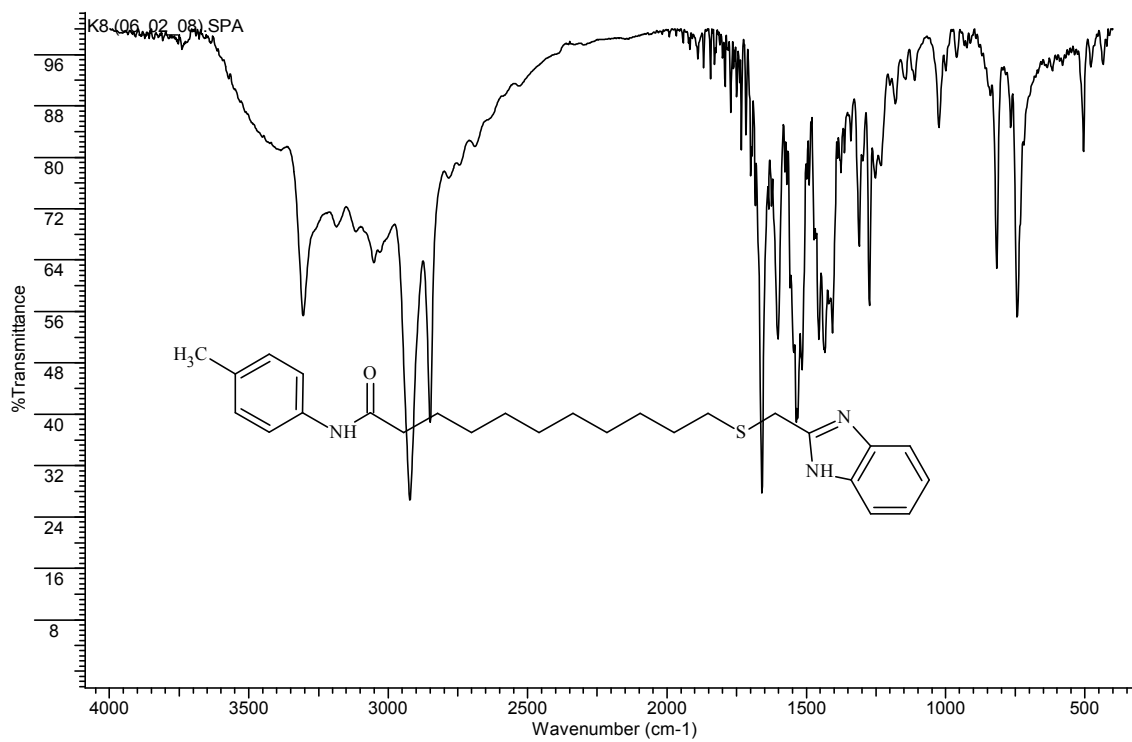
IR33



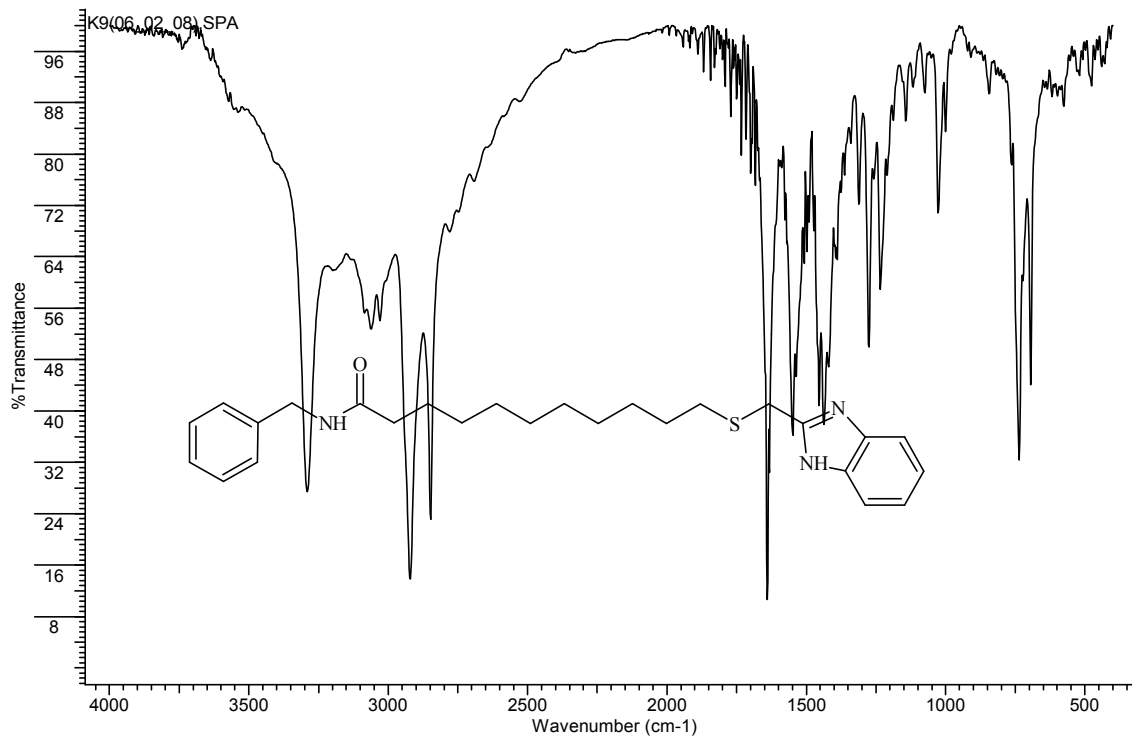
IR34



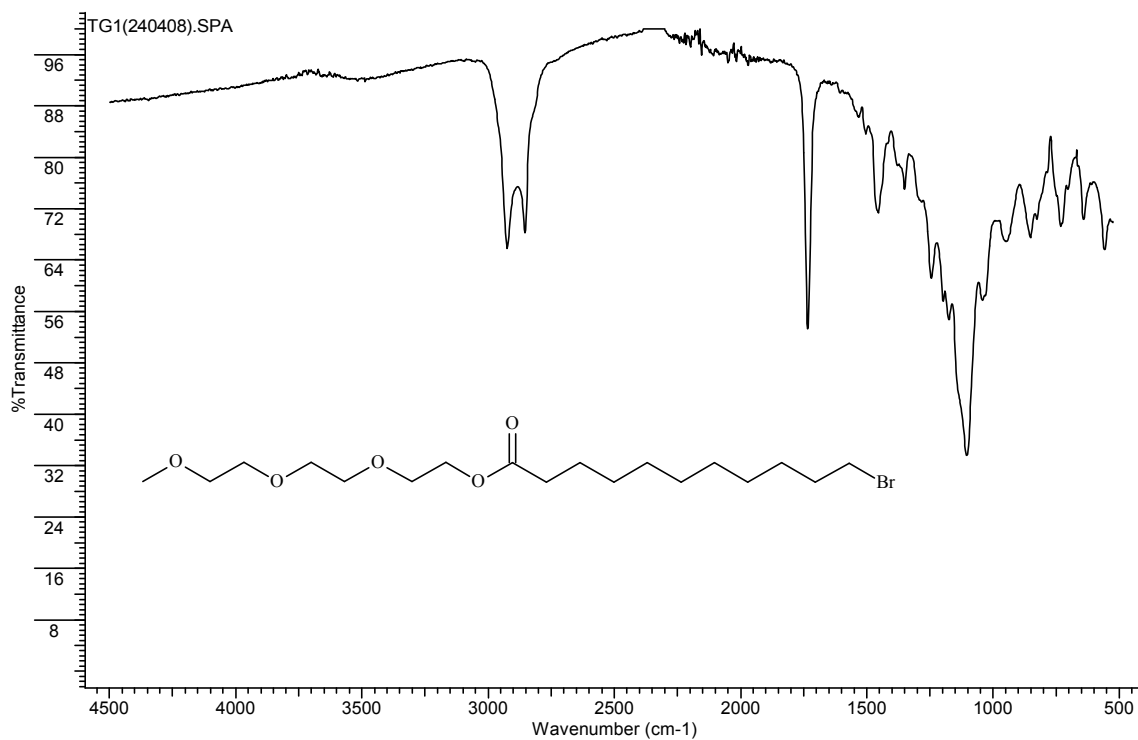
IR35



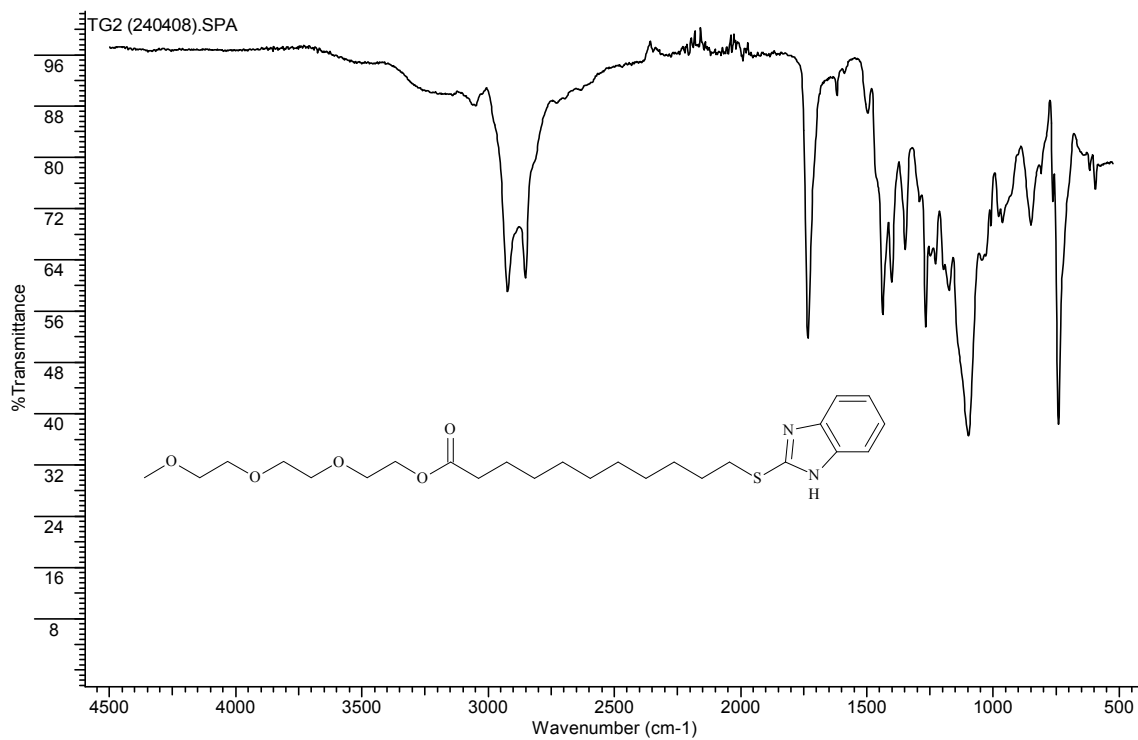
IR36



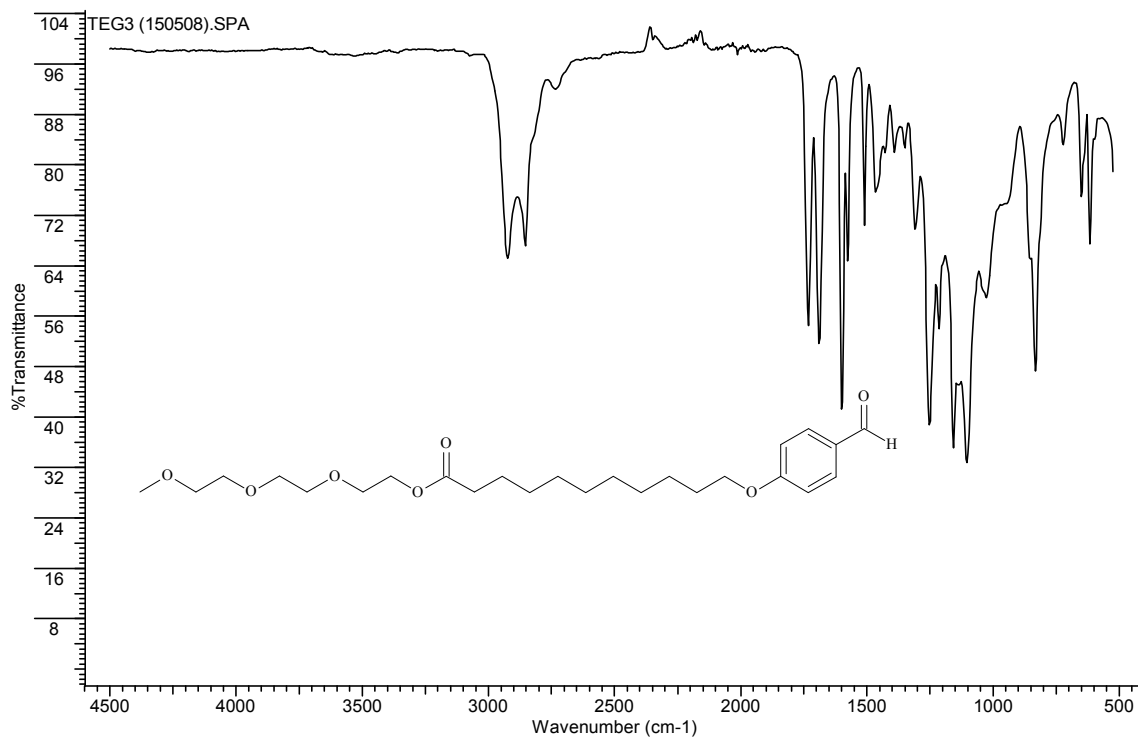
IR37



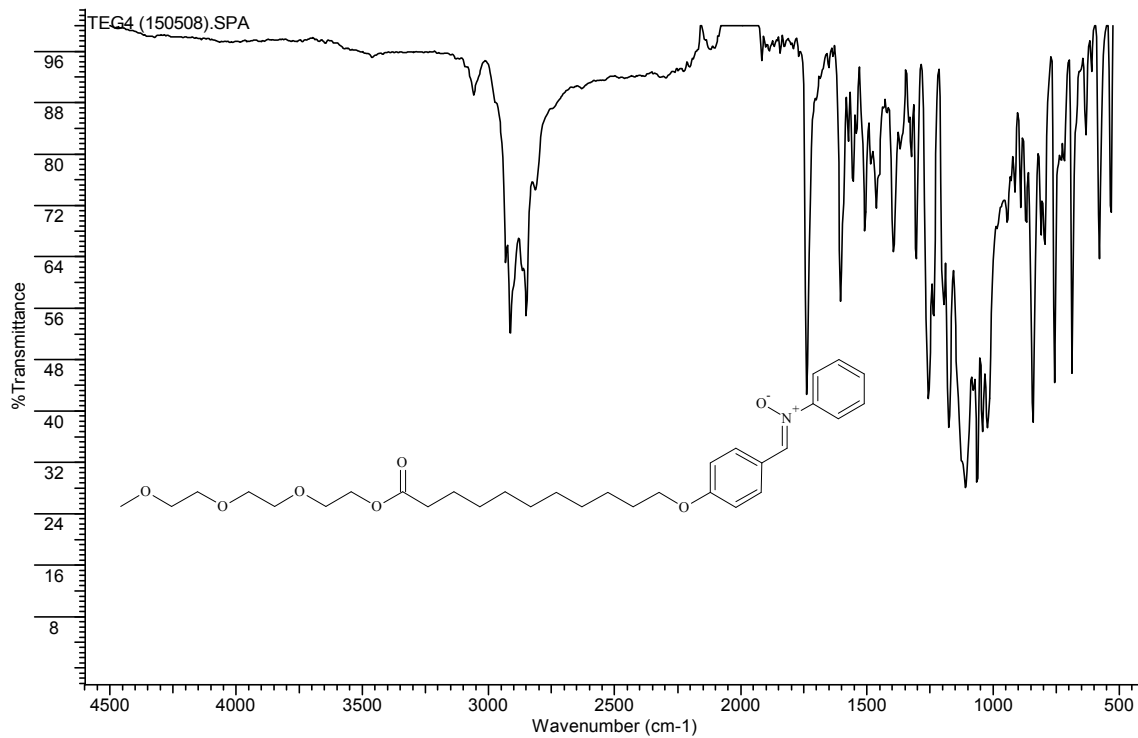
IR38



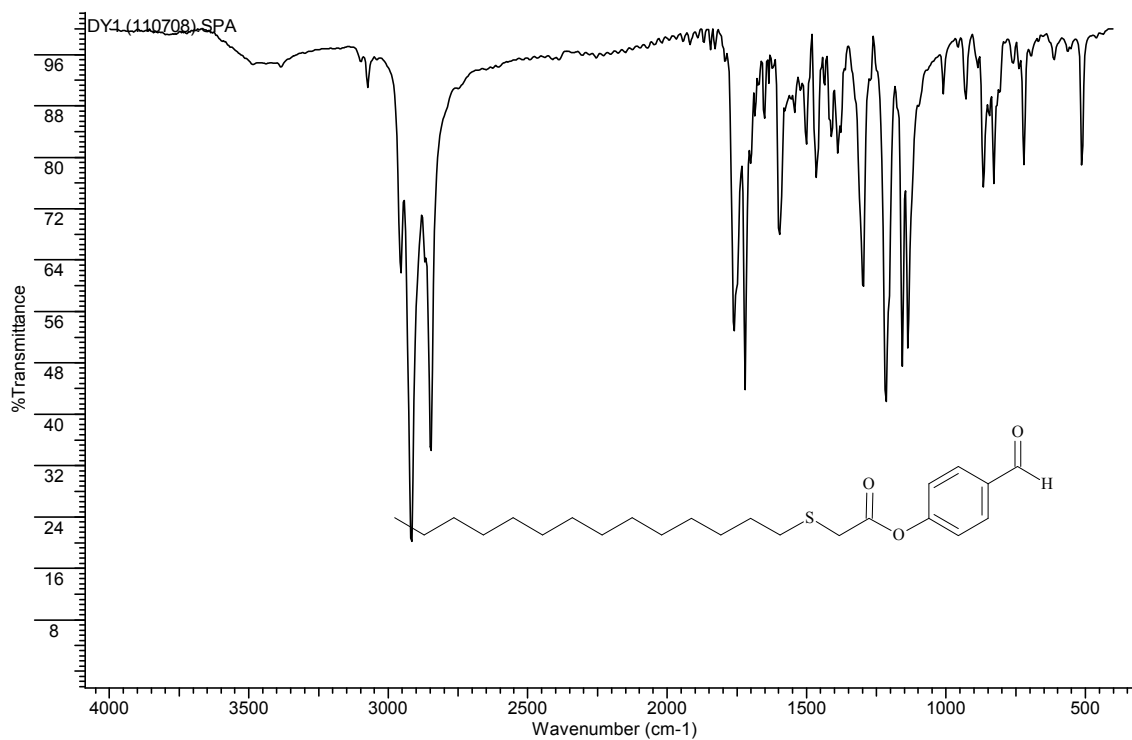
IR39



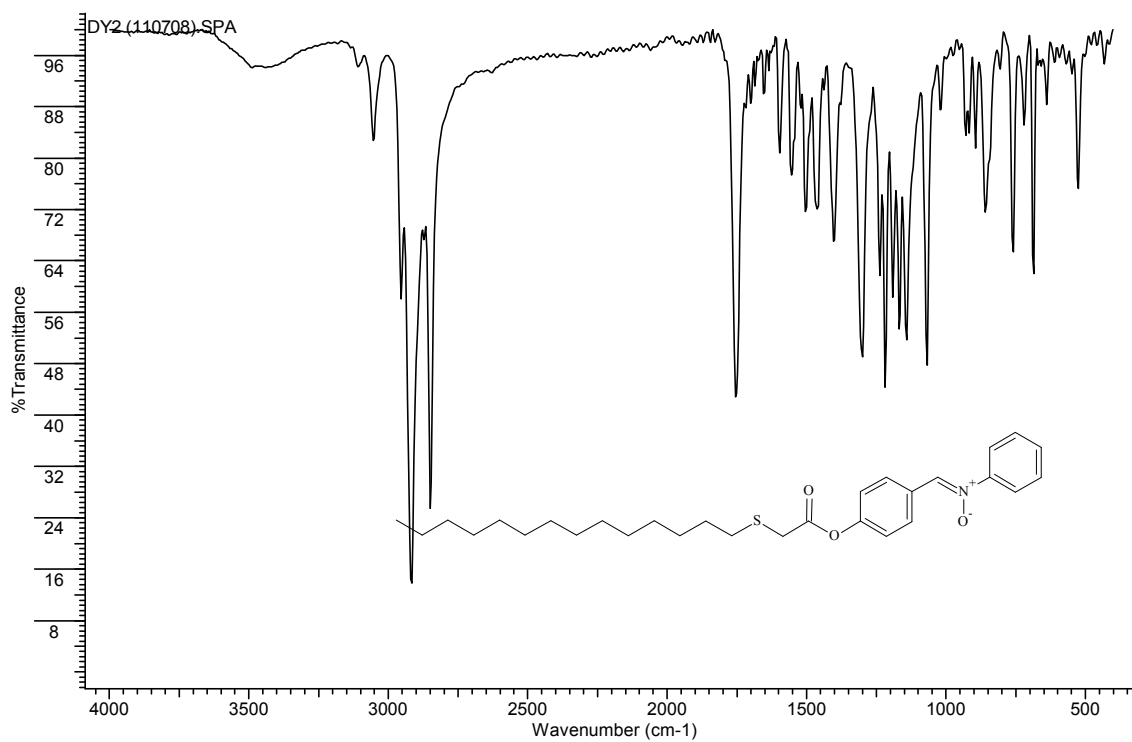
IR40



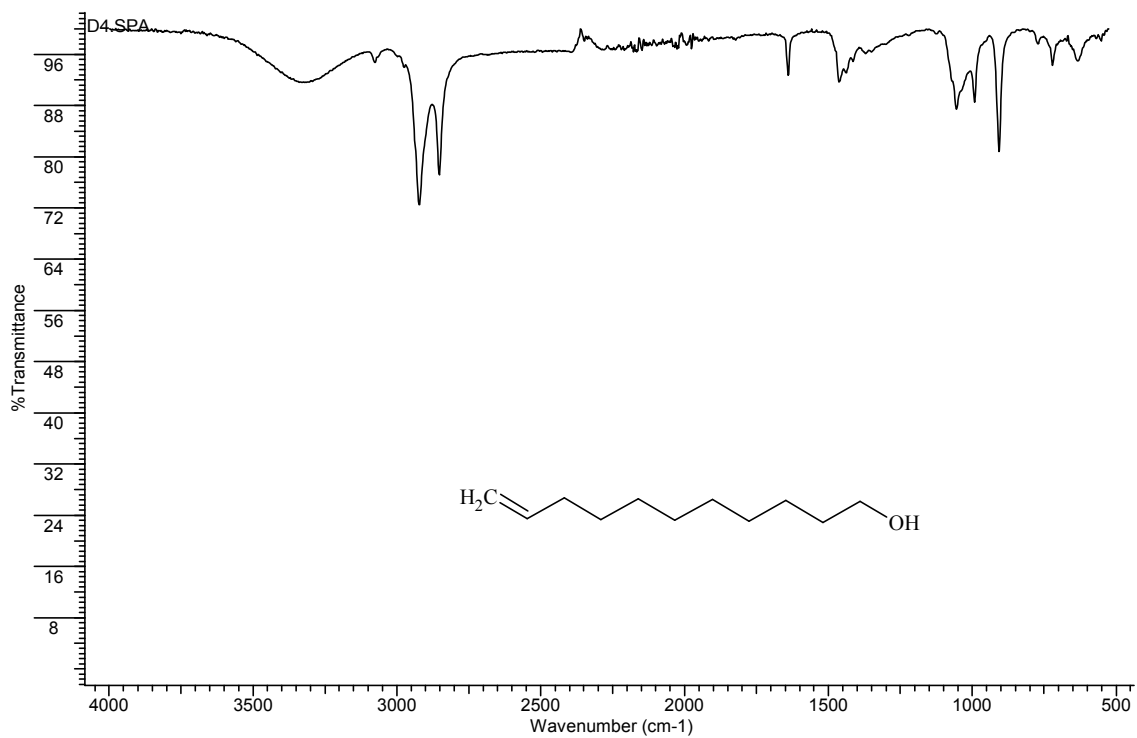
IR41



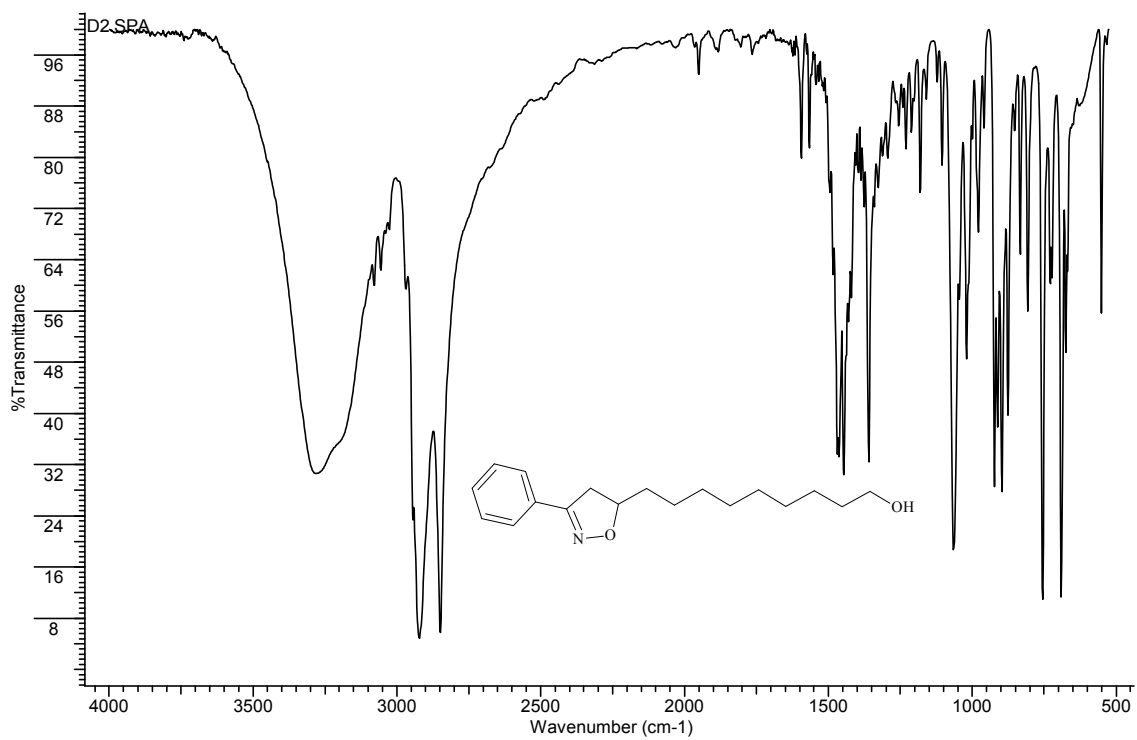
IR42



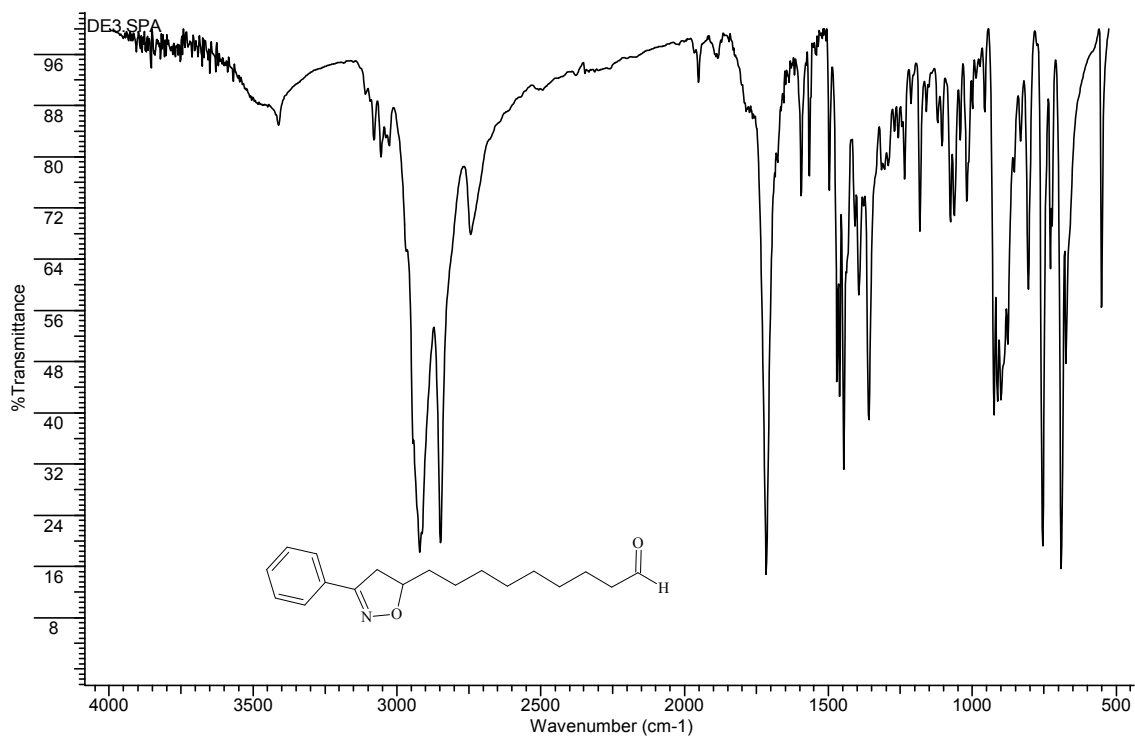
IR43



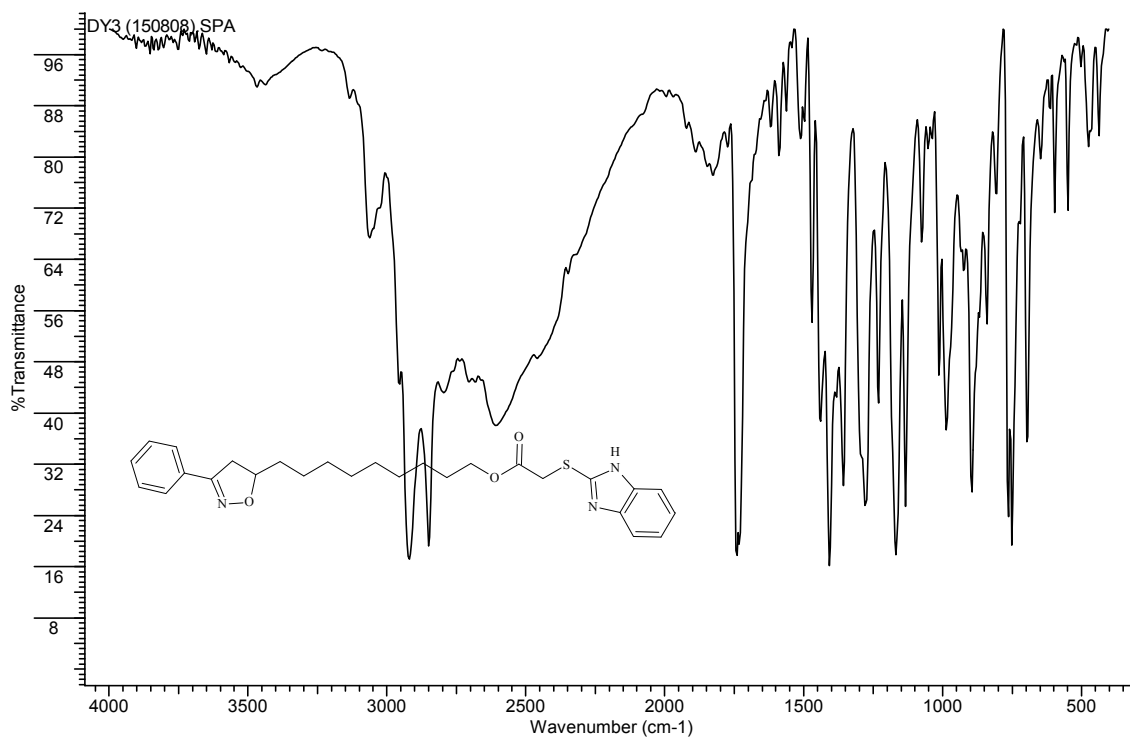
IR44



IR45



IR46



EK2: SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT ¹H NMR SPEKTRUMLARI

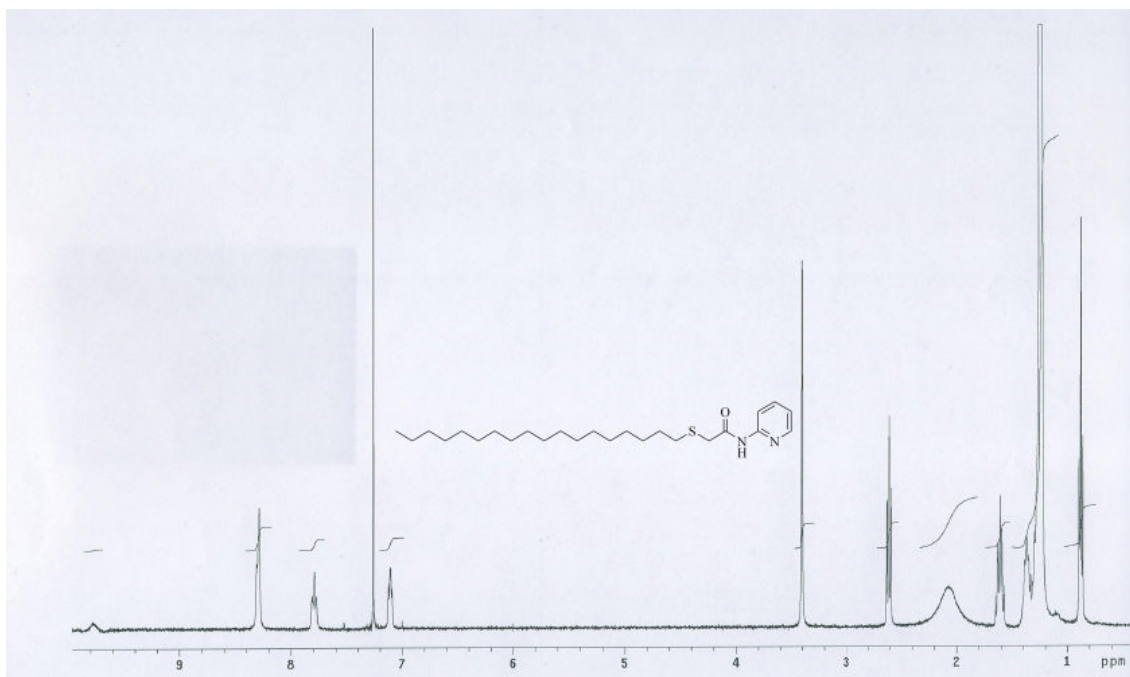
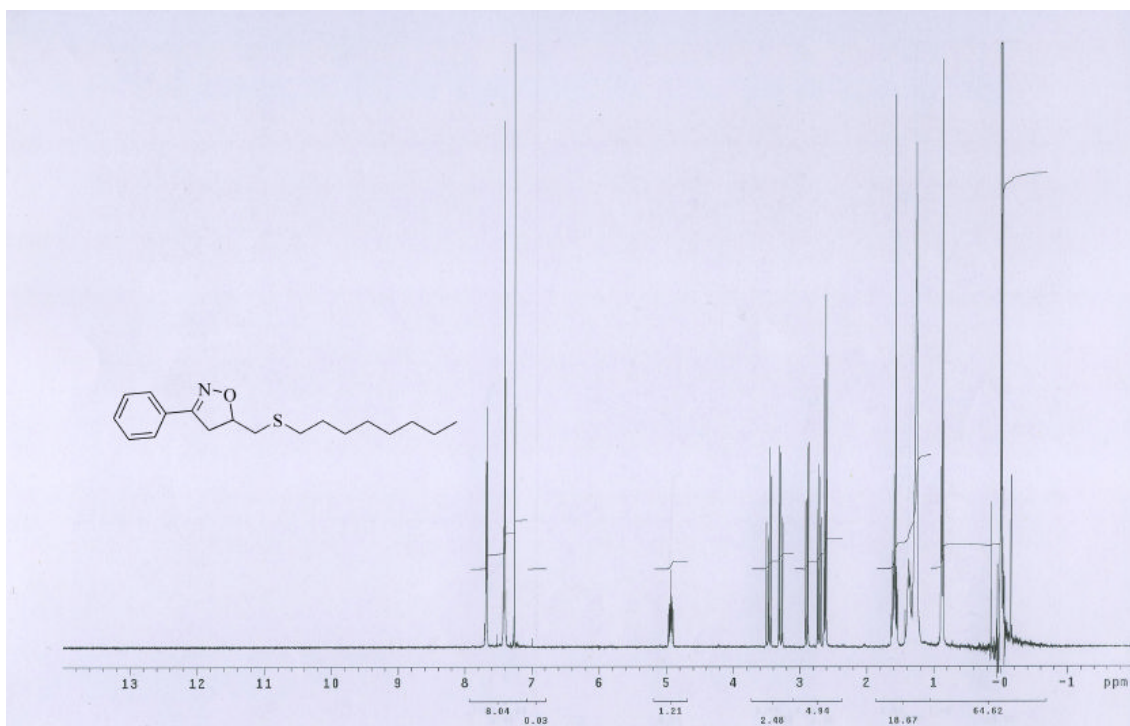
- HNMR1.** 2-(Oktadesilsülfanil)-N-(piridin-2-il)asetamid (**3c**) ¹H NMR Spektrumu
HNMR2. 5-Oktilsülfanilmetil-3-fenil-4,5-dihidro-izoksazol (**8a**) ¹H NMR spektrumu
HNMR3. 1-(3-Fenil-4,5-dihidro-izoksazol-5-il)-nonan-2-ol (**9**) ¹H NMR spektrumu
HNMR4. 9-(3-Fenil-4,5-dihidro-izoksazol-5-il)-nonanoik asit-2-[2-(2-metoksi-etoksi)-etil ester (**10**) ¹H NMR spektrumu
HNMR5. 1-(2,3-Difenil-izoksazolidin-5-il)-nonan-2-ol (**11**) ¹H NMR spektrumu
HNMR6. 5-Oktilsülfanilmetil-2,3-difenil-izoksazolidin (**12**) ¹H NMR spektrumu
HNMR7. 9-(2,3-Difenil-izoksazolidin-5-il)-nonanoik asit 2-[2-(2-metoksi-etoksi)-etoksi]-etil ester (**13**) ¹H NMR spektrumu
HNMR8. 1-Fenil-1-fenilamino-dodekan-3,5-diol (**14**) ¹H NMR spektrumu
HNMR9. 11-Siyano-N-fenilundekanamid (**17a**) ¹H NMR spektrumu
HNMR10. 11-Siyano-N-(3-nitrofenil)undekanamid (**17b**) ¹H NMR spektrumu
HNMR11. 11-Siyano-N-(4-metoksifenil)undekanamid (**17c**) ¹H NMR spektrumu
HNMR12. N-Fenil-11-tiyosiyanatoundekanamid (**18a**) ¹H NMR spektrumu
HNMR13. N-(3-Nitrofenil)-11-tiyosiyanatoundekanamid (**18b**) ¹H NMR spektrumu
HNMR14. N-(4-Metoksifenil)-11-tiyosiyanatoundekanamid (**18c**) ¹H NMR spektrumu
HNMR15. N-Oktiliden-2-(feniltiyo)asetohidrazid (**20a**) ¹H NMR spektrumu
HNMR16. N-Desiliden-2-(feniltiyo)asetohidrazid (**20b**) ¹H NMR spektrumu
HNMR17. N-Dodesiliden-2-(feniltiyo)asetohidrazid (**20c**) ¹H NMR spektrumu
HNMR18. N-Oktil-2-(feniltiyo)asetohidrazid (**21a**) ¹H NMR spektrumu
HNMR19. N-Desil-2-(feniltiyo)asetohidrazid (**21b**) ¹H NMR spektrumu
HNMR20. N-Dodesil-2-(feniltiyo)asetohidrazid (**21c**) ¹H NMR spektrumu
HNMR21. 2-Okzo-2-feniletil-2-dodekanoilhidrazinkarboditiyoat (**23a**) ¹H NMR spektrumu
HNMR22. 2-Okzo-2-feniletil-2-tetradekanoilhidrazinkarboditiyoat (**23b**) ¹H NMR spektrumu
HNMR23. 2-Okzo-2-feniletil-2-hekzadekanoilhidrazinkarboditiyoat (**23c**) ¹H NMR spektrumu
HNMR24. 2-Okzo-2-feniletil-2-oktadekanoilhidrazinkarboditiyoat (**23d**) ¹H NMR spektrumu
HNMR25. 11-((1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metiltiyo)-N-fenilundekanamid (**26a**) ¹H NMR spektrumu
HNMR26. 11-((1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metiltiyo)-N-(3- nitrofenil) undekanamid (**26b**) ¹H NMR spektrumu
HNMR27. 11-((1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metiltiyo)-N-(4- metoksifenil) undekanamid (**26c**) ¹H NMR spektrumu
HNMR28. 11-((1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metiltiyo)-N-p-tolilundekanamid (**26d**) ¹H NMR spektrumu
HNMR29. 11-((1*H*-Benzo[*d*]imidazol-2-il)metiltiyo)-N-benzilundekanamid (**26e**) ¹H NMR spektrumu
HNMR30. 2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etil-11-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-iltiyo)undekanoat (**29**) ¹H NMR spektrumu
HNMR31. 2-(2-(2-Metoksietoksi)etoksi)etil-11-(4- formilfenoksi) undekanoat (**30**) ¹H NMR spektrumu
HNMR32. N-(4-(12-Okzo-2,5,8,11-tetraoksadokosan-22- iloksi)benziliden) anilin oksit (**31**) ¹H NMR spektrumu
HNMR33. 4-Formilfenil-2-(tetradesiltiyo)asetat (**34**) ¹H NMR spektrumu
HNMR34. N-(4-(2-(Tetradesiltiyo)asetoksi)benziliden)anilin oksit (**35**) ¹H NMR spektrumu

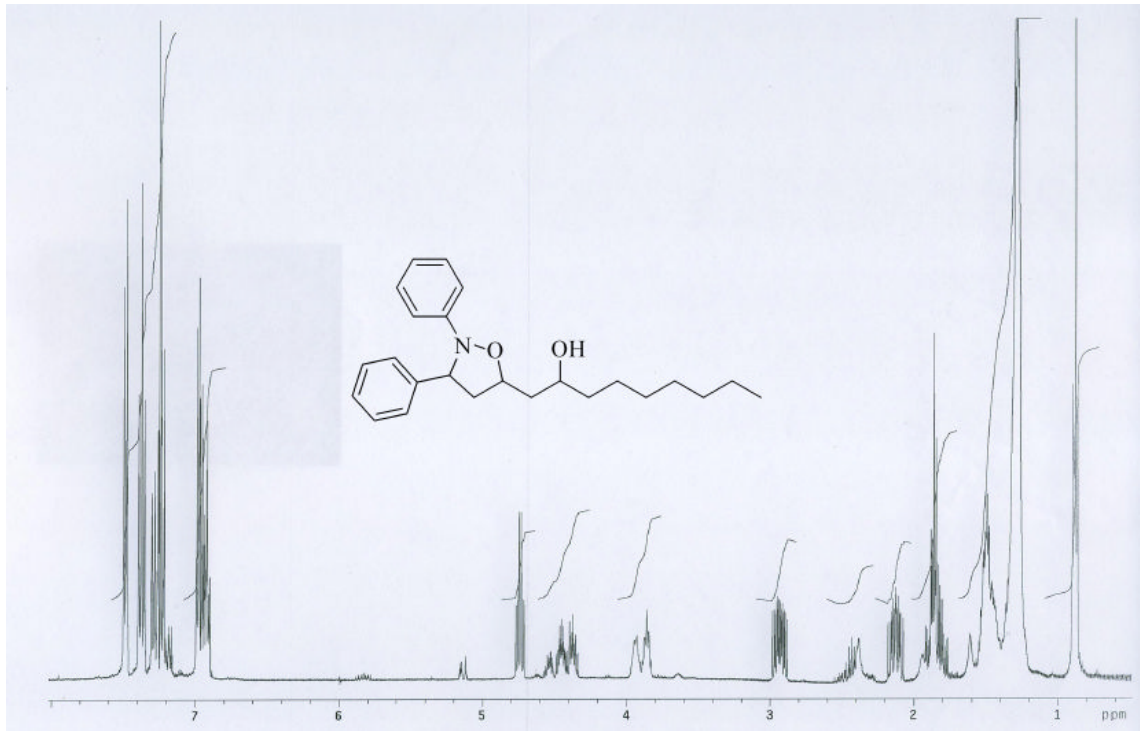
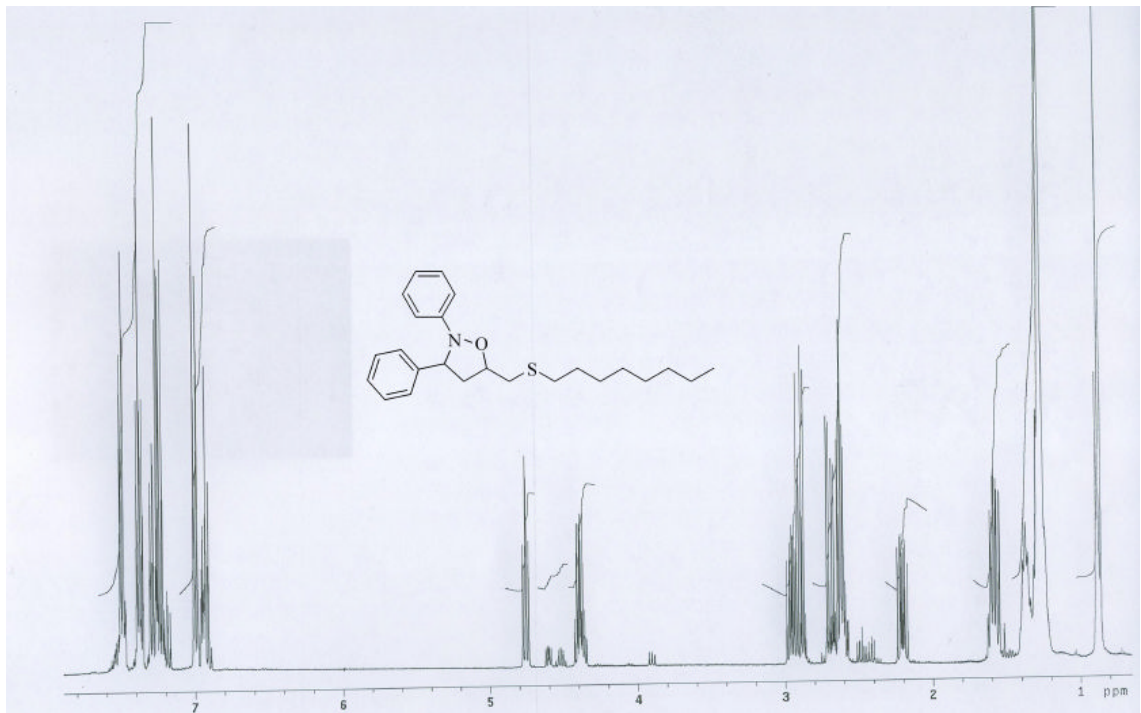
HNMR35. 10-Undeken-1-ol (**36**) ^1H NMR spektrumu

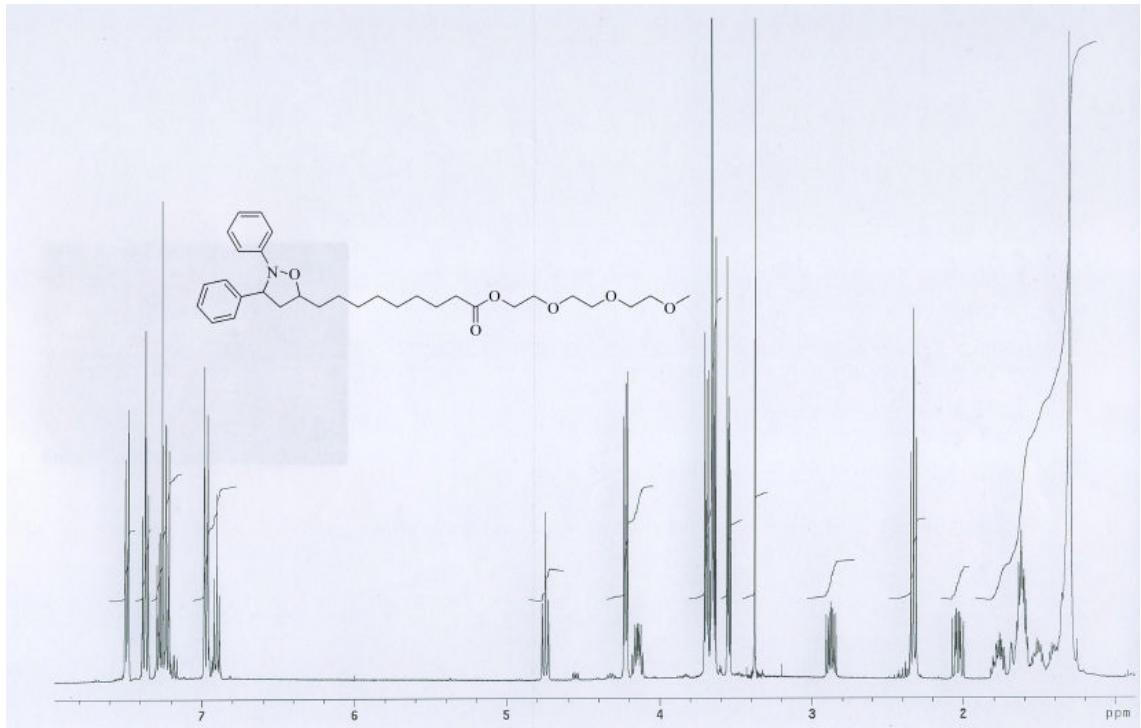
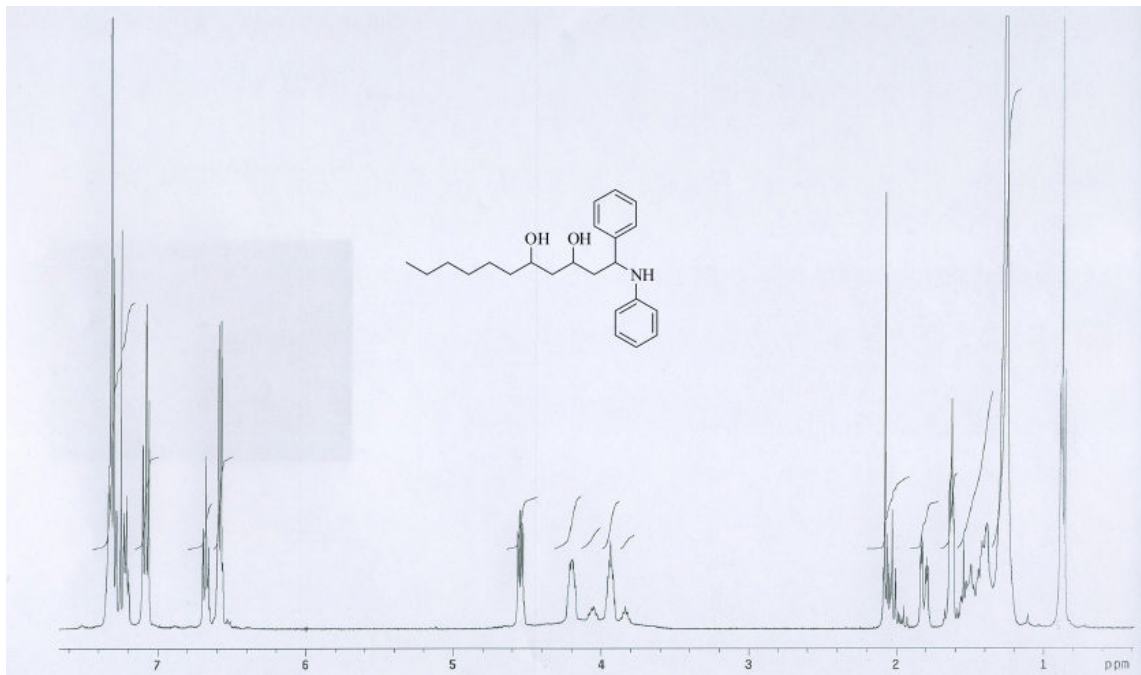
HNMR36. 9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonan-1-ol (**37**) ^1H NMR spektrumu

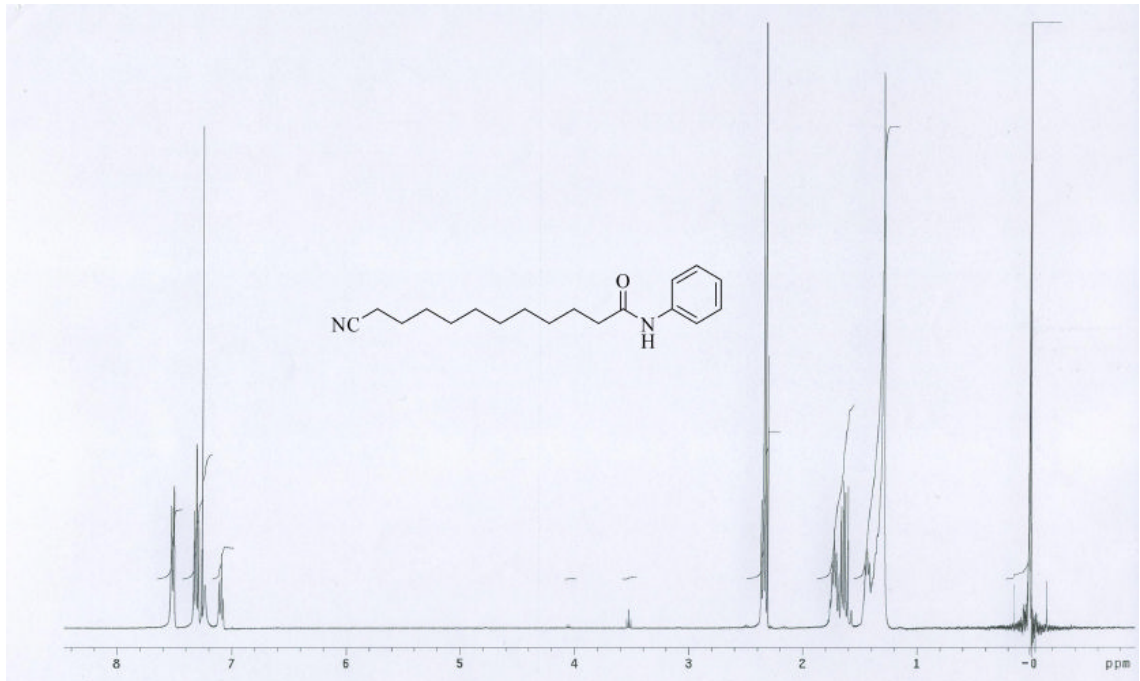
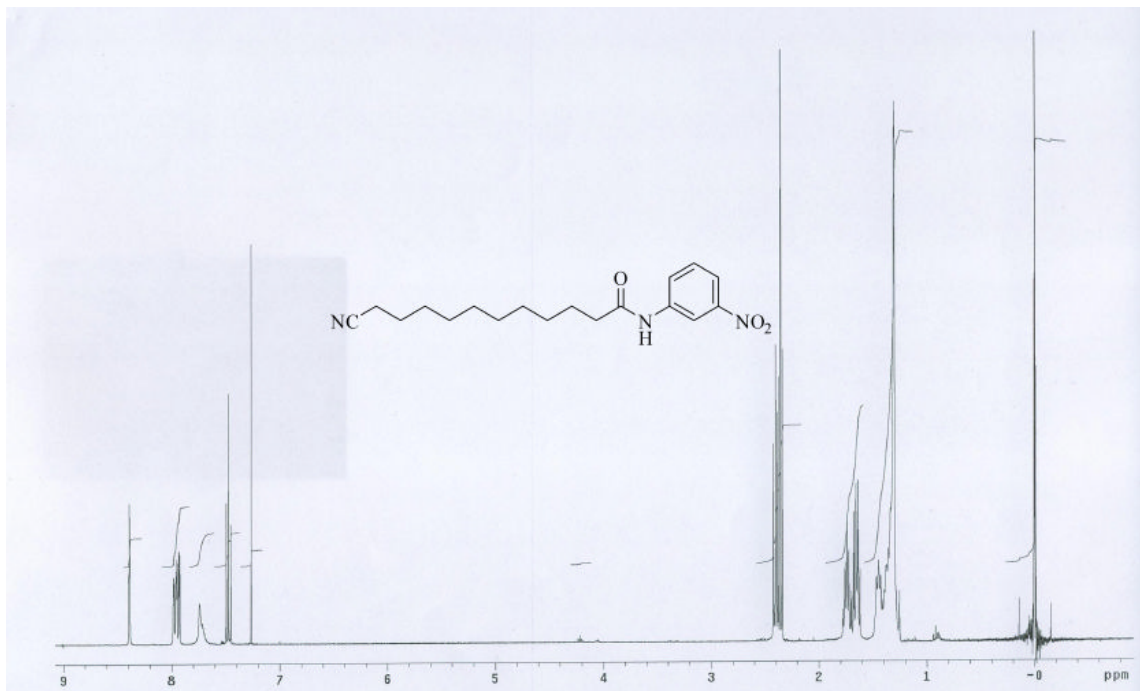
HNMR37. 9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonanal (**38**) ^1H NMR spektrumu

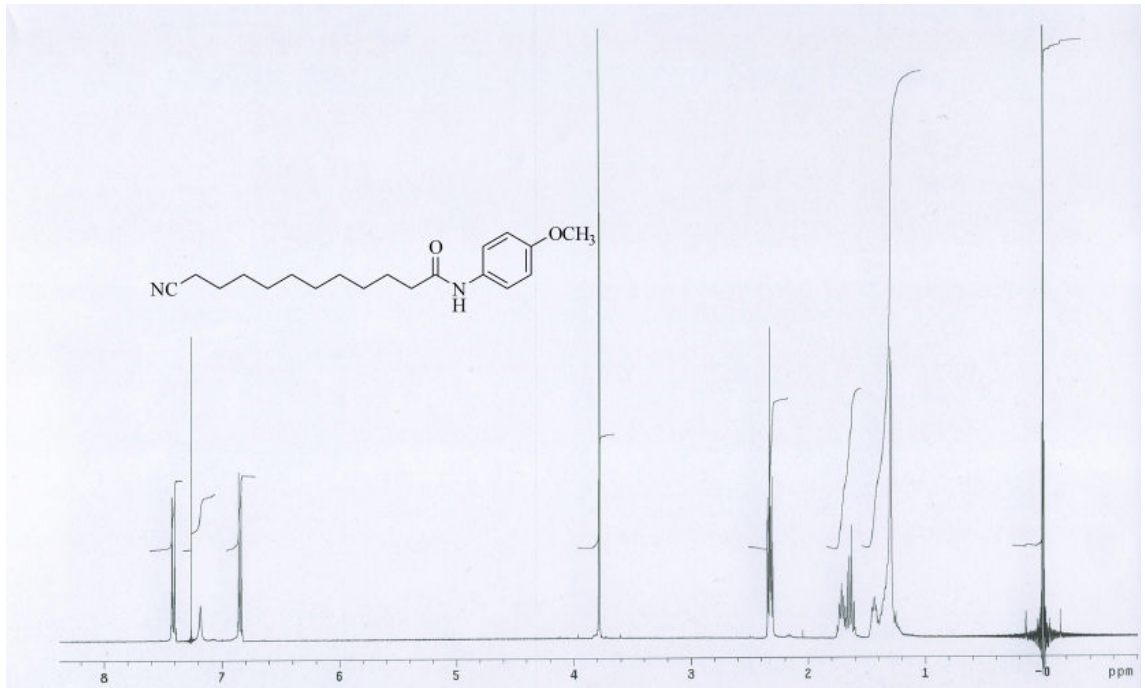
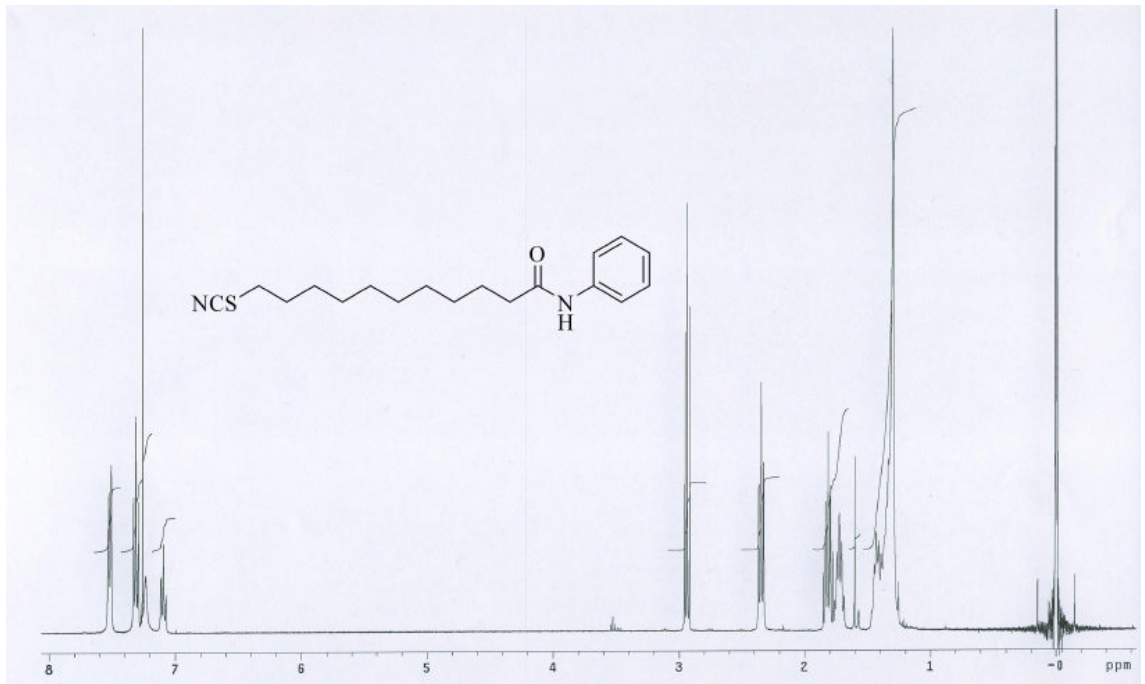
HNMR38. 9-(3-Fenil-4,5-dihidroizoksazol-5-il)nonil-2-(1H-benzo[d]imidazol-2 iltiyo)asetat (**40**) ^1H NMR spektrumu

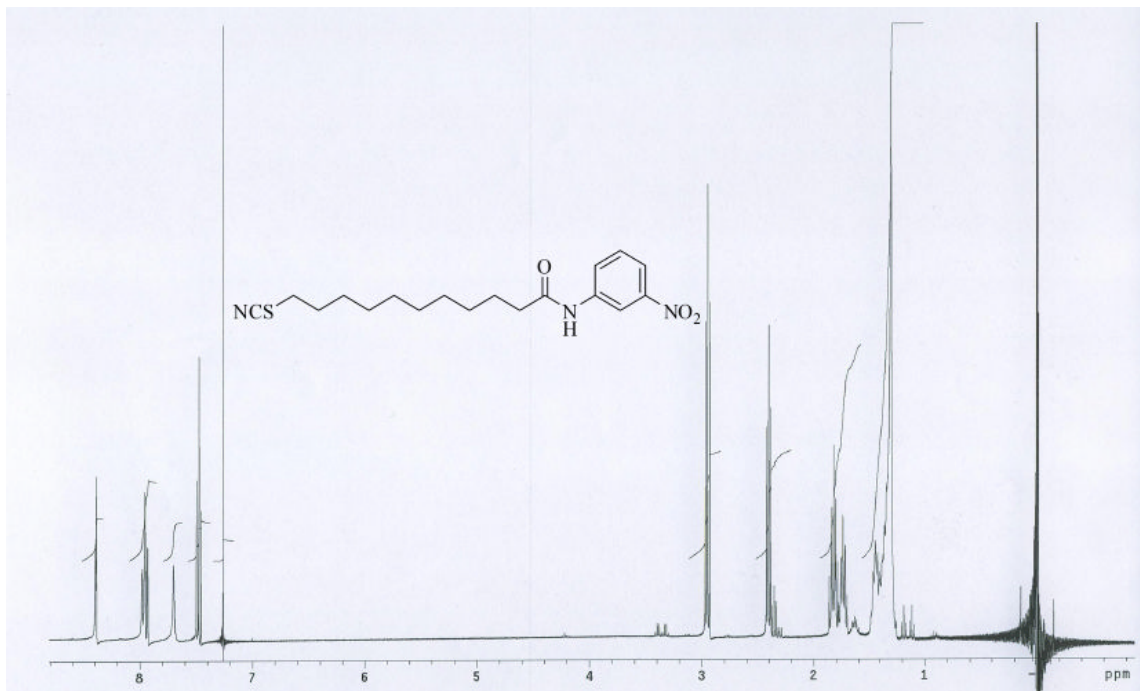
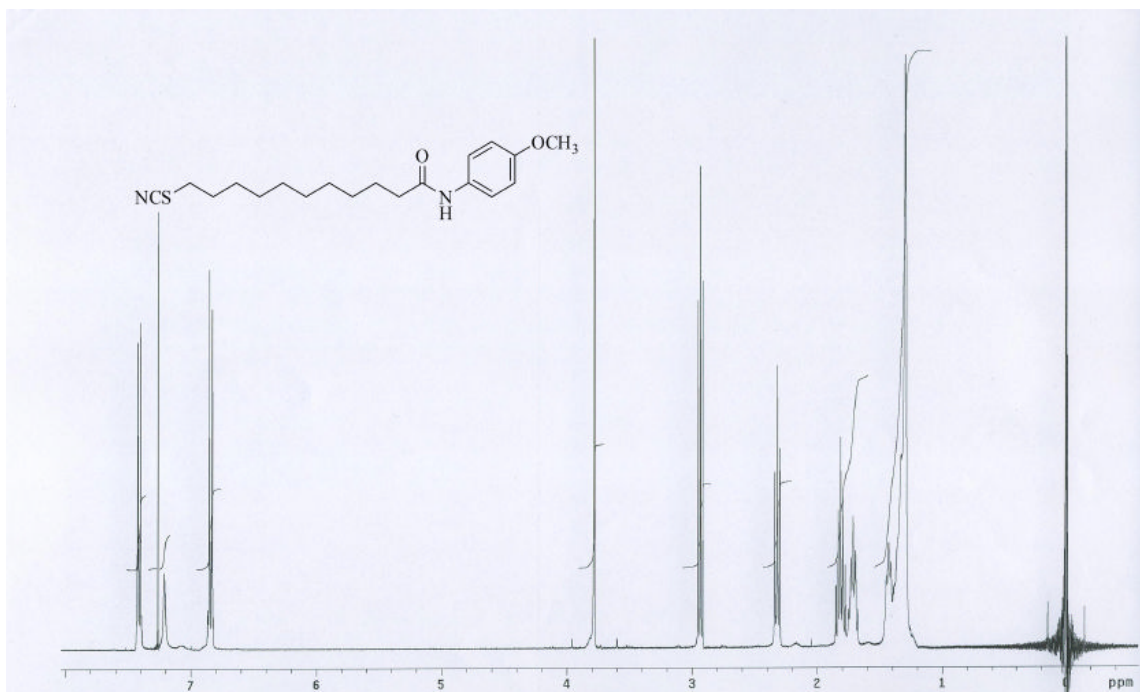
HNMR1**HNMR2**

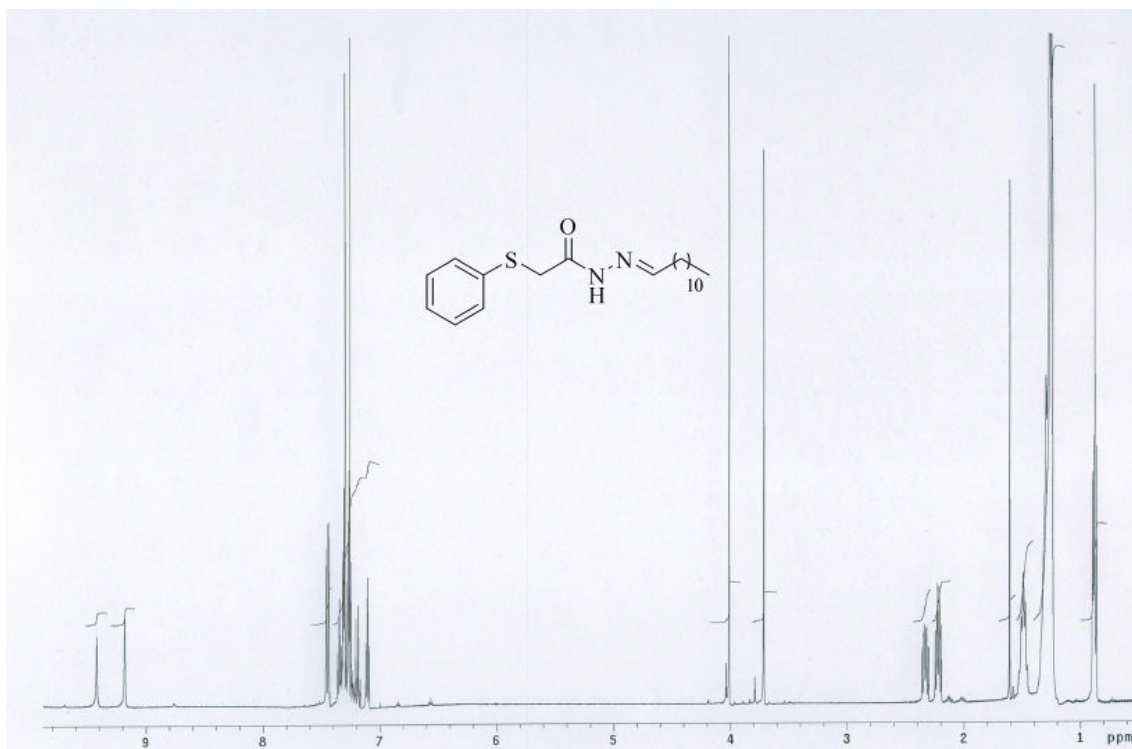
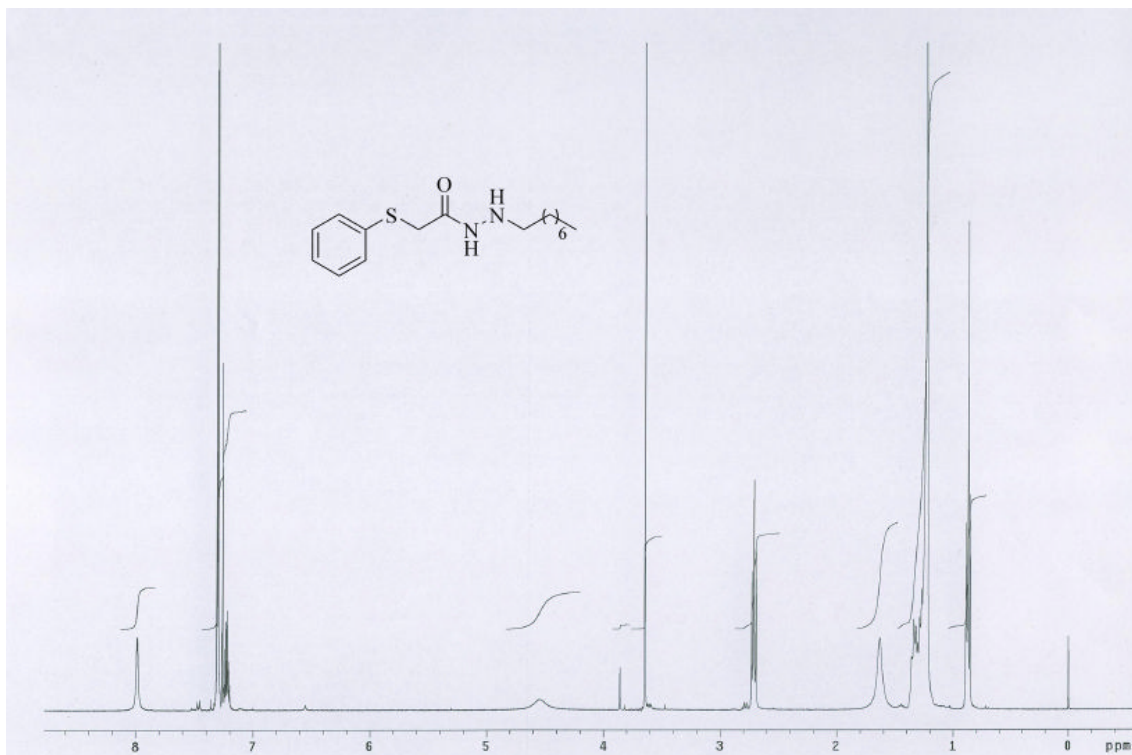
HNMR5**HNMR6**

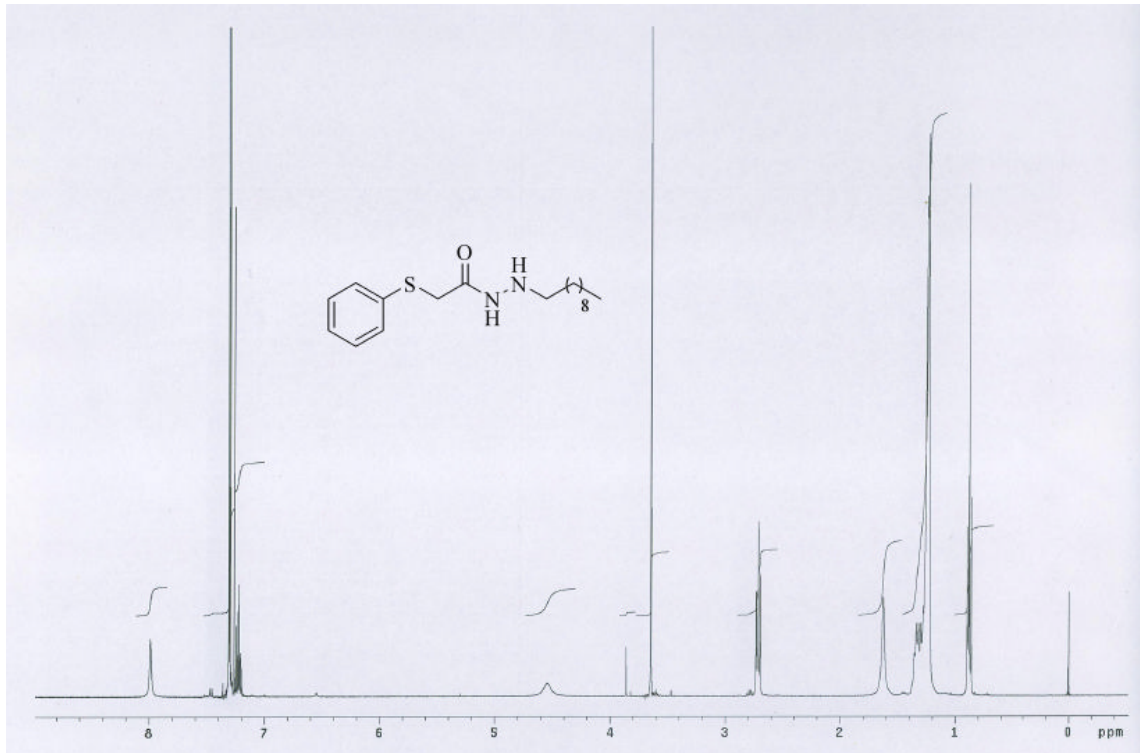
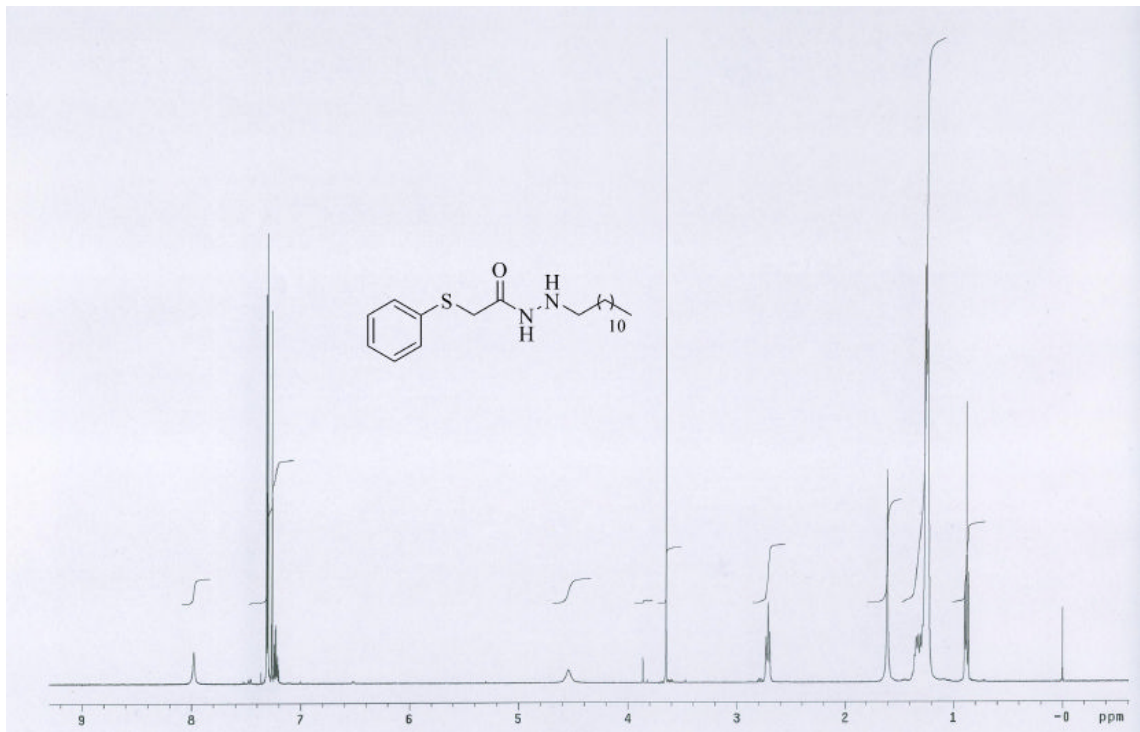
HNMR7**HNMR8**

HNMR9**HNMR10**

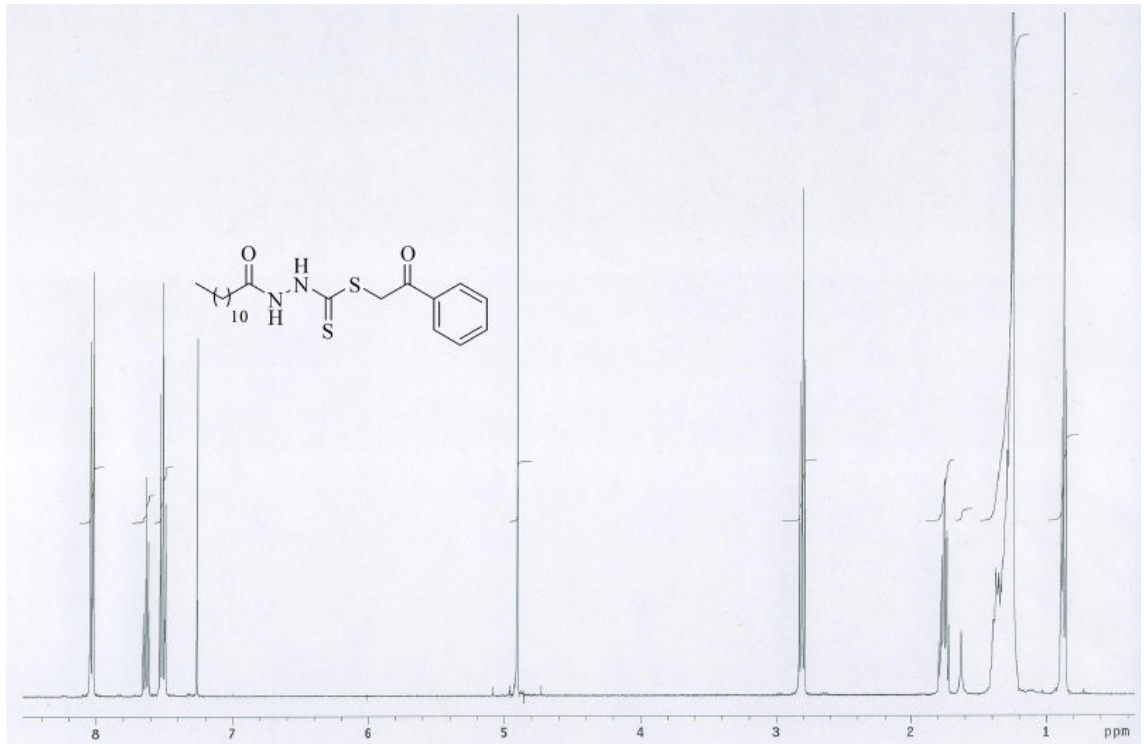
HNMR11**HNMR12**

HNMR13**HNMR14**

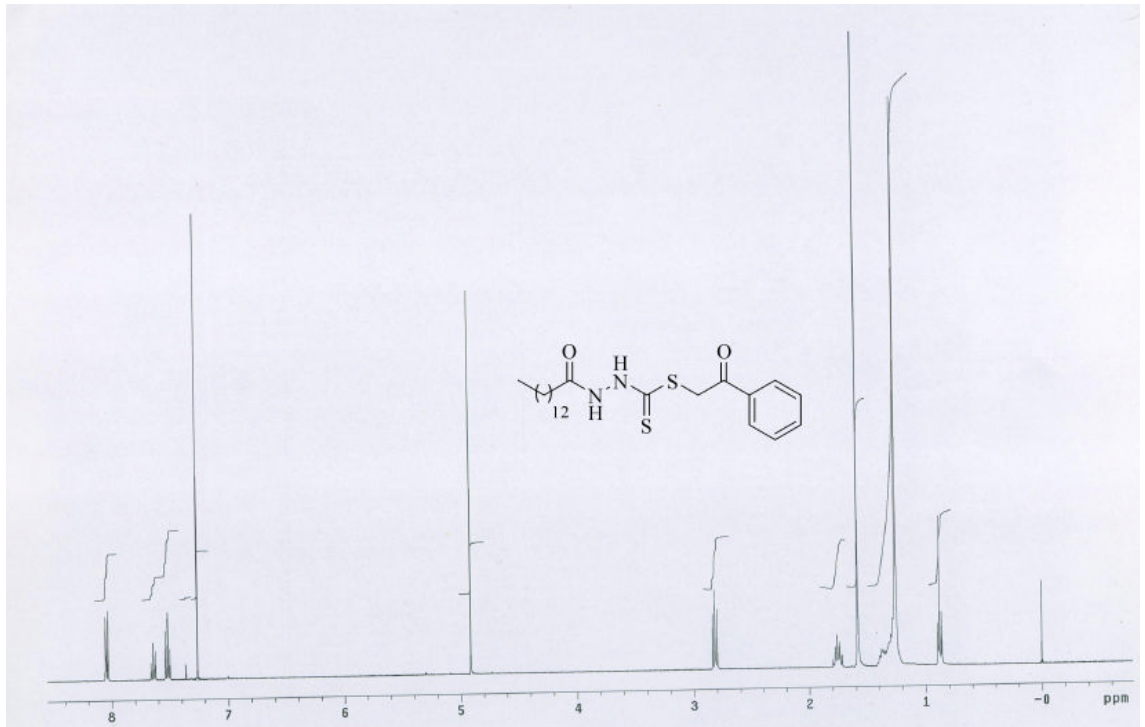
HNMR17**HNMR18**

HNMR19**HNMR20**

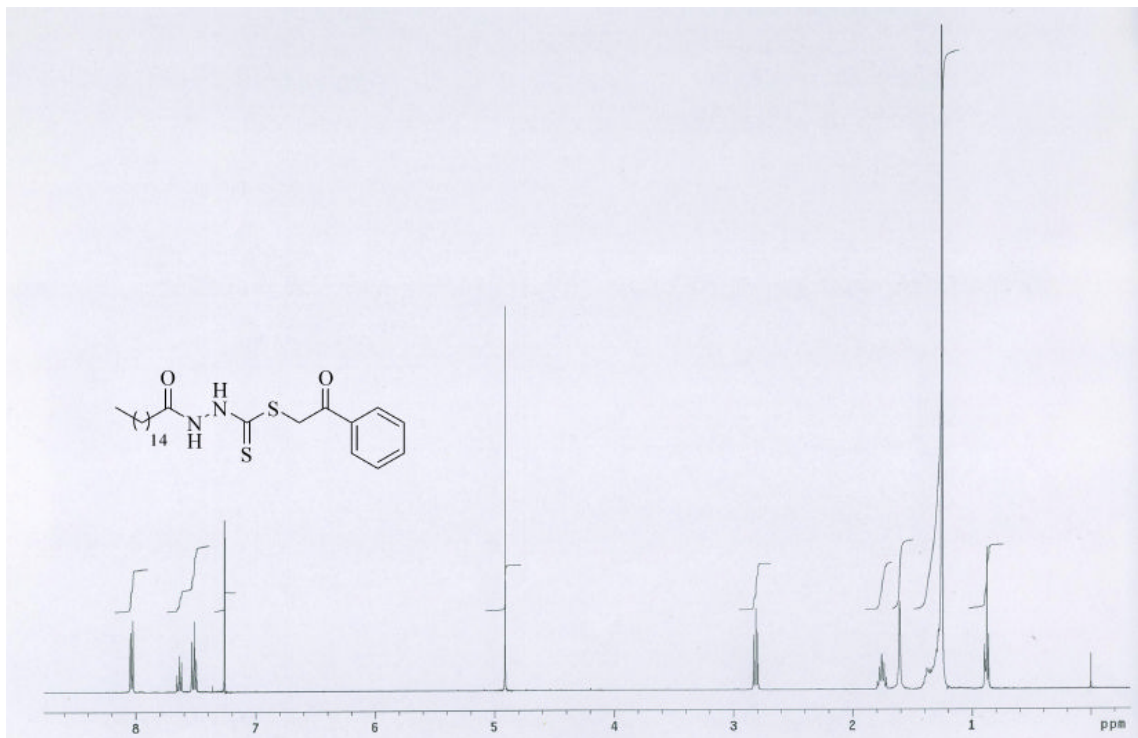
HNMR21



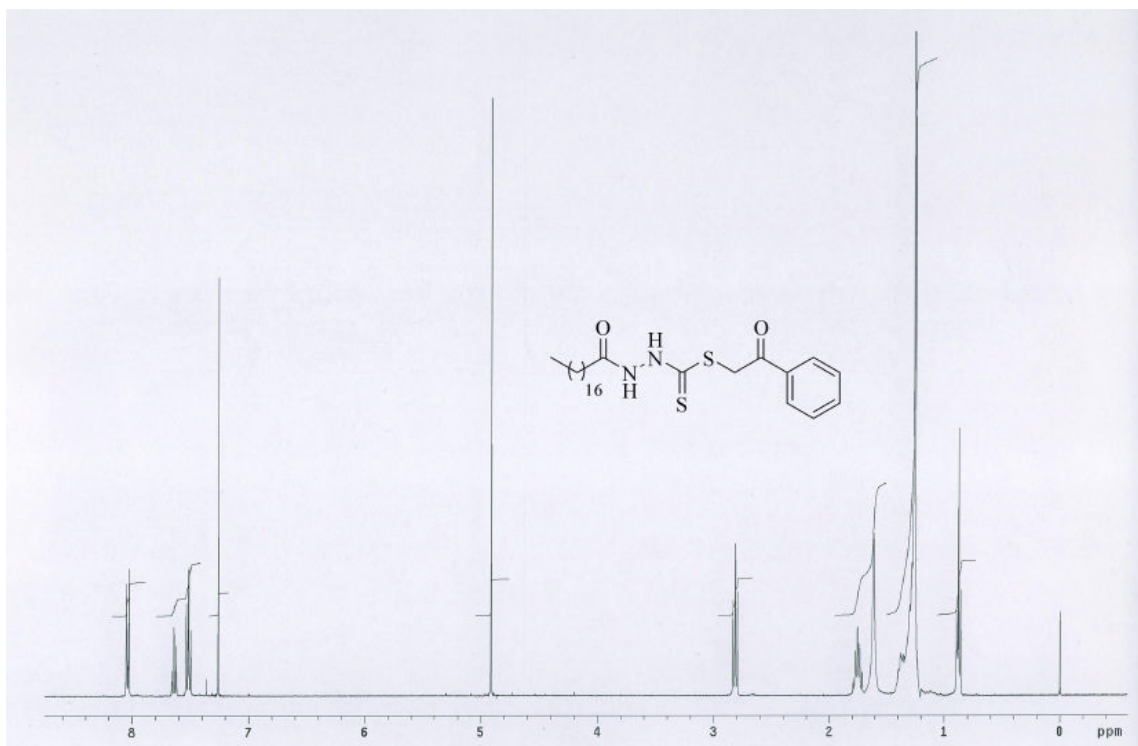
HNMR22



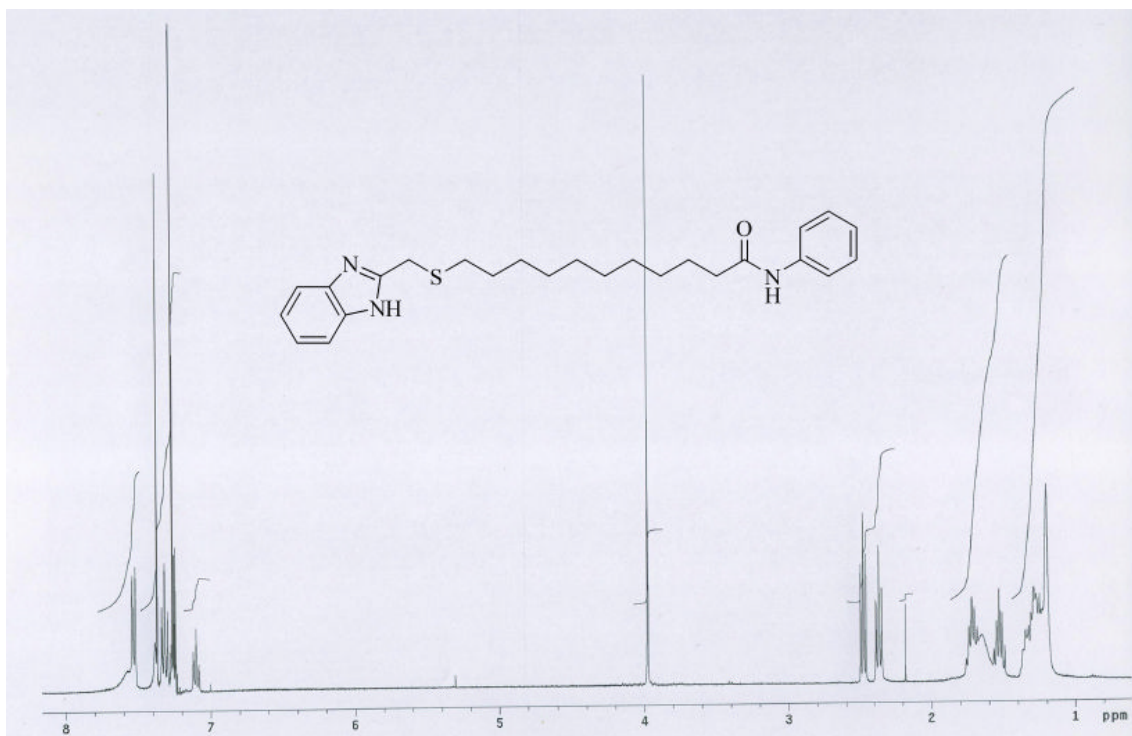
HNMR23



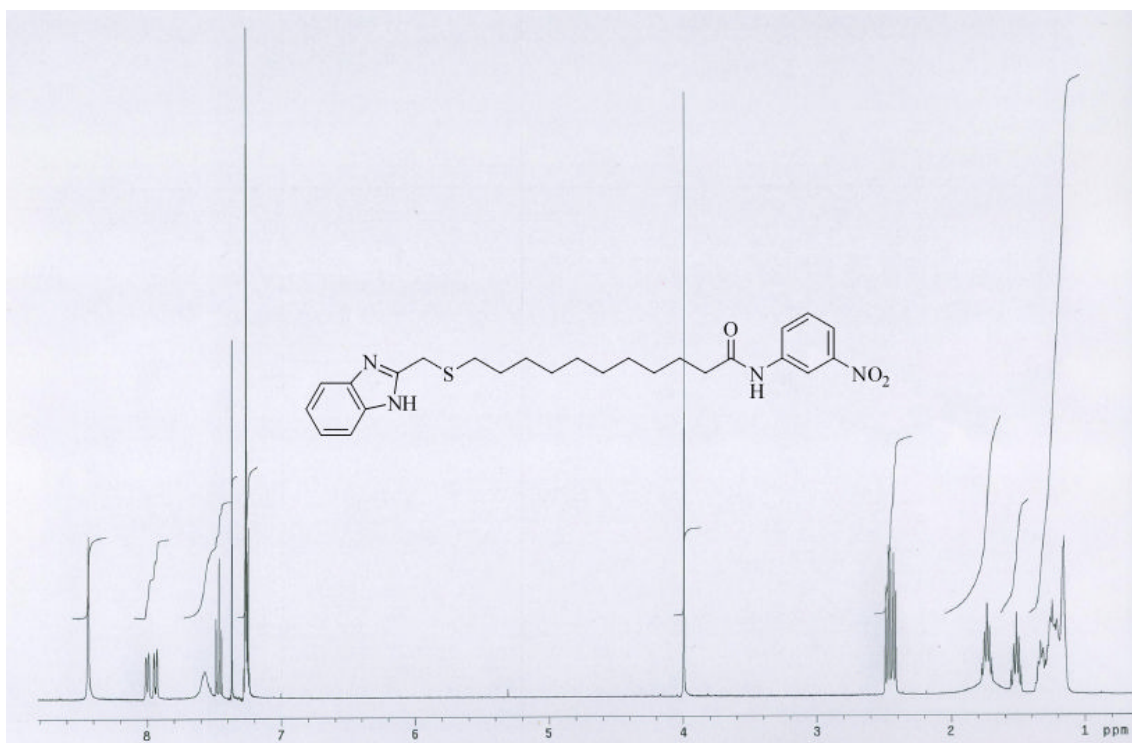
HNMR24



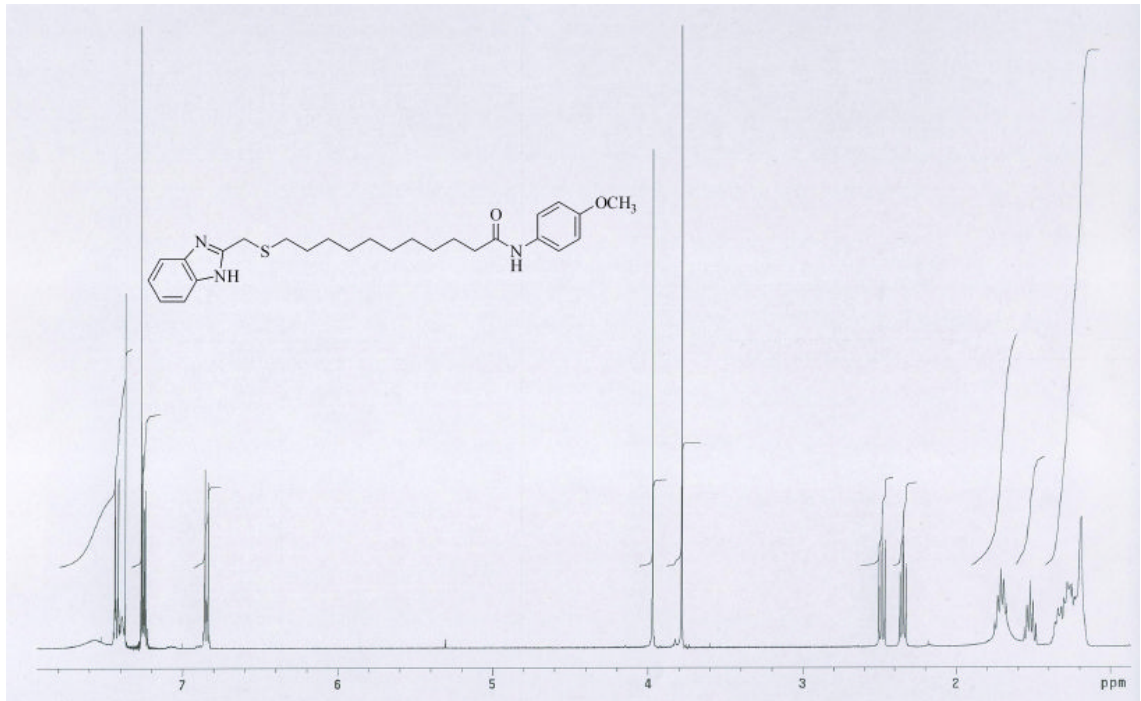
HNMR25



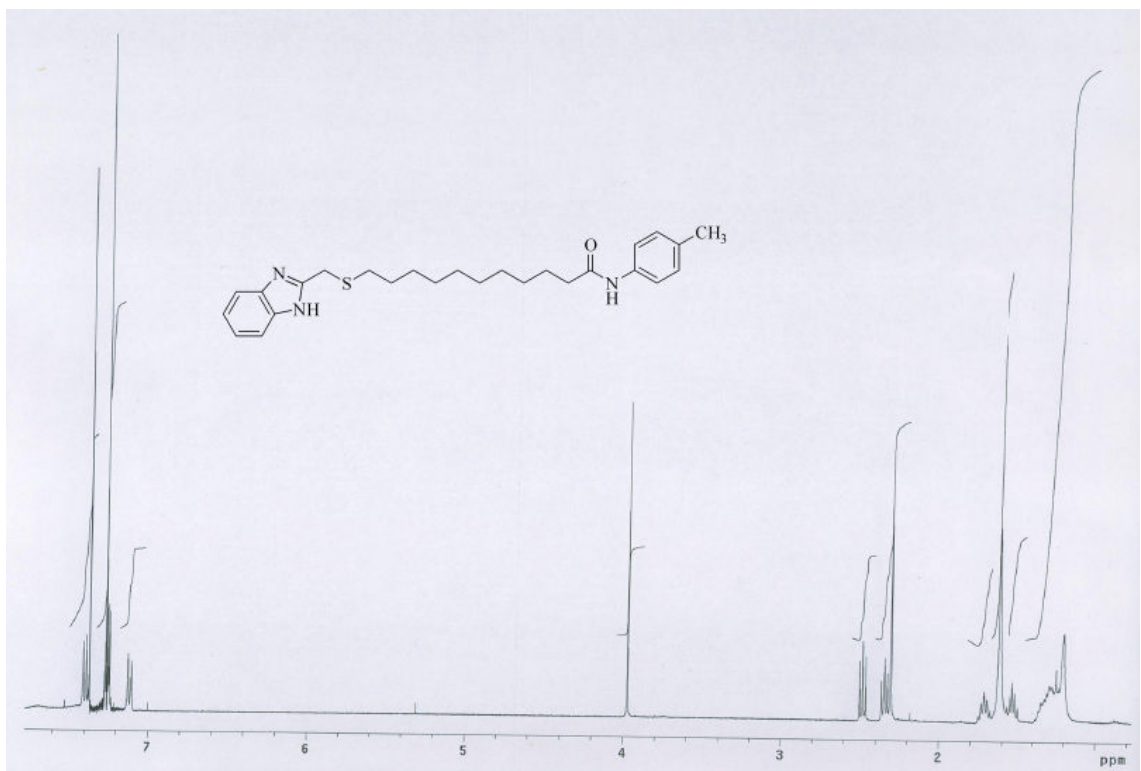
HNMR26

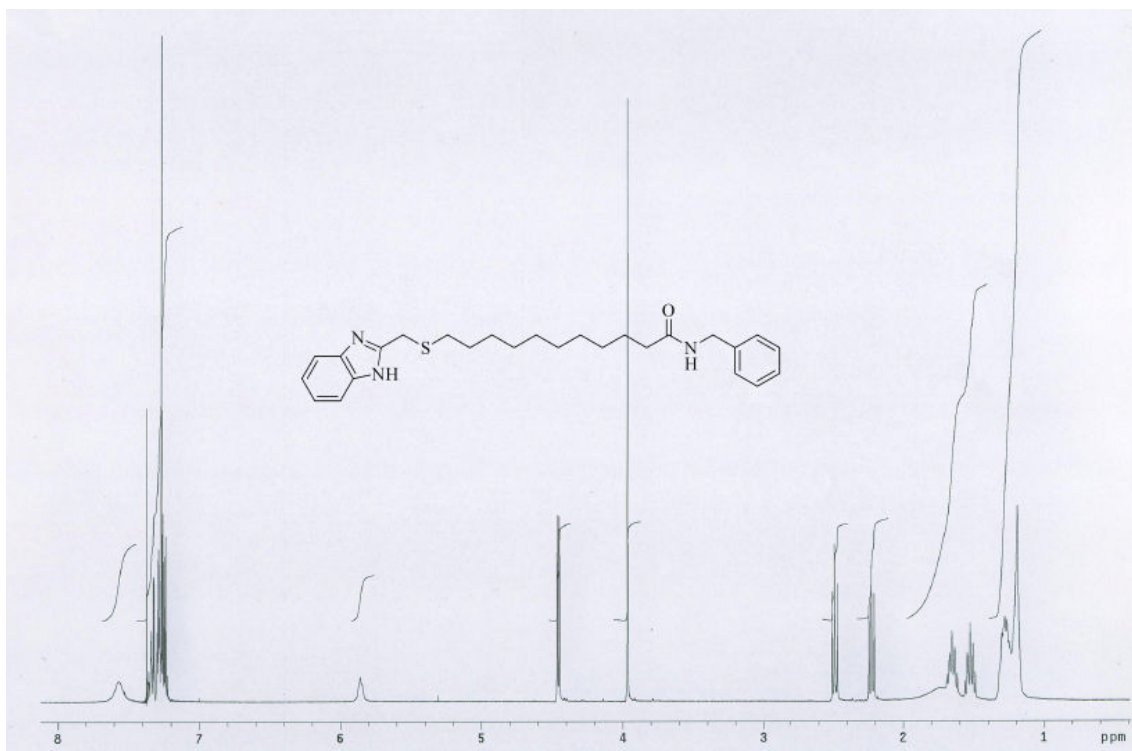
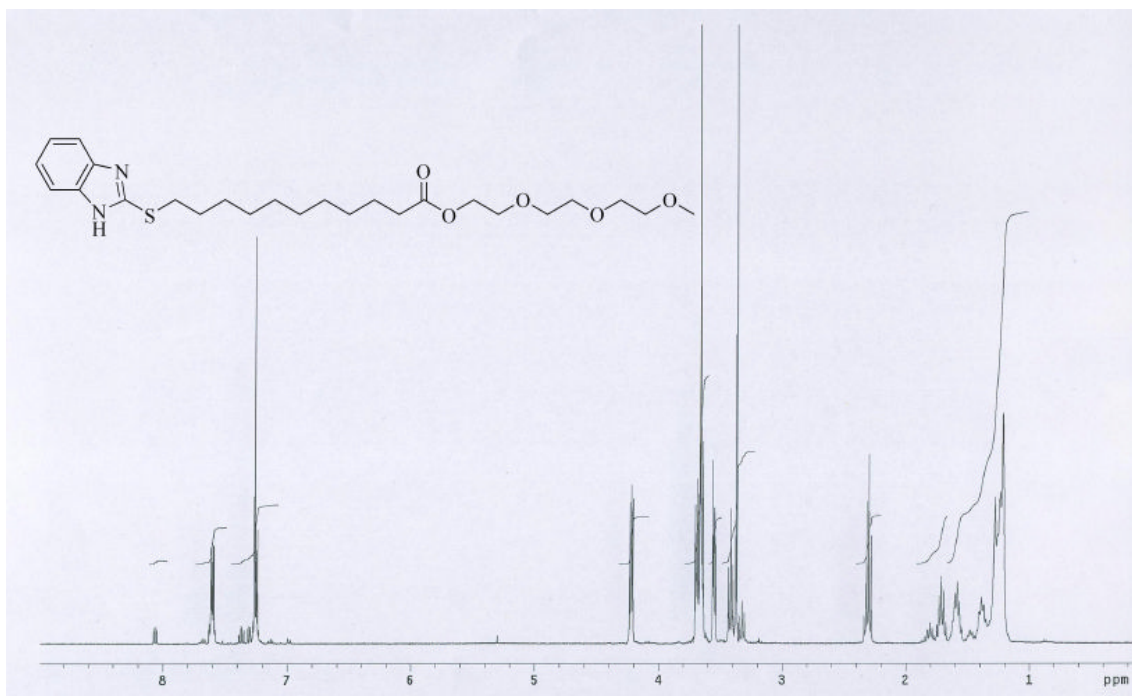


HNMR27

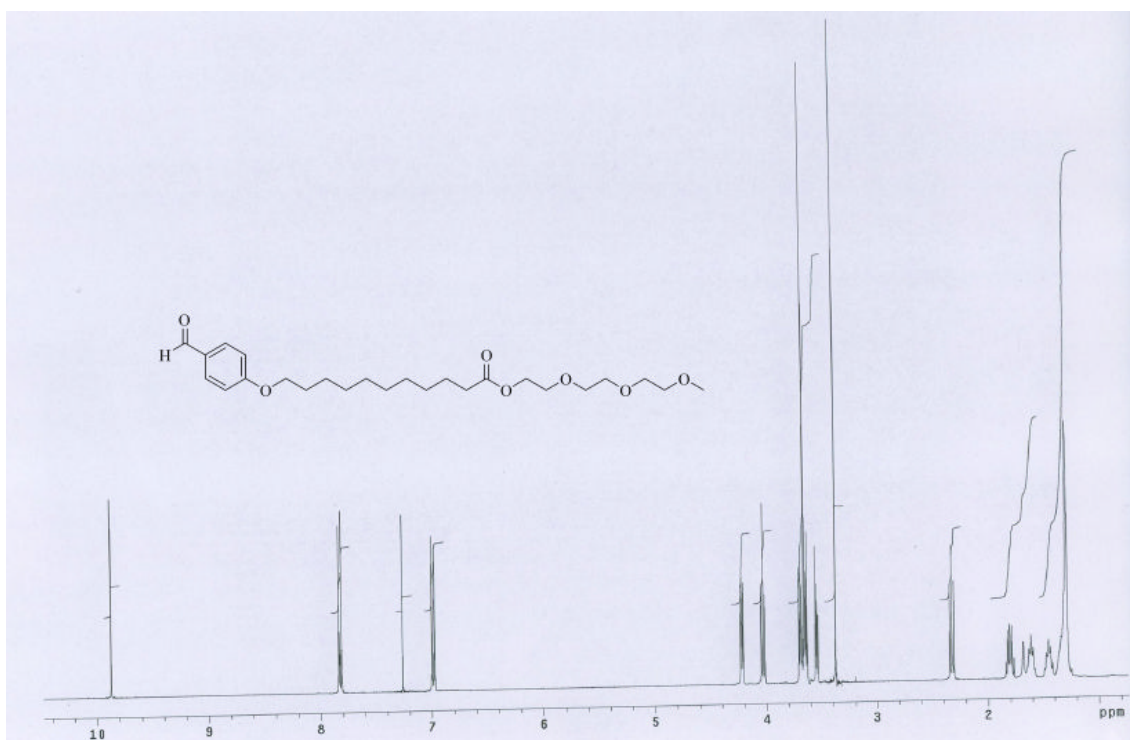


HNMR28

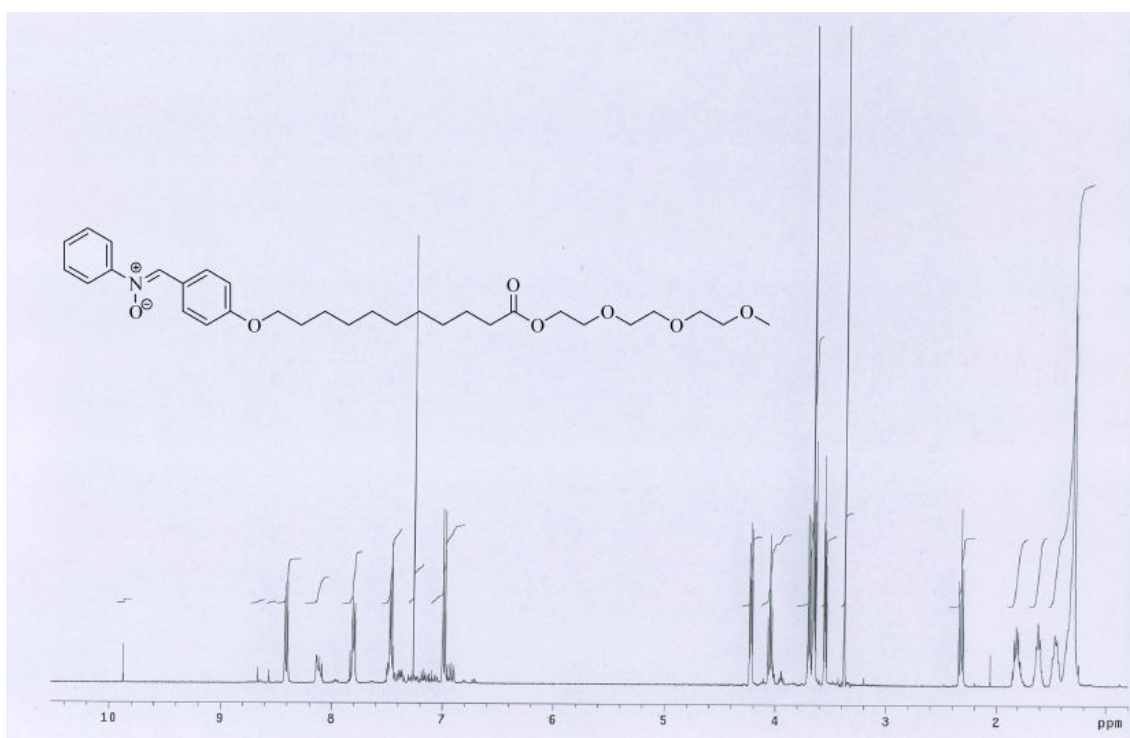


HNMR29**HNMR30**

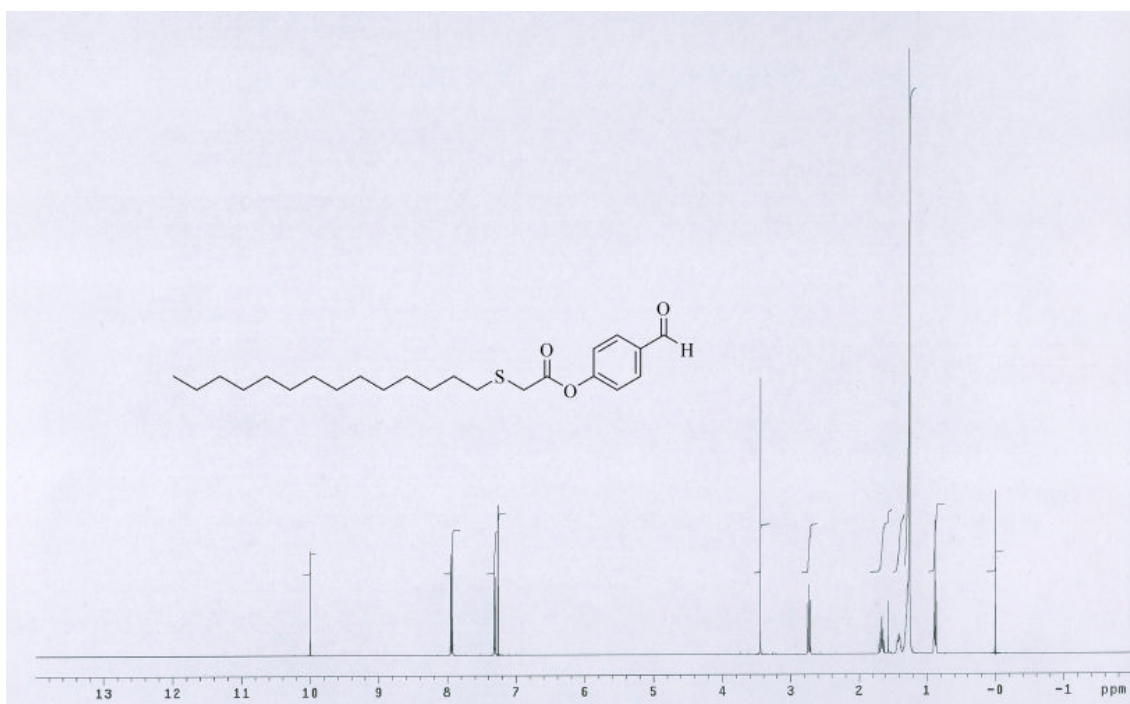
HNMR31



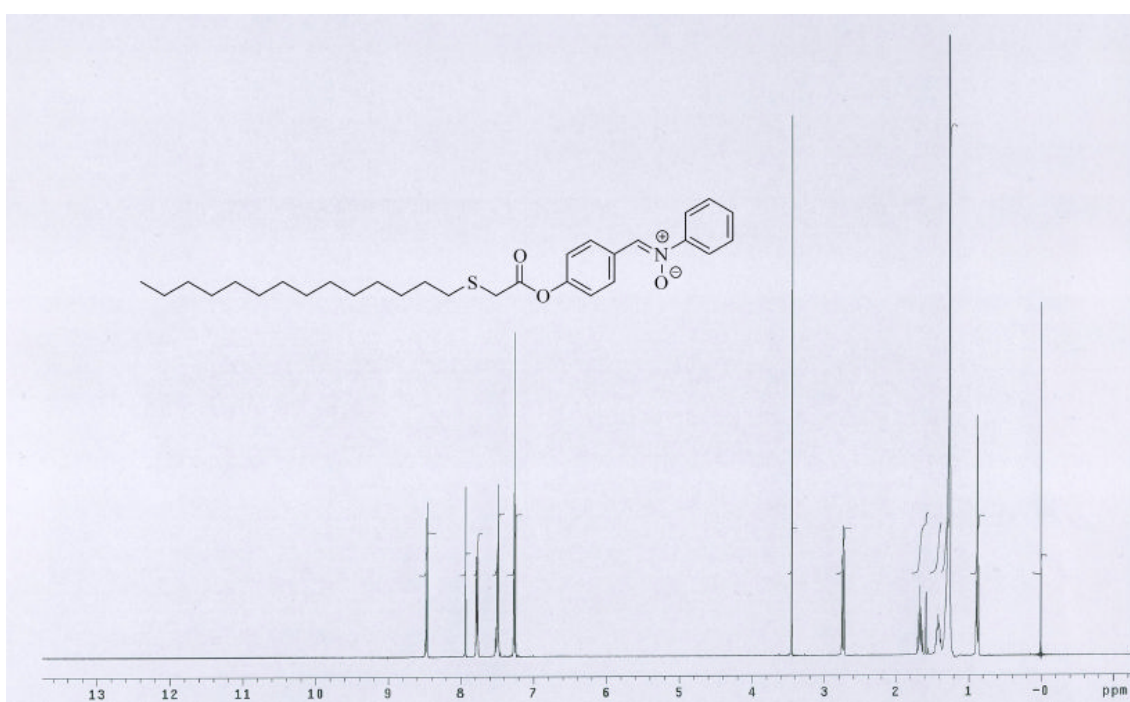
HNMR32



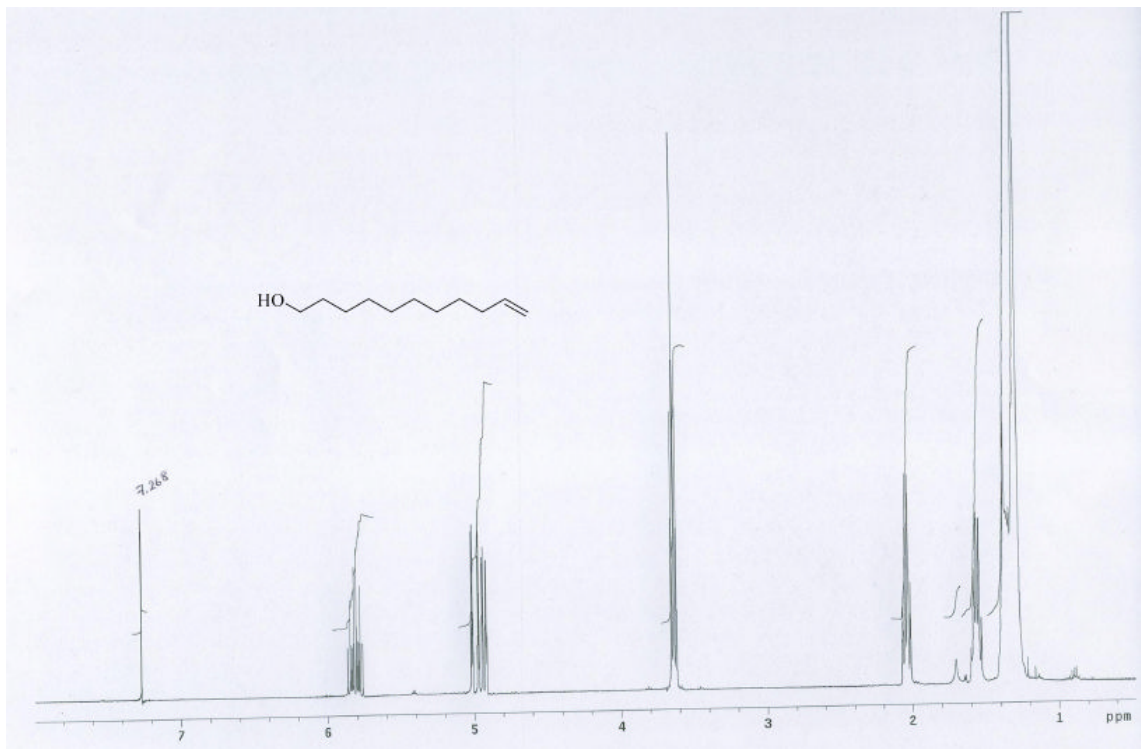
HNMR33



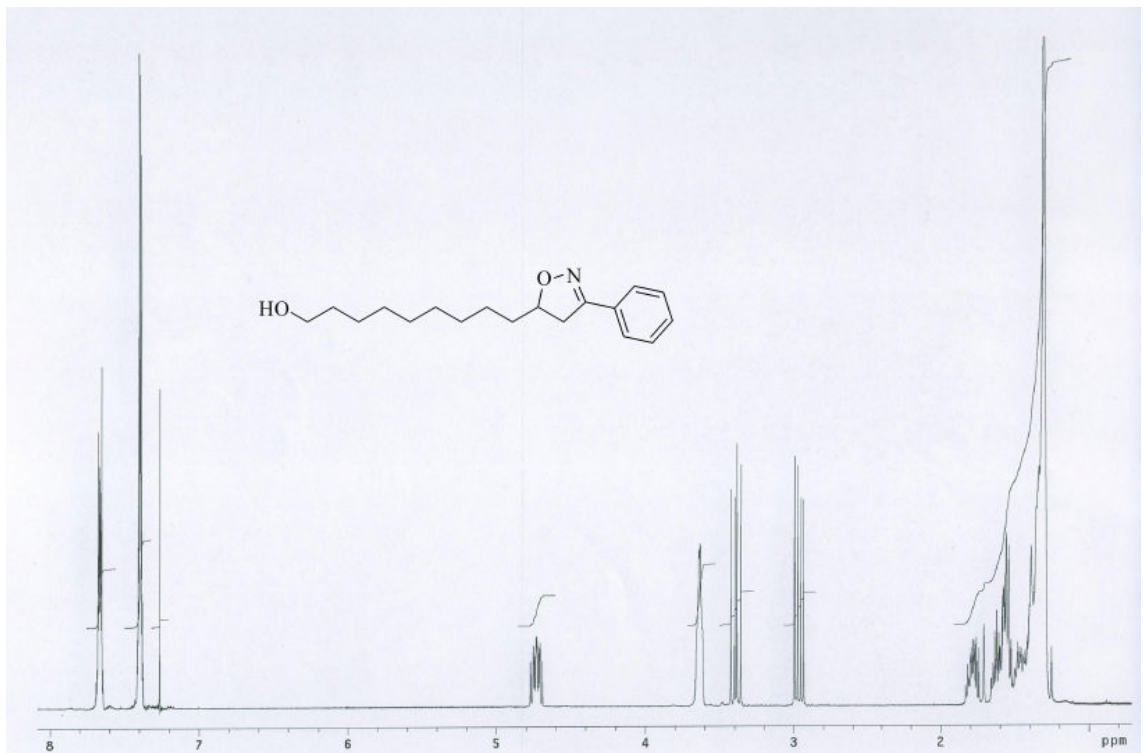
HNMR34



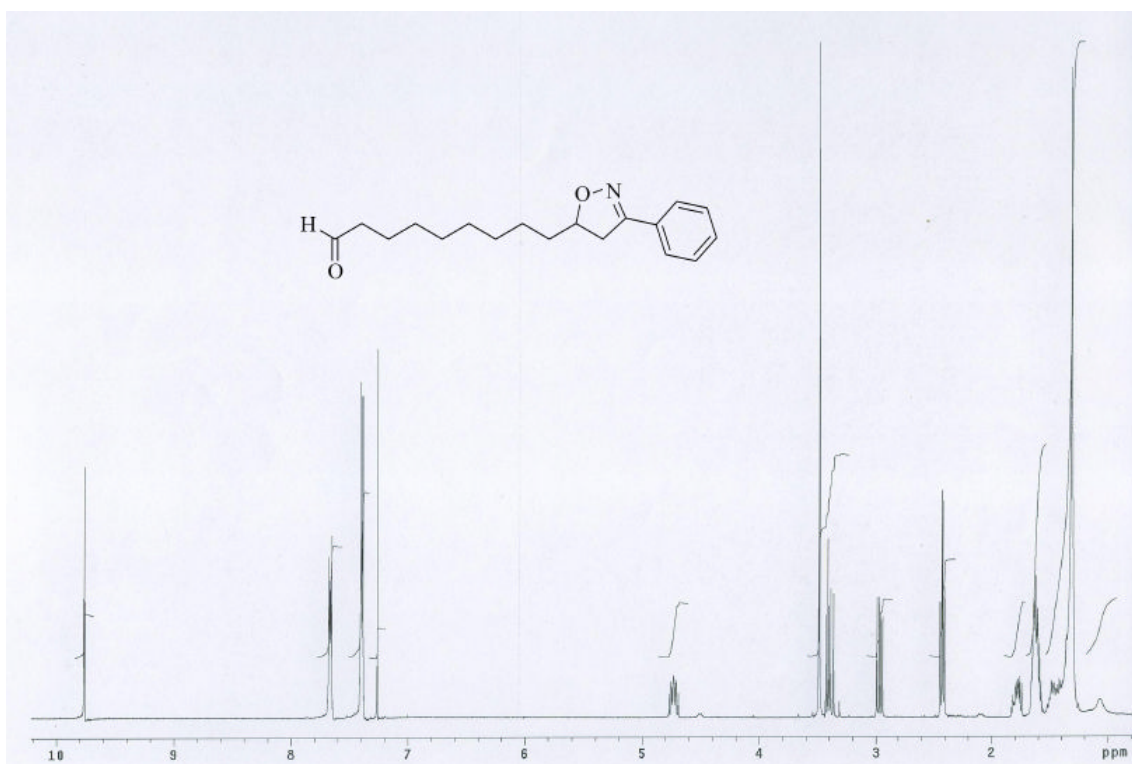
HNMR35



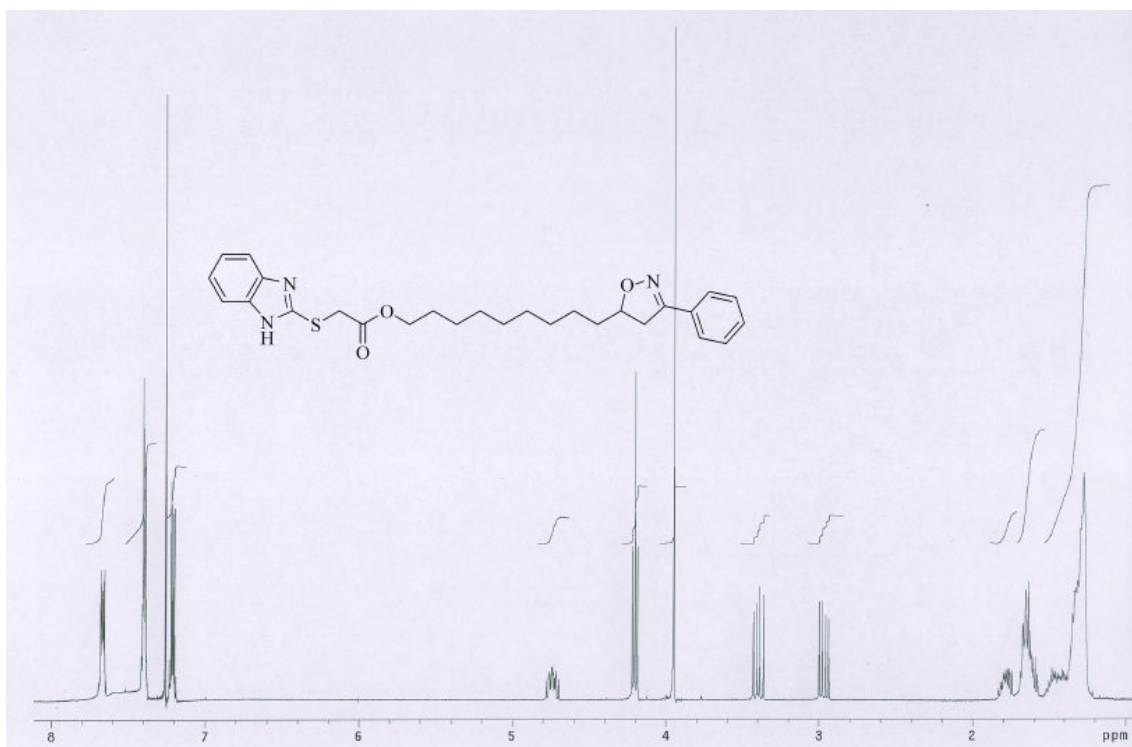
HNMR36



HNMR37



HNMR38



ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Bulgaristan'da doğdu. İlköğrenimini Bulgaristan'da, orta ve lise öğrenimini Bursa'da Ertuğrulgazi Lisesinde tamamladı. 1997 yılında Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünden mezun oldu. 1998-1999 yılları arasında İstanbul'da askerlik görevini tamamladı. 2000 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne yüksek lisans öğrencisi olarak kaydını yaptırdı. 2001 yılında aynı bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2003 yılında yüksek lisans eğitimini tamamlayarak doktora programına kaydını yaptırdı. Halen Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

TEŐEKKÖR

Bu tezin danışmanlığını üstlenen ve çalışmanın her aşamasında destek ve değerli önerilerini esirgemeyen, edinmiş olduğu bilgi ve becerilerini paylaşan değerli hocam sayın Prof. Dr. Mehmet etin'e; çalışmalar süresince yeterince vakit ayıramadığımı düşündüğüm ancak bunu hoşgörü ile karşılayan ve bana desteklerinden dolayı aileme; ve tezin tamamlanmasına yönelik her türlü maddi desteği sağlayan Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.