

	SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE		 SAKARYA UNIVERSITY
	e-ISSN: 2147-835X http://www.saujs.sakarya.edu.tr		
	<u>Received</u> 10.11.2017 <u>Accepted</u> 17.04.2018	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.350569	

Düşük karbon çeliğinin asidik ortamdaki korozyonuna karşı inhibitör özelliği gösteren 4-okso-kinazolin türevi katyonik yüzey aktif maddelerin sentezi

Serkan Öztürk*¹

ÖZ

Birçok ülkede olduğu gibi bizim ülkemizde de metal korozyonunu önlemeye yönelik kullanılan yöntemlerden biri uygun inhibitör kullanımınıdır. Bu amaç doğrultusunda bu çalışmada, 4-okso-kinazolin türevi olan uzun karbon zinciri içeren 3 adet katyonik piridinyum yüzey aktif madde sentezlenmiş ve 1.0 M HCl asit çözeltisi ortamında metal korozyonuna karşı inhibisyon etkinlikleri incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldıktan sonra yapılan asidik ortamdaki korozyon testleri, oda sıcaklığında 24 saat süreyle ve metal kuponlarındaki kütle kaybına dayalı gravimetrik metotla gerçekleştirilmiştir. Düşük karbon çeliği kullanılarak yapılan korozyon testleri sonucunda, inhibitörlerin değişik konsantrasyonlarında oldukça iyi inhibisyon etkinlikleri (%91.33 - %97.24) elde edilmiştir. İnhibisyon etkinliklerinin dışında yine kütle kaybı değerlerinden yararlanarak inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlardaki korozyon hızları hesaplanmıştır. Son olarak, kütle kaybı yöntemiyle deneysel olarak elde edilen inhibisyon etkinliklerini desteklemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu ile metal yüzeylerinin görüntüleri çekilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karbon çeliği, korozyon ve korozyon inhibitörü, kinazolin, katyonik yüzey aktif madde, asidik ortam

Synthesis of 4-oxo-quinazoline derivative cationic surfactants showing inhibitor properties against the corrosion of low carbon steel in acidic medium

ABSTRACT

In our country, as in many countries, one of the useful methods to prevent the metallic corrosion is the use of appropriate inhibitor. For this purpose, in this study, three cationic pyridinium surfactants that contain long carbon chain and being with 4-oxo-quinazoline derivative group were synthesized and their corrosion inhibition efficiencies against metallic corrosion in acidic medium were investigated. After the characterization of the synthesized compounds via spectroscopic methods, the corrosion test in acidic medium were done at room temperature for 24 h by the gravimetric method based on the weight loss of metal coupons. After result of the corrosion tests which were done using a low carbon steel, fairly good inhibition efficiencies (91.33 % - 97.24 %) were obtained at different inhibitor concentrations. Outside the inhibition efficiencies, the corrosion rate values of the inhibited and uninhibited coupons were also

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

¹ Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Anabilim Dalı, 16059, Bursa, Türkiye

measured. Finally, the images of the metal surfaces were taken using scanning electron microscopy to support the corrosion inhibition efficiency results obtained by the weight loss method.

Keywords: Carbon steel, corrosion and corrosion inhibitor, quinazoline, cationic surfactant, acidic medium

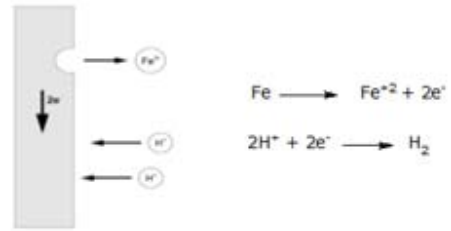
1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Korozyon, malzemelerin içinde buldukları ortamın etkisiyle, kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri kapsamında değişime uğramalarıdır [1]. Söz konusu malzeme metal ve alaşımlarından ibaret ise o zaman metal korozyonu ifadesi kullanılabilir ve metalik korozyon, metal veya metal alaşımlarının oksitlenme veya diğer kimyasal etkilerle aşınma durumu şeklinde de tanımlanabilmektedir. Korozyon istenmeyen bir olaydır, ekonomik bakımdan her ülkenin büyük kayıplara uğramasına neden olur. Demir ve çeliğin büyük bir kısmı her yıl korozyon sonucu kaybedilmekte veya kullanılmaz hale gelmektedir. Korozyon sonucu kaybedilen metal, kendi maliyetinin çok üstünde ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Diğer taraftan korozyon kayıpları yalnız demir ve çelik endüstrisini değil, bu endüstriden yararlanarak yapılmakta olan bütün yatırımların verimini etkilemekte ve ülke ekonomisini ilgilendiren bir konu olmaktadır. Korozyon nedeniyle meydana gelen malzeme, enerji ve emek kaybı pek çok ülkenin gayri safi milli gelirinin yaklaşık % 3.5-% 5' i düzeyindedir. Ülkemiz için bu değer % 4.5 dolayında olduğu belirlenmiştir [2, 3, 4]. Bu değer önemli bir ekonomik kayıptır. Korozyon maddi kayıpların yanı sıra insan hayatı ve sağlığına zarar veren ve çevre kirliliğine neden olan bir olaydır.

Metallerdeki korozyon olayı, anotta yükseltgenme, katotta indirgenme şeklinde aynı anda yürüyen iki elektrokimyasal reaksiyondan oluşur ve metal ile alaşımların kararlı halleri olan bileşik hallerine dönme eğilimlerinden kaynaklanmaktadır. Elektriksel ara yüzey olarak adlandırılan elektrot/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen metalik korozyonun oluşumu için korozyona sebebiyet veren elemanların (metal, anodik reaksiyon, katodik reaksiyon ve elektrolit) bir bütün halinde bir arada olması gerekmektedir.

Endüstride, metal yüzeyindeki pasın ve yine yüzeyde bulunan yabancı maddelerin temizlenmesi için son derece etkili bir yüzey temizleme yöntemi olan asitle temizleme (pikling) sıklıkla kullanılmaktadır. Bu temizleme işleminde

en çok kullanılan asitler HCl ve H₂SO₄ çözeltileridir [5]. Temizleme işlemi esnasında asitle temas eden metal yüzeyinde zamanla yükseltgenme sonucu metal korozyonu meydana gelmektedir. Asidik ortamdaki metal korozyonunun katot reaksiyonunda da asitten gelen hidrojen iyonları indirgenerek H₂ gazı oluşmaktadır (Şekil 1). Asidik ortamda meydana gelen metal korozyonunu engellemek veya azaltmak için en yaygın kullanılan yöntem inhibitör kullanımıdır. Korozyon inhibitörü düşük derişimlerde ortama eklendiğinde korozyon hızını önemli ölçüde azaltan maddedir. Bu etkiyi gösterecek inhibitörlerin korozif elektrolit ortamda yeterince iyi çözünmesi, malzeme yüzeyindeki nispeten dayanıksız noktaları oluşturan aktif merkezleri iyi kapatması, yüzeye iyi tutunması ve örtmesi, yüzeyin veya aktif merkezlerin çözeltiliyle temasını kesmesi istenir.



Şekil 1. Asidik ortamda metal yüzeyinde meydana gelen korozyon

Son yıllarda yapılan araştırmalarda metal korozyonuna karşı yüzey aktif maddelerin inhibitör olarak kullanılabilirlikleri keşfedilmiştir. Özellikle katyonik yüzey aktif maddelerin asidik ortamda meydana gelen metal korozyonuna karşı etkin inhibitörlük özellik gösterdikleri yapılan bilimsel çalışmalarda kanıtlanmıştır [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Bu husus ışığında, bu çalışmada 4-okso-kinazolin türevi uzun karbon zinciri içeren katyonik yüzey aktif maddelerin sentezlenmiş ve sentezlenen bu maddelerin yapıları aydınlatıldıktan sonra 1.0 M HCl ortamında korozyon inhibitörlük özellikleri araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE METHOD (MATERIAL AND METHOD)

Sentezlerde kullanılan reaktif ve çözücü kimyasalları Merck ve Sigma-Aldrich firmalarından temin edilerek saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları Thermo Nicolet 6700 FT-IR spektrometresi cihazı ile elde edilmiştir. Bileşiklerin NMR spektrumları ise (¹H-NMR ve ¹³C-NMR) Agilent 600 MHz Premium Compact NMR spektrometresi cihazı ile DMSO (Dimetilsülfoksit) çözücüsü içerisinde elde edilmiştir.

Bileşiklerin Sentezleri (Synthesis of the Compounds)

Sentezlerde çıkış maddesi olarak kullanılan 2-metil-4H-3,1-benzoksazin-4-on (1) bileşiği Sigma-Aldrich firmasından doğrudan temin edilmiştir. 3-Amino-2-metil-3H-kinazolin-4-on (2) bileşiğinin sentezi ise daha önce literatürde rapor edildiği gibi gerçekleştirilmiştir [13].

ω-Brom-alkanoil klorürlerin sentezi: Sentezi gerçekleştirilen 2 nolu bileşik ile ayrı ayrı reaksiyona tabi tutmak üzere 10-brom-dekanoil klorür, 11-brom-undekanoil klorür ve 12-brom-dodekanoil klorür bileşikleri sentezlenmiş ve bu bileşikler daha önce literatürde belirtilen aynı reaksiyon koşulunda elde edilmiştir [7].

10-Brom-N-[4-okso-2-metilkinazolin-3(4H)-il]dekanamit (3a) bileşiğinin sentezi: İki boyunlu balona 0.81 g (4.60 mmol) 3-amino-2-metil-3H-kinazolin-4-on (2) bileşiği, 20 mL diklorometan ve 0.56 g (5.52 mmol) trietilamin konuldu. Balon buz banyosunda soğutuldu ve soğuyan karışıma damlatma hunisinden 1.24 g (4.60 mmol) 10-brom-dekanoil klorürün diklorometandaki çözeltisi 30 dakika süreyle damlatıldı. Reaksiyon karışımı bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı ve hemen akabinde yaklaşık 2 saat süreyle geri soğutucu altında ısıtıldı. Sürenin sonunda reaksiyon karışımı önce seyreltik HCl çözeltisi ile sonra ise % 5'lik NaHCO₃ çözeltisi ile yıkandı. Organik faz olan diklorometan fazı Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Geriye kalan sarı-turuncu renkli yağimsı sıvı ürün 1.20 g olarak % 64 verimle elde edildi.

11-Brom-N-[4-okso-2-metilkinazolin-3(4H)-il]undekanamit (3b) bileşiğinin sentezi: İki boyunlu reaksiyon balonuna 0.94 g (5.36 mmol) 2 bileşiği, 0.65 g (6.43 mmol) trietilamin ve 20 mL diklorometan konulup damlatma hunisinden 1.52 g (5.36 mmol) 11-brom-undekanoil klorürün diklorometandaki çözeltisi damlatılarak 3a bileşiği sentezinde kullanılan deney prosedürünün aynısı uygulanmıştır. Verim=1.46 g (% 65).

12-Brom-N-[4-okso-2-metilkinazolin-3(4H)-il]dodekanamit (3c) bileşiğinin sentezi: İki boyunlu reaksiyon balonuna 0.73 g (4.17 mmol) 2 bileşiği, 0.51 g (5.00 mmol) trietilamin ve 20 mL diklorometan konulup damlatma hunisinden 1.24 g (4.17 mmol) 12-brom-dodekanoil klorürün diklorometandaki çözeltisi damlatılarak 3a bileşiği sentezinde kullanılan deney prosedürünün aynısı uygulanmıştır. Verim=1.10 g (% 60).

1-{3-[(2-metil-4-oksokinazolin-3(4H)-il)amino]-10-oksodesil}piridinyum bromür (4a) bileşiğinin sentezi: 100 mL'lik reaksiyon balonuna 0.80 g 3a bileşiği, 0.77 g (9.80 mmol) piridin ve çözücü olarak da 20 mL etil alkol konuldu. Reaksiyon karışımı 72 saat boyunca geri soğutucu altında 110 °C'de ısıtılarak karıştırıldı. Sürenin sonunda etil alkol ve reaksiyon girmeyen piridinin büyük bir kısmı döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Geriye kalan yağimsı faz aseton ile ısıtılarak yıkandı. Bu esnada çöken katı madde süzülüp ayrıldı. Katı madde ayrıldıktan sonra geri kalan süzüntüden aseton uçurularak geriye turuncu renkli yağimsı olan ürün 0.78 g olarak % 82 verimle elde edildi.

1-{3-[(2-metil-4-oksokinazolin-3(4H)-il)amino]-11-oksodesil}piridinyum bromür (4b) bileşiğinin sentezi: 1.35 g (3.19 mmol) 3b bileşiği, 1.26 g (15.95 mmol) piridin ve 20 mL etil alkol kullanılarak 4a bileşiğinin sentezinde kullanılan prosedür ile sentezlendi. Turuncu renkli yağimsı ürün elde edildi. Verim = 1.36 (% 85).

1-{3-[(2-metil-4-oksokinazolin-3(4H)-il)amino]-12-oksodesil}piridinyum bromür (4c) bileşiğinin sentezi: 0.97 g (2.22 mmol) 3c bileşiği, 0.88 g (11.1 mmol) piridin ve 20 mL etil alkol kullanılarak 4a bileşiğinin sentezinde kullanılan prosedür ile sentezlendi. Turuncu renkli yağimsı ürün elde edildi. Verim = 1.03 (% 90).

Korozyon Testlerinde Kullanılan Metal ve Özellikleri (Metal and its Properties Used in Corrosion Tests)

Asidik ortamda gravimetrik ölçümlere dayalı olarak yapılan korozyon testlerinde kullanılan metal plakalar, düşük karbon içerikli soğuk haddelenmiş çelikten hazırlandı. Kullanılan çelik malzeme DIN EN 10130 [14] normuna uygun olup bileşimi % 0.07 (C), % 0.35 (Mn), % 0.015 (P), % 0.015 (S) ve gerisi Fe'dir. Metal plakalar dikdörtgen şeklinde ve 0.1 cm kalınlığında, 2.2 cm genişliğinde ve 5.0 cm uzunluğunda olacak şekilde kesildi.

Korozyon Testi Öncesi Metal Plakaların Hazırlanması (Preparation of Metal Plates Before Corrosion Test)

0.1 cm kalınlığında, 2.2 cm genişliğinde ve 5.0 cm uzunluğunda kesilen metal plakalar, 5 dakika boyunca % 15'lik HCl çözeltisi içinde bekletilerek pas lekelerinin ve oksit tabakasının temizlenmesi sağlandı. Akabinde plakalar piset kullanılarak saf su ile temizlendi. Kurutulan metal plakaların yüzeyi, zımpara kağıdı (180) ile zımparalandıktan sonra, bir süre aseton içerisinde bekletildi. Aseton içerisinde çıkarılan plakalar sabit tartıma gelene kadar açık havada kurutuldu ve test öncesi metal plakanın kütlesi tartıldı.

Asidik Ortamda Gerçekleştirilen Korozyon Testi (Corrosion Test in Acidic Environment)

1.0 M HCl çözeltisi ortamında gerçekleştirilen korozyon testleri DIN EN 10130 [14] normuna göre yapıldı. Test öncesi 1.0 M HCl çözeltisi taze olarak hazırlandı. Teste tabi tutulan katyonik yüzey aktif maddeler belirli miktarlarda tartıldıktan sonra 100 mL 1.0 M HCl içerisinde çözülerek 150 mL'lik kapaklı cam kaplar içerisine konuldu. Bu şekilde, yüzey aktif maddelerin asidik ortamdaki 25, 50, 100, 150 ve 250 ppm çözeltileri hazırlanmış oldu. Diğer taraftan kontrol testi ve karşılaştırma için, bir başka cam kaba 100 mL 1.0 M HCl konuldu ve içerisine inhibitör eklenmedi. Hazırlanan bu inhibitörsüz ve inhibitörlü asidik çözeltilere test öncesi tartımı alınan metal plakalar bir ip ile bağlanarak daldırıldı ve oda sıcaklığında 24 saat süreyle çözeltiler karıştırılmadan bekletildi. 24 saatlik test süresinin ardından, korozif ortamdan çıkarılan metal plakalar piset kullanılarak saf su ile durulandı. Daha sonra

plakalar aseton ile temizlenerek açık havada kurutuldu ve metalin test sonrası kütlesi tartıldı.

Yüzde İnhibisyon Etkinliklerinin ve Korozyon Hızlarının Hesaplanması (Calculation of Percent Inhibition Efficiencies and Corrosion Rates)

Test edilen katyonik piridinyum yüzey aktif maddelerin yüzde inhibisyon etkinlikleri (% η) şu formülle hesaplandı (1):

$$\% \eta = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

Burada; % η : Yüzde inhibisyon etkinliği, W_0 : İnhibitör içermeyen korozif çözeltide ölçülen metal kütle kaybı, W : İnhibitör içeren korozif çözeltide ölçülen metal kütle kaybıdır. Bununla birlikte, yine kütle kaybı değerlerinden yararlanarak inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlardaki korozyon hızları ise şu formülle (2) hesaplanmıştır [15, 16].

$$K.H. (mg \text{ cm}^{-2} \text{ sa}^{-1}) = \frac{\Delta W}{A t} \quad (2)$$

Burada; K.H. : Korozyon Hızı, ΔW : mg cinsinden kütle kaybı, A: cm^2 cinsinden metal plaka yüzey alanı, t: saat cinsinden zamanı ifade etmektedir.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile Metal Yüzeyi Görüntü Alımı (Observation of Metal Surface by Scanning Electron Microscope (SEM)).

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

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Yüzey Aktif Maddelerin Sentezi (Synthesis of Surfactants)

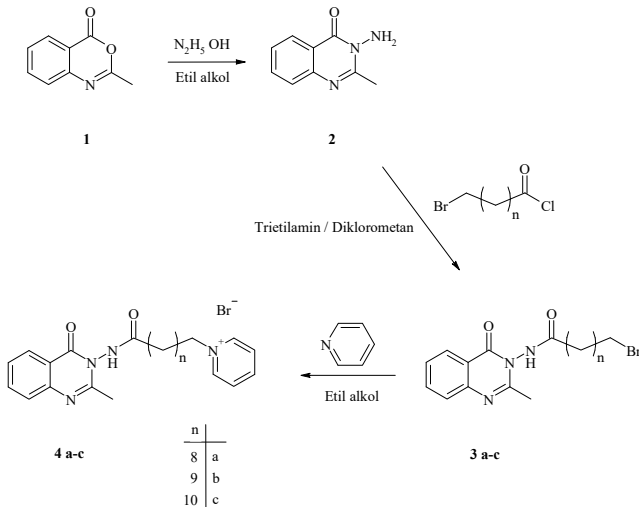
Asidik ortamda korozyon inhibisyonlarını test etmek üzere tasarlanıp sentezlenen organik yüzey aktif maddelerin sentez şeması Şekil 2, spektral karakterizasyon verileri Tablo 1'de verilmektedir.

Şekil 2'de de görüldüğü üzere organik yüzey aktif maddelerin sentezleri 3 basamakta gerçekleştirilmiştir. Birinci basamakta 2-metil-4H-3,1-benzoksazin-4-on (1) bileşiği etil alkol çözücüsü içerisinde hidrazinyum hidroksit ile reaksiyona tabi tutularak 3-amino-2-metil-3H-kinazolin-4-on (2) bileşiği elde edilmiştir. Birinci basamakta elde edilen 2 bileşiği ikinci basamakta diklorometan çözücü ortamında baz olarak trietilamin kullanılarak ilgili ω-brom-alkanoil klorür bileşiği ile amit oluşum tepkimesi sonucu 3a-c bileşikleri sentezlenmiştir. Reaksiyon basamaklarının sonucunda ise, 3a-c bileşikleri piridin ile kuarternizasyon reaksiyonu sonucu katyonik piridinyum yüzey aktif maddeler (4a-c) elde edilmiştir. Kuarternizasyon reaksiyonu, piridin azotundaki ortaklanmamış elektron çiftinin, 3a-c bileşiklerinin en uç kısmında yer alan brom atomunun bağlı olduğu karbona nükleofil olarak saldırması sonucu gerçekleşmiştir. Bu sayede, pozitif yüklü piridinyum azotu içeren 4a-c maddeleri oluşmuştur. Sentezlenen 4a-c bileşiklerinin FT-IR ve NMR spektrumları "EKLER" bölümünde verilmiştir.

Şekil 2. Katyonik piridinyum yüzey aktif maddelerin sentez şeması

Asidik Ortamdaki Korozyon Testi Sonuçları (Corrosion Test Results in Acidic media)

Sentezlenen 4a-c katyonik piridinyum yüzey aktif maddelerin 1.0 M HCl korozif ortamında gerçekleştirilen korozyon testi sonuçları Tablo 2'de görülmektedir.



Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin spektral karakterizasyon verileri

Bileşik No	FT-IR ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$)	^1H NMR (δ , ppm) (600 MHz, DMSO- d_6)	^{13}C NMR (δ , ppm) (150 MHz, DMSO- d_6)
3a	3288 (amit N-H gerilmesi), 3010 (aromatik C-H gerilmesi), 2927 (alifatik C-H gerilmesi), 1733 (halkalı amit C=O gerilmesi), 1709 (amit C=O gerilmesi)	10.95 (s, 1H, N-NH-CO-CH ₂), 8.19 (d, 1H, Ar-H, kinazolin), 7.67 (d, 1H, Ar-H, kinazolin), 7.48 (t, 1H, Ar-H, kinazolin), 7.43 (t, 1H, Ar-H, kinazolin), 3.37 (t, 2H, CH ₂ -CH ₂ -Br), 2.36 (s, 3H, CH ₃ -C=N), 2.26 (t, 2H, N-NH-CO-CH ₂), 1.82 (quin., 2H, -CH ₂ -CH ₂ -Br), 1.59 (quin., 2H, N-NH-CO-CH ₂ -CH ₂ -), 1.39 (quin., 2H, -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Br), 1.32-1.20 (m, 8H, (CH ₂) ₄)	179.10 (NH-CO-CH ₂), 173.81 (CO-N-C=N), 154.34 (CO-N-C=N), 146.71 (Ar-C), 135.00 (Ar-C), 127.18 (Ar-C), 126.94 (Ar-C), 126.68 (Ar-C), 120.55 (Ar-C), 34.31 (CH ₂ -Br), 33.86 (HN-CO-CH ₂), 32.76 (CH ₂ -CH ₂ -Br), 24.89 (HN-CO-CH ₂ -CH ₂), 14.21 (CH ₃ -C=N)
3b	3280 (amit N-H gerilmesi), 3008 (aromatik C-H gerilmesi), 2926 (alifatik C-H gerilmesi), 1734 (halkalı amit C=O gerilmesi), 1710 (amit C=O gerilmesi)	11.08 (s, 1H, N-NH-CO-CH ₂), 8.21 (d, 1H, Ar-H, kinazolin), 7.78 (d, 1H, Ar-H, kinazolin), 7.68 (t, 1H, Ar-H, kinazolin), 7.48 (t, 1H, Ar-H, kinazolin), 3.36 (t, 2H, CH ₂ -CH ₂ -Br), 2.35 (s, 3H, CH ₃ -C=N), 2.31 (t, 2H, N-NH-CO-CH ₂), 1.81 (quin., 2H, -CH ₂ -CH ₂ -Br), 1.64 (quin., 2H, N-NH-CO-CH ₂ -CH ₂ -), 1.37 (quin., 2H, -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Br), 1.30-1.20 (m, 10H, (CH ₂) ₅)	178.48 (NH-CO-CH ₂), 172.98 (CO-N-C=N), 154.30 (CO-N-C=N), 146.73 (Ar-C), 135.43 (Ar-C), 127.19 (Ar-C), 126.90 (Ar-C), 126.62 (Ar-C), 120.80 (Ar-C), 35.22 (CH ₂ -Br), 33.96 (HN-CO-CH ₂), 32.77 (CH ₂ -CH ₂ -Br), 24.00 (HN-CO-CH ₂ -CH ₂), 14.24 (CH ₃ -C=N)
3c	3303 (amit N-H gerilmesi), 3002 (aromatik C-H gerilmesi), 2925 (alifatik C-H gerilmesi), 1734 (halkalı amit C=O gerilmesi), 1705 (amit C=O gerilmesi)	10.99 (s, 1H, N-NH-CO-CH ₂), 8.21 (d, 1H, Ar-H, kinazolin), 7.58 (t, 1H, Ar-H, kinazolin), 7.54 (t, 1H, Ar-H, kinazolin), 7.47 (d, 1H, Ar-H, kinazolin), 3.38 (t, 2H, CH ₂ -CH ₂ -Br), 2.36 (s, 3H, CH ₃ -C=N), 2.26 (t, 2H, N-NH-CO-CH ₂), 1.83 (quin., 2H, -CH ₂ -CH ₂ -Br), 1.59 (quin., 2H, N-NH-CO-CH ₂ -CH ₂ -), 1.40 (quin., 2H, -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -Br), 1.29-1.22 (m, 12H, (CH ₂) ₆)	178.09 (NH-CO-CH ₂), 173.82 (CO-N-C=N), 154.33 (CO-N-C=N), 142.10 (Ar-C), 135.13 (Ar-C), 129.70 (Ar-C), 126.81 (Ar-C), 124.57 (Ar-C), 120.27 (Ar-C), 34.34 (CH ₂ -Br), 33.89 (HN-CO-CH ₂), 32.80 (CH ₂ -CH ₂ -Br), 24.93 (HN-CO-CH ₂ -CH ₂), 14.21 (CH ₃ -C=N)
4a	3405 (amit N-H gerilmesi), 3056 (aromatik C-H gerilmesi), 2917 (alifatik C-H gerilmesi), 1705 (halkalı amit C=O gerilmesi), 1631 (amit C=O gerilmesi)	11.08 (s, 1H, N-NH-CO-CH ₂), 9.17 (d, 2H, Py-H (orto), 8.61 (t, 1H, Py-H, para), 8.16 (t, 2H, Py-H, meta), 8.08 (dd, 1H, Ar-H, kinazolin), 7.82 (t, 1H, Ar-H, kinazolin), 7.61 (d, 1H, Ar-H, kinazolin), 7.50 (t, 1H, Ar-H, kinazolin), 4.63 (t, 2H, CH ₂ -CH ₂ -Py ⁺), 2.36 (s, 3H, CH ₃ -C=N), 2.22 (t, 2H, N-NH-CO-CH ₂), 1.89 (quin., 2H, CH ₂ -CH ₂ -Py ⁺), 1.45 (quin., 2H, N-NH-CO-CH ₂ -CH ₂ -), 1.28-1.20 (m, 10H, (CH ₂) ₅)	174.85 (NH-CO-CH ₂), 173.28 (CO-N-C=N), 156.70 (CO-N-C=N), 145.92 (Py-C, para), 145.20 (Py-C, orto), 135.37 (Ar-C, kinazolin), 128.51 (Py-C, meta), 127.14 (Ar-C, kinazolin), 126.81 (Ar-C, kinazolin), 121.04 (Ar-C, kinazolin), 61.09 (CH ₂ -Py ⁺), 33.94 (N-NH-CO-CH ₂), 31.16 (CH ₂ -CH ₂ -Py ⁺), 24.89 (HN-CO-CH ₂ -CH ₂), 14.58 (CH ₃ -C=N)
4b	3422 (amit N-H gerilmesi), 3045 (aromatik C-H gerilmesi), 2926 (alifatik C-H gerilmesi), 1730 (halkalı amit C=O gerilmesi), 1634 (amit C=O gerilmesi)	11.07 (s, 1H, N-NH-CO-CH ₂), 9.17 (d, 2H, Py-H (orto), 8.61 (t, 1H, Py-H, para), 8.16 (t, 2H, Py-H, meta), 8.07 (dd, 1H, Ar-H, kinazolin), 7.93 (t, 1H, Ar-H, kinazolin), 7.62 (d, 1H, Ar-H, kinazolin), 7.50 (t, 1H, Ar-H, kinazolin), 4.62 (t, 2H, CH ₂ -CH ₂ -Py ⁺), 2.35 (s, 3H, CH ₃ -C=N), 2.23 (t, 2H, N-NH-CO-CH ₂), 1.89 (quin., 2H, CH ₂ -CH ₂ -Py ⁺),	174.86 (NH-CO-CH ₂), 173.30 (CO-N-C=N), 156.61 (CO-N-C=N), 145.92 (Py-C, para), 145.20 (Py-C, orto), 135.35 (Ar-C, kinazolin), 128.51 (Py-C, meta), 127.12 (Ar-C, kinazolin), 126.80 (Ar-C, kinazolin), 121.05 (Ar-C, kinazolin), 61.08 (CH ₂ -Py ⁺), 33.93 (N-NH-CO-CH ₂), 31.19

		1.46 (quin., 2H, N–NH–CO–CH ₂ –CH ₂), 1.28–1.20 (m, 12H, (CH ₂) ₆)	174.84 (NH–CO–CH ₂), 173.27 (CO–N–C=N), 156.61 (CO–N–C=N), 145.92 (Py–C, para), 145.21 (Py–C, orto), 135.36 (Ar–C, kinazolin), 128.51 (Py–C, meta), 127.16 (Ar–C, kinazolin), 126.80 (Ar–C, kinazolin), 121.07 (Ar–C, kinazolin), 61.08 (CH ₂ –Py ⁺), 33.95 (N–NH–CO–CH ₂), 31.19 (CH ₂ –CH ₂ –Py ⁺), 24.88 (HN–CO–CH ₂ –CH ₂), 14.57 (CH ₃ –C=N)
4c	3427 (amit N–H gerilmesi), 3036 (aromatik C–H gerilmesi), 2921 (alifatik C–H gerilmesi), 1732 (halkalı amit C=O gerilmesi), 1630 (amit C=O gerilmesi)	11.08 (s, 1H, N–NH–CO–CH ₂), 9.18 (d, 2H, Py–H (orto), 8.61 (t, 1H, Py–H, para), 8.16 (t, 2H, Py–H, meta), 8.06 (dd, 1H, Ar–H, kinazolin), 7.82 (t, 1H, Ar–H, kinazolin), 7.60 (d, 1H, Ar–H, kinazolin), 7.50 (t, 1H, Ar–H, kinazolin), 4.64 (t, 2H, CH ₂ –CH ₂ –Py ⁺), 2.36 (s, 3H, CH ₃ –C=N), 2.22 (t, 2H, N–NH–CO–CH ₂), 1.89 (quin., 2H, CH ₂ –CH ₂ –Py ⁺), 1.47 (quin., 2H, N–NH–CO–CH ₂ –CH ₂), 1.26–1.18 (m, 14H, (CH ₂) ₇)	

Tablo 2. 1.0 M HCl ortamında çeşitli konsantrasyonlardaki katyonik piridinyum yüzey aktif maddelerin oda sıcaklığında 24 saat süreyle gerçekleştirilen korozyon testleri sonucunda elde edilen kütle kaybı, korozyon hızı ve korozyon inhibisyon etkinlikleri*

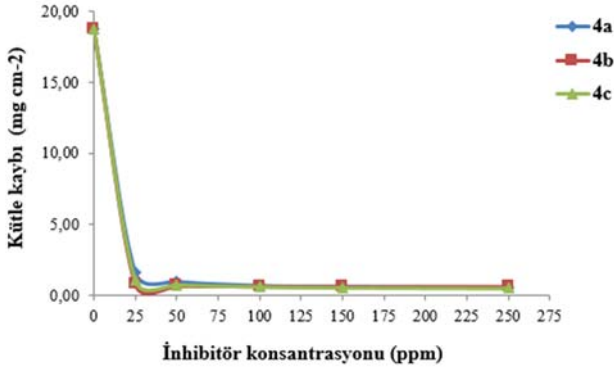
Konsantrasyon (ppm)	Kütle Kaybı (mg cm ⁻²)			Korozyon Hızı (mg cm ⁻² sa ⁻¹) <i>x 10⁻²</i>			İnhibisyon Etkinliği (% η)		
	4a	4b	4c	4a	4b	4c	4a	4b	4c
0	18.77	18.77	18.77	78.22	78.22	78.22	—	—	—
25	1.63	0.81	1.08	6.79	3.38	4.50	91.33	95.69	94.24
50	1.00	0.69	0.77	4.16	2.88	3.21	94.67	96.31	95.88
100	0.71	0.66	0.63	2.96	2.75	2.63	96.22	96.46	96.66
150	0.64	0.63	0.56	2.66	2.63	2.33	96.61	96.66	97.00
250	0.58	0.64	0.52	2.42	2.67	2.17	96.90	96.61	97.24

* İkili paralel korozyon testlerinden elde edilen kütle kaybı sonuçlarının ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

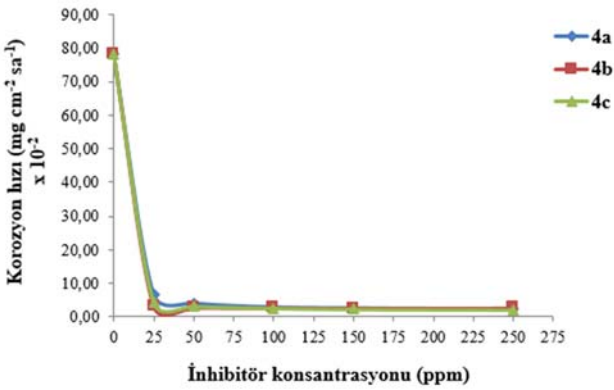
Tablo 2’de görüldüğü üzere, 24 saat süreyle gerçekleştirilen korozyon testlerinin ardından metal kuponlarındaki kütle kaybı ve bu kütle kaybından yola çıkılarak korozyon hızı ve inhibisyon etkinlikleri hesaplanmıştır.

Tablo 2 incelendiğinde, inhibitörsüz ortamda (0 ppm) metal kuponlarındaki kütle kaybı ve korozyon hızı değerleri yüksek iken, inhibitörlü ortamda (25 – 250 ppm) aynı değerler oldukça düşük çıkmıştır. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlar arasında kütle kaybı ve korozyon hızında

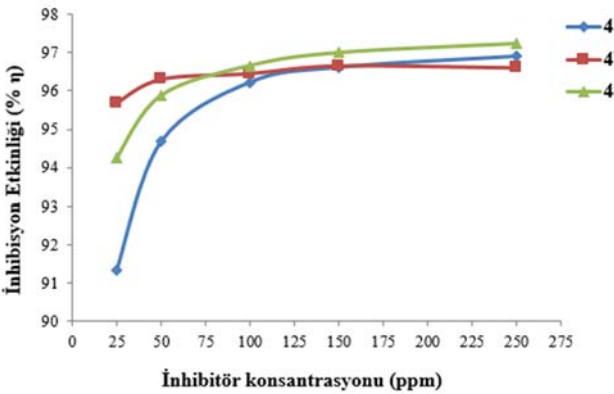
ortaya çıkan bu büyük farka bağlı olarak da sentezlenen maddelerin inhibisyon etkinlikleri yüksek çıkmıştır. Farklı konsantrasyonlarda ölçülen kütle kaybı ve kütle kaybından hesaplanan korozyon hızı ve inhibisyon etkinliklerinin inhibitör konsantrasyonuna karşı değişim grafikleri sırasıyla Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5’te görülmektedir.



Şekil 3. İnhibitör konsantrasyonuna karşı metal kuponlar için ölçülen kütle kaybı değişim grafiği



Şekil 4. İnhibitör konsantrasyonuna karşı korozyon hızı değişim grafiği



Şekil 5. İnhibitör konsantrasyonuna karşı korozyon inhibisyon etkinliği değişim grafiği

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi [Scanning Electron Microscopy (SEM) Analysis]

Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan yüzey analizi organik moleküllerin metal yüzeyi ile olan etkileşimini ve bu sayede metal yüzeyi üzerinde

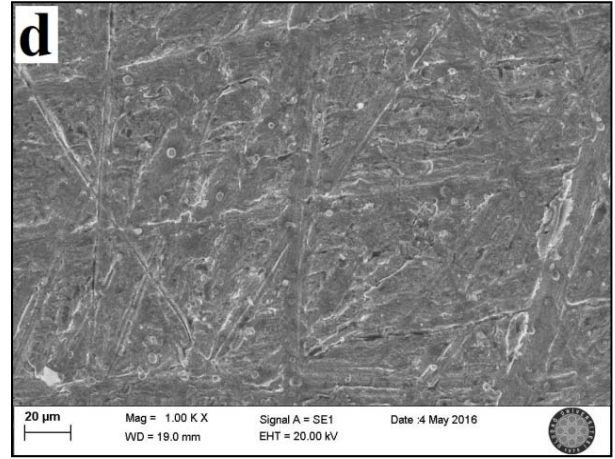
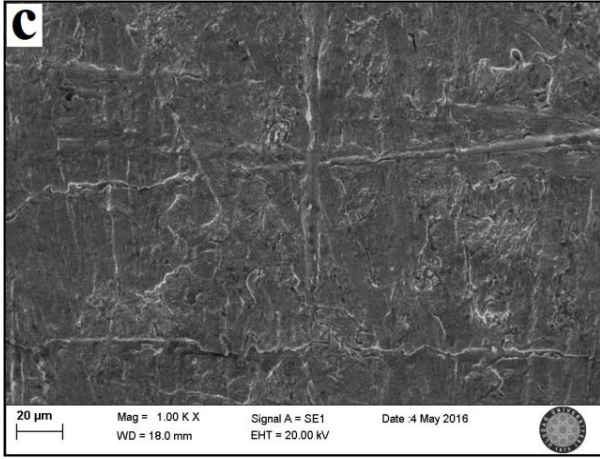
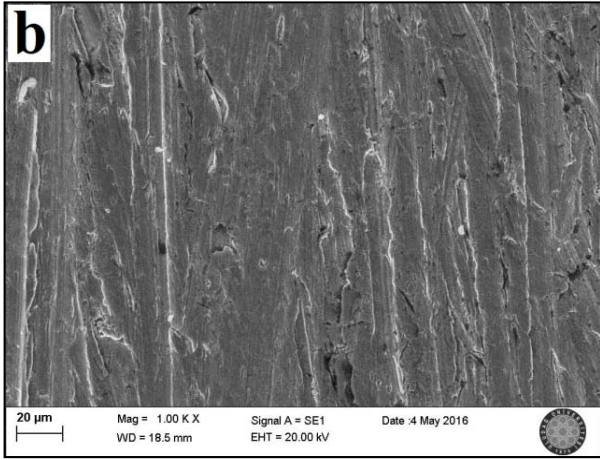
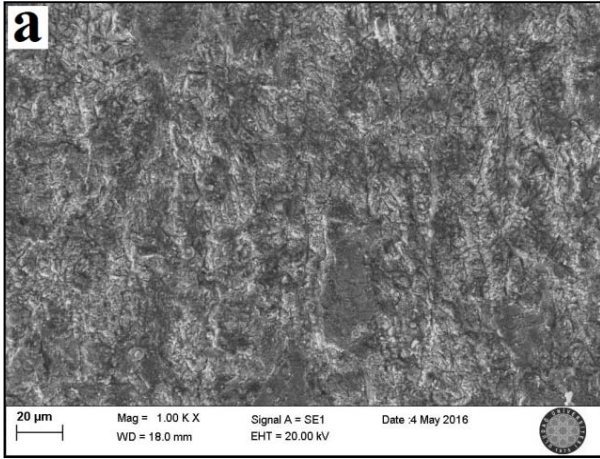
meydana gelen morfolojik değişimleri inceleyip gözlemlenmesi açısından önemlidir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz asit çözeltisinde 24 saat süreyle bekletilen metal kupon yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu cihazı ile çekilen 1000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri Şekil 6 'da görülmektedir.

Şekil 6-a'da verilen görüntü, inhibitörsüz asit ortamında bekletilen yüzeye aittir. Görüldüğü üzere inhibitörsüz asit ortamına maruz kalan metal yüzeyinin tümünde aşınma gözlenirken, yüzeyin girintili çıkıntılı ve pürüzlü bir hal aldığı açıkça görülmektedir. Şekil 6-b, Şekil 6-c ve Şekil 6-d 'de verilmiş olan yüzey görüntüleri ise sırasıyla **4a**, **4b** ve **4c** katyonik yüzey aktif maddeleri içeren asit ortamında 24 saat bekletilmiş metal yüzeylerine aittir. İnhibitörlü asit ortamına maruz kalan metal yüzeylerinde herhangi bir aşınma ve pürüzlülüğün olmadığı ve daha düz bir görünüm aldığı görülmektedir. Metal yüzeylerinde görülen çizik izleri test öncesi yapılan zımparalama işleminden kaynaklanmaktadır. Bu durum, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorbe olarak metal yüzeyini asidik ortamdan kaynaklı korozyona karşı koruduğunu kanıtlamaktadır. Netice olarak da SEM cihazından elde edilen metal yüzeyi görüntüleri, Tablo 2'de verilmiş olan yüksek inhibisyon etkinliği sonuçlarını desteklemiştir.

Korozyon İnhibisyon Mekanizması (Corrosion Inhibition Mechanism)

Sentezleri gerçekleştirilen **4a-c** katyonik piridinyum yüzey aktif maddelerin genel yapısında:

- Su moleküllerini metal yüzeyinden uzak tutacak uzun karbon zinciri,
- Metal yüzeyine adsorpsiyonu sağlayacak heteroatomlar (N ve O) ve kinazolin halkası ile piridin halkasından gelen aromatik grup (Benzen halkası),
- Asidik sulu ortamda çözünürlüğü sağlayacak katyonik yapılu piridinyum grupları bulunmaktadır.



Şekil 6. SEM cihazı ile a) inhibitörsüz 1.0 M HCl ortamında, b) 4a inhibitörünü içeren 1.0 M HCl ortamında, c) 4b inhibitörünü içeren 1.0 M HCl ortamında ve d) 4c inhibitörünü içeren 1.0 M HCl ortamında 24 saat süreyle bekletilen metal kupon yüzeylerinin çekilen yüzey görüntüleri

Genel yapısında yer alan tüm bu kısımlar, sentezlenen yüzey aktif maddelerin asidik ortamdaki metal korozyonuna karşı inhibisyon özellik göstermesinde etkin rol oynamaktadır.

Korozyon inhibitörü olarak sentezlenen ve asit korozif ortamında inhibisyon etkinlikleri test edilen katyonik yapılu organik yüzey aktif maddeler, yapısında yer alan N ve O heteroatomlar üzerinden metal yüzeyine adsorbe olarak asidik korozif ortamın metal yüzeyine olan olumsuz etkisini azaltırlar. Ayrıca bu heteroatomlarla birlikte bileşiklerin kinazolin ve piridinyum yapısında bulunan aromatik halka sistemleri, π elektronları ile metal yüzeyine olan adsorpsiyonu hem kolaylaştırarak hem de güçlendirerek bileşiklerin inhibisyon etkinliklerini arttırlar.

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Sonuç olarak, sentezleri gerçekleştirilen ve 4-okso-kinazolin türevi olan uzun karbon zincirli 3 adet katyonik piridinyum yüzey aktif maddenin 1.0 M HCl asit çözeltisi ortamında metal korozyonuna karşı etkin bir inhibisyon gösterdikleri belirlenmiştir. Asidik ortamda yapılan korozyon testlerinden elde edilen korozyon inhibisyon etkinliği sonuçları neticesinde, test edilen 3 adet katyonik yüzey aktif maddenin metal korozyonuna karşı etkinlik sırasınının 25 ile 50 ppm inhibitör

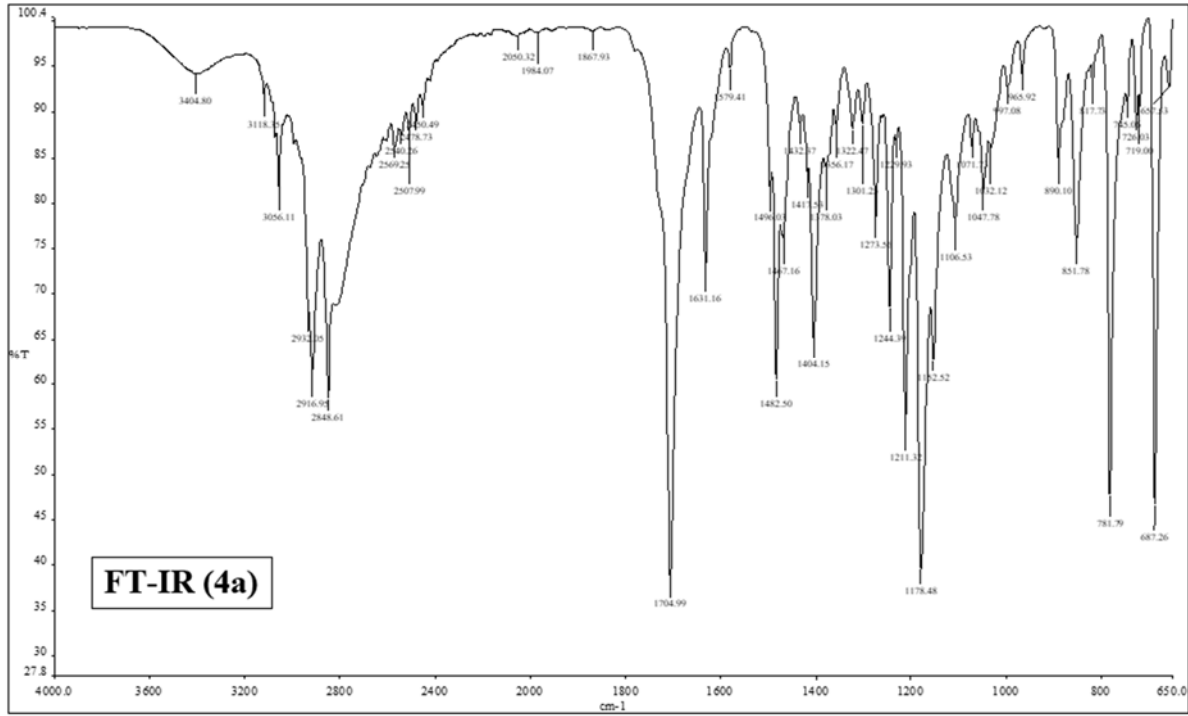
konsantrasyonlarında **4b** > **4c** > **4a** şeklinde, 50 ppm konsantrasyonunun üzerindeki çalışılan konsantrasyonlarda (100, 150 ve 250 ppm) ise üç maddenin etkinliklerinin hemen hemen birbirine

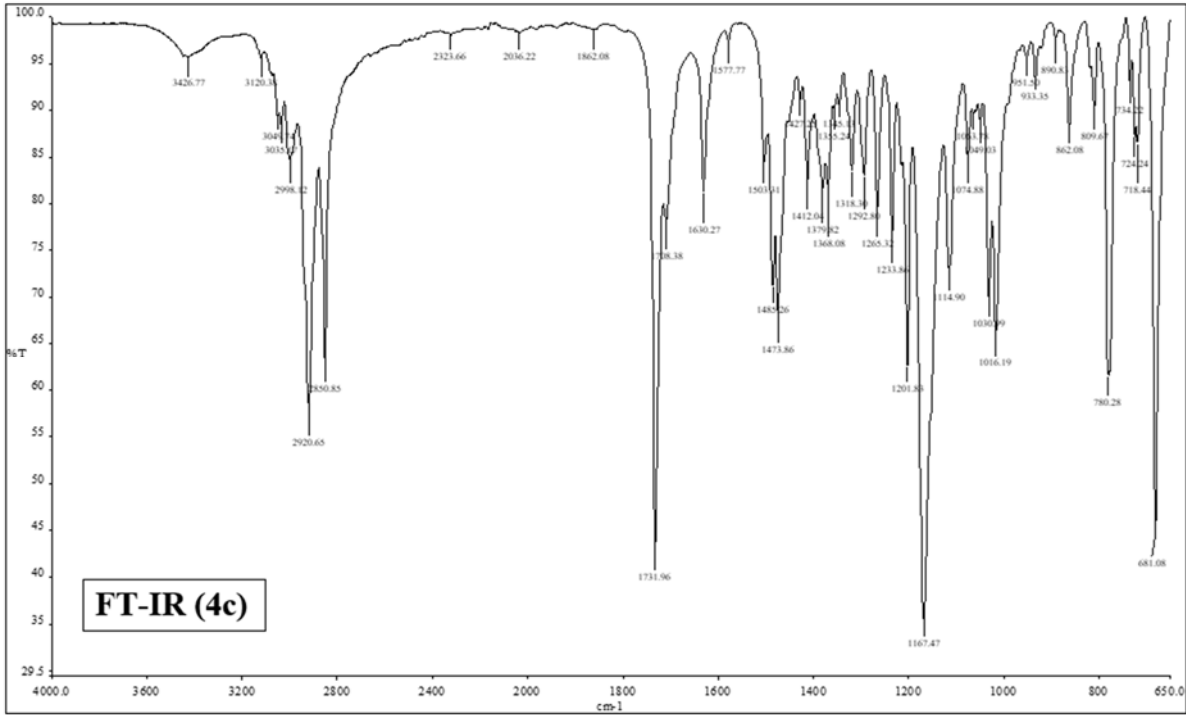
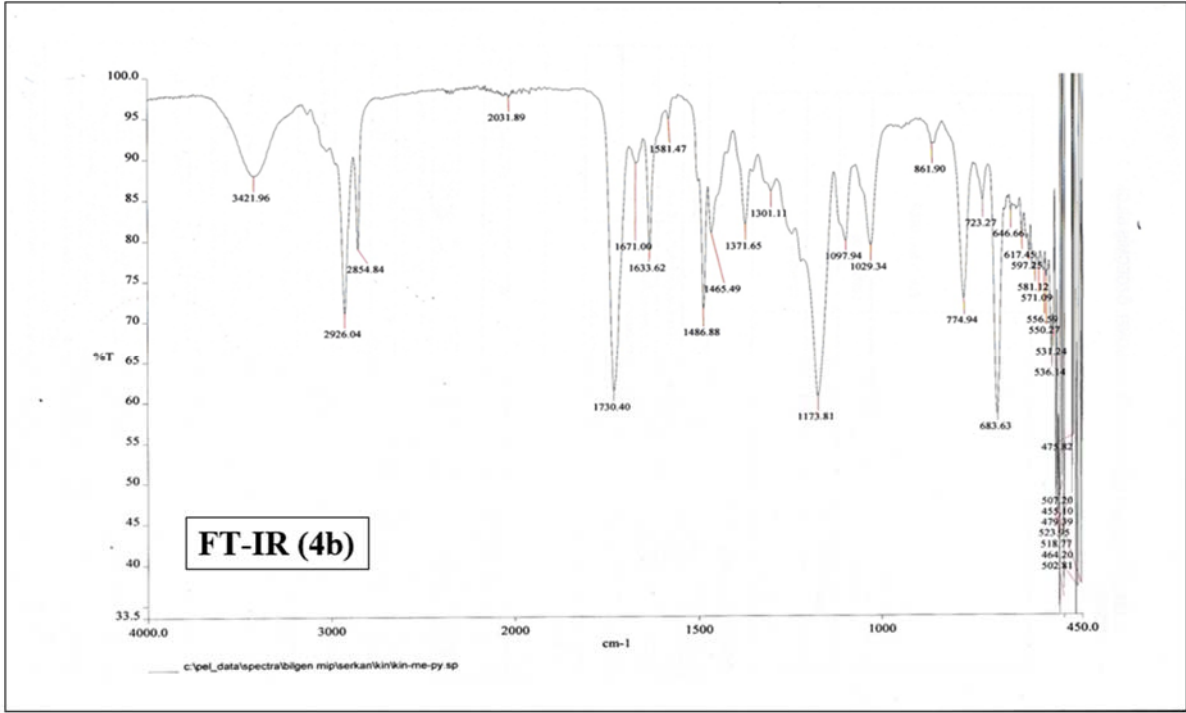
eşit olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen inhibitörlerin asidik ortamdaki korozyon inhibisyon etkinlikleri yüzey görüntüleme tekniği (SEM) ile ayrıca desteklenmiştir.

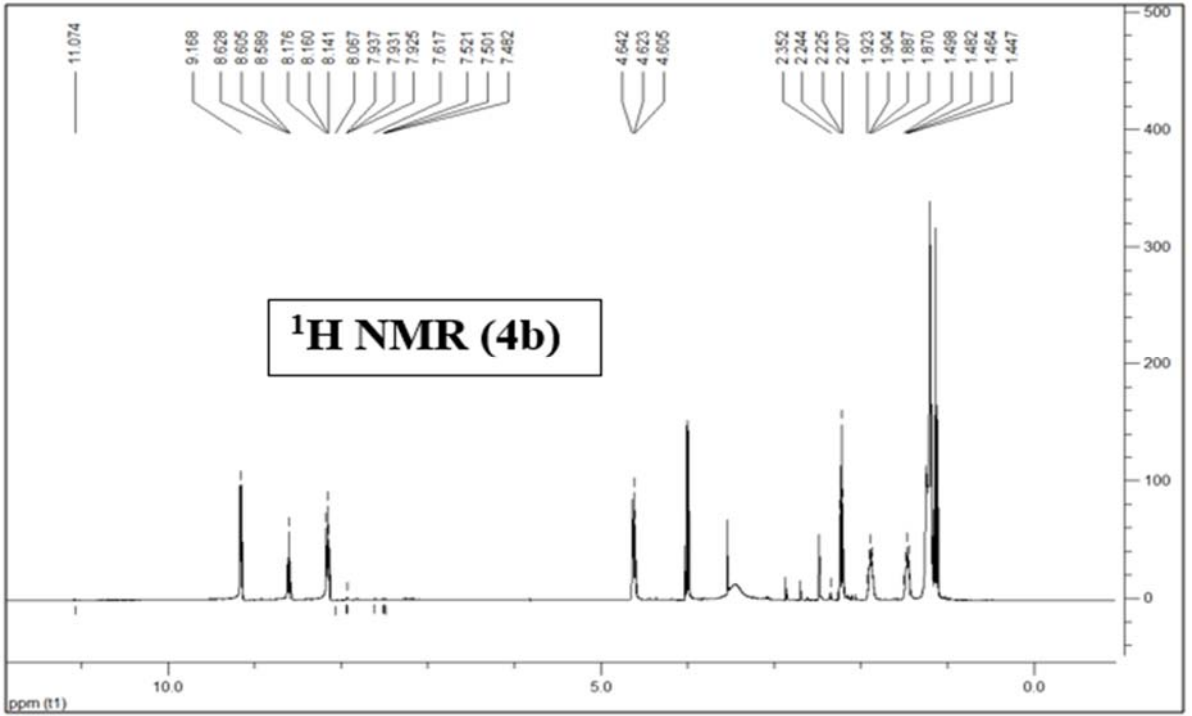
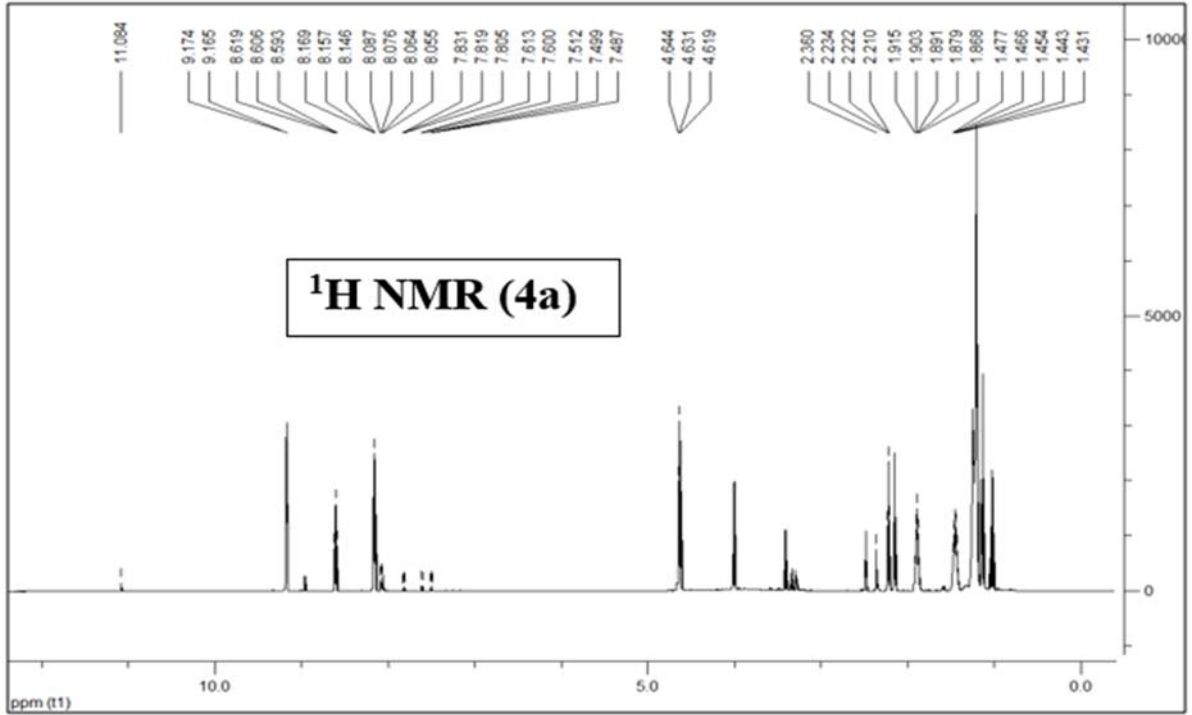
TEŞEKKÜR (acknowledgment)

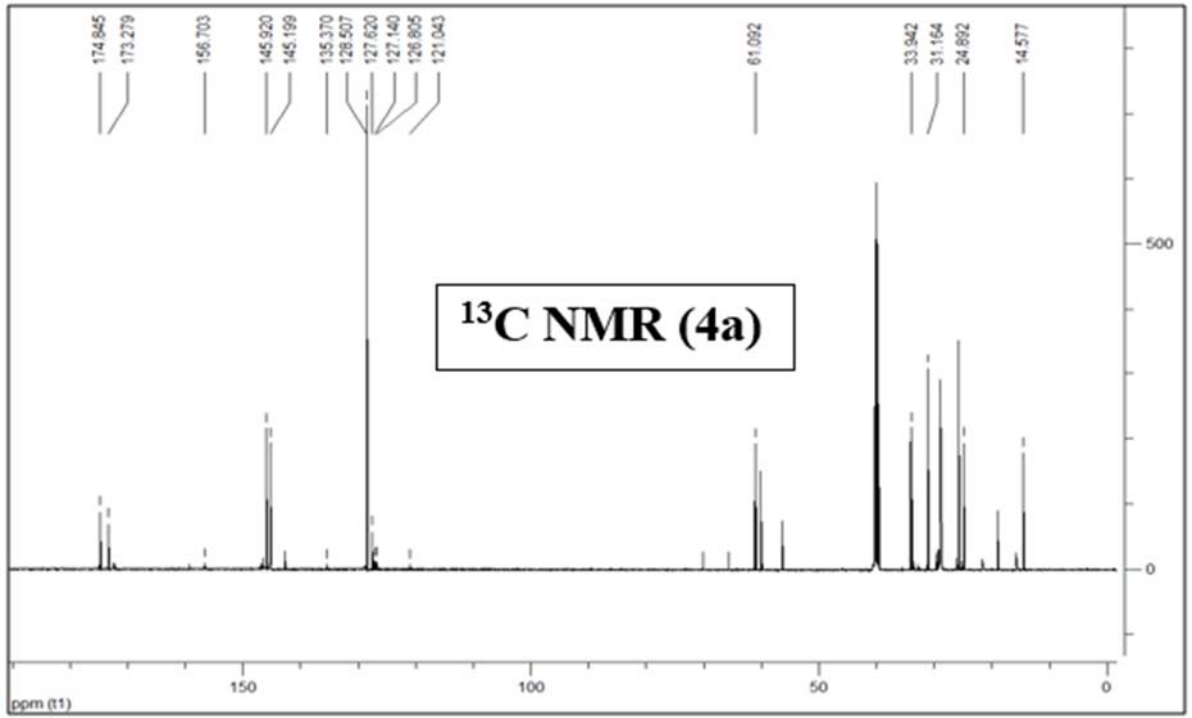
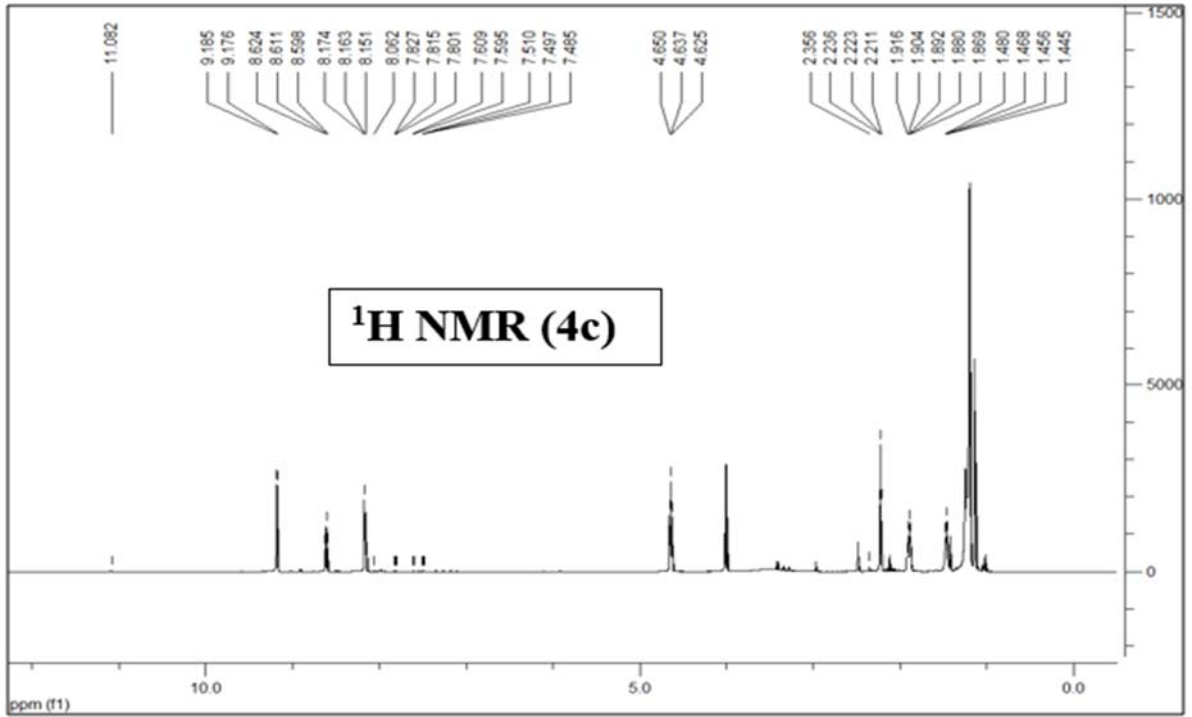
Bu çalışma, Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu tarafından KUAP(F)-2015/14 numaralı “Asidik Ortamda Korozyon İnhibitörü Özelliğini Gösterecek Uzun Zincir İçerikli Kinazolin-4(3H)-On Türevi Yeni Bileşiklerin Sentezi” isimli proje ile desteklenmiştir. Bu desteği sağlayan Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine katkılarından dolayı teşekkür ederim.

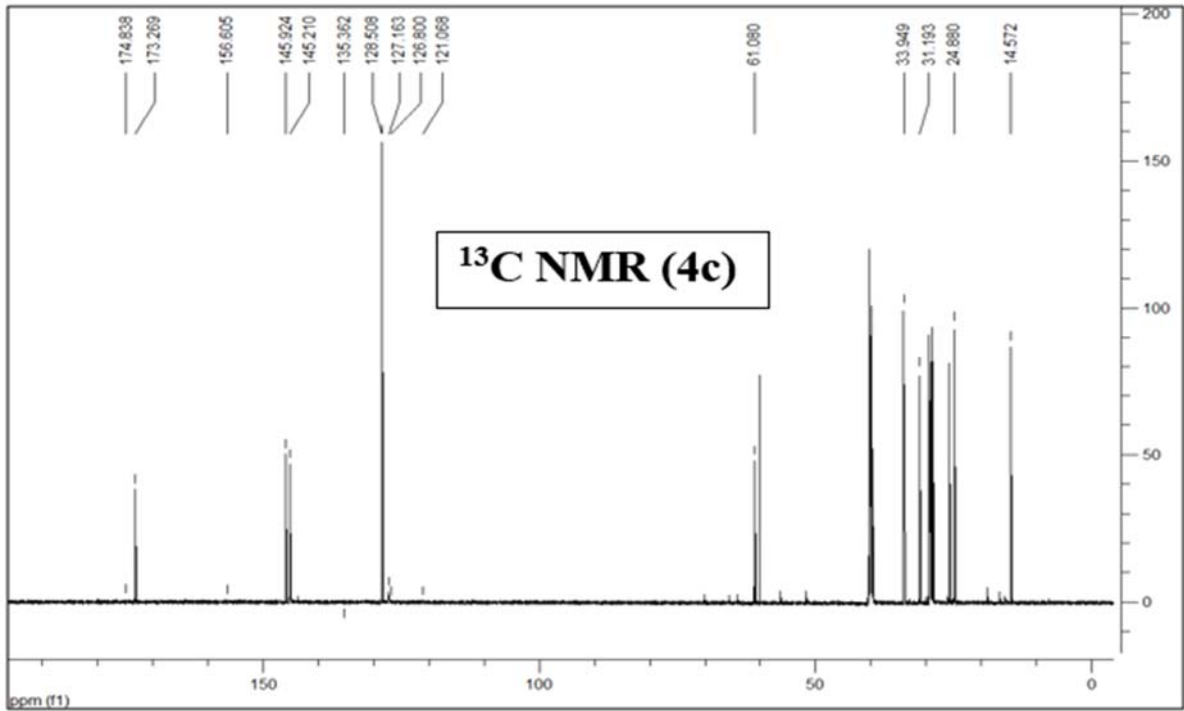
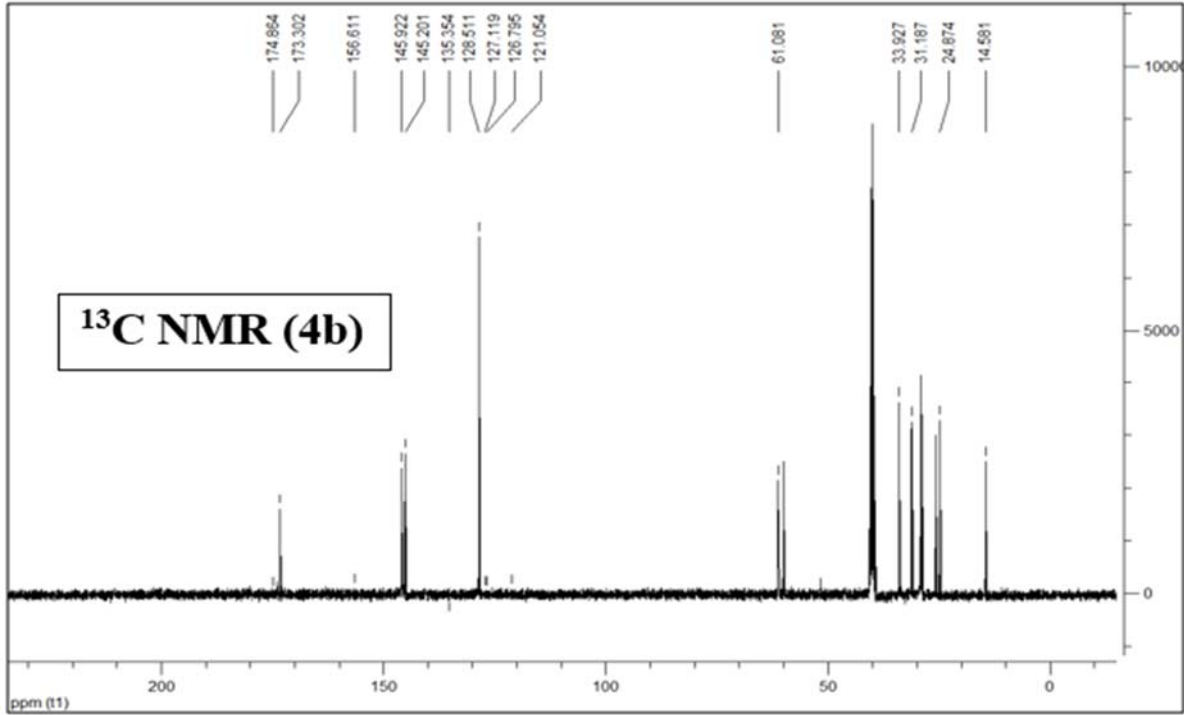
EKLER (APPENDICES)











KAYNAKÇA (References)

- [1] A. Görenler, "Al-Si Matrisli Kompozit Malzemelerin Korozyon Davranışlarının İncelenmesi," Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Entüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2007.
- [2] L. H. Bennet, J. Kruger, R. L. Parker, and E. B. Berman, "Economic Effects of Metallic Corrosion in the United States," Part 1. NBS Special Publications, Government Printing Office, Washington, pp. 511, 1978.
- [3] A. F. Çakır, "Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion," The Priority

- of Corrosion and Protection in the Turkish Economy Vol. 11, Costa, J. M., Mercer, A. D., ed. 1993a. The Institute of Materials, pp. 671, 1993-a.
- [4] A. F. Çakır, "Türk Ekonomisinde Korozyon Kaybının Boyutları ve İrdelemeler," VII. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, 4-8 Mayıs, Ankara, pp. 1347, 1993-b.
- [5] G. Bereket and A. Pınarbası, "Inhibition effect of some heterocyclic compounds on pure aluminium in 0.1 M hydrochloric acid solution," *Corrosion*, vol. 16, pp. 17-22, 2008.
- [6] A. Yıldırım, S. Öztürk, and M. Çetin, "Novel amide-based cationic surfactants as efficient corrosion inhibitors for carbon steel in HCl and H₂SO₄ media," *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 16, pp. 13-23, 2013.
- [7] S. Öztürk, A. Yıldırım, M. Çetin, and M. Tavaslı, "Synthesis of quaternary, long-chain N-alkyl amides and their corrosion inhibition in acidic media," *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 17, pp. 471-481, 2014.
- [8] D. Asefi, M. Arami, A. A. Sarabi, and N. M. Mahmoodi, "The chain length influence of cationic surfactant and role of nonionic co-surfactants on controlling the corrosion rate of steel in acidic media," *Corrosion Science*, vol. 51, pp. 1817-1821, 2009.
- [9] D. Asefi, M. Arami, and N. M. Mahmoodi, "Electrochemical effect of cationic gemini surfactant and halide salts on corrosion inhibition of low carbon steel in acid medium," *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 794-800, 2010.
- [10] M. A. Hegazy, "A novel Schiff base-based cationic gemini surfactants: Synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution," *Corrosion Science*, vol. 51, pp. 2610-2618, 2009.
- [11] M. A. Hegazy, M. Abdallah, and H. Ahmed, "Novel cationic gemini surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines," *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 2897-2904, 2010.
- [12] M. A. Hegazy, S. S. Abd El Rehim, E. A. Badr, W. M. Kamel, and A. H. Youssif, "Mono-, di- and tetra-cationic surfactants as carbon steel corrosion inhibitors," *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 18, pp. 1033-1042, 2015.
- [13] V. Alagarsamy, "Synthesis and pharmacological investigation of some novel 2-methyl-3-(substituted methylamino)-(3H)-quinazolin-4-ones as histamine H₁-receptor blockers," *Pharmazie*, vol. 59, pp. 753-755, 2004.
- [14] Anonim, "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., pp. 14, Berlin, Germany, 2007.
- [15] H. Abdelrazik, M. Mona, and H. A. Rehim, "Surface active hyperbranched polyamide-ester as a corrosion inhibitor for carbon steel in both neutral and acidic media," *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 62, pp. 95-102, 2015.
- [16] M. Lashgari, M. R. Arshadi, and M. Biglar, "Comparative studies of some heterocyclic compounds as corrosion inhibitors of copper in phosphoric acid media," *Chemical Engineering Communications*, vol. 197, pp. 1303-1314, 2010.