

T.C.  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**KONDENSE PİRİMİDİN-2(1*H*)-ON TÜREVİ BİLEŞİKLERİN ELEKTRONİK  
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ VE KOROZYON ÖNLEYİCİ OLARAK  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Hamza KAHRAMAN  
DANIŞMAN: Prof. Dr. Esvet AKBAŞ

VAN-2021



T.C.  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**KONDENSE PİRİMİDİN-2(1H)-ON TÜREVİ BİLEŞİKLERİN ELEKTRONİK  
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ VE KOROZYON ÖNLEYİCİ OLARAK  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Hamza KAHRAMAN

Bu çalışma VYYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından **FYL-2020-9273** No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2021



## KABUL ONAY SAYFASI

Kimya (Organik Kimya) Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Esvet AKBAŞ'ın danışmanlığında, Hamza KAHRAMAN tarafından sunulan "Kondense pirimidin-2(1H)-on türevi bileşiklerin elektronik özelliklerinin belirlenmesi ve korozyon önleyici olarak kullanılabilirliğinin araştırılması" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 10/12/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Esvet AKBAŞ.

İmza:

Üye: Doç. Dr. F. Çağlar ÇELİKEZEN

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Erdem ERGAN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21/12/2021 tarih ve 2021/58-1 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....  
Enstitü Müdürü



## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Hamza KAHRAMAN

(İmza)





## ÖZET

### KONDENSE PİRİMİDİN-2(1H)-ON TÜREVİ BİLEŞİKLERİN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ VE KOROZYON ÖNLEYİCİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

KAHRAMAN, Hamza  
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esvet AKBAŞ  
Aralık 2021,35 sayfa

Metalik yapıların korozyonu, dünya çapındaki endüstrilerin çoğunda ciddi bir problemdir. Bu problem, metal yüzey üzerine, adsorpsiyon kabiliyetine sahip kimyasalların ilavesiyle kontrol edilebilir. İlgili kimyasallar sayesinde metal, bulunduğu korozif ortamdan izole edilebilir. Bu kimyasallar çoğunlukla işlevsel grup açısından zengin, serbest elektron çiftleri ve/veya  $\pi$  elektronları içeren gruplardan seçilir. Bu çalışmada yapısında eşleşmemiş elektron çiftleri,  $\pi$  elektronları, N, O ve S gibi fonksiyonel gruplar bulunduran pirimidin türevi bileşiklerin elektronik yapıları (HOMO, LUMO, MEP, enerji gap ( $\Delta E$ ), iyonizasyon potansiyeli (I), elektron afinitesi (A), kimyasal sertlik ve yumuşaklığı (S), genel elektrofilik indeksi ( $\omega$ ), iletilen elektron fraksiyonindeksi ( $\Delta N$ ) ve geri kazanım ( $\Delta E_{\text{back-donation}}$ ) özelliklerinin kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri ile incelenmesi amaçlanmış ve bu doğrultuda seçilen bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri ile demir yüzeyine adsorbe olma yetenekleri ve korozyon önleyici etkileri çalışılmıştır. Bu çalışma ile sentezlenmiş bileşiklerin anti-korozyon malzeme olarak kullanım verimliliği tespit edilerek bu anlamda endüstriye yeni kazanımlar sağlanması hedeflenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** DFT, Elektronik özellikler, Korozyon, Pirimidin.



## ABSTRACT

### DETERMINATION OF ELECTRONIC CHARACTERISTICS OF CONDENSED PYRIMIDINE-2 (1H) -ONE DERIVATIVE COMPOUNDS AND INVESTIGATION OF USABILITY AS ANTI-CORROSION

KAHRAMAN, Hamza  
M. Sc. Thesis, Chemistry Science  
Supervisor: Prof. Dr. Esvet AKBAŞ  
December 2021, 35 Pages

Corrosion of metallic structures is a serious problem in most industries worldwide. This problem can be controlled by the addition of chemicals capable of adsorption onto the metal surface. The metal can be isolated from the corrosive environment. These chemicals are often selected from groups containing free electron pairs and / or  $\pi$  electrons, which are rich in functional groups. In this study, electronic structures (HOMO, LUMO, MEP, energy gap ( $\Delta E$ ), ionization potential (I), electron affinity (A), chemical structure of pyrimidine derivative compounds containing unpaired electron pairs,  $\pi$  electrons, functional groups such as N, O and S hardness and softness (S), general electrophilic index ( $\omega$ ), transmitted electron fraction index ( $\Delta N$ ) and recovery (back-donation) properties of quantum chemical calculation methods to investigate the properties of the selected compounds in this direction and adsorbed to the surface with the quantum chemical calculation methods. The aim of this study is to determine the efficiency of synthesized compounds as anti-corrosion materials and to provide new gains to the industry in this sense.

**Keywords:** Corrosion, DFT, Electronic Features, Pyrimidine.



## ÖN SÖZ

Pirimidin türevleri, hem canlı organizmada bulunmaları hemde yapılarındaki aktif hetero atomlardan dolayı sanayide üzerinde çokça çalışılan bileşikler grubu haline gelmiştir. Hem bilimsel hemde sektörel anlamda önem taşıyan bir konuyu bana yüksek lisans tez çalışması olarak öneren ve çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübeleriyle bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam, sayın Prof. Dr. Esvet AKBAŞ'a sonsuz teşekkürleri bir borç bilirim.

Tez savunma jürimde yer alan çok değerli hocalarım; Doç. Dr. Fatih Çağlar ÇELİKEZEN ve Dr. Öğr. Üyesi Erdem ERGAN'a katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamızı FYL-2020-9273 no'lu proje olarak destekleyen Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne (BAP) teşekkür ederim.

2021

Hamza KAHRAMAN



# İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖN SÖZ .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ .....	3
2.1. Genel Bilgiler.....	3
2.2. Pirimidin Bileşiklerinin Genel Sentez Metotları .....	7
2.2.1. Üre türevi bileşiklerin etilsiyanoasetat türevi bileşiklerle reaksiyonu ile sentezi.....	7
2.2.2. Üreit türevleri ve siyanoasetik asit reaksiyonu ile sentezi.....	7
2.2.3. Üre ve malonik asidin reaksiyonu ile sentezi.....	8
2.2.4. Tiyoüre ile propen-1-on'un reaksiyonu ile sentezi.....	8
2.2.5. 4,4-Dimetoksibutan-2-on bileşiği ile tiyoasetat türevi bileşiklerin reaksiyonu ile sentezi.....	8
2.2.6. Amidin hidroklorür ile etinilkarbonil bileşiklerin reaksiyonu ile sentezi.....	9
2.2.7. Benzamit bileşiklerinin sikloheksankarbonitril reaksiyonu ile sentezi.....	9
2.3. Moleküler Modelleme.....	9
2.3.1. Teorik hesaplama metotları.....	10
2.3.1.1. Hartree Fock (HF).....	11
2.3.1.2. Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) .....	11
2.3.2. Hesaplama Metotları.....	12
2.3.2.1. Gaussian09.....	12
2.3.2.2. Gaussview 5.0.8 .....	13

	<b>Sayfa</b>
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	15
3.1. Materyal.....	15
3.1.1. Çalışmalarda kullanılan program.....	15
3.2. Yöntem.....	15
3.2.1. 2-Merkaptopirido[2,3-d]pirimidin-4-ol (1).....	15
3.2.2. Pirido[2,3-d]pirimidine-2,4-diol (2).....	15
3.2.3. Pirido[2,3-d]pirimidine-2,4-ditiyol (3).....	16
3.2.4. 4-Aminopirido[2,3-d]pirimidin-2-tiyol (4).....	16
3.2.5. 2-Kloropirido[2,3-d]pirimidin-4-amine (5).....	16
3.2.6. Pirido[2,3-d]pirimidin-4-amine (6).....	17
3.2.7. 2,4-Dikloropirido[2,3-d]pirimidin (7).....	17
3.2.8. 2-Kloropirido[2,3-d]pirimidin-4-ol (8).....	17
4. BULGULAR.....	19
4.1. 2-Merkaptopirido[2,3-d]pirimidin-4-ol (1).....	19
4.2. Pirido[2,3-d]pirimidine-2,4-diol (2).....	20
4.3. Pirido[2,3-d]pirimidine-2,4-ditiyol (3).....	22
4.4. 4-Aminopirido[2,3-d]pirimidin-2-tiyol (4).....	23
4.5. 2-Kloropirido[2,3-d]pirimidin-4-amine (5).....	25
4.6. Pirido[2,3-d]pirimidin-4-amine (6).....	27
4.7. 2,4-Dikloropirido[2,3-d]pirimidin (7).....	28
4.8. 2-Kloropirido[2,3-d]pirimidin-4-ol (8).....	29
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	31
5.1. Moleküler elektrostatik potansiyeller (MEPs).....	32
KAYNAKLAR.....	33
ÖZ GEÇMİŞ.....	35

## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. 2-Merkaptopirido[2,3-d]pirimidin-4-ol (1); hesaplanan ilgili enerjileri ....	19
Çizelge 4.2. Pirido[2,3-d]pirimidine-2,4-diol (2); bileşiğinin hesaplanan ilgili enerjileri .....	21
Çizelge 4.3. Pirido[2,3-d]pirimidine-2,4-ditiyol (3); bileşiğinin hesaplanan ilgili enerjileri .....	22
Çizelge 4.4. 4-Aminopirido[2,3-d]pirimidin-2-tiyol (4); bileşiğinin hesaplanan ilgili enerjileri .....	24
Çizelge 4.5. 2-Kloropirido[2,3-d]pirimidin-4-amine (5); bileşiğinin hesaplanan ilgili enerjileri.....	25
Çizelge 4.6. Pirido[2,3-d]pirimidin-4-amine (6); bileşiğinin hesaplanan ilgili enerjileri .....	27
Çizelge 4.7. 2,4-Dikloropirido[2,3-d]pirimidin (7); bileşiğinin hesaplanan ilgili enerjileri .....	28
Çizelge 4.8. 2-Kloropirido[2,3-d]pirimidin-4-ol (8); bileşiğinin hesaplanan ilgili enerjileri .....	30



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Anot reaksiyonu .....	3
Şekil 2.2. Metal su etkileşimi .....	4
Şekil 2.3. Katodik olay .....	4
Şekil 2.4. Pil hücresi .....	4
Şekil 2.5. Altılı halka sistemlerinden diazin bileşikleri .....	6
Şekil 2.6. DNA'nın yapısında bulunan pirimidin bileşikleri .....	6
Şekil 2.7. Üre ve etilsiyanoasetat türevi bileşiklerin kondenzasyon reaksiyonu .....	7
Şekil 2.8. Üreit türevleri ve siyanoasetik asit reaksiyonu .....	7
Şekil 2.9. Üre ve malonik asit'in reaksiyonu .....	8
Şekil 2.10. Tiyoüre ile propen-1-on'un reaksiyonu .....	8
Şekil 2.11. 4,4-Dimetoksibutan-2-on bileşiği ile tiyoasetat türevi bileşiklerin reaksiyonu .....	8
Şekil 2.12. Amidin hidroklorür ile etinilkarbonil bileşiklerin reaksiyonu ile sentezi .....	9
Şekil 2.13. Benzamit bileşiklerinin sikloheksankarbonitril reaksiyonu .....	9
Şekil 3.1. 1 bileşiğinin yapısı .....	15
Şekil 3.2. 2 bileşiğinin yapısı .....	15
Şekil 3.3. 3 bileşiğinin yapısı .....	16
Şekil 3.4. 4 bileşiğinin yapısı .....	16
Şekil 3.5. 5 bileşiğinin yapısı .....	16
Şekil 3.6. 6 bileşiğinin yapısı .....	15
Şekil 3.7. 7 bileşiğinin yapısı .....	15
Şekil 3.8. 8 bileşiğinin yapısı .....	17
Şekil 4.1. 1 bileşiğinin yapısı .....	19

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.2. 1 bileşiğinin yapısı, optimize edilen geometrisi ve HOMO-LUMO gösterimi .....	20
Şekil 4.3. 1 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası .....	20
Şekil 4.4. 2 bileşiğinin yapısı.....	20
Şekil 4.5. 2 bileşiğinin yapısı, optimize edilen geometrisi ve HOMO-LUMO gösterimi .....	21
Şekil 4.6. 2 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası .....	21
Şekil 4.7. 3 bileşiğinin yapısı.....	22
Şekil 4.8. 3 bileşiğinin yapısı, optimize edilen geometrisi ve HOMO-LUMO gösterimi .....	23
Şekil 4.9. 3 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası .....	23
Şekil 4.10. 4 bileşiğinin yapısı.....	23
Şekil 4.11. 4 bileşiğinin yapısı, optimize edilen geometrisi ve HOMO-LUMO gösterimi .....	24
Şekil 4.12. 4 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası .....	25
Şekil 4.13. 5 bileşiğinin yapısı.....	25
Şekil 4.14. 5 bileşiğinin yapısı, optimize edilen geometrisi ve HOMO-LUMO gösterimi .....	26
Şekil 4.15. 5 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası .....	26
Şekil 4.16. 6 bileşiğinin yapısı.....	27
Şekil 4.17. 6 bileşiğinin yapısı, optimize edilen geometrisi ve HOMO-LUMO gösterimi .....	27
Şekil 4.18. 6 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası .....	28
Şekil 4.19. 7 bileşiğinin yapısı.....	28
Şekil 4.20. 7 bileşiğinin yapısı, optimize edilen geometrisi ve HOMO-LUMO gösterimi .....	29
Şekil 4.21. 7 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası .....	29

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.22. 8 bileşiğinin yapısı.....	29
Şekil 4.23. 8 bileşiğinin yapısı, optimize edilen geometrisi ve HOMO-LUMO gösterimi .....	30
Şekil 4.24. 8 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası .....	30





## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Kısaltmalar	Açıklama
<b>A</b>	Elektron Afinitesi
<b>D</b>	Debye
<b>E<sub>HOMO</sub></b>	En Yüksek Dolu Moleküler Orbitalin Enerjisi
<b>E<sub>LUMO</sub></b>	En Düşük Boş Moleküler Orbitalin Enerjisi
<b>ΔE</b>	Enerji Farkı
<b>ΔE<sub>back-donation</sub></b>	Geri Kazanım
<b>eV</b>	Elektronvolt
<b>η</b>	Kimyasal Sertlik
<b>MCR</b>	Multikomponent Reaksiyon
<b>MEP</b>	Moleküler Elektrostatik Potansiyel
<b>ΔN</b>	İletilen Elektron Fraksiyon İndeksi
<b>I</b>	İyonizasyon Potansiyeli
<b>S</b>	Kimyasal Yumuşaklık
<b>μ</b>	Dipol Moment
<b>ω</b>	Genel Elektrofilik İndeksi



## 1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında pirimidin türevi bileşiklerin çeşitli fiziksel parametrelerinin hesaplanması, elektronik karakterlerinin belirlenmesi ve korozyon önleme kapasitelerinin tespit edilmesi hedeflenmiştir.

Metalik yapıların korozyonu, metal yüzey üzerine, adsorpsiyon karakteri yüksek kimyasal maddelerin metal yüzeyine tutturulmasıyla, metal bulunduğu korozif ortamdan izole edilerek metalin korozyona uğraması, kontrol altına alınabilir. Konu ile ilgili yapılan çalışmalarda, yapısında N, O ve S gibi fonksiyonel gruplar bulunduran ve serbest elektron çifti veya  $\pi$  elektronları içeren bileşiklerin korozyonu önlemede çok daha aktif oldukları tesbit edilmiştir.

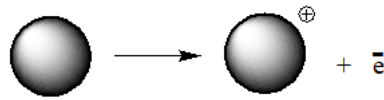
Bu lisanüstü tez çalışmasında; yapısında N, O, S eşleşmemiş çift bağlar ve  $\pi$  elektronları bulunduran pirimidin türevi bileşiklerin HOMO, LUMO, MEP, enerji gap " $\Delta E$ ", iyonizasyon potansiyeli " $I$ ", elektron afinitesi " $A$ ", kimyasal sertlik " $\eta$ ", kimyasal yumuşaklığı " $S$ ", elektronegativite ( $\chi$ ), dipolmoment ( $\mu$ ), genel elektrofilik indeksi " $\omega$ ", iletilen elektron fraksiyon indeksi " $\Delta N$ " ve geri kazanım " $\Delta E_{\text{back-donation}}$ ") gibi elektronik yapıları ve parametreleri kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri kullanılarak incelenmiş ve bu değerler üzerinden bu bileşiklerin teorik olarak metal (demir) yüzeyine adsorbe olma yeteneklerinin ve buna bağlı korozyon önleyici etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu çalışmadaki nihai hedef endüstriyel kullanıma uygun, ucuz ve kullanışlı anti-korozyon malzemeler tespit ederek, korozyona karşı mücadeleye katkı sağlamaktır.



## 2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

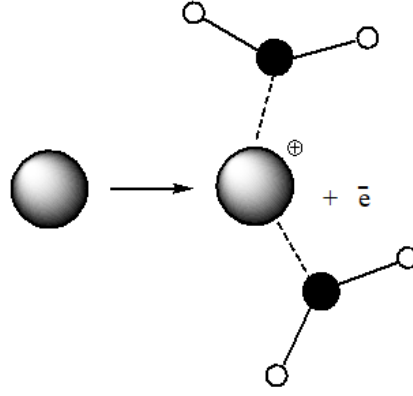
### 2.1. Genel Bilgiler

Korozyon; metallerin çevreleri ile girdikleri elektrokimyasal reaksiyon sonucu bozunmaya uğrayarak niteliklerini kaybetmesi olarak tanımlanabilir. Korozyonun sebebi, elektronegativitesi düşük olan kararsız haldeki metalin, serbest elektronlarını vererek pozitif iyon oluşturması, elektronları alan elektronegativitesi yüksek olan malzemenin ise negatif iyon oluşturması sonucunda, pozitif iyonlarla negatif iyonlar arasındaki çekim kuvveti ile iyonik bağlı kararlı bir metal bileşiğinin, metalin yüzeyinde bir korozyon ürününe, yani pasa dönüşerek metali tahrip etmesidir. Genel olarak, korozyon için hem oksijen hem de su veya nem gereklidir. Bunlardan birinin olmaması durumunda reaksiyon gerçekleşmez. Korozyonun olabilmesi için mutlaka elektrolitin olması gerekir. İçerisinde tuz iyonları olan çözelti ortamı çok iyi bir elektrolittir. Korozyon olayı reaksiyonel anlamda aslında anot ve katotta meydana gelen reaksiyonların toplamıdır. Bu reaksiyonlarda yükseltgenme reaksiyonu (korozyon) anot yüzeyinde; hidrojen çıkışı ise (indirgenme) katot yüzeyinde meydana gelir. Anot reaksiyonu, sulu ortamdaki metalin elektron kaybederek katyona dönüşmesidir (Şekil 2.1).



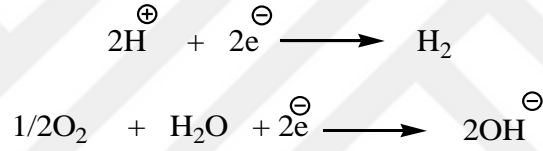
Şekil 2.1. Anot reaksiyonu.

Anodik olay elektron üretir. Bu elektronlar ortamdan uzaklaştırılmazsa veya bu işlem yeterli hızda gerçekleştirilemezse anodik olayın tamamen durması veya yavaşlaması gerekir. Reaksiyon ortamında elektron verebilen su gibi grupların olması durumunda, yüksek enerjiye sahip olan metal iyonları, bu moleküller ile bağ kurarak düşük enerji ve kararlı duruma geçer (Şekil 2.2).



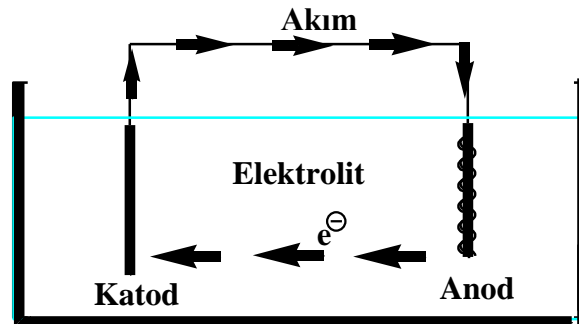
Şekil 2.2. Metal su etkileşimi.

Redüksiyon, yani indirgenme reaksiyonu katotta gerçekleşen bir reaksiyondur. Katot reaksiyonlarına hidrojen gazının açığa çıkması ve oksijen gazının indirgenmesi örnek verilebilir. Katotta indirgenmenin olabilmesi için elektron alabilecek iyon veya molekülün olması zorunludur (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Katodik olay.

Anot reaksiyonunda anot olan metalde miktar kaybı gözlenir. Korozyonun devam edebilmesi için katot ve anodun elektriksel akım geçişini sağlayan bir tuz köprüsü ile bağlı olması gerekir. Elektrik akımının yönü elektronların akış yönünün tersidir yani elektrik akımı katottan anoda doğru olur. Hücreden geçen akım ile korozyon hızı doğru orantılı olarak değişir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Pil hücresi.

Elektrokimyasal işlem anot, katot, elektrolit ve metalik bağlantıdan oluşur. Bu bölümlerin olması durumunda elektrokimyasal korozyon meydana gelir.

- a) Anot: Metalin korozyona uğradığı bölgedir.
- b) Katot: Metalin azaltma reaksiyonunun gerçekleştiği bölgedir.
- c) Elektrolit: İyon akışının gerçekleştiği bölgedir.
- d) Metalik Bağlantı: Elektron akışını sağlayarak elektriksel devrenin

tamamlanmasını sağlar.

Metalik yapıların korozyon dayanımını arttırmak için çoğunlukla, yapısında heteroatom, serbest elektron çiftleri ve/veya  $\pi$  elektronları bulduran gruplar kullanılmaktadır. Bu bakımdan yapısında eşleşmemiş çift bağlar,  $\pi$  elektronları, N, O veya S heteroatomları bulduran pirimidin türevi bileşiklerin korozyon inhibisyonunda etkili olacağı düşünülmektedir.

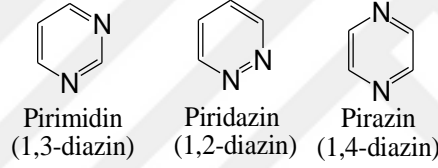
Pirimidin halkası bulduran bileşiklerin büyük çoğunluğunun biyolojik aktif bileşikler olması sebebiyle, pirimidin türevleri son yıllarda dikkatle üzerinde durulan önemli heterosiklik bileşikler olmuşlardır. Bu bileşikler, antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri sebebiyle önemli heterosiklik bileşikler grubu olarak bilinmektedir (Biginelli, 1893; Varma, 1999; Atwal ve ark., 1989; Rovnyak ve ark., 1992; Cho ve ark., 1989). Sentetik pirimidin türevleri, çok çeşitli farmakolojik özellikleri nedeniyle önemli bileşiklerdir. Pirimidin türevleri antitümör, antikanser, antibakteriyel, pestisit ve herbisit ajanları olarak kullanılmaktadır. Bu türevlerden 4-aril-1,4-dihidropiridinler organik kalsiyum kanal modulatörleri ve hipertansiyon, kalp romatizması gibi kardiyovasküler hastalıklardakullanılmaktadırlar (Foroughifar ve ark., 2003). Yine pirimidin türevi olan pirimido[4,5-*d*]pirimidin-2,5-dion türevleri de sentezlenmiş ve bu bileşikler ile yapılan çalışmalar sonucunda, hücre içi, antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri gözlenmiştir. Üzerinde çalışılan pirimidin türevi bileşiklerin büyük çoğunluğu, potansiyel antimikrobiyal aktivite göstermiştir. Ayrıca pirolo[2,3-*d*]pirimidin türevlerinin sentezi ve kolon kanserine karşı aktivitelerinin tespit edilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Pirimidin türevi olan pirazolo[3,4-*d*]pirimidin bileşiğinin meme kanserinde antikanser etki gösterdiği gözlenmiştir.

Pirimidin türevi bileşiklere artan ilgi, alternatif katalizörlerin ve birçok sentetik yöntemin gelişmesine neden olmuştur. Bu yöntemlerin başında Biginelli siklokondenzasyon reaksiyonu gelmektedir. Bu reaksiyonda son yıllarda verimi arttıran

ve reaksiyon süresini kısaltan,  $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$ ,  $Cu(OTf)_2$ ,  $VCl_3$ ,  $Yb(OTf)_3$  ve  $LaCl_3 \cdot 7H_2O$  gibi Lewis asit katalizörleri kullanılmaktadır. Ayrıca polimer destekli, resin-bağlı izotiyöüre, poli(4-vinilpiridin-*co*-divinilbenzen-Cu-II) kompleksi, cerialvinil-pirimidin polimer nanokompozit, *N*-butil-*N,N*-dimetil- $\alpha$ -fenil-etil amonyum bromür ve çeşitli diğer katalizörler de Biginelli reaksiyonunda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Ergan, 2016).

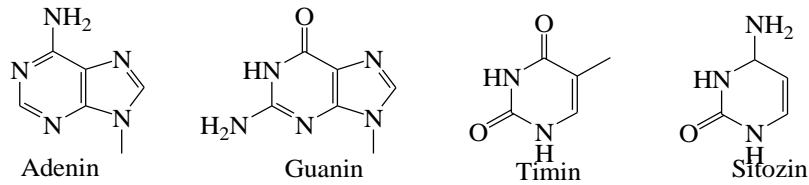
Pirimidinler, özellikle kondanse türevleri halinde doğada canlı organizmalarda yaygın bir şekilde bulunur. Genellikle pirimidin ve pirimidin türevleri 1,3 dikarbonil bileşikleriyle –NCN- yapısında bir bileşikten çıkılarak hazırlanır.

1,3-Konumunda azot bulunduran, altılı halka sistemine sahip diazin bileşiklerinden olan pirimidin, 1,3-diazin olarak da adlandırılır. Pirimidin, 1,2-diazin (piridazin) ve 1,4-diazin (pirazin) bileşikleri birbirlerinin yapı izomerleridir (Şekil 2.5.).



Şekil 2.5. Altılı halka sistemlerinden diazin bileşikleri.

Pirimidinler, özellikle kondanse türevleri halinde doğada canlı organizmalarda yaygın bir şekilde bulunur. Pirimidin bileşikleri sınıfından olan adenin, timin, guanin ve sitoizin DNA'nın yapısında bulunmaktadır (Şekil 2.6.).

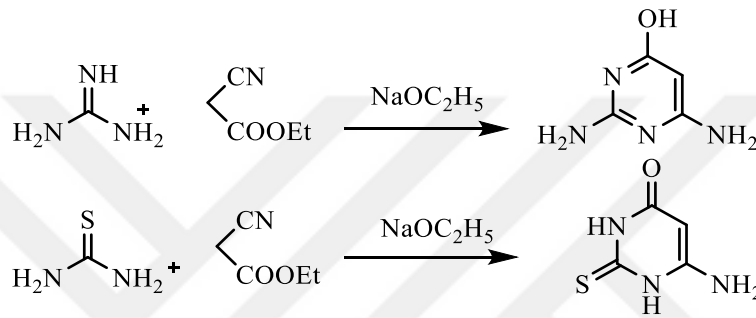


Şekil 2.6. DNA'nın yapısında bulunan pirimidin bileşikleri.

## 2.2. Pirimidin Bileşiklerinin Genel Sentez Metotları

### 2.2.1. Üre türevi bileşiklerin etilsiyanoasetat türevi bileşiklerle reaksiyonu ile sentezi

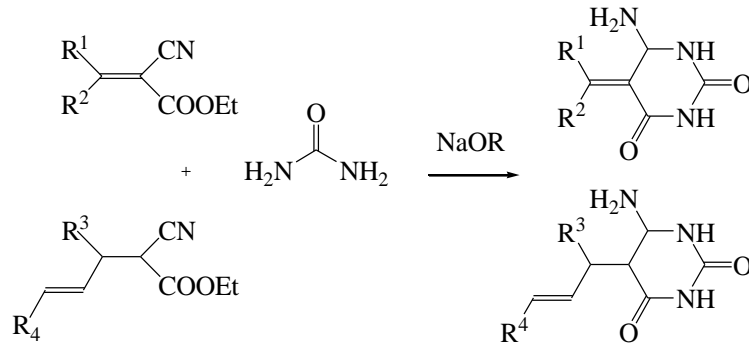
Üre türevleri ile etilsiyanoasetat türevi bileşiklerinkondenzasyon reaksiyonu sonucu pirimidin halkası içeren bileşikler sentezlenebilir (Şekil 2.7.), (West, 1961).



Şekil 2.7. Üre ve etilsiyanoasetat türevi bileşiklerin kondenzasyon reaksiyonu.

### 2.2.2. Üreit türevleri ve siyanoasetik asit reaksiyonu ile sentezi

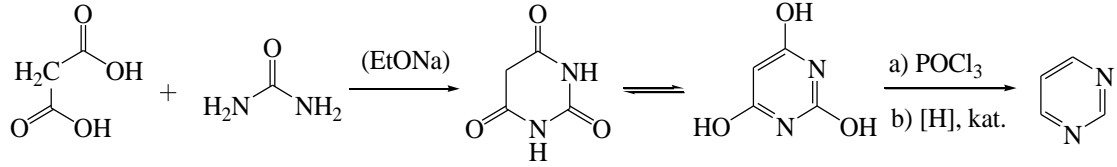
Bazık ortamda üreit türevi bileşiklerle siyanoasetik asit reaksiyona sokulduğunda pirimidin halkası içeren bileşikler elde edilebilir (Şekil 2.8.), (Blicke ve Godt, 1954).



Şekil 2.8. Üreit türevleri ve siyanoasetik asit reaksiyonu.

### 2.2.3. Üre ve malonik asidin reaksiyonu ile sentezi

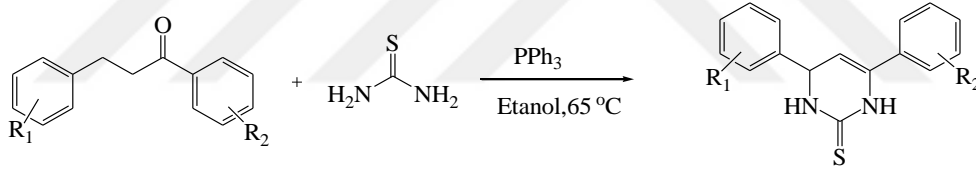
Üre ile malonik asit reaksiyona sokulduğunda pirimidin pirimidin halkası elde edilebilir (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. Üre ve malonik asit'in reaksiyonu.

### 2.2.4. Tiyöüre ile propen-1-on'un reaksiyonu ile sentezi

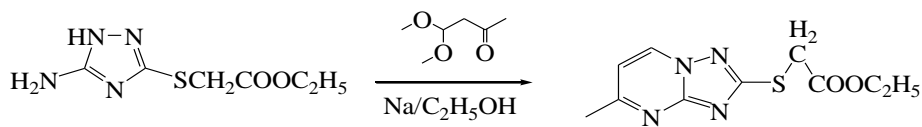
Bu yöntemde verimin yüksek olması nedeniyle fazlaca tercih edilmesine sebep olmaktadır (Şekil 2.10.), (Aswin ve ark., 2014).



Şekil 2.10. Tiyöüre ile propen-1-on'un reaksiyonu.

### 2.2.5. 4,4-Dimetoksibutan-2-on bileşiği ile tiyoasetat türevi bileşiklerin reaksiyonu ile sentezi

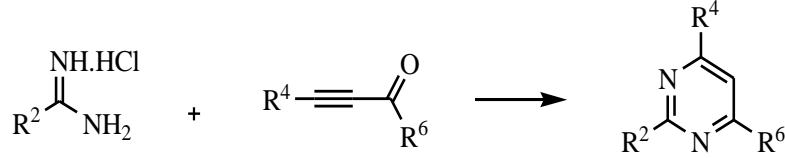
4,4-Dimetoksibütan-2-on bileşiğinin etanoldeki çözeltisi ile 4,4-dimetoksibutan-2-on oda sıcaklığında 24 saat reaksiyona tabi tutulduğunda pirimidin türevi bileşik elde edilir (Şekil 2.11.), (Chen ve ark., 2008).



Şekil 2.11. 4,4-Dimetoksibutan-2-on bileşiği ile tiyoasetat türevi bileşiklerin reaksiyonu.

### 2.2.6. Amidin hidroklorür ile etinilkarbonil bileşiklerin reaksiyonu ile sentezi

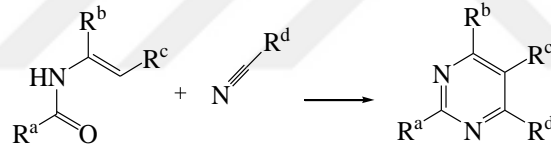
Etinilkarbonil bileşiği amidin hidroklorür tuzu ile reaksiyona sokulduğunda pirimidin türevi bileşiğe dönüşür (Şekil 2.12.), (Bagley ve ark., 2004).



Şekil 2.12. Amidin hidroklorür ile etinilkarbonil bileşiklerin reaksiyonu ile sentezi.

### 2.2.7. Benzamid bileşiklerinin sikloheksankarbonitril reaksiyonu ile sentezi

Pirimidin türevi bileşikleri direkt elde etmek için, son derece kullanışlı bir yöntemdir (Şekil 2.13.).



Şekil 2.13. Benzamid bileşiklerinin sikloheksankarbonitril reaksiyonu.

## 2.3. Moleküler Modelleme

Gelişen teknoloji ile birlikte bilgisayar programları kullanarak bileşiklerin üç boyutlu anlamlı moleküler resimlerini modelleyerek görselleştirmek fiziksel ve kimyasal özelliklerini hesaplamak olanaklı hale gelmiştir. Bu yöntem teorik ve/veya deneysel verilere dayanan bilgisayarlı teknik olarak da düşünülebilir. Bu yöntem birçok açıdan yüksek maliyetleri olan deneysel yöntemlere yardımcı ve deney yapmadan moleküllerin elektronik yapıları hakkında önemli bilgiler elde etmede kullanılmaktadır. Bu yöntemin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

1. Laboratuvar ortamında yapılan deneylerle öğrenilemeyen moleküler yapılarının üretilmesi, manipülasyonu, hesaplanması ve bununla ilişkili fizikokimyasal ve biyokimyasal özelliklerinin bilgileri elde edilebilir.

2. Belirli bir molekül için deneysel gözlemlerin anlaşılması ve yorumlanmasına yardımcı olur.

3. Maddi olarak ciddi harcamalar gerektiren laboratuvar çalışmalarına başlamadan önce yapılacak deney hakkında çok gerekli bilgilerin elde edilmesini sağlar.

4. Özellikle sentezle ilgili yapılacak bir deneyin gerçekleşip gerçekleşmeyeceği konusunda bir ön bilgi oluşturur.

Moleküllerin davranışını modellemek veya taklit etmek için Schrödinger denkleminin farklı yaklaşımlarla çözülmesi sonucu farklı programlar ortaya çıkmıştır. Bu programlar modelleme için gerekli olan tüm teorik yöntem ve hesaplama tekniklerini kapsar.

Yüksek hızlı bilgisayarlarla çok karmaşık algoritmaları, kuantum mekaniği, moleküler mekanik ve moleküler dinamik simülasyonlarını hesaplamaya dayalı yoğun yöntemler kullanarak bir molekül için fiziksel ve yapısal simülasyonları oluşturmak mümkün hale gelmiştir. Moleküler modelleme; bilgisayar bilimi, organik kimya, fizikokimya, anorganik kimya, biyokimya ve biyofizikte dâhil olmak üzere birçok bilimsel disipline dayanmaktadır. Bu yönüyle moleküler modelleme deneysel araştırmaların vazgeçilmez bir tamamlayıcısı durumundadır. Moleküler modellemenin temel amacı; titreşim, büküm ve dönme hareketleri gibi atomların ve molekülün dinamik davranışlarını ve diğer moleküllerle etkileşimlerini keşfetmek ve rasyonel biyolojik ve klinik kullanımı olan molekülleri teorik olarak tasarlamak olarak tanımlanabilir.

### 2.3.1. Teorik hesaplama metotları

Molekülün üç boyutlu yapısını incelemek için moleküler modelleme teknikleri kullanılmaktadır. Hesaplama metotları, kullanılan matematiksel işlemlerin farklılığına ve moleküllerin yapılarına bağlı olarak kuantum mekanik ve moleküler mekanik hesaplama metotları olarak ikiye ayrılır.

a) Moleküler mekaniksel metot; bu metotta moleküllerin özellikleri, moleküllerin yapıları, atomlar arasındaki etkileşimler ve spektroskopik bilgileri elde edebilmek için temel klasik fizik yasaları kullanılır. Bazı bilgisayar programlarında kullanılan MM+, AMBER, BIO+, OPLS gibi birçok moleküler mekanik metodu mevcuttur.

b) Kuantum mekaniksel metot; bu metot, hesaplamaların kaynağı olarak temel kuantum mekaniği yasalarını kullanır. Kuantum mekaniği, molekülün enerjisinin ve diğer özelliklerinin Schrödinger Denkleminin çözülmesiyle elde edileceğini söyler ve hesaplamalarda Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) olmak üzere iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılır.

### **2.3.1.1. Hartree fock (HF)**

Bu modelde, elektron etkileşimlerini açıklamak için ortalama bir potansiyel temel alınır. Daha çok molekül frekanslarının ve moleküler geometri tespit edilmesi için uygun bir yöntemdir. Hesaplamalarda molekülün temel fonksiyonlarından yararlanarak molekülün dalga fonksiyonu elde edilir. Schrödinger dalga denklemi çözülür ve enerji özdeğeri bulunur. En uygun enerji özdeğerleri ve frekansları saptamak için varyasyon yöntemi kullanılarak enerji minimize edilir.

### **2.3.1.2. Densiyt Functional Theory (DFT)**

Bu yöntemde enerji, molekülün dalga fonksiyonu yerine, elektron yoğunluğuna bağlıdır. Bu sebeple, hesaplamalarda daha doğru sonuçlar elde edilebilir. Son zamanlarda bu yöntem kuantum kimyası hesaplamalarında çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu yöntem bileşiğin sadece temel hal özelliklerini hesaplamakta, uyarılmış hal özelliklerini hesaplayamamaktadır. Bu teorinin pratik uygulaması Hartree-Fock'a benzer bir yapıda metodu formüle eden Kohn ve Sham tarafından geliştirildi. Bu formülasyonda, matematiksel olarak HF orbitallerine benzer bir şekilde, elektron yoğunluğu taban fonksiyonlarının lineer kombinasyonları şeklinde ifade edildi. Bu fonksiyonlardan oluşan determinant Kohn-Sham orbitalleri olarak adlandırılır. Bu orbital determinantından elektron yoğunluğu elde edilir ve buradan da enerji hesaplanır. Yarımspinli parçacıklardan oluşan sistemlerin antisimetrik dalga fonksiyonlarından kaynaklanan elektron yoğunluklarına sahiptirler. Bundan dolayı bu işlemin yapılması gereklidir. Kohn-Sham orbitallerinin fiziksel yorumlanması konusunda tartışma vardır. DFT metotlarının üstünlüğü elektron korelasyonlarının hesaplamalara katılması ve elde edilen sonuçların deney sonuçlarıyla daha iyi bir uyum içinde olmasıdır. Ayrıca daha az

hesaplama gerektirmektedir. DFT varyasyonel bir metottur. DFT yöntemindeki fonksiyonlardan bazıları BP86 (Becke ve Perdew), BLYP (Becke, Lee, Yang ve Parr) ve BLYP nin modifikasyonu ile oluşan B3LYP dir.

### **2.3.2. Hesaplama Metodları**

#### **2.3.2.1. Gaussian09**

Bu çalışmada Gaussian 09 paket programı kullanılmıştır. Gaussian 09 programı Gauss serisinin ürünlerindedir. Gauss, teorik ve yoğunluk fonksiyoneli hesaplamaları için en yaygın kullanılan programdır ve yarı ampirik hesaplamalar da yapabilir. Gauss'un ilk sürümü 1970 yılında ortaya çıktı ve Gaussian 09, 2009 yılında ortaya çıktı. Gauss, John Pople ve arkadaşları tarafından geliştirildi ve kuantum-kimyasal hesaplamaların kimyacılar tarafından kullanımının artmasında önemli bir etkisi olmuştur. Hemen hemen mevcut her kuantum- mekanik yöntem ile yapılabilen birçok hesaplama olanak sağlayan kullanımı kolay olan bir programdır.

Gaussian09, kuantum mekaniğinin temel yasalarından yola çıkarak, bileşiklerin ve reaksiyonların moleküler özelliklerini, moleküler yapılarını, titreşim frekanslarını çok çeşitli kimyasal ortamlarda önceden tahmin edebilmemize olanak sağlar.

Optimum geometriyi teorik olarak bulmak için minimum enerji dizilişini bulmak amacıyla bağ uzunluklarını, bağ açılarını ve dihedral açıları değiştirerek çekirdeklerin pek çok değişik dizilişi için moleküler dalga fonksiyonu ve elektronik enerji hesaplanır. Geometrik optimizasyon hesabı, bir enerji minimumunun bulunduğu gösteren gradyanın büyüklüğü sıfıra yakın olana kadar devam eder. Titreşim frekansı hesaplamasında program moleküler titreşim frekanslarını hesaplar. Titreşim frekansı hesabı, geometri optimizasyonunu izlemelidir. Çünkü enerji minimumda bulunmayan bir geometri için titreşim frekansı hesaplamak gereksizdir.

Büyük moleküllerin geometrik optimizasyon hesapları yüksek seviye yöntemlerle yapıldığından oldukça çok zaman alan işlemlerdir. Büyük moleküller, global minimumu ve enerjileri, oldukça büyük moleküllerin sahip olabileceği kadar düşük lokal minimumları bulmayı zorlaştıran, çok sayıda konformere sahip olabilir. Amacı düşük enerjili konformeri bulmak olan konformasyonel tarama için birçok özel yöntem vardır.

Söz konusu konformerin sayısının çok büyük olması nedeniyle, büyük moleküllerle yapılan konformasyonel taramadaki enerji hesaplamaları genellikle moleküler mekanik yöntemiyle yapılır.

### **2.3.2.2.Gaussview 5.0.8**

Gaussview 5.0.8 Gaussian paket programları için giriş (input) dosyaları hazırlamak ve gaussian çıktılarını görselleştirmek için hazırlanmış bir grafik ara yüzüdür.





### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Çalışmalarda kullanılan program

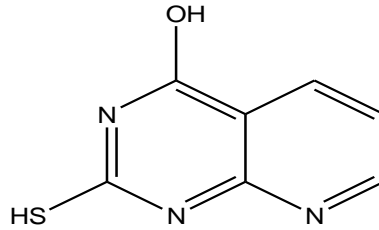
Çalışmalarda tüm kimyasal hesaplamalar Gaussian 9.0 paket programı kullanılarak gerçekleştirildi.

#### 3.2. Yöntem

Tez çalışmalarındaki tüm Pirimidin türevlerinin 3D geometrileri ve elektronik yapıları Gaussian09W yazılım programında B3LYP/6-31G (d,p) seviyesinde Yoğunluk Fonksiyon Teorisi “Density Functional Theory”(DFT) kullanılarak optimize edildi.

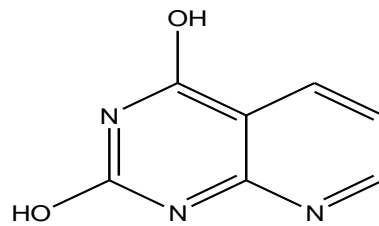
Aşağıda ismi ve formülü verilen bileşikler Robins ve ark., (1954) tarafından verilen prosedüre göre alındı.

##### 3.2.1. 2-Merkaptopirido[2,3-d]pirimidin-4-ol (1)

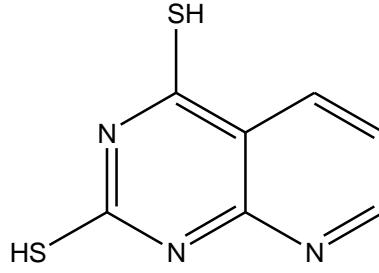


Şekil 3.1. 1 bileşiğinin yapısı.

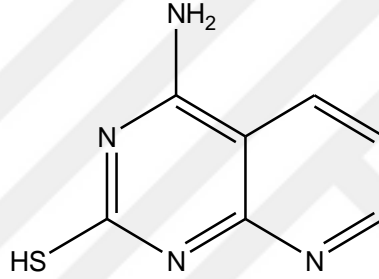
##### 3.2.2. Pirido[2,3-d]pirimidine-2,4-diol (2)



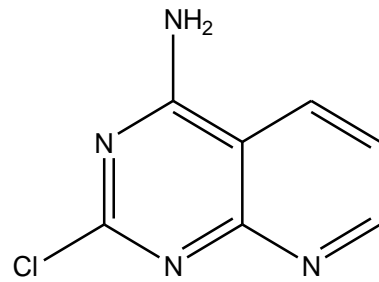
Şekil 3.2. 2 bileşiğinin yapısı.

**3.2.3. Pirido[2,3-d]pirimidine-2,4-ditiyol (3)**

Şekil 3.3. 3 bileşiğinin yapısı.

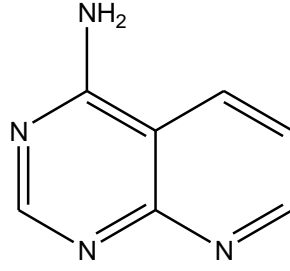
**3.2.4. 4-Aminopirido[2,3-d]pirimidin-2-tiyol (4)**

Şekil 3.4. 4 bileşiğinin yapısı.

**3.2.5. 2-Kloropirido[2,3-d]pirimidin-4-amine (5)**

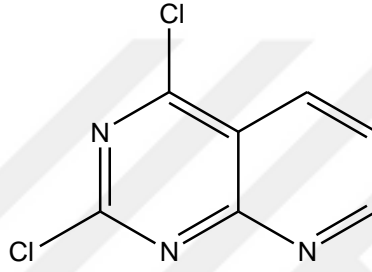
Şekil 3.5. 5 bileşiğinin yapısı.

### 3.2.6. Pirido[2,3-d]pirimidin-4-amine (6)



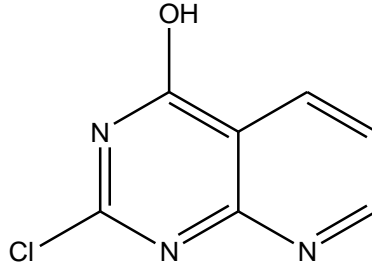
Şekil 3.6. 6 bileşiğinin yapısı.

### 3.2.7. 2,4-Dikloropirido[2,3-d]pirimidin (7)



Şekil 3.7. 7 bileşiğinin yapısı.

### 3.2.8. 2-Kloropirido[2,3-d]pirimidin-4-ol (8)



Şekil 3.8. 8 bileşiğinin yapısı.

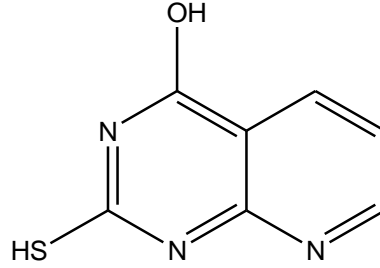
Tüm bu bileşikler, DFT yöntemi kullanılarak B3LYP/6-31G (d, p) seviyesinde, optimize edildi ve tüm enerji hesaplamaları yapıldı. Bu hesaplamalar ile bileşikler hakkında bazı yapısal ve fizikokimyasal bilgiler elde edildi. Hesaplamalar sonucunda en yüksek dolu moleküler orbital ( $E_{HOMO}$ ), en düşük boş moleküler orbital ( $E_{LUMO}$ ) ve bu orbitaller arasındaki enerji farkları ( $\Delta E$ ) hesaplandı. Diğer taraftan bileşiklerin MEP, enerji farkı ( $\Delta E$ ), iyonizasyon potansiyeli (I), elektron afinitesi (A), kimyasal sertlik ve yumuşaklığı (S), genel elektrofilik indeksi ( $\omega$ ), iletilen elektron fraksiyon indeksi ( $\Delta N$ )

ve geri kazanım ( $\Delta E_{\text{back-donation}}$ ) özelliklerinin kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri ile incelendi. Bu doğrultuda seçilen bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri ile demir yüzeyine adsorbe olma yetenekleri ve korozyon önleyici etkileri çalışıldı.



## 4. BULGULAR

### 4.1. 2-Merkaptopirido[2,3-d]pirimidin-4-ol (1)



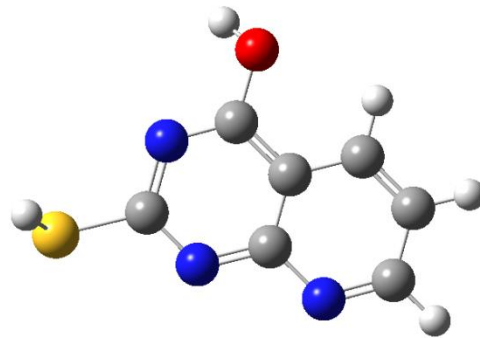
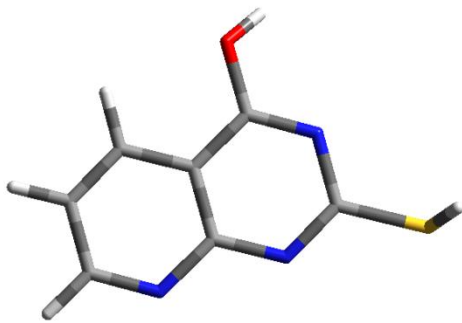
Şekil 4.1. 1 bileşiğinin yapısı.

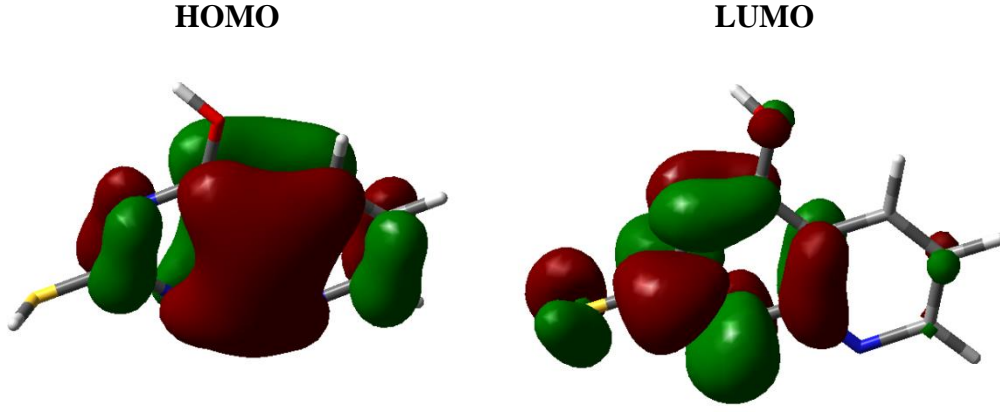
Çizelge 4.1. 2-Merkaptopirido[2,3-d]pirimidin-4-ol (1); hesaplanan ilgili enerjileri

$E_{HOMO}(E_v)$	-7.4868
$E_{LUMO}(E_v)$	-0.9317
$\Delta E(E_v)$	6.5551
I	7.4868
A	0.9317
$\eta$	6.5551
S	0.1526
X	4.2093
$\mu$	4.4935
$\Omega$	1.5169
$\Delta N$	0.2129
$\Delta E_{back-donation}$	-1.6388

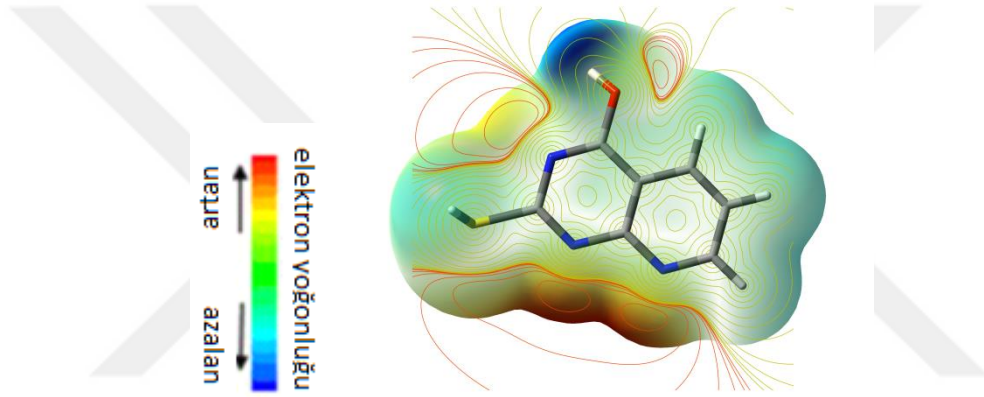
Yapısı

Optimize Edilen Geometrisi



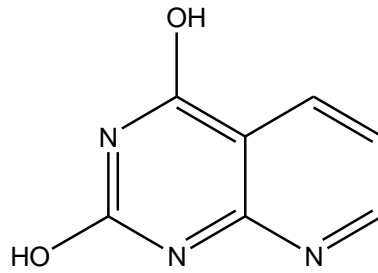


Şekil 4.2. 1 bileşiğinin yapısı, optimize edilen geometrisi ve HOMO-LUMO gösterimi



Şekil 4.3. 1 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası.

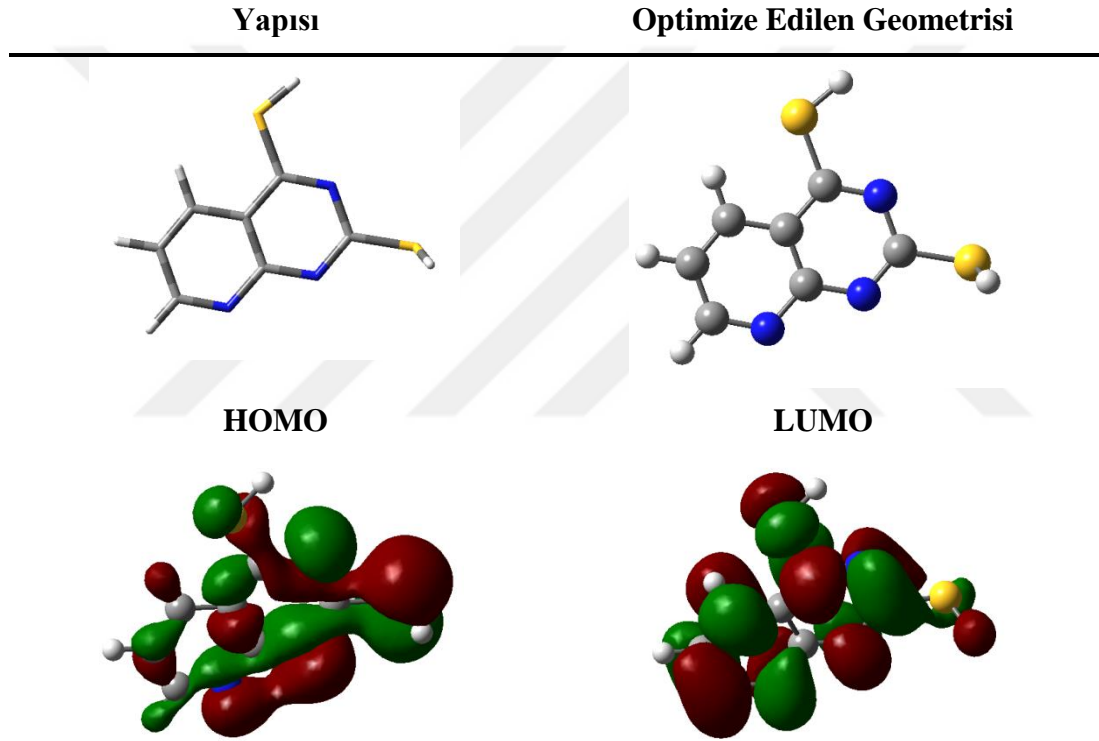
#### 4.2. Pirido[2,3-d]pirimidine-2,4-diol (2)



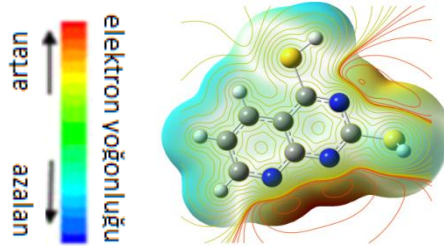
Şekil 4.4. 2 bileşiğinin yapısı.

Çizelge 4.2. Pirido[2,3-d]pirimidine-2,4-diol (2); bileşğinin hesaplanan ilgili enerjileri

$E_{\text{HOMO}}(\text{Ev})$	-6.6661
$E_{\text{LUMO}}(\text{Ev})$	-2.6284
$\Delta E(\text{Ev})$	4.0377
I	6.6661
A	2.6284
$\eta$	4.0377
S	0.2477
X	4.6472
$\mu$	4.2138
$\Omega$	2.1988
$\Delta N$	0.2914
$\Delta E_{\text{back-donation}}$	-1,0094

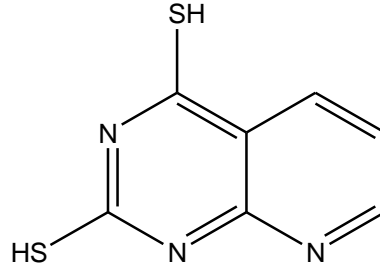


Şekil 4.5. 2 bileşğinin yapısı, optimize edilen geometrisi ve HOMO-LUMO gösterimi



Şekil 4.6. 2 bileşğinin elektrostatik potansiyel haritası.

### 4.3. Pirido[2,3-d]pirimidine-2,4-ditiyol (3)

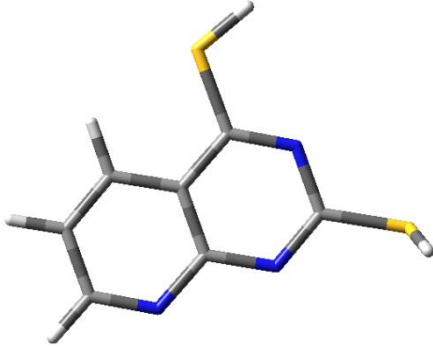


Şekil 4.7. 3 bileşiğinin yapısı.

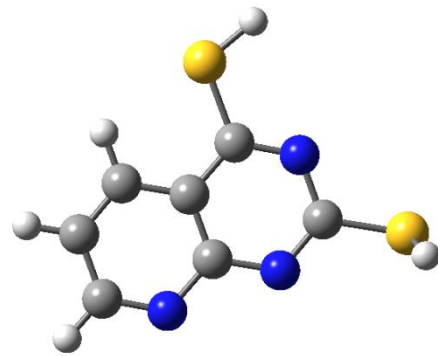
Çizelge 4.3. Pirido[2,3-d]pirimidine-2,4-ditiyol (3); bileşiğinin hesaplanan ilgili enerjileri

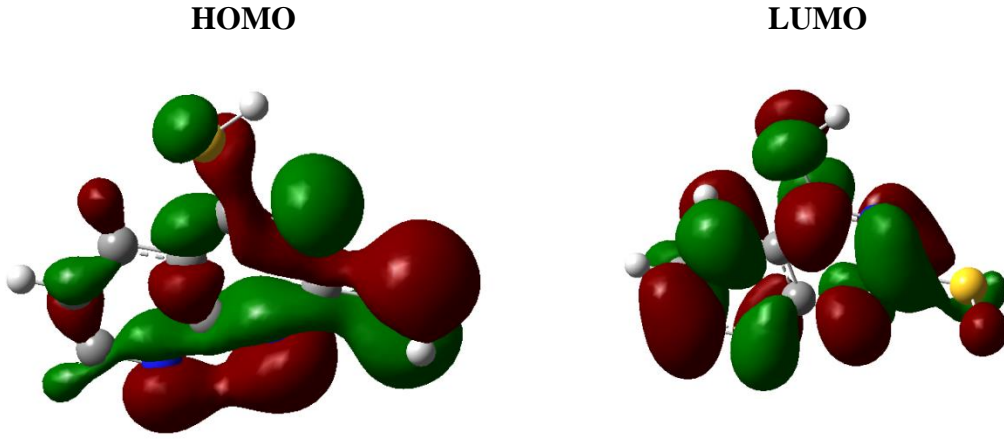
$E_{HOMO}(E_v)$	-6.6661
$E_{LUMO}(E_v)$	-2.6284
$\Delta E(E_v)$	4.0377
I	6.6661
A	2.6284
$\eta$	4.0377
S	0.2477
X	4.6477
$\mu$	4.2240
$\Omega$	2.2095
$\Delta N$	0.2913
$\Delta E_{back-donation}$	-1,0094

**Yapısı**

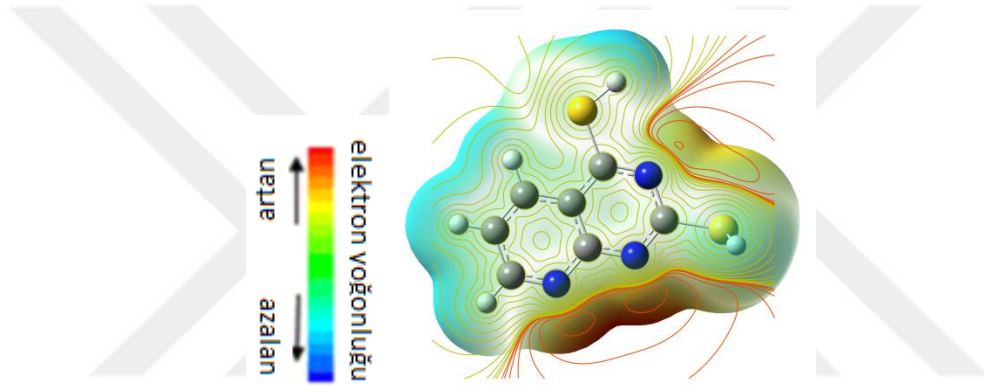


**Optimize Edilen Geometrisi**



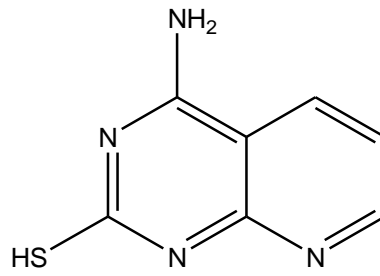


Şekil 4.8. 3 bileşiğinin yapısı, optimize edilen geometrisi ve HOMO-LUMO gösterimi.



Şekil 4.9. 3 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası.

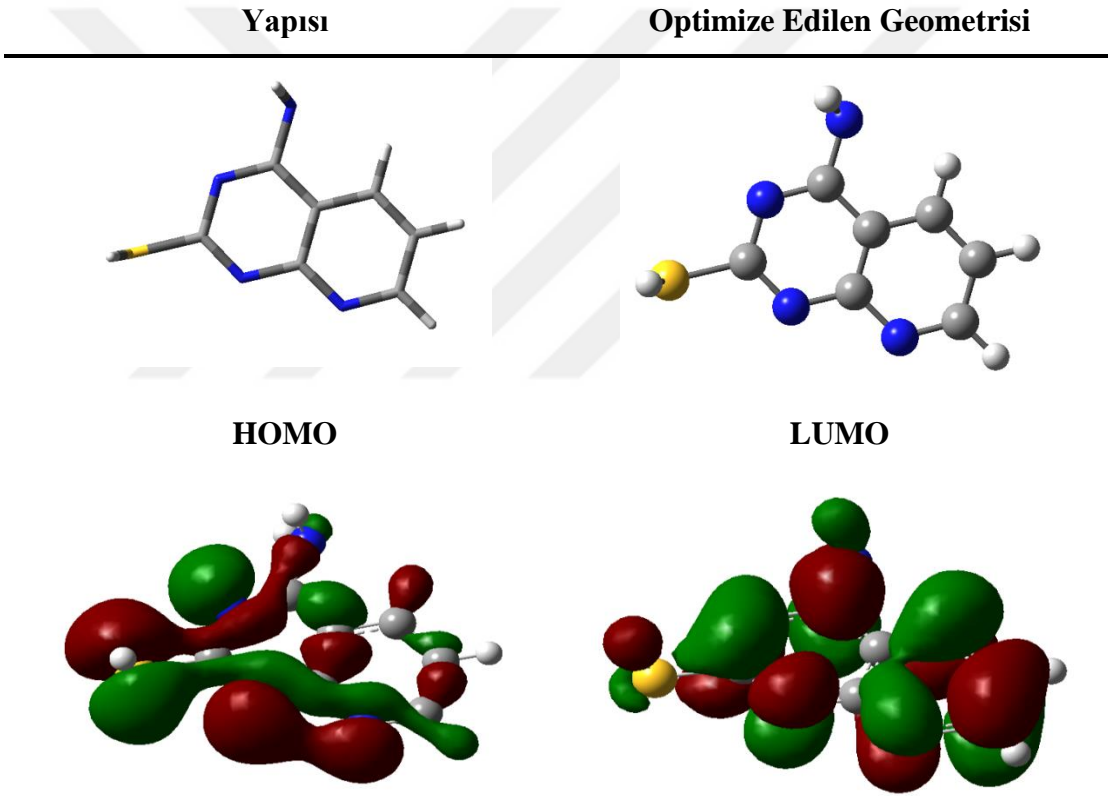
#### 4.4. 4-Aminopirido[2,3-d]pirimidin-2-tiyol (4)



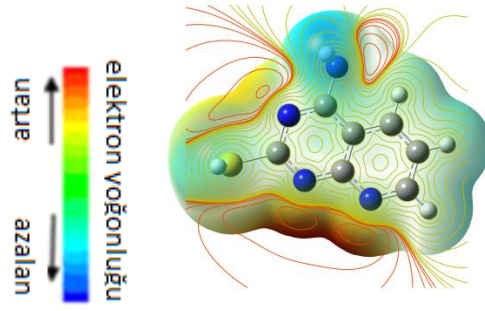
Şekil 4.10. 4 bileşiğinin yapısı.

Çizelge 4.4. 4-Aminopirido[2,3-d]pirimidin-2-tiyol (4); bileşğinin hesaplanan ilgili enerjileri

$E_{\text{HOMO}}(\text{Ev})$	-2.5054
$E_{\text{LUMO}}(\text{Ev})$	-6.5883
$\Delta E(\text{Ev})$	-4.0829
I	2.5054
A	6.5883
$\eta$	-4.0829
S	-0.2449
X	4.5469
$\mu$	4.8316
$\Omega$	-2.8588
$\Delta N$	-0.2655
$\Delta E_{\text{back-donation}}$	1,0207

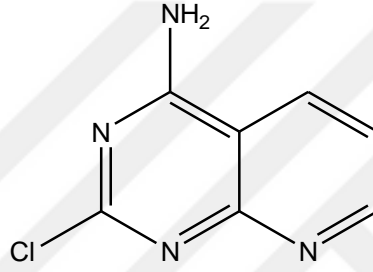


Şekil 4.11. 4 bileşğinin yapısı, optimize edilen geometrisi ve HOMO-LUMO gösterimi.



Şekil 4.12. 4 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası.

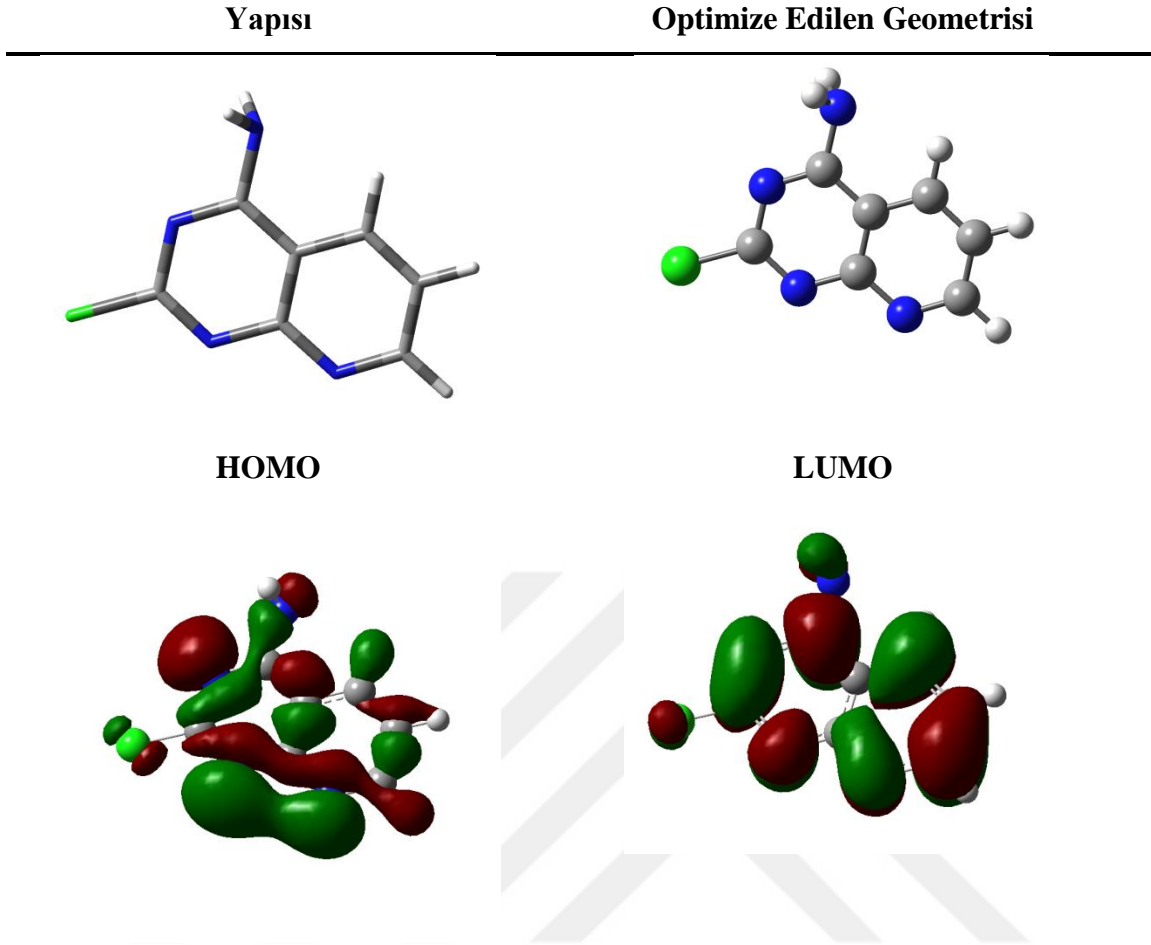
#### 4.5. 2-Kloropirido[2,3-d]pirimidin-4-amine (5)



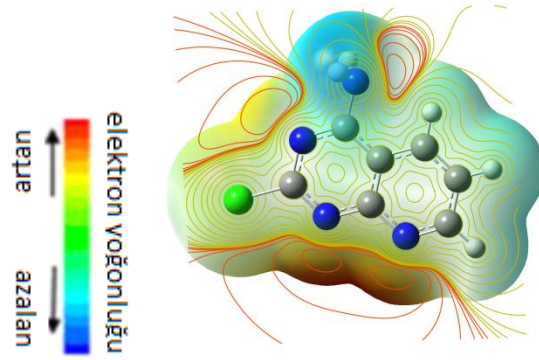
Şekil 4.13. 5 bileşiğinin yapısı.

Çizelge 4.5. 2-Kloropirido[2,3-d]pirimidin-4-amine (5); bileşiğinin hesaplanan ilgili enerjileri

$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	-2.5252
$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	-6.8149
$\Delta E(\text{eV})$	-4.2897
I	2.5252
A	6.8149
$\eta$	-4.2897
S	-0.2331
X	5.9326
$\mu$	5.0226
$\Omega$	2.9404
$\Delta N$	-0.1244
$\Delta E_{\text{back-donation}}$	1.0725

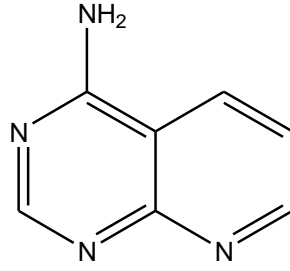


Şekil 4.14. 5 bileşiğinin yapısı, optimize edilen geometrisi ve HOMO-LUMO gösterimi.



Şekil 4.15. 5 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası.

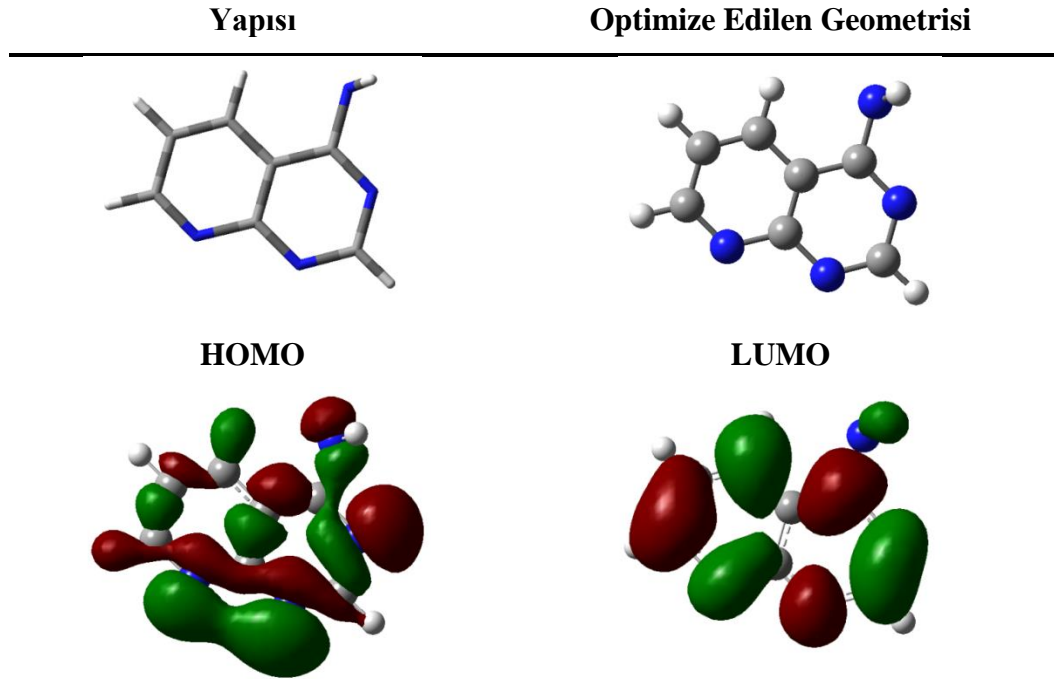
#### 4.6. Pirido[2,3-d]pirimidin-4-amine (6)



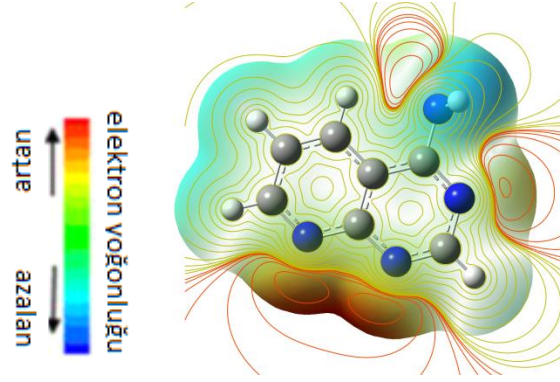
Şekil 4.16. 6 bileşiğinin yapısı.

Çizelge 4.6. Pirido[2,3-d]pirimidin-4-amine (6); bileşiğinin hesaplanan ilgili enerjileri

$E_{HOMO}(E_v)$	-2.2849
$E_{LUMO}(E_v)$	-6.5208
$\Delta E(E_v)$	-4.2359
I	2.2849
A	6.5208
$\eta$	-4.2359
S	-0.2360
X	4.4028
$\mu$	3.8636
$\Omega$	-1.7621
$\Delta N$	-0.3065
$\Delta E_{back-donation}$	1.0589

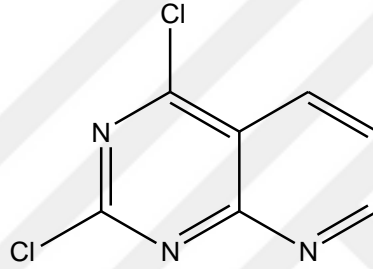


Şekil 4.17. 6 bileşiğinin yapısı, optimize edilen geometrisi ve HOMO-LUMO gösterimi.



Şekil 4.18. 6 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası.

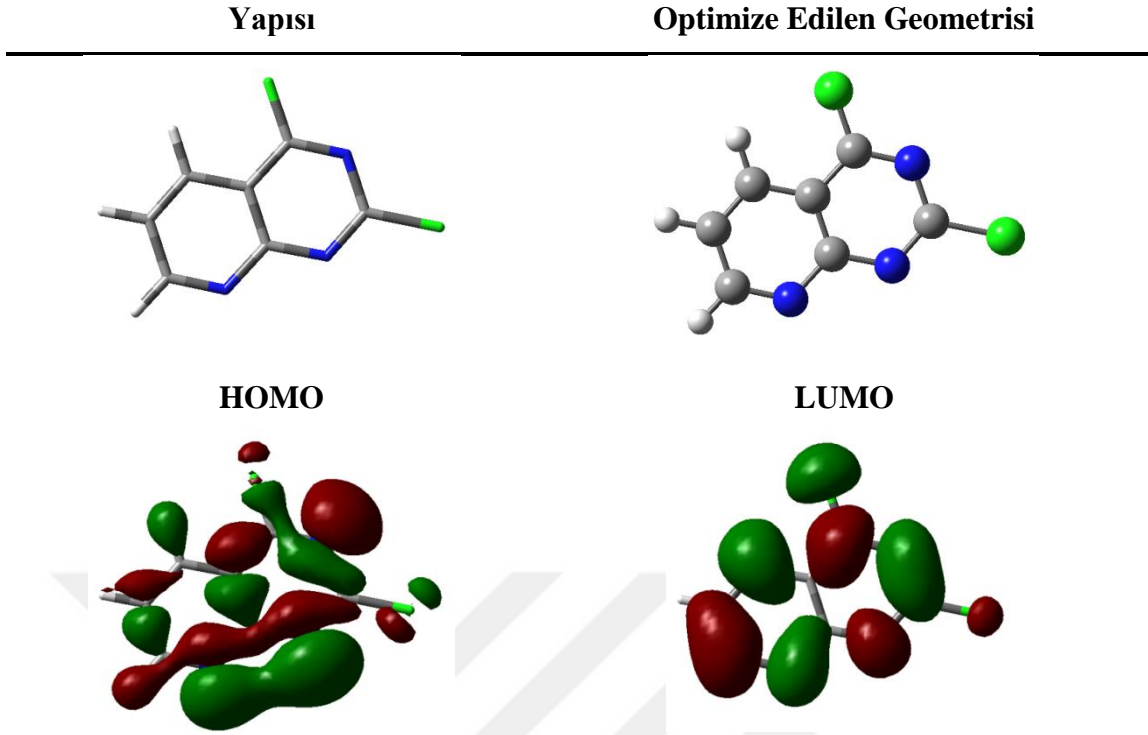
#### 4.7. 2,4-Dikloropirido[2,3-d]pirimidin (7)



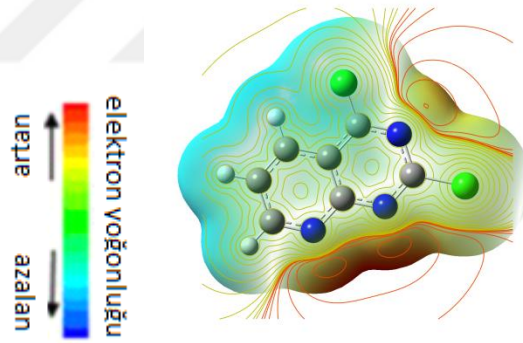
Şekil 4.19. 7 bileşiğinin yapısı.

Çizelge 4.7. 2,4-Dikloropirido[2,3-d]pirimidin (7); bileşiğinin hesaplanan ilgili enerjileri

$E_{\text{HOMO}}(\text{Ev})$	-6.9309
$E_{\text{LUMO}}(\text{Ev})$	-2.7076
$\Delta E(\text{Ev})$	4.2233
I	6.9309
A	2.7076
$\eta$	4.2283
S	0.2365
X	4.8193
$\mu$	5.3886
$\Omega$	3.4336
$\Delta N$	0.2579
$\Delta E_{\text{back-donation}}$	-1.0571

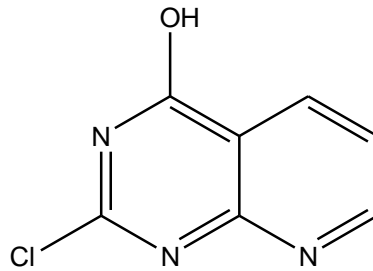


Şekil 4.20. 7 bileşiğinin yapısı, optimize edilen geometrisi ve HOMO-LUMO gösterimi.



Şekil 4.21. 7 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası.

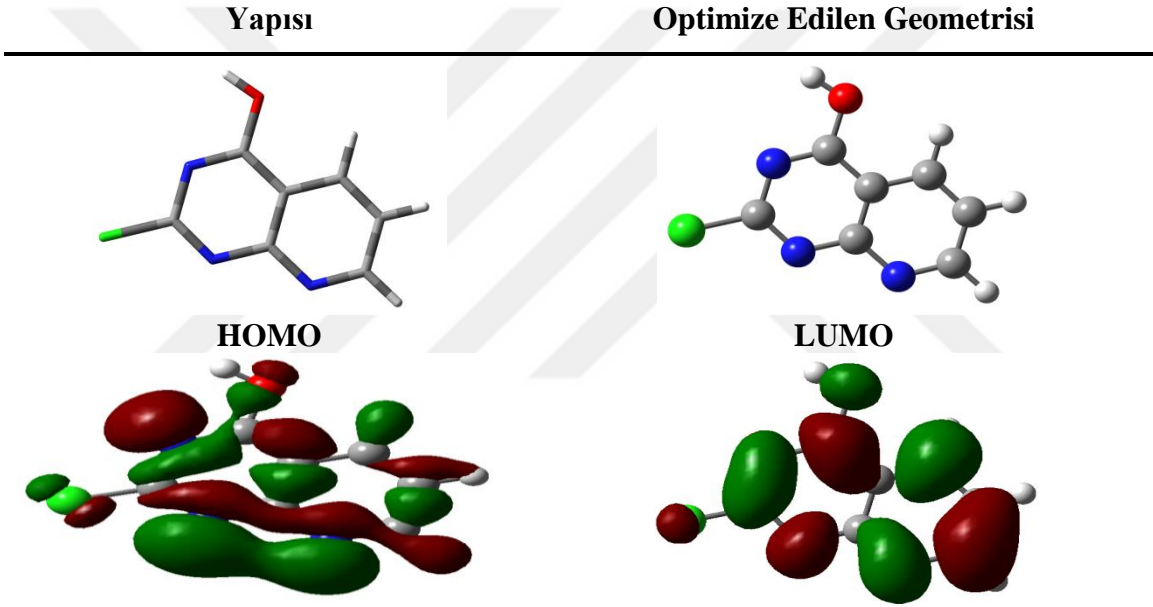
#### 4.8. 2-Kloropirido[2,3-d]pirimidin-4-ol (8)



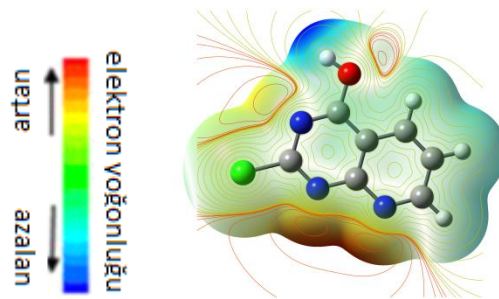
Şekil 4.22. 8 bileşiğinin yapısı.

Çizelge 4.8. 2-Kloropirido[2,3-d]pirimidin-4-ol (8); bileşiğinin hesaplanan ilgili enerjileri

$E_{\text{HOMO}}(\text{Ev})$	-6.9689
$E_{\text{LUMO}}(\text{Ev})$	-2.4523
$\Delta E(\text{Ev})$	4.5166
I	6.9689
A	2.4523
$\eta$	4.5166
S	0.2214
X	4.7106
$\mu$	4.6964
$\Omega$	2.4417
$\Delta N$	0.2528
$\Delta E_{\text{back-donation}}$	-1.1292



Şekil 4.23. 8 bileşiğinin yapısı, optimize edilen geometrisi ve HOMO-LUMO gösterimi.



Şekil 4.24. 8 bileşiğinin elektrostatik potansiyel haritası.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tüm bileşiklerin tam geometrik optimizasyonları ve kuantum kimyasal parametreleri DFT yöntemi kullanılarak B3LYP ve 6-31G (d, p) bazları seçilerek Gaussian09 programı kullanılarak yapıldı. Bu tür kimyasal hesaplama yöntemleri kullanılarak, organik bileşiklerin korozyon önleyici etkilerini önceden tahmin etmek mümkündür. Bileşiklerin korozyon önleme potansiyellerinin tesbit edilmesinde kullanılacak olan iyonizasyon potansiyeli “I”, elektron afinitesi “A”, kimyasal sertlik “ $\eta$ ”, kimyasal yumuşaklığı “S”, elektronegativite ( $\chi$ ), dipol moment ( $\mu$ ), genel elektrofilik indeksi “ $\omega$ ”, iletilen elektron fraksiyon indeksi “ $\Delta N$ ”, geri kazanım “ $\Delta E_{\text{back-donation}}$ ” gibi parametreler Karzazi ve ark. (2014) tarafından önerilen denklemler kullanılarak hesaplandı.

Organik yapıdaki moleküllerin metal yüzeyine tutunabilme yetenekleri onların aynı zamanda antikorozyon özelliklerini gösterir. Bu adsorpsiyon fiziksel veya kimyasal olarak meydana gelebilir. Kimyasal adsorpsiyon, genellikle elektron donör ve elektron akseptör ilişkisi içerisinde gerçekleşir.

Organik bileşiklerin temel haldeki geometrisi ve highest occupied molecular orbital (HOMO) ve lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) enerji düzeyleri molekülün aktivasyonu hakkında önemli bilgilere ulaşmamızı sağlar. Çalışmaya konu olan moleküllerin HOMO seviyesinde bulunan elektronlar, genellikle delokalize karaktere sahip atomlar üzerinde dağılarak adsorpsiyon alanı açarlar. Elektronların yoğunlaştıkları bölgelerin hesaplanmasıyla üzerinde çalışılan bileşiklerde delokalizasyonun heteroatomlar ve halka sistemi üzerinde olduğunu düşündürmektedir.

Korozyon önlemede inhibitör, metal elektron verirken aynı zamanda metalden gelen elektronları da kabul edebilir.  $\Delta E_{\text{LUMO}}$ , bileşiklerin elektron akseptör yeteneği ile ilgili bilgiler içerir.  $\Delta E_{\text{HOMO}}$ 'daki artış ve  $\Delta E_{\text{LUMO}}$  enerji seviyelerindeki azalma, inhibitörün metal yüzeye yapışabilme yeteneğinin artmasına neden olur. Bu nedenle, düşük  $\Delta E_{\text{LUMO}}$  değeri elektronları kabul etme olasılığı daha yüksektir.

Bu bağlamda, bileşik 4, 5 ve 6'nın iyi önleyici etkiye sahip olacağını ortaya koymaktadır.

$E_{LUMO}$  ile  $E_{HOMO}$  enerjileri arasındaki matematiksel fark  $\Delta E_{gap}$  olarak tanımlanır. Bu değer organik bileşiğin metal yüzeyde adsorpsiyonu ile ilgili göstereceği aktivitesinin önemli bir parametresidir. Bu parametrenin düşük değeri molekülün metal yüzeyine adsoplanmasını kolaylaştıracaktır.  $\Delta E_{gap}$  matematiksel ifadesi değer olarak küçük olması o molekülün polarize olmasını sağlar ve çoğunlukla yüksek kimyasal aktivite ve düşük kinetik stabilite ile ilişkilendirilir. Bu moleküller reaktivite anlamında yumuşak olarak adlandırılır. Çalıştığımız bileşiklerin  $\Delta E_{gap}$  değerleri arasında  $1 > 8 > 7 > 2 = 3 > 4 > 5 > 6$  şeklinde bir ilişki bulundu. Bu değerlerden de 4, 5 ve 6 nolu bileşiklerin korozyon inhibisyonu açısından iyi performans gösterebilecekleri sonucuna ulaşmak mümkündür.

Bileşiklerin stabilite ve reaktivitesi hakkında çok önemli bilgiler elde etmemizi kolaylaştıran parametrelerden biride mutlak sertlik ( $\eta$ ) ve yumuşaklık (S) değerleridir. Kimyasal sertliği düşük değere sahip olan 4, 5 ve 6 nolu bileşiklerin yüksek inhibisyon etkisini gösterecektir.

Bir bileşik için aktarılan elektronlar ( $\Delta N$ ) 3.6'dan küçük olduğunda, genel olarak inhibisyon etkinliği artar. Bileşiklerin  $\Delta N$  değerleri karşılaştırıldığında tüm bileşiklerin bu parametreye uyduğu görülmektedir. Ancak yine 4, 5 ve 6 nolu bileşiklerin en küçük değerlere sahip olması bu bileşiklerin inhibisyon etkisinin yüksek olma ihtimalini desteklemektedir.

Organik bileşiğin elektronları kabul etme yeteneğinin en önemli göstergelerinden biri de global elektrofiliklik indeksi ( $\omega$ ) dir. Çalışılan bileşikler arasında elektrofiliklik indeks değerleri bir birine yakın değerle olduğundan bu parametreden bir yorum yapma ihtimali ortadan kalmaktadır.

### 5.1. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Haritaları (MEPs)

Çalışılan bileşikler için moleküler elektrostatik potansiyel haritaları B3LYP / 6-31G (d, p) seviyesinde çalışıldı. Moleküler elektrostatik potansiyel haritası, bileşiğin elektrofilik ve nükleofilik etkileşim için reaksiyona açık bölgeleri ve hidrojen etkileşimleri hakkında bilgi sağlar. Bu haritalarda molekül yüzeyindeki elektrostatik potansiyel farkları renklerle temsil edilir. Kırmızı-negatif, mavi-pozitif ve yeşil-sıfır elektrostatik potansiyel bölgelerini temsil eder. Negatif bölgeler (kırmızı) elektrofilik reaktivite ve pozitif bölgeler (mavi) ise nükleofilik reaktivite ile ilişkilendirilir.

## KAYNAKLAR

- Aswin, K., Sheik Mansoor, S., Logaiya, K., Sudhan, P.N., 2014. Triphenylphosphine: an efficient catalyst for the synthesis of 4,6-diphenyl-3,4-dihydropyrimidin-2(1*H*)-thione under thermal conditions, *Science*, **26**: 141-148.
- Atwal, K. S., 1989. Substituted 1,4-dihydropyrimidines. 3. Synthesis of selectively functionalized 2-hetero-1,4-dihydropyrimidines. *The Journal of Organic Chemistry*, **54**: 5898-5907.
- Bagley, M.C., Hughes, D.D., Lubinu, M.C., Merritt, E.A., Taylor, P.H., Tomkinson, N.C.O., 2004. Microwave-assisted synthesis of pyrimidine libraries, *QSAR & Combinatorial Science*, **23**: 859-867.
- Becke, A. D., 1992. Density-functional thermochemistry. I. The Effect of the exchange-only gradient correction. *The Journal of Chemical Physics*, **96**: 2155–2160.
- Becke, A. D., 1993. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, **98**: 5648–5652.
- Biginelli, P., 1893. Aldehyde-urea derivatives of aceto and oxaloacetic acids. *Gazzetta Chimica Italiana*, **23**: 360-416.
- Blicke, F.F., Godt, H.C., 1954. Reactions of 1,3-dimethyl-5,6-diaminouracil, *Journal of the American Chemical Society*, **76**: 2798-2800.
- Chen, Q., Zhu, X.L., Jiang, L.L., Liu, Z.M., Yang, G.F., 2008. Synthesis, antifungal activity and CoMFA analysis of novel 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine derivatives, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **43**: 595-603.
- Cho, H., Ueda, M., Shima, K., 1989. Dihydropyrimidines: novel calcium antagonists with potent and long-lasting vasodilative and antihypertensive activity. *Journal of Medicinal Chemistry*, **32**: 2399.
- Ergan, E., 2016. *Stereomerkeze Sahip Çeşitli Pirimidin Bileşiklerinin Multikomponent Reaksiyon Yöntemi ile Sentezi ve İleri Kademe Reaksiyonlarının Araştırılması* (doktora tezi). VYYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Foroughifar, N., Mobinikhaledi, A., Fathinejad Jirandehi. H., 2003. Synthesis of some biginelli compounds in solvent medium using a photochemistry method. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **178(3)**: 495-500.
- Gaussian 09, Revision D.01, 2009. Frisch, M. J., vd. *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT.
- Karzazi, Y., Belghiti M.E., Dafali, A., Hammouti, B. A., 2014. Theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by piperidine derivatives in hydrochloric acid solution. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, **6**: 689–696.
- Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., 1988. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, **37**: 785–789.
- Rovnyak, C. G., Atwal, K. S., Hedberg, A., 1992. Dihydropyrimidine calcium channel blockers. 4. Basic 3-substituted-4-aryl-1,4-dihydropyrimidine-5-carboxylic acid esters. Potent antihypertensive agents. *Journal of Medicinal Chemistry*, **35** (17): 3254- 3263.
- Salem, M.A., Behalo, M.S., Elrazaz, E., 2019. Green synthesis and 3D pharmacophore study of pyrimidine and glucoside derivatives with in vitro potential anticancer and antioxidant activities, *Medicinal Chemistry Research*, **28**:1223–1234.

- Varma, R. S., 1999. Solvent-free organic syntheses using supported reagents and microwave irradiation. *Green Chemistry*, **1**: 43-55.
- West, R.A., Beauchamp, L., 1961. 2-Alkyl(aryl)- and 2,7-dimethyl-4-substituted aminopyrrolo[2,3-*d*]pyrimidines, *Journal of Organic Chemistry*, **26** (10): 3809-3812.



## ÖZ GEÇMİŞ

Van'ın İpekyolu ilçesinde bulunan Mehmetçik Selen ilk ve orta okulunda ilk öğretimini aldı. 2009'da Van Cumhuriyet lisesinden mezun oldu. Munzur Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünden 2013 yılında lisans derecesini tamamladı. 2015 yılında İstanbul Gelişim Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, İş Sağlığı ve Güvenliği Programında Yüksek lisansını tamamladı. 2019 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD, Organik Kimya Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

Evli ve üç çocuk babasıdır.

Mezuniyetini akabinde yapı kimyasalları ve polimer kimyası sanayinde Kimya Mühendisi olarak çalışmaya başladı. 2015 yılından beri İş Güvenliği Uzmanı olarak çalışmaktadır. Halen kurumsal bir firmada İş Güvenliği Uzmanı olarak çalışmaya devam etmektedir.