

FEN BİLİMLERİ VE MATEMATİKTE

ULUSLARARASI ARAŞTIRMA VE DERLEMELER

Mart 2023

EDİTÖR

PROF. DR. HASAN AKGÜL

 **SERÜVEN**
YAYINEVİ

Genel Yayın Yönetmeni / Editor in Chief • C. Cansın Selin Temana

Kapak & İç Tasarım / Cover & Interior Design • Serüven Yayınevi

Birinci Basım / First Edition • © Mart 2023

ISBN • 978-625-6399-69-3

© copyright

Bu kitabın yayın hakkı Serüven Yayınevi'ne aittir.

Kaynak gösterilmeden alıntı yapılamaz, izin almadan hiçbir yolla çoğaltılamaz. The right to publish this book belongs to Serüven

Publishing. Citation can not be shown without the source, reproduced in any way without permission.

Serüven Yayınevi / Serüven Publishing

Türkiye Adres / Turkey Address: Kızılay Mah. Fevzi Çakmak 1. Sokak

Ümit Apt No: 22/A Çankaya/ANKARA

Telefon / Phone: 05437675765

web: www.seruyenyayinevi.com

e-mail: seruyenyayinevi@gmail.com

Baskı & Cilt / Printing & Volume

Sertifika / Certificate No: 47083

**Fen Bilimleri
ve Matematikte
Uluslararası Araştırma
ve Derlemeler**

Mart 2023

Editör

Prof. Dr. Hasan AKGÜL

İÇİNDEKİLER

BÖLÜM 1

PIRAZOLİN TÜREVİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE BİYOLOJİK AKTİVİTELERİ

Tayyibe Beyza YÜCEL 1

BÖLÜM 2

PESTİSİTLERİN BÜYÜME VE GELİŞME ÜZERİNE ETKİSİNİN BELİRLENMESİNDE GALLERIA MELLONELLA'NIN ROL MODEL OLARAK KULLANILMASI

Halil Uğur AYTEKİN 27

BÖLÜM 3

ÇEVRE DOSTU KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK NİKOTİNAMİD

Güliden ASAN 41

BÖLÜM 4

KERAS SİNİR AĞLARI YÖNTEMİ İLE ARAÇ SÜRÜCÜLERİNDE YORGUNLUK VE UYKU TESPİTİ

Muhammet TOSUN, Erol TERZİ, Mehmet Şirin ATEŞ 67

BÖLÜM 5

LİSE ÖĞRENCİLERİNİN MATEMATİK DERSİNDEKİ BAŞARILARININ MAKİNE ÖĞRENMESİ ALGORİTMALARI KULLANILARAK TAHMİNLENMESİ

Erol TERZİ, Mehmet Şirin ATEŞ, Selin AKTAN 99

BÖLÜM 1

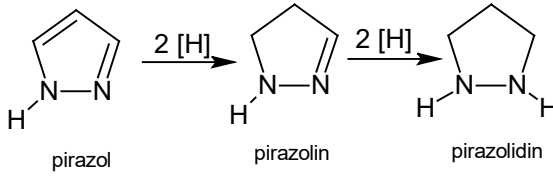
PİRAZOLİN TÜREVİ BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE BİYOLOJİK AKTİVİTELERİ

Tayyibe Beyza YÜCEL¹

¹ Dr. Öğr. Üyesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Giresun Üniversitesi, Giresun, 0000-0002-2632-8325, beyza.yucel@giresun.edu.tr

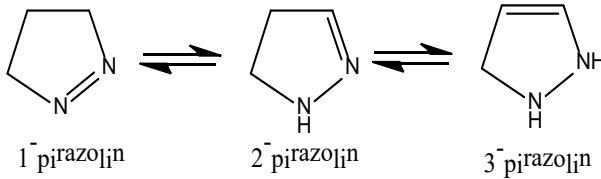
GİRİŞ

Pirazolin bileşikleri, yapısında 3 karbon atomu ve komşu 2 azot atomu içeren beş üyeli tek halka yapıllı heterosiklik bir sistemdir (Dipankar vd., 2012). Endosiklik çift bağ bulunması sebebiyle dihidropirazol olarak da isimlendirilen bu bileşikler doğal bileşikler olup, özellikle bitki ve hayvan hücrelerinin yapısında değişik formlarda bulunan alkaloidler, vitaminler ve pigmentlerin önemli bileşenleridir (Sever, 2019). Aslında, pirazolinler, pirazollerin indirgenmiş formlarıdır, pirazolidin bileşikleride pirazolün tamamen indirgenmiş bir şeklidir (Smith ve Howard, 1943)



Şekil 1. Pirazol molekülün pirazolin ve pirazolidine indirgenmesi

Bu bileşiklerin isimlendirilmesinde, tautomer isimleri direk kullanılabilceği gibi Δ üstü tautomer numarasıyla yapılan Δ^2 -pirazolin gibi kullanımıdır (Qin vd., 2015). Bunun yanı sıra başka bir isimlendirme için kullanılan formül, tautomer yapılar sırasında 4,5-dihidro-(3H)-pirazol, 4,5-dihidro-(1H)-pirazol ve 2,3-dihidro-(1H)-pirazol şeklinde olup bu isimlendirmeler de literatürdeki çalışmalarda görülmektedir (Shaaban, Mayhoub ve Farag, 2012)



Şekil 2 . Pirazolin molekülünün tautomerik yapıları

Pirazolin Bileşiklerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Pirazolin bileşiklerinde ana halkaya bağlı bir grup bulunmaması veya az üyeli küçük hacimli grupların bağlı olduğu durumlarda pirazolin bileşikleri 25 °C'de genel olarak sıvı formda bulunmaktadır (Salgın-Gökşen, 2015). Kaynama noktaları sudan daha yüksek olan bu bileşikler genellikle 120-150°C aralığında kaynama noktasına sahiptir. Substituent olarak bağlanan grupların sayısal ve hacimsel ağırlığı arttıkça pirazolin bileşikler katı forma geçmektedir. Bu bileşikler genel olarak açık sarı ile soluk sarı

arası renkte bulunurlar. Çok kararlı olmayan bu bileşikler saklama koşullarının değişiminden hemen etkilenirler. Sıvı/katı pirazolin bileşikleri kaynama/erime sıcaklıklarının hemen üstündeki sıcaklıklarda hemen bozularak dekompoze olurlar (Alex0 ve R. Kumar, 2014). Pirazolin bileşikleri apolar bileşikler olduğundan suda çözünürlükleri yoktur. Hidrofobik karaktere sahip olan bu bileşikler düşük polariteye sahip olan eter, kloroform, aseton gibi organik çözücülerde çözünürlüğe sahiptir.

Pirazolin bileşikleri oldukça kararlı bileşiklerdir. Asitlik derecesi incelendiğinde ise pKa değeri 4.62 olarak bulunmuş olup, yapısında bulunan azot atomlarından dolayı zayıf bazik özellik gösterirler. Ana halkaya bağlı olan grupların molekülün asitliğine etkisinin önemsiz düzeyde olduğu fakat substituent olarak bağlanan grup halkada bulunan C-N ikili bağı ile konjugasyon yapması durumunda bileşiğin bazikliğinde azalma olmaktadır (Singh vd., 2000). Pirazolin yapısında bulunan N atomlarının üzerindeki bulunan bağ yapmamış elektronlar sebebiyle kuvvetli indirgen özelliğe sahip olan bu bileşikler; permanganat, peroksit, H_2SO_4 , HNO_3 ve O_2 gibi yükseltgen maddelerle reaksiyona girerek kolaylıkla yükseltgenebilirler (Agarwai, 1999).

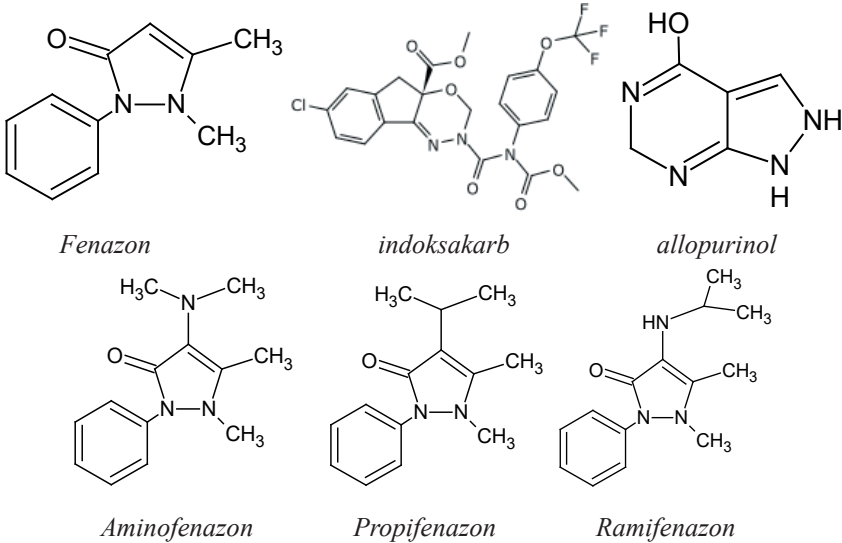
Pirazolin halka sisteminin bilinen 3 farklı tautomerik formu bulunmakta olup bu yapılar Şekil 1.'de gösterilmiştir. Bu 3 tautomer yapının birbirine dönüşümü ısı ve asit katalizi ile kolayca gerçekleştirilebilir. Tautomer yapılar kararlılık açısından değerlendirildiğinde, en az enerjili olan yani en kararlı yapı 2-pirazolin olurken, en kararsız tautomer yapı ise 3-pirazolin bileşiğidir (Alkorta ve Elguero, 2015). Pirazolinin 3 tautomer yapısı içinde en kararlı formu olan 2-pirazolin bileşiği tautomerler arasında monoimini yapısında olan tek bileşiktir.

Pirazolin bileşikleri, halkada iki N atomu içermelerinden dolayı yapıya halkaya heterosiklik özellik katmalarının yanı sıra, ışık absorpsiyonunda karakterleri de etkilenmiştir. Hem sıvı haldeki substituent içermeyen formları, hem de substitentli kristal haldeki pirazolin türevli bileşiklerinin organik çözücüdeki çözeltilerinin, 300- 400 nm aralığındaki UV bölge diye sınıflandırılan ışığı absorplayabilmeleri sebebiyle güçlü floresans özellik göstermektedirler. Bu dalga boyu aralığındaki ışınları absorblama sonucunda genellikle parlak mavi renkli bileşikler olarak tanınırlar. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında pirazolin türevi bileşiklerinin absorpsiyon ve floresans spektrumlarının incelenmesi sonucunda farklı özelliklerinin bulunduğu görülmektedir. Moleküle bağlanan gruplar yani substituentlerinin değiştirilmesi molekülün floresans özelliğini hangi yönde etkilediği de ilgili yapılan çalışmalar görülmektedir (Vikash, vd. 2017). Ayrıca pirazolin bileşiklerinin bu önemli floresans özelliklerinden faydalanılarak canlı organizmalarda fizyolojik aktiveleri de izlenmektedir (Sarkar ve Bhattacharya, 2012). Böylelikle farmosotik olarak yeni bir alanda kullanıma sahip olan pirazolin bileşikleri de literatürde araştırma konusu olarak çalışılmıştır (Yıldırım, 2020).

Oldukça önemli bir kullanım alanına sahip olan pirazolin türevi bileşiklerin yapısında bulunan elektronca zengin atom atomu bu bileşiklere çeşitli biyolojik aktiviteler göstermesinde de etkili olmaktadır. Pirazolin bileşiklerinin, antimikrobiyal, antifungal, antidepresan, antikonvulsant, antibakteriyel, antihelminitik, antiülser, antiviral, antiprotozoal ve son yıllarda oldukça ilgi ve dikkatleri çeken antikanser gibi birçok biyolojik aktiviteye sahip türev bileşikleri literatürde bulunmaktadır (Perdana, vd. 2015; Kahrman, vd. 2013; Sever, 2019). Bunlara ek olarak son yıllarda anestezik, analjezik, antiinflamatuvar ve antidiyabetik farmasotik alanda kullanılmak üzere pirazolin türevi bileşiklerin sentezlerinin sayısında günden güne artış görülmektedir (Yusuf ve Jain, 2014; Karabacak vd., 2015; Viveka vd., 2015; James vd., 2018; Khatik vd., 2018) .

Pirazolin Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Günümüzde kullanıma sahip olan birçok ilacın etkin maddelerine bakıldığında pirazolin halkası içeren bileşikler olduğu görülmektedir. Örneğin, inflamatuvar ve aneljezik etkisi olan Fenazon, yapısında pirazolin halkası bulunan ilk ilaç olarak bilinmektedir. Fenazon kökenli birçok ilaç aminofenazon, propifenazon, ramifenazon gibi ilaçlarda yine pirazolin halkası içermektedir (Ahmad vd., 2016; Bardalai vd., 2012). Tarım alanında kullanılan İndoksakarb isimli ilaç da pirazolin türevi bir bileşiktir (Chovatia vd., 2010). Allopurinol isimli ilaç ksantin-oksidad inhibitörü özelliğine sahip olup gut hastalığına bağlı olarak gelişen kandaki ürik asit seviyesini düşürme amacıyla kullanılan pirazolin kökenli bir ilaçtır (Kuday, 2015).



Şekil 3. Pirazolin halkası içeren bazı ilaçlar

Pirazolin türevi bileşiklerin farmakolojik ve biyolojik alanlarda ya-

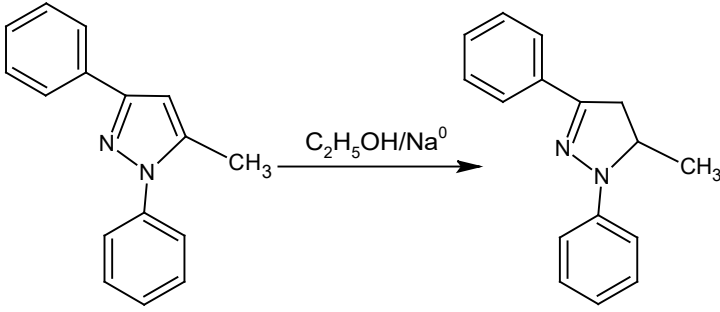
pılan çalışmalar sonucunda bu sınıf bileşiklerin aktivite anlamında çok iyi sonuçlar göstermesi sonucunda son yıllarda bu sınıf bileşiklerin değişik substitue türevlerinin sentezlenmesi ve farklı biyolojik aktivitelerinin araştırılması anlamında önem kazandığı görülmektedir. Antimikrobiyal, antibakteriyal, antioksidan gibi aktivite özelliklerinden farklı olarak, günümüzde daha çok farmakoloji alanında kullanımı artırmak amaçlı anti-depressant, antikonvulsant, antidüretik, antiinflammatuar, antihipertansif, kolesterol düşürücü, hipoglisemik gibi farklı biyolojik aktiviteleri incelemek üzere uygulama ve kullanım alanı genişletilmiştir (He vd., 2015; Gdaniec vd., 2007; Bagheri vd., 2004; Jeong vd., 2004). Bunların yanı sıra, pirazolin türevi bileşiklerin monoamino oksidaz (MAO) enzim inhibitörü, topoizomeraz, tirosinaz ve semikarbazit duyarlı amin oksidaz (SSAO) enzim inhibitörü gibi enzim aktivitesine sahip olanları sentezleri mevcuttur (Gökhan vd., 2003; Ahmad vd., 2016; Karabacak vd., 2015; Salgın-Gökşen, 2015)

Pirazolin türevi bileşikler, kuantum verimlerinin oldukça yüksek ve floresans sürelerinin uzunluğu sebebiyle önemli organik floresans özellik gösteren moleküllerdir. Bu özellikleri kullanılarak özellikle optik parlatici, beyazlatıcı olarak kullanımı mevcuttur. Ayrıca bu bileşiklerin çoğunluğu floresans prob olarak ve elektrolüminesans ve elektro fotoğraflama tekniklerinde kemosensör olarak da kullanım alanına sahiptirler (Geeta, vd. 2011; Ramkumar ve Kannan, 2015).

İnsektisidal aktivite gösteren pirazolin türevi bileşikler, özellikle kelebek ve kın kanatlıların bazı zararlı böcek türlerinde ıslah etmede yüksek derecede etkiye sahip olması sayesinde tarım alanında tarım ilacı olarak kullanımı da söz konusudur. Ayrıca renkli özelliğe sahip olan pirazolin bileşiklerinin bazılarının tarım ve analitik reaktif olarak da kullanım alanına sahip olduğu bilinmektedir. Çeşitli kanser hücresi üzerinde sitotoksik etki göstermeyen bazı pirazolin bileşiklerinin hücre boyama çalışmalarında kullanılabilceği literatürde bulunmuştur (Yıldırım, 2020; Lu vd., 2017; Emeligie vd., 2016).

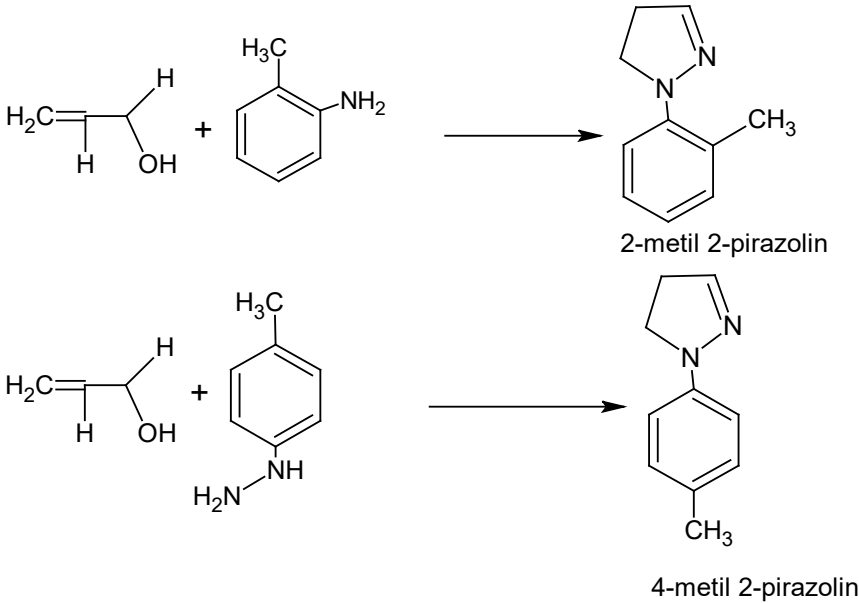
Pirazolin Bileşiklerinin Sentezlenme Reaksiyonları:

Doğada en yaygın bulunan form olan 2-pirazolin bileşiğinin ilk sentezi, 1885 yılında Knorr ve Blank tarafından 1,3- difenil-5-metilpirazol bileşiğinin etanol çözücüsü içinde Na metali kullanılarak indirgenme reaksiyonu sonucunda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen di fenil substitue katının erime noktası 109 °C olduğu tespit etmişler ve HCl asit içerisinde HNO₂ ile reaksiyonu sonucunda katının renginin mavi-yeşile dönüştüğünü bulmuşlardır. Knorr pirazolin testi olarak da bilinen bu teşhis sonraki dönemlerde yaygın bir pirazolin test göstergesi olarak kullanılmaktadır (Knorr ve Blank, 1885)



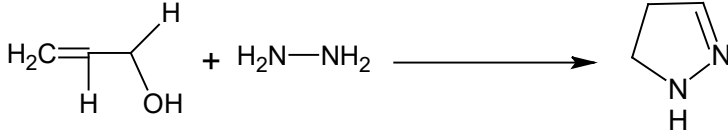
Şekil 4. İlk difenil substitue metil 2-pirazolinin sentez reaksiyonu

İkinci kez elde edilmesi kısa zaman sonrası 1887 yılında Fischer ve Knoevenagel tarafından, farklı bir reaksiyon üzerinden gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonda, fenil hidrazin ve akrolein başlangıç maddelerinin halka kapatılması üzerinden gerçekleşen reaksiyonu sonucunda %20-22 oranında düşük sayılabilir bir verimle 2 farklı substitue 2-pirazolin bileşikleri elde edilmiştir. Bu bileşiklerin reaksiyon ortamında birbiriyle karışmadığı görülmüştür (Fischer ve Knoevenagel, 1887).



Şekil 5. 2-metil 2-pirazolin ve 4-metil 2-pirazolinin Fisher ve Knoevenagel sentez reaksiyonu

Fisher ve Knoevenagelin bu sentez işleminden bir süre sonra 1894'de farklı bir reaktif kullanılarak, bu sefer akroleinin hidrazin hidrat ile reaksiyona sokulması sonucunda daha yüksek verimle 2-pirazolin sentezi gerçekleştirilmiştir. Herhangi substitue grup içermeyen sıvı haldeki saf 2-pirazolin bileşiğinin kaynama noktasını Curtius ve Wirsing 144°C olarak tespit etmişlerdir (Curtius ve Wirsing, 1894).



Şekil 6. 2-pirazolinin Fisher ve Knoevenagel sentez reaksiyonu

Daha sonraki senelerde yapılan pirazolinin sentez reaksiyonları, pirazolin türevi bileşiklerin sentezinde kullanılan başlangıç maddelerine ve reaksiyon türlerine göre genel olarak 4 ana başlıkta sınıflandırılabilir.

Bunlar;

- 1) C=C çift bağa katılma reaksiyonları üzerinden,
- 2) İndirgenme-yükseltgenme reaksiyonları üzerinden,
- 3) Siklizasyon-halka kapanması reaksiyonları üzerinden,
- 4) Hidrazin ve türevleri üzerinden,
 - a) α,β -Doymamış karbonil bileşikleri kondenzasyonu,
 - b) α,β -Doymamış nitril bileşikleri katılma reaksiyonları,
 - c) β -Substitüe ketonların kondenzasyonu,
 - d) Aziridinler ve oksiranların kondenzasyonu,
- 5) Diğer sentezleme reaksiyonları olmak üzere sınıflandırılabilir.

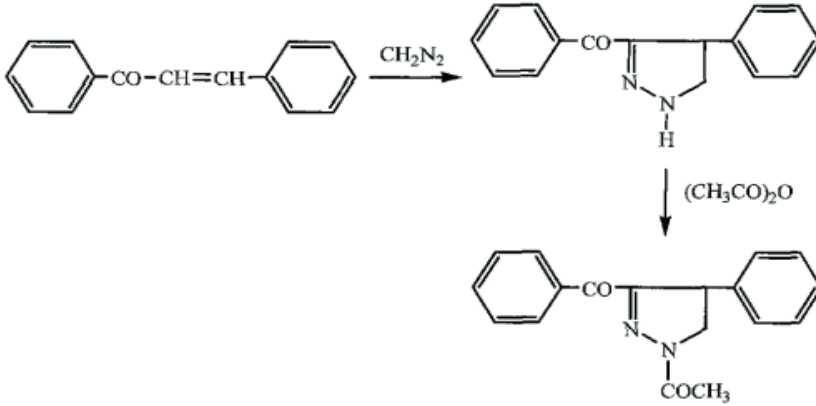
1. C=C Bağlarına Katılma Reaksiyonları

Katılma reaksiyonları, yapısında $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ çift bağlı alken ya da $\text{HC}\equiv\text{CH}$ üçlü bağ bulduran alkin veya $\text{R}^1-\text{C}(\text{R}^2)=\text{C}(\text{R}^3)=\text{O}$ yapısındaki C=O içeren karbonil bileşikleri (Keton, aldehit, ester, karboksilli asit) veya yapısında nitril bileşiklerindeki $\text{HC}\equiv\text{N}$ yapısındaki gibi doymamış molekül yapısındaki çoklu bağların en az birinin, dışarıdan en az iki elementin katılmasıyla beraber gerçekleşen tepkimelerdir. Yapısında çoklu bağ bulduran moleküldeki çoklu bağlardan biri kırılarak yerine bir eksiği kadar bağ içeren moleküller oluşur.

Pirazolin bileşiklerinin elde edilmesinde diazoalkanların reaktif olarak kullanıldığı bu reaksiyon türünde, C=C çifte bağlı veya C=O çifte bağlı karbonil bileşiklerine (ketonlar, esterler) veya C-N üçlü bağlı nitril bileşiklerine katılma reaksiyonu üzerinden NaOH veya KOH ile hazırlanan bazik ortamda pirazolin türevi bileşiklerin sentezi yapılmaktadır. Diazoalkan bileşikleri için en basiti diazo metan olmak üzere, diazo etan, diazo propan gibi türleri kullanılmaktadır. Apolar karakterde olan diazoalkan bileşiklerinin çözünmesi içinde apolar organik çözücüler olan kloroform, eter, etilasetat gibi veya metilen klorür, eter, metanol-eter, eter-benzen karışımı, petrol eteri gibi belli orandaki çözücü sistemleri kullanılmaktadır [Palaska, 1991].

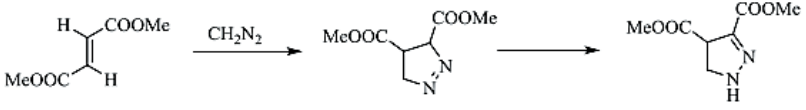
Bu reaksiyon için en çok kullanılan çifte bağlı bileşikler α,β -doymamış keton veya ester bileşikleri olsada anhidrit, sülfon, lakton ve kinon bileşiklerinde kullanıldığı görülmektedir (Spencer ve Wright, 1941; Adamson ve Kenner, 1937). Bu reaksiyonda α,β -doymamış bileşiğin β -konumundaki karbon atomu ile diazoalkan bileşiğinin karbon atomu bağ yaparak stereoselektif siklopropan, pirazolin veya substitue olefin bileşiklerini oluştururlar (Eistert, 1941; Galley vd., 1995).

Bu amaçla yapılan sentezlerden ilki 1943'de Smith ve arkadaşlarının kalkon bileşiklerinin diazometanla reaksiyonu sonunda 2-pirazolin bileşiği elde etmesi olarak bilinmektedir. Elde ettiği pirazolin bileşiği anhidrit ile reaksiyona sokarak asetil substitue pirazolin sentezlemiştir (Smith ve Howard, 1943).

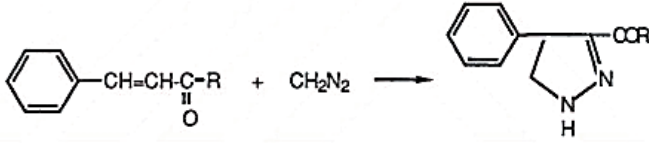


Şekil 7. 1-asetil-3-aroil-4-aril-2-pirazolin sentezi

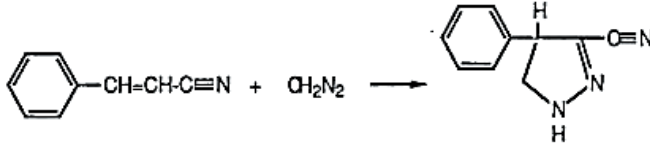
Bu amaçla yapılan sentezlerden biri 1984'de Pechmann tarafından gerçekleştirilmiş olup öncelikle diazometan sentezlemiş ve dimetil fumarat ile reaksiyonu sonucunda 1-pirazolini elde etmiştir. Kararlı bir izomer olmayan 1-pirazolin bileşiği 2-pirazoline dönüşmüştür.



Kullanılan diazometan reaktifi olması durumunda α,β -doymamış ketonlarla reaksiyonu sonucunda açıl pirazolin bileşikleri, α,β -doymamış nitril bileşikleriyle reaksiyonu sonucunda ise siyano pirazolin bileşikleri oluşur (Pechmann, 1894).

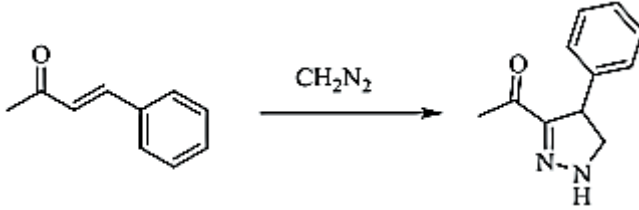


Şekil 8. Açıl pirazolin bileşik sentezi



Şekil 9. Siyanopirazolin bileşik sentezi

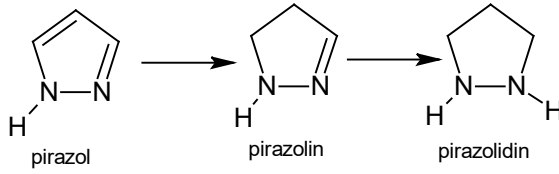
Karbonil bileşikleri olarak farklı bir başlangıç maddesi benzalseton kullanılarak yapılan 1906 da yapılan sentezdir. Diazometanın susuz eterde benzalsetonla reaksiyona sokulması sonucunda 2-pirazolin türev bileşiği elde etmişlerdir (Azzarello, 1906).



Şekil 10. 3-Asetil-4-fenil-2-pirazolin sentezi

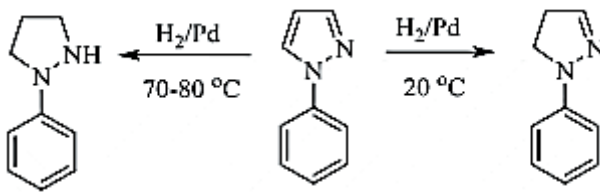
2. İndirgenme-yükseltgenme reaksiyonları

Pirazolin bileşikleri pirazol bileşiğinin kısmi indirgenmesi sonucunda elde edilir. İndirgeme kontrollü olmazsa pirazolidine indirgenme söz konusudur.



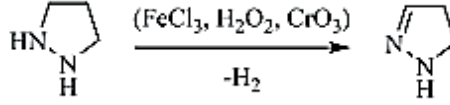
Redüksiyon reaksiyonları ile pirazolin elde edilmesi için diğer redüksiyon reaksiyonlarındaki gibi bir katalizöre ihtiyaç duyulur. Bunun için yaygın kullanılan katalizörler çözücü ortamında göre değişkenlik göstermektedir. Örneğin; pirazolin sentez reaksiyonlarında kullanılmak üzere $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ortamında Na, CH_3COOH ortamında Zn, H_2 ortamında Pd katalizörlerinin kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır (Fischer, ve Knoevenagel, 1887; Knorr ve Blank, 1885). Bunun yanı sıra kullanılan son yıllarda LiAlH_4 / NaBH_4 gibi metal hidritler veya Grignard reaktifi de gibi farklı katalizörün kullanıldığı görülmektedir (Cuadrado vd., 1997; Abran vd., 2001).

Kullanılan çözücü ortamı, katalizör ve reaksiyon sıcaklığı, basıncı gibi reaksiyon şartlarının değişimiyle beraber indirgenme ileri dereceye ulaşabilir ve bu durumda tek bağ katılım ilerleyerek çift bağda katılım olacak ve pirazolidinler ortamda sentezlenecektir. Bununla beraber yüksek sıcaklık veya kuvvetli katalizörlerin kullanımı sonrasında pirazolin halkasının parçalanarak bozulması da söz konusu olmaktadır. Bu sebeple pirazolin bileşiklerinin sentezinde genellikle daha düşük sıcaklıklar ve daha ılımlı olan çözücü ve katalizörler kullanılmaktadır. Örneğin; 20°C 'de palladyum katalizörü varlığında fenil pirazol bileşiği pirazoline dönüşürken $70\text{-}80^\circ\text{C}$ 'de pirazolidine dönüşmektedir (Jarboe, 1967).



Şekil 11. Fenil pirazol bileşiğinin farklı şartlarda indirgenmesi

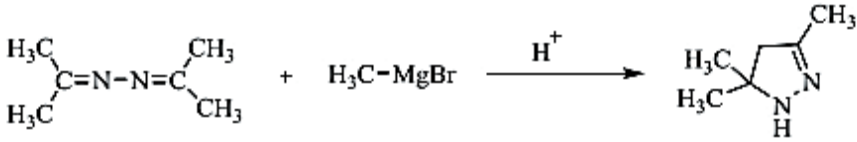
Pirazolinin pirazolidin bileşiklerinden elde edilmesi de mümkündür. Fakat bu reaksiyon şartları oldukça zor olduğundan dolayı çok tercih edilen bir yol değildir. Pirazolidinlerden pirazolin sentezinde katalizör olarak oksitleyici olan reaktifler H_2O_2 , FeCl_3 , H_2CrO_4 kullanılır (Palaska, 1991). Ayrıca literatürde etanol çözücüsü içindeki pirazolidin bileşiğinin ısı ile beraber pirazoline sentezi de bulunmaktadır (Rezessy vd., 1999).



Şekil 12. Pirazolidin bileşiğinin yükseltgenmesi sonucu pirazolin eldesi

3. Siklizasyon–halka kapanması reaksiyonları

Pirazolidin bileşiklerinin sentezinde diğer bir yöntemde azin bileşiklerinden yapılan sentezdir. Curtius ve Fösterling tarafından intramoleküler katılma ile gerçekleştirdikleri bu sentezde okzalik asit, maleik asit, metil magnezyum bromür gibi asidik özellik gösteren reaktif varlığında gerçekleşmiştir (Curtius ve Fösterling, 1894b). Başlangıç bileşiği olarak ketazin veya aldazinin kullanılması söz konusu olsa da kullanım açısından ketazin bileşikleri daha yoğunlukta kullanılan türlerdir (El-Rayyes ve Al-Awadi, 1985).



Şekil 13. Pirazolin bileşiğinin ketazinden eldesi

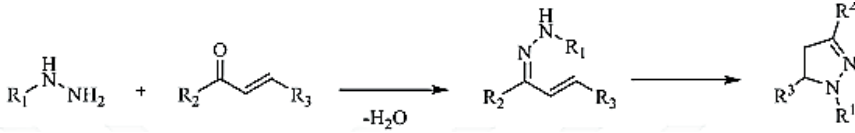
4. Hidrazin ve türevleri

4. a) α,β -Doymamış karbonil bileşiklerinden

Kondenzasyon reaksiyonları ise çoğu kez H_2O , NH_3 , HCl , CH_3OH gibi küçük bir molekülün ayrılmasıyla iki ya da daha fazla molekülün daha büyük bir molekül oluşturacak biçimde birleştiği reaksiyon türü olup bu reaksiyon sonucunda eter, ester veya peptit bağlı bileşikler oluşur.

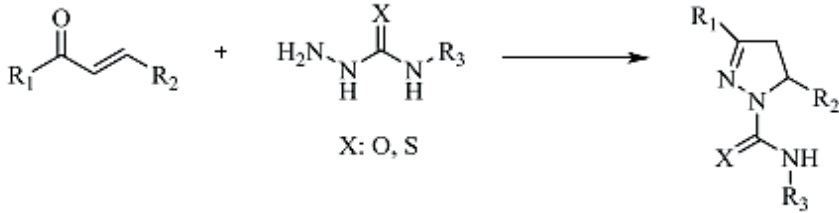
Pirazolin türevi bileşiklerin sentezinde, α,β -Doymamış karbonil bileşiklerinin hidrazin, hidrazin hidrat, semikarbazit/tiyosemikarbazit türevleriyle reaksiyona girmesiyle yapılan sentezde önce kararsız bileşikler olan hidrazon bileşiklerine, bu bileşiklerin yapısındaki -C=C çifte bağa katılım reaksiyonu sonucunda da halka kapanarak yapılan bu sentez en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde α,β -Doymamış karbonil bileşiğinin etanol içerisinde çözülmesi ve ortam asitliğinin hidroklorik asit, asetik asit, asetik asit-hidrobromik asit karışımında sağlanması yanı sıra ortamın bazik yapılarak sentezin yapıldığı reaksiyonlarda literatürde bulunmaktadır. Asidik ortam yerine örneğin piperidin kullanımı olursa β -hidrazinoketonların re-

aksiyon ortamında oluştuğu literatürdeki çalışmalarda görülmüştür (Lévai, 2002). Hidrazon ara bileşiğinden halka kapanması için çok agresif şartlar olması gerekmemektedir. HBr katalizöründe dahi siklizasyonun çok kolay şekilde gerçekleştiği çalışmalar bulunmaktadır.



Şekil14. Pirazolin bileşiğinin hidrazon üzerinden eldesi

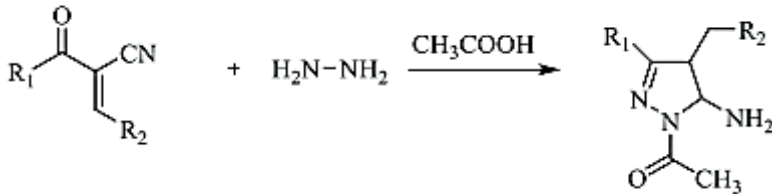
Asidik ya da bazik ortamda etanolde çözülen semikarbazit/tiyosemikarbazit ve süstitüe türevleri tepkimeye girerek 1-karbamoil/1-tiyokarbamoil-2-pirazolinleri oluşturmaktadırlar (Palaska,1991).



Şekil15. Pirazolin bileşiğinin semikarbazit/tiyosemikarbazit bileşiklerinden eldesi

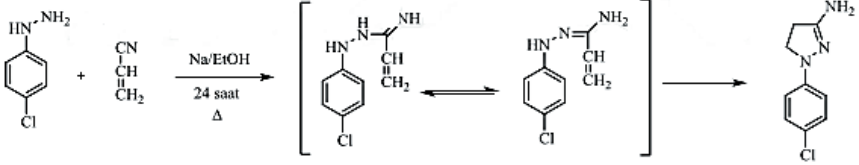
4.b) α,β -Doymamış nitril bileşikleri katılma reaksiyonları,

Pirazolin bileşiklerinin sentezinde, α,β -Doymamış nitril bileşiklerinin hidrazin, hidrazin hidrat, benzil hidrazin gibi hidrazin türevleriyle asidik ortamda reaksiyonu yapılabilir.



Şekil 16. Pirazolin bileşiğinin nitril bileşiklerinden eldesi

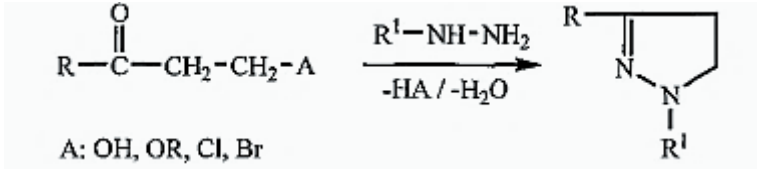
Bu reaksiyonlar gerçekleşme açısından biraz zaman almaktadır. Bu reaksiyonda hidrazinin α,β -doymamış nitril bileşiğinin nitril grubuna katılması ve oluşan bileşiğinin tautomerizasyon ile $C=C$ katılımı üzerinden pirazolin türev bileşiklerinin oluşumu görülmektedir (Jarboe, C.H. 1967).



Şekil 17. Pirazolin bileşiğinin 4-kloro fenil hidrazinden sentezi

4.c) β -Süstitüe ketonların kondenzasyonu,

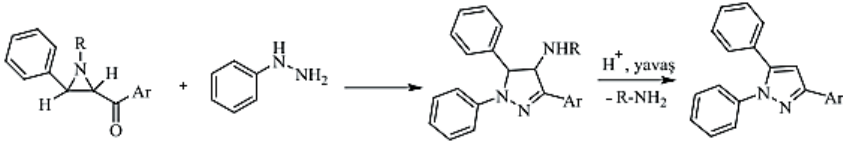
Mannich bazları, β -bromo, β -kloro ve β -hidroksiketonlar, keto- β -seletoerler gibi β -süstitüenti dialkilamino veya halojen olan karbonil bileşiklerinin, asetik asitli ortamda geri soğutucu altında hidrazin, hidrazin hidrat, semikarbazit/tiyosemikarbazit türevleriyle reaksiyona girmesiyle pirazolin bileşikleri sentezlenmektedir (Wear, 1951; Jones vd., 1983; Afsah vd., 2007). Bunun için kullanılan çözücünün kaynama sıcaklığı veya daha yüksek sıcaklıklarda reaksiyonun yapılması söz konusudur. α,β -doymamış nitril bileşiğine katılma reaksiyonları gibi bu reaksiyonda da önce süstitüe hidrazon bileşiklerinin oluşumu ve sonrasında $C=C$ katılımıyla halka kapanması sonucunda pirazolin bileşiklerinin sentezi gerçekleşmektedir.



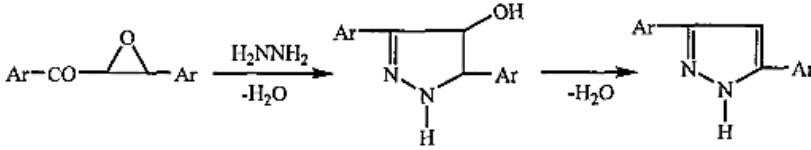
Şekil 18. Pirazolin bileşiğinin

4.d) Aziridinler ve oksiranların kondenzasyonu

Halkalı yapıya sahip olan süstitüe aziridin ve oksiran bileşiklerinin fenilhidrazinlerle reaksiyonu sonucunda amino-2-pirazolinler veya hidroksi-2-pirazolinler oluşmaktadır. Bu reaksiyon ilk kez Cromwell tarafından yapısı aydınlatılmış olup bu reaksiyonun oldukça hızlı şekilde gerçekleştiğini bulmuştur (Cromwell ve Graff, 1952).



Şekil 19. Pirazolin bileşiğinin aziridinden sentezi



Şekil 20. Pirazolin bileşiğinin oksirandan sentezi (Stamper ve Aycock, 1954)

Pirazolin Bileşiklerinin Reaksiyonları

1) Redüksiyon reaksiyonu

Pirazolinlerin redüksiyonunun ana ürünü pirazolidin ve türev bileşikleridir. Sodyumun bütanol veya etanollü içerisinde, çinkonun asetik asit içerisinde veya kalayın HCl içerisinde pirazolin bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Bunun yanı sıra Raney nikel varlığında katalitik hidrojenasyon reaksiyonu üzerinden de pirazolidinlere dönüşüm olmaktadır (Carrion vd., 2004)

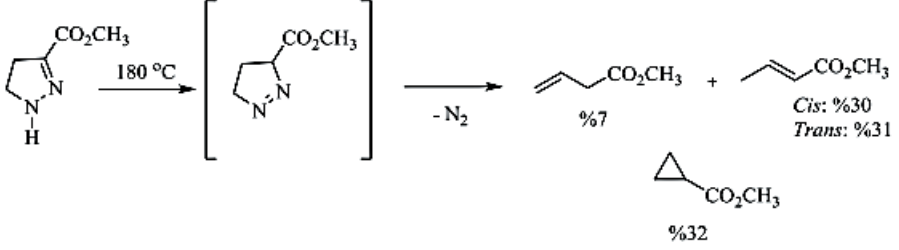
2) Oksidasyon reaksiyonu

Pirazolinler, hidrojen peroksit veya perbenzoik asitle pirazol türevlerine dönüşürler. Bu reaksiyonlar oda sıcaklığında kendiliğinden 2 günde gerçekleşse de katalizör kullanılarak da yapılmaktadır. Bunun için katalizör olarak brom, civa oksit, civa asetat, mangan oksit, kurşun oksit ve kurşun tetraasetat kullanılmaktadır. Bromla yapılan reaksiyonda indirgenme yanı sıra halkaya brom katılması söz konusu olabilir. Kullanılan reaktiflerin potasyum permanganat gibi kuvvetli indirgen olması durumunda halkada parçalanma, yan zincir parçalanması gibi durumlara sebep olabilir (Smith ve Howard, 1943; Raiford ve Manley, 1940).

3) Piroliz reaksiyonu

Birinci konumundan nonsüstitüe pirazolin bileşiklerinin her iki azotunun da eliminasyonu sonucunda siklopropanlar oluşmaktadır. Basit pirazolin yapısındaki bileşiklerin daha çok olefinik bileşikleri, daha karmaşık

yapıdaki pirazolin bileşiklerinin farklı substitue siklopropan bileşiklerinin oluşmaktadır. Piroлиз reaksiyonu sonucunda halkadan N atomlarının ayrılması sonucunda piron bileşikleri de oluşabilir (Jarboe, 1967).

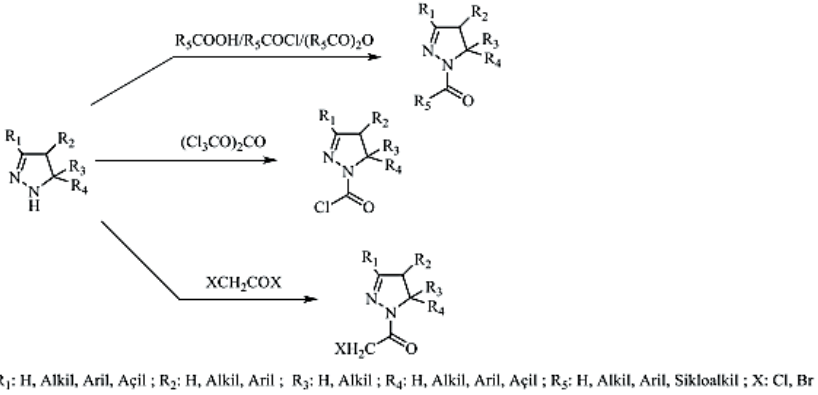


Şekil 21. Pirazolin bileşiğinin piroliz reaksiyonu ve ürünleri

4) Substitüsyon reaksiyonu

Disubstitüe-2-pirazolinlerde elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları halkadaki çifte bağlı diğer N atomu üzerinden yani 3 konumundan gerçekleşir. Tiyonil klorürle 3-kloro-, bromla 3-bromo- ve diazonyum tuzlarıyla 3-arilazo-2-pirazolinler oluşur (Sayed, 1980).

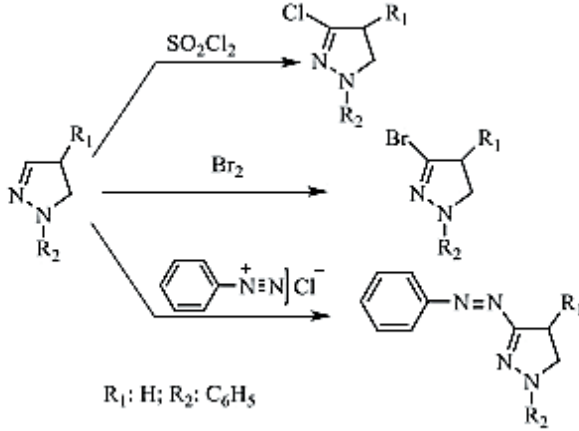
Substitue olmayan pirazolin bileşiklerinde substitüsyon reaksiyonu K_2CO_3 varlığında R-X alkil halojenürlerle alkil pirazolin bileşiklerinin oluşumuyla gerçekleşmektedir (Thakare ve Wadodkar, 1986).



Şekil 22. Pirazolin bileşiğinin substitüsyon reaksiyonları

Karboksilli asitlerle, sülfonil klorürlerle veya esterlerle reaksiyona girmesi durumunda ise 1 konumundaki N dan substitüsyon meydana gelir (Gajewski ve Brzozowski, 1978). Açillenme ile 1-açıl, sülfolanma ile

1-sülfonil ve esterlenme ile 1-oksi pirazolin bileşiklerine dönüşürler. Formaldehitte 1-hidroksimetil, sekonder aminlerle aminometil, nitröz asitle nitrozo, izosiyanat ve izotiyosiyanatlarla 1-karbamoil- ve ltiyokarbamoil-türevlerine dönüşmektedir (Angeloni vd., 1963).



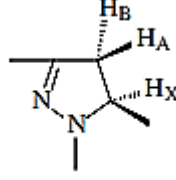
Şekil 23. Pirazolin bileşiğinin elektrofilik substitüsyon reaksiyonu

Pirazolin Bileşiklerinin Spektroskopik Özellikleri

1 konumunda substituent bulunmayan pirazolin bileşiklerinin UV spektrumunda spesifik olarak 240 nm de kuvvetli absorbsiyon yapmaktadır. Substituent olması durumunda bu değer 280 nm e kaymaktadır.3 substituent olduğunda 354 nm de daha fazla substituent olduğunda ise daha fazla UV değerinde değişiklik olmamaktadır.

Pirazolin bileşiklerinin IR spektrumuna bakıldığında, 1600-1595 cm^{-1} arasında C=N gerilim pikinin olması bu bileşiklerin tanınmasında belirleyici bir rol oynar. Bunun yanı sıra 3474-3353 cm^{-1} arasında N-H gerilim piki, 1715 cm^{-1} civarında C=O gerilim piklerinin de görülmesi yapının pirazolin olmasını destekler verilerdir.

2-Pirazolin bileşiklerinde, N atomuna komşu konumdaki 5 numaralı karbon atomu, optikçe aktif bir merkezdir. Bu sebeple NMR spektrumlarında 5 numaralı karbone bağlı hidrojen atomu 4 numaralı karbon üzerindeki hidrojenler ile ABX sistemi yapar. H_A protonunun δ 2.80-3.30, J_{AB} : 16-18 Hz, J_{AX} : 4-10 Hz; H_B protonunun 3.30-3.90, J_{BX} : 8-13 Hz; H_X protonunun ise 4.80- 6.15 ppm de piklerinin gözlenmesi bileşiğin pirazolin olarak tanınmasında belirleyici pikler olarak söylenebilir.



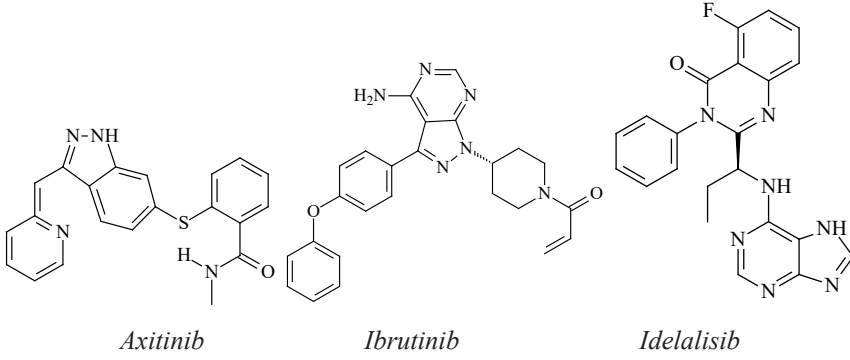
1 numaralı konumdaki N atomu üzerinde sübstitüent bulunmayan 2-Pirazolin ve türev bileşiklerinin ^{13}C -NMR spektrumlarında, 3 numaralı konumunda yer alan karbon atomunun 152.7-172.4 ppm, 4 numaralı karbon atomu 40.9-41.9 ppm de ve 5 numaralı karbon atomu 61.3-62.2 ppm'de pikler görülmesi pirazolin bileşiklerinin destekler verilerdir. Sübstitue bulunan pirazolin bileşiklerinde ise bu değerlerde bağlı sübstituentin kimyasal özelliklerine bağlı olarak aşağı alan-yukarı alana kaymalar olduğu söylenebilir.

Kütle spektrumlarında ise sübstitue pirazolin bileşiklerinde öncelikli ayrılmanın bağlı bulunan fenil, furil, semikarbazit gibi grupların öncelikle ayrıldığı daha sonra ki kopmaların halkadaki proton H üzerinden gerçekleşerek daha küçük halkalı siklopropana dönüşümle sonuçlandığı görülmektedir (Özdemir, 2005).

Pirazolin Bileşiklerinin Biyolojik Aktivite Özellikleri

Gelişen ve değişen tedavilerle beraber kanser hastalığının tedavisi için kullanılan ya da klinik olarak geliştirilme durumunda olan antineoplastik ilaçların bileşiminde genel olarak heterosiklik halkalar bulunduran pirimidin, oksadiazol, triazol ve tetrazol gibi bileşikler bulunmaktadır (Kandepu, 1999; Zhao ve Wang, 2006). Bunlara örnek verecek olursak DNA polimeraz enzimini inhibe eden *Sitarabin*, akut miyeloid lösemi ve lenfositik lösemi tedavisinde kullanılan pirimidin halkası bulunduran bir antikanser ilaç etkin maddesidir. *Nilotinib* ve *Dasatinib*, pirimidin halka yapısı taşıyan protein tirozin kinaz inhibitörü olup kronik miyeloid lösemi ve akut lenfoblastik lösemi tedavisinde kullanılan antikanser etkin maddelerdir. *Bleomisin* non-Hodgkin lenfoma, baş ve boyun, testis, penis, serviks ve vulvada meydana gelen skuamöz hücreli karsinom tedavilerinde kullanılan ilaç etkin maddesidir (Rx MediaPharma, 2016). Alzheimer hastalığının ilerlemesini durdurmak için kullanılan ilaçların yapısında pirazolin türevi bileşikler bulunmaktadır (Özçelik vd., 2019; Lao vd., 2019).

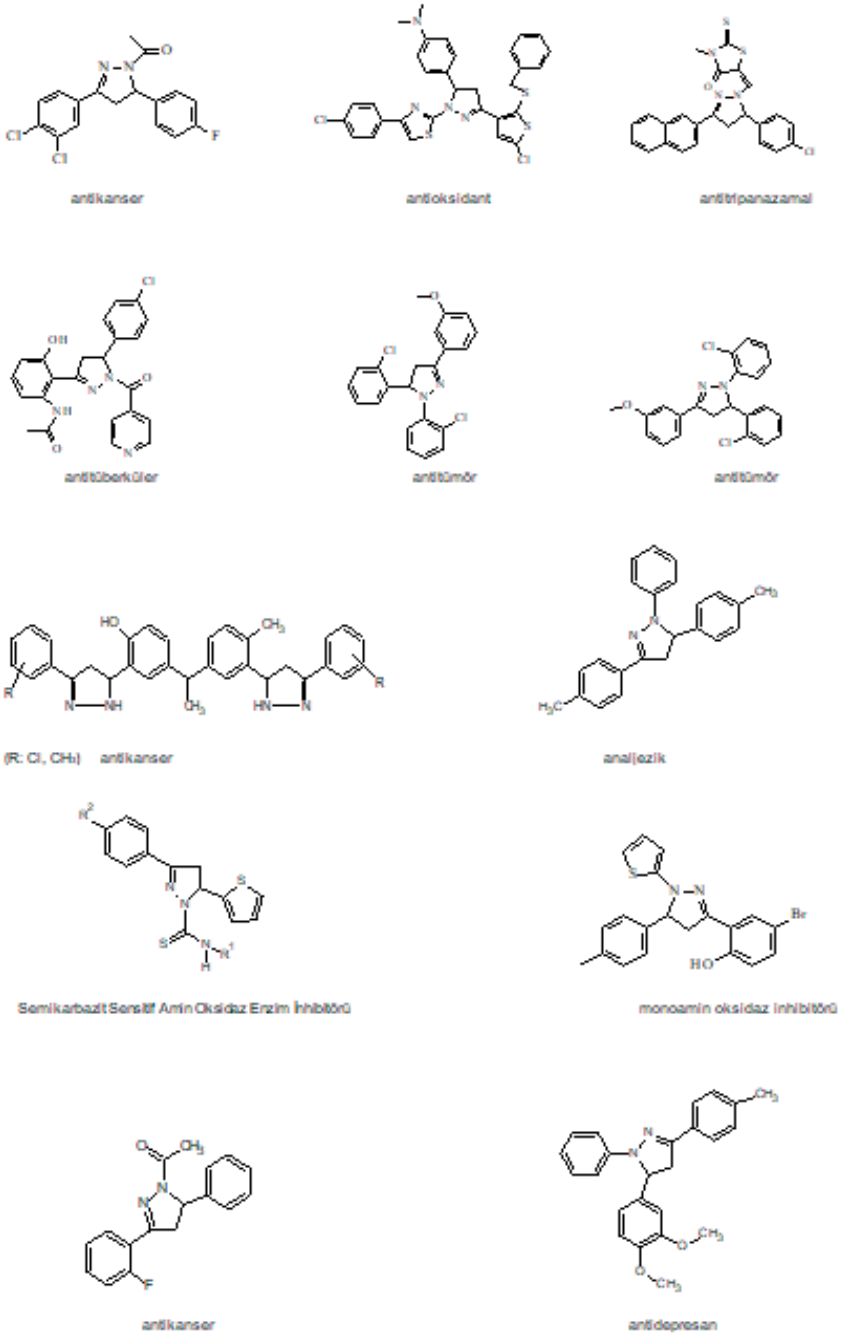
Yapılarında 2-pirazolin halkası içeren *Axitinib* böbrek kanseri hastalığının tedavisinde, *İbrutinib* manto hücreli lenf kanseri hastalığında, *Idelalisib* ise kronik lenfositik lösemi tedavisinde kullanılan ilaç etken maddeleri olup molekül şekilleri aşağıda verilmiştir (Şekil-24).



Şekil 24. 2-Pirazolin içeren ilaç etken maddeleri

Pirazollerin redüksiyonu sonucu oluşan pirazolin ve türevi bileşiklerin yapısında 2 adet heteroatom N atomu bulundurması sebebiyle oldukça geniş biyolojik aktiviteye sahiptir. Geçmişten günümüze biyolojik ve farmakolojik aktiviteleri nedeniyle yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bunun yanı sıra Parkinson, Alzheimer hastalığı ve beyin ödeminin tedavisinde kullanılan ilaçların yapısında yine pirazolin bileşiklerinin bulunmaktadır. Pirazolin ve türevi bileşiklerin antibakteriyel, antifungal, antiproliferatif, immünsüpresif, diüretik, insektisidal, sitotoksik, hipoglisemik, lokal anestezi, analjezik, antiinflamatuvar, antihipertansif, antikonvülsan, antidepresan, antihelmentik, asetilkolinesteraz inhibitörü aktivitesi, anti amin oksidaz inhibitörü, açıl-CoA inhibitörü, Semikarbazit sensitif amin oksidaz enzim inhibitörü, anti-HIV, antitümör ve son yıllarda ağırlık olarak antikanser aktivite gösterdiklerine dair çalışmalar literatürde oldukça fazla sayıda bulunmaktadır.

Tri substitue 2-pirazolin türevi bileşiğinin bazı funguslara karşı etkinliğinin araştırılması sonucunda olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Vikash vd., 2017) Gram pozitif, Gram negatif ve funguslara karşı oldukça yüksek (6,25- >200 µg/mL) sonuçların elde edildiği çalışmalar da literatürde bulunmaktadır. 2-pirazolin bileşikleriyle ilgili özellikle son yıllarda artan sayılarla antikanser çalışmaları da mevcut olup, çalışmalar sonucunda bu bileşiklerin etkili büyüme inhibisyon GI50 (MG-MID) değerleri ve sitotoksik aktivite değerleri TGI (MG-MID) tespit edildiği birçok çalışma mevcut olup bu sonuçlar literatüre kazandırılmıştır. Ayrıca antitüberküloz, antitümör ve monoamin oksidaz (MAO) inhibitör ajanlar olarak değerlendirilmesi ve referans olarak kullanılan standart bileşiklerden daha yüksek yada yakın aktivitelere sahip değerlerin deneysel çalışmalar sonucunda bulunması bilim insanlarını biyolojik aktivite ön görülü olarak Doccking çalışmalarının yapılarak yeni pirazolin türevli bileşiklerini sentezlenmesine yöneltmiştir. Pirazolin bileşikleriyle ilgili literatürde yer alan bazı biyoaktif bileşikler aşağıda sıralanmıştır.



Şekil 25. Biyoaktif bazı pirazolin bileşikleri

DeneySEL olarak aktivite bulunan fakat klinik çalışmalarda belli bir basamaktan sonra farmakolojik olarak onay alamayan pirazolin bileşikleri

de bulunmaktadır. Farmakoloji de kullanılacak olan sentetik bileşiklerin faz 3 aşamasından sonra kullanım onayından sonra listeye girebilmesi aşamasının oldukça zorlu bir süreç olduğu bilinmelidir. Son yıllarda çeşitli enzim inhibitörlerine dair pirazolin bileşiklerinin sentezi yapılmış ve aktivite açısından yapılan çalışmalarda yüksek değerler bulunmuş olsa da sitotoksite yada enzime bağlanma da geri dönüşümlü inhibisyon reaksiyonu gerçekleştirmemesi gibi hücre içerisinde bazı istenmeyen durumların meydana gelmesinden ötürü ilaç endüstrisinde kullanım açısından zorluklar ve beklenmeyen durumlar ortaya çıkmaktadır.

Örneğin Alzhemir tedavisinde kullanılan ilaçların asetil kolin esteraz inhibitör aktivite gösterdiği bilinmektedir (Özçelik vd., 2019; Chigurupati vd., 2016). Bu ilaçlardan bazıları rivastigmin, galantamin ve donepezil olup bu ilaçların hastalığı tedavi etmek yerine ilerleyişini durdurma özelliğine sahiptir. α 7-nikotinic asetilkolin reseptörleri (Hashimoto vd., 2005)de bu anlamda bu hastalığın tedavisinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Enceniline de yine Alzhemir tedavisinde oral aktif ajan olarak bulunmuş faz II denemelerinde klinik olarak güvenlik veya tolere edilebilirlik açısından uygun bulunmuş fakat faz III aşamasında gastrointestinal sistem üzerinde ciddi yan etkiler meydana gelmesinden dolayı klinik çalışmaları durdurulmak durumunda kalmıştır (Lao vd., 2019).

Fakat bu durum günümüzün önemli rahatsızlıkları olan Alzhemier veya akciğer, meme, lenfoma gibi oldukça yaygın görülen kanser hastalıklarının tedavisinde kullanılacak alternatif etken madde arayışına engel olmamalıdır.

KAYNAKÇA

- Abran, A., Csampai, A., Kotschy, A., Barabas, O. ve Sohar, P. 2001. Study on ferrocenes, part 9 [1] substrate selective transformations of some ferrocenylhydrazones. *Journal of Molecular Structure*, 569 (1-3), 185-194.
- Adamsan, D.W., Kenner, J. 1937. Improved Preparations of Aliphatic DiazoCompounds. and Certain of Their Properties: *J. Chem. Soc.* 1551.
- Afsah, E.M., Kandeel, E.E.D.M., Khalifa, M.M. ve Hammouda, W.M. 2007. Mannich bases as synthetic intermediates: Synthesis of 3- and 4- functionalized 2-pyrazolines. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences*, 62 (4), 540-548.
- Ahmad, P., Woo, H., Jun, K. Y., Kadi, A.A., Abdel-Aziz, H.A., Kwon, Y., Rahman, A.F. 2016. Design, synthesis, topoisomerase I & II inhibitory activity, antiproliferative activity, and structure–activity relationship study of pyrazoline derivatives: An ATP-competitive human topoisomerase II α catalytic inhibitor. *Bioorg. Med. Chem.*, 24, 1898-1908.
- Agarwai, O. P. 2009. *Organic chemistry reactions and reagents*. Krishna Prakashan Media (P) Ltd.
- Alex, J.M. ve Kumar, R. 2014. 4,5-Dihydro-1H-pyrazole: an indispensable scaffold. *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, 29 (3):427-442.
- Alkorta, I. & Elguero, J. 2015. The tautomerism of pyrazolines (dihydropyrazoles). *J. Chil. Chem. Soc.*, 60 (2):2966-2970.
- Angeloni, A.S., Bellotti, A. ve Coghi, E. 1963. Pyrazolines IV. Synthesis of 3-(2-furyl) pyrazolines. *Annali Di Chimica*, 53 (10), 1392-1398. Ref: C.A., 1360, 9270d, 1964.
- Azzarello, E. (1906). Some pyrazoline ketones. *Gazz. Chim. Ital.*, 36, 50-56.
- Bagheri, M., Shekarchi, M., Jorjani, M., Ghahremani, M.H., Vosooghi, M. ve Shafiee, A. 2004. Synthesis and antihypertensive activity of 1-(2-thiazolyl)-3,5-disubstituted-2-pyrazolines. *Archiv Der Pharmazie*, 337 (1), 25-34.
- Bardalai, D. ve Panneerselvam, P. 2012. Pyrazole and pyrazoline derivatives: potential anti-inflammatory and analgesic agents, *International Research Journal of Pharmaceutical and Applied Sciences*, 2, 3, 1-8.
- Carrion, M.D., Camacho, M.E., Leon, J., Escames, G., Tapias, V., AcunaCastroviejo, D., Gallo, M.A. ve Espinosa, A. 2004. Synthesis and iNOS/nNOS inhibitory activities of new benzoylpyrazoline derivatives. *Tetrahedron*, 60 (18), 4051-4069.
- Chigurupati, S., Selvaraj, M., Mani, V., Selvarajan, K. K., Mohammad, J. I., Kaveti, B., Bera, H., Palanimuthu, V. R., Teh, L. K., & Salleh, M. Z. 2016. Identification of novel acetylcholinesterase inhibitors: Indolopyrazoline derivatives and molecular docking studies. *Bioorganic Chemistry*, 67:9-17. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2016.05.002>.

- Chovatia, Ys., Gandhi, Sp., Gorde, Pl., Bagade, Sb. 2010. Synthesis and antibacterial activity of some pyrazoline derivatives. *Oriental Journal of Chemistry*, 26(1):275-278, 2010
- Cromwell, N.H. ve Graff, M.A. 1952. Three Ring Carbonyl Hyperconjugation in cis and trans Aryl-Aroyl Ethylene Imines and Related Compounds. *Journal of Organic Chemistry*, 17, 414-425.
- Cuadrado, P., Gonzalez Nogal, A.M. ve Martinez, S. 1997. Reactions of pyrazoles and pyrazolium salts with complex metal hydrides and 128 organometallic reagents. Synthesis of pyrazolines and pyrazolidines. *Tetrahedron*, 53 (25), 8585-8598.
- Curtius, T., Wirsing, F. 1894a. Derivate des diamids mit geschlossener atomgruppierung II. Abhandlung ueber das pyrazolin und einige seiner derivate. *J. Prakt. Chem.*, 50(1), 531-554.
- Curtius, T., Fösterling, H.A. 1894b. Umlagerung von Ketazinen in Pyrazoline: *Chem. Ber.* 27, 770.
- Dipankar, B., Panneerselvam, P., Asish, B. 2012. Synthesis characterization and antimicrobial activities of some 2-pyrazoline derivatives. *Asian J. Pharm. Clin. Res.*, 5(4):42-46.
- Eistert, B. 1941. Neuer Methoden der preparativen organischen Chemie. 10. Synthesen mit Diazomethan; *Angew. Chem.* 54, 124.
- Elmeligie, S., Khalil, N.A., Ahmed, E.M., Emam, S.H., Zaitone, S.A. 2016. Synthesis of new N 1 -substituted-5-aryl-3-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-2-pyrazoline derivatives as antitumor agents targeting the colchicine site on tubulin. *Biol. Pharm. Bull.*, 39, 1611-1622.
- El-Rayyes, N.R., Al-Awadi, N.A. 1985. Synthesis of 2-pyrazolines and 3,5-pyrazolidinediones. *Synthesis*, 11, 1028-1042.
- Fischer, E. ve Knoevenagel, O. 1887. Ueber die verbindungen des phenylhydrazins mit acrolein, mesityloxyd und allylbromid. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 239 (2), 194-206.
- Galley, G., Pätzelt, M. ve Jones, P.G. 1995. Diastereofacial selectivity of the cycloaddition of diazo compounds to enones. *Tetrahedron*, 51, 1631-1640.
- Hashimoto K., Koike K., Shimizu E., Iyo M. 2005. “ $\alpha 7$ Nicotinic Receptor Agonists as Potential Therapeutic Drugs for Schizophrenia” *Curr. Med. Chem. –Central Nervous System Agents.* 5:171-184.
- He, J., Ma, L., Wei, Z., Zhu, J., Peng, F., Shao, M., Lei, L., He, L. ve Tang, M. 2015. Synthesis and biological evaluation of novel pyrazoline derivatives as potent anti-inflammatory agents, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 25, 2429–2433.
- Jones, W.D., Kane, J.M. ve Sill, A.D. 1983. The Reaction of 4-Alkyl-3- Thiosemicarbazides with b-Haloketones. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 20 (5), 1359-1361.

- Gajewski, F. ve Brzozowski, Z. 1978. New Compounds and Reactions of Sulfonylamides with Amines. Syntheses of Some N-(4-[2-(Pyridinecarboxamido)-Ethyl]benzenesulphonyl-Alkyl-2-Pyrazoline-2-Carboxamides). *Acta Poloniae Pharmaceutica*, 35 (2), 157-160.
- Gdaniec, M., Saczewski, F. ve Brzozowski, Z. 2007. N-Amidinio-3,5,5-trimethyl-2-pyrazoline-1-carboxamide chloride (BPC-151), an oral hypoglycaemic agent. *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, 63, O124-O125.
- Geeta Joshi nee Pant Pramod Singh, Rawat, B.S., Rawat, M.S.M., Joshi, G.C. 2011. Synthesis, characterization and fluorescence studies of 3,5-diaryl substituted 2-pyrazolines. *Spectrochimica Acta Part A*, 78:1075-1079.
- Gökhan, N., Yesilada, A., Ucar, G., Erol, K. ve Bilgin, A.A. 2003. 1-Nsubstituted thiocarbonyl-3-phenyl-5-thienyl-2-pyrazolines: Synthesis and evaluation as MAO inhibitors. *Archiv Der Pharmazie*, 336 (8), 362-371.
- James, J.P., Bhat, K.I., More, U.A., Joshi, S.D. 2018. Design, synthesis, molecular modeling, and ADMET studies of some pyrazoline derivatives as shikimate kinase inhibitors. *Med. Chem. Res.*, 27, 546-559.
- Jarboe, C.H. 1967. Pyrazolines and pyrazolidines. R.H. Wiley (Ed.), *The Chemistry of heterocyclic compounds: Pyrazoles, pyrazolines, pyrazolidines, indazoles and condensed rings içinde* (s. 177-278). New York: John Wiley and Sons.
- Jeong, T.S., Kim, K.S., An, S.J., Cho, K.H., Lee, S. ve Lee, W.S. 2004. Novel 3,5-diaryl pyrazolines as human acyl-CoA : cholesterol acyltransferase inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 14 (11), 2715-2717.
- Kahrıman, N. 2020. Yeni 3,5-disubstitüe-2-pirazolin türevlerinin sentezi ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(1):34-47. DOI: 10.25092/baunfbed.673471.
- Kandepu NM. 1999. Mannich bases of chalcones and cyclohexanones as candidate cytotoxic agents. Ottawa: University of Saskatchewan.
- Karabacak, M., Altıntop, M. D., Çiftçi, H. İ., Koga, R., Otsuka, M., Fujita, M., ve Özdemir, A. 2015. Synthesis and evaluation of new pyrazoline derivatives as potential anticancer agents, *Molecules*, 20, 19066-19084.
- Khatik, G.L., Datusalia, A.K., Ahsan, W., Kaur, P., Vyas, M., Mittal, A., Nayak, S.K. 2018. A retrospect study on thiazole derivatives as the potential antidiabetic agents in drug discovery and developments. *Curr. Drug Discov. Technol.*, 15, 163-177.
- Knorr, L. ve Blank, A. 1885. Ueber die einwirkung des benzoylacetessigesters auf phenylhydrazin. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 18 (1), 311-317.
- Kuday, H. 2015. İndol Halkası İçeren Şalkonlara Katılma Reaksiyonlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye.

- Lao K., Ji N., Zhang X., Qiao W., Tang Z., Gou X. 2019. Drug development for Alzheimer's disease: review. *Journal of Drug Targeting*, 27:2, 164-173.
- Lévai, A. 2002. Synthesis of 2-pyrazolines by the reactions of α,β -unsaturated aldehydes, ketones, and esters with diazoalkanes, nitrile imines, and hydrazines. *J. Heterocycl. Chem.*, 39 (1), 1-13.
- Lu, Z.H., Gu, X.J., Shi, K.Z., Li, X., Chen, D.D., Li, C. 2017. Accessing anti-human lung tumor cell line (A549) potential of newer 3,5-disubstituted pyrazoline analogs. *Arab. J. Chem.*, 10, 624-630.
- Özçelik, A. B., Akdağ, M., Ergün, M. & Uysal, M. 2019. Alzheimer Hastalığının Tedavisinde Kullanılan İlaçlar ve Yeni Yaklaşımlar . *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 12 (2) , 1149-1159. DOI: 10.18185/erzifbed.591088.
- Özdemir, Z. 2005. 3-Heteroaril-2-pirazolin Türevleri Üzerinde Çalışmalar, Yüksek Lisans Tezi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Farmasötik Kimya Programı, Hacettepe Üniversitesi Ankara, Türkiye.
- Palaska, E. (1991). Bazı 1-tiyokarbamoil pirazolinler üzerinde çalışmalar.. Doktora Tezi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye.
- Pechmann, H.V. 1894. Ueber diazomethan. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 27 (2), 1888-1891.
- Perdana F., Eryant. Y. ve Zamri A. 2015. Synthesis and Toxicity Assessments Some para-methoxy Chalcones Derivates. *Procedia Chemistry*, 16, 129-133.
- Raiford, L.C., Manley, R.H. 1940. Formation of Pyrazolines from Unsymmetrically Substituted Dibenzalacetones. *Journal of Organic Chemistry*, 590-597.
- Ramkumar, V. & Kannan, P. 2015. Novel heterocyclic based blue and green emissive materials for opto-electronics. *Optical Materials*, 46, 314-323.
- Rezessy, B., Zubovics, Z., Kovacs, J. ve Toth, G. 1999. Synthesis and structure elucidation of new thiazolotriazepines. *Tetrahedron*, 55 (18), 5909-5922.
- Rx MediaPharma®, İnteraktif İlaç Bilgi Kaynağı, 2016.
- Sever, B. 2019. Yeni Pirazolin Türevlerinin Sentezi ve Antikanser Etki Çalışmaları. Doktora Tezi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir,
- Sarkar A. ve Bhattacharya C. S., (2012). "Selective fluorescence resonance energy transfer from serum albumins to a bio-active 3-pyrazolyl-2-pyrazoline derivative: A spectroscopic analysis", *Journal of Luminescence*, 132,2612-2618.
- Salgın-Gökşen, U. 2015. Bazı yeni 2-pirazolin türevlerinin sentezi ve monoamin oksidaz (MAO) inhibitör aktiviteleri üzerinde çalışmalar. Doktora Tezi., Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

- Sayed, G.H. 1980. Synthesis of Some New Pyrazolines from 4-Nitro and 4-Chloro-4'-methoxybenzalacetophenones; *Indian J. Chem.* 19B, 364.
- Shaaban, M.R., Mayhoub, A.S., Farag, A.M. 2012. Recent advances in the therapeutic applications of pyrazolines. *Expert Opin. Ther. Pat.*, 22 (3), 253-291.
- Singh, N., Sangwan, N.K. ve Dhindsa, K.S. (2000). Synthesis and fungitoxic activity of 5-aryl-1-formyl-4,5-dihydro-3-(2-hydroxyphenyl)-1H-pyrazoles and their complexes. *Pest Management Science*, 56 (3), 284-288.
- Smith, L.I., Howard, K.L. 1943. The action of aliphatic diazo compounds upon α,β -unsaturated ketones. III. Benzalacetone and diazomethane. *Journal of the American Chemical Society*, 65, 165-166.
- Spencer, E.Y., Wright, G.F. 1941. The Action of Diazomethane on Lactones and on Lignins; *J. Am. Chem. Soc.* 63, 2017.
- Stamper, M. ve Aycock, B.F. 1954. The Reaction of Hydrazine with Mannich Bases. *Journal of the American Chemical Society*, 76 (10), 2786-2788.
- Qin, H. L., Shang Z. P., Jantan, I., Unsal Tan, O., Hussain M. A., Sher, M., Bukhari ve S. N. Abbas., Molecular docking studies and biological evaluation of chalcone based pyrazolines as tyrosinase inhibitors and potential anticancer agents, *RSC Advances*, 5, 46330-46338, (2015)
- Thakare, V.G. ve Wadodkar, K.N. 1986. Synthesis of Isomeric D-2-Pyrazolines. *Indian Journal of Chemistry Section B-Organic Chemistry. Including Medicinal Chemistry*, 25 (6), 610-612.
- Vikash K. Mishra, Mitali Mishra, Varsha Kashaw, Sushil K. Kashaw. 2017. Synthesis of 1,3,5 trisubstituted pyrazolines as potential antimalarial and antimicrobial agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 25 1949–1962 6.
- Viveka, S., Dinesha, Shama, P., Nagaraja, G. K., Ballav, S. ve Kerkar, S. 2015. Design and synthesis of some new pyrazolyl-pyrazolines as potential anti-inflammatory, analgesic and antibacterial agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 101:442-451.
- Yıldırım, B. 2020. Hidrazinlenmiş bazı kalkon türevlerinin insan serum albumin ve model membran sistemlerdeki floresans karakteristiği. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Temmuz 2020, Erzincan, Türkiye.
- Yusuf, M. ve Jain, P. 2014. Synthetic and biological studies of pyrazolines and related heterocyclic compounds, *Arabian Journal of Chemistry*, 7:553-596.
- Wear, R.L. 1951. The Structure of Ethylketene Dimer. *Journal of the American Chemical Society*, 73 (5), 2390-2391.
- Zhao, G. ve Wang, X. 2006. Advance in Antitumor Agents Targeting Glutathione-S-Transferase, *Curr. Med. Chem.*, 13, 1461-1471.

BÖLÜM 2

PESTİSİTLERİN BÜYÜME VE GELİŞME ÜZERİNE ETKİSİNİN BELİRLENMESİNDE *GALLERIA MELLONELLA*'NİN ROL MODEL OLARAK KULLANILMASI

*Halil Uğur AYTEKİN*¹

¹ Öğretim Görevlisi, Gaziantep Üniversitesi, Araban Meslek Yüksekokulu,
haytekin@gantep.edu.tr ORCID ID: 0000-0002-3811-4295

1.GİRİŞ

Dünyada yaşayan yaklaşık 10.000 böcek türünün tarım ürünlerinde önemli zarara neden olduğu belirlenirken yaklaşık 700 tür ise depo ve tarlalarda ciddi mahsul kayıplarına neden olduğu tespit edilmiştir (Ware ve Whitacre, 2004).

Bu durum hızla artan nüfusun beslenme ihtiyaçlarının karşılanması amacıyla zararın önüne geçebilmek için devrim niteliğinde olan pestisitlerin tarımda kullanılmaya başlamasına neden olmuştur. Pestisitler ilk kullanıldığı yıllarda tarım ürünlerinde hastalık ve zararlılara karşı dayanıklılık arttırması ve mahsul verimi artışı yönünden başarı sağlamasına rağmen zaman içerisinde bu durumun olumsuz tarafları ortaya çıktığı tespit edilmiş olup, pestisitlerin tarım ürünlerinde kalıntı bıraktığı belirlenmiş ve bu durum canlılar açısından önemli bir risk etmeni olarak ortaya çıkmıştır (Elbert vd. 2001).

Kullanılan pestisitler sadece toprak, hava, su kalitesini etkilemekle kalmamış; aynı zamanda mikro ve makro flora ve fauna gibi birçok diğer çevresel faktörleri etkilemiş olup bunun yanı sıra insan sağlığı açısından da ciddi durumların ortaya çıkmasına neden olmuştur (Pimentel ve Burgess, 2014).

Pestisitlere kısa süreli maruz kalma baş dönmesi, kusma ve mide bulantısı, baş ağrıları, uyku güçlüğü, deri döküntüleri, kas seğirmeleri nefes almada zorluklara neden olurken uzun süreli maruziyet ise beyin hasarı, kalıcı böbrek hasarı hatta ölüme sebebiyet verebilmektedir (Sharma vd.2020).

Küresel olarak, pestisit maruziyetinden kaynaklanan üç milyondan fazla akut zehirlenme vakası ve yıllık tahmini 300 bin ölüm oranı rapor edilmiştir (Usha vd. 2017).

Pestisitlerin etkisin belirlenmesi amacıyla yapılan araştırmalarda büyük bal mumu güvesi olarak tanınan *Galleria mellonella* üretiminin kolay olması, oda ısısında ve petri kaplarında üretilmesi ve özel bir barındırma sistemine ihtiyaç duyulmaması nedeniyle araştırmalarda tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra yüksek miktarda (~20-50 µL) hemolenf sıvısı elde edilebilmesi *G. mellonella* larvasının araştırmalarda tercih edilmesinin önemli nedenleri arasında sayılabilir (Mukherjee vd.2011; Cook ve McArthur, 2013; Brandt vd.2016).

İnsektisitlerin *G.mellonella*'nın büyüme ve gelişiminin belirlenmesi amacıyla yapılan araştırmalar oksidatif stres parametresinin etkisinin anlaşılabilmesi açısından önem arz etmekte olup bu konuda yapılan çalışmalar aynı zamanda insektisitlerin bölgede bulunan canlılara nasıl etki ettiğinin anlaşılabilmesi açısından önem arz etmektedir.

Büyük balmumu güvesinin yumurta, larva, pupa ve ergin olmak üzere dört farklı yaşam evresinde gelişir. Büyüme ve gelişme araştırmalarında insektisitlerin büyük balmumu güvesinin her bir yaşam evresindeki gelişim süresine etkisi araştırılır.

2. Yaşam döngüsü

G. mellonella bal arılarının kovanlarında ekonomik açıdan ciddi kayıplara neden olan bal, propolis ve arıların dökülmüş derileri ile beslenen dünyanın birçok yerinde bulunabilen büyük balmumu güvesi olarak tanınan Pyralidae familyasına ait olan bir türdür. İklimsel faktörlere bağlı olarak gelişen yumurta, larva, pupa ve ergin evresinden oluşan yaşam döngüsü aylarca sürebilir. Ergin dişiler oluştuktan sonra çiftleşme olayı gerçekleşir ve kümeler halindeki yüzlerce yumurtayı kovandaki boşluklara bırakırlar. Larvaların ortaya çıkması iklim şartlarına bağlı olup sıcaklığın uygun olduğu durumlarda bu süre 1 hafta iken uygun sıcaklık aralığı oluşmamışsa larvanın çıkış süresi aylarca sürebilir. Larvalar çıktıktan sonra kovanda yer alan bal ve petek ile beslenirler. Larva dönemi 3 hafta ile 2 ay sürmekte olup bu süre çevre koşullarına bağlı olarak değişebilir. Gelişimini tamamlayan larvalar koza örür ve pupa sürecine girer. Bu dönem 1 ay ile 6 ay arasında değişebilmektedir (Al-Gubory vd.2010; Kwadha vd.2017; Öztürk ve Akdoğan, 2018).

Bu türlerin gelişim sürecini etkileyen önemli faktörlerden biri de ortamda kullanılan kimyasallardır.

Galvan vd., (2006), yapmış oldukları araştırmada spinosad ve indoxacarb'ın *Harmonia axyridis* (Pallas)'in larvaların yaşam süresinin kısalmasına yol açtığı ve ergin hale geçemediği belirlenmiştir.

Kimyasallara bağlı olarak ortaya çıkan oksidatif stresin oluşturduğu serbest radikaller zararlı böcekler dışında ortamda bulunan faydalı böceklerinde gelişim evreleri ve yumurtlamasını etkileyerek zarar görmesine yol açmaktadır (Al-Gubory vd.2010; Kwadha vd.2017; Öztürk ve Akdoğan, 2018; Meltem ve Avni, 2019).

2.1. Yumurta dönemi

Büyük balmumu güvesi yumurtaları elipsoid veya küremsi şekilde olup beyaz veya pembemsi renklere sahiptir. Yumurtanın yüzeyi dalgalı çizgiler sebebiyle pürüzlü bir yapıdadır (Paddock, 1918; Ellis vd.2013).

Yumurtalar farklı boyutlarda olup ortalama uzunluğu $0,45 \pm 0,04$ mm genişlik ise $0,36 \pm 0,02$ mm dir. Büyük balmumu güvesi yumurtaları (29°C - 35°C) sıcaklıklarda sahip sıcaklıklarda daha hızlı gelişirken (18°C) ve daha altındaki havalarda ise gelişim süresinin yaklaşık 30 gün olduğu görülmüştür. (Ellis vd. 2013).

Yumurtalar aşırı soğukta (0°C’de veya altında) hayatta kalma süresi 4-5 saat iken aşırı sıcak havalarda (46°C’nin üzerinde) ortalama sürenin 70 dakika olduğu görülmüştür. Büyük balmumu dişi güveleri kümeler halinde ortalama 50 ile 150 arasında yumurta yumurtlar (Williams, 1997).



Şekil 1. *Galleria mellonella* yumurta (lepiforum.org)

2.2. Larva dönemi

Yumurtadan çıktıktan sonra, beyazımsı renkte olan büyük balmumu güvesi larvaları yaklaşık 1-3 mm uzunluğunda ve 0.12-0.15 mm’ çapa sahiptir (Paddock, 1918; Smith, 1965).

Olgun büyük balmumu güvesi larvaları ahşaba delik açabilir ve genellikle kovan gövdesinin veya çerçevelerin ahşap kaplarında tekne şeklinde girintiler yapabilir. Kovanda pupa yapacak bir yer bulduktan sonra, larva, koza olacak ipek ipliklerini döndürmeye başlar. Çoğu zaman kozaların kazılan girintilere tutundukları ve arı yuvasının çevresinde toplandıkları görülür (Paddock, 1918).



Şekil 2. *Galleria mellonella* larva (lepiforum.org)

2.3. Pupa dönemi

Büyük balmumu güvesi pupası ortalama 12-20 mm uzunluğunda ve 5-7 mm çapındadır (Paddock, 1918; Smith, 1965; Ellis vd.2013).

G. mellonella pupası kirli beyaz veya kırmızımsı kahverengi renge sahiptir. Kozadan pupa süresine geçiş zamanı larvanın koza içindeki durumuna ve sıcaklığa bağlı olup bu süre ortalama 3 gün ile 6 gün arasında değişmektedir (Ellis vd.2013).

Dişi pupalar normalde erkeklerden daha uzun olup, pupada da erginlik döneminde olduğu gibi cinsel dimorfizm mevcuttur (Smith, 1965).



Şekil 3. *Galleria mellonella* pupa (lepiforum.org)

2.4 Ergin Dönemi

Ergin balmumu güvesinin ortalama vücut uzunluğu yaklaşık 15 mm olup, kanat açıklığı 31 mm ve 169 mg ağırlığa sahiptir (Paddock, 1918; Smith, 1965; Page vd.1997; Williams, 1997; Ellis vd.2013).

Genel olarak ön ve arka kanatlar gri renkte olup, arka kanatın üçte biri kadar bronz renklidir. Erkek büyük balmumu güveleri dişilerden biraz daha küçük olup kanatlar daha açık renkli olup, dişilerin aksine girintili, taraklı bir ön kanat marjına sahiptir. Her iki cinsiyette, ön kanatlar pullarla kaplı üçte ikisi ile değişen yoğunlukta pigmentasyon gösterirken arka kanatlar daha koyu renk içerir (Smith, 1965; Ferguson, 1987; Williams, 1997; Ellis vd.2013).



Şekil 4. *Galleria mellonella* ergin (lepiforum.org)

3. Oksidatif stres ve Serbest radikaller

Kimyasallar (pestisitler, metaller, duman, anormal oksijen konsantrasyonu, vb.) günümüzde birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmakta olup bunlar serbest radikaller ve antioksidanlar arasındaki dengeyi bozarak lipitlerin proteinlerin karbonhidratların nükleik asitlerin yapısının hasar görmesine neden olur. Bu durum ise oksidatif stres olarak adlandırılır (Prior ve Cao, 1999; Azab vd. 2017).

Oksidatif stres koşullarında reaktif oksijen türlerinin geçici veya kalıcı olmasına bağlı olarak hücrel bileşenlerin zarar gördüğü belirlenmiştir. (Wang vd. 2018)

Reaktif oksijen türleri proteinler, lipidler ve nükleik asit gibi hücrel makromoleküller üzerindeki zararlı etkileri, proteinlerde ve nükleik asitte değişikliklere neden olmaktadır. Bu serbest radikallerin oluşumu şeker hastalığı, kalp hastalıkları, ateroskleroz, karaciğer hastalıkları ve kanserler gibi birçok hastalığın başlamasına ve ilerlemesine yol açmaktadır (Halliwell, 2007).

Hücreler arası bağlantıların doğru bir şekilde gerçekleşebilmesi için reaktif oksijen türlerinin eşik seviyesini koruyabilmesine bağlıdır. Reaktif oksijen seviyesinin artışına bağlı olarak sinyal iletimindeki hasar bileşenleri zarar görür ve bu durum aşırı sinyal oluşumuna neden olur. Bunun sonucunda hücrel işlevin bozulmasına neden olur. Bu durum ise kanser oluşumunu başlatabilen lipit protein ve DNA gibi temel makromoleküllerde geri dönüşümü olmayacak bir şekilde hasar ile sonuçlanır. Bu sebeple Reaktif oksijen konsantrasyonu bir dizi antioksidan ve detoksifiye edici enzimi de içeren çeşitli savunma mekanizmaları tarafından kontrol edilmelidir. (Imlay, 2003)

Çizelge 1. *Oksidatif stres ile ilgili radikaller (Halliwell, B., Gutteridge, J.M.C.1999; Karabulut, H., Gülay, M. Ş. 2016)*

*ROOH(LOOH)	Organik hidroperoksit	
*ROO. (LOO.)	Peroksil radikali	
*RO. (LO.)	Alkoksil radikali	Organik radikal
*H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit	O ₂ ⁻ ya da O ₂ den oluşur
*O ₂ ⁻	Süperoksit anyonu	Tek elektron redükte durum
* ¹ O ₂	Singlet moleküler oksijen	
* OH	Hidroksil radikali	Fazla reaktiftir
*HOCl	Hipokloröz asit	Nötrofillerde oluşur
*H ₂ O .	Perhidroksil anyonu	Protonlaşmış O ₂ ⁻ oldukça lipid çözünür
RO	Ekşite karbonil	

Reaktif oksijenler türleri iki gurup içerisinde değerlendirilir. Bir veya daha fazla eşlenmemiş molekül veya atoma sahip olan yüksek enerjili grup olarak adlandırılan serbest radikal gurubu ve serbest radikallerin eşlenmesi sonucu oluşan eşlenmiş elektro gurubuna sahip olan serbest olmayan radikal grubundan oluşur. Eşlenmemiş elektrona sahip olan serbest radikaller kısa ömürlüdür (Phaniendra vd. 2015).

3.1. Bazı serbest radikallerin özellikleri

3.1.1 Süperoksit Radikali (O₂⁻)

Hücrenin mitokondrisinde meydana gelen süperoksit radikali (O₂⁻) molekülün bir elektron alıp indirgenmesi sonucu oluşmakta olup yüksek derecede reaktif olmayan radikaldir. Elektron transport zincirinde meydana gelmekte olup hidroperoksil (HO₂) ve süperoksit radikali (O₂⁻) olmak üzere iki formda bulunur. Süperoksit radikali pH düştüğü durumlarda reaktif olup çift fosfolipit tabakaya hidroperoksil forma göre girişi daha kolaydır (Phaniendra vd. 2015).

3.1.2 Hidroksi Radikali (OH[•])

Son derece toksik olan hidroksi radikali lipid, protein, karbonhidrat dahil birçok molekül ile tepkimeye girebilen kısa ömürlü bir radikal olarak bilinir. Diğer radikallerle kıyaslandığında hücelere ciddi derece zararlar vermektedir (Liochev ve Fridovich, 1994; López-Jaén vd.2013; Halliwell, 2007).

3.1.3 Peroksil Radikali (ROO[·])

Perhidroksil veya hidroperoksil olarak bilinen peroksil radikali ara ürün olup genel olarak hidrokarbonların oksidasyonun sonucu meydana gelmektedir. Perhidroksil radikali (HOO) en basit form olup süperoksitle- rin protonlanması sonucu oluşur (Fittschen, 2019; Liebert, 2002).

3.1.4 Hidrojen Peroksit (H₂O₂)

Hidrojen peroksit zayıf bir radikal olarak bilinmekte olup hücre içeri- sine kolaylıkla işleyebilir. Serbest bir radikal olmayıp yüksek düzeyde (50 µM) üzerinde sitotoksik etkiye sahiptir (Halliwell vd. 2000).

3.1.5 Singlet Oksijen (¹O₂)

Serbest radikal olmayıp membranlarda serbest kalırsa birçok mole- külü oksitleme özelliğine sahiptir. Böyle bir durumda doku hasarına ve birçok hasara neden olmaktadır. Sigma ve delta olmak üzere iki biçimde bulunabilir (Kanovasky, 1989; Sies ve Menck 1992).

4. BÜYÜME VE GELİŞME ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Geçmişten günümüze kadar insektisitlerin *G.mellonella*'nın büyüme ve gelişme üzerine etkisini anlayabilmek için bu alanda birçok çalışma yapıldı- ğını görmekteyiz. Bu konudaki çalışmalar tarımda uygulanan insektisitlerin bölgedeki faunayı nasıl etkilediğinin anlaşılabilmesi açısından önemlidir.

Pestisitlerin *G.mellonella*'nın yumurta sayısı üzerine yapılan araştı- rmaları incelediğimiz zaman bitkisel kökenli bir bileşik olan azadirachtini *G.mellonella*'nın erginine uygulanmış ve zaman içerisinde yumurta veri- minde düşüş olduğu belirlenmiştir (Malczewska vd.1988).

Yapılan başka bir çalışmada *G.mellonella*'ya niklozamid beslenme yoluyla verilmiş. Yapılan çalışma sonucunda niklozamid'in tüm konsan- rasyonlarını etkileyerek yumurta açılımının düşmesine neden olduğunu gözlemlemişlerdir (Büyükgüzel ve Kayaoğlu, 2014).

Benzer bir çalışmada mebendazolün dört farklı konsantrasyonda (% 0,005, 0,05, 0,5 ve 1 g) besin yoluyla *G.mellonella*'ya verilmiş. Araştıрма- da *G.mellonella*'nın dişi yumurta verimi ve yumurta açılımı üzerine etkisi incelemiştir. Çalışma sonucunda (1 g'lık) besin ile beslenmiş larvalarda hiç- bir şekilde yumurta elde edilememiştir (Çalık vd. 2015).

Alp, (2021) yılında yapmış olduğu çalışmada sulfoxafloor'un denenen düşük konsantrasyonları (0.01 ve 0.10µg) kontrol ile karşılaştırıldığında *G. mellonella* erginlerinin bıraktıkları toplam yumurta sayısında azalmalar olduğu görülmüştür.

Tabi bunun tam aksi sonuçlarda farklı türlerle yapılan çalışmalarda elde edilmiştir. Yapılan bir çalışmada ise imidacloprid T/2 dozu *Tetranychus urticae* türünde dişilerde kontrol grubuna göre yumurta veriminde artışa neden olduğu belirlenmiştir (Recep ve Balcı, 2018).

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, yumurta verimindeki düşüşlerin kullanılan pestisitlerin embriyo gelişimi etkilemesinden kaynaklı ortaya çıkabileceği düşünülmektedir. Uygulanan insektisitlerin toksik etkisinden kaynaklı olarak larvaların yeterince beslenememesine ve bu durum gelişim süresinin uzamasına neden olmuş, yumurta açılımının engellenmesine sebebiyet verebilmektedir. Bunun yanı sıra juvenil hormon seviyesini bozulmasına bağlı olarak da yumurta veriminde düşüş gözükümü olabilir. Yumurta sayısındaki artış ise insektisit toksik etkisinin enzimler tarafından inaktive edilerek stres faktörlerine bağlı olarak artış gerçekleşmiş olabileceği de düşünülmektedir (Alp, 2021).

G. mellonella'nın larval ve pupal gelişim üzerine yapılan araştırmaları incelediğimiz zaman yapılan çalışmada bitkisel kökenli bir bileşik olan azadirachtinin larvalarda morfolojik bozukluklara ve pupa ölümlerinin artmasına neden olduğunu tespit etmişlerdir (Malczewska vd. 1988).

Başka bir çalışmada diflubenzuronun farklı konsantrasyonlarının *G. mellonella*'nın 5.evre larvasına etkisini araştırmışlar. Diflubenzuronun farklı konsantrasyonlarının kontrol grubuna kıyasla larvada kutikula tabakasının kalınlığının azalmasına yol açtığı saptanmıştır (Unsal vd. 2004).

Sak ve Uçkan, (2009), değişik dozlarda cypermethrin *G. mellonella* uygulamışlar. Çalışma sonucunda *G. mellonella* larvalarının gelişim sürelerinde gecikme, yaşam süresinde azalma, ölüm oranında artışa neden olduğu belirlenmiştir.

Kılıç vd., (2015), yapmış oldukları çalışmada çeşitli konsantrasyonlarda triklabendazolünü besine ilave etmişlerdir. Çalışma sonucunda *G. mellonella* larvalarının yaşama oranı düşerken hayat sürelerinin ise uzamış olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde kullanılan insektisitlerin juvenil hormonunu etkileyerek larvaların pupa evresine geçmesini engellediği ve larval dönemde daha uzun süre kalmalarına neden olabileceğini düşündürmektedir (Alp, 2021).

Ayrıca besin yoluyla verilen pestisitlerin besinin fiziksel ve kimyasal yapısının bozulmasına sebep olmuştur. Bu durumda besin kalitesinin bozulmasına neden olmuş, bu sebepten dolayı böceğin biyolojisinin etkilenmiş olabileceği de düşünülebilir (Slansky ve Scriber, 1985).

Yapılan araştırmalar incelendiğinde kullanılan pestisitlerin çok düşük

dozlarda bile canlıların metabolik yapısını bozarak oksidatif strese neden olduğu görülmektedir. Oksidatif strese bağlı olarak serbest radikal oluşumu artmakta ve bu durum ise hücrede bulunan protein lipid karbonhidrat gibi moleküllerin yapısını bozarak hücrede hasara neden olduğu görülmektedir (Prior ve Cao, 1999; Azab vd. 2017).

Bu konuda yapılan çalışmalara bakıldığında diğer dikkat çekici nokta ise kullanılan insektisitlere bağlı olarak *G.mellonella* larvaların pupa evresine geçişinin gecikmekte olduğu görülmektedir. Larva evresinin gelişim evresi olduğu göz önünde bulundurulursa kullanılan pestisitlerin tarım alanlarında zararlıların daha uzun süre kalmasına yol açarak bölgedeki zararın artmasına neden olabileceği düşünülebilir (Alp, 2021).

Bunun yanı sıra kullanılan pestisitlerin zararlıların dışında hedef dışı organizmaları da etkilemesi bölgede bulunan zararlı böceklerin dışında birçok faydalı böceğinde zarar görmesine neden olacağı düşünülebilir.

5. ÖNERİLER

Pestisitlerin tarımda ve doğada sebep olduğu zararlar dikkate alındığında alternatif mücadele yöntemlerinin kullanılması önem arz etmektedir. Bu alanda uygulanan yöntemlerin başında biyolojik mücadele yöntemleri gelmektedir. Bu yöntemin etkili olabilmesi için diğer yöntemler ile birlikte uygulanması şarttır. Bu yöntemde faydalı böceklerin üretilmesi ve doğaya salınması çok önemlidir. Bunun yanı sıra zararlılara karşı dayanıklı bitki türlerini seçmek, ekim ve dikim zamanı ayarlarken bölgede bulunan zararlıların ortaya çıkış zamanını göz önünde bulundurmak, tuzak bitkilerin kullanılması ortamda bulunan bitki atıklarının yok edilmesi veya uzaklaştırılması gibi bu yöntemlerin hepsi beraber uygulanırsa etkin bir mücadele yöntemi ortaya çıkar (Öncüler, 1993).

Bu yöntemlerin dışında zararlıların yaşadığı çevreye sıcak hava uygulanması veya sıcaklığın düşürülmesi zararlıyı suya maruz bırakma veya O₂, CO₂ uygulama gibi fiziksel yöntemler kullanılabilir. Diğer bir yöntem olan mekanik mücadele yöntemi de zararlılar ile uygulamalarda kullanılan mücadele şeklidir. Bu yöntemde bitkinin üzerinde yer alan zararlıların toplanması veya ezilmesi şeklinde uygulanan imha yöntemidir (Altun, 2022).

Yukardaki yöntemlerin dışında ışık tuzakları özellikle güvelerin izlenmesinde ve mücadelesinde etkili olan bir yöntemdir. Yine besin ve su tuzakları da mücadelede etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Besin tuzakları olarak sirke, şeker, pekmez gibi ürünler kullanılarak böcekler cezbedilir ve toplu halde imha edilir. Ayrıca bunların dışında görsel tuzaklarda sarı renkli levhalara kimyasallar sürülerek Akdeniz meyve sineği mücadelesinde kullanılmaktadır (Altun, 2022).

KAYNAKÇA

- Al-Gubory, K. H., Fowler, P. A., Garrel, C. (2010). The roles of cellular reactive oxygen species, oxidative stress and antioxidants in pregnancy outcomes. *The international journal of biochemistry cell biology*, 42(10), 1634-1650.
- Alp, E.,(2021). Sulfoxaflor'un *Galleria mellonella*'nın gelişimine ve bazı biyokimyasal parametrelerine etkisi, Yayınlanmamış doktora Tezi, Adıyaman Üniversitesi.
- Altun, A. A. (2022). Organik tarımda zararlılarla mücadele yöntemleri. *MAS Journal of Applied Sciences*, 7(2), 400-409.
- Azab, A. E., Albasha, M. O., Elsayed, A. (2017). Prevention of nephropathy by some natural sources of antioxidants. *Yangtze Medicine*, 235
- Brandt, A., Gorenflo, A., Siede, R., Meixner, M., Büchler, R. (2016). The neonicotinoids thiacloprid, imidacloprid, and clothianidin affect the immunocompetence of honey bees (*Apis mellifera L.*). *Journal of insect physiology*, 40-47.
- Büyükgüzel, E., Kayaoğlu, S. (2014). Niklozamidin *Galleria mellonella L.* (Lepidoptera: Pyralidae)'nın Bazı Biyolojik ve Fizyolojik Özelliklerine Etkisi. *Türkiye Entomoloji Dergisi*, 38 (1): 83-99.
- Cook, S. M., McArthur, J.D. (2013). Developing *Galleria mellonella* as a model host for human pathogens. *Virulence*, 4-350.
- Çalık, G., Büyükgüzel, K., Büyükgüzel, E. (2015) Reduced Fitness in Adults From Larval, *Galleria mellonella* (Lepidoptera: Pyralidae) Reared on Media Amended with the Anthelmintic, Mebendazole. *Journal of Economic Entomology*, 109 (1): 182-187.
- Elbert, A., Ebbinghaus-Kintscher, U., Erdelen, C., Nauen, R., Schnorbach, H. J. (2001). The biological profile of thiacloprid-a new chloronicotinyl
- Ellis, J. D., Graham, J. R., Mortensen, A. (2013). Standard methods for wax moth research. *Journal of Apicultural Research*, 1-17.
- Ferguson, D. (1987). Yetişkin güveler (Lepidoptera). *Gıdalardaki böcek ve akar zararlıları.*, 231-244.
- Fittschen, C. (2019). The reaction of peroxy radicals with OH radicals. *Chemical Physics Letters*, 725, 102-108.
- Galvan T. L., Koch R. L. and Hutchinson W. D. (2006) Toxicity of indoxacarb and spinosad to the multicolored Asian lady beetle, *Harmonia axyridis*, via three routes of exposure. *Pest Management Science* 62: 797-804
- Halliwell, B., Gutteridge, J.M.C. Free Radicals in Biology and Medicine. 3rd ed. 1999: New York: Oxford,
- Halliwell, B., Clement, M.V., Long, L.H. (2000). Hydrogen peroxide in the human body. *FEBS Letters*, 486(1), 10-13.
- Halliwell, B. (2007). Biochemistry of oxidative stress. *Biochemical society tran-*

sactions, 1147-1150.

- Imlay, J. A. (2003). Pathways of oxidative damage. *Annual Reviews in Microbiology*, 57(1), 395-418.
- Kanovasky, J.R. (1989). Singlet oxygen production by biological systems. *Chemico Biological Interactions*, 70(1-2), 1-28.
- Karabulut, H., & Gülay, M. Ş. (2016). Serbest radikaller. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4(1).
- Kılıç, A., Büyükgüzel, K., Büyükgüzel, E. (2015) Antihelmintik Triklabendazolun Yapay Besin ile Beslenen *Galleria mellonella* (Lepidoptera: Pyralidae) Larvalarının Yaşama ve Gelişimine Etkisi. *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 21 (6): 841-847.
- Kwadha, C. A., Ongamo, G. O., Ndegwa, P. N., Raina, S. K., Fombong, A. T. (2017). The biology and control of the greater wax moth, *Galleria mellonella*. *Insects*, 8(2), 61.
- Liebert, M.A. (2002).The Forgotten Radical. *Dna And Cell Biology*, 21(4), 251-257.
- Liochev, S.I., Fridovich, I. (1994). The role of O₂ - in the production of HO. : in vitro and in vivo. *Free Radical Biology Medicine* 16(1): 29-33.
- Malczewska, M., Gelman, D.B., Cymborowski, B., (1988) Effect of Azadirachtin on Development, Juvenile Hormone and Ecdysteroid Titres in Chilled *Galleria mellonella* Larvae. *Journal of Insect Physiology*, 34 (7): 725-732.
- Meltem, A. V. A. N., Avni, U. Ğ. U. R. (2019). Farklı Yapay Besin Ortamlarının *Galleria mellonella* (L.)(Lepidoptera: Galleriidae)'nın Gelişimine Etkisi. *ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 7(1), 39-46.
- Mikulak, E., Gliniewicz, A., Przygodzka, M., Solecka, J. (2018). *Galleria mellonella* L. as model organism used in biomedical and other studies. *education*, 1, 2.
- Mukherjee, K., Domann, E., Hain, T. (2011). The greater wax moth *Galleria mellonella* as an alternative model host for human pathogens. *Insect Biotechnology*, 3-14.
- Öncüer, 1993. Tarımsal Zararlılarla Savaş Yöntemleri ve ilaçları. Ege Ün. Basımevi, Bornova.
- Öztürk, R., Akdoğan, Y. (2018). Vinclozolin'in *Galleria mellonella* L.(Lepidoptera: Pyralidae)'nın Erginleşme Süresi ve Eşey Oranı Üzerine Etkisi. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7(1), 24-31.
- Paddock, F. B. (1918). Texas Agricultural Experiment Station. *The beemoth or waxworm*, 231.
- Page, R. E., Guzmán-Novoa, E., Morse, R. A., Flottum, K. (1997). The genetic basis of disease resistance. *Predators, and Diseases. Medina OH: AI Root Co*, 469-492.
- Phaniendra, A., Jestadi, D. B., Periyasamy, L. (2015). Free Radicals: Properties, Sources, Targets, and Their Implication in Various Diseases. *Indian Jour-*

nal of Clinical Biochemistry, 30(1), 11-26.

- Pimentel, D., Burgess, M. (2014). Environmental and economic costs of the application of pesticides primarily in the United States. *In Integrated pest management*, 47-71.
- Prior, R. L., Cao, G. (1999). Antioxidant capacity and polyphenols components of teas: implications for altering in vivo antioxidant status. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 255-261.
- Recep, A. Y., Balçı, M. H. (2018). Bazı Pestisitlerin *Tetranychus urticae* Koch'nin ergin yaşam süresi ve yumurta verimine etkileri. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(2), 1010-1015.
- Sak, O., Uçkan, F., Cypermethirinin *Galleria mellonella* L. (Lepidoptera:Pyralidae)'nın Pupaşma ve Ölüm Oranlarına Etkisi. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 88-96, 2009.
- Sharma, A. K., Sharma, D., Chopra, A. K. (2020). An overview of pesticides in the development of agriculture crops. *Journal of Applied and Natural Science*, 101-109.
- Sies, H., Menck, C.F. (1992). Singlet oxygen induced DNA damage. *Mutation Research*, 275(3-6), 367-75.
- Slansky JrF, Scriber JM: Food consumption and utilization. In, Kerkut GA, Gilbert LI (Eds): *Comprehensive Insect Physiology, Biochemistry and Pharmacology*. 87-163, Pergamon Press, Oxford, 1985.
- Smith, T. L. (1965). External morphology of the larva, pupa, and adult of the wax moth, *Galleria mellonella* L. *Journal of the Kansas Entomological Society*, 287-310.
- Usha, M., Bp, S. K., Jose, S. M., Sebastian, E. J., Wagle, L. (2017). Developing a Standard Treatment Protocol Towards Organophosphorus Poisoning for Emergency Department in a Hospital, India. *Journal of Basic and Clinical Pharmacy*, 8.
- Unsal, S., Ozparlak, H., Aktumsek, A., (2004) Effects of Diflubenzuron on the Integument of Fifth Instar *Galleria mellonella* Larvae. *Phytoparasitica*, 32 (1): 43-51.
- Wang, X., Anadón, A., Wu, Q., Qiao, F., Ares, I., Martínez-Larrañaga, M. R., Martínez, M. A. (2018). Mechanism of neonicotinoid toxicity: impact on oxidative stress and metabolism. *Annual review of Pharmacology and Toxicology*, 58, 471-507.
- Ware, G. W., Whitacre, D. (2004). *İnsektisitlere giriş*. University of Arizona.
- Williams, J. L. (1997). Insects: Lepidoptera (moths). *Honey bee pests, predators, and diseases*, 119-142.
- https://lepiforum.org/wiki/page/Galleria_mellonella#/image/4/1 (Erişim tarihi:19.02.2023).

BÖLÜM 3

ÇEVRE DOSTU KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK NİKOTİNAMİD

*Gülden ASAN*¹

¹ Hitit Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, guldenasan@hitit.edu.tr, Çorum, Türkiye ORCID : 0000-0002-6075-159X

GİRİŞ

Korozyon en genel manada metalin bulunduğu ortamdan yüzeyine yapılan saldırıyla aşınması olarak tanımlanabilir. Korozyonu önleme yöntemleri çok farklılık göstermektedir bunları genel olarak üç grupta toplayabiliriz. Korozyondan korunma yöntemleri:

- 1- Elektrokimyasal Yöntemler
 - Anodik Koruma
 - Katodik Koruma
- 2- Metal Yüzeyini Kaplama
 - İnorganik Kaplamalar
 - Organik Kaplamalar
- 3- Kimyasal Yöntemler
 - Alaşım Yapılması
 - İnhibitör Kullanımı
 - Metalin Bulunduğu Ortamın Değiştirilmesi

Bu yazıda korozyondan korumada inhibitör kullanımı yönteminden bahsedilecektir. Metali korozyondan korumak için ortama az miktarda ilave edilen maddelerle metalin korozyona uğrama hızı azaltılırsa bu maddelere korozyon inhibitörü adı verilir. Korozyon inhibitörleri ilk kullanılmaya başlandığında amaç metalin korozyondan korunmasıydı fakat zamanla görüldü ki bu maddeler toksik etkileri ile çevreye zarar veriyorlar ve pahalı maddeler olduklarından ekonomik bir yöntem oluşturmuyorlar. Zamanla bu konuda bakış açısı değişerek çevre dostu olan zararsız daha çok bitki ekstraktlarından elde edilen organik maddeler korozyon inhibitörü olarak kullanılmaya başlandı. Bu maddeler çevre dostu inhibitör veya yeşil inhibitör olarak adlandırılmaya başlandı. Bu inhibitörler çevreye zarar vermedikleri ve daha ucuz olarak elde edilebildiklerinden korozyondan korumada tercih sebebi oldular. Zamanla bu çevre dostu inhibitörlere bazı ilaç etken maddelerinin de ilave olduğu görüldü (Üneri, 2011). Bu yazı kapsamında B3 vitamini olan nikotinamid maddesinin korozyon inhibitörü olarak kullanıldığı çalışmalar derlenmiştir. Nikotinamid, farklı metallerin çeşitli ortamlarda korozyondan korunması çalışmalarında çevre dostu inhibitör olarak karşıımıza çıkmaktadır.

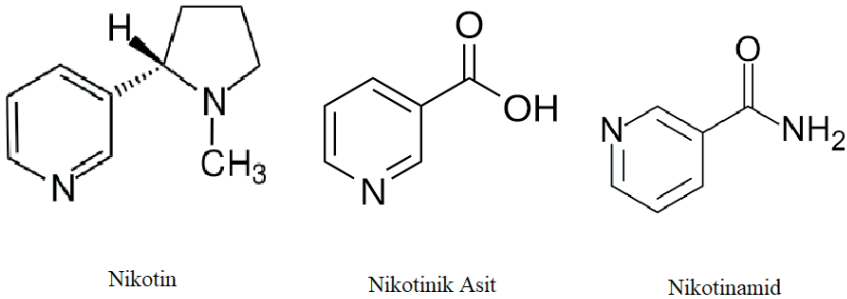
Korozyondan Korumada Nikotinamid İle Yapılan İlk Çalışmalar

Korozyondan koruma için nikotinamidin inhibitör olarak kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde en eski 1950 yılında Alfred F. Schram'ın asidik ortamda çeliğin korozyondan korunmasında sübstitye aminlerin kullanıl-

dığı çalışmaya rastlanmıştır (LE Swearingen, 1951).

1961 yılında By P. Hersch, J. B. Hare, A. Robertson ve Sheila M. Sutherland ABD’de yaptıkları çalışma da sudaki pas önleyicilerle ilgili deneysel bir araştırma yapıyorlar ve bu maksatla 400’den fazla olası inhibitörü tarıyorlar. Nikotinamidin iki türevi; N-metilasetamid ve N-asetiletanolamin, korozyonu engellemede hafif etkili bir inhibitör olarak bildiriyorlar. NaOH ilavesi ile pH’ın 7’den 9’a çıktığı durumlarda ve hatta pH=11’e çıktığında bu amidlerin korozyona karşı engelleyici hiçbir etkisi olmamıştır şeklinde raporluyorlar (Hersch, Hare, Robertson, & Sutherland, 2007).

Daha sonra 1974 yılında N. K. Patel and Judas Franco’nun Hindistan’da yaptığı çalışmada nikotinamidin potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$) çözeltilisinde bakır korozyonuna karşı kullanıldığı görülmüştür. Bu çalışmada nikotin, nikotinic asit ve nikotinamidin $0,1 \text{ mol.dm}^{-3} K_2S_2O_8$ çözeltilisinde bakır için inhibitör etkinliğine bakılmıştır. Bulunan sonuçlara göre inhibitör etkinliği en yüksek nikotinic asitte daha sonra nikotinde ve son olarak da nikotinamidde olduğu gözlemlenmiştir. $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de yapılan çalışmada nikotinic asit ile bakır için % 94’lük korunma sağlandığı rapor edilmiştir. Sıcaklık etkisinin inhibitör etkinliğine etkisini incelemek için ölçümler 2 farklı sıcaklıkta ($30 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $60 \text{ }^\circ\text{C}$) gerçekleştirilmiştir. Nikotin, nikotinamid ve nikotinic asitin 5 farklı derişimi hazırlanarak ortama ilave edilmiş ve kıyas yapabilmek için bu maddelerin ortama eklenmediği $0,1 \text{ mol.L}^{-1} K_2S_2O_8$ ortamında korozyon ölçümleri ağırlık kaybı yöntemi ile alınmıştır. Bu ağırlık kayıplarından yola çıkılarak % inhibitör verimi hesaplanmıştır. Bu çalışma da potasyum persülfat çözeltilisinde bakır için artan sıcaklıkla birlikte korozyon hızının da hızla arttığı görülmüştür. Galvanostatik ölçümlere göre nikotinic asitin korozyonu engellemeyi katodik olarak kontrol ettiği ve anodik polarizasyonun önemsiz kaldığı sonucuna varılmıştır. Çalışmaya göre nikotin, nikotinic asite göre daha zayıf bir korozyonu engelleme ajanıdır. Bu çalışmadaki nikotin, nikotinic asit ve nikotinamid kıyaslamasını daha iyi anlamak için bu maddelerin yapı formüllerini Şekil 1’e bakarak hatırlayalım.



Şekil 1: Nikotin, nikotinic asit ve nikotinamidin yapı formülleri

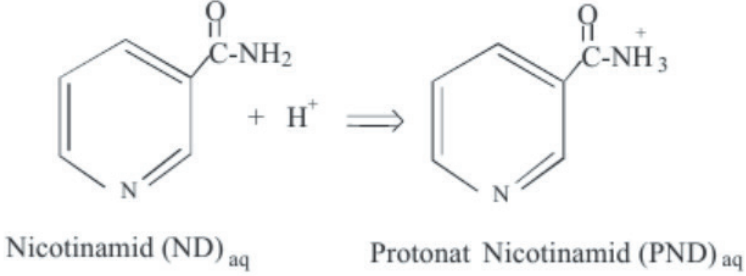
Nikotin'deki adsorpsiyon altılı halkadaki nitrojen atomu üzerinden gerçekleşmiştir. Çünkü beşli halkadaki nitrojene yaklaşıldığında (-N-CH₃) metilin sterik etkisiyle karşılaşıldığı düşünülmüştür. Nikotinin, nikotinik aside göre daha az korozyondan korumasının nedeni olarak nikotindeki elektronların beşli halkaya doğru yer değiştirmesi nedeniyle nikotinik asit nitrojenine göre daha düşük elektron yoğunluğuna sahip olduğu düşünülmüştür. Nikotinamid de ise durum (-NH₂) amid grubu nikotinik asitteki (-COOH) grubuna kıyasla daha az negatif indüktif etkisi vardır. Dolayısıyla nikotinamid de ki nitrojenin elektron yoğunluğu nikotinik asitteki nitrojenin elektron yoğunluğundan daha küçüktür. Nikotinik asitteki azot üstündeki bu elektron yoğunluğunun artması ile korozyonu engelleyici etkisi diğer iki bileşiğe göre daha fazla olmuştur. Ayrıca Langmuir adsorpsiyon izotermine bakıldığında yükselen sıcaklıkla nikotinik asitteki adsorpsiyonun biraz arttığı da gözlemlenmiştir (Patel & Franco, 1974).

1974'teki bu çalışmadan sonra 1995'e kadar nikotinomidin korozyon inhibitörü olarak kullanımına rastlanmamıştır. Bu yıllar arasında nikotinomid ile ilgili yapılan çok farklı çalışmalar mevcuttur. 1995 yılında Vadim Lvovich ile Alexander Scheeline ABD'de Illinois Üniversitesi'nde yaptıkları çalışma da demir ve demir iyonlarıyla Nikotinamid adenin dinükleotidi kompleksleştirmişler, kinetik ve denge sabitlerini çalışmışlar. Nikotinamid adenin dinükleotid hücrelerde bulunan önemli bir koenzimdir. 0,1 M Asetik asit/sodyum asetat tamponu (pH=5,1) ile paslanmaz çeliğin ara yüzeyinde ki olası karşılıklı etki çalışılmıştır. Ç316 paslanmaz çeliğin 1,4-dihidronikotinamid adenin dinükleotid (NADH) ile korozyon önleme mekanizması önerilmiştir. [Fe³⁺- (NADH)₂] oluşumunu yeniden doğrulayıp, [Fe²⁺- (NADH)₂] 'ın kararlı kompleksini göstermişlerdir. NADH paslanmaz çeliğe adsorbe olarak az bir antikorozyon etkisi gösterdiğini raporlamışlardır. Çalışmanın asıl amacı olarak paslanmaz çeliğin peroksidaz-oksidad salınımlarını söndürdüğü mekanizmanın aydınlatılması amaçlanmıştır. Bu amacı kısmen elde etmiş ve yüzey kimyasını açıklamayı tercih etmişlerdir (Lvovich & Scheeline, 1995).

Korozyondan Korumada Nikotinamid İle Yapılan 2000 Yılı Sonrası Çalışmalar

2001 yılına gelindiğinde Türkiye'den Tunç Tüken, Birgül Yazıcı ve Mehmet Erbil Çukurova Üniversitesinde yaptıkları çalışmada klorür çözeltilerinde demir korozyonuna nikotinamid'in etkisini çalışmışlardır. Test çözeltisinin pH'ına ve uygulanan potansiyele bağlı olarak nikotinamid molekülü (ND) metal yüzeyine hem anodik hem de katodik etkiye sahip olacak şekilde adsorplanmıştır. ND için pH=3 olan asidik çözeltide katyonik tipte davranış gösterdiğini bildirmişlerdir. Bu veriyi açıklamak için Şekil 2 incelenirse fonksiyonel (-NH₂) grubundaki nitrojen atomunda ki paylaşılmamış elektronlar pH=3'de bağlanan hidrojen iyonuyla (PND)_{aq} oluşturur

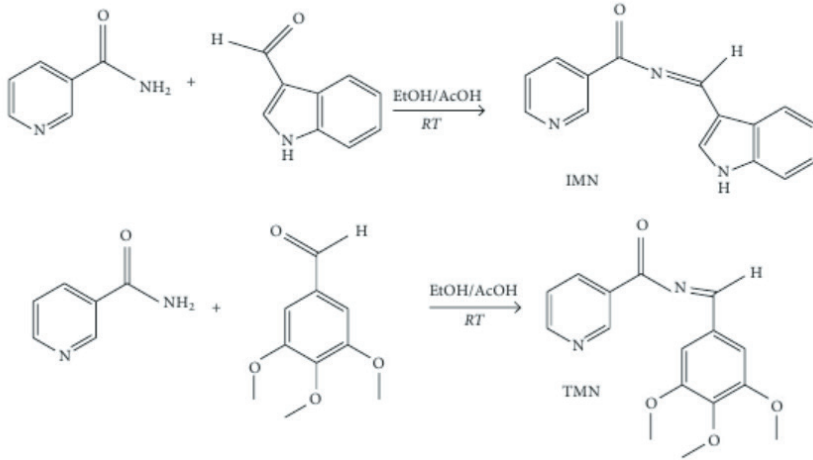
ve nikotinamid katyonik tipte bir inhibitör olarak davranır. İnhibitör etkinliği yaklaşık % 50 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2: *pH=3*'de ND molekülünün protonlandığı reaksiyonm (Tüken, Yazici, & Erbil, 2002)

ND nötral ve bazik şartlarda demir metalinin korozyonu için anlamlı bir inhibitör etkinliği göstermemiştir. ND asidik sülfat çözeltisinde de zayıf bir inhibitör olarak rol almıştır (Tüken et al., 2002).

2014 yılında Hindistan'da M.P. Chakravarthy ve K.N. Mohana yaptıkları çalışmada bazı nikotinamid türevlerini sentezlemişlerdir. Şekil 3'de nikotinamiden hareketle elde edilen nikotinamid türevleri görülmektedir. Bu elde edilen nikotinamid türevleri ile yaptıkları çalışmada hidroklorik asit ortamında yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonu ve korozyonu engelleme etkisini araştırmışlardır. Mevcut araştırmada N-(1H-Indol-3-ylmetilen)-nikotinamid (IMN) ve N-(3,4,5-trimethoxy-benziliden)-nikotinamid (TMN) 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çelik için korozyonu engelleme etkisi kütle kaybı ve elektrokimyasal ölçümler ile incelenmiştir. Elde ettikleri sonuçlar; artan inhibitör derişimi ile inhibitör etkinliğinin arttığını, sıcaklık ve daldırma süresinin artmasıyla da inhibitör etkinliğinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Polarizasyon eğrilerinden IMN ve TMN'nin her ikisinin de karışık tipte inhibitör olarak hareket ettiğini saptamışlardır. Metal yüzeyini FTIR, EDX ve SEM ile karakterize etmişlerdir.



Şekil 3: Nikotinamiddan IMN ve TMN eldesinin gösterimi (Mohana, 2014)

Şekil 3’de IMN ve TMN eldesinin şematik gösterimleri görülmektedir. Çalışmada kullanılan yumuşak çeliğin (MS) kimyasal bileşimi (kütlece %): C 0,051; Mn 0,179; Si 0,006; P 0,005; S 0,023; Cr 0,051; Ni 0,05; Mo 0,013; Ti 0,004; Al 0,103; Cu 0,050; Sn 0,004; B 0,00105; Co 0,017; Nb 0,012; Pb 0,001 ve kalanı demir olarak verilmiştir. Çalışmanın sonuçları aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

1- Sentezlenmiş nikotinamid türevleri yumuşak çelik için 0,5 M HCl çözeltisinde iyi bir inhibitör etkinliği göstermiştir ve inhibitör derişiminin artmasıyla inhibitör etkinliğinin de arttığı tespit edilmiştir.

2- Kütle kaybı ölçümleri ile elektrokimyasal ölçümler birbiri ile uyumlu çıkmıştır. TMN’nin inhibitör etkinliği IMN’den daha yüksek olarak bulunmuştur.

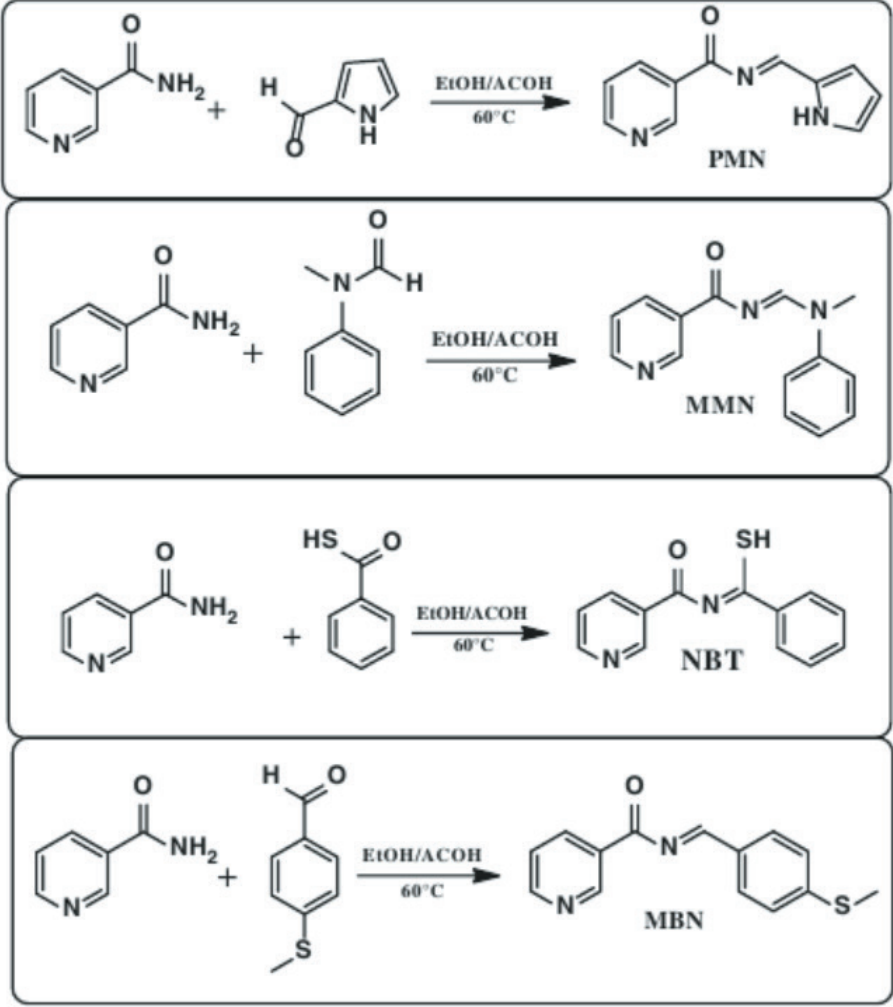
3- Her iki inhibitörde de korozyonu engelleyici sürecin belirlenmesi için Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli uygulanmıştır.

4- IMN ve TMN arasındaki inhibitör etkinliği farkı bu maddelerin kimyasal yapılarındaki farklılıkla ilişkilendirilmiştir.

5- Metal yüzeyinde oluşan pasif film Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile karakterize edilmiştir (Mohana, 2014).

Yine 2014 yılında Hindistan’daki aynı ekibe C.B. Pradeep Kumar’ın dahil olmasıyla aynı ortam kullanılarak (hidroklorik asit çözeltisinde) yumuşak çelik için bu sefer bir öncekinden farklı olarak 4 tane daha nikotina-

mid türevinin korozyon önleme etkisi ve adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. Şekil 4’de bu çalışmada inceledikleri dört farklı nikotinamid türevi görülmektedir.



Şekil 4: PMN, MMN, NBT ve MBN'nin şematik gösterimi (Chakravarthy, Mohana, & Pradeep Kumar, 2014)

Yumuşak çelik (MS) için bu dört nikotinamid türevi sentezlenerek 0,5 M HCl çözeltisinde kütle kaybı, Tafel polarizasyon tekniği ve AC empedans ölçümleri ile korozyon için inhibitör etkinliği saptanmıştır. Yumuşak çeliğin 0,5 M HCl çözeltisi içinde inhibitör etkinliğine, inhibitör derişiminin, zamanın ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları göstermiş ki incelenen tüm inhibitörler hem anodik hem de katodik özellik göstererek karışık tip korozyon inhibitörü olarak

davranmışlardır. Sonuçlar tüm inhibitörlerin adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyduğunu göstermiştir. İnhibitör derişiminin artmasıyla polarizasyon direnci (R_p) artmıştır ve çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) azalmıştır.

Sonuçlar;

1- 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çelik için inhibitör etkinliğinin zamana, sıcaklığa ve derişime bağlı olduğu ve sentezlenen tüm nikotinamid türevleri yumuşak çelik için iyi bir inhibitör olduğunu göstermişlerdir.

2- Langmuir adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi değerleri göstermiştir ki inhibitörlerin adsorpsiyonu fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon süreçlerinin ikisini birden içermektedir.

3- Kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve EIS metodları inhibitör etkinlikleri için uyumlu sonuçlar vermiştir. İnhibitör etkinlikleri sırasıyla;

MBN > NBT > MMN > PMN olarak bulunmuştur.

4- Metal yüzeyindeki pasif filmi karakterize etmek için FTIR, SEM ve EDX yöntemleri kullanılmıştır (Chakravarthy et al., 2014).

Aynı sene yani 2014'de Florina BRANZOI ve Viorel BRANZOI Romanya'da gerçekleştirdikleri çalışmada soğutma su sistemlerinde karbon çeliğine nikotinamidin adsorpsiyonu ve korozyon inhibitörü olarak özelliklerini çalışmışlardır. Çalışmada çalışma elektrotu olarak kullanılan karbon çeliğinin kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir.

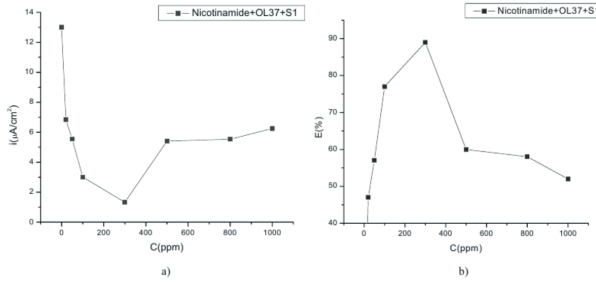
Tablo 1: Çalışma Elektrodunun kimyasal bileşimi (Branzoi & Branzoi, 2014)

ElektrotOL.37	C %	Si %	Mn%	Fe %	P %	S %	Al %	Ni %	Cr %	Cu %	Sn %	As %
	0,15	0,09	0,4	99,29	0.023	0,02	0,022	---	---	---	---	---

Soğutma su sistemindeki kimyasal bileşim (pH=8,42): Cl⁻ 117,01 mg/L, Sülfat 155 mg/L, Katı madde 2,75 mg/L, Organik madde 11,37 mg/L, Demir 0,073 mg/L, Alüminyum 0,0175 mg/L, Nitrit (NO²⁻) <0,1 mg/L, Nitrat (NO³⁻) 10 mg/L, Fosfat (PO₄³⁻) 0.046 mg/L, Cu²⁺ <0.015 mg/L, Zn²⁺ <0,1 mg/L olarak verilmiştir. Çalışmada nikotinamid antikoroziye özelliklere sahip bir organik inhibitör olması nedeniyle soğutma suyu sistemine korozyondan koruma maksadıyla ilave edilmiştir. Bu organik inhibitörün karbon çeliğini korozyondan koruma mekanizması çözünmeyen demir kompleksleri oluşumunda ve gözenekli oksit tabakalarının onarımında rol aldığını düşünmektedirler. Koruma süreci metale saldırı

korozif aşanlardan metalin yüzeyindeki adsorpsiyon filminin oluşumuyla engellenmiştir. İnhibitör yokluğunda ve 50, 100, 300, 500, 800 ve 1000 ppm nikotinamid konsantrasyonlarında endüstriyel soğutma suları için kinetik korozyon parametreleri 25 °C ölçülmüştür. İnhibitör konsantrasyonunun soğutma sularındaki karbon çeliğinin korozyon hızına karşı grafiği Şekil 5’de verilmiştir.

Şekil 5’de ki grafikler incelendiğinde nikotinamid konsantrasyonu 300 ppm’e gelinceye kadar korozyon hızının azaldığı ve nikotinamid konsantrasyonu 300 ppm’den daha yüksek değerlere artırıldığında korozyon hızının yükseldiği gözlemlenmiştir. Bunun doğal sonucu olarak da hesaplanan inhibitör etkinliği de 300 ppm’e kadar yükselmiş 300 ppm’lik konsantrasyondan sonra inhibitör etkinliği düşmüştür. Çalışılan korozyon sistemi düşük aşırı gerilimli sistem olduğundan aktivasyon kontrollüdür. Yüksek aşırı gerilim sistemlerinde ise difüzyon kontrollüdür. Çalışmada kullanılan karbon çeliği için organik molekül anlamlı bir şekilde korozyon hızını düşürerek iyi bir inhibitör davranış göstermiştir.



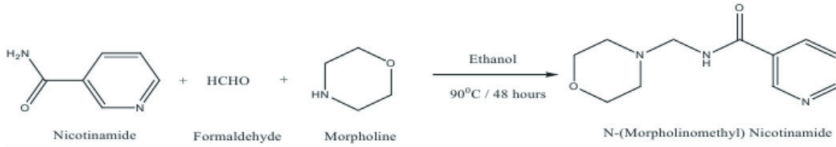
Şekil 5: Nikotinamid konsantrasyonunun 25°C sıcaklıkta S1 soğutma suyu içindeki karbon çeliği OL 37'nin (a) korozyon hızı üzerindeki etkisi (b) inhibitör verimliliğine etkisi (Branzoi & Branzoi, 2014).

Langmuir izotermine göre organik inhibitör karbon çeliğin yüzeyine adsorbe olmuştur. Langmuir izoterminden elde edilen adsorpsiyon sabiti değerine göre fiziksel adsorpsiyon gerçekleşmiştir. FT-IR spektrumuna göre nikotinamidin metal yüzeyine adsorbe olduğu çok net ortaya çıkmıştır. Organik inhibitörün adsorpsiyonu ile metal yüzeyindeki aktif bölgelerin bloke edildiği gösterilmiştir. EIS sonuçları ile potansiyodinamik ve potansiyostatik metotlarla elde edilen sonuçlar uyumludur. Nikotinamid karbon çeliği yüzeyine adsorbe olarak hem anodik hem de katodik reaksiyonu engellemektedir ve böylece karışık tip inhibitör olarak davranmıştır. Nikotinamid çalışma da denenen tüm durumlarda soğutma suyu sisteminde iyi bir verimlilik sağlamıştır (Branzoi & Branzoi, 2014).

Yıl 2017'ye geldiğinde yine Hindistan'da N. Zulfareen, K. Kannan, T. Venugopal ve S. Gnanavel'den oluşan ekip asidik ortamda pirincin korozyonuna N-(morpholinometil) nicotinamide (MMN)'nin inhibitör potansiyelini

araştırmışlardır. Öncelikle NMN sentezini gerçekleştirip FTIR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ile karakterize etmişlerdir. Pirincin 1 M çözeltisinde NMN ile yüksek korozyon inhibitör etkinliği elde edilmiştir. Ağırlık kaybı, potansiyodiyamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri metotlarını kullanmışlardır. MMN'nin korozyon mekanizmasını; serbest enerji, entropi ve entalpi gibi bazı kavramlarla açıklamışlardır. Polarizasyon ölçümlerinden de MMN'nin karışık tipte inhibitör olduğu sonucuna varmışlardır. Yüksek korozyon inhibitör verimliliği yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak kuantum kimyasıyla, yüzey morfolojisi de SEM kullanılarak kanıtlanmıştır. MMN'nin sentezi için nikotinamid, morfolin ve formaldehit etanol içinde $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 48 saat karıştırılmıştır. Soluk beyaz bir katı elde edilmiştir. Süzülerek alınan katı önce soğuk etanol ile sonrasında da petrol eteri ile yıkanmıştır. Elde edilen kütle kurutulup etanol de yeniden kristallenmiştir. Sentezlenen MMN FTIR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ile karakterize edilmiştir. Bu sentez reaksiyonu Şekil 6'da verilmiştir.

Çalışmada kullanılan pirincin bileşimi: Cu % 60,66, Zn % 36,58, Sn % 1,02 ve Fe % 1,74 olarak verilmiştir. Korozyon ölçümleri için ağırlık kaybı yöntemi ve elektrokimyasal yöntemler kullanılmıştır.



Şekil 6: MMN Sentezinin gösterimi (Zulfareen, Kannan, Venugopal, & Gnanavel, 2017)

30, 40, 50 ve $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de olmak üzere dört farklı sıcaklık değerinde çalışma yapılmıştır. Bütün sıcaklıklarda MMN ΔG_{ads}^0 değerleri daha negatif bulunmuştur. Bu da pirincin yüzeyine doğru kemisorpsiyon olduğunu göstermiştir. Pirinç yüzeyi ile MMN molekülü arasında kuvvetli koordine bağların oluşumu yükselen sıcaklıkla sağlanmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonun sıcaklık artışı ile arttığı, düşük sıcaklıklarda da fiziksel adsorpsiyonun baskın olduğu bilinmektedir. Çalışmada sıcaklık artışıyla kimyasal adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. Aktivasyon enerjisi, adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyon entropisi deneysel veriler ve Arrheniuse eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Sıcaklık değişiminin inhibitör etkinliğine etkisini anlamak için üç durum oluşmuştur.

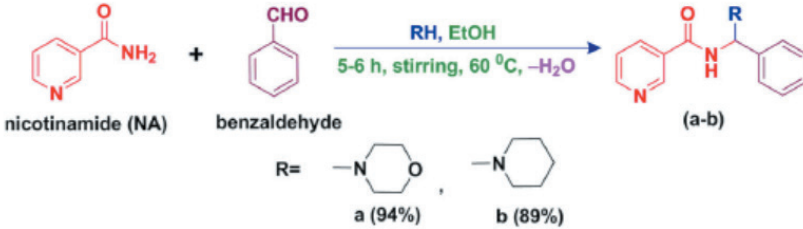
1- İnhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltilerin her ikisinde de aktivasyon enerjisi (E_a) eşit olduğu durumda sıcaklık değişimi ile inhibitör etkinliğinde değişim olmaz. Sıcaklığın artması inhibitör etkinliğini artırmaz.

2- İnhibitör ilavesi yapılan çözeltinin E_a değeri inhibitörsüz çözeltinin E_a değerinden büyükse sıcaklığın artması ile inhibitör etkinliği azalmıştır.

3- İnhibitörlü çözeltinin E_a değeri inhibitörsüz çözeltinin E_a değerinden daha küçükse sıcaklığın artması ile inhibitör etkinliği artmıştır.

Hidroklorik asitte pirince MMN eklenmesinin yüzeydeki bakır oksidasyonunu azalttığı tespit edilmiştir. MMN için 60 °C'de 700 ppm optimum konsantrasyonla maksimum inhibitör etkinliği % 93,16 olarak elde edilmiştir (Zulfareen et al., 2017).

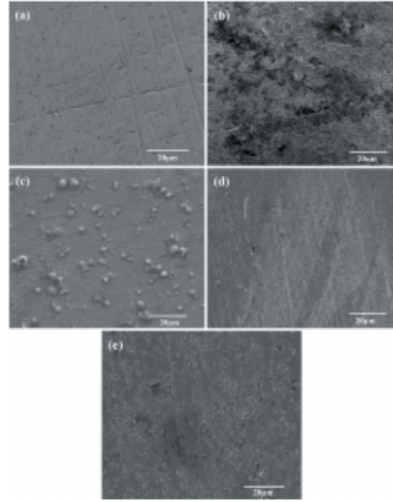
Yine 2017 yılında M. Jeeva1, G. Venkatesa Prabhu1, ve C.M. Rajesh Hindistan'da hidroklorik asit ortamında yumuşak çeliğin korozyonuna nikotinamidin inhibitör etkisini araştırmışlardır. Nikotinamid (NA), N-(morfolin(fenil)metil)nikotinamid (NMB) ve N-(fenil(piperidin-1-yl)metil)nikotinamid (NPB) türevlerini sentezlemişler ve yumuşak çelik için 1,0 M hidroklorik asit çözeltisinde korozyon inhibitörü çalışmalarını yapmışlar. Şekil 7'de NMB ve NPB türevlerinin nikotinamiden çıkararak nasıl sentezlendiği görülmektedir.



Şekil 7: Nikotinamidin NMB ve NPB türevlerinin sentezinin gösterimi (Jeeva, Venkatesa Prabhu, & Rajesh, 2017)

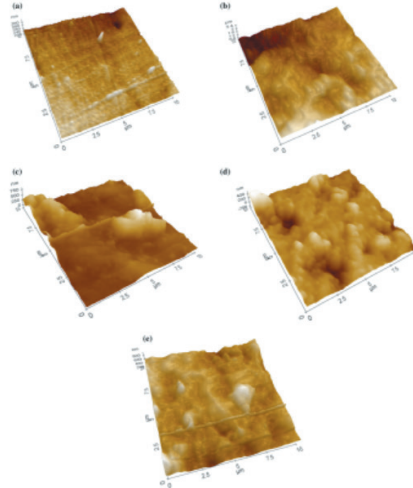
Bu reaksiyon % 89'luk verimle gerçekleşmiştir. Yumuşak çeliğin (MS) kimyasal bileşimi (ağırlıkça %): 0,14 % C; 0,35 % Mn; 0,17 % Si; 0,025 % S; 0.03 % P ve kalanı da Fe olarak verilmiştir. Metot olarak ağırlık kaybı ölçümleri yapılmıştır. 100 mL 1,0 M HCl çözeltisine inhibitör yokken, inhibitörün farklı konsantrasyonların da ve farklı sıcaklık değerlerinde 2 saatlik daldırmalar yapılmıştır. Ölçümler sıcaklık 305 K ile 335 K arasında iken alınmıştır. Sıcaklık değerleri dijital termostatla kontrollü olarak sağlanmış ve kaybedilen ağırlık değerleri kaydedilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler üç ağızlı hücrede platin karşıt elektrot, doymun kalomel elektrot (SCE) referans elektrot ve çalışma elektrotu olarak da 1,0 cm²'lik yüzey alanına sahip yumuşak çelik (MS) elektrot kullanılmıştır. Yüzey karakterizasyonu SEM, AFM ve FT-IR kullanılarak analiz edilmiştir. Şekil 8'de

1,0 M HCl'de 5 saat daldırmadan sonra yumuşak elik yüzeyinin SEM mikrografları görülmektedir.



Şekil 8: 1,0 M HCl'de 5 saat daldırmadan sonra yumuşak elik yüzeyinin SEM mikrografları: a) parlatılmış bir MS numunesi; b) inhibitörsüz; c) 0,5 mmol.L⁻¹ NA varlığı; d) 0,5 mmol.L⁻¹ NMB varlığı; e) 0,5 mmol.L⁻¹ NPB varlığında (Jeeva et al., 2017).

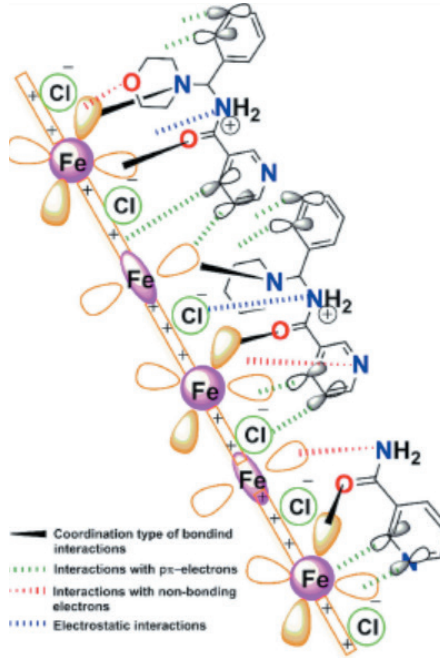
Şekil 9'da 1,0 M HCl'de 5 saat daldırmadan sonra yumuşak elik yüzeyinin 3D AFM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 9: 1,0 M HCl'de 5 saat daldırmadan sonra yumuşak elik yüzeyinin 3D AFM görüntüleri: a) parlatılmış bir MS numunesi; b) inhibitörsüz; c) 0,5 mmol.L⁻¹ NA varlığı; d) 0,5 mmol.L⁻¹ NMB varlığı; e) 0,5 mmol.L⁻¹ NPB varlığında (Jeeva et al., 2017).

Kuantum kimyası analizleri NA, NMB ve NPB'nin moleküler yapı ve reaktif parametrelerini anlamak için Gaussian 09 programı yardımıyla DFT metodu kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. NA ve türevleri NMB ve NPB için 1,0 M HCl çözeltisinde MS için inhibitör etkinliğinin nasıl gerçekleştiğinin anlaşılması için inhibisyon mekanizması çalışılmıştır.

1,0 M'lar HCl ortamında MS yüzeyi ile inhibitör adsorpsiyonu Şekil 10'da grafik gösterimle şematik olarak verilmiştir.



Şekil 10: 1,0 M HCl ile yumuşak çelik ara yüzü üzerine inhibitörlerin adsorpsiyonu için önerilen farklı türde etkileşimlerin şematik gösterimi (Jeeva et al., 2017).

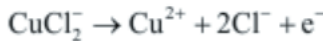
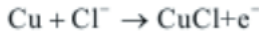
Sonuç olarak MS hidroklorik asit ortamında çalışılan bütün sıcaklık değerlerinde eklenen inhibitörlerle korozyon hızı azalmıştır. Optimum inhibitör etkinliği NMB ve NPB için 315 K'de saptanmıştır. Ağırlık kaybı, Tafel polarizasyon ve EIS metotları uyumlu sonuçlar vermiştir. Korozyonun elde edilen kinetik parametreleri E_a ve ΔH_{corr}^0 gösterdi ki metalin çözünmesi için gerekli enerji bariyeri NA, NMB ve NPB varlığında yükselmektedir. HCl çözeltisinde MS yüzeyine NA, NMB ve NPB adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izoterminin yanı sıra Dubinin-Radushkevich izotermi ile de tüm kimyasal adsorpsiyon doğrulanmıştır. MS yüzeyindeki koruyucu film oluşumu FT-IR, SEM ve AFM analizleri ile desteklenmiştir.

Tafel polarizasyon lmleri NA, NMB ve NPB'nin karışık tipte inhibitör olduğunu yani hem anodik metal çözünmesini hem de katodik H₂ reaksiyonunu bastırđını göstermişlerdir. Asit çözeltisinde inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla EIS verilerinden yük transfer direncinde artış ve çift tabaka kapasitesinde düşüş gözlenmiştir. Bunun sonucu olarak da MS yüzeyindeki inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu korozyonu engellemektedir. Çalışmada ki bütün sonuçlar değerlendirildiğinde HCl ortamında MS'nin korozyonuna karşı inhibitör etkinlikleri sırasıyla; NMB > NPB > NA olarak saptanmıştır (Jeeva et al., 2017).

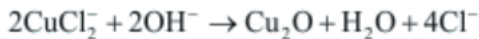
2018 yılına gelindiğinde Coulibaly Nagnonta Hippolyte, Brou Yapi Serge, Akpa Sagne, Juan Creus, Trokourey Albert'den oluşan 5 kişilik bir ekip Fransa'da % 3,5'luk NaCl çözeltisinde bakır için nikotinamidin inhibitör özelliklerini deneysel ve teorik yaklaşımlarla incelemişlerdir. Bu alışma deniz suyu sistemlerinde ki su borularında, gemi yapımında, deniz suyunun tuzdan arıtılma sistemlerin de ve ısı değiştiriciler gibi yerlerde bakırın korunması için önerilmiştir. % 3,5'luk NaCl zeltisi deniz suyunun modellenmesi için kullanılmıştır. Tafel ekstrapolasyon ve doğrusal polarizasyon metodu 20 °C'den 50 °C'ye kadarlık sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Yüzey analizleri için Raman Spektroskopisi ve Optik mikroskop kullanılmıştır. Kuantum kimyasal hesaplamaları için NAM moleküllerinin moleküler yapısı Gauss görünümü ile görselleştirilmiştir. Elektronik yapı özellikleri için HOMO, LUMO, enerji aralığı (E_{LUMO} - E_{HOMO}), iyonizasyon potansiyeli (I), elektron ilgisi (A), elektronegativite (χ), moleküler dipole moment (μ), sertlik (η), yumuşaklık (σ), elektron transfer fraksiyonu (ΔN) hesaplanmıştır. Genel olarak havalandırılmış NaCl çözeltisinde bakır üzerindeki katodik reaksiyon aşağıdaki denkleme göre dioksijenin indirgenmesi ile oluşur.



Bakırın NaCl ortamında anodik çözünme olayıda aşağıdaki basamaklı süreçle açıklanabilir.



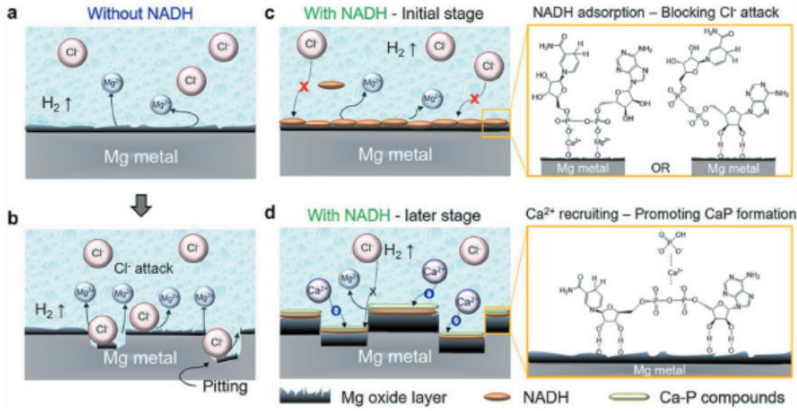
Böylece oksit oluşumu (Hippolyte, Serge, Sagne, Creus, & Albert, 2018) :



İnhibitör ilavesi ile metal yüzeyinde adsorpsiyonla oluşan koruyucu tabaka açık devre potansiyelinin gelişmesine yol açarak metali koruyondan korunmasını sağlar. Sonuç olarak nikotinamidin (NAM) % 3,5 NaCl ortamında bakır korozyonuna karşı etkili olduğu ve korozyonu azalttığı tespit edilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri bu molekülün karışık tipte bir inhibitör görevi gördüğünü göstermiştir. Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline göre bakır yüzeyinde NAM'ın adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyon olarak gerçekleşmektedir. Lineer polarizasyon sonuçları gösterdi ki daldırma süresi ile polarizasyon direnci (R_p) azalmıştır. Bu da metal yüzeyinde oluşan koruyucu tabakanın metali uzun süre koruyamayacağını göstermiştir. Raman spektroskopisi çalışmaları bakır korozyonunun engellenmesinin adsorpsiyon ile sağlandığını doğrulamıştır. Numune yüzeyinde ki optik mikroskop çalışmaları bakır yüzeyinde NAM moleküllerinin Cu^+ iyonları ile kompleksleşerek ($CuCl_2^-$) kompleksinin oluşumunu önlediği sonucuna ulaşılmıştır. Teorik sonuçlarla deneysel sonuçlar NAM için uyumlu olmuştur. Fukui fonksiyonları kullanılarak nükleofilik reaktif merkezler ve elektrofilik saldırılar gösterilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak NAM filminin koruyucu davranışı yük transfer direnci ve çift tabaka kapasitesi gibi parametrelerle değerlendirilmiştir (Hippolyte et al., 2018).

Yine 2018 yılında Jimin Park, Minjung Park, Hyunseon Seo, Hyung-Seop Han, Ji-Young Lee1, Dongkyu Koo1, Kyeongsoo Kim, Pil-Ryung Cha, James Edwards, Young-Woon Kim, Kang-Sik Lee, Myoung-Ryul Ok, Hojeong Jeon, Hyun-Kwang Seok ve Yu-Chan Kim, Kore ve ABD'li bilim adamlarından oluşan 15 kişilik kalabalık bir ekip biyobozunur magnezyum için yeni bir korozyon önleyici olarak indirgenmiş nikotinomid adenin dinükleotit (NADH) ile çalışma yapmışlardır. Yüksek riskten kaçmak ve implantların çıkarılması için ekonomik olmayan ikinci ameliyatların gereksinimi gibi nedenlerden dolayı biyomedikal uygulamalarda biyobozunur metaller kullanılmıştır. Biyobozunur implantlar için magnezyum ve alaşımları biyoyumluluklarından dolayı optimum malzemelerdir. Bu çalışmada magnezyumun biyobozunumunu önlemek için indirgenmiş nikotinamid adenin dinükleotit (NADH) için yeni bir yöntem sunulmuştur. NADH tüm canlı hücrelerde bulunan endojen bir kofaktördür. NADH kalın ve yoğun koruyucu tabakaların oluşumunu sağlayarak magnezyumun korozyon direncini önemli ölçüde artırır. Mikroskopik ve spektroskopik analizler birlikte kullanılarak NADH için korozyonu engellediği benzersiz bir mekanizma keşfedilmiştir. NADH başlangıçta yüzeye kendiliğinden adsorbe olarak Cl^- iyonlarının magnezyum oksitlerini çözmesini önler ve daha sonra Ca^{2+} iyonlarını alarak kararlı Ca-P koruyucu tabakası oluşturur. Ayrıca NADH'ın magnezyum korozyon inhibitörü olarak kararlılığı fizyolojik koşullarda hücre testleri kullanılarak doğrulanmıştır.

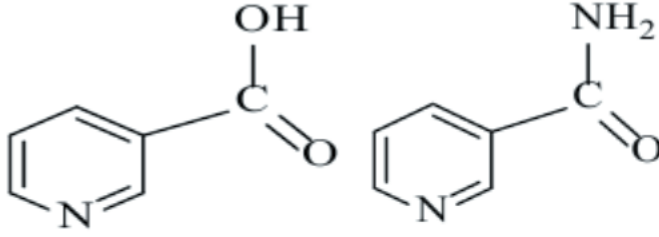
Ayrıca NADH'ın hücreye mükemmel yapışması magnezyum bazlı implant sistemlerine ilavesinin uygulanabilir oluşunun doğru seçim olduğunu gösterir. NADH; magnezyum bozulmasını geciktirerek metallerin biyobozunurluluğunda biyomoleküllerin önemli rolleri olduğunu göstermiştir. Magnezyum korozyonunda NADH'ın rolünün şematik gösterimi Şekil 11'de verilmiştir.



Şekil 11: Magnezyum korozyonunda NADH'ın rolü (a, b) NADH yokken Mg korozyonu; (c, d) NADH ilavesi yapıldığında Mg korozyonu (Park et al., 2018).

Fizyolojik koşullarda magnezyum üzerindeki NADH'ın etkinliğini araştırmak için hücreler kullandıktan sonraki NADH miktarları ölçülmüştür. Elektrokimyasal testler 3 elektrotlu sistem ve potansiyostat kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca hücre için sitotoksikite testleri gerçekleştirilmiştir (Park et al., 2018).

2019 yılında Yapi Serge Brou, Nagnonta Hippolyte Coulibaly, N'Guessan Yao Silvère Diki, Juan Creus, Albert Trokourey Fransa'da gerçekleştirdikleri çalışmada bakır korozyonuna karşı nikotinik asit (NAC) ve nikotinamid (NAM) elektrokimyasal çalışmalarla sinerjik etkisi incelenmiştir. NAC ve NAM karışımının 298 K'de iki farklı korozif ortamda potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile korozyonu engelleyici etkisi araştırılmıştır. Bu elektrokimyasal ölçümler gösterdi ki inhibitörler hem ayrı ayrı hem de karışım halindeyken inhibitör verimliliğini artırmıştır. Her iki durumda da büyük bir katodik eğilim gösteren karışık tip inhibitör olarak davranırlar. 1 M HNO₃ ortamında NAC ve NAM sinerjik etki göstermiştir. NAC ve NAM'ın kimyasal formülleri Şekil 12'de verilmiştir.



Şekil 12: NAC ve NAM'ın yapı formülleri (Brou, Coulibaly, Diki, Creus, & Trokourey, 2019)

Elektrokimyasal ölçümler 3 elektrotlu hücrede bakır çalışma elektrodu, platin tel karşıt elektrot ve doymun kalomel elektrotta (SCE) referans elektrot olarak kullanılmıştır. 10 mM NAC ile 10 Mm NAM'ın karışımı 1M HNO₃ ortamında % 3,5 NaCl içinde bakırın korozyonunu etkili bir şekilde engellediği ve karışımın karışık tip inhibitör davranışı gösterdiği görülmüştür. Karışım inhibitörlerin yalnızken yaptığından daha büyük bir inhibitör etkinliği göstererek sinerjik etkiyi kanıtlamıştır (Brou et al., 2019).

Korozyondan Korumada Nikotinamid İle Yapılan 2020 Yılı Sonrası Çalışmalar

2020 Yılına gelindiğinde asidik ortamda alüminyum korozyonuna nikotinamidin korozyon engelleme performansı S. Bashir, V. Sharma, S. Kumar, Z. Ghelichkha, Ime B. Obot ve A. Kumar'ın yer aldığı Hindistan, İran, ABD ve Suudi Arabistan'dan katılan bilim adamları ile çalışılmıştır. Nikotinamid toksik olmayan bir korozyon önleyici ajandır. Ağırlık kaybı metodu, elektrokimyasal ölçümler, kuantum kimyasal hesaplamaları, Monte Carlo simülasyonu, Infrared spektroskopisi ve Taramalı Elektron Mikroskobu yöntemleri uygulanarak inhibitör molekülünün metal numune yüzeyine adsorpsiyonu ve termodinamik adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi alınmıştır. İnhibitör derişiminin artışı ve sıcaklığın yükseltilmesi korozyona karşı inhibitör verimliliğini etkilemiştir. Sıcaklık değerleri 298, 303, 308 ve 313 K aralığında değiştirilmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenmiştir:

1- İnhibitör derişiminin artmasıyla inhibitör etkinliğinin arttığı görülmüştür. 0,5 M HCl içinde alüminyum korozyonunu önlemek için 4000 ppm nikotinamid eklendiğinde inhibitör verimi % 99,9 olarak tespit edilmiştir.

2- Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları nikotinomidin karışık

tip inhibitör olduğunu göstermiştir. EIS alışmaları alüminyum yüzeyinde koruyucu bir film tabakası oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. Deneysel sonuçlar gösterdi ki nikotinamid alüminyum yüzeyine kendiliğinden adsorbe olmaktadır ve adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uyumludur.

3- SEM görüntüleri alüminyum yüzeyinde koruyucu bir film oluşumunu doğrulamıştır.

4- Nikotinamid ve alüminyum arasındaki kimyasal etkileşimi FTIR Spektrumları ortaya koymuştur.

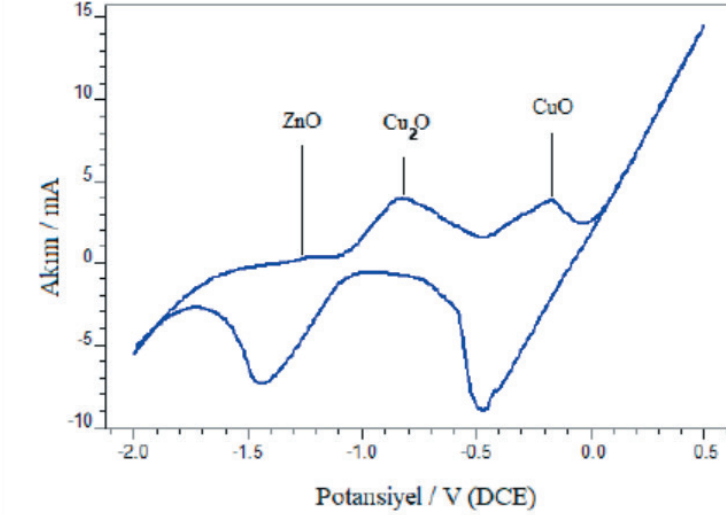
5- E_{HOMO} , E_{LUMO} ve dipol moment gibi kuantum kimyası parametreleri deneysel sonuçlarla aynı yönde çıkmıştır.

6- Monte Carlo alışmaları ortaya çıkardı ki nikotinamidin adsorpsiyon enerjisi su molekllerinininkinden çok daha fazladır. Bunun sonucu olarak koruyucu bir katman oluşurmaktadır (Bashir et al., 2020).

2020 Yılında A. Asan ile yaptığım ortak çalışmada NaCl ve NaOH ortamlarında alüminyum korozyonuna nikotinamidin inhibitör etkisini inceledik. NaCl ve NaOH ortamlarında alüminyum korozyonuna nikotinamidin inhibitör etkisi ilk kez çalışılmıştır. Nikotinamid evre dostu bir inhibitör olduğu için çalışmada tercih edilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda 3 elektrotlu sistem kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak çözeltiye 1 cm^2 'lik yüzey alanla temas eden alüminyum elektrot, referans elektrot olarak doğgun kalomel elektrot (SCE), karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Alüminyumun NaCl ve NaOH ortamlarında ki elektrokimyasal davranışını belirlemek için dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Tafel polarizasyon eğrileri ile alüminyumun korozyon hızı tespit edilmiştir. İki ortamda da nikotinamid konsantrasyonunun değişimi ile inhibitör etkinliğinin değişimini tespit etmek için 100, 200, 250 ve 500 ppm nikotinamid ilavesiyle ve nikotinamid ilavesi yapılmadan Tafel polarizasyon eğrileri alınmıştır. Ayrıca inhibitör ortamında bekletmeyle inhibitör etkinliğinin değişimini gözlemek için 500 ppm nikotinamid ilavesi yapılmadan ve ilave ettikten sonra 10, 20, 50, 100, 150 ve 250 dakikalık 7 farklı sürede Tafel polarizasyon eğrileri alınarak hem 0,1 M NaCl ortamında hem de 0,1 M NaOH ortamında ölçümler alınmıştır. Sonuçlar gösterdi ki alüminyum korozyonunda hem klorürlü ortamda hem de bazik ortamda nikotinamid korozyon hızını düşürmektedir. İki ortamda da en iyi korumaya 150 dakikalık bekletmeyle 500 ppm'lik nikotinamid konsantrasyonu ile ulaşılmıştır (Asan & Asan, 2020).

Bu çalışmadan sonra yine 2020 yılında A. Asan ile birlikte yaptığımız çalışmada klorürlü ortamlarda pirinç korozyonuna karşı nikotinamidin inhibitör etkisini inceledik. Çalışmada ortam olarak 0,2 M NaCl zeltisi kullanıldı. Bu ortamda pirinç için nikotinamidin derişiminin ve inhibitörlü

ortamda bekletme süresinin değişimiyle inhibitör etkinliği arasındaki ilişki çalışılmıştır. Pirincin klorürlü ortamda elektrokimyasal davranışını belirlemek için dönüşümlü voltametri (CV) tekniği uygulanmıştır. Şekil 13'de pirincin 0,2 M NaCl çözeltisinde ki CV grafiği görülmektedir.

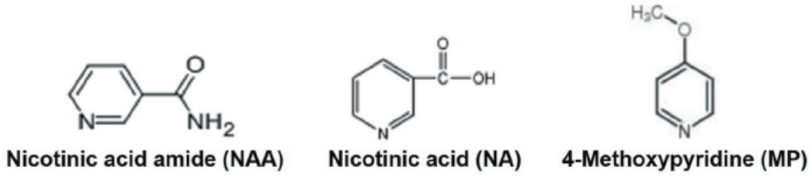


Şekil 13: Pirincin 0,2 M NaCl çözeltisinde elektrokimyasal davranışı (15)

Şekil 13 incelendiğinde anodik polarizasyonda iki pik görülmektedir. Bunlar Cu_2O ve CuO 'e ait anodik pikler olarak düşünülmüştür. Ayrıca tam belirgin olmamakla birlikte ZnO ve $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 'e ait pikte oluşmuştur. Katodik yönde taramada ise Cu^+ ve Cu^{2+} 'nin indirgenme pikleri ve Zn^{2+} 'nin indirgenme piki gözlemlenmiştir. Nikotinamid derişiminin korozyon hızına etkisini anlamak için inhibitörsüz ortamda şahit numune ve 100, 200, 300 ve 500 ppm nikotinamid için 5 farklı ortamda Tafel polarizasyon eğrilerinden korozyon hızları ölçülmüş ve inhibitör etkinliği hesaplanmıştır. En iyi konsantrasyon 500 ppm nikotinamid derişiminde elde edilmiştir. Metali inhibitörlü ortamda bekletme süresinin etkisini araştırmak için önce inhibitörsüz sonra da 30, 60, 90 ve 120 dakikalık bekletme sürelerinden sonra Tafel polarizasyon eğrileri alınarak korozyon hızları ölçülmüş ve inhibitör etkinliği değerleri hesaplanmıştır. Sonuç olarak 0,2 M NaCl ortamında pirinç korozyonuna karşı en iyi inhibitör etkinliği 500 ppm nikotinomid derişiminde 120 dakika bekletme ile ulaşılmıştır (ASAN Gülden, 2020).

2020 yılında Xia Liu, Xuemei Pan, Meiheng Lu, Yue Sun, Zhengbin Wang ve Yugui Zheng Çin'de yaptıkları çalışmada nikotinic asit türevlerinin hidroklorik asit ortamına yumuşak çeliğin korozyonuna karşı inhibitör olarak kullanımını deneysel ve teorik olarak çalışmışlardır. 0,5 M HCl

zeltisinde yumuŖak çeliğin korozyonuna nikotinic asit (NA), nikotinic asit amid (nikotinamid, NAA) ve 4-metokypiridin (MP) ilave edilerek inhibitör performansları ve mekanizmaları alıŖılmıŖtır. Teorik hesaplamalar ile deneysel sonuçlar karŖılaŖtırılmıŖtır. NAA, NA ve MP'nin kimyasal yapıları Ŗekil 14'de verilmiŖtir.



Ŗekil 14: Nikotinic asit amid, nikotinic asit ve metoksi piridin kimyasal yapıları (Liu et al., 2021)

İnhibitör deriŖiminin elektrokimyasal korozyon parametrelerine etkisinin anlaŖılması için inhibitör ilavesi yapılmadan Ŗahit numunede 0,5 M HCl ortamında yumuŖak çeliğin korozyon parametreleri llmŖtr. Sonra NAA, NA ve MP için 0,5; 1,0; 5,0 ve 10,0 mM olacak Ŗekilde  inhibitör için dört farklı deriŖimde korozyon parametreleri 25 °C'de llmŖtr. Korozyon inhibitör performansına sıcaklığın etkisini gözlemlemek için 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C'de korozyon parametreleri llmŖtr. Adsorpsiyon izotermi Langmuir adsorpsiyon modeli ile incelenmiŖtir. Yüzey analizleri SEM, FT-IR, XPS analizleri ile aydınlatılmıŖtır. Kuantum kimyası hesaplamaları yapılarak E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE , ΔN değerleri NAA, NA ve MP için ayrı ayrı hesaplanmıŖtır. Sonuçlara bakıldığında:

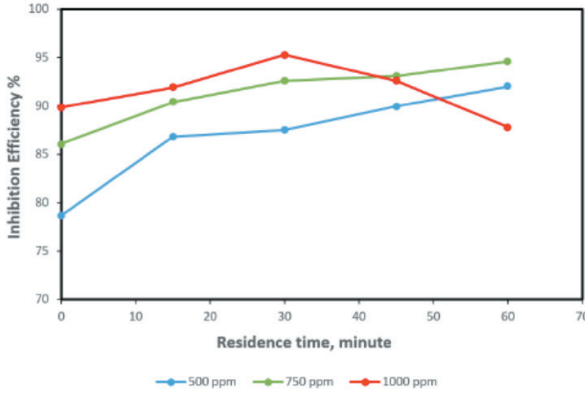
1- Ölçümler gstermiŖ ki 0,5 M HCl çözeltisinde yumuŖak çeliğin korozyonuna karŖı  inhibitörde engelleyici etki yapmıŖtır.  inhibitör içinde deriŖim değerlerinin artmasıyla inhibitör etkinliği değerleri artmıŖtır. Sıcaklık artışıyla da inhibitör etkinliği değerleri dŖŖ gstermiŖtir. Korozyon morfolojisi sonuçları sıralamanın; NAA > NA > MP olduğunu gstermiŖtir. En yüksek korozyon inhibitör etkinliği 25°C'de 10 mM NAA ile % 96,5 olarak tespit edilmiŖtir. Bu nedenle asitle temizleme iŖlemlerinde yumuŖak çeliğin korunması için NAA iyi bir korozyon inhibitörü adaydır.

2- Langmuir adsorpsiyon modeline göre NAA, NA ve MP  de yumuŖak çeliğin yüzeyine kendiliğinden adsorbe olurlar. Langmuir adsorpsiyon izotermlerinden uygun denge sabitleri kullanıldığında adsorpsiyon sıralaması; NAA > NA > MP olarak bulunmuŖtur. İnhibitör etkinliğinin sıralaması uyumludur ve yüzeyde adsorpsiyon yeteneklerinin sıralaması korozyon önleyici inhibitör etkinliği sıralamasını belirlemektedir. Gibbs

serbest enerji değerlerinden tüm adsorpsiyona hem fizisorpsiyon hem de kemisorpsiyonun katkıda bulunduğu gösterilmiştir.

3- FT-IR analizleri gösterdi ki NAA'daki amino grubunda ki nitrojen ve karbonil grubundaki oksijen üzerinden, NA'da karbonil oksijeni ile ve üç inhibitörde de piridin halkasındaki nitrojen haricinde, çelik yüzeyindeki adsorpsiyona katılırlar. Sonuçlar kuantum kimyası hesaplamaları ile de desteklenmiştir. Ayrıca kuantum kimyası hesaplamaları; hesaplanan kuantum kimyası parametreleri ile korozyon inhibitör etkinliği arasındaki uyumu da kanıtlamıştır (Liu et al., 2021).

2021 yılına gelindiğinde yeni bir çalışma yaparak bakırın hidroklorik asit çözeltisindeki korozyonunu engellemek için nikotinamidin inhibitör etkinliğini inceledim. Yaptığım çalışmada 0,1 M hidroklorik asit çözeltisinde bakırın elektrokimyasal davranışını belirlemek için dönüşümlü voltametri tekniğini kullanıldı. Nikotinamid derişiminin de bekletme sürelerinin de inhibitör etkinliğine etkisini incelemek için önce inhibitörsüz şahit numunede yani 0,1 M HCl çözeltisinde bakırın Tafel polarizasyon yöntemi ile korozyon parametreleri ölçüldü. 500 ppm Nikotinamid çözelti ortamına eklenerek bekletme süresinin etkisini gözlemlemek için ilk eklendiği anda sıfıncı dakikada, 15, 30, 45 ve 60 dakika sonra Tafel polarizasyon yöntemi ile korozyon hızları ölçülerek inhibitör etkinlikleri değerleri şahit numuneye kıyaslanarak hesaplandı. 500 ppm'de en yüksek inhibitör etkinliği değeri 60 dakikada % 92,0 olarak tespit edildi. Derişimin etkisini gözlemlemek için nikotinamid derişimi 750 ppm'e yükseltildi ve aynı şekilde 0, 15, 30, 45 ve 60 dakikada Tafel polarizasyon yöntemi ile korozyon hızları ölçülüp inhibitör verimlilikleri hesaplandı. 750 ppm Nikotinamid derişiminde 60 dakikalık bekletme süresi ile en yüksek inhibitör etkinliği % 94,6 ile bulundu. Aynı işlemler 1000 ppm nikotinamid içinde tekrarlandı ve en yüksek inhibitör verimliliğine 30 dakikalık bekletme süresinde % 95,3 olarak hesaplandı. Bekletme sürelerine karşı inhibitör etkinliği % üç derişim içinde grafiğe geçirilerek Şekil 15'de verildi.



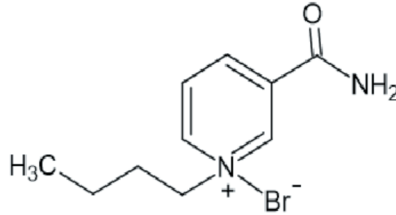
Şekil 15: 0,1 M HCl çözeltisinde Bakır için farklı derişimlerde nikotinamid ile elde edilen bekletme sürelerine karşı % inhibitör etkinliği değerleri grafiği (Asan, 2021).

Sonuçlar nikotinamidin bakırın asidik ortamda korozyondan korunmasında etkili bir inhibitör olduğunu kanıtladı. Ayrıca 500 ppm'lik nikotinamid derişiminde yüzeye adsorpsiyonun yeterli olmadığını ve 750 ppm nikotinamid derişimine yükseltildiğinde inhibitör etkinliğinin artmasından yüzeye adsorpsiyonun arttığını anlıyoruz. Derişim 1000 ppm nikotinamide çıkarıldığında en düşük korozyon hızına 30 dakikalık bir bekletme süresi ile ulaşıldı. Korozyon hızında 30 dakikadan sonra artış gözlemlendi yani inhibitör verimi düşmeye başladı. Bu da derişimin gereğinden fazla artarak adsorplanacak moleküllerden fazlasının ortamda bulunduğunu gösterdi. Üç derişim değerinde de korozyon potansiyeli daha pozitif değerlere kayarak korozyondan korumada avantaj sağladı. Bakırın asidik ortamda korozyondan korunması için hızlı gerçekleşecek işlemlerde 1000 ppm, süre ile ilgili bir kısıtlama olmadığında da 750 ppm'lik nikotinamid kullanımı avantaj sağlayacaktır. Nikotinamid inhibitörü hem çevre dostu olmasından dolayı hem de inhibitör etkinliğinin yüksek olmasından dolayı asidik ortamda bakırın korozyondan korunmasında güvenle kullanılabileceğini ispatlamış oldu (Asan, 2021).

Aynı yıl 2021'de Reda S. Abdel Hameed, Meshari M. Aljohani, Ayyham Bani Essal, Azaa Khaled, Amr. M. Nassar, Magd M. Badr, Saedah R. Al-Mhyawi ve Mahmoud S. Soliman 8 kişiden oluşan Suudi Arabistan Krallığı ve Mısır'dan araştırmacıların katıldığı bir ekip hidroklorik asit ortamında çeliğin korozyonuna karşı korozyon inhibitörü olarak süresi dolmuş ilaçları kullanmışlardır. Son kullanma süreleri geçmiş ilaçlar açıkta bırakıldığında çocuklar için tehlikeli olabilmektedir. Bu süresi geçmiş ilaçlar mevcut çalışma için iyi bir fikir olarak düşünülmüştür. 1,0 M HCl ortamında çelik korozyonunu engellemek için son kullanma tarihi geçmiş

ilaçlar kullanılmış ve inhibitör etkinliğinin değerlendirilmesi için elektrokimyasal teknikler kullanılmıştır. Bu ilaçların farklı derişimlerinin etkisi ve farklı sıcaklıklar çalışılmıştır. Derişimin artmasıyla inhibitör verimi artmış, sıcaklığın yükselmesi ile inhibitör verimi azalmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden bu ilaçların hem anodik hem de katodik potansiyeli etkileyerek karışık tip inhibitör olduğu sonucuna varılmıştır. Süresi geçmiş ilaç olarak kompleks karışım içeren çinko ilaçları kullanılmıştır. Bu karışım da multivitaminler, bitki özleri, polisakkaritler, nikotinamid ve mineraller bulunmaktadır. Bu çalışma direkt nikotinamid ile yapılmayan ama ilaç içeriğinde bulunarak inhibitör etkinliğine etki eden bir çalışma olarak karşımıza çıkmıştır. En yüksek inhibitör etkinliği süresi geçmiş çinko ilaçları için 300 ppm'de % 91,7 olarak hesaplanmıştır. Bu süresi geçmiş çinko ilaçları çevre dostu inhibitör olduğu ve değerlendirilmesi için kullanılmıştır (Hameed et al., 2021).

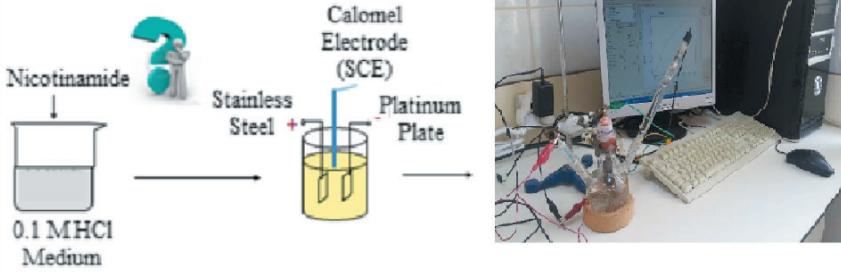
Yıl 2022 ve Dendi Vaştag, Suzana Apostolov, Milan Vraneš, Slobodan Gadžurić tarafından Sırbistan'da nikotinamid bazlı iyonik sıvıların bakırın asidik ortamdaki korozyonuna karşı inhibitör olarak kullanımını çalışmışlardır. Bu çalışmada iyonik sıvı formda bütül-nikotinamid, $[C_4\text{Nic}]Br$ pH=3'de bakır için inhibitör olarak kullanılmıştır. Bu maddenin kimyasal yapısı Şekil 16'da verilmiştir.



Şekil 16: *Bütül-nikotinamid, $[C_4\text{Nic}]Br$ yapısı (Vaştag, Apostolov, Vraneš, & Gadžurić, 2021)*

Bu çalışmada inhibitör özellikleri potansiyostatik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak tayin edilmiştir. Ölçüm sonuçları kullanılan iyonik sıvının bakır korozyonunu engellemede etkili olduğunu göstermiştir. En iyi korumaya 1.10^{-3} mol.dm⁻³ inhibitör konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Langmuir izotermi adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği ve hızlı bir şekilde bakır yüzeyinde fiziksel adsorpsiyon ile koruma sağlandığı anlaşılmıştır. Katot akım yoğunluğundaki değişimin korozyonu azalttığı düşünülmüştür. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları gösterdi ki çözeltide inhibitör varlığında korozyon çözültisindeki bakırın korozyon hızı difüzyon kontrollüdür. İnhibitör konsantrasyonunun artmasıyla inhibitör verimliliğinde artış gözlemlenmiştir (Vaştag et al., 2021).

Kendi çalışmam olan şu an için 2023'n ilk ve tek korozyon inhibitörü olarak nikotinamid çalışması asidik ortamda paslanmaz çeliğin korozyonuna nikotinamidin inhibitör etkisinin araştırılması çalışmasıdır. Şekil 17'de çalışmada kullanılan deney düzeneği görülmektedir.



Şekil 17: 0,1 M HCl çözeltisinde farklı derişimlerde farklı bekleme sürelerinde paslanmaz elik için korozyon parametrelerinin ölçüldüğü deney düzeneği (20)

Çalışmada öncelikle paslanmaz eliğin 0,1 M HCl zeltisinde CV'si alındı. Tafel polarizasyon yöntemi kullanarak üç farklı derişimde beş farklı bekleme süresinde korozyon parametreleri ölçülerek inhibitör etkinliği değerleri hesaplandı. Çalışma elektrotu olarak polyester reçineye batırılmış 1 cm²'lik yüzey alanına sahip paslanmaz elik elektrot ( 316) elektrotun kimyasal bileşimi; % 16 krom, % 10 nikel ve % 2 molibden ve kalanı da demirden oluşmaktadır. En yüksek inhibitör etkinliği değerine 1000 ppm nikotinamid derişiminde 15 dakika da % 96,8 ile ulaşılmıştır. Nikotinamid derişimi küçük tutulduğunda en yüksek inhibitör etkinliği için geçen süre uzamaktadır. Yüksek derişimde daha hızlı en yüksek inhibitör etkinliği değerine ulaşılmaktadır. Çalışma şartlarına göre en uygun derişim seçilmelidir. evre dostu inhibitör olan nikotinamid asidik ortamda paslanmaz çeliğin korozyondan korunmasında etkin bir inhibitör olduğunu kanıtlamıştır (ASAN, 2022).

Şu anda basım aşamasında olan çalışmamda da pirinç için hidroklorik asit çözeltisinde korozyon önleyici olarak nikotinamidi kullandım. Sonuçlar gösterdi ki pirinç için de asidik ortam da nikotinamid etkin bir evre dostu yeşil inhibitör olduğunu ispatlamıştır.

KAYNAKÇA

- Asan, G. (2021). Protection of Copper From Corrosion With Nicotinamide Inhibitor. *Hittite Journal of Science & Engineering*, 8(3), 273–277. Retrieved from <https://doi.org/10.17350/hjse19030000239>
- ASAN, G. (2022). Asidik ortamda paslanmaz çeliğin korozyonuna yeşil inhibitör olan Nikotinamidin etkisi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 3, 1431–1437. Retrieved from <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.1064200>
- Asan, G., & Asan, A. (2020). Inhibitor effect of nicotinamide on corrosion of aluminum. *Journal of Molecular Structure*, 1201, 127184. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127184>
- ASAN Gülden, A. A. (2020). INVESTIGATION OF THE INHIBITORY EFFECT OF NICOTINAMIDE ON CORROSION OF BRASS IN CHLORINATED MEDIA. *Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences International Indexed & Refereed*, 7(11), 52–57.
- Bashir, S., Sharma, V., Kumar, S., Ghelichkhan, Z., Obot, I. B., & Kumar, A. (2020). Inhibition performances of nicotinamide against aluminum corrosion in an acidic medium. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 38(2), 107–123. Retrieved from <https://doi.org/10.4152/pea.202002107>
- Branzoi, F., & Branzoi, V. (2014). Adsorption and inhibitive corrosion properties of nicotinamide on carbon steel in cooling water systems. *Revue Roumaine de Chimie*, 59(5), 299–310.
- Brou, Y. S., Coulibaly, N. H., Diki, N. Y. S., Creus, J., & Trokourey, A. (2019). Electrochemical Study of the Synergistic Effect of Two Copper Corrosion Inhibitors, Nicotinic Acid (NAC) and Nicotinamide (NAM) in Two Different Media. *Open Journal of Physical Chemistry*, 09(04), 193–203. Retrieved from <https://doi.org/10.4236/ojpc.2019.94011>
- Chakravarthy, M. P., Mohana, K. N., & Pradeep Kumar, C. B. (2014). Corrosion inhibition effect and adsorption behaviour of nicotinamide derivatives on mild steel in hydrochloric acid solution. *International Journal of Industrial Chemistry*, 5(2), 1–21. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s40090-014-0019-3>
- Hameed, R. S. A., Aljohani, M. M., Essa, A. B., Khaled, A., Nassar, A. M., Badr, M. M., ... Soliman, M. S. (2021). Electrochemical Techniques for Evaluation of Expired Megavit Drugs as Corrosion Inhibitor for Steel in Hydrochloric Acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 16(January), 1–12. Retrieved from <https://doi.org/10.20964/2021.04.15>
- Hersch, P., Hare, J. B., Robertson, A., & Sutherland, S. M. (2007). An experimental survey of rust preventives in water III. Some general results. *Journal of Applied Chemistry*, 11(7), 265–271. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/jctb.5010110706>

- Hippolyte, C. N., Serge, B. Y., Sagne, A., Creus, J., & Albert, T. (2018). Nicotinamide Inhibition Properties for Copper Corrosion in 3.5% NaCl Solution: Experimental and Theoretical Investigations. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 06(03), 100–121. Retrieved from <https://doi.org/10.4236/msce.2018.63008>
- Jeeva, M., Venkatesa Prabhu, G., & Rajesh, C. M. (2017). Inhibition effect of nicotinamide and its Mannich base derivatives on mild steel corrosion in HCl. *Journal of Materials Science*, 52(21), 12861–12888. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1401-2>
- LE Swearingen, A. S. (1951). Substituted Amines as Inhibitors in the Acid Corrosion of Steel. *The Journal of Physical Chemistry*, 55(2), 180–187.
- Liu, X., Pan, X., Lu, M., Sun, Y., Wang, Z., & Zheng, Y. (2021). Nicotinic acid derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions: an experimental and computational chemistry study. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 35(1), 63–80. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1787934>
- Lvovich, V., & Scheeline, A. (1995). Complexation of nicotinamide adenine dinucleotide with ferric and ferrous ions. *Archives of Biochemistry and Biophysics*. Retrieved from <https://doi.org/10.1006/abbi.1995.1336>
- Mohana, M. P. C. and K. N. (2014). Adsorption and Corrosion Inhibition Characteristics of Some Nicotinamide Derivatives on Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *ISRN Corrosion*, 2014, 1–13.
- Park, J., Park, M., Seo, H., Han, H. S., Lee, J. Y., Koo, D., ... Kim, Y. C. (2018). A new corrosion-inhibiting strategy for biodegradable magnesium: reduced nicotinamide adenine dinucleotide (NADH). *Scientific Reports*, 8(1), 1–10. Retrieved from <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36240-3>
- Patel, N. K., & Franco, J. (1974). Inhibitive Effect of Nicotine and Related Compounds toward Corrosion of Copper in Potassium Persulphate Solutions, 46(4), 261–264.
- Tüken, T., Yazici, B., & Erbil, M. (2002). The effect of nicotinamide on iron corrosion in chloride solutions. *Turkish Journal of Chemistry*, 26(5), 735–742.
- Üneri, S. (2011). *Korozyon ve Önlenmesi*. Ankara: Korozyon Derneği.
- Vaštag, Đ., Apostolov, S., Vraneš, M., & Gadžurić, S. (2021). Nicotinamide-Based Ionic Liquid As a Potential Copper Corrosion Inhibitor. *Contemporary Materials*, 13(1), 18–27. Retrieved from <https://doi.org/10.7251/comen2201018v>
- Zulfareen, N., Kannan, K., Venugopal, T., & Gnanavel, S. (2017). Adsorption and Quantum Chemical Studies on the Inhibition Potential of Mannich Base for the Corrosion of Brass in Acid Medium. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(1), 125–138. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s13369-016-2088-4>

BÖLÜM 4

KERAS SINIR AĞLARI YÖNTEMİ İLE ARAÇ SÜRÜCÜLERİNDE YORGUNLUK VE UYKU TESPİTİ

*Muhammet TOSUN¹, Erol TERZİ²,
Mehmet Şirin ATEŞ³*

1 Özel Sektör E-mail: muhammet.tosun22@gmail.com

2 Doç .Dr., OMÜ, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü E-mail: eroltrz@omu.edu.tr

3 Araş. Gör., OMÜ, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü,E-mail: mehmet.ates@omu.edu.tr

1. GİRİŞ

İnsanlar tekerleğin icadından beri gerek kendilerini gerek mallarını bir noktadan bir noktaya taşımak için arabaları kullanmıştır. İlk arabalar hayvanlar tarafından çekilen iki veya daha fazla tekerleği olan tahtadan yapılmış basit araçlardır. At, katır, öküz, eşek hatta fil dahil ehlileştirilebilmiş bütün güçlü hayvanlar araba çekmek veya itmek için kullanılmıştır.

Sonraları at arabası, eşek arabası, öküz arabası vb. olarak adlandırılacak bu arabaların kullanımını için hayvanlara iyi bakılmalı, zorlu doğa koşullarında zarar görmemesi sağlanmalı, dinlendirilmeli ve korunmalıydılar. Zaman zaman ortaya çıkan salgın hastalıklar ve hayvanlara bakım maliyetleri arabaların kendi kendine hareket edebilmesi için insanları bir arayış içine sokmuştur. 1769 yılına gelindiğinde mekanizma geliştirme konusunda beceri sahibi kişiler henüz insanları ve malları taşıyamasa da buhar basıncı ile hareket edebilecek oyuncaklar tasarlamaya başlamıştır.

Kendi kendine hareket edebilen araçların hayal edildiği o günlerde Pekin’de ki Cizvit misyonerlerden Ferdinand Verbest, Çin imparatoru için bir oyuncak yapmış ve hediye etmiştir, tarihteki ilk otomobil olan bu oyuncak Grekçe “kendi” anlamına gelen aotos ve Latince “hareket eden” anlamına gelen mobilis sözcüklerinin birleşimi ile “kendi kendine hareket eden” Automobile adını almıştır. Önceleri sadece oyuncak olarak üretilen buharlı arabaları, insanları taşıyabilecek güçte tasarlamayı başaran Fransız mühendis ve topçu yüzbaşı Nicolas Joseph Cugnot 1765 yılında Ferdier adlı otomobili üretmiştir (Münchener Zeitungsverlag 1969). Saatte 4-5 Km hızla 15 dakika hareket edebilen bu araç aynı zamanda motorlu araçlar tarihindeki ilk trafik kazasına sebep olmuştur. Aracın kendi kendine hareket edebildiğini göstermek isteyen Cugnot kağınların arasından geçtikten sonra bir duvara çarparak durabilmiştir.

Bu kaza, güvenli sürüş teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu kılmıştır. Sürücünün aracı güvenli şekilde kontrol edebilmesi, dilediğinde hızlandırabilmesi dilediğinde durdurabilmesi için günümüzde farklı teknolojiler denenmektedir. Bu çalışmada geçmişten günümüze otomobillerin gelişim süreçleri ve trafik kazaları incelenerek veri bilimi yöntemlerinden resim ön işleme ve makine öğrenimi kullanılarak sürücü yorgunluğu tespit edilmiştir.

2. MOTORLU ARABALARIN İCADI

İnsanlık tarihinin bilinen ilk motorlu arabası Fransız mühendis ve topçu yüzbaşı Nicolas Joseph Cugnot tarafından 1725-1804 tarihleri arasında yapılmıştır. (Münchener Zeitungsverlag, 1969). Askeri yükleri taşımak için icat edilen bu araç su buharının sık sık tükenmesi sebebiyle 15 dakikada bir durduğu için buhar motoru teknolojisi sürekli olarak geliştirilmiş-

tir. Kilometrelerce yol kat edebilen ilk otomobil İngiltere'nin Cornwall madencilik bölgesinde dünyaya gelen İngiliz mucit ve maden mühendisi Richard Trevithick tarafından yapılmıştır (Louis Andre, 1993).

1801 yılında icat ettiği buharlı otomobil ile Camborne (Cornwall) - Plymouth arasındaki 120 km'lik yolu, saatte yaklaşık olarak 16 km hızla gitmeyi başaran Trevithick, yolların kötü olması sebebiyle otomobiller üzerine zaman kaybetmek istememiş çalışmalarını maden taşımak için lokomotifler üzerinde yoğunlaştırmıştır. Trevithick aynı zamanda Galler'deki Pen-y-Darren demirhanesinin 15 km uzunluğundaki dökme demir raylarında 10 ton ağırlığında yük ve 70 yolcu taşıyarak ilk buharlı lokomotifin mucididir (B.Roes, 2002).



Şekil 2.1. Richard Trevithick tarafından yapılan ilk buharlı otomobil

Buharlı motorların büyük bir su haznesine, yakıt ocağına ve büyük bir buhar kazanına ihtiyaç duyması otomobilin çok büyük ve ağır olmasına sebep olmuştur. Ayrıca, torklu fakat düşük devirle çalışan buhar motorları araçların yavaş gitmesine sebep olurken çok fazla teknik arıza vermektedir. Diğer yandan büyük ve yavaş hareket eden bir otomobil katı yakıt ve su gerektirdiğinden kişisel kullanım için istenen faydayı sağlayamamıştır. Bu sebeple buharlı motorlar daha çok tarım araçlarında, gemilerde ve lokomotiflerde kullanılmıştır.

Kişisel otomobillerde daha hızlı ve güçlü bir motora olan ihtiyaç farklı motor türlerinin gelişmesini sağlamıştır. Daha az yakıt ve buhar kazanı gibi büyük bir yapıya gerek duymadan dönme hareketini elde edebilmek için ateşin doğrudan itici güç olarak kullanılması düşünülmüş ve günümüzde kullanılan biyolojik yakıtlı motorların temelleri atılmıştır.

2.1. Motor Türlerine Göre Otomobiller

2.1.1. Barut Makinesi

Christiaan Huygens tarafından 1680 yılında icat edilen motor buharlı motorların aksine ateşin doğrudan itici güç olarak kullanılması presibine göre oluşturulmuştur. Kapalı bir silindir içinde patlayan barutun kayabilen bir pistonu itmesi ile elde edilen hareket enerjisi bir halat ve makara sayesinde çekme gücüne çevrilerek insanlık tarihinin ilk içten yanmalı motoru icad edilmiştir (Galloway 1881, s. 22). Barut Makinesi veya Huygens Barut Motoru olarak bilinen bu motor, yakıtın kullanımını açısından beklenen başarıyı gösteremediği için su daha çok pompalarında kullanılmıştır. Huygens barut motoru daha sonra başka mucitlerin sıcak hava motoru (Stirling) ve kömür gazı motoruna ilham kaynağı olmuştur.

2.1.2. Dört ve İki Zamanlı Motorlar

Günümüzde kullanılan içten yanmalı motorların temel ilkeleri Fransız mühendis Sadi Carnot tarafından 1824 te ortaya konmuştur (Bryant, 1969). Daha sonra 1862 yılında Fransız Mühendis Alphonse Beau de Rochas tarafından motorların düzgün çalışması için dört prensip öne sürülmüş ve günümüzdeki dört zamanlı motorların temeli oluşturulmuştur. Rochas tarafından ortaya konan prensipler 1867 yılında Alman mühendisler Nicolaus August Otto ve Eugen Langen tarafından pratiğe çevrilerek ilk dört zamanlı motor üretilmiştir (Dugald Clerk, 1897). Dört zamanlı motorların büyük olması ve küçük araçlarda kullanılamaması daha küçük motorların üretilebilmesi için araştırmaların sürmesine sebep olmuş ve 1881'de İskoç mühendis Dugald Clerk iki zaman esasına göre çalışan motorların patentini almıştır. (Dugald Clerk, 1882). İki zamanlı motorlar otomobiller için gerekli gücü sağlamada yetersiz olduğundan daha çok motorlu testere, su araçları ve tarım araçlarına hareket vermede kullanılmıştır.

Üretilen bu iki ve dört zamanlı motorların otomobillerde ticari bir hale gelmesini sağlayan kişi Karl Friedrich Benz'dir. 1878 de tasarladığı içten yanmalı benzinli motorun patentini 1879 da alan Benz dünyanın ilk ticari otomobili olan Motorwagen'i 1885 te üretmiş 1886'da satışa sunmuştur. (Winfried A. Seidel, 2005).



Şekil 2.2. Benz patentli 1886 model Motorwagen

2.1.3. Dizel Motorlar

Buhar, barut, kömür gazı, alkol, gaz yağı ve benzinle gelişmekte olan motor endüstrisi 1890 da Herbert Akyord Stuart'ın patentini aldığı yeni ve farklı bir motor tipi ile tanışmıştır. Yeni sistemde hava hafifçe sıkıştırılıp yanıcı madde bir meme sayesinde püskürtülmektedir. Püskürtülen yakıtın yanabilmesi için cidarları yüksek derecede ısıtılan buharlaştırıcı adında ön yanma odası bulunmaktadır, ana yanma odasına bir kanalla bağlı olan bu sistemde ilk hareket için dışarıdan alevle ısıtma gerektiğinden beklenen verim sağlanamamıştır. Stuart'ın bu çalışması 1890'da Alman mühendis Capitaine tarafından geliştirilmiş ve kızgın kafalı motorlar olarak adlandırılan yarım dizel motorların temelleri atılmıştır. Daha sonra Münih Yüksek Teknik Okulu mühendislerinden Rudolf Diesel, Stuart ve Capitaine'in motorlarından ilham alarak dizel motoru yapmış ve geliştirmiştir (Heinz Grohe, 1999).

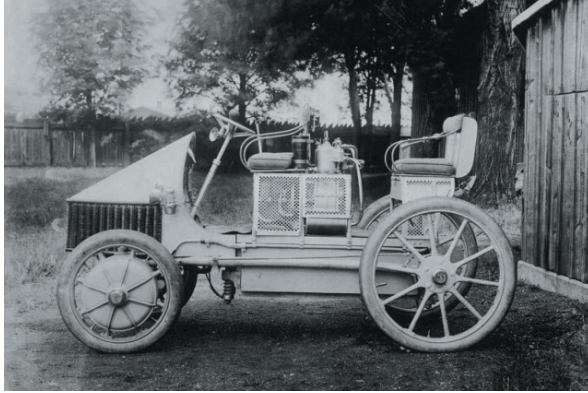
2.1.4. Elektrikli ve Hibrit Otomobiller

Yüzyıllar boyunca geliştirilen ve üretilen motorlar elektrik enerjisi hakkında sürdürülen çalışmalarla farklı bir boyut kazanmıştır. 1885'te Hollanda'lı profesdör Stratingh tarafından ilk elektrikli araba üretilmiştir (Ünlü ve ark., 2003; Sayın ve Yüksel, 2011). Daha sonra 1882 de Siemens tarafından üretilen Elektromote adlı trolleybüs elektrik motorlarının otomobillerde kullanılabileceğini göstermiştir (Singh, 2013).



Şekil 2.3. 1882 model Elektromote

1895'te Philadelphia, Pennsylvania'da makine mühendisi Henry G. Morris ve kimyager Pedro G. Salom iki koltuklu Elektrobats adlı elektrikli aracı geliştirmiştir (Ünlü ve ark.,2003). 1900 yılında French Electroautomobile ve 1903 yılında Krieger elektrikli-benzinli araçları üretilerek ilk kez hibrid konfigürasyon modeli denenmiştir. Ferdinand Porsche 1902 yılında ilk deneysel hibrid elektrikli aracın (HEA) tasarımını yaparak Mixt Wagen adını vermiştir (Ünlü ve ark., 2003).



Şekil 2.4. 1902 model Mixt Wagen

Hem daha hızlı hem de daha güçlü otomobillere olan talep otomobil endüstrisinin doğrudan motor endüstrisine bağlı olmasını sağlamıştır. Günümüzde otomobil üreten markalar incelendiğinde bir çoğunun uzun zamandır güçlü ve istikrarlı motorlar ürettiği görülmektedir. Sürekli iyileştirilen bu motorlar otomobillerin hızlı gitmesini sağlarken kontrolü

güçleştirmektedir. Bir otomobilde güvenli sürüşün sağlanabilmesi için otomobilin sürücü tarafından çok iyi kontrol edilebilmesi gerekmektedir, otomobillerin kontrolünü arttırmak için farklı mekanik sistemler kullanılmıştır.

2.2.Mekanik Yapılarına Göre Otomobiller

2.2.1. Ön tekerler

İlk otomobiller çok yavaş hareket ettiği için önde bir arkada iki olmak üzere üç tekerden ibarettir. Gelişmiş motorlar araçların daha hızlı gitmesini sağlamış tek teker araca yön vermek için yetersiz kalmıştır. Motorla hareket eden ilk dört tekerli araç 1896'da Henry Ford tarafından üretilen Quadricycle isimli otomobildir (David Brinkley 2003, s.22).

2.2.2. Direksiyon

Diğer teknik gelişme ise direksiyon kavramıdır. İlk otomobillerde direksiyon günümüzde kullandığımız gibi değildir. Aracın öndeki tek tekerini dar bir açıyla çevirmek için bir yeke kullanılmıştır. Bu yeke artan araç hızları sebebiyle yön vermede yetersiz kaldığından öndeki iki tekeri de aynı anda çevirecek mekanik yapılar geliştirilmiştir. Günümüzde kullanılan direksiyon 1894'te Alfred Vacheron tarafından yapılmıştır. Paris-Rouen yarışına katılacağı araca yeke yerine bir direksiyon simidi yerleştiren Vacheron direksiyonun mucididir. (John Greathouse , 2008).

2.2.3. Pnömatik Teker

Güvenli sürüş için yapılan diğer önemli gelişme pnömatik tekerdir. İlk otomobillerde ahşap veya metalden üretilen tekerler 1846'da Robert William Thomson'un pnömatik tekerleri icat etmesiyle günümüzdeki halini almıştır. İçi hava bölmeleri ile ayrılan lastiğin metal bir kasnağa geçirilmesinden ibaret olan pnömatik tekerler taşlık alanda %38 çakılda ise %68 daha az güç kullanılmasına imkan tanırken yol tutuşunun arttırılmasını sağlamıştır. (John Bailey 2021, s.432).

2.2.4. Amortisör

İlk arabalarda sarsıntıyı önlemek için dış bükey çelik metaller kullanılmıştır. Bu yöntem aracın savrulmasını belli ölçüde engellediyse de yeterli olmamıştır. 1908 de Fransız mühendis Maurice Houdaille ana yapı olarak yay hareketine etki eden ilk hidrolik amortisörün patentini almıştır. Bu amortisör 1927 de Ford Model A'da kullanılmıştır.

Pnömatik ve hidrolik olarak ikiye ayrılan amortisör yağı veya havayı içindeki valfler sayesinde kontrollü bir şekilde geçirerek hareket yönüne

ters, hız ile orantılı bir direnç göstermektedir. Böylece sarsıntı ve titreşim doğuran enerji ısıya çevrilerek yutulmakta araç lastiği yere daha istikrarlı temas etmesi sağlanmaktadır. (Horst Bauer, 1996).

Otomobiller icat edildiği günden beri mekanik olarak geliştirilmektedir. Günümüzde bu çalışmalar bilgisayar ortamında simüle edilmekte ve aracın hangi aksamında geliştirme yapılabileceği değerlendirilmektedir. Geçmişten günümüze araçlar incelendiğinde daha hafif ve ince metaller kullanılmasına rağmen yüksek hızlarda daha az mukavemetli olduğu görülmektedir. Bu çalışmalara rağmen otomobillerin karıştığı kazalar otomobil sayılarıyla paralel artmaktadır. Trafik kazası olarak bilinen bu durum her yıl can ve mal kaybına sebep olmaktadır.

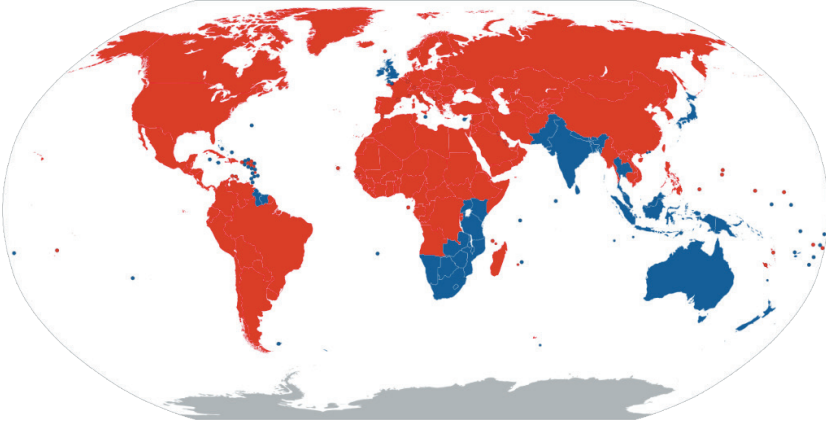
2.3. Otomobillerde Sürüş Yöntemlerinin Gelişimi

2.3.1. Sağdan ve Soldan Akan Trafik

İlk otomobillerde araca yön vermek için yeke kullanılmıştır. Deniz araçlarına yön vermek için kullanılan bu yöntem otomobillere uyarlanmış 1894'te Alfred Vacheron'un direksiyon tertibatını geliştirmesine kadar sürmüştür. Direksiyonun çevrilmesini kolaylaştırmak için hidrolik sistem de yine gemilerin hidrolik dümenleri taklit edilerek otomobillere uyarlanmıştır (John Greathouse , 2008).

Uzun süre üretilen tüm araçlarda sürücü aracın ortasında ve ön kısmında bulunmuştur. İlk otomobiller günümüzdeki gibi kapalı bir kupaya sahip olmadığı için dışardan gelebilecek saldırılara karşı konacak şekilde üretilmiştir. Otomobil üreticileri araç direksiyonlarını kılıç savurabilecek şekilde tasarlamıştır, örneğin İngilizler aracı sol şeritten kullanmış ve direksiyonu sağa yerleştirmiştir, böylece sol tarafı bir duvara yaklaştırıp sağ elleriyle kılıç kullanabilmişlerdir (Chris McManus, 2002).

Araç sayısı arttıkça durum kanunlaştırılmış ve her ülke kendisi için güvenli gördüğü yöntemi seçmiştir. Araçların sağdan veya soldan direksiyon olması durumu halen devam etmektedir. Hangi yöntemin güvenli olduğuna dair tartışmalar sürmektedir. Dünyada 165 ülke sağdan, 75 ülke soldan akan trafik sistemini kullanmaktadır (Patrick Barta, 2016).



Şekil 2.5. Trafik yönüne göre ülkeler kırmızı sol mavi Sağ

2.3.2. Şoför ve Sürücü Kavramları

Çoğu zaman bir birine karıştırılan şoför ve sürücü kavramları farklı anlamlar taşımaktadır. 2918 Sayılı Karyolları Trafik Kanununun (KTK.) II.Bölümünde yer alan ifadeye göre Şoför (Değişik: 17.10.1996 - 4199/1 md.) Karayolunda, ticari olarak tescil edilmiş bir motorlu taşıtı süren kişidir. Sürücü ise (Değişik: 17.10.1996 - 4199/1 md.) Karayolunda, motorlu veya motorsuz bir aracı veya taşıtı sevk ve idare eden kişi olarak tanımlanmıştır (KTK , 1983).

Burada önemli ayrımı sürücünün herhangi bir aracı sevk ve idare eden kişi olmasıdır. Bir aracı sürme konusunda yeterliliğe sahip olmak ve bu yeterliliğin ilgili otoritelerce onaylanmış olması trafik kazalarının önlenmesinde önemli faktörlerden biridir. Bu sebeple otomobil sürücülerinin gerekli eğitimi alması ve bu eğitimi resmi olarak tescil ettirip “Şoför” ünvanını alması gerekmektedir.

TÜİK tarafından 27 Ekim 2020 tarihinde yayınlanan 33657 sayılı rapora göre Türkiye’de 2020 Eylül ayı itibariyle 23 Milyon 854 Bin 820 araç bulunmaktadır. Bu araçların %54 ü otomobildir. İçişleri Bakanlığının verilerine göre Türkiye’de Nisan 2022 itibarıyla 32 milyon 321 bin 21 ehliyet sahibi bulunmaktadır.

Otomobillerin motor ve mekanik aksamlarındaki gelişmeler, kanuni yaptırımlar ve kurallara rağmen trafik kazaları yaşanmakta, can ve mal kaybı oluşmaktadır.

3. TRAFİK KAZALARI VE SEBEPLERİ

Karayolları Trafik Kanunu (KTK) tanımına göre trafik kazası, karayolu üzerinde hareket halinde olan bir veya birden fazla aracın karıştığı ölüm, yaralanma ve/veya zararlı sonuçlanmış olan olaydır (Karayolları Trafik

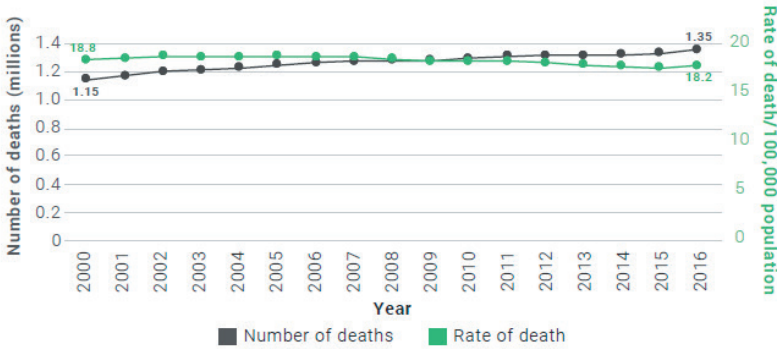
Kanunu, 1983). Dünyada bilinen ilk trafik kazası Nicolas Joseph Cugnot'un 1765 yılında Ferdier adlı buharlı otomobili durduramayıp duvara çarpması sonucu gerçekleşmiştir (Münchener Zeitungsverlag,1969).

Bilinen ilk benzinli otomobil kazası 1891 yılında James William Lambert'in Ohio'da aracın bir ağaç köküne çarpması sonucu gerçekleşmiştir (Scott L. Bailey ,1960). İlk ölümlü kaza ise 1869 da astronom ve doğa bilimci Mary Ward'ın buharlı vagondan düşüp tekerin altında kalması sonucu yaşanmıştır (Isabelle Fallon & Desmond O'Neill, 2005). Türkiye'de ilk trafik kazası ve ilk ölümlü kaza hakkında net bilgi bulunmamaktadır.

3.1. Dünyada Trafik Kazaları ve Sebepleri

Dünya Sağlık Örgütü'nün (DSÖ) Karayolu Güvenliği 2018 Küresel Durum Raporuna göre dünyaya her yıl ortalama 1,35 Milyon insan trafik kazasında hayatını kaybetmektedir.

Figure 1: Number and rate of road traffic death per 100,000 population: 2000–2016



Şekil 3.1. Dünyada trafik kazalarında yıllara göre ölüm

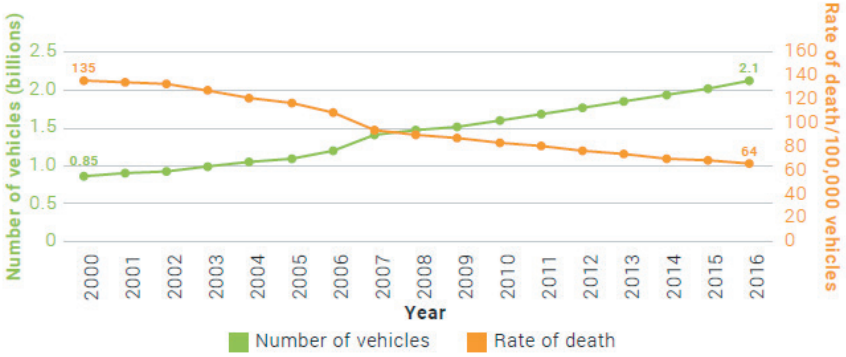
Yapılan araştırmalar trafik kazalarının en çok ekonomik durumu kötü olan ülkelerde yaşandığını göstermektedir. Araçlara bakım yapılmaması, trafik eğitimin verilmemesi, karayollarının yetersizliği ve kurallara uymamak kazaların oluşmasında en önemli faktörlerdir.

Dünyada ölümlü trafik kazalarının yüzde 44'ü Afrika, yüzde 36'sı Doğu Akdeniz ülkelerinde yaşanmıştır. Yapılan araştırmalar dünyadaki araç sayısının arttığını fakat araç sayısındaki artış miktarına göre ölümlü kazaların azaldığını göstermektedir.

Bu durumun yaşanmasındaki en önemli etken yeni araçlarda güvenli sürüş teknolojilerinin bulunması, kanuni düzenlemeler ve trafik eğitimidir.

2018 verilerine göre ölüm oranları 2000 yılında her 100.000 araç için 135 ölümden 2016'da her 100.000 araç için yaklaşık 64 ölüme gerilemiştir. Bu, son 15 yılda %50'den fazla bir azalmayı temsil etmekte olup, artan motorlu taşımacılığın olumsuz etkilerinin hafifletilmesinde bir miktar ilerleme olduğunu göstermektedir. Her ne kadar ilerleme kaydedilmiş olsa da, bu veriler, hızlı nüfus artışını ve dünya çapında artan motorizasyonu telafi edecek kadar hızlı gerçekleşmemektedir (Dünya Sağlık Örgütü Karayolu Güvenliği Küresel Durum Raporu , 2018).

Figure 2: Number of motor vehicles and rate of road traffic death per 100,000 vehicles: 2000–2016



Şekil 3.2. Yıllara göre motorlu araç sayısı ve trafikte ölüm oranı

DSÖ raporuna göre Türkiye’de trafik kazalarındaki ölüm oranı 2007 ile 2016 yılları arasında azalış göstermiştir. 2016 yılı verilerine göre trafik kazalarında ölenlerin %22’si otomobil sürücüleridir. Ölümlerin %3 ü alkol kullanımına bağlı gerçekleşirken emniyet kemeri kullanımı oranı sürücü koltuğunda %50 yolcu koltuğunda %41’dir (DSÖ, 2018)

3.2. Türkiye’de Trafik Kazaları ve Sebepleri

Trafik kazaları ülkemizde her yıl ciddi oranda can ve mal kaybına sebep olmaktadır. 2020 yılında toplam 983 bin 808 adet trafik kazası meydana gelmiştir. Bu kazaların 833 bin 533 adedi maddi hasarlı, 150 bin 275 adedi ise ölümlü yaralanmalı trafik kazasıdır. Ölümlü kazalarda 2 bin 197 kişi kaza yerinde, 2 bin 669 kişi hastanede hayatını kaybetmiştir (TÜİK, 2020).

Tablo 3.1. Yıllara göre kazada ölen kişi sayıları

Yıl	Ölü sayısı		
	Toplam	Kaza yerinde	Kaza sonrası
2009	4 324	4 324	-
2010	4 045	4 045	-
2011	3 835	3 835	-
2012	3 750	3 750	-
2013	3 685	3 685	-
2014	3 524	3 524	-
2015	7 530	3 831	3 699
2016	7 300	3 493	3 807
2017	7 427	3 534	3 893
2018	6 675	3 368	3 307
2019	5 473	2 524	2 949
2020	4 866	2 197	2 669

2020 yılında meydana gelen ölümlü yaralanmalı trafik kazalarında %88,8 sürücü kusuru, %1,4 yolcu kusuru, %7,0 yaya kusuru, %0,5 yol kusuru ve %2,7 araç kusuru bulunmaktadır (TÜİK, 2020)

Tablo 3.2. TÜİK, Karayolu trafik kaza istatistikleri

Ölümlü yaralanmalı trafik kazasına neden olan kusur sayısı, 2009-2020
Number of faults causing traffic accidents involving death or injury, 2009-2020

Yıl Year	Toplam kusur Total faults		Sürücü kusuru Driver faults		Yolcu kusuru Passenger faults		Yaya kusuru Pedestrian faults		Yol kusuru Road faults		Taşıt kusuru Vehicle faults	
	Sayı-Number	(%)	Sayı-Number	(%)	Sayı-Number	(%)	Sayı-Number	(%)	Sayı-Number	(%)	Sayı-Number	(%)
2009	155 982	100	139 758	89,6	640	0,4	14 181	9,1	958	0,6	445	0,3
2010	157 970	100	141 728	89,7	564	0,4	14 171	9,0	992	0,6	515	0,3
2011	174 605	100	157 494	90,2	677	0,4	14 860	8,5	1 044	0,6	530	0,3
2012	181 266	100	161 076	88,9	797	0,4	17 672	9,7	1 124	0,6	597	0,3
2013	183 030	100	162 327	88,7	774	0,4	16 458	9,0	1 913	1,0	1 558	0,9
2014	193 215	100	171 236	88,6	901	0,5	18 115	9,4	1 841	1,0	1 122	0,6
2015	210 498	100	187 980	89,3	915	0,4	18 522	8,8	1 916	0,9	1 165	0,6
2016	213 149	100	190 954	89,6	869	0,4	18 612	8,7	1 717	0,8	997	0,5
2017	213 325	100	191 717	89,9	782	0,4	18 095	8,5	1 619	0,7	1 112	0,5
2018	217 898	100	194 928	89,5	1 916	0,9	18 394	8,4	1 300	0,6	1 360	0,6
2019	204 538	100	180 042	88,0	2 572	1,3	16 726	8,2	1 045	0,5	4 153	2,0
2020	177 867	100	157 128	88,3	2 577	1,4	12 520	7,0	897	0,5	4 745	2,7

2020 Yılında yaşanan ölümlü yaralanmalı trafik kazalarında ölenlerin %49,4'ü sürücü %30,7'si yolcu, %19,9'u ise yayadır. Kazalar en fazla Ağustos ayında yaşanırken iki aracın karıştığı kaza oranı %49'dur (TÜİK, 2020). Dünyada ve Türkiye'de yaşanan kazalar incelendiğinde kazaların

sebeplerinin büyük ölçüde sürücü kusurlarından kaynaklandığı görülmektedir bu durum “Güvenli Sürüş” kavramını gündeme getirmiştir.

4. GÜVENLİ SÜRÜŞ VE GELİŞTİRİLEN TEKNOLOJİLER

Güvenli sürüş, aracın kapasitesini zorlamadan, trafik kurallarına uyararak ve araç içi güvenlik teknolojilerinden aktif faydalanarak tam bir hakimiyet ile aracı kullanmaktır. Otomobilin icadından beri güvenli sürüş için pek çok teknoloji geliştirilmiştir, literatürde yer alan ve fayda sağladığı kanıtlananları aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.

4.1. Fren ve ABS Teknolojisi

1902 yılında Louis Renault tarafından üretilen kampanalı fren tertibatı günümüzde kullanılan fren sistemlerinin temelini oluşturmaktadır (Konrad Reif Ed., 2014). Daha sonra farklı denemeler olsa da ilk başarılı hidrolik fren sistemi 1917 de Malcolm Loughhead tarafından geliştirilmiştir (Csaba Csere, 1988). Frenleme sırasında oluşan sürüklenme ve kontrol kaybının önlenmesi için 1971 yılında Mario Palazzetti tarafından Anti-lock Braking System (ABS) teknolojisi geliştirilmiştir (Mario Palazzetti, 1971).

ABS, fren anında tekeri tam durdurmak yerine, tutunma basıncına göre her tekeri ayrı ayrı ve hızlı biçimde frenleyip bırakmaktadır. Böylece, fren anında sürüklenme yaşanmamakta, teker tam olarak durmadığı için araç kontrolü de kaybedilmemektedir.

4.2. Dikiz Aynası ve Kör Nokta Uyarısı

Güvenli sürüş için en önemli teknolojik gelişmelerden biri ayna kullanımıdır. İlk dikiz aynası Indianapolis 500 yarışlarının açılışında Ray Harroun’un, Marmon yarış arabasında kullanılmıştır, günümüzde kullanılan dikiz aynalarının patenti 1921’de Elmer Berger tarafından alınmıştır (Basri Ceylan, 2019). Sürüş esnasında aracın sütunları sebebiyle aynanın gösteremediği noktalar bulunmaktadır, bu alanlar kör nokta olarak adlandırılır. Kör noktada araç olup olmadığını tespit edip, sürücüyü uyanan “kör nokta uyarı sistemi” 1995 yılında George Platzer tarafından icad edilmiştir (Ashirwad Yadav, Sameer R. Shah, 2020).



Şekil 4.1. İlk ayna takılan otomobil 1911 Model Marmon Wasp

4.3. Aydınlatma Sinyalizasyon ve Korna

Otomobillerin hızları, menzilleri ve sayıları artınca, gece gidebilmek için aydınlatma, trafikte diğer sürücüleri ve yayaları uyarmak için sinyalizasyon ve korna ihtiyaç haline gelmiştir. İlk araç aydınlatma lambası 1892’de Thomas Willson tarafından geliştirilmiştir (Morehead, J. T. ve Chalmot G., 1896). İlk mekanik fren sinyaliyle birlikte dönüş sinyalinin mucidi Florence Lawrence’dir. 1925 yılında Edgar A. Walz, Jr iki ok işareti ve bir lambası olan sinyal göstergesi tasarlayarak patentini almış fakat 14 yıl sonra patent sona ermiştir. 1930 da Joseph Bell elektrik devreli sinyalizasyon sisteminin patentini almış bu sistem 1939 da otomobil üreticisi Buick tarafından dönüş standartı haline getirilmiştir (Melisa, 2015). Aydınlatma ve sinyalizasyonun yanı sıra sürüş esnasında yayaları, havanları ve diğer sürücüleri sesle ikaz etmek için zil, çan ve elle bastırılarak ses çıkaran sistemler kullanılmıştır. Günümüzdeki modern korna tertibatı 1908 yılında Miller Reese Hutchison tarafından icad edilmiştir. (A. D. McFadyen, 1937).

4.4. ACC ve EBA Teknolojileri

Otomobillerin motor kabiliyetleri arttıkça menzilleride uzamıştır. Saatler süren yolculuklarda şoförün aynı hızda gitmesi ve öndeki aracı sürekli olarak takip etmesi sürücüde yorgunluk yaratmaktadır. Bu durumun önüne geçmek için Amerika, Avrupa ve Japonya’da çalışmalar yapılmıştır.

Bilinen ilk hız sabitleme uygulaması 1948 de Amerikalı mühendis Ralph Teetor tarafından yapılmıştır. “gaz pedalının çalışmasına direnmek için hız kontrol cihazı” ismiyle patentlenen teknoloji 1990’ların başında LiDAR, radar, sonar ve kamera tabanlı çözümlerle modern otomobillerin temel unsurların biri haline gelmiştir (Hyundai , 2018). Teknolojinin güncel ismi Adaptive Cruise Control (ACC)’dir, modern otomobillerde ACC sistemi, LiDAR ile öndeki aracı takip ederek ani frenlemeleri tespit etmekte ve EBA teknolojisini devreye sokmaktadır. Bazı testlere göre sistem 201 Km süratle giden bir otomobili sürücüden bağımsız olarak ortalama 21 metre mesafede durdurabilmektedir. Bir engelle veya ani duraklamalarla karşılaşıldığında sürücüden daha hızlı ve kontrollü biçimde fren yapan diğer önemli bir sistem Emergency Break Assist (EBA) olarak adlandırılmaktadır. Sistem ilk olarak 1990 yılında William L Kelley tarafından 1990 yılında patentlenmiştir (William Kelley, 1990). Teknoloji 1995 yılında Hughes Araştırma Laboratuvarları (HRL) tarafından geliştirilmiş ve ilk olarak 1997’de sadece Japonya’ya satılan Toyota Celsior’da kullanılmıştır(Olney, R.D, 1995).

Görüleceği üzere geliştirilen güvenli sürüş teknolojileri pek çok noktada birbiriyle bağlantılıdır. Örneğin ACC fren yapmak istediğinde EBA teknolojisini devreye sokmakta, EBA ise ABS teknolojisini tetikleyerek aracı durdurmaktadır.

4.5. ASR, EBD ve ESP Teknolojileri

Bir çok otomobilde standart donanım haline gelmiş teknolojilerden biri de Antriebsschlupfregelung (ASR) olarak adlandırılan anti patinaj sistemidir. Buz, kar ve kaygan zeminlerde otomobilin patinaj yapmasını önleyen sistem Traction Control System (TCS) olarak ta bilinmektedir. 1939 yılında Ferdinand Porsche öncülüğünde üretilen Mercedes-Benz T 80 ASR teknolojisine sahip ilk otomobildir (Jan P Norbye, Jim Dunne, 1969). Otomobillerin sayıları arttıkça markalar arasındaki rekabet te artmıştır. Bazı markalar güçlü motorlarıyla, bazılarıysa hayat kurtaran teknolojileriyle öne çıkmaktadır. Hayat kurtaran önemli teknolojilerden biri Electronic Brakeforce Distribution (EBD) olarak adlandırılan elektronik fren gücü dağıtımıdır. ABS’nin alt kollarından biri olarak ortaya çıkan bu teknoloji aracın her bir tekerleğine uygulanan kuvvet miktarını yol koşullarına, hıza, yüke vb. göre otomatik olarak değiştiren ve böylece akıllı kontrol sağlayan bir otomobil fren teknolojisidir (Gunther Buschmann ve ark., 1992). Benzer bir yöntemi kullanarak aracın kontrolünü arttıran diğer bir teknoloji Electronic Stability Program (ESP) olarak adlandırılan elektronik stabilite programıdır. Bu teknoloji ABS ve ASR ile birlikte çalışır. Bir merkezi kontrol ünitesi, direksiyon açısı sensörlerinden, moment sensörlerinden, ABS fren sisteminin sensörlerinden gelen verileri değerlendirir.

rerek, aracın kayıp kaymadığını hesaplar. ESP Buna göre gerekli tekerlere fren yaptırarak ve motor gücüne müdahale ederek aracı tekrar izine döndürmeye çalışır.

4.6. Otomatik Silecek ve Yağmur Sensörü

Güvenli sürüş için yolu ve diğer araçları net bir şekilde görebilmek gerekmektedir. Bu sebeple yağmurlu havalarda camda biriken suyu sıyırmak üzere silecek geliştirilmiştir. Bilinen ilk silecek 1903 yılında Mary Anderson tarafından icad edilmiştir. Başlarda standart olarak çalışan silecek 1964 yılında Robert William Kearns tarafından fasıllı hale getirilmiştir (Robert William Kearns, 1971). Kearns tarafından geliştirilen bu teknoloji elektronik geliştirmelerle yağmuru algılayıp otomatik olarak devreye girebilmekte, yağmur şiddetine göre fasılayı değiştirebilmektedir.

4.7. Otonom Teknolojisi

Otomobil teknolojilerinin geldiği son nokta otonom araçlardır. Daha önce bazı teknolojilerin sürücüyü müdahale ettiği belirtilmiştir. Bu müdahaleyi otonom sürüşün başlangıcı olarak değerlendirmek mümkündür. Fransızca'da kendi iradesiyle hareket eden anlamına gelen autonome kelimesinden türetilen otonom, Türk Dil Kurumu Sözlüğü'nde özerk olarak ifade edilmiştir. Buradan da anlaşılacağı üzere otonom araçlarda bir özerklik söz konusudur. Elbette bu özerkliğin bazı seviyeleri vardır otonom araçlarda özerklik düzeyi 5 sınıfa ayrılmaktadır;

Seviye 0: Dinamik sürüş görevinin şoför tarafından yapıldığı fakat acil fren ve ABS gibi teknolojilerin bulunduğu araçlar bu sınıfa girmektedir. Günümüzde trafikteki birçok araç bu sınıfta yer almaktadır. Bu seviyedeki araçlarda sürüş otomasyonu bulunmamaktadır.

Seviye 1: Dinamik sürüş görevinin şoför tarafından yapıldığı fakat hız sabitleme sistemlerinin bulunduğu araçları kapsamaktadır. Bu seviyedeki araçlarda sürücü yardımı sağlanır fakat aracın kontrolü izlenmektedir.

Seviye 2: Dinamik sürüş görevi şoför tarafından yapılmasına rağmen araç hem hızlanma ve yavaşlamayı hem de direksiyonu kontrol edebilmektedir. Bu sınıftaki araçlar genelde gelişmiş markaların avangart sınıflarında yer almaktadır.

Seviye 3: Dinamik sürüş görevinin şoför tarafından yapıldığı çevresel algılama teknolojilerine sahip araçları kapsamaktadır. Bu sınıftaki araçlar bir sollama anında aracın hızını arttırabilir veya bozuk yollarda sürücünün daha hızlı gitmesine engel olabilir.

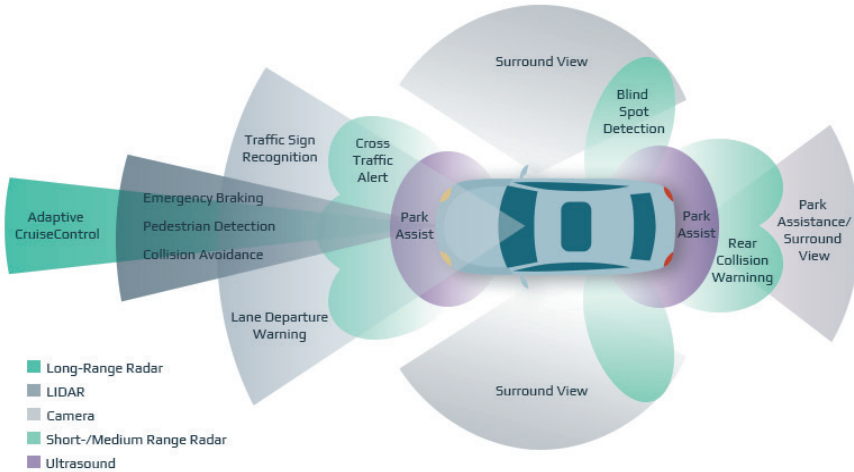
Seviye 4: Dinamik sürüş görevinin kanuni gerekçelerle şoför tarafından yapıldığı kendi kendine karar verebilme yeteneğine sahip araçları

kapsamaktadır. Bu araçlarda şoför bulunmasa bile kendi kendine hareket edebilir.

Seviye 5: Dinamik sürüş görevinin yapay zeka tarafından yapıldığı, direksiyon, gaz, fren, vb. tertibatın bulunmadığı araçları kapsamaktadır. Bu sınıftaki araçlarda sürücü de yolcu da sadece oturarak seyahat edebilmektedir.

4.8. Otonom Araçlarda Kullanılan Teknolojiler

Otonom araçlar özerk idarelerini sağlayabilmek için çevreyi görmek zorundadır. Bu sebeple pek çok teknoloji tümleşik olarak yer almaktadır. Bunlardan ilki LiDAR sistemidir. Light Detection and Ranging; veya Laser Imaging Detection and Ranging kelimelerinin kısaltılması olan LiDAR, lazer darbeleriyle nesne veya yüzeylerin uzaklıklarını ölçmek için kullanılır. Araç, etrafındaki engelleri ve yüzey uzaklığını belirledikten sonra konum bilgisini almak için küresel konumlandırma sistemi olarak bilinen Global Positioning System (GPS) teknolojisini kullanır, GPS' ten gelen veriler 1 ile 10 metre arasında sapmaktadır, bu sebeple yakın ve orta düzeydeki mesafeler belirli frekanslarda elektromanyetik dalgalar gönderen radarlarla ölçülür. Otonom araçlarda çok yakın mesafelerin ölçümü ultrasonik radarlar ile gerçekleştirilir, bu radarlarda gönderilen ses dalgaları cisimlere veya yüzeylere çarpıp geri döner ve sesin geri dönüş hızına göre yakın çevre taraması gerçekleştirilir, örneğin park sensörü bir ultrasonik radardır (Mustafa M. Tunalı, 2019).

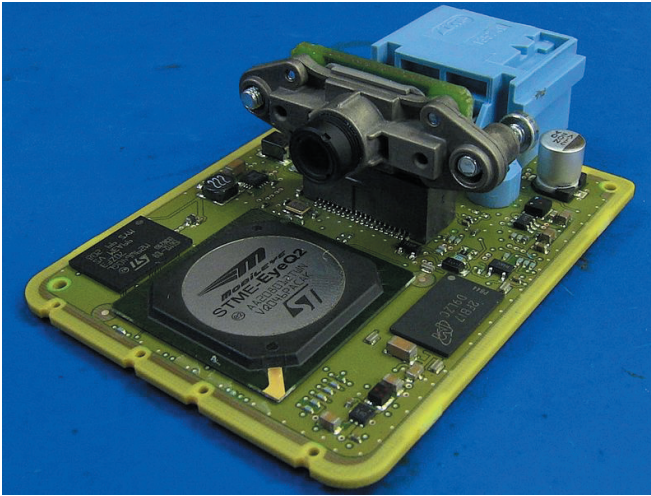


Şekil 4.2. Otonom araçlarda bulunan sensörler

Otonom araçlar çevreyi görmek için aynı zamanda kameraları kullanmaktadır. Görüntü, bilgisayarlı görme teknikleri sayesinde verilere çevrilir. Kamera ve sensörlerden elde edilen bu veriler makine öğrenimi ve tahmin algoritmalarında kullanılmaktadır. Otonom araçlar temelde 5 hattan oluşmaktadır (Mustafa M. Tunalı ,2019).

- Lokalizasyon (Localization) : Aracın kendi konumunu bilmesi
- Algı (Preception) : Çevreyi algılamak
- Tahmin (Prediction) : Çevredeki araç ve insanların hareketlerini tahmin etmek
- Planlama (Planning) : İzlenecek rotanın planlanması
- Kontrol (Control) : Direksiyonun yönü, aracın hızı ve fren durumunun kontrolü

Otonom araçlarda bu işlemler veri bilimi yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir. Veri bilimi, gerçek olayları verilerle anlamak ve analiz etmek için istatistikleri, veri analizini, makine öğrenimini ve ilgili yöntemleri birleştirmede kullanılan bir kavramdır. Otonom araçlarda kullanılan yöntemlerden biri şerit takip sistemidir. Lane Departure Warning System (LDWS) yani şeritten ayrılma uyarı sistemi aracın şeritten çıkması durumunda sürücüyü uyarmaktadır. Günümüzde sadece uyarı ile kalmayıp sürücüye müdahale eden sistemler de bulunmaktadır. Şerit takip sistemi temel olarak dörde ayrılır;



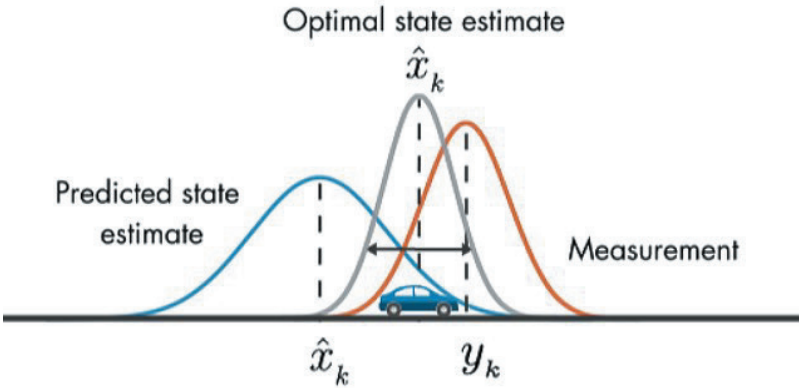
Şekil 4.3. Şerit takip kamerası

- Şeritten ayrılma uyarısı (LDW) : Araç şeritten ayrıldığında görsel ve sesli ikaz verir
- Şeritte kalma asistanı (LKA / LKS) : Sürücüyü uyarır ve şeritte kalmak için otomatik olarak müdahale eder.
- Şerit merkezleme yardımcısı (LCA) : Aracı şeridin ortasında tutmaya yardımcı olan sistemdir.
- Otomatik şerit koruma sistemleri (ALKS) : Sadece bir şerit ile kalmayıp aracı yolda tutmak için düzenlemeler yapabilir.

Şerit takip sistemlerinde lazer radarlar ve kameralar birlikte kullanılabilir, sadece bir çizgiyi takip etmeyip, aracı yolda tutmaya çalışan sistemlerde LiDAR sistemlerde kullanılabilir.

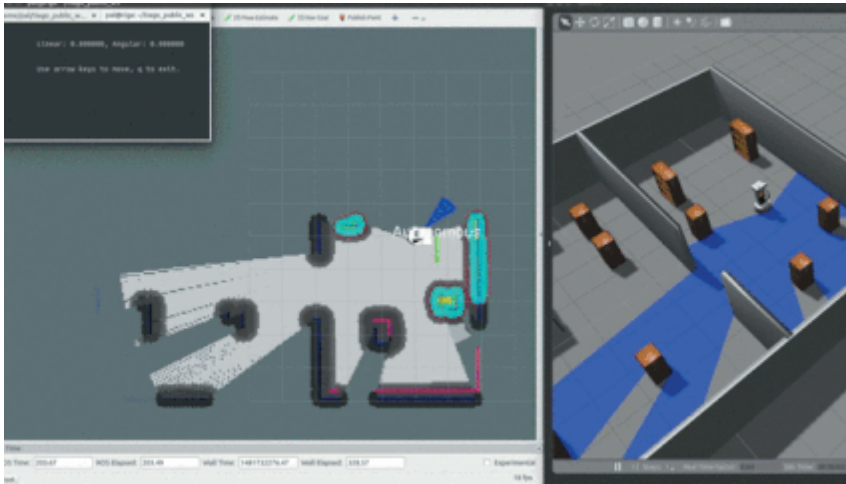
Otonom araçlar özerk bir sürüş deneyimi için derin öğrenme yöntemini kullanmaktadır. Derin öğrenme, bir veya birden fazla gizli katman içeren yapay sinir ağlarını ve benzeri makine öğrenme algoritmalarını kapsayan çalışma alanı olarak tanımlanabilir (Francois-Lavet, Vincent, 2018). Araçlar çok sayıda sensörden gelen veriyi makine öğrenmesi algoritmalarıyla anlamlı hale getirerek aracın kendi kendine karar vermesini sağlamaktadır (Mustafa M. Tunalı, 2019).

Otonom araçlar, konumdaki değişim bilgisini kilometre sayacı veya kalman filtresi yöntemi ile elde etmektedir. Literatürde Odometry olarak bilinen kilometre sayacı frenleme anındaki kayıplardan dolayı yerini kalman filtesi yöntemine bırakmıştır, kalman filtresinde modelin önceki bilgileriyle birlikte giriş ve çıkış bilgilerinden sistemin mevcut durumu tahmin edilir (Mustafa M. Tunalı, 2019).



Şekil 4.4. Kalman filtresi

Otonom araçlar çevreyi LiDAR ve radar sinyallerinden elde edilen verilerle gördüğünden, sinyal işlemede ortaya çıkan sorunları ortadan kaldırmak için Particle Filter (Parçacık Filtreleri) veya Monte Carlo yöntemleri kullanılmaktadır. Parçacık filtresindeki temel amaç herhangi bir olasılık yoğunluk fonksiyonunun bir parçacıklar kümesiyle temsil etmektir. Parçacık Filtresi'nde, filtre dâhilinde kullanılan parçacıkların, uygulandıkları olasılık yoğunluk fonksiyonunda örnekledikleri olasılık değerleri göz önüne alınır. Bu değerlere bakılarak her adımda olasılığı daha yüksek olan parçacıkların yoğunlaştığı bölgelerde daha fazla sayıda parçacık ile örneklemeye başlanarak hedeflenmektedir (Kajien, H. ve ark., 2005). Otonom araçlarda kullanılan diğer bir konum belirleme yöntemi Simultaneous Localization and Mapping (SLAM) dır. SLAM'da amaç aracın eş zamanlı olarak kendi lokasyonunu ve ortamı tanıması, haritalandırması ve bu doğrultuda işlem yapabilmesidir. Evlerde kullanılan robot süpürgelerin bazılarında bu teknoloji kullanılmaktadır (Mustafa M. Tunalı, 2019).



Şekil 4.5. SLAM Haritalama

Otonom araçlarda çevreyi algılayabilmek ve nesnelere ne olduğuna karar vermek için sinir ağları yöntemi kullanılmaktadır. Pek çok yöntem bulunmakla birlikte en sık kullanılan Convolutional Neural Network (CNN) - Evrişimli Sinir Ağları yöntemidir. CNN'de amaç nesneyi tanımdır, nesne tanımanın üç kestirim türü bulunmaktadır. Bunlardan birincisi görüntüyü sınıflandırmaktır. Görüntü sınıflandırma bağlamsal bilgilere dayalı bir sınıflandırma yaklaşımıdır, bu yaklaşımda görüntüdeki komşu piksellerin ilişkisine odaklanılmaktadır. İkincisi sınıflandırma ve konumlandırma, bu yöntemde tek bir nesne tipi ve konum bilgisine odaklanılmaktadır. Üçüncüsü ise algılamadır, bu yöntemde birden fazla nesnenin konumu ve

tipi ele alınmaktadır. Otonom araçların çevreyi ve nesneyi daha hızlı ve doğru algılayabilmesi için yüksek çözünürlüklü kameralar ile daha sık tarama yapan radarlar kullanılmaktadır. Elde edilen görüntünün ve örneklemin sıklığı ile kalitesi arttıkça veri işleme kapasitesi de artmaktadır, bu sebeple otonom araçlarda yüksek performanslı bilgisayarlar kullanılmaktadır. (Afshine Amidi ve Shervine Amidi, 2019).

Görüntü sınıflandırma	Sınıflandırma ve lokalizasyon (konumlama)	Algılama
 <p>Oyuncak ayı</p> <ul style="list-style-type: none"> • Bir görüntüyü sınıflandırır • Nesnenin olasılığını tahmin eder 	 <p>Oyuncak ayı</p> <ul style="list-style-type: none"> • Görüntüdeki bir nesneyi algılar/tanır • Nesnenin olasılığını ve bulunduğu yeri tahmin eder 	 <p>Oyuncak ayı</p> <p>Kitap</p> <ul style="list-style-type: none"> • Bir görüntüdeki birden fazla nesneyi algılar • Nesnelerin olasılıklarını ve nerede olduklarını tahmin eder
Geleneksel CNN	Basitleştirilmiş YOLO, R-CNN	YOLO, R-CNN

Şekil 4.6. CNN ve model tipleri

Lityum iyon pil teknolojisindeki gelişmeler elektrikli otomobilleri tekrar gündeme getirmiştir. Son yıllarda bir çok marka elektrikli otomobil üretmektedir, otomobilin elektrikli olması ve mekanik aksamın aza indirilmesi otonom yaklaşımı hızlandırmıştır. Biyolojik motorlu araçlarda bulunan pek çok teknoloji birbiriyle senkronize çalışmaktadır, buna rağmen yakıtla çalışan bir motoru elektronik bir sisteme entegre etmenin bazı kısıtlayıcıları bulunmaktadır, elektrikli motorların kullanımı ile bu kısıtlayıcılar büyük oranda azalmıştır. Önceleri sadece sürücü yardımı araçları ve fren sistemleri senkronize edilebilirken elektrikli otomobillerde motor da otonom yaklaşımın bir parçası haline gelmiştir. Bu yaklaşım sadece aracın dışında değil içinde de geçerlidir. Günümüzde biyometrik yüz tarama, iris tarama gibi yöntemlerle sürücünün araç hakimiyeti kontrol edilmekte ve gerektiğinde uyarılabilmektedir. Veri bilimi yöntemlerinin gelişmesiyle mevcut durumdan gelecekteki durumu tahmin etmek mümkün hale gelmiştir. Bu kapsamda kullanılan yöntemlerden biri Keras Sinir Ağları yöntemidir.

5. KERAS SİNİR AĞLARI YÖNTEMİ İLE ARAÇ SÜRÜCÜLERİNDE YORGUNLUK VE UYKU TESPİTİ

5.1. Fotoğrafların Çekilmesi

Araç sürücülerinin direksiyon başındaki duruşları bazı farklılıklar olsa da büyük oranda aynıdır. Neticede direksiyon tutulmalı, vites atılmalı, aynalar ve aracın çevresi kontrol edilmelidir. Bu durum sürücülerin görünümünde bir ortaklık oluşturmaktadır. Bu ortaklığı bilgisayar gözüyle algılamak için görüntü işleme yöntemleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada bir sürücünün gözlerinin açık olduğu, kapalı olduğu, esnediği ve esnemediği durumlar tespit edilmektedir. Bu tespit için bu dört durumunun bilgisayara öğretilmesi gerekmektedir. Bu öğrenim için öncelikle görüntünün makine öğreniminde kullanılabilir formata çevrilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada 118 kişinin direksiyon başındaki dört farklı durum için resimleri çekilmiştir. İlk olarak yorgunluk belirtisi olmayan 118 kişinin direksiyondaki görünimleri ortalama 6 farklı duruş ile resmedilmiştir.



Şekil 5.1. Direksiyon başında normal sürüş

Daha sonra sürücülerin yorgunluk ve uyku belirtisi gösterdiği anlara ait fotoğraflar çekilmiştir. Bu fotoğraflarda da tıpkı normal sürüşte olduğu gibi bir kişinin birden fazla fotoğrafı farklı açılardan çekilmiştir. Bazı sürücülerin 6 bazı sürücülerin 10 fotoğrafı bulunabilir kişilerin standart olarak aynı oranda resminin bulunmaması bilinçli yapılmıştır. Verinin her zaman farklı kişilerden oluşmaması durumunda bile sonucun kabul edilebilir doğrulukta olması beklenmiştir.



Şekil 5.2. Direksiyon başında esneme hali

Normal sürüş ve esneme hali fotoğraflandıktan sonra sürücülerin uyu-
yup uyumadığına karar vermek için gözlerinin açık ve kapalı pozisyonları
fotoğraflanmış ve sadece göz çevresi kırılmıştır. Bu durum içinde daha
önce olduğu gibi birden fazla kişinin fotoğrafları alınmıştır.



Şekil 5.3. Gözlerin açık durumu

Gözlerin açık durumu için farklı insanların farklı göz renklerinden
farklı bakış yönlerine göre fotoğraflar çekilmiştir, böylece göz bebeğinin
renk ve konumuna göre de öğrenme sağlanmıştır. Aynı zamanda fotoğraf-
ların bazıları bilinçli olarak kalitesiz veya kusurlu çekilmiştir, böylece net
olmayan resimlerde de sonuç incelenmiştir.



Şekil 5.4. Gözlerin kapalı durumu

5.2. Etiketlerin Oluşturulması

Resimlerden anlaşılacağı üzere 4 farklı etiket bulunmaktadır. Bu tür uygulamalarda Türkçe karakterlerin oluşturabileceği sorunlardan kaçınmak için etiketler İngilizce olarak tanımlanmıştır. Etiketler gözlerin kapalı olduğu durum için Closed , gözlerin açık olduğu durum için Open, esneme ve yorgunluk hali için yawn ve esnememe durumu için no_yawn olarak belirlenmiştir. Resimleri makine öğrenimine uygun hale getirmek için Open CV kullanılmıştır. İşletim sistemi dosya yöneticisine ulaşmak için OS kütüphanesi kullanılmıştır. Verileri işlemek için Pandas ve liner olarak inceleyebilmek içinse Numpy kütüphanesi kullanılmıştır.

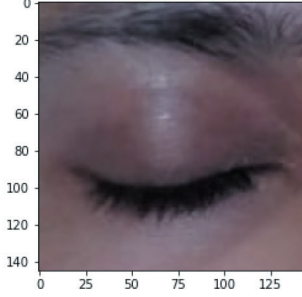
Ad	Değiştirme tarihi	Tür
Closed	26.05.2022 00:17	Dosya klasörü
no_yawn	26.05.2022 00:17	Dosya klasörü
Open	26.05.2022 00:17	Dosya klasörü
yawn	26.05.2022 00:17	Dosya klasörü

Şekil 5.5. Verilerin dizin görünümü

Etiketlerin doğru olup olmadığını anlamak için `Os.listdir` komutu kullanılarak etiketlerin isimlerini alıp `labels` komutu ile ekrana yazdırılmış ve etiketlerin doğruluğu teyit edilmiştir. Ardından etiketlerin içerisinde bulunan resimlerden bir tanesini rastgele görüntülemek için `matplotlib.pyplot` kütüphanesi yardımıyla rastgele bir resim görüntülenerken dizine erişim teyit edilmiştir.


```
In [4]: import matplotlib.pyplot as plt
plt.imshow(plt.imread("../input/drowsiness-dataset/train/Closed/_0.jpg"))
```

```
Out[4]: <matplotlib.image.AxesImage at 0x7f77636002d0>
```



Şekil 5.6. Rastgele bir resmin görüntülenmesi

Resimlerin boyutları ile ilgili bilgi sahibi olmak için öncelikle `plt.imread` ile rastgele bir resim okunmuş `a.shape` komutu ile resim boyutları incelenmiştir. Resim boyutları daha sonra oluşturulacak fonksiyon için önemlidir.

5.3. Arka Planı Kaldırmak

Dizindeki resimlerin ve boyutlarının çalışma için uygun olduğundan emin olduktan sonra resimlerde ihtiyacımız olmayan alanların kaldırılması için bir fonksiyon hazırlanmıştır. Çünkü elde edilmesi istenen görüntü sürücünün yüzüdür, bu sebeple yüz bölgesini tanıyan bir modele ihtiyaç duyulmuştur. Bu gereksinimi karşılamak üzere daha önce Rainer Lienhart tarafından oluşturulmuş olan adaboost frontal face detector modeli kullanılmıştır. Resmin sadece yüz bölgesini tanıyıp değişkenleri ve boyutu tanımladıktan sonra yüz bölgesinin bulunduğu arka plandan soyutlanmış yeni bir resim elde edilerek diziye eklenmiştir.

```

def face_for_yawn(direc="../input/drowsiness-dataset/train", face_cas_pat
h="../input/prediction-images/haarcascade_frontalface_default.xml"):
    yaw_no = []
    IMG_SIZE = 145
    categories = ["yawn", "no_yawn"]
    for category in categories:
        path_link = os.path.join(direc, category)
        class_num1 = categories.index(category)
        print(class_num1)
        for image in os.listdir(path_link):
            image_array = cv2.imread(os.path.join(path_link, image), cv2.
IMREAD_COLOR)
            face_cascade = cv2.CascadeClassifier(face_cas_path)
            faces = face_cascade.detectMultiScale(image_array, 1.3, 5)
            for (x, y, w, h) in faces:
                img = cv2.rectangle(image_array, (x, y), (x+w, y+h), (0,
255, 0), 2)

                roi_color = img[y:y+h, x:x+w]
                resized_array = cv2.resize(roi_color, (IMG_SIZE, IMG_SIZE
))

                yaw_no.append([resized_array, class_num1])
    return yaw_no

yawn_no_yawn = face_for_yawn()

```

Şekil 5.7. Arka planın kaldırılması için yazılan fonksiyon

İlk fonksiyonda esneme ve esnememe durumu için yapılan işlemin aynısı gözlerin açık ve kapalı durumları için de gerçekleştirilmiştir. İki fonksiyon arasındaki tek fark göz resimlerinde resimleri kırpma ihtiyacının bulunmamasıdır. İlk fonksiyonda 0 etiketi esneme hali, 1 etiketi esnememe hali, ikinci fonksiyonda ise 2 etiketi gözlerin kapalı olma hali, 3 etiketi ise gözlerin açık olması durumunu temsil edecek şekilde tasarlanmıştır. İki fonksiyonda elde edilen etiketler için verileri birleştirip etiketleri ekrana yazdırarak yeni etiketlerimizin 0 – 1 – 2 – 3 olduğu teyit edilmiştir.

Makine öğrenimine başlamadan önce resimleri x etiketleri y olarak iki ayrı diziyeye ayrılarak sklearn.preprocessing kütüphanesinden LabelBinarizer komutu ile veriler binary hale çevrilmiştir. Ardından array dönüşümü yapıp y olarak dizine eklenerek %70 eğitim %30 test verisi olmak üzere ayrılmıştır. Bu aşamada kaç tane test verisi olduğunu kontrol ederek Tensorflow ve Keras versiyonlarının doğru olup olmadığı kontrol edilmiştir. Bu çalışmada Tensorflow'un '2.3.0', Keras'ın '2.4.3' versiyonu kullanılmıştır.

5.4. Resim Çoğaltma ve Model İnceleme

Makine öğreniminde daha doğru sonuçlara ulaşmak için resimlerin aynalama yöntemi ile çoğaltılması farklı çalışmalarda kullanılan yöntemlerden biridir, bu çalışmada da verileri çoğaltmak için ImageDataGenerator komutu kullanılmıştır. Resimlerin zoom_range, horizontal_flip ve rotation_range değerleri girildikten sonra tüm resimler aynalanarak çoğaltılmıştır. Modelin eğitimine geçmeden önce aktivasyon fonksiyonunda relu katmanları eklenmiş ve veriyi düzleştirip aykırı veriler için 0,5 değeri verilmiştir sonrasında 4 çıktı katmanı ve 64 nöron elde edilmiştir. Kayıp fonksiyonu, kullanılacak metrik ve optimizasyon algoritması gösterilerilek model ekranda yazdırıldığında aşağıdaki parametrelere ulaşılmaktadır.

```
Model: "sequential"
```

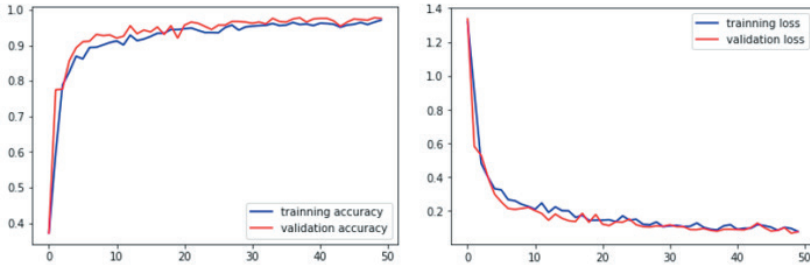
Layer (type)	Output Shape	Param #
conv2d (Conv2D)	(None, 143, 143, 256)	7168
max_pooling2d (MaxPooling2D)	(None, 71, 71, 256)	0
conv2d_1 (Conv2D)	(None, 69, 69, 128)	295040
max_pooling2d_1 (MaxPooling2D)	(None, 34, 34, 128)	0
conv2d_2 (Conv2D)	(None, 32, 32, 64)	73792
max_pooling2d_2 (MaxPooling2D)	(None, 16, 16, 64)	0
conv2d_3 (Conv2D)	(None, 14, 14, 32)	18464
max_pooling2d_3 (MaxPooling2D)	(None, 7, 7, 32)	0
flatten (Flatten)	(None, 1568)	0
dropout (Dropout)	(None, 1568)	0
dense (Dense)	(None, 64)	100416
dense_1 (Dense)	(None, 4)	260

```
Total params: 495,140
Trainable params: 495,140
Non-trainable params: 0
```

Şekil 5.8. Sequential adlı modelin gösterimi

5.5. Sınıflandırma Raporu

Parametre kontrolü gerçekleştirildikten sonra Model.fit metodu ile model 50 iterasyonda eğitilmiş ve History adlı değişkene atanmıştır. Ardından eğitilen modeldeki metoddan accuracy, val_accuracy, loss, val_loss verileri plt.plot komutu ile grafiğe çevrilmiş ve doğruluk oranı grafikte incelenmiştir.



Şekil 5.9. Eğitim verilerinin doğruluk kontrolü

Modelin doğruluğunun incelenmesinin ardından modeli daha sonra kullanabilmek için hem .model hem de H5 olarak kaydedilmiştir. Modelden elde edilen verileri ekrana yazdırarak diziler incelendikten sonra öncesinde 0 – 1 – 2 – 3 olarak adlandırılan label etiketleri günlük dilde anlaşılabilir ifadelere çevilmiştir. Böylece sonucun 0-yawn, 1-no_yawn, 2-Closed, 3-Open olarak görünmesi sağlanmıştır. Eğitim modelinin test verilerindeki sonucu kontrol edildiğinde doğruluk oranı %94 olarak sonuçlanmıştır.

	precision	recall	f1-score	support
yawn	0.83	0.95	0.89	63
no_yawn	0.89	0.88	0.88	74
Closed	0.99	0.94	0.96	215
Open	0.96	0.97	0.96	226
accuracy			0.94	578
macro avg	0.92	0.93	0.93	578
weighted avg	0.95	0.94	0.95	578

Şekil 5.10. Sınıflandırma raporu

5.6. Yeni Resmin Gönderilmesi ve Sonuç

Durum tahmin etmek üzere yeni bir resim gönderdiğimizde bu resmin modele uygun biçimde olması gerekmektedir. Resmin hazırlanması için daha önce de kullanılan adaboost frontal face detector modeli kullanılmıştır.

```

labels_new = ["yawn", "no_yawn", "Closed", "Open"]
IMG_SIZE = 145
def prepare(filepath, face_cas="./input/prediction-images/haarcascade_frontalface_default.xml"):
    img_array = cv2.imread(filepath, cv2.IMREAD_COLOR)
    img_array = img_array / 255
    resized_array = cv2.resize(img_array, (IMG_SIZE, IMG_SIZE))
    return resized_array.reshape(-1, IMG_SIZE, IMG_SIZE, 3)

model = tf.keras.models.load_model("./drowsiness_new6.h5")

```

Şekil 5.11. Yeni resmin tahmin için hazır hale getirilmesi

Bu işlemlerin ardından modele dışardan tahmin formatına uygun bir resim verildiğinde model resimdeki kişinin hangi durumda olduğunu önceki öğrenimlerinden yararlanarak tahmin edip cevap vermektedir. Sonuç etiketleri 0 -yawn, 1-no_yawn, 2-Closed, 3-Open olarak tasarlandığı için gönderilen resimdeki kişinin gözlerinin kapalı olduğu anlaşılmaktadır.

```

In [44]: # prepare("../input/drowsiness-dataset/train/no_yawn/1068.jpg")
prediction = model.predict([prepare("../input/drowsiness-dataset/train/no_yawn/1067.jpg")])
np.argmax(prediction)

Out[44]:
2

```

Şekil 5.12. Modele verilen yeni resim ve dönen sonuç

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Gelişmiş teknolojiye sahip araçların sayılarındaki artış ile ölümlü kazalar arasındaki korelasyon ters orantılıdır. Bu durum teknoloji kullanımının kazaları önlemede önemli düzeyde olumlu sonuçlar verdiğini göstermektedir. Günümüzde üretilen çoğu araçta bu yazıda belirtilen bir çok teknoloji standart donanım olarak sunulmaktadır. Hatta pek çok teknoloji bazı ülkelerde zorunlu hale getirilmiştir. Buna rağmen, kişisel araç kullanımlarında güvenli sürüş için araç sürücülerini denetleyen pek az yöntem bulunmaktadır. Ölümlü kazaların devam etmesi hız sınırı, yol ve kavşak levhaları gibi uyarıcıların yeterli olmadığını göstermektedir.

Bu çalışma, sürücü durumunun fiziksel temas olmadan öğrenilebildiğini göstermiştir. Bu sayede sürücülerin güvenli sürüş için uygun olup

olmadıkları anlaşılabilir. Bu çalışmada, tespit için resim örnekleri kullanılmıştır. Çalışma stream olarak tasarlanarak kişilerin gerçek zamanlı durumları sürüş devam ettikçe izlenebilir ve yorgun sürücüler araç tarafından uyarılabilir, hatta otonom teknoloji sürücünün durumuna göre otonom seviyeyi arttırarak nihayetinde aracı sürücüden alabilir.

Araç sürücülerinin yorgun ve uykusuz direksiyon başına geçmemesi için kamyonlarda takograf kullanılmaktadır. Takograf, kanun çevrevesinde sürücünün tek seferde ne kadar yol gidebileceğini tutan araçtır. Pek çok ülkede zorunlu olan bu araç trafik kazalarının önlenmesine büyük katkı sağlamıştır. Takografların verilerinin değiştirilmesi suçtur. Buna rağmen özel araç kullanıcıları için sürüş verilerinin ve sürücünün durumunun tutulduğu bir teknoloji henüz kullanılmamaktadır. Bu çalışmada ispat edilen yöntemin kişisel araçlarda uygulanması kişisel araçların karıştığı trafik kazalarının da önlenmesi için büyük katkı sağlayacaktır.

Bu çalışmada uygulanabilirliğin ispatı için sadece yorgunluk durumu değerlendirilmiştir, çalışma geliştirilerek endişe, korku, öfke ve mutluluk durumları tespit edilerek aracın çalınıp çalınmadığı, sürücünün intihara meyilli olup olmadığı anlaşılabilir. Bu tür tespitler sonucunda aracın çalışması engellenebilir böylece topluluk üzerine araç sürme, intihar ve diğer üzücü durumların da önüne geçilebilir.

KAYNAKÇA

- A. D. McFadyen (March 1937). "Dr. Miller Reese Hutchison". *Journal of the Patent Office Society*. 19 (3): 194.
- Afshine Amidi ve Shervine Amidi (April 30, 2019), Evrisimli Sinir Ağları El Kitabı VIP , <https://stanford.edu/~shervine>
- Ashirwad Yadav, Sameer Rafiq Shah (Jan 2020), "*Role of Human Factors in the Design of Blind Spot Detection Technology*", p-ISSN: 2395-0072, p.1
- Bailey, L. Scott. "1891 Lambert, Amerika'nın İlk Benzinli Otomobili İçin Yeni Bir İddia." *Antika Otomobil* 24.5 (1960): 340-400.
- Barta, Patrick. "Shifting the Right of Way to the Left Leaves Some Samoans Feeling Wronged". *The Wall Street Journal*. Retrieved 4 December 2016.(subscription required)
- Basri Ceylan (Haziran 2019) "Binek araçların dikiz aynasının vibrasyon performansını etkileyen parametrelerin incelenmesi", s.40
- Buschmann, Gunther; Ebner, Hans-Thomas; Kuhn, Wieland (February 1, 1992). "Electronic Brake Force Distribution Control - A Sophisticated Addition to ABS". SAE Technical Paper Series. Vol. 1. SAE International. doi:10.4271/920646. Retrieved August 16, 2018.
- Csere, Csaba (January 1988), "10 Best Engineering Breakthroughs", *Car and Driver*, vol. 33, no. 7, p. 61
- Francois-Lavet, Vincent (2018). "An Introduction to Deep Reinforcement Learning". *Foundations and Trends in Machine Learning*. 11 (3–4). ss. 219-354. doi:10.1561/22000000071.
- Isabelle Fallon & Desmond O'Neill (2005). "The world's first automobile fatality". *Accident Analysis & Prevention*, 37(4), 601–603. doi:10.1016/j.aap.2005.02.002).
- Jan P Norbye, Jim Dunne: Sınırlı kaymalı diferansiyeller hakkındaki gerçek. İçinde: *Popular Science* (ISSN 0032-4647), Cilt 195, H. 5, Kasım 1969, s. 118-123
- Kaijen, H., Plinval-Salgues, H. ve Miller, J.. "Particle Filters and Their Applications" *Cognitice Robotics*, Nisan 2005
- Konrad Reif Ed.(2014), *Brakes, Brake Control and Driver Assistance Systems Function, Regulation and Components* , ISBN 978-3-658-03977-6
- Leeming, J.J. (2007) [1969]. *Road Accidents: prevent or punish?*. Oswestry (reprint) and London (original): Quinta Press (reprint), Cassell (original). ISBN 978-1-897856-29-1. SBN 304932132.
- Mario Palazzetti (6 Jan.6,1971), *Anti Skid Braking Systems Patent* , US3707313A , <https://patents.google.com/patent/US3707313>
- McManus, Chris (2002). *Right Hand Left Hand: the origins of asymmetry in bra-*

ins, bodies, atoms, and cultures. Cambridge, Massachusetts: Harvard University Press. p. 247. ISBN 0-674-00953-3. Retrieved 5 November 2019

Morehead, J. T. and de Chalmot, G. (1896). “The Manufacture of Calcium Carbide”. *Journal of the American Chemical Society*. 18 (4): 311–331.

Olney, R.D.; et al. (November 1995), “Collision Warning System Technology”, *Intelligent Transport Systems World Congress*, Yokohama, Japan

US 4926171, Kelley, William L., “Collision predicting and avoidance device for moving vehicles”, published 1990-05-15

BÖLÜM 5

LİSE ÖĞRENCİLERİNİN MATEMATİK DERSİNDEKİ BAŞARILARININ MAKİNE ÖĞRENMESİ ALGORİTMALARI KULLANILARAK TAHMİNLENMESİ

Erol TERZİ¹

Mehmet Şirin ATEŞ²

Selin AKTAN³

1 Doç .Dr., OMÜ, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü E-mail: eroltrz@omu.edu.tr

2 Araş. Gör., OMÜ, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü,E-mail: mehmet.ates@omu.edu.tr

3 MEB

1. GİRİŞ

Eğitim, bir kişinin ya da bir sistemin bilgi, beceri ve yeteneklerini artırmak amacıyla verilen bir süreçtir. Bu sürece teknolojiyi entegre ettiğimizde, eğitimin verimliliği artar ve öğrenme süreci kolaylaşır. Öğrencilerin bilgiye hızlı bir şekilde ulaşmasını ve bu bilgiyi kullanmasını sağlar. Öğretmenlerin de bilgi ve iletişim teknolojilerini kullanarak öğrenmeyi destekleyici materyaller oluşturmaya olanak verir.

Makine öğrenimi, bir bilgisayar sisteminin öğrendiği bir görev için öğrendiği örneklerden yola çıkarak yeni verileri işleyip sonuç üretebilme yeteneğidir. Bu sayede, makine öğrenimi sayesinde bilgisayar sistemleri, insanların yapabileceğinden çok daha hızlı bir şekilde çok sayıda veriyi işleyebilir ve bu verilerden yola çıkarak öğrenme yapabilir.

Makine öğrenimi teknolojisinin etkili bir şekilde kullanılması, eğitimde geleceğe yönelik başarı tahminlerini destekleyebilir. Öğrencilerin gelecekteki başarılarını tahmin etmek için, makine öğrenimi teknolojisi veri madenciliği yöntemleriyle birlikte kullanılabilir. Bu sayede, öğrencilerin geçmişteki akademik başarıları veya başarılarını etkileyen etmenler incelenebilir ve öğrencilerin gelecekteki başarıları hakkında doğru tahminler yapılabilir. Bu çalışmada, matematik başarılarını etkileyen farklı etmenler dikkate alınarak, makine öğrenimi algoritmalarının karşılaştırılması yapılarak en etkili olanının belirlenmesi hedeflenmektedir. Eğitimde makine öğrenmesi algoritmalarını kullanan birçok çalışma mevcuttur.

2013 yılında Gülçin ÇIRAK ve Ömay ÇOKLUK, Ankara Üniversitesi eğitim bilimleri fakültesindeki 419 öğrenciye, öğrencilerin sosyo-ekonomik durumları, üniversite sınav sonuçları, aldıkları puanlar ile fakülte ders başarılarını tahmin etmeye yönelik anket çalışması yapmışlardır. Oluşturulan veri seti kullanılarak lojistik regresyon ve yapay sinir ağları ile sınıflandırma çalışması yapılmıştır. Yapay Sinir ağları algoritması ile daha iyi bir sınıflandırma yapılmış olup doğru sınıflama oranı %70,16 olarak bulunmuştur (Çokluk ve Çırak, 2013).

2017 yılında MURAT GÖK, ortaöğretim öğrencilerine uyguladığı anket ile, öğrencilerin sosyo-ekonomik koşullarının Matematik ve Türkçe ders başarıları ile yıl sonu genel başarı puanlarına olan etkisini WEKA programı kullanılarak makine öğrenmesi algoritmalarıyla tahmin etmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında Türkçe dersi için Rastgele Orman Algoritması, Matematik dersi için Destek Vektör Makineleri algoritması

ve yıl sonu genel not ortalamasında Lojistik Regresyon algoritmaları en iyi sınıflandırma işlemini yapmıştır (G.Ö.K, 2017).

Burak AYDEMİR, 2019 yılında Pamukkale Üniversitesi Meslek Yüksek Okul programlarına 2009-2012 yılları arasında kayıt yaptıran 1387 öğrenciye aileleri ve kendileri ile ilgili bir anket hazırlamış ve bu anket bilgileriyle akademik başarı tahmin etmeye çalışmıştır. Akademik ortalama hedef değişkenine göre SMO algoritmasının doğru sınıflama oranı %59,98 iken, mezuniyet yılı hedef değişkeni baz alındığında J48 algoritması %81,326 ile en iyi sonuçları veren algoritmalar olmuştur (Aydemir, 2017).

Sema KAYALI, Selim BUYRUKOĞLU, 2022 yılında Portekiz'de yapılan 33 öznitelik ve 944 örneklemden oluşan bir veri setini kullanarak makine öğrenmesi algoritmalarıyla toplam 12 model oluşturmuşlardır. En yüksek doğruluk oranına Rastgele Orman algoritmaları ile ulaşılmış ve ileri seçim tekniği kullanılarak farklı özniteliklerin seçilmesiyle doğruluk oranı %86'ya çıkmıştır. Ayrıca, Çankırı Mehmetçik Ortaokulundaki 722 öğrenciden elde edilen farklı bir veri seti kullanılarak aynı modeller uygulandığında, Rastgele Orman ve Destek Vektör algoritmalarının doğru sınıflama oranının %90' olduğu görülmüştür (Kayalı, Buyrukoğlu, 2022).

2. MAKİNE ÖĞRENİMİ

Öğrenme, bir kişinin yeni bilgi, beceri ve davranışlar edinme süreci olarak tanımlanabilir. Öğrenme, insanların düşüncelerini, inançlarını ve davranışlarını değiştirebilmelerine olanak veren bir süreçtir. Öğrenme, insanların dünyayı anlamaya ve yeni şeyler öğrenmeye yönelik iştahını tetikleyen bir güçtür. Öğrenme, aynı zamanda kişinin dünyayı ve kendini anlama sürecinin bir parçasıdır. Öğrenme, hayat boyu süren bir süreçtir ve insanların hayatları boyunca sürekli olarak yeni bilgi, beceri ve davranışlar edinirler.

Makine öğrenimi; bilgisayarların, öğrenme sürecine benzer bir yöntemle yeni şeyler öğrenme yeteneğine sahip olduğu bir alandır. Makine öğrenimi, veri ve öğrenme algoritmalarını kullanarak, bilgisayarların kendilerine verilen görevleri daha etkin bir şekilde gerçekleştirmeyi amaçlar. Örneğin, makine öğrenimi kullanılarak, bir sistem insan yüzlerini tanıyabilir, dil çevirisi yapabilir veya bir tahminleme modeli oluşturabilir.

Makine öğrenimi, veri setlerinden öğrendiği özellikleri kullanarak bir görevi yerine getirme yeteneğine sahiptir. Örneğin, bir makine öğrenimi

modeli, çok sayıda resimden öğrendiği özellikleri kullanarak, yeni bir resmin ne olduğunu tahmin edebilir.

Makine öğrenimi, birçok farklı alanda kullanılır ve birçok farklı amaç için kullanılabilir. Örneğin, makine öğrenimi kullanılarak, ticaret, sağlık, finans ve güvenlik gibi alanlarda veri toplama ve analizi yapılabilir. Ayrıca, makine öğrenimi kullanılarak, otomatikleştirilmiş sistemler oluşturulabilir ve bunlar, insanların yapabileceği işleri daha hızlı ve daha doğru bir şekilde yapabilir.

Makine öğrenimi, 1950'lerin ortasına kadar uzanan bir tarihe sahiptir ve bu dönemde birçok önemli ilerleme kaydedilmiştir. Örneğin, 1950'lerin ortalarında, İngiliz matematikçi Alan Turing tarafından yapılan bir çalışmada, makine öğrenimi konusunda ilk kez bir tanım yapılmıştır. Bu tanımda, makine öğrenimi, bir bilgisayarın insanların öğrendiği gibi öğrenme yeteneğine sahip olduğu belirtilmiştir (Naeini ve Prindle, 2018).

1970'lerin ortasına kadar, makine öğrenimi, genellikle insanların yapabileceği görevleri otomatikleştirmeyi amaçlayan bir alan olarak görülmüştür. Ancak bu dönemde, makine öğrenimi alanında birçok önemli ilerleme kaydedilmiştir. Örneğin, 1976 yılında, İngiliz bilgisayar bilimcisi ve matematikçi John Horton Conway tarafından "Conway's Game of Life" adlı bir makine öğrenimi modeli geliştirilmiştir. Bu model, bir bilgisayarın, bir çevrimiçi oyun oynarken öğrendiği özellikleri kullanarak, yeni oyunları yerine getirme yeteneğine sahiptir (Rendell, 2011).

Tom Mitchell, bir Amerikan bilgisayar bilimci ve makine öğrenimi alanında önemli bir isimdir. Mitchell, makine öğrenimi alanında önemli bir kavramsal çalışması olarak bilinen "Bir Sistemin Bir Görevi Öğrenme Yeteneğinin Tanımlanması" başlıklı makalesini 1997 yılında yayımlamıştır. Bu makalede, Mitchell, makine öğrenimi için bir tanım oluşturmuş ve bu tanıma göre; "Bir bilgisayar programının Pile ölçülen T 'ye göre görevlerindeki performansı E deneyiyle artıyorsa bu program P performans ölçütü ve T görevlerinin bazı sınıflarına göre E deneyiminden öğrenir denir." cümlesiyle yapmıştır. Bu tanım, makine öğrenimi alanında önemli bir referans noktası olmuş ve hala bu alanda kullanılmaktadır (Mitchell, 1997).

2.1. Makine Öğrenimi Türleri

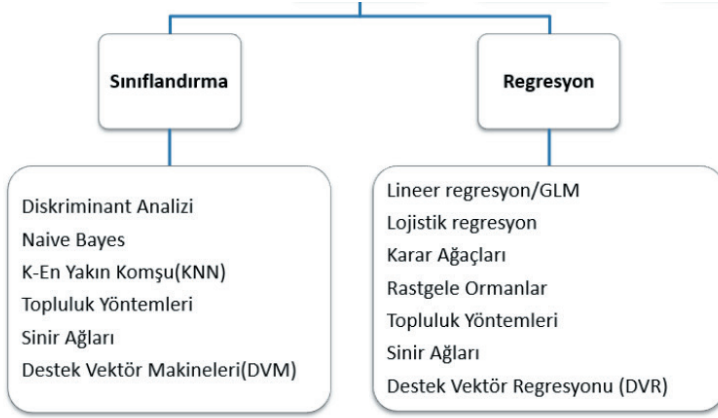
Makine öğrenimi dört farklı öğrenme türünde incelenebilir. Bunlar Danışmanlı Öğrenme (Gözetimli Öğrenme- Supervised Learning), Danışmansız Öğrenme(Gözetimsiz Öğrenme- Unsupervised Learning),

Yarı Danışmanlı Öğrenme(Semi-supervised Learning) ve Takviyeli Öğrenmedir(Reinforcement Learning).

2.1.1. Danışmanlı Öğrenme (Gözetimli Öğrenme- Supervised Learning)

Danışmanlı öğrenme, verilerin etiketlenmiş haliyle kullanılan bir makine öğrenimi türüdür. Bu veriler, öğrenme sürecinde bir modelin eğitilmesi için kullanılır ve model, verilerden öğrendiği bilgiyi kullanarak bir görev gerçekleştirmeyi amaçlar. Model, veri kümesinden aldığı bilgileri hedef değişkene göre sınıflandırır veya yeni açıklayıcı değişkenler için tahmin yapmaya çalışır. Örneğin, bir spam filtresi oluşturmak için kullanılabilir. Bu tür bir sistem, e-postaların spam veya ham olduğunu tahmin etmek için eğitilir ve e-postaları spam veya ham olarak etiketlenmiş veriler kullanılarak eğitilir. Danışmanlı öğrenme süreci, verilerin önceden etiketlenmiş haliyle modelin eğitilmesi ve bu modelin performansının test edilmesi ve gerekli düzeltmelerin yapılması şeklinde olur. Veri miktarı ve kalitesi, modelin performansını etkileyebilir.

En yaygın kullanılan danışmanlı öğrenme algoritmaları şunlardır:



Şekil 2.1. Danışmanlı Öğrenme Algoritmaları

Sınıflandırma: Makine öğrenmesinde bir veri kümesindeki örnekleri belirli sınıflara ayırtırmayı amaçlayan bir tasarım alanıdır.

Sınıflandırma problemleri, genellikle iki tipe ayrılır: çok sınıflı sınıflandırma ve ikili sınıflandırma. Çok sınıflı sınıflandırma, veri kümesindeki örneklerin birden fazla sınıfa ayrılabilceği durumlarda kullanılır. Örneğin, bir görüntü sınıflandırma modeli, görüntüleri insan, hayvan, ağaç gibi sınıflara ayırtırabilir. İkili sınıflandırma ise, veri kümesindeki örneklerin yalnızca iki sınıfa ayrılabilceği durumlarda

kullanılır. Örneğin, bir e-posta sınıflandırma modeli, e-postaları spam ve ham olarak ayrıştırabilir.

Sınıflandırma modelleri, genellikle çeşitli makine öğrenme algoritmaları kullanılarak eğitilir. Örneğin, destek vektör makineleri, karar ağaçları algoritmaları gibi. Eğitim sırasında, model örnekleri gösterilerek, hangi sınıfa ait olduğu öğretilir. Daha sonra, model test verileriyle denenir ve sınıflandırma doğruluğu değerlendirilir.

Regresyon: makine öğrenmesinde bir veri kümesindeki örnekler arasındaki ilişkiyi tahmin etmeyi amaçlayan bir tasarım alanıdır. Örneğin bir şirketin çalışan sayısı ve yıllık cirosuna göre yıllık kârını tahmin etmeyi öğrenebilir.

Regresyon problemleri, genellikle iki tipe ayrılır: doğrusal regresyon ve lojistik regresyon. Doğrusal regresyon, veri kümesindeki ilişkinin doğrusal bir şekilde olduğu durumlarda kullanılır. Hedef değişken sayısal değerler alır. Örneğin, ders çalışma süresi ile sınav notları arasında doğrusal bir ilişki varsa, doğrusal regresyon kullanılabilir. Lojistik regresyon ise, açıklayıcı değişken ile hedef değişken arasında lojistik bir ilişki varsa kullanılır. Örneğin, öğrencilerin çalışma süresi ile başarılı olup olmayacakları tahminini yapmak istiyorsak lojistik regresyon kullanırız.

2.1.2 Danışmansız Öğrenme (Gözetimsiz Öğrenme- Unsupervised Learning)

Danışmansız öğrenme, etiketlenmiş öğrenme örnekleri veya ne yapacağı konusunda açık talimatlar verilmeyen makine öğrenimi türüdür. Bunun yerine, modele sadece veri kümesi verilir ve verideki desenleri ve ilişkileri kendi başına keşfetmesi beklenir.

Danışmansız öğrenme, kümeleme, boyutsallık azaltma ve anormallik tespiti gibi görevler için kullanılabilir. Kümeleme, benzer veri noktalarını kümelere gruplamaya yöneliktir. Boyutsallık azaltma, veri kümesindeki özelliklerin sayısını azaltırken, orijinal bilginin ne kadarını koruduğunu hedefler. Anormallik tespiti, diğer veri noktalarına uymayan veya anormal olan veri noktalarını bulmayı içerir. Bu tür öğrenme, bir makine öğrenimi sistemine, öğrenme için veri kümesine doğrudan erişim olsa bile, bir insan tarafından verilen yönlendirme veya etiketler olmadan öğrenme becerisi kazandırmak için kullanılır. Örneğin, bir veri setinde müşteri satın alma davranışları bulunabilir ve model, müşterilerin satın alma davranışlarını inceleyerek gruplara ayırmaya çalışabilir. Bu tür bir model, bir mağazanın

hangi ürünleri satın alma ihtimali yüksek olan müşterilere satış çalışmaları yapmaya çalışıldığında kullanılabilir (Atalay ve Çelik, 2017).

Danışmansız öğrenme algoritmaları şunlardır:

- [Kümeleme \(clustering\)](#)
- Temel bileşen analizi (*principal component analysis*: PCA)
- Birliktelem kuralı öğrenme (*association rule learning*)

2.1.3. Yarı Danışmanlı Öğrenme (Semi-Supervised Learning)

Yarı Danışmanlı Öğrenme, makine öğrenmesinde bir veri kümesinde etiketlenmemiş (unlabeled) çok sayıda veri olduğu durumlarda, küme içindeki verilerin sınıflandırılması veya tahmin edilmesi için kullanılan bir tasarım alanıdır. Bu tasarım alanı, danışmanlı öğrenme ile karşılaştırıldığında daha az etiketlenmiş veri gerektirir. Yarı danışmanlı öğrenme algoritmaları, genellikle etiketlenmemiş verileri kullanarak modeli eğitirken, etiketlenmiş verileri de kullanarak doğruluğu kontrol eder. Bu sayede, etiketlenmemiş verilerin doğruluğu artırılmış olur ve model daha doğru tahminler yapar.

Yarı danışmanlı öğrenme algoritmaları arasında, örnekler arasında benzerlikleri kullanarak verileri sınıflandıran "etiket çıkarımı" (label propagation) ve verileri sınıflandırmak için eğitilmiş bir modelin etiketlenmemiş veriler üzerinde çalıştırılmasını içeren "etiket tahmini" (label guessing) gibi yöntemler bulunur (Iscen, vd., 2019).

2.1.4. Takviyeli Öğrenme (Reinforcement Learning)

Takviyeli öğrenme, makine öğrenmesinde bir agent (temsilci-ajan) tarafından bir ortamda yapılan eylemlerin sonucunda kazanılan ödülleri kullanarak davranışların optimize edilmesini amaçlayan bir tasarım alanıdır. Agent, belirli bir hedefe ulaşmak için ortamda birçok eylem yapabilir ve her eylem sonucunda bir ödül ya da ceza alabilir. Agent, ödülleri maksimize etmek amacıyla davranışlarını optimize eder.

Takviyeli öğrenme, genellikle oyunlar ve simülasyon ortamlarında kullanılır. Örneğin, bir takviyeli öğrenme agent'ı, bir atari oyununda bir karakteri yöneterek oyunu kazanmak için en iyi eylemleri seçmeyi öğrenebilir. Takviyeli öğrenme, ayrıca robotik sistemlerde de kullanılabilir. Örneğin, bir robotun bir ortamda nasıl hareket etmesi gerektiğini öğrenmesi için takviyeli öğrenme kullanılabilir (Fernández ve Veloso, 2006).

3. DANIŞMANLI ÖĞRENME YÖNTEMİ İLE SINIFLANDIRMA

Makine öğrenmesinde bir veri kümesindeki örnekleri belirli sınıflara ayırtırmayı amaçlayan bir tasarım alanıdır. Sınıflandırma problemleri, genellikle iki tipe ayrılır: çok sınıflı sınıflandırma ve ikili sınıflandırma.

Bu bölümde, çalışmada kullanılan ikili sınıflandırma algoritmaları tanıtılmaktadır.

3.1. Lojistik Regresyon

Lojistik regresyon, ilk olarak 1950'lerin sonlarında, biyoistatistikçi David Cox tarafından geliştirilmiştir. O dönemde, bir hastalık olasılığının belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Cox, lojistik regresyonun bir önkoşul olarak, logit modeli adı verilen bir matematik modelini kullanmıştır. Logit modeli, sınıflandırma problemlerinde kullanılır ve bir değişkenin sınıflandırılacağı sınıfın olasılığını tahmin etmek için kullanılır (Cox, 1958).

Lojistik regresyon yöntemi, 1960'ların ortalarında, genetikçi Raymond J. Carroll tarafından genişletilerek, lojistik regresyon modeline dönüştürülmüştür. Bu model, Cox'un logit modelinden farklı olarak, birden çok giriş değişkeni kullanarak sınıflandırma yapabilme özelliğine sahiptir (Aktaş, 2009).

Lojistik regresyon, günümüzde, çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Örneğin, pazarlamada müşteri satın alma davranışını tahmin etmek, sağlık bilimlerinde hastalık olasılığını belirlemek, finansal piyasalarda yatırım kararlarını vermek gibi birçok amaçla kullanılmaktadır.

Lojistik regresyon türleri şunlardır:

3.1.1.Binary Lojistik Regresyon

Hedef değişkeni iki seviyeli olan durumlarda kullanılır. Örneğin, bir müşterinin bir ürünü “satın alacak” veya “satın almayacak” şeklinde tahmin edilmesinde kullanılır.

3.1.2. Multinomial Lojistik Regresyon

Çok kategorili bir sonucun olasılığını tahmin etmek için kullanılan bir istatistiksel analizdir. Hedef değişken birden fazla seviyeye sahip olduğu durumlarda kullanılır. Örneğin, bir öğrencinin mezun olma, okula devam etme veya okulu bırakma olasılığını tahmin etmek için kullanılabilir.

3.1.3. Ordinal Lojistik Regresyon

Sıralı bir kategorik bağımlı değişken olan bir sonucun olasılığını tahmin etmek için kullanılan bir istatistiksel analizdir. Hedef değişkenin bir ordinal değişken olduğu durumlarda kullanılır, yani doğal bir sıralama mevcuttur. Örneğin, ordinal lojistik regresyon, "çok memnun" "memnun" "tarafsız" "memnun değil" ve "çok memnun değil" gibi bir ordinal ölçek üzerinden bir katılımcının bir ürün hakkındaki memnuniyet derecesini tahmin etmek için kullanılabilir.

3.1.4. Nominal Lojistik Regresyon

Sıralı olmayan bir kategorik bağımlı değişken olan bir sonucun olasılığını tahmin etmek için kullanılan bir istatistiksel analizdir. Hedef değişken bir nominal değişken olduğu durumlarda kullanılır, yani sıralanmamış kategorilerden oluşur. Örneğin, nominal lojistik regresyon, bir üniversite öğrencisinin hangi bölümde okuduğunu tahmin etmek için kullanılabilir, örneğin mühendislik, işletme veya sağlık bilimleri gibi. Bu durumda, hedef değişken öğrencinin okuduğu bölüm olur ve bağımsız değişkenler öğrencinin notları, ilgi alanları ve diğer ilgili faktörler olabilir (Yavuz, vd., 2014).

Odds(Olasılıklar Oranı), bir olayın gerçekleşme olasılığının gerçekleşme olasılığına karşı olasılığını ifade eden bir değerdir.

$$Odds = \frac{p_i}{1-p_i} \quad (3.1)$$

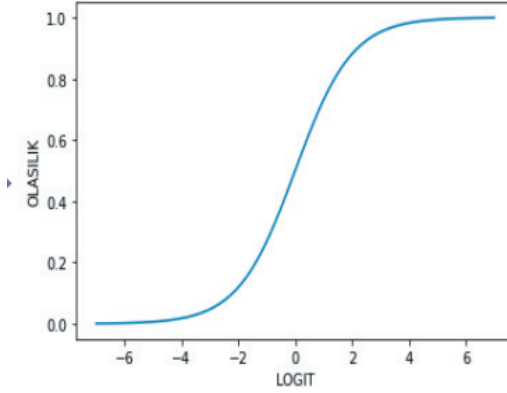
Odds, lojistik regresyon modellerinde sıklıkla kullanılır ve modelin tahminlerini anlamaya yardımcı olur. Örneğin, bir binary lojistik regresyon modelinin tahmini olasılık değeri 0.75 ise, bu olasılığın odds değeri "3:1" olur ve bu olasılık, gerçekleşmeme olasılığına karşı 3 kat daha yüksektir.

Odds olasılığının doğal logaritması alınırsa "lojistik fonksiyonu" elde edilir.

$$\text{logit}(p_i) = \ln \frac{p_i}{1-p_i} \quad (3.2)$$

Lojistik fonksiyonun tersi alındığında ise "sigmoid fonksiyonu" elde edilir.

$$p_i = \frac{1}{1+e^{-(\text{logit}(p_i))}} \quad (3.3)$$



Şekil 3.1. Sigmoid Eğrisi

Sigmoid fonksiyonu, lojistik regresyon modellerinde kullanılan bir fonksiyondur. Hedef değişkenin iki seviyeli olduğu durumlarda (örneğin "başarılı" ve "başarısız") kullanılır ve gerçekleşme olasılığını tahmin eder. Örneğin, bir dil modelinin bir cümle için pozitif veya negatif bir anlam taşıdığını tahmin etmek için sigmoid fonksiyonu kullanılabilir. Bu durumda, sigmoid fonksiyonu 0 ile 1 arasında bir değer döndürerek cümlenin pozitif bir anlam taşıyor olma olasılığını ifade eder (Oğuzlar, 2005).

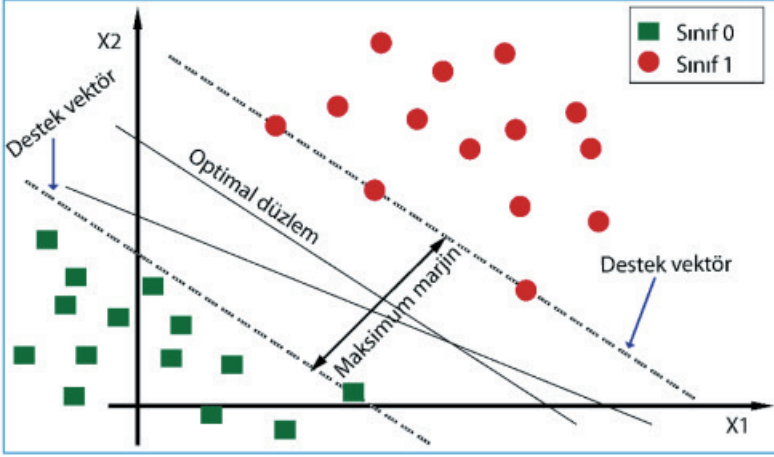
3.2. Destek Vektör Makineleri (DVM-Support Vector Machine)

Destek Vektör Makinesi kavramı ilk olarak 1962 yılında Vladimir Vapnik tarafından ortaya atılmıştır ve 1993 yılında Olaf John L. Hesselink tarafından yayınlanan bir makale olan "Support Vector Networks" (Destek Vektör Ağları) adlı makalede tanıtılmıştır (Cortes ve Vapnik, 1995). DVM'ler çeşitli alanlarda kullanılabilir. Örneğin; Görüntü sınıflandırma, veri setlerinde özellik seçimi, kanser tespiti, spam filtreleme, veri madenciliği, işletmeler için satış tahmini, meteorolojik verilerin tahmini kullanım alanlarından bazıları olup destek vektör makinelerinin kullanım alanları çok daha geniştir.

DVM'ler, veri noktalarını sınıflandırmak için kullanılan doğrusal sınıflandırıcıların bir türüdür ve veri noktaları arasındaki en iyi ayrımı sağlamak için doğrusal bir sınır çizer. Bu sınır, veri noktalarının en uygun şekilde sınıflandırılmasını sağlar ve bu sayede veriler arasındaki ilişkiyi en iyi şekilde ifade eder. DVM'ler, çok sayıda veri noktası olan veri

kümelerinde çok iyi çalışır ve bu nedenle çok yaygın olarak kullanılır. Özellikle veri etiketleme problemlerine çözümler üretmek için kullanılır ve bu problemler verileri sınıflandırmak, tahmin etmek veya regresyon modelleri oluşturmak gibi işlemleri içerir. DVM'ler, bu tür problemler için oldukça etkilidir ve bu nedenle makine öğrenimi alanında sıklıkla kullanılır (Küçükşille ve Ateş, 2013).

3.2.1. Doğrusal DVM

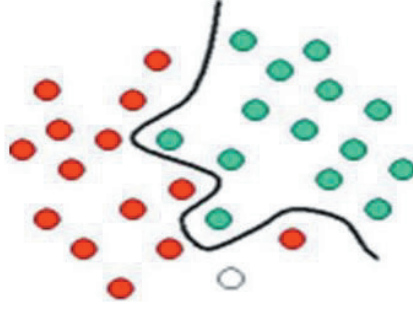


Şekil 3.2. Doğrusal Destek Vektör Makinesinde Sınıf Ayırımı (Zanbıl, 2022).

Destek vektör makineleri veri setini iki sınıfa ayıran en uygun karar doğrusunu belirlemek için bir optimizasyon problemi çözerler. Bu optimizasyon problemi, veri noktalarını en iyi şekilde ayıran karar doğrusunu bulmak için tasarlanmıştır ve bu sayede veri noktaları arasındaki ilişkiyi en iyi şekilde ifade eden sınır çizilir.

3.2.2. Doğrusal Olmayan DVM

Doğrusal olmayan veri kümelerinde, DVM'ler özel bir çekirdek (kernel) fonksiyonu kullanarak veri noktaları arasındaki ilişkiyi en iyi şekilde ifade eden doğrusal olmayan bir sınır çizer. Bu sayede, DVM'ler doğrusal olmayan veri kümelerinde de iyi performans gösterebilir. Kullanılan bazı çekirdek fonksiyonları şunlardır; doğrusal, dairesel tabanlı, polinomial, lineer ve sigmoid çekirdek fonksiyonlarıdır (Ayhan ve Erdoğan, 2014).



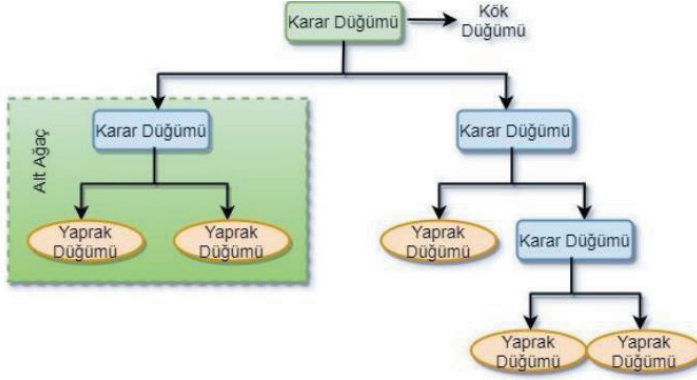
Şekil 3.3. Doğrusal Olmayan Destek Vektör Makinelerinde Sınıflandırma (Cortes ve Vapnik, 1995).

3.3. Karar Ağacı Algoritması

Karar Ağaçları diğer danışmanlı öğrenme algoritmaları gibi veri setini sınıflara ayırmak için kullanılır. Karar ağaçları, bir ağaç yapısına benzer ve veri noktalarını sınıflara ayırmak için bir sınıflandırma işlemi gerçekleştirir. Bu sınıflandırma işlemi, veri setindeki veri noktalarının özelliklerine göre bir dizi "karar" alınarak gerçekleştirilir. Her bir "karar" noktasında, veri setindeki veri noktaları bir özelliğe göre bölünür ve bu özelliğe göre değerlerine göre ayrı sınıflara ayrılır. Bu işlem, veri setindeki veri noktalarını en iyi şekilde sınıflandırmak için yapılır ve bu sayede veri setindeki veri noktalarının hangi sınıfa ait olduğu belirlenir.

Karar ağaçları, diğer makine öğrenimi yöntemlerine göre daha kolay anlaşılır ve açıklanabilir olması nedeniyle birçok alanda tercih edilmektedir. Karar ağaçlarının kullanım alanları arasında, müşteri segmentasyonu, ürün tavsiye etme, kredi risk analizi, sağlık hizmetleri ve çevrimiçi reklam gibi alanlar yer almaktadır.

Karar ağacı modeli, bir problemi çözmek için verileri sınıflandırmak veya tahmin etmek için kullanılan bir yapay zekâ algoritmasıdır. Bu yöntem, veri setindeki veri noktalarını özelliklerine göre sınıflara ayırmak için kök düğümden başlayarak, verilere göre çeşitli kriterleri kullanan bir ağaç yapısı kullanır ve her bir düğüm bir karar verme işlemini, her bir yaprak düğüm ise bu kararın bir sonucunu temsil eder (Daş ve Türkoğlu, 2014).



Şekil 3.4. Karar Ağacı Elemanlarının Gösterimi (AVCU, 2022).

Karar ağaçlarının oluşturulması için birçok farklı algoritma mevcuttur. Bunların bazıları şunlardır:

3.3.1. ID3 (Iterative Dichotomiser 3)

ID3 algoritması, veri setlerinde sınıflandırma yapmak için kullanılan bir algoritmadır. ID3, veri seti üzerinde çalışır ve verileri sınıflandırmak için karar ağacı oluşturur. ID3 algoritması, veri setindeki verileri inceler ve veriler arasındaki en iyi ayrımı yapar. Bu ayrım, verileri en iyi şekilde sınıflandırmak için en uygun özelliği seçer. Bu özelliğin seçimi, entropi kavramını kullanarak gerçekleştirilir. ID3 algoritması, doğru dallandırma yapmak için bilgi kazancı (information gain) kullanır. Bilgi kazancı, veri tabanındaki verilerin özelliklerine göre sınıflandırılması işlemini kolaylaştıran bir ölçümdür. Veri tabanında dallandırmalar oluştuğunda doğru sınıflandırmalar için gereken bilgi azalacaktır. Bu nedenle, ID3 algoritması, verilerin ham halinin entropisi ile her bir nitelik için hesaplanan entropiler arasındaki farkı kullanarak bilgi kazancını hesaplar. Hangi alt bölüm için bilgi kazancı büyükse, o alt bölüme doğru dallandırma işlemi gerçekleştirilir (Fan, vd., 2011).

3.3.2. C4.5 Algoritması

Veri setlerinde sınıflandırma yapmak için kullanılan bir algoritmadır. C4.5, ID3 algoritmasının geliştirilmiş bir versiyonudur ve veri setlerinde daha iyi performans gösterir.

3.3.3. CART(C&RT-Classification and Regression Trees)

CART algoritması, veri setindeki verileri sınıflandırmak için Gini katsayısı değerlerini kullanır. Gini katsayısı, veri setindeki verileri en iyi şekilde sınıflandırmak için en uygun özelliği (veriye ait bir özellik veya nitelik) seçmeyi kolaylaştırır. Bunu, veri setindeki öğeler arasındaki

benzerlik derecesini ölçerek yapar ve daha yüksek Gini değerleri daha düşük benzerlik derecesini gösterir (Li, vd., 1984).

C4.5 algoritmasının geliştirilerek büyük verili sınıflandırmalara uyarlanmış halidir.

3.4. Yapay Sinir Ağları

Yapay sinir ağları (YSA) insan beyninin çalışma şeklini taklit eden bilgisayar yazılımlarıdır. YSA'ların tarihçesi, 20. yüzyılın ortalarına dayanır ve bu tarihten bu yana önemli gelişmeler olmuştur. 1943 yılında, Warren McCulloch ve Walter Pitts tarafından ilk yapay sinir ağı modeli oluşturulmuştur. Bu model, gerçek beyin hücrelerine (nöronlara) benzer şekilde çalışan bir bilgisayar programıdır. Model, nöronların girdi alabildiği ve bir çıktı verdiği bir yapıya sahipti ve bu çıktının bir diğer nöronun girdisi olmasını sağlıyordu. Bu ilk yapay sinir ağı modeli, yapay sinir ağlarının temel ilkelerini ortaya koymuştur (McCulloch ve Pitts, 1943).

1949 yılında, Donald Hebb tarafından yapılan çalışmalar, yapay sinir ağlarının daha ileri seviyede kullanılabileceğini göstermiştir. Hebb, nöronlar arasındaki bağlantıların güçlenmesiyle öğrenme sürecinin nasıl gerçekleştiğini açıklamıştır (Hebb, 2005).

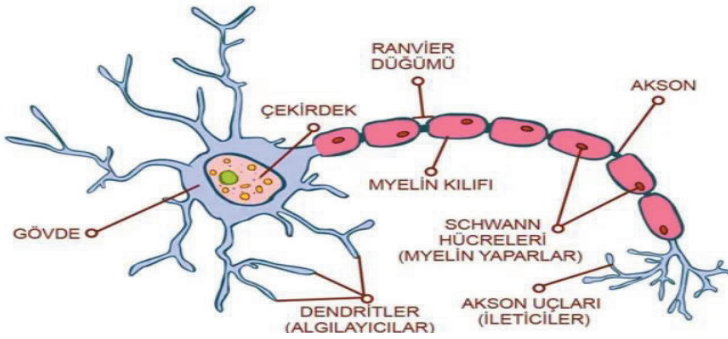
1957 yılında, Frank Rosenblatt tarafından "Perceptron" adı verilen ilk yapay sinir ağı makinesi geliştirilmiştir. Bu makine, girdi verilerine dayanarak çıktı vererek ve bu çıktıyı kullanarak nesnelere tanımlayabilmiştir (Rosenblatt, 1958).

1982 yılında Kohonen, "Kendi kendine öğrenme nitelik haritaları" (self-organizing maps, SOM) olarak bilinen çalışmasını yayınlamıştır. Bu çalışma, yapay sinir ağlarının temel ilkelerini ortaya koymuş ve bu yapay sinir ağlarının nasıl çalıştığını açıklamıştır. Bu yapay sinir ağları, öğrenme sürecinde veri setlerini yapay sinir ağının öğrenme katmanlarına dağıtır ve bu veri setleri üzerinden ağırlıkların eğitilebilmesine olanak sağlar. Bu sayede, veri setlerinin içeriğini öğrenme yeteneğine sahip hale gelmiş ve daha verimli bir şekilde çalışmıştır (Kohonen, 1982).

Son yıllarda, yapay sinir ağlarının öğrenme yetenekleri daha da geliştirilmiş ve bu sayede yapay sinir ağları, çeşitli alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Örneğin, yapay sinir ağlarının yüz tanıma, dil çözümleme ve ses tanıma gibi alanlarda kullanılması, yapay sinir ağlarının önemli bir araç haline gelmesine neden olmuştur.

Neural network (sinir ağı), bir yapay zekâ yöntemidir ve insan beyninin çalışma şeklini taklit eden bir modeldir. Sinir ağları, birçok bağımlılıklar arasında birkaç giriş ve çıkış noktası olan bir düğümler ve bağlantılar ağından oluşur. Bu düğümler, giriş verilerine göre bir çıkış üretir ve bu çıkış, diğer düğümlerin girişlerine gönderilir. Bu şekilde, sinir ağı, verileri işleyip öğrenir ve bu öğrenmeyle, verilere uygun bir çıkış üretmeyi öğrenir. Sinir ağları, çok karmaşık veri kümelerinin analizi ve tahmin etme gibi görevler için kullanılır ve genellikle, diğer yapay zeka yöntemlerinden daha iyi sonuçlar elde etmektedir (Uğur ve Kınacı, 2006).

Makine öğreniminde, nöronlar yapay sinir ağlarının temel elemanlarıdır ve biyolojik sinir hücrelerine benzer şekilde çalışırlar. Sinir hücreleri, insan ve diğer hayvanlardaki sinir sistemlerinin temel elemanlarıdır ve verileri işleyip diğer hücelere iletmek için kullanılır. Sinir hücreleri, hücre gövdesi, dendritler ve akson adı verilen çıkış bağlantılarından oluşur. Dendritler, sinir hücresine diğer hücelerden gelen uyarımları taşır ve hücre gövdesine iletir. Bu uyarımlar, hücre içinde bir kimyasal süreç içinde işlenir ve sonra diğer hücelere aksonlar aracılığıyla iletilir. Bu iletme işleminde, akson uçları ile dendritler arasındaki sinaptik boşluklar (sinaps) rol oynar. Sinaptik boşlukta yer alan sinaptik kesecikler, gelen uyarımların diğer hücelere dendritler aracılığıyla geçmesini sağlar. Sinaptik boşluk, sinaptik kesecikler tarafından sağlanan nöro-iletken maddeyle dolduğunda, uyarımlar diğer hücelere geçebilir. Bu iletme işlemi, sinir hücreleri arasındaki sinaptik ilişkilerin değişimi veya yeni ilişkilerin kurulması ile gerçekleşir ve bu süreç "öğrenme" olarak adlandırılır (Korkmaz ve Mahiroğlu, 2007).



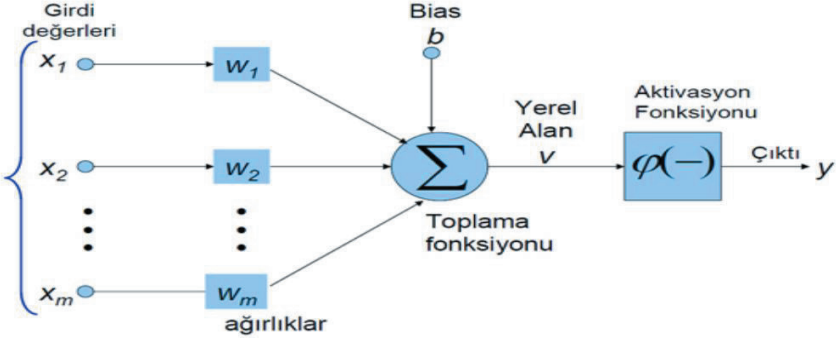
Şekil 3.5. Sinir Hücresi Yapısı (Dilsadturkdogan, 2022)

Biyolojik Sinir Sistemi	Yapay Sinir Sistemi
Nöron	İşlemci eleman
Dentrit	Toplama fonksiyonu
Hücre gövdesi	Transfer fonksiyonu
Aksonlar	Yapay nöron çıkışı
Sinapslar	Ağırlıklar

Şekil 3.6. Biyolojik Sinir Sistemi ile Yapay Sinir Ağlarının Karşılaştırılması

Yapay sinir ağları, girdi, ağırlık, toplama fonksiyonu ve çıktı gibi bileşenlerin bir arada kullanılmasıyla, çeşitli veri setlerinin içeriğini anlama yeteneğine sahip hale gelir.

Bir yapay hücreye dış dünyadan gelen bilgiler girdi olarak adlandırılır. Bunlar ağın öğrenmesini istenen örnekler tarafından belirlenir. Ağırlık, bir yapay hücreye gelen bilginin önemini ve hücre üzerindeki etkisini gösterir. Bu ağırlıklar, yapay sinir ağının öğrenme sürecinde ağırlıkların eğitilebilmesine olanak sağlar. Toplama fonksiyonu (birleştirme fonksiyonu), yapay sinir ağlarında bir hücreye gelen girdi ve ağırlık değerlerinin hesaplanması için kullanılan bir fonksiyondur. Örneğin; ağırlıklı toplam, lineer toplama, sigmoid toplama ve tanh toplama gibi fonksiyonlar kullanılabilir. Aktivasyon fonksiyonu (etkinleştirme fonksiyonu), yapay sinir ağlarında bir hücrenin çıktısını hesaplamak için kullanılan bir fonksiyondur. Bu fonksiyon, toplama fonksiyonu tarafından hesaplanan net girdinin, hücrenin çıktı değerine dönüştürülmesini sağlar. Yapay sinir ağının bir hücresine verilen girdi ve ağırlık değerlerine göre çıktı hesaplanır. Bu çıktı, ağın öğrenme sürecinde kullanılarak ağın öğrenme yeteneklerini geliştirir (Yavuz ve Deveci, 2012).



Şekil 3.7. Yapay Sinir Ağı (Psikolojik, 2021)

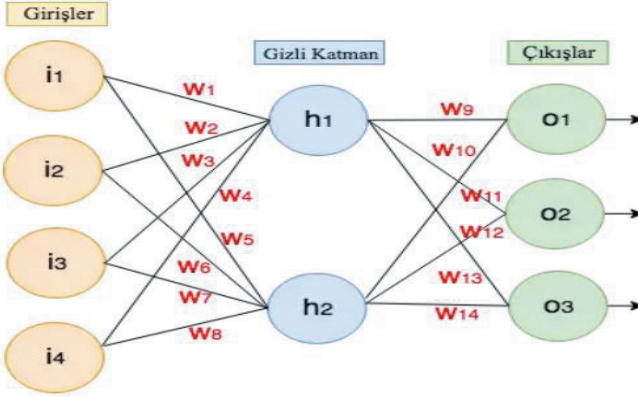
Yapay sinir ağları, gizli katman olup olmasına göre ikiye ayrılır. Çok katmanlı yapay sinir ağları (multilayer perceptron, MLP) ve tek katmanlı yapay sinir ağları (single layer perceptron).

3.4.1. Çok Katmanlı Yapay Sinir Ağları (MLP)

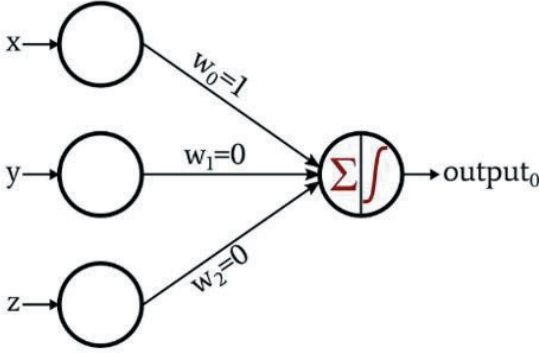
MLP, girdi katmanı, birkaç gizli katman ve çıktı katmanından oluşur. Girdi katmanı, ağa verilen verilere ulaşır ve bu veriler, ağın öğrenme sürecinde kullanılır. Gizli katmanlar ise, ağın öğrenme sürecinde veri setlerini yapay sinir ağının öğrenme katmanlarına dağıtır ve bu veri setleri üzerinden ağırlıkların eğitilebilmesine olanak sağlar. Çıktı katmanı ise, ağın öğrenme sürecinde elde edilen sonuçları gösterir (Taud ve Mas, 2018).

3.4.2. Tek katmanlı yapay sinir ağları (single layer perceptron)

Sadece bir girdi katmanı ve bir çıktı katmanından oluşur. Bu yapay sinir ağları, daha basit yapıya sahip olup, çok katmanlı yapay sinir ağlarına göre daha az öğrenme yeteneğine sahip olabilir. Ancak, tek katmanlı yapay sinir ağlarının avantajı, kurulum ve çalıştırma hızının daha hızlı olmasıdır (Ayşe, A. R. I. ve Berberler, 2017).

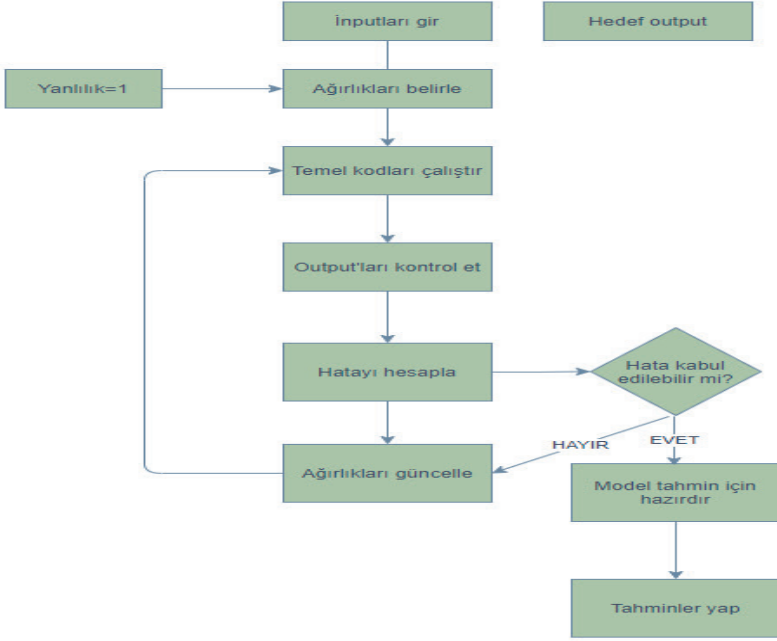


Şekil 3.8. Çok katmanlı yapay sinir ağı (Kadirgüzel, 2018)



Şekil 3.9. Tek katmanlı yapay sinir ağı (Allaboutcircuits, 2019)

Yapay sinir ağı çalışma prensibi kısaca Şekil 3.10. 'da özetlenmiştir.



Şekil 3.10. Yapay Sinir Ağı Çalışma Adımları

4. PERFORMANS ÖLÇÜMÜ

4.1. Karışıklık Matrisi (Confusion Matrix)

Karışıklık matrisi, bir sınıflandırma modelinin doğruluk ve yanlış tahminlerine ilişkin bilgileri gösterir. Bu matris, tahminlerin gerçek sınıflarla karşılaştırılarak oluşturulur ve her bir sınıf için tahminlerin sayısını gösterir. Örneğin, bir karışıklık matrisi, bir sınıflandırma modelinin tahminlerinin doğru olduğu sınıfları ve yanlış olduğu sınıfları gösterir. Karışıklık matrisi, modelin performansını değerlendirirken yararlı bir araçtır ve modelin hangi sınıfları iyi tahmin ettiğini ve hangi sınıfları tahmin etmekte zorlandığını gösterir.

		GERÇEK	
		Pozitif	Negatif
TAHMİN	Pozitif	TP	FP
	Negatif	FN	TN

Şekil 4.1. Karışıklık Matrisi (Burhanbilen, 2021)

GP (True Positive-TP) gerçek pozitifleri, GN (True Negative-TN) gerçek negatifleri, YP (False Positive-FP) yanlış pozitifleri ve YN (False Negative-FN) yanlış negatifleri gösterir.

4.2. Başarım Metrikleri

4.2.1. Doğruluk (Accuracy)

Doğruluk, bir sınıflandırma modelinin tahminlerinin gerçek sınıflarla ne kadar uyumlu olduğunu ölçen bir başarıım metriğidir. Doğruluk, tüm tahminlerin doğru tahmin edilme oranını gösterir ve 0 ile 1 arasında bir değere sahiptir, 1 tam doğruluk ve 0 tam yanlışlık anlamına gelir. Doğruluk, karışıklık matrisi kullanılarak hesaplanır ve formülü şu şekildedir:

$$\text{Doğruluk} = \frac{(GP + GN)}{(GP + GN + YP + YN)} \quad (4.1)$$

4.2.2. Duyarlılık (Recall)

Duyarlılık, doğru sınıflandırılmış ilgili pozitif örneklerin (GP) sayısının, toplam ilgili belgelerin sayısına (GP + YN) bölünmesiyle hesaplanır. Bu değer hedefi tutturma oranı olarak da bilinir ve modelin performansını değerlendirirken kullanılır.

$$\text{Duyarlılık} = \frac{GP}{(GP+YN)} \quad (4.2)$$

4.2.3. Kesinlik (Precision)

Precision, bir modelin yaptığı pozitif tahminlerin doğruluğunu ölçen bir başarıım ölçütüdür. Doğruluk, doğru sınıflandırılmış pozitif örneklerin

(GP) sayısının, toplam pozitif örneklerin sayısına (GP + YP) bölünmesiyle hesaplanır.

$$Kesinlik = \frac{GP}{(GP+YP)} \quad (4.3)$$

4.2.4. F-1 Skor (F-1 Score)

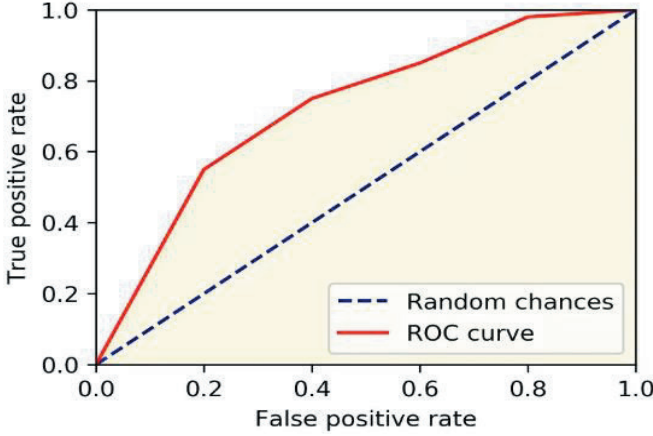
Duyarlılık (recall) ve kesinlik (precision) değerlerinin birleştirilmesiyle hesaplanan bir başarımlı ölçütüdür ve bunlar arasındaki dengeyi gösterir.

$$F1\ Score = \frac{2 * Duyarlılık * Kesinlik}{Duyarlılık + Kesinlik} \quad (4.4)$$

4.2.5. Eğri Altında Kalan Alan (Area Under the Curve - AUC)

ROC eğrisi, tahminlerin doğruluğunu ölçmek için kullanılan bir metriktir. Eğrinin y-ekseni, veri setinde pozitif sınıf olarak belirlenen örneklerin gerçekten pozitif olduğu oranını gösterir (True Positive Rate). Eğrinin x-ekseni ise, veri setinde pozitif sınıf olarak belirlenen örneklerin gerçekten negatif olduğu oranını gösterir (False Positive Rate).

ROC eğrisi, tahminlerin doğruluğunu ölçerken "ROC alanı" (ROC AUC, Area Under the Curve) adı verilen bir metrik de hesaplanır. AUC, ROC eğrisinin altında kalan alanı ifade eder ve 1 ile 0 arasında bir değer alır. ROC AUC değeri 1 ise, tahminler mükemmeldir ve doğruluk %100'dür. ROC AUC değeri 0.5 ise, tahminler rastgele yapılmış gibidir ve doğruluk %50'dir. ROC AUC değeri 0 ise, tahminler tamamen yanlış ve doğruluk %0'dır. ROC AUC değerinin ne kadar yüksek olduğu, ikili sınıflandırma modelinin performansının ne kadar iyi olduğunu gösterir.



Şekil 4.2. ROC Eğrisi

Yüksek AUC değeri olan bir model, pozitif sınıfı negatif sınıftan daha iyi ayırabilir ve bu nedenle daha iyi bir performans gösterir.

5. UYGULAMA

5.1. Uygulama Amacı

Çalışmanın amacı, lise öğrencilerinin matematik başarılarını etkileyen faktörleri belirlemek ve mevcut verilerden hareketle başarı durumunu en iyi tahmin eden algoritmayı belirlemektir.

5.2. Veri Toplama Süreci

Veri analizi öncesi, veri toplama ve veri temizleme işlemleri yapılır. Bu işlemler, veri analizi sürecinin başarısını ve doğruluğunu etkileyen önemli adımlardır.

Veri toplama, veri analizi için gereken verilerin toplanması işlemidir. Veriler, çeşitli kaynaklardan toplanabilir ve bunlar önceden bilinen veriler, sensörler tarafından toplanan veriler veya anketler gibi yöntemlerle toplanan veriler olabilir. Veri temizleme, verilerin incelenmesi ve düzenlenmesi işlemidir. Bu işlem, verilerin doğruluğunu ve tamamını sağlamaya yöneliktir.

Veri analizi için toplanan ve temizlenen veriler, veri analizi yöntemleri kullanılarak incelenir ve yorumlanır. Bu yöntemler arasında çeşitli matematiksel ve istatistiksel teknikler bulunur. Veri analizi

sonucunda çıkarılan sonuçlar, verilerin anlamlı bilgileri olarak yorumlanır ve karar verme sürecinde kullanılır (Çelik, Baykal ve Memur, 2020).

Bu çalışmada, Tuzla Kâşif Kalkavan Çok Programlı Anadolu Lisesi Müdürlüğü'nün onayı ile 9, 10, 11 ve 12. sınıf öğrencilerine anket uygulanmış ve bu anketlerden elde edilen veriler kullanılarak bir veri seti oluşturulmuştur. Bu veri setinde kişisel veriler bulunmamaktadır.

Anket verileri, öğrencilere dağıtılan formlar ve Google Forms aracılığıyla toplanmıştır.

5.3. Veri Dönüştürme

Öğrenciler matematik sınavından aldıkları puanlara göre başarılı veya başarısız olarak gruplanmıştır. Sınav puanları 0 ile 50 arasında olan için "BAŞARISIZ" ve 51 ile 100 arasında olan puanlar için "BAŞARILI" olarak sınıflandırılmıştır. Ayrıca, Google Form'dan alınan "Kaçınıcı sınıftasınız?" sorusuna verilen yanıtlar ("9", "10", "11", "12") tamsayı (integer) değerler olduğundan, sınıflama algoritmalarına uygunluk açısından kategorik değişkenlere dönüştürülmüştür.

5.4. Veri Seti

Veriler Python ve Microsoft Azure ML Studio'da işlenmiştir, Türkçe karakterlerin kullanımı hatalara yol açabileceğinden, cevaplar İngilizce olarak kısaltılmıştır.

Tablo 5.1. Özniteliklerin kısaltılarak Algoritma içindeki Kullanımları

Öznitelikler	Anket Soruları	Anket Cevapları
Sex	Cinsiyetiniz?	Male Female
Grade	Kaçınıcı Sınıfta Eğitim Görüyorsunuz?	9th_grade 10th_grade 11th_grade 12th_grade
M_Education	Annenizin Eğitim Durumu?	Primary Secondary High
F_Education	Babanızın Eğitim Durumu?	Primary Secondary High
Income	Aile Gelir Durumunuz?	Low Middle

		High
Technology	Telefon Veya Bilgisayarda Vakit Geçirme Süreniz?	Less_Than_1 Bw_1_3 More_Than_3
Class_Repetition	Eğitim Hayatınızda Sınıf Tekrarınız Var Mı?	Yes No
Library_habit	Kütüphaneye Gitme Alışkanlığınız Var Mı?	Yes No
Study_planning	Kendi Kendinize Ders Çalışma Disiplini Oluşturabiliyor Musunuz?	Yes No
Numerate	Dört İşlem Yeteneğiniz?	Low Middle High
Study_math_hour	Haftada Kaç Saat Matematik Dersine Çalışıyorsunuz?	Less_Than_1 Bw_1_3 More_Than_3
Math_private_lesson	Matematik Kursu (Özel Ders) Alıyor Musunuz?	Yes No
Math_comprehension	Okulda Matematik Dersini Anlıyor Musunuz?	Yes No
Math_attitude	Matematik Dersine İlişkin Tutumunuz?	Like Dislike
Class	Matematik Sınav Notunuz?	Successful Unsuccessful

Python, veri yapılarını çeşitli yöntemlerle inceleyebileceğiniz ve düzenleyebileceğiniz bir dil olup, veri analizi için oldukça yaygın olarak kullanılır. Veri yapısını anlamak için öncelikle verileri okumanız gerekir. Bu, veri setini Python kodu kullanarak okumak ve bu verilerin bir liste, sözlük veya numpy dizisi gibi bir veri yapısında saklandığını anlamak anlamına gelebilir. Daha sonra, veri setindeki verilerin nasıl düzenlendiğine ve veri setinde bulunan özniteliklerin (değişkenlerin) ne olduğuna bakılır.

Şekil 5.3. 'de veri setinin özelliklerini gösterecek Python kütüphanelerinin yüklenmesi yapılmıştır.

```
In [3]: import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import pandas as pd
import sklearn as sn
```

Şekil 5.1. Kütüphane Yükleme Komutu

Pandas, numpy, matplotlib, sklearn kütüphaneleri yüklenmiştir.

Python'da veri setleri genellikle pandas veri çerçeveleri olarak saklanır. Pandas veri çerçeveleri, veri setlerini düzenlemek, filtrelemek, incelemek ve çeşitli veri işleme işlemlerini gerçekleştirmek için kullanılan bir veri yapısıdır.

Veri çerçeveleri (Data Frame), tablo şeklinde veri saklar ve her satır veri setinde bir örnek (örneğin, bir müşteri veya bir ürün) temsil eder. Sütunlar ise veri setindeki öznitelikleri (değişkenleri) temsil eder. Bu yapı, veri setindeki verileri kolayca inceleyebilmenizi ve işleyebilmenizi sağlar.

```
In [3]: data=pd.read_csv("C:/Users/selinertaktan/Desktop/TEZ/dataset.csv")
In [4]: data
Out[4]:
```

	Sex	Grade	M_Education	F_Education	Income	Technology	Class_Repetition	Library_habit	Study_planning	Numerate	Study_math_hour
0	Male	11th_grade	secondary	primary	middle	less_than_1h	No	No	No	high	more_than_3h
1	Male	11th_grade	secondary	high	middle	bw_1h_3h	No	No	No	high	less_than_1h
2	Male	11th_grade	primary	high	middle	more_than_3h	No	Yes	No	middle	bw_1h_3h
3	Male	11th_grade	primary	primary	high	more_than_3h	No	No	Yes	middle	bw_1h_3h
4	Male	11th_grade	primary	primary	high	bw_1h_3h	No	No	Yes	middle	more_than_3h
...
352	Female	12th_grade	high	secondary	low	more_than_3h	No	No	No	middle	more_than_3h
353	Male	11th_grade	secondary	secondary	middle	bw_1h_3h	Yes	Yes	Yes	high	less_than_1h
354	Female	10th_grade	secondary	secondary	middle	bw_1h_3h	No	Yes	Yes	high	more_than_3h
355	Female	12th_grade	high	high	middle	more_than_3h	No	No	Yes	middle	bw_1h_3h
356	Female	12th_grade	high	high	middle	bw_1h_3h	No	No	Yes	high	more_than_3h

357 rows x 15 columns

Şekil 5.2. Veri Setini Yükleme ve DataFrame'e Dönüştürme Komutu

```
In [5]: data.head()
Out[5]:
```

nology	Class_Repetition	Library_habit	Study_planning	Numerate	Study_math_hour	Math_private_Jesson	Math_comprehension	Math_attitude	Class
han_1h	No	No	No	high	more_than_3h	No	Yes	Dislike	Unsuccessful
_1h_3h	No	No	No	high	less_than_1h	No	Yes	Like	Unsuccessful
han_3h	No	Yes	No	middle	bw_1h_3h	Yes	Yes	Like	Successful
han_3h	No	No	Yes	middle	bw_1h_3h	No	Yes	Like	Unsuccessful
_1h_3h	No	No	Yes	middle	more_than_3h	No	Yes	Like	Successful

Şekil 5.3. Veri Setinin İlk 5 Satırını Ekrana Yazdırma Komutu

Veri setinin ilk 5 satırını ekrana yansıtarak veri setinin özniteliklerini görebiliriz

Elde ettiğimiz verinin yapısını incelersek veri setinde 357 örneklem ve 15 öznitelik olduğu görülmektedir.

```
In [8]: data.shape
Out[8]: (357, 15)
```

Şekil 5.4. Veri Setinin Yapısını Ekrana Yazdırma Komutu

info() komutu verinin ne türü , örneklem sayısı, özniteliklerin tipi, eksik gözlem olup olmadığı hakkında bilgiler verir.

```
In [22]: data.info()

<class 'pandas.core.frame.DataFrame'>
RangeIndex: 357 entries, 0 to 356
Data columns (total 15 columns):
#   Column                Non-Null Count  Dtype
---  ---                -
0   Sex                   357 non-null    object
1   Grade                 357 non-null    object
2   M_Education           357 non-null    object
3   F_Education           357 non-null    object
4   Income                357 non-null    object
5   Technology            357 non-null    object
6   Class_Repetition      357 non-null    object
7   Library_habit         357 non-null    object
8   Study_planning        357 non-null    object
9   Numerate              357 non-null    object
10  Study_math_hour       357 non-null    object
11  Math_private_lesson   357 non-null    object
12  Math_comprehension    357 non-null    object
13  Math_attitude         357 non-null    object
14  Class                 357 non-null    object
dtypes: object(15)
memory usage: 42.0+ KB
```

Şekil 5.5. Veri seti hakkında kısa bir özet yazdırma komutu

Veri setinde 357 örneklem yer aldığı, özniteliklerin her birinin kategorik değişken olduğu görülmektedir.

Sağlıklı bir analiz için veri setindeki değişkenlerde eksik veri olup olmadığı kontrol edilmelidir. Veride eksik veri olup olmadığını görebilmek için `isna()` komutu kullanılır. Kullanılan veri setinde eksik veri bulunmamaktadır.

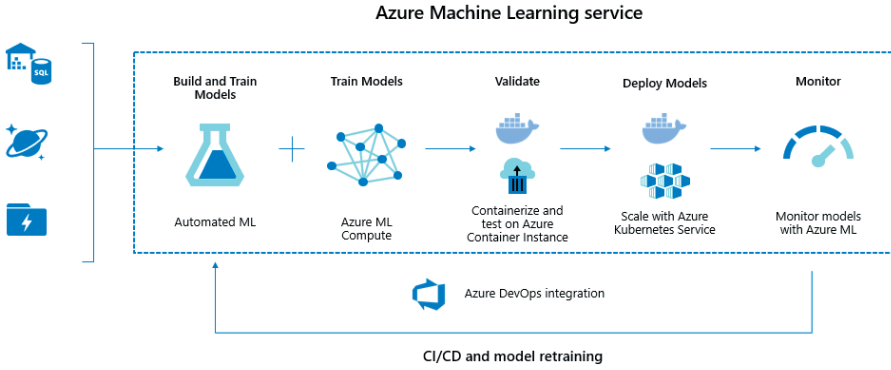
```
In [23]: data.isna().sum()

Out[23]: Sex                   0
         Grade                 0
         M_Education           0
         F_Education           0
         Income                0
         Technology            0
         Class_Repetition      0
         Library_habit         0
         Study_planning        0
         Numerate              0
         Study_math_hour       0
         Math_private_lesson   0
         Math_comprehension    0
         Math_attitude         0
         Class                 0
dtype: int64
```

Şekil 5.6. Veri Setinde Eksik Veri Sayısını Yazdıran Komut

5.5. Sınıflandırmada Kullanılacak Araç

Microsoft'un Azure Machine Learning (Azure ML) Studio adlı bulut tabanlı hizmeti, yapay zekâ ve makine öğrenimi servisleri sunan ortak bir platformdur. Azure ile sınıflama, kümeleme, regresyon, derin öğrenme algoritmaları geliştirilebilir. Azure ML, çeşitli araçlar ve çerçeveler kullanarak makine öğrenimi modellerini oluşturma, eğitme ve dağıtma imkânı sunan kapsamlı bir platformdur, aynı zamanda çeşitli veri kaynaklarıyla çalışma yeteneğine de sahiptir (Coolliler, Michael ve Shahan Robin, 2016)



Şekil 5.7. Azure Machine Learning hizmeti kullanılarak makine öğrenimi ömrü

Azure ML kullanarak makine öğrenim ömrü aşamaları;

Verilerin hazırlanması: Öncelikle, makine öğrenimi için gerekli olan verilerin toplanması, temizlenmesi ve hazırlanması gerekir.

Model oluşturma ve eğitme: Daha sonra, veriler üzerinde makine öğrenimi modeli oluşturulur ve eğitilir. Bu adımda, modelin performansını değerlendirilir ve iyileştirme önerileri yapılır.

Model dağıtımı: Eğitilen model, buluta veya kenara dağıtılır ve kullanılmaya hazır hale getirilir.

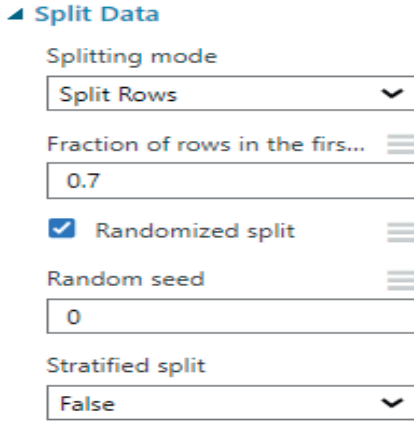
Model performansı izleme: Dağıtılan modelin performansı izlenir ve yeni verilere göre yeniden eğitilip iyileştirilmesi gerekip gerekmediğine karar verilir. Bu adım, modelin sürekli olarak iyileştirilmesine yardımcı olur (Barga, vd., 2015).

5.6. Model Oluşturma

Bu çalışmanın amacı, lise öğrencilerinin matematik başarısını en iyi tahmin eden algoritmayı seçmektir. Bu amaç doğrultusunda, sınıflandırma

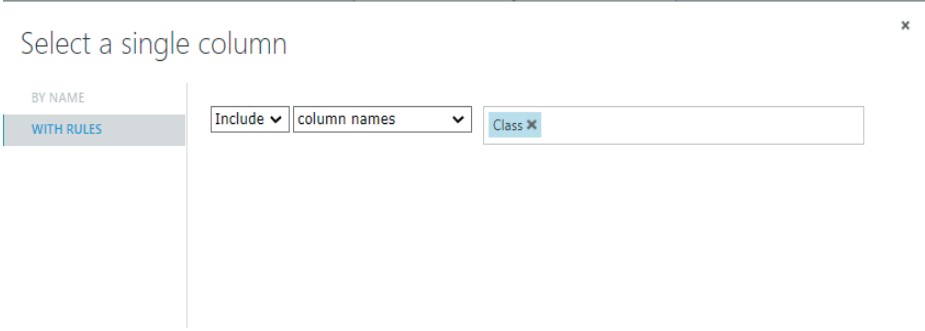
teknikleri kullanılmıştır. Ön işlemler sonucunda, 357 kayıt üzerinde sınıflandırma modellerinden lojistik regresyon, karar ağaçları, yapay sinir ağları ve destek vektör makineleri algoritmaları kullanılmıştır.

Veri setinde sağlıklı bir analiz yapmak için veri setini eğitim ve test verisi olarak ikiye ayırmak gerekmektedir. Bu sayede, öğrenme modelimizi eğitirken kullandığımız eğitim verisiyle modelimizi test edebilir ve modelimizin performansını ölçebiliriz. Veri setini ayırmak için genellikle ortalama olarak %70 eğitim verisi ve %30 test verisi kullanılır. Ancak bu oranlar veri setinin büyüklüğüne, verilerin dağılımına ve hedeflenen amaca göre değişebilir. Önemli olan, eğitim verisiyle test verisi arasında yeterince farklılık olmasıdır, böylece modelimizin genellenebilirliği ve performansı doğru bir şekilde ölçülebilir (Salazar, vd., 2022). Bu çalışmada %70 eğitim verisi ve %30 test verisi olarak kullanılacaktır.



Şekil 5.8. Azure ML’de eğitim setinin seçilmesi

Split Data sekmesinden %70 eğitim verisi olarak seçilir.

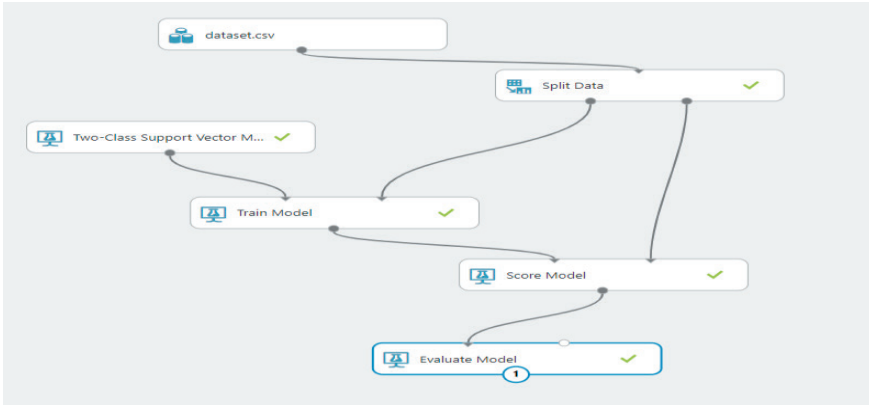


Şekil 5.9. Hedef değişkenin seçimi

Train Model sekmesinden hedef değişkeni “Class” olarak seçilecektir. Böylece hedef değişken, "başarılı" veya "başarısız" olarak iki sınıf arasında sınıflandırılacaktır. Bu, modelin veri setindeki örneklerin hangi sınıfa ait olduğunu tahmin etmeye çalışacağı anlamına gelir.

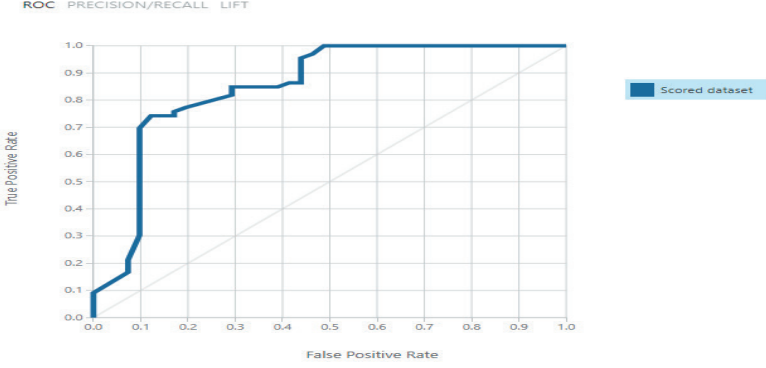
Azure ML Studio programında iki sınıflı makine öğrenimi algoritmaları kullanılarak oluşturulan modellerin başarısı, doğruluk oranı, yanlış sınıflandırılmış örnekler, kesinlik, duyarlılık, f-ölçütü ve AUC eğri altında kalan alan gibi ölçütlere göre karşılaştırılma yapılır.

5.6.1. Destek Vektör Makinesi ile Sınıflandırılması



Şekil 5.10. Azure ML de Destek Vektör Makineleri Modeli

Azure ML’de model Şekil 5.11. ‘de gösterilen şekilde modellenmiştir. Program yardımıyla oluşturulan sınıflama için başarımların metriklerini içeren karışıklık matrisi Şekil 5.12.te verilmiştir.



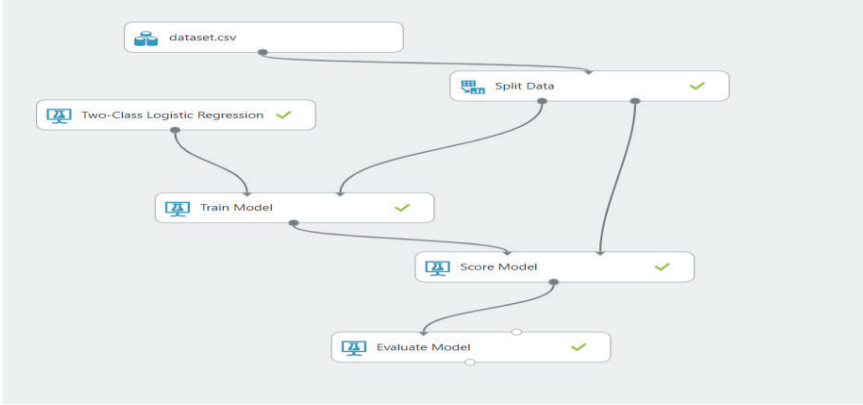
Şekil 5.13. Sınıflama sonucunda destek vektör makinelerinin ROC eğrisi ile gösterimi

True Positive	False Negative	Accuracy	Precision	Threshold	AUC
54	12	0.776	0.818	0.5	0.850
False Positive	True Negative	Recall	F1 Score		
12	29	0.818	0.818		

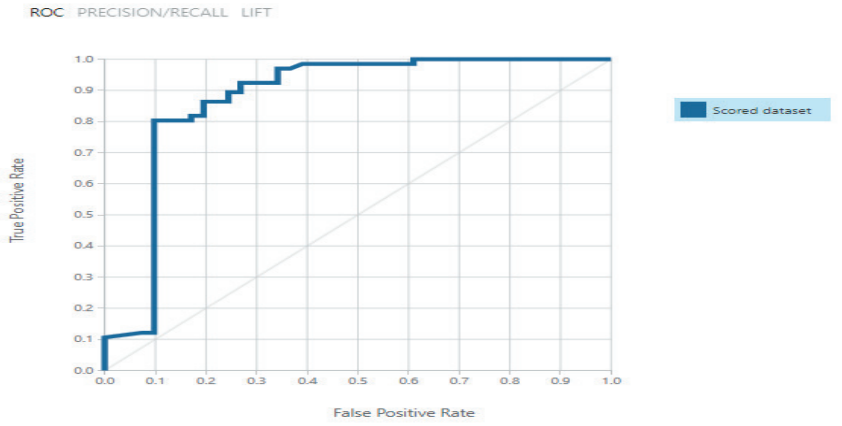
Şekil 5.14. Destek vektör makinesi algoritması ile başarımların metrikleri

Destek Vektör Makinesi (DVM) makine öğrenimi algoritması kullanılarak oluşturulan modelin veri setindeki örneklerin %77.6’i doğru bir şekilde sınıflandırılmıştır. Bu, modelin veri setindeki örneklerin çoğunun doğru bir şekilde sınıflandırıldığı anlamına gelir. Ayrıca, 357 adet örnekten %30’u test verisi olarak ayrılmış ve bu test verisinde 107 adet örnek vardır. Bu örneklerden 83 tanesi doğru bir şekilde sınıflandırılmış ve 24 tanesi yanlış sınıflandırılmıştır. Bu, modelin test verisindeki örneklerin çoğunun doğru bir şekilde sınıflandırıldığını gösterir

5.6.2. Lojistik Regresyon ile Sınıflandırılması



Şekil 5.15. Azure ML de Lojistik Regresyon Modeli



Şekil 5.16. Sınıflama sonucunda lojistik regresyon modelinin ROC eğrisi ile gösterimi

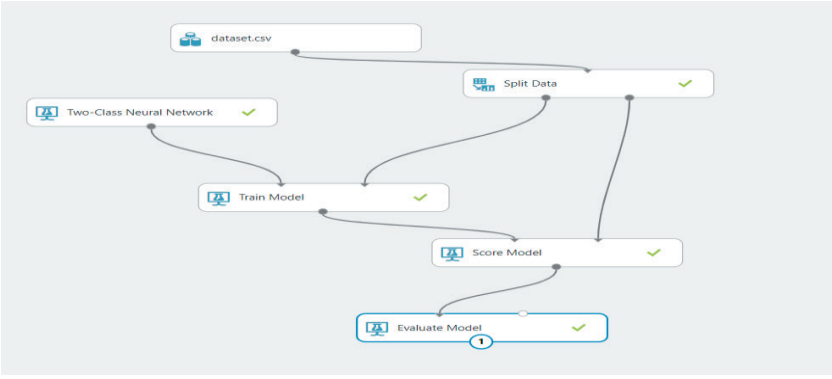
True Positive	False Negative	Accuracy	Precision	Threshold	AUC
50	16	0.813	0.926	0.5	0.875
False Positive	True Negative	Recall	F1 Score		
4	37	0.758	0.833		

Şekil 5.17. Lojistik regresyon algoritması ile başarımlar metrikleri

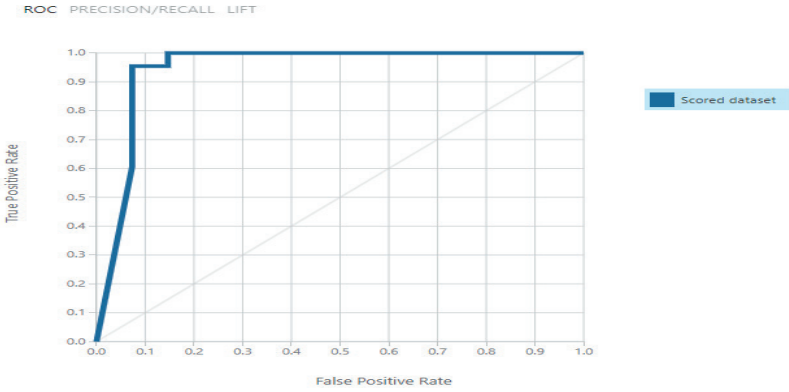
Lojistik regresyon makine öğrenimi algoritması kullanılarak oluşturulan modelin veri setindeki örneklerin %81.3'ü doğru bir şekilde

sınıflandırılmıştır. Bu, modelin veri setindeki örneklerin çoğunun doğru bir şekilde sınıflandırıldığı anlamına gelir. Ayrıca, 357 adet örnekten %30'u test verisi olarak ayrılmış ve bu test verisinde 107 adet örnek vardır. Bu örneklerden 87 tanesi doğru bir şekilde sınıflandırılmış ve 20 tanesi yanlış sınıflandırılmıştır. Bu, modelin test verisindeki örneklerin çoğunun doğru bir şekilde sınıflandırıldığını gösterir.

5.6.3. Yapay Sinir Ağları ile Sınıflandırılması



Şekil 5.18. Azure ML de Yapay Sinir Ağları Modeli



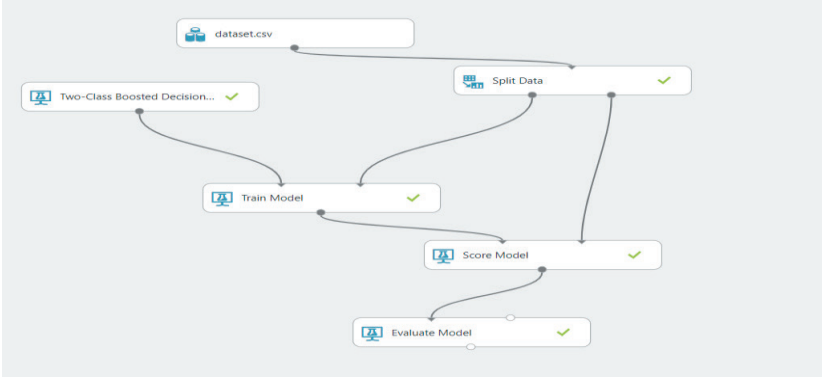
Şekil 5.19. Sınıflama sonucunda yapay sinir ağları modelinin ROC eğrisi ile gösterimi

True Positive	False Negative	Accuracy	Precision	Threshold	AUC
66	0	0.944	0.917	0.5	0.924
False Positive	True Negative	Recall	F1 Score		
6	35	1.000	0.957		

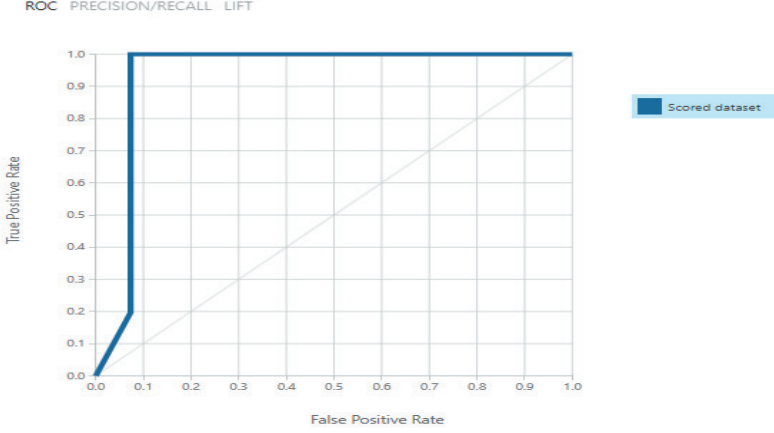
Şekil 5.20. Yapay sinir ağları algoritması ile başarımleri

Yapay Sinir Ağları makine öğrenimi algoritması kullanılarak oluşturulan modelin veri setindeki örneklerin %94.4'ü doğru bir şekilde sınıflandırılmıştır. Bu, modelin veri setindeki örneklerin çoğunun doğru bir şekilde sınıflandırıldığı anlamına gelir. Ayrıca, 357 adet örnekten %30'u test verisi olarak ayrılmış ve bu test verisinde 107 adet örnek vardır. Bu örneklerden 101 tanesi doğru bir şekilde sınıflandırılmış ve 6 tanesi yanlış sınıflandırılmıştır. Bu, modelin test verisindeki örneklerin çoğunun doğru bir şekilde sınıflandırıldığını gösterir.

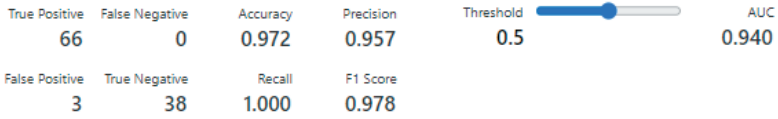
5.6.4. Karar Ağacı Algoritması ile Sınıflandırılması



Şekil 5.21. Azure ML de Karar Ağacı Modeli



Şekil 5.22. Sınıflama sonucunda karar ağacı modelinin ROC eğrisi ile gösterimi



Şekil 5.23. Karar ağacı algoritması ile başarımleri

Karar Ağacı makine öğrenimi algoritması kullanılarak oluşturulan modelin veri setindeki örneklerin %97.2'si doğru bir şekilde sınıflandırılmıştır. Bu, modelin veri setindeki örneklerin çoğunun doğru bir şekilde sınıflandırıldığı anlamına gelir. Ayrıca, 357 adet örnekten %30'u test verisi olarak ayrılmış ve bu test verisinde 107 adet örnek vardır. Bu örneklerden 104 tanesi doğru bir şekilde sınıflandırılmış ve 3 tanesi yanlış sınıflandırılmıştır.

6. SONUÇ

Öğrencilerin matematik dersindeki başarılarını etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar arasında öğrencinin matematik dersine olan ilgisi, çalışma süresi, derse yeterli zaman ayırıp çalışması, öğrenme tarzı ve düzeni, öğrendiği konuların anlaşılıp anlaşılmadığı, öğrencinin yaptığı çalışmalardaki hataların tespiti ve düzeltilmesi gibi pek çok etmen bulunmaktadır. Ayrıca öğrencilerin sosyo-kültürel durumları, aile yapısı da başarıyı etkileyen unsurlardandır. Günümüzde, işlerimizi

kolaylaştırmak adına teknolojiyi sıklıkla kullanıyoruz. Örneğin, bilgisayar ve internet gibi araçlar sayesinde çalışmalarımızı hızlandırıp verimliliği artırabilir, mesai saatlerimizi daha etkin kullanabilir ve dünyanın dört bir yanındaki insanlarla iletişim kurarak işlerimizi genişletebiliriz. Teknolojik gelişmelerden yararlanılarak verilerin amaca yönelik kullanımları için hizmet etmesinde etkili yollardan biri olan makine öğrenmesini eğitime entegre ettiğimizde başarıya etki eden birçok etmeni yorumlamada hızlı ve sağlıklı analizler yapmamızı sağlar. Bu çalışmada kapsamında, İstanbul Tuzla Kaşif Kalkavan Çok Programlı Lisesindeki 357 öğrenciye anket uygulanmış ve veri kümesini oluşturan öğrencilerin matematik ders başarılarını tahmin ederken sonucu etkileyen öznelikler bölüm 5.4 ve 5.4.1 de tanıtılmıştı. Bu özellikler ile veri setinin eğitimi için literatürde en çok kullanılan Destek Vektör Makineleri, Lojistik Regresyon, Karar Ağaçları, Yapay Sinir Ağları gibi iki sınıflı makine öğrenmesi yöntemleri ile modeller oluşturulmuştur. Her bir algoritma ile oluşturulan modellerin başarıları; doğruluk oranları, kesinlik (precision), duyarlılık (recall), fölçütü (f-measure) ve AUC kavramları ile karşılaştırıldı. Karşılaştırma sonucundaki tüm bu değerler Tablo 5.4.'te verilmiştir.

Tablo 6.1. Metrik özelliklerine göre algoritmaların karşılaştırılması

Makine Öğrenme Algoritması	Doğru Sınıflandırma Oranı	Yanlış Sınıflandırma Oranı	Duyarlılık	Kesinlik	F1-Score	AUC
Lojistik Regresyon	%81,3	% 18,7	0,758	0,926	0,833	0,875
Destek Vektör Makineleri	% 77,6	%22,4	0,818	0,818	0,818	0,850
Yapay Sinir Ağları	% 94,4	%5,6	1,00	0,917	0,957	0,924
Karar Ağacı	%97,2	%2,8	1,00	0,957	0,978	0,940

Verilen tablo, farklı makine öğrenimi algoritmalarının ikili sınıflandırma problemi için performanslarını gösteren bir tablodur. Bu tablo, her algoritmanın doğru sınıflandırma oranı, yanlış sınıflandırma oranı, duyarlılık, kesinlik, F1-skoru ve AUC değerlerini göstermektedir.

Doğru sınıflandırma oranı, modelin veri setindeki örneklerin doğru bir şekilde sınıflandırma oranını gösterir. Yanlış sınıflandırma oranı, modelin veri setindeki örnekleri yanlış sınıflandırdığını gösterir. Duyarlılık,

modelin veri setindeki gerçekten pozitif olarak sınıflandırılan örnekleri doğru bir şekilde sınıflandırdığı oranını gösterir. Kesinlik, modelin veri setindeki pozitif olarak sınıflandırılan örneklerin gerçekten pozitif olarak sınıflandırıldığı oranını gösterir. F1-skor, kesinlik ve duyarlılığı birleştiren bir metriktir ve modelin pozitif olarak sınıflandırdığı örneklerin doğruluğunu ve modelin gerçekten pozitif olarak sınıflandırılan örnekleri doğru bir şekilde sınıflandırma oranını gösterir. AUC değeri, 0 ile 1 arasında bir değer alır ve 1'e ne kadar yakınsa, modelin veri setindeki pozitif ve negatif örnekleri doğru bir şekilde sınıflandırma yeteneği o kadar iyidir.

Tablo incelendiğinde doğru sınıflama oranının %97, duyarlılık değerinin 1.00, kesinlik değerinin 0,957, F1-Score değerinin 0,978 ve AUC değerinin 0,940 olarak diğer algoritmalara göre tüm metrik değerlerinin en yüksek olduğu makine öğrenmesi algoritması Karar Ağacı Algoritmasıdır. Bu, modelin veri setindeki örnekleri doğru bir şekilde sınıflandırdığı anlamına gelir ve yeni bir öğrencinin matematik başarısını tahmin etmek için Karar Ağacı algoritması kullanılırsa tahminlerin doğruluğu %97 olacaktır.

KAYNAKÇA

- Aktaş, C. (2009). Lojistik Regresyon Analizi: Öğrencilerin Sigara İçme Alışkanlığı Üzerine Bir Uygulama. *Erciyes Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 1(26), 107-122.
- Allaboutcircuits. (2019). <https://www.allaboutcircuits.com/technical-articles/how-to-train-a-basic-perceptron-neural-network/> (28.12.2022) tarihinde erişilmiştir.
- Atalay, M., & Çelik, E. (2017). Büyük veri analizinde yapay zekâ ve makine öğrenmesi uygulamaları-artificial intelligence and machine learning applications in big data analysis. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 9(22), 155-172.
- Avcu, F. M. (2022). Az Veri Setli Çalışmalarında Derin Öğrenme ve Diğer Sınıflandırma Algoritmalarının Karşılaştırılması: Agonist Ve Antagonist Ligand Örneği. *İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu Dergisi*, 10(1), 356-371.
- Aydemir, B. (2017). *Veri madenciliği yöntemleri kullanarak meslek yüksek okulu öğrencilerinin akademik başarı tahmini* (Master's thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Ayhan, S., & Erdoğan, Ş. (2014). Destek vektör makinelereyle sınıflandırma problemlerinin çözümü için çekirdek fonksiyonu seçimi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, 9(1), 175-201.
- Ayşe, A. R. I., & Berberler, M. E. (2017). Yapay sinir ağları ile tahmin ve sınıflandırma problemlerinin çözümü için arayüz tasarımı. *Acta Infologica*, 1(2), 55-73.
- Barga, R., Fontana, V., Tok, W. H., & Cabrera-Cordon, L. (2015). *Predictive analytics with Microsoft Azure machine learning* (pp. 221-241). Berkely: Apress.
- Burhanbilen.(2021).<https://burhanbilen.medium.com/kar%C4%B1%C5%9F%C4%B1kl%C4%B1k-matrisi-confusion-matrix-990dfc718653> (29.12.2022) tarihinde erişilmiştir.
- Coolliler, Michael; Shahan Robin (2016), Microsoft Azure Essentials, Microsoft Press
- Cortes, C., & Vapnik, V. (1995). Support-vector networks. *Machine learning*, 20(3), 273-297.
- Cox, D. R. (1958). The regression analysis of binary sequences. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)*, 20(2), 215-232.
- Çelik, H., Baykal, N. B., & Memur, H. N. K. (2020). Nitel veri analizi ve temel ilkeleri. *Eğitimde Nitel Araştırmalar Dergisi*, 8(1), 379-406.

- Çokluk, Ö. T. D., & Çırak, G. Y. (2012). *Yükseköğretimde öğrenci başarılarının sınıflandırılmasında yapay sinir ağları ve lojistik regresyon yöntemlerinin kullanılması* (Doctoral dissertation, Ankara Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü Ölçme ve Değerlendirme Anabilim Dalı).
- Daş, B., & Türkoğlu, İ. (2014). DNA dizilimlerinin sınıflandırılmasında karar ağacı algoritmalarının karşılaştırılması.
- Fan, R., Zhong, M., Wang, S., Zhang, Y., Andrew, A., Karagas, M., ... & Moore, J. H. (2011). Entropy-based information gain approaches to detect and to characterize gene-gene and gene-environment interactions/correlations of complex diseases. *Genetic epidemiology*, 35(7), 706-721.
- Fernández, F., & Veloso, M. (2006, May). Probabilistic policy reuse in a reinforcement learning agent. In *Proceedings of the fifth international joint conference on Autonomous agents and multiagent systems* (pp. 720-727).
- Hebb, D. O. (2005). *The organization of behavior: A neuropsychological theory*. Psychology Press.
- Iscen, A., Toliaş, G., Avrithis, Y., & Chum, O. (2019). Label propagation for deep semi-supervised learning. In *Proceedings of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition* (pp. 5070-5079).
- Kayalı, S., & Buyrukoğlu, S. (2022, August). Makine Öğrenmesi Yöntemleriyle Öğrencilerin Akademik Performanslarının Sınıflandırılması. In *2nd International Conference on Educational Technology and Online Learning-Icetol 2022* (p. 330).
- Kadirgüzel. (2018). <https://kadirguzel.medium.com/geri-yay%C4%B1%C4%B1ml%C4%B1-%C3%A7ok-katmanlı%C4%B1-yapay-sinir-a%C4%9Flar%C4%B1-2-6a47b4f3a6c> (28.12.2022) tarihinde erişilmiştir.
- Küçükşille, E. U., & Ateş, N. (2013). Destek vektör makineleri ile yaramaz elektronik postaların filtrelenmesi. *Türkiye Bilişim Vakfı Bilgisayar Bilimleri ve Mühendisliği Dergisi*, 6(1).
- Kohonen, T. (1982). Self-organized formation of topologically correct feature maps. *Biological cybernetics*, 43(1), 59-69.
- Li, B., Friedman, J., Olshen, R., & Stone, C. (1984). Classification and regression trees (CART). *Biometrics*, 40(3), 358-361.
- McCulloch, W. S., & Pitts, W. (1943). A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. *The bulletin of mathematical biophysics*, 5(4), 115-133.
- Mitchell, T. M., & Mitchell, T. M. (1997). *Machine learning* (Vol. 1, No. 9). New York: McGraw-hill.
- Murat, G. Ö. K. (2017). Makine öğrenmesi yöntemleri ile akademik başarının tahmin edilmesi. *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, 5(3), 139-148.
- Naeini, E. Z., & Prindle, K. (2018). Machine learning and learning from machines. *The Leading Edge*, 37(12), 886-893.

- Oğuzlar, A. (2005). Lojistik regresyon analizi yardımıyla suçlu profilinin belirlenmesi. *Atatürk Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, 19(1), 21-35.
- Psikolojik. (2021) <https://www.psikolojik.gen.tr/yapay-sinir-aglari.html> (28.12.202) tarihinde erişilmiştir.
- Salazar, J. J., Garland, L., Ochoa, J., & Pyrcz, M. J. (2022). Fair train-test split in machine learning: Mitigating spatial autocorrelation for improved prediction accuracy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 209, 109885.
- Rendell, P. (2011, July). A universal turing machine in conway's game of life. In *2011 International Conference on High Performance Computing & Simulation* (pp. 764-772). IEEE.
- Rosenblatt, F. (1958). The perceptron: a probabilistic model for information storage and organization in the brain. *Psychological review*, 65(6), 386.
- Taud, H., & Mas, J. F. (2018). Multilayer perceptron (MLP). In *Geomatic approaches for modeling land change scenarios* (pp. 451-455). Springer, Cham.
- Uğur, A., & Kınacı, A. C. (2006). Yapay zeka teknikleri ve yapay sinir ağları kullanılarak web sayfalarının sınıflandırılması. *XI. Türkiye'de İnternet Konferansı (inet-tr'06), Ankara*, 1(4).
- Yavuz, S., & Deveci, M. (2012). İstatiksel Normalizasyon Tekniklerinin Yapay Sinir Ağı Performansına Etkisi. *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, (40), 167-187.
- Yavuz, S., Deveci, M., Karabulut, T., & Şentürk, E. (2014). Sıralı lojistik regresyon analiziyle üniversite öğrencilerinin kent memnuniyetini etkileyen faktörlerin belirlenmesi: Erzincan Üniversitesi örneği. *Cumhuriyet Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, 15(1), 95-114.
- Zanbıl, W. S. A. (2022). *İkili sınıflandırma problemlerinde çok katmanlı algılayıcı ve destek vektör makineleri sınıflandırıcılarının hiperparametrelerinin en iyilenmesi* (Doctoral dissertation, Kastamonu Üniversitesi).