



**BAZI KNOEVENAGEL REAKSİYON ÜRÜNLERİNİN
ELDESİ VE HAZIR KALIPLAMA BİLEŞENLERİNİN
(SMC) YÜZEY GERİLİMLERİ ÜZERİNDEKİ
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Anıl TEZ



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI KNOEVENAGEL REAKSİYON ÜRÜNLERİNİN ELDESİ VE HAZIR
KALIPLAMA BİLEŞENLERİNİN (SMC) YÜZEY GERİLİMLERİ
ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Anıl TEZ
0000-0001-9702-8349

Prof. Dr. Necdet COŞKUN
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ORGANİK KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2019
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Anı TEZ tarafından hazırlanan "BAZI KNOEVENAGEL REAKSIYON ÜRÜNLERİNİN ELDESİ VE HAZIR KALIPLAMA BİLEŞENLERİNİN (SMC) YÜZEY GERİLİMLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Necdet COŞKUN

Başkan : Prof. Dr. Necdet COŞKUN

0000-0002-8464-9768

Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza



Üye : Prof. Dr. Mustafa TAVASLI

0000-0002-9464-1111

Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza



Üye : Prof. Dr. Ömer KOZ

0000-0002-2882-6811

Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa
Bilimleri Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. Hüseyin Akşel EREN
Enstitü Müdürü

22.12.2023



B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

19/09/2019

Anıl TEZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI KNOEVENAGEL REAKSİYON ÜRÜNLERİNİN ELDESİ VE HAZIR
KALIPLAMA BİLEŞENLERİNİN (SMC) YÜZEY GERİLİMLERİ ÜZERİNDEKİ
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Anıl TEZ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Necdet COŞKUN

Bu çalışmada bir seri aromatik amin, benzilidenmalononitril ve fulven bileşik serilerinin SMC (hazır kalıplama bileşeni) yüzeyindeki adhezyon promotor etkileri araştırıldı. Bileşiklerden aromatik aminler ticari olarak temin edilirken diğerleri kendi laboratuvarımızda geliştirilmiş uygun yöntemler ile sentezlendi. Bileşikler hidrofobik SMC yüzeyine uygulandı ve yüzey karakteristiklerindeki değişimler ATR-FTIR spektroskopisi ile incelendi. Yüzey yapışma promotorları olarak kullanılan bileşiklerin etkinliklerini değerlendirmek için su damlası temas açısı ölçümleri gerçekleştirildi. Endüstride kullanılan standart prosedürlere uygun olarak boyanmış yüzeyler çapraz kesim testi ile test edildi. Test edilen ikincil aminlerin %91'i, benzilidenmalononitrillerin %50'si ve fulven bileşiklerinin %90'ı cam elyaf yüzeylere tutunmada mükemmel sonuç verdi. Birincil aromatik aminler testi geçemedi. Adhezyon artırma mekanizmasının açıklanması için, toluen (SMC'nin hidrofobik kısmını temsil eden) ve tereftalaldehit (SMC'nin polar di-ester kısmını temsil eden) ile yüzey modifiye edici bileşiklerin T_1 durulma süreleri ölçüldü. Bu araştırmanın sunucunda, SMC'lerin boyama ön işlemlerinde endüstriyel olarak uygulanan yöntemlerin dezavantajlarını önlemeye hizmet edecekleri ortaya kondu.

Anahtar Kelimeler: Cam elyaf, yüzey modifikasyonu, yüzey tutunma promotoru, aromatik aminler, malononitril, fulven
2019, xiii + 119 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS OF SOME KNOEVENAGEL REACTION PRODUCTS AS SURFACE ADHESION PROMOTORS FOR LOW SURFACE ENERGY SMCs.

Anıl TEZ

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Organic Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Necdet COŞKUN

In this work series of aromatic amines, benzylidenemalononitriles and fulvenes were screened for their efficiencies as adhesion promotors for sheet molding compound (SMC) surfaces. The compounds from the aromatic amine series were commercially available while the others were prepared according to appropriate methods developed in our laboratory. The compounds were loaded on to the hydrophobic SMC surfaces and the surface characteristics changes were measured first by ATR-FTIR spectroscopy. To assess the efficiencies of the compounds used as surface adhesion promotors water droplet contact angle (WCAs) measurements were performed. The surfaces painted according to standard procedures used in industry were subjected to cross-cut tests. 91% of the secondary amines, 50 % of the benzylidenemalononitrile and 90% of the fulvene series tested were found to be excellent surface adhesion enhancers of fiberglass surfaces. The primary aromatic amines failed the test. To elucidate the mechanism of adhesion enhancement spin-lattice relaxation time (T1) measurements for representative compounds in contact with toluene (representing the hydrophobic part of SMC) and therephtalaldehyde (representing the polar di-ester part of SMC) were performed. Thus the results of this investigation will serve to avert the disadvantages of the industrially applied methods for pre-painting surface treatments of SMCs.

Key words: Fiberglass, Surface Modification, Surface adhesion promotors, aromatic amines, malononitrile, fulvene, SMC

2019, viii + 119 pages.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda bilgisini, tecrübesini ve ilgisini samimiyetle esirgemeyen, saygıdeğer hocam Prof. Dr. Necdet COŞKUN'a en kalbi duygularla teşekkür eder, emeğinin kelime karşılıklarının kifayetsiz kalacağını belirterek teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalar süresince benden desteğini esirgemeyen başta eşim Merve Aşkın Tez olmak üzere annem Müzeyyen Tez ve babam İbrahim Tez'e teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca bana destek vermiş tüm Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma kapsamında endüstriyel uygulamaların yapılmasında yardımlarını esirgemeyen TCM Otomotive ve projeye destek veren KOSGEB'e teşekkürlerimi sunarım.

Anıl TEZ
19/09/2019

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE/VEYA TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Knoevenagel Reaksiyonları	3
2.1.1. α,β -Doymamış dikarboksilik asit türevlerinin sentezleri ve uygulamaları	3
2.1.2. Fulvenlerin sentezi ve uygulama alanları.....	13
2.2. SMC Yüzeylerinin Boyanabilmesi İçin Yapılmış Çalışmalar	20
2.3. Adhezyon	21
2.4. Kovalent Olmayan Etkileşimler.....	21
2.4.1. Hidrojen bağları	21
2.4.2. İyon-iyon etkileşimi	21
2.4.3. Dipol-dipol etkileşimi	22
2.4.4. π - π etkileşimi.....	22
2.5. NMR ve Durulma Süreci	24
2.5.1. NMR T_1 durulma süresi	25
2.5.2. NMR T_2 durulma süreci	25
2.6. NMR T_1 Deneyi Uygulamaları.....	25
2.7. SMC ve Boyanma Sorunları	26
2.8. SMC Boyanma Sorunu Çözümleri.....	27
3. MATERYAL	30
3.1. Materyal	30
3.1.1. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi.....	30
3.1.2. İnfrared spektroskopisi.....	30
3.1.3. Temas açısı ölçümü.....	30
3.1.4. Adhezyon test cihazı	31
3.1.5. Cross-Cut testi.....	31
3.1.6. Çalışmada kullanılan kimyasallar	32
3.2. Yöntem	33
3.2.1. Ylidenmalononitrillerin sentezleri:	33
3.2.2. Fulvenlerin sentezleri,.....	38
3.3. Yüzeylerin Hazırlanması ve Test Edilmesi.....	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	42
5. SONUÇ	64
KAYNAKLAR	67
EKLER.....	70
EK 1 SMC ÜZERİNDEN FTIR SPEKTRUMLARI.....	71
EK 2 BOYA ÜZERİNDEN FTIR SPEKTRUMLARI.....	92
EK 3 BİLEŞİKLERİN KARAKTERİSTİK SPEKTRUMLARI.....	98
ÖZGEÇMİŞ	119

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Å	Angstrom
°	Derece
g	Gram
MHz	Megahertz
µm	Mikrometre
µm ²	Mikrometre kare
mL	Mililitre
mm	Milimetre
os	Oda sıcaklığı
sa	Saat
°C	Santigrat Derece
%	Yüzde

Kısaltmalar	Açıklama
AF	Açıl fulven
MeCN	Asetonitril
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
DMSO	Dimetil sülfoksit
DOSY	Diffusion-ordered Spektroskopi
EÇG	Elektron çekici grup
EDDA	Etilen diamonyum diasetat
EDS	Enerji Dispersiv X-ışını Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HMAF	Hidroksimetilaçilfulven
ITK	İnce Tabaka Kromatografisi
Kat	Katalizör
CHCl ₃	Kloroform
MeOH	Metil Alkol
ME	Moleküler Elek
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
SMC	Sheet Moulding Compound (Hazır Kalıplama Bileşeni)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
THF	Tetrahidrofur
PhCH ₃	Toluen
TPP	Trifenil Fosfin
UV	Ultra Viyole
[bmim]	1-butil-3-metilimidazolyum

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Aldehit veya ketonlarla dietil malonatın kondenzasyon reaksiyonu	3
Şekil 2.2. Hann ve Lapworth Knoevenagel reaksiyon mekanizma önerisi.....	4
Şekil 2.3. Çözücü değişimi ile (E)/(Z)-nitro alken sentezlerinde diastereo kontrol.....	5
Şekil 2.4. TPP katalizörlüğünde Knoevenagel reaksiyonu	5
Şekil 2.5. TPP katalizörlüğünde gerçekleşen reaksiyonun mekanizması	6
Şekil 2.6. İndium katalizli Knoevenagel kondenzasyonu	7
Şekil 2.7. İyonik sıvı içerisinde Knoevenagel kondenzasyonu.....	7
Şekil 2.8. gem-dibromometilaren ile malonik asit kondenzasyonu	8
Şekil 2.9. gem-dibromometilaren ile karboksilik asit kondenzasyonu mekanizması	9
Şekil 2.10. MeOH-H ₂ O içerisinde pirrolidin katalizli ylidenmalononitril sentez şeması.	9
Şekil 2.11. Aprotik solvent içerisinde katalizörsüz Knoevenagel reaksiyonu	10
Şekil 2.12. sec-Amin katalizörlüğünde Knoevenagel reaksiyonu	11
Şekil 2.13. (Z)-nitro alkenlere enantiyo seçici organo çinko (dimetil çinko) katılması .	12
Şekil 2.14. (R)-N-((S)-3-(4-(benzyloxy)phenyl)-1-(diethylamino)-1-oxopropan-2-yl)-2- (((E)-2-(diphenylphosphaneyl)benzylidene)amino)-3,3-dimethylbutanamide (Ligant).	12
Şekil 2.15. Kumarin yapısı.....	12
Şekil 2.16. Pentafulvenin atom numaralandırılması	13
Şekil 2.17. Geleneksel Pentafulven sentezleri gösterimi	15
Şekil 2.18. Fulven sentezi şeması	16
Şekil 2.19. Erden ve Coşkun sentez mekanizması.....	17
Şekil 2.20. Katalitik çevrimde çözücü etkisi.....	18
Şekil 2.21. (E)-3,3'-di(cyclopenta-2,4-dien-1-ylidene)-2,2'-biindolinylidene sentezi	19
Şekil 2.22. İlludin ve fulven türevleri	20
Şekil 2.23. Aren-aren ve aren katyon etkileşimler.....	22
Şekil 2.24. Halka kutuplanması ve kutuplanma sonucu etkileşimler.....	23
Şekil 2.25. Çekirdek durulma gösterimi	25
Şekil 2.26. İyonik sıvı içerisindeki katyon ve anyonlar	26
Şekil 2.27. Organo silanların hidrolizi	29
Şekil 3.1. Çapraz kesim karşılaştırma tablosu	31
Şekil 3.2. Ylidenmalononitrillerin sentez şeması.....	33
Şekil 3.3. Fulven sentezi genel gösterimi.....	39
Şekil 3.4. Çalışmada takip edilen uygulama şeması	42
Şekil 4.1. Arilamin bileşiklerinin SMC üzerinden FTIR-ATR spektrumları.....	44
Şekil 4.2. İşlem görmemiş SMC yüzeyinin SEM görüntüsü	45
Şekil 4.3. YM-1 ile modifiye edilmiş SMC yüzeyinin SEM görüntüsü	46
Şekil 4.4. İşlem görmemiş SMC yüzeyinin EDS spektrumu	46
Şekil 4.5. YM-1 ile modifiye edilmiş SMC yüzeyinin EDS spektrumu.....	47
Şekil 4.6. Diarilamin bileşiklerinin SMC üzerinden FTIR-ATR spektrumları.....	47
Şekil 4.7. Diarilaminler ile SMC arasındaki π - π etkileşim ve Boya ile Michael Katılması	49
Şekil 4.8. Doymamış polyester ile YM-20 arasındaki etkileşimin gösterimi	52
Şekil 4.9. Aldehit ile YM-20 arasındaki etkileşimin gösterimi	53
Şekil 4.10. Ölçümü yapılan protonların sıcaklık ile T_1 süresi değişimleri grafiği	55
Şekil 4.11. Toluen ile YM-20 arasındaki etkileşimin gösterimi	56
Şekil 4.12. Aldehit ile YM-20 arasındaki etkileşimin gösterimi	57
Şekil 4.13. YM-20 bileşiğinin DMSO-d ₆ içerisindeki DOSY sonucu.....	59

	Sayfa
Şekil 4.14. Toluen bileşiminin DMSO-d ₆ içerisindeki DOSY sonucu	59
Şekil 4.15. Toluen ve YM-20 bileşiklerinin DMSO-d ₆ içerisindeki DOSY sonucu	60
Şekil 4.16. YM-12 FTIR-ATR spektrumu	61
Şekil 4.17. YM-12'nin boya üzerinden FTIR-ATR spektrumu	61
Şekil 4.18. YM-13'nin SMC yüzeyindeki FTIR-ATR spektrumu	62
Şekil 4.19. Doymamış polyester ile Fulven arasındaki etkileşimin gösterimi	63



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Yüzey işlemleri çizelgesi	20
Çizelge 2.2. Volvo Car SMC Formülasyonu	27
Çizelge 2.3. MAN-Truck LP-SMC Genel Formülasyonu	28
Çizelge 4.1. Arilamin bileşikleri formül tablosu.....	43
Çizelge 4.2. Arilamin grubu test sonuçları tablosu	43
Çizelge 4.3. Diarilamin bileşikleri formüller tablosu.....	48
Çizelge 4.4. Diarilamin grubu test sonuçları tablosu	49
Çizelge 4.5. Ylidenmalanonitril bileşikleri formül tablosu.....	50
Çizelge 4.6. Ylidenmalanonitril bileşik serisi test sonuçları ve Hammet sabitleri	51
Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıklardaki tereftalaldehit protonlarının durulma süreleri	52
Çizelge 4.8. Farklı sıcaklıklardaki YM-20 protonlarının durulma süreleri	53
Çizelge 4.9. Farklı sıcaklıklardaki YM-20 ve aldehit karışımının protonları durulma süreleri.....	54
Çizelge 4.10. Aldehit ve YM-20 ile karışım halindeki pik kaymaları ve durulma süreleri % değişimleri	54
Çizelge 4.11. Farklı sıcaklıklardaki toluen protonlarının durulma süreleri	55
Çizelge 4.12. Saf tolüen ve YM-20'nin karışım halinde durulma süreleri	56
Çizelge 4.13. Saf toluen ve YM-20 ile karışım halindeki durulma süreleri % değişimleri	56
Çizelge 4.14. Farklı sıcaklıklardaki YM-11 protonlarının durulma süreleri	57
Çizelge 4.15. Farklı sıcaklıklardaki YM-11 ve aldehit karışımının protonları durulma süreleri.....	58
Çizelge 4.16. Aldehit ve YM-11 ile karışım halindeki pik kaymaları ve durulma süreleri % değişimleri	58
Çizelge 4.17. Fulven bileşik serisi test sonuçları	63
Çizelge 5.1. DYO boya yapışma test sonuçları	65

1. GİRİŞ

SMC (Sheet Moulding Compound) son derece dolgulu, cam elyaf takviyeli termoset malzemelerdir. Bu malzemeler otomotiv endüstrisi dahil pek çok alanda kullanılırlar. SMC malzemeler geleneksel çelik malzemelerden sadece daha hafif olmaları ile değil aynı zamanda daha iyi sertlik ve kırılmaya karşı olan dirençleri ile de üstünlük gösterirler; ancak SMC malzemelerin akrilat bazlı boyalar ile boyanmaları sırasında bazı problemler ile karşılaşılır. Sahip oldukları poroziteden dolayı hapsedmiş oldukları bazı uçucu türler kurutma işlemi sırasında boya kabarcıkları oluşmasına sebep olurlar. Bu türden kusurların giderilmesi ilave kaynak harcanmasını gerektirir (Trey ve ark. 2009).

Genel süreç olarak hamur halinde hazırlanan SMC istenen şekle uygun tasarlanmış kalıp içerisine önceden belirlenen gramajda kesilip yerleştirilir. Planlanan süre ve basınçta kalıp kapatılarak pişirme gerçekleştirilir ve kalıptan çıkarılır. Boyama öncesi yüzey gerilimi arttırmak ve boyaya tutunma yüzeyi oluşturmak için SMC yüzeyleri zımparalanır. Zımpara sonrası parçalar astarla kaplanır ve ardından boyanır. Zımpara işlemleri el emeği ile yapıldığından işletmemin üretim hızını belirleyen süreçtir (Trauth ve Weidenmann 2018).

SMC yüzeyi UV kurutmalı kaplamalar ile kaplanarak gaz çıkışı engellenebilmektedir ancak SMC parçaya tutunmaları oldukça zayıftır. Bu zayıf tutunma SMC yüzeyinin düşük yüzey geriliminden kaynaklanmaktadır. Bu yüzey geriliminin yükseltilmesi için ön yüzey işlemleri uygulanmaktadır. (Trey ve ark. 2009).

SMC malzemelerin yüzeylerinin kimyasal korozyon, mekanik korozyon ve plazma ile işlenmesiyle apolar yüzeyde polar gruplar oluşturulmaktadır (Park ve Mukherjee 1998). Çokça kullanılan bu yöntemler sonucu ortama uçucu parçacıkların bulaşmasının önüne geçilememektedir.

Boyama sonrası oluşan yüzeydeki kabarmaları giderebilmek için dolgu astarı, zımpara veya alevle yüzey yakma uygulanabilen yöntemlerdendir (Gedan-Smolka ve ark. 2011) ancak bu yöntemler fazlaca enerji ve zaman harcanmasını gerektirmektedir.

SMC parçaların dekoratif boyanmasında elektrostatik boyaların kullanılabilmesi için iletken yüzeye ihtiyaç vardır. Yüzeye uygulanacak astarın çözücüsüz olması boyama süreci açısından son derece önemlidir. Tasarlanan astarda polimerize edilebilir bileşen, foto-başlatıcı bileşen ve iletken bileşen kullanılmaktadır ve akrilat içerisinde karıştırılmaktadır. Polimerize edilebilir bileşen olarak monoakrilat, diakrilat, triakrilat, poliakrilatlar, ürethan akrilatlar ve polyester akrilatlar kullanılabilir. Bu yöntemin uygulanabilir olması için parça yüzeylerinin oldukça temiz olması gerekmektedir (WO01/45936) ancak sanayii ortamında parça yüzeylerini temiz tutmak oldukça zordur.

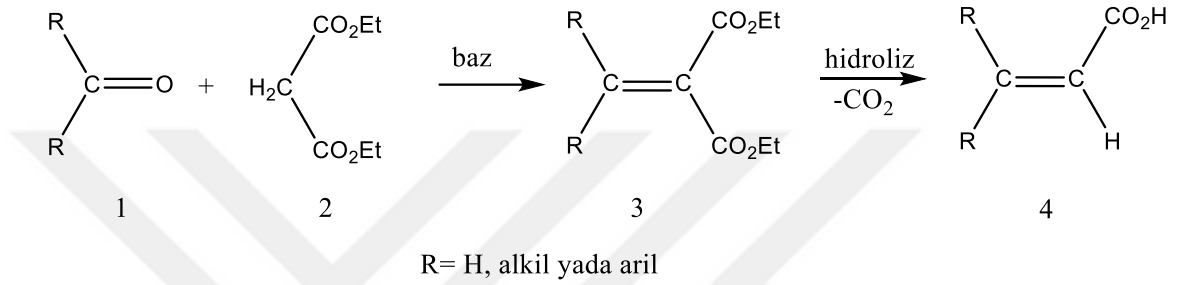
Yapılan tüm çalışmalarda soruna tam olarak çözüm sağlanamamıştır. Sonuca ulaşan çalışmalarda kaynak kullanımı çok yüksektir. Bu nedenle hızlı ve ekonomik bir yöntem ile çözüm bulunması gerekliliği görülmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Knoevenagel Reaksiyonları

2.1.1. α,β -Doymamış dikarboksilik asit türevlerinin sentezleri ve uygulamaları

Knoevenagel reaksiyonu bir aldehit veya ketonun aktif bir metilen bileşiği ile kondenzasyonudur (Knoevenagel 1894).



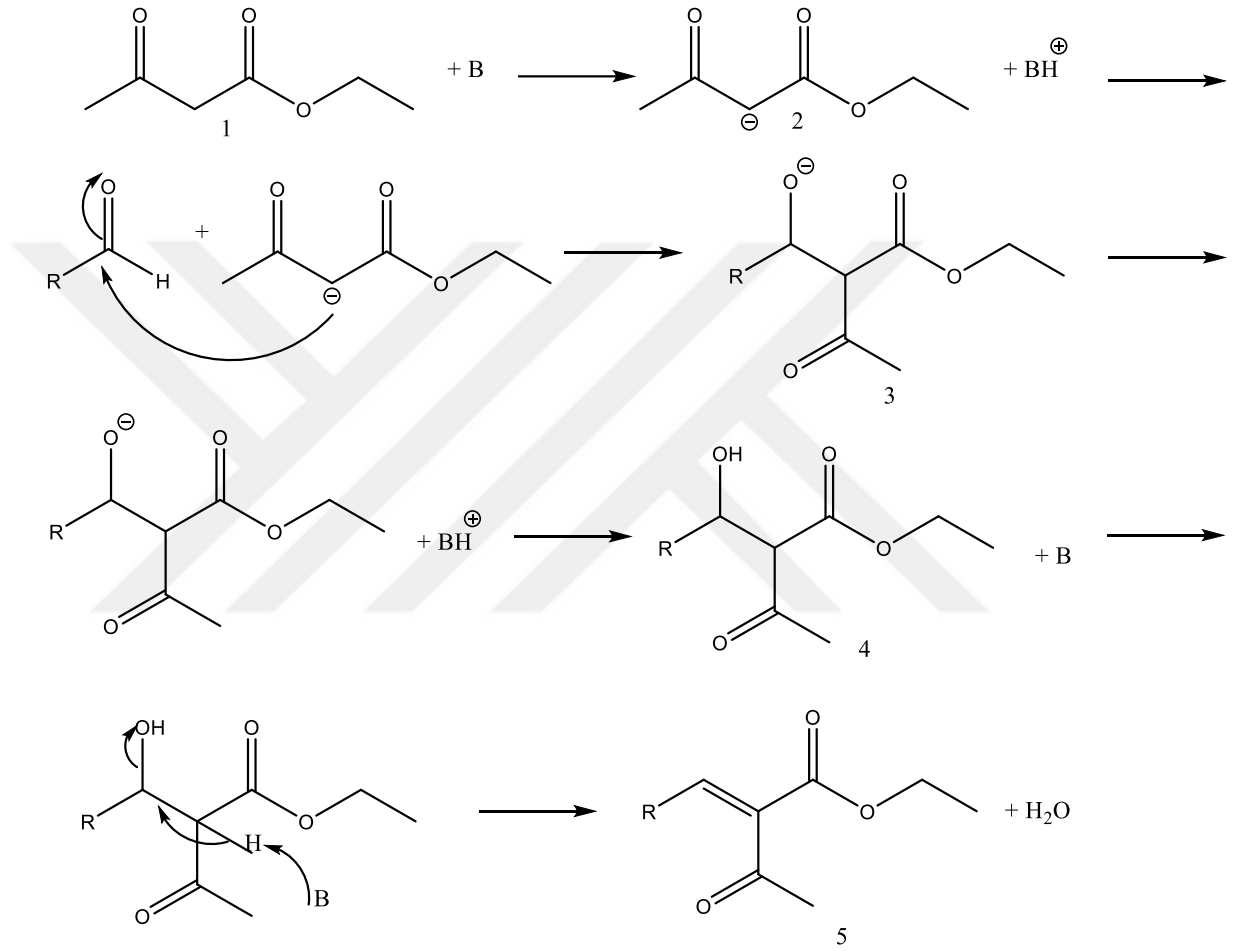
Şekil 2.1. Aldehit veya ketonlarla dietil malonatın kondenzasyon reaksiyonu

Knoevenagel yaptığı çalışmada bir aldehit veya keton (1) ile bir malonik ester (2) reaksiyonu sonucunda α,β -doymamış dikarboksilik ester (3) elde etmiştir (Şekil 2.1.). Reaksiyon devamında ortama asit eklenmesi ya da ortamın ısıtılması ile hidroliz ve dekarboksilasyon gerçekleşmektedir (4).

Daha sonrasında başka aldehitlerinde dietil malonat, etil benzoilasetat, etil benzoilpurivat ve asetilaseton ile kondenzasyon reaksiyonu verdiği rapor edilmiştir (Jones 2011).

Knoevenagel, mekanizma önerisinde aldehit veya ketonların organik baz, amonyak veya bunların tuzları ile aktiveleştirilmiş metilen grubu içeren herhangi bir bileşik ile reaksiyon vermesidir. Metilen grubunun aktivasyonu nitro, siyano veya açıl gibi elektron çekici bir grubun doğrudan bulunmasıyla sağlanmaktadır. Genelde tam aktivasyon sağlamak için süstitüent olarak iki elektron çekici grubun bulunması aktivasyon için gerekmektedir. (Jones 2011).

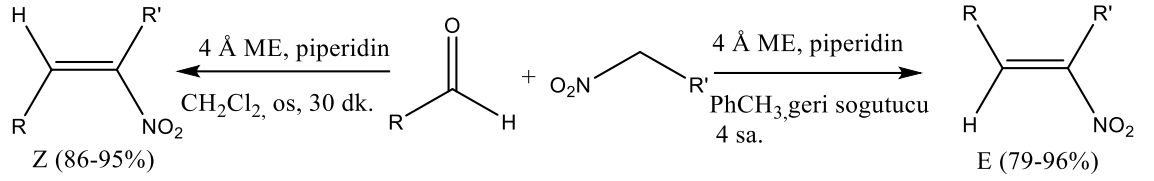
Sonrasında yapılan çalışmalarda alternatif bir mekanizma önerilmiştir. Bu öneri Şekil 2.2’te gösterildiği gibi metilen gurubunun baza proton vermesiyle oluşan karbanyon (2) doğrudan aldehit karbonuna bağlanmaktadır. Oluşan ara ürün proton alarak keto enol oluşturur (4). Su eliminasyonu ile Knoevenagel ürünü oluşmaktadır (5) (Hann ve Lapworth 1904).



Şekil 2.2. Hann ve Lapworth Knoevenagel reaksiyon mekanizma önerisi

(E)/(Z)-nitro alken sentezi

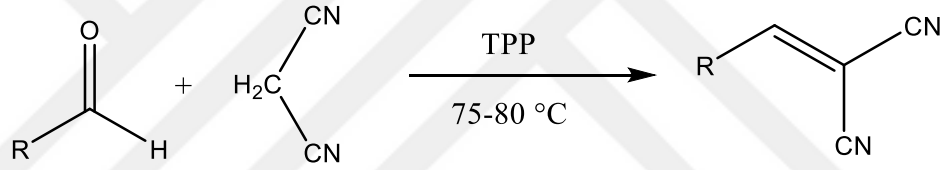
Yapılan çalışmada alifatik aldehitin, piperidin veya benzeri bir katalizör varlığında nitro alkan ile reaksiyonunun oldukça verimli olduğu tartışılmıştır. Reaksiyon koşullarında Şekil 2.3’te gösterildiği gibi (E)- ve (Z)-nitro alken sentezi stereo kimyasal olarak kontrol edilebilmiştir (Fioravanti ve ark. 2008).



Şekil 2.3. Çözücü değişimi ile (E)/(Z)-nitro alken sentezlerinde diastereo kontrol

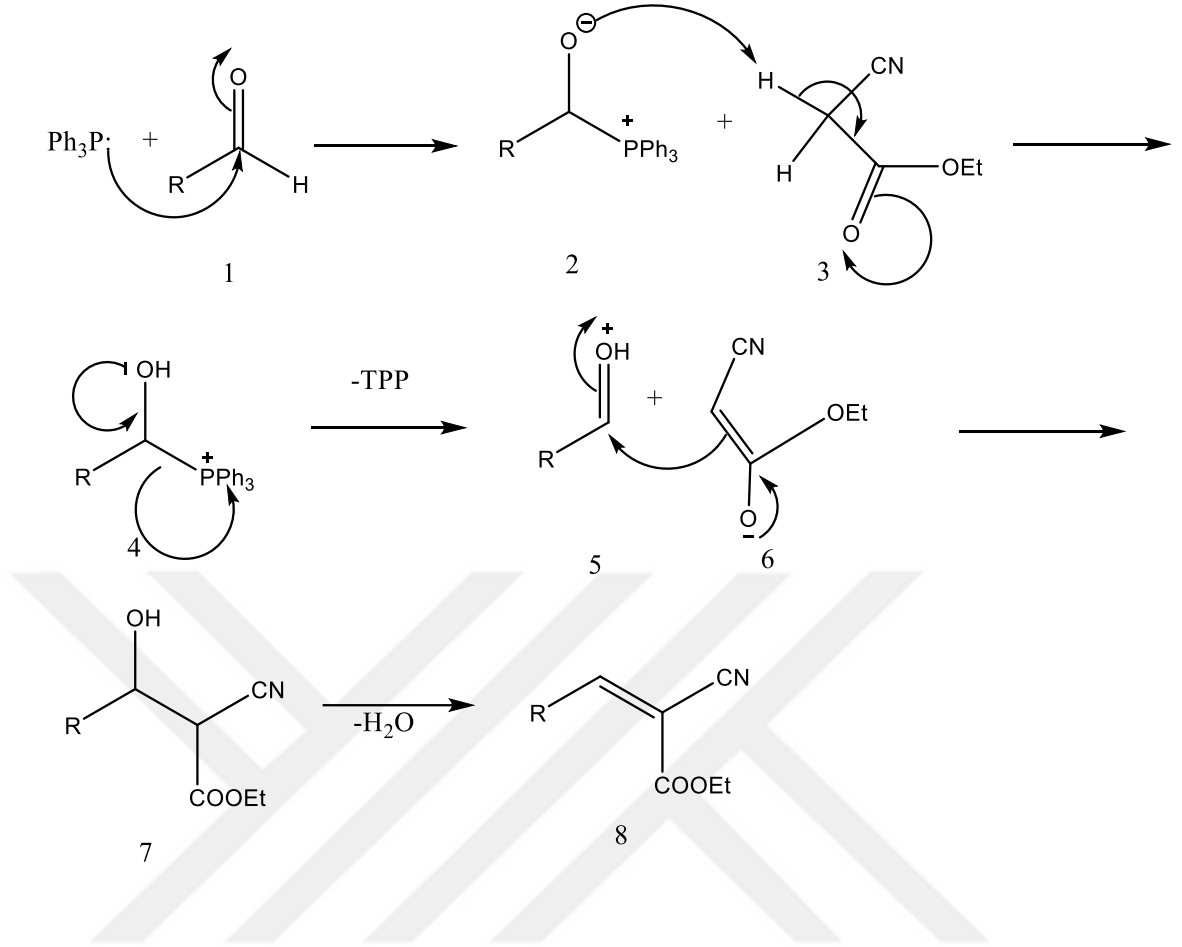
Fosfin katalizli aldehit ile malononitril reaksiyonu

Şekil 2.4'deki genel gösterimi verilen malononitril ve etil siyanoasetat gibi aktif metilen grubu içeren bileşiklerin aromatik, heterosiklik ve alifatik aldehitler ile trifenilfosfin-(TPP) katalizörlüğündeki reaksiyonu incelenmiştir.



Şekil 2.4. TPP katalizörlüğünde Knoevenagel reaksiyonu

Bu çalışmada elektronca zengin ve eksik aldehitler denenmiştir. Elektronca eksik aldehitler durumunda reaksiyon daha verimli olmuştur. Heterosiklik aldehitler aril ya da alifatik aldehitlere göre daha yüksek verim ile ürün vermiştir. En düşük verim alifatik aldehitlerde elde edilmiştir. Bu çalışmada TPP'nin katalizör olarak görevi şemadaki gibidir. TPP'nin aldehite (1) nükleofilik katılması sonucu oluşan dipolar ara ürün (2) bir baz olarak etilsiyanoasetatın (3) hidrojenlerinden birisini koparır. Protonlanmış aldehit (5) ve enolat (6) aldol reaksiyonu veririr (7). β eliminasyonu sonucu α,β -doymamış dikarbonil (8) oluşturur.



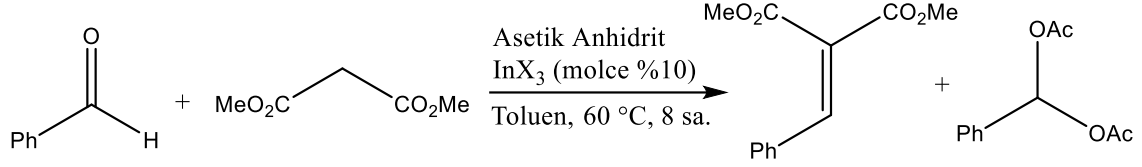
Şekil 2.5. TPP katalizörlüğünde gerçekleşen reaksiyonun mekanizması

Prosedür olarak aldehit (5 mmol), malononitril (6,5 mmol) ve trifenilfosfin (molce %20) karıştırılarak 75-80°C'ye ısıtılmıştır. TLC ile takip edilen reaksiyon su ve etil asetat ile ekstrakte edilmiştir. Organik faz derişimi çözücü uçurularak artırılmış ve silika jel kolonu ile ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda yapılan incelemeler ile reaksiyon mekanizması Şekil 2.5'de gösterildiği gibi önerilmiştir (Yadav ve ark. 2004).

İndium (III) katalizli Knoevenagel kondenzasyonu

Toluen içerisinde benzaldehit ile dimetil malonat reaksiyonu Şekil 2.6'de gösterildiği gibidir. Reaksiyonda InBr₃ (molce %10) kullanıldığında ve reaksiyon 60 °C'de 8 saat karıştırıldığında verim %3 olabilmektedir. Ortama birincil amin olan 2-aminoetanol eklendiğinde reaksiyon verimi %61, asetik anhidrit reaksiyon ortamına eklendiğinde ise

reaksiyon verimi %89 olmuştur. Katalizör olarak InCl_3 en verimli katalizör olarak bulunmuştur.

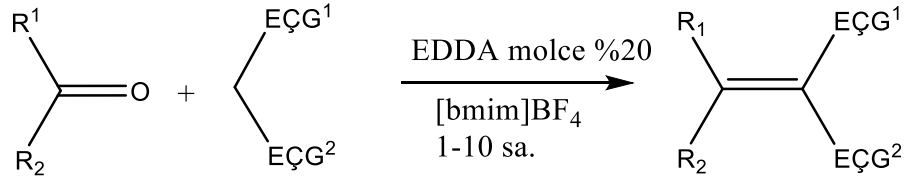


Şekil 2.6. İndium katalizli Knoevenagel kondenzasyonu

Solvent olarak CHCl_3 , CH_3CN , CH_3OH ve THF denenmiş ancak kayda değer bir değişim tespit edilmemiştir (Ogiwara ve ark. 2015).

İyonik sıvı içerisinde etilendiamonyum diasetat katalizli Knoevenagel kondenzasyonu

Yapılan çalışmada Şekil 2.7'deki gibi benzaldehit ve etil siyanoasetat etilendiamonyum diasetat (EDDA) iyonik sıvı ($[\text{bmim}]\text{BF}_4$ veya $[\text{bmim}]\text{PF}_6$) içerisinde çözülmüştür. Elektron çekici grup burada $-\text{CO}_2\text{Et}$, $-\text{COCH}_3$ veya $-\text{CN}$ olabilmektedir. Reaksiyon oda sıcaklığında 1 saatte tamamlanmıştır. Süre sonunda ürün dietileter ile ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen ürün kristallendirme veya kolon kromatografisi ile saflaştırılmış ve vakum altında kurutulmuştur. Saflaştırma sırasında iyonik sıvı ve EDDA geri kazanılarak tekrar kullanılmıştır.



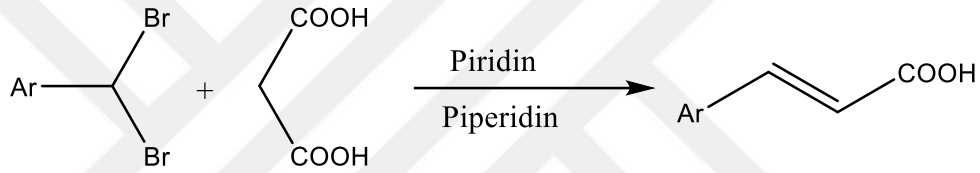
Şekil 2.7. İyonik sıvı içerisinde Knoevenagel kondenzasyonu

Reaksiyonlar geleneksel çözücüler (CH_2Cl_2 , MeCN, PhMe, MeOH) içerisinde gerçekleştirildiğinde reaksiyon süreleri iyonik sıvılara oranla çok daha uzun sürdükleri

gösterilmiştir. Çeşitli sübtitüent taşıyan aromatik ve alifatik aldehitlerin geliştirilen yöntemde yer alabilecekleri gösterilmiştir (Su ve ark. 2003).

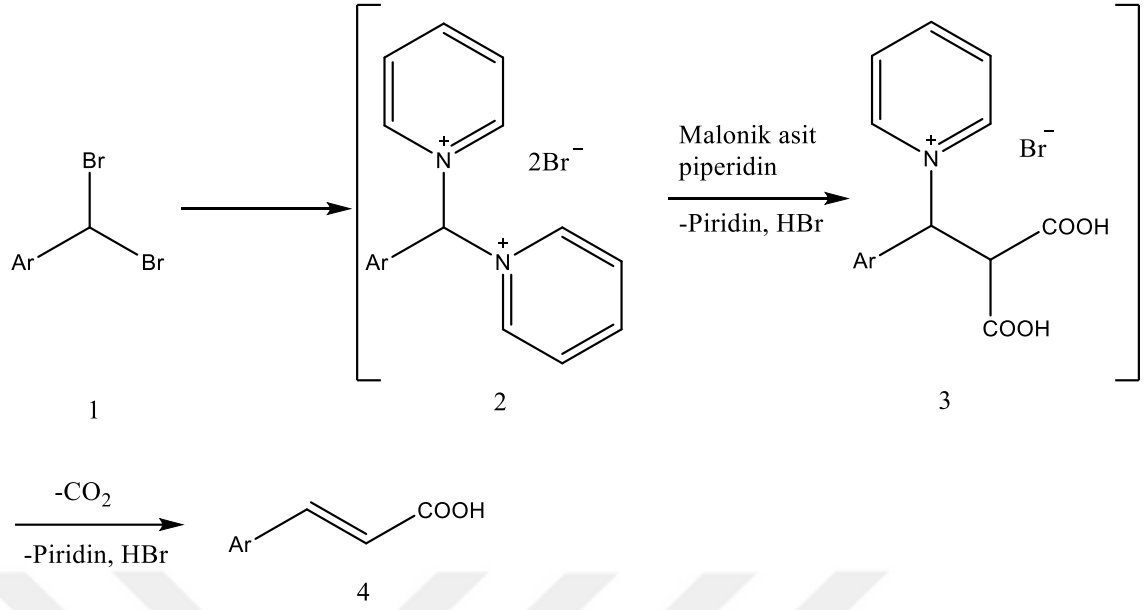
gem-Dibromometilarenlerin α,β -doymamış karboksilik asitler ile kondenzasyonu

Çalışmada kolayca bulunabilen benzal bromür ile başlanmıştır. 1 mol benzal bromüre karşılık ortama 2 mol malonik asit, susuz piridin katalizörlüğünde piperidin içerisinde eklenerek karıştırılmıştır (Şekil 2.8). 1,5 saat sonunda kristallendirme ile sinamik asit %93 verimle izole edilmiştir. Reaksiyon piperidin içerisinde sinamik asit türevleri ile tekrar edildiğinde piperidin içerisinde ürünlerin yüksek verimler ile elde edildiği rapor edilmiştir.



Şekil 2.8. gem-dibromometilaren ile malonik asit kondenzasyonu

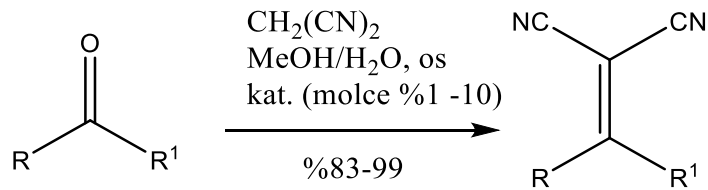
Reaksiyon için önerilen mekanizma Şekil 2.9’de gösterildiği gibidir. 1 mol bromometilaren (1) ilk etapta izole edilemeyen piridinyum bromür (2) ara ürününe dönüştüğü, bunun üzerine malonik asit ilave edilmesiyle piridinyum gruplarından birisi üzerinden gerçekleşen S_N2 reaksiyonu bu şekilde oluşan ara ürünün (3) dekarboksilasyonu sinamik asit (4) vermektedir.



Şekil 2.9. gem-dibromometilaren ile karboksilik asit kondenzasyonu mekanizması

Metil alkol/su karışımında Knoevenagel kondenzasyonu

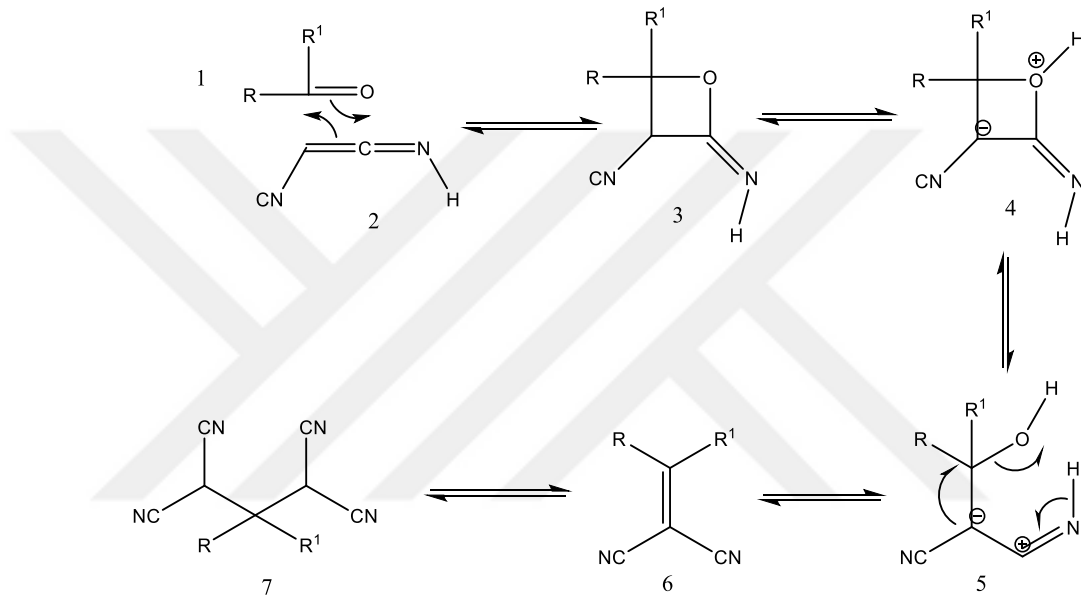
Yapılan çalışmada kinetik çalışmalar ile ylidenmalononitril çeşitliliğinin sentezi için bir yöntemin yolunu açmıştır. Bir dizi aromatik aldehytlar MeOH/su karışımlarında eşdeğer miktarda malononitril ile reaksiyona sokulmuştur. Ürünler reaksiyon ortamında kristellenmektedir ve basitçe vakum altında süzülerek vakumlu fırında kurutulmuştur. Reaksiyon ürünleri yüksek verimde izole edilmiştir (Koz ve Coşkun).



Şekil 2.10. MeOH-H₂O içerisinde pirolidin katalizli ylidenmalononitril sentez şeması

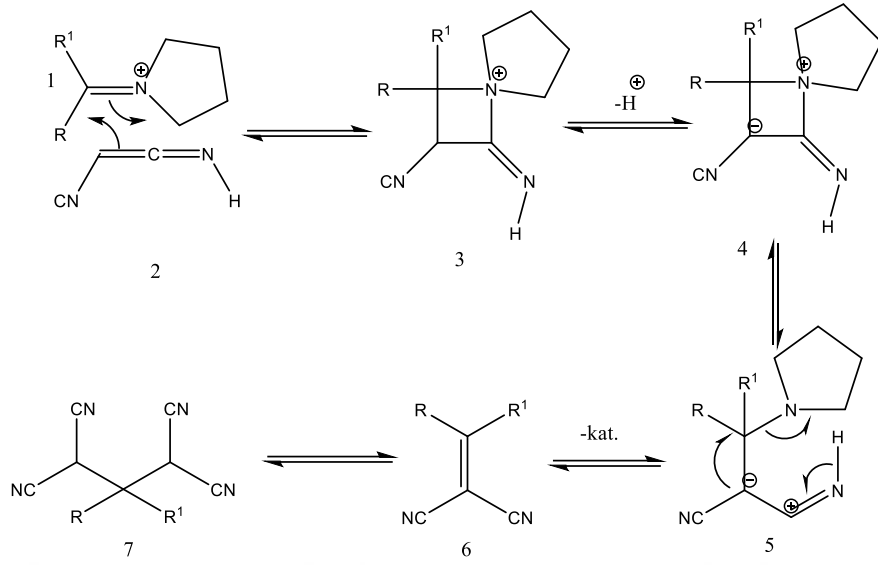
Genel prosedür olarak (Şekil 2.10) aldehit (5 mmol) ve malononitril (5 mmol) MeOH/H₂O (4 mL 3/1) içerisine pirolidin (0,0355g, molce %10) ilave edilmiştir. Reaksiyon sonunda katı olarak çöken ürünler süzölmüş ve soğuk MeOH:H₂O karışımı ile yıkanmış ve vakum altında kurutulmuştur.

Koz ve Coşkun Şekil 2.11’de gösterilen katalizörsüz aprotik solvent içinde Knoevenagel reaksiyon mekanizması önermişlerdir.



Şekil 2.11. Aprotik solvent içerisinde katalizörsüz Knoevenagel reaksiyonu

Reaksiyon ikincil amin katalizörlüğünde gerçekleştirildiğinde ise Şekil 2.12’te gösterilen mekanizma önerilmiştir (Koz ve Coşkun). Katalizör ilk olarak iminoazetinyum (3) elde etmek için karbonil ile iminyumun [2 π -2 π] siklizasyonu ile iminyum oluşturmaktadır. Sonrasında deprotonlama ile halka açılmaktadır.

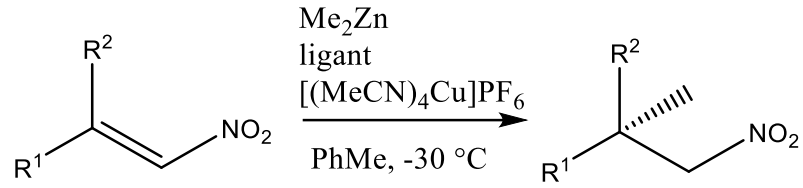


Şekil 2.12. sec-Amin katalizörlüğünde Knoevenagel reaksiyonu

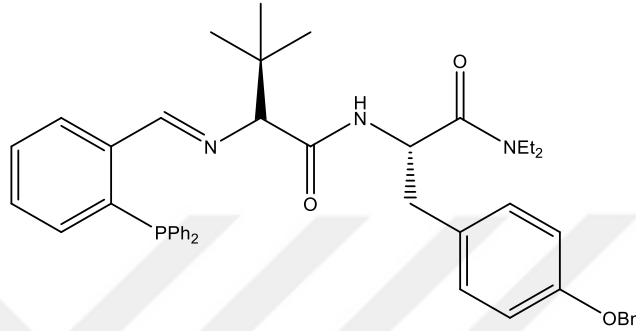
Knoevenagel reaksiyon ürünlerinin önemi ve kullanımı

Knoevenagel reaksiyonları elektron eksikliği olan olefinlerin sentezlerinde önemli sentetik yöntemdir. Kozmetik ve ilaç ara ürünlerinin eldesinde Knoevenagel reaksiyonları kullanılmaktadır. Reaksiyon ürünlerinin önemli çoğunluğu biyolojik aktiviteye sahip olduğundan Knoevenagel ürünlerine ilgi her geçen gün daha da artmaktadır. Reaksiyon ürünleri arasında anyonik polimerizasyon için önemli monomerlerin yanı sıra halkalaşma reaksiyonları için faydalı ara ürünler de bulunmaktadır (Kalbasi ve ark. 2011, Tahun 1949).

(Z)-Nitro alkenler genelde ileri reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Nitroalkenler konformasyonlarına bağlı olarak E bir kirale ligant (Şekil 2.14) beraberinde enantiyo seçici Michael katılmaları verdikleri (Şekil 2.14.) gösterilmiştir (Zeng ve ark. 2014). Burada R¹ hidrojenken R² hidrojen harici herhangi bir sübtitüent olabilmektedir.

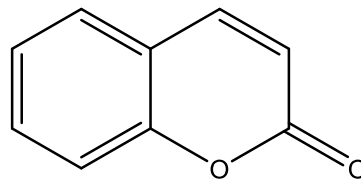


Şekil 2.13. (Z)-nitro alkenlere enantiyo seçici organo çinko (dimetil çinko) katılması



Şekil 2.14. (R)-N-((S)-3-(4-(benzyloxy)phenyl)-1-(diethylamino)-1-oxopropan-2-yl)-2-(((E)-2-(diphenylphosphaneyl)benzylidene)amino)-3,3-dimethylbutanamide (Ligant)

Kumarin (Şekil 2.15.); parfüm, kozmetik ve ilaç endüstrisi için oldukça önemli organik yapıdır. Birçok kumarin türevi PUVA (psoralen pozitif ultraviyole-A-radyasyon) terapisinde kullanılmaktadır. Ayrıca kumarin türevleri güneş paneli malzemelerinde kullanılmaktadır (Harishkumar ve ark. 2011).



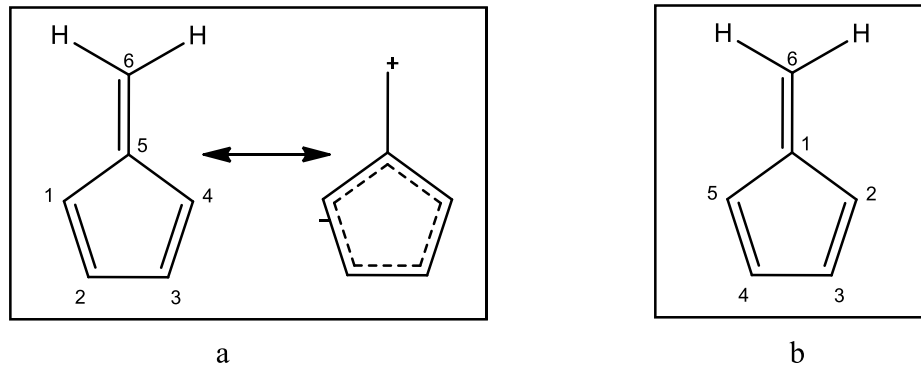
Şekil 2.15. Kumarin yapısı

Metil-tieno-9-azokumarin sedef hastalığı, mikoz fungoidleri, liken planus ve benzeri cilt hastalıklarında lenfoma gibi T şeklinde hücrelerin immün sistemiyle ilgili bozuklukların tedavisinde kullanılmaktadır (Via ve ark. 2002).

2.1.2. Fulvenlerin sentezi ve uygulama alanları

Fulvenler, benzersiz elektronik, spektroskopik ve kimyasal özelliklere sahip önemli bir konjuge olefin sınıfı oluşturur. Fulven sentezleri Thiele tarafından 1900 yılında rapor edilmiştir. Çalışmada aldehit ve ketonlar alkoksit beraberinde siklopentadien ile aldol kondensasyon reaksiyonuna girerek düşük verim ile fulvenleri vermekteler (Thiele 1900).

Fulvenler halkalı çapraz konjuge sisteme sahip benzersiz π -elektron sistemi sergileyen büyüleyici organik bileşik sınıfıdır. Halka sisteminin boyutuna göre tri, penta, hepta veya doymamış olarak sınıflandırılırlar. Penta fulven benzenin siklik izomeridir ancak benzenoit olmayan aromatikliğe sahiptir ve yüksekçe polarizedir. Kimyasal dengesizliklerinden dolayı fulvenlerin bir süredir aromatik olmadığı kabul edilmektedir. Pentafulven bilinen ilk renkli hidrokarbonlar arasındadır ve elektrofiller, nükleofiller, siklokatalizma kimyasalları ve metallere karşı reaktiviteleri bakımında eşsizdirler. Ayrıca elektronik yapıları, optik özellikleri ve çeşitli alanlardaki uygulamalarıyla da dikkat çekmektedirler. Pentafulvenlerdeki atomlar üç farklı şekilde numaralandırılmıştır. Genel olarak en yaygın kullanılan sistem Şekil 2.16 a'daki gibidir. Bazı araştırmacılar hala Şekil 2.16 b'deki yöntemi kullanmaktadır. Bazı durumlarda siklopentadien eklenen gruplara göre isimlendirme yapılabilir. Örneğin dimetilfulven, isopropiliden siklopentadien olarak isimlendirilebilir (Preethalayam ve ark. 2017).



Şekil 2.16. Pentafulvenin atom numaralandırılması

Pentafulvenlere olan teorik ilginin aksine, sentetik yönleri organik kimyagerlerin hayal gücünü ateşlemiş ve araştırmacıları bileşiklerin ortaya koyduğu çeşitli halka katılma olanaklarından yararlanmaları için motive etmiştir. Pentafulvenler, hirsuten, kapnelen β -vetivone ve aminosiklopentitoller gibi glikozidaz inhibitör etkisine sahip doğal ve doğal olmayan bileşiklerin sentezinde kullanılmaktadır (Preethalayam ve ark. 2017).

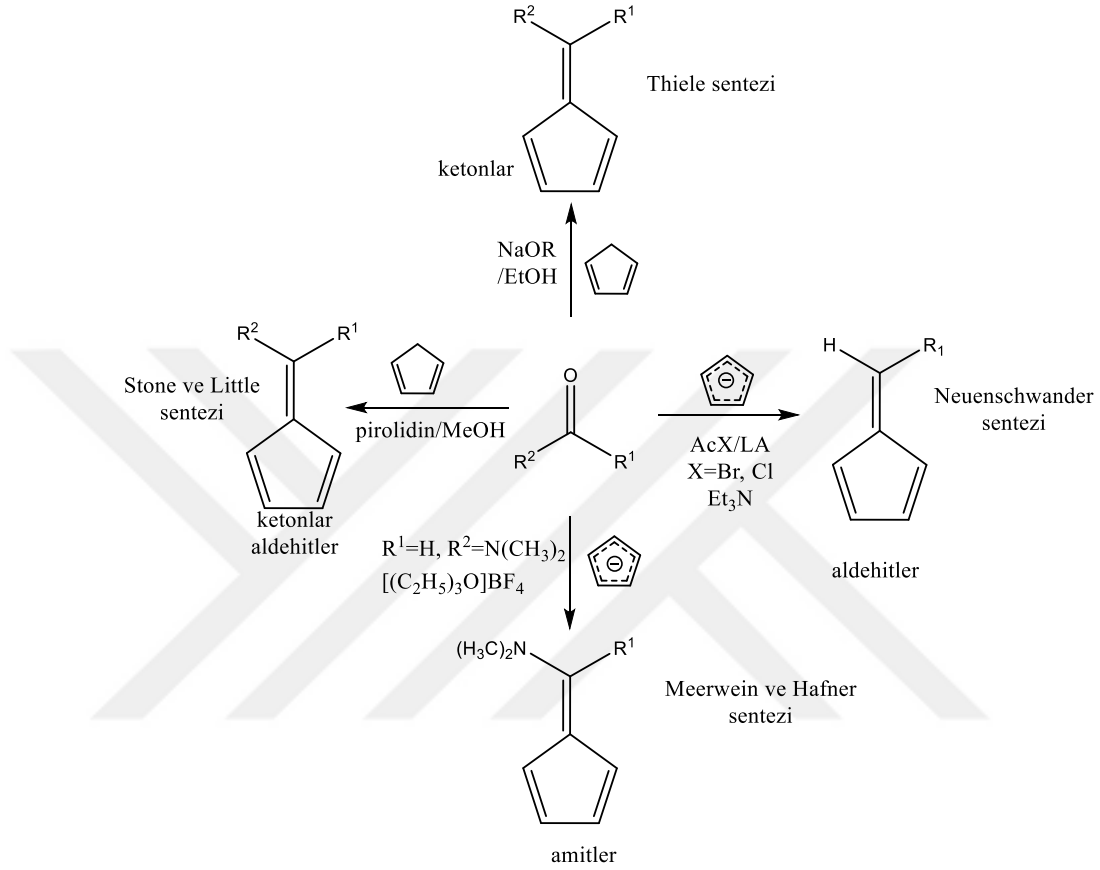
Fulvenlerin sentez çalışmaları

Şekil 2.17’da gösterildiği gibi pentafulvenlere ve fulven türevlerine erişmekte çok sayıda prosedür kullanılmaktadır. Siklopentadien aldehit veya keton ile reaksiyona girerek kondenzasyon reaksiyonu ürünü olarak fulven elde edilebilmektedir. Pentafulven hazırlanmasında en yaygın kullanılan yöntem Thiele’nin aldehit veya ketonlar ile siklopentadienin sodyum etoksit varlığında etanol içerisindeki reaksiyonudur. Burada baz hem deprotonlayıcı olarak hem de dehidrasyon aşamasında bir katalizör olarak görev yapar. Reaksiyon sarıdan kırmızı renge doğru hızlı ve kolay bir şekilde izlenebilir. Bu yöntem alifatik ve alisiklik ketonları içeren reaksiyonlar için uygundur. Diaril, aril alkil ketonlar ve alifatik aldehitler için sonuçlar tatmin edici değildir (Thiele 1900).

Stone ve Little baz olarak sekonder amin, özellikle pirolidin kullanarak metodu önemli ölçüde geliştirmişlerdir. Stone ve Little’ın geliştirdiği yöntem ile çok çeşitli alifatik ve aromatik aldehitler ve ayrıca alifatik ketonlar kullanılabilir. Burada pirolidin sadece bir baz olarak değil aynı zamanda iminium iyonunun ilave adımını katalize etmesi için öncül olarak işlev görür. Böylece karbonil karbonu daha elektrofil hale gelir (Stone ve Little 1984).

Neuenschwander 1965’te alternatif bir yol geliştirerek α,β -doymamış, alifatik ve aromatik aldehitler ile açıl halojenürlerin reaksiyonunu rapor etmiştir. Lewis asidinin varlığında üçüncül aminlerin katalizörlüğünde siklopentadienden çıkılarak 1-asetoksi-1-halometanlar üretilmiştir.

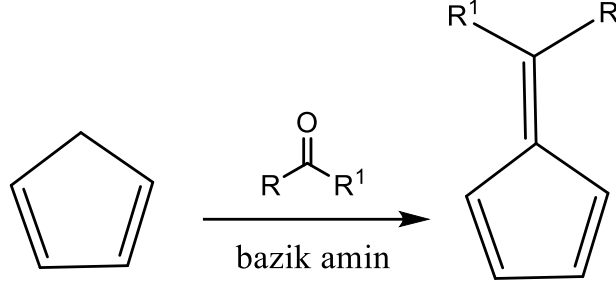
Elektronca zengin diaminopentafulvenlerin sentezinde dimetilformamit dietilasetal ile siklopentadien arasındaki reaksiyon Meerwein ve Hafner tarafından rapor edilmiştir (Meerwein ve ark. 1961).



Şekil 2.17. Geleneksel Pentafulven sentezleri gösterimi

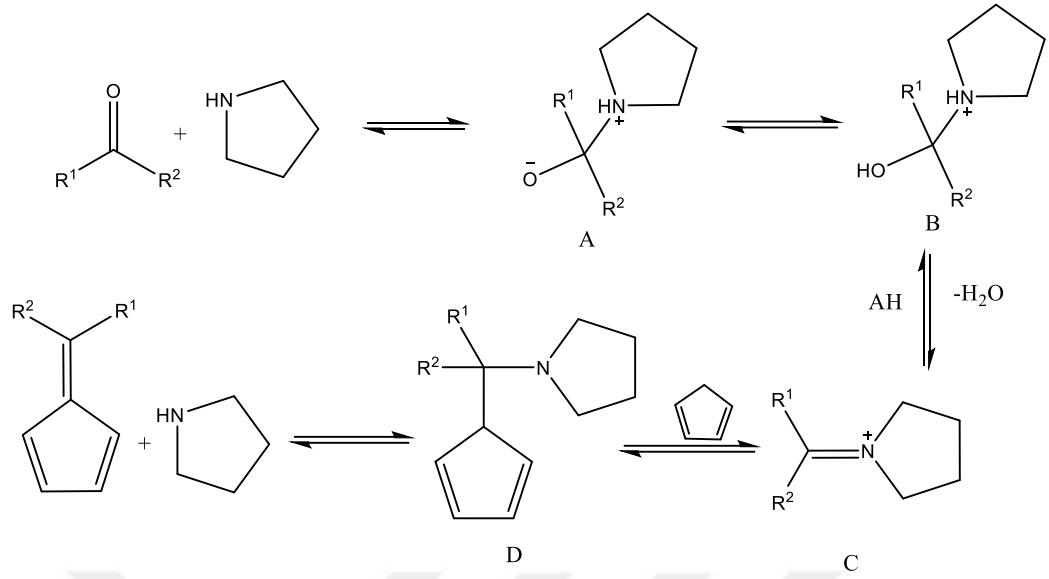
Pentafulvenlerin sentezinde göze çarpan bir gelişmede Erden ve Coşkun tarafından rapor edilmiştir. Çalışmada MeOH/H₂O karışımı içinde katalitik miktarda pirolidin kullanılarak fulven sentezine yeni bir yöntem önermişlerdir. Rapora göre aşırı siklopentadien kullanımı izolasyon işlemlerinde zahmetli olan disiklopentadien oluşumuna neden olmaktadır. Ayrıca, aşırı pirolidin kullanımının, aromatik aldehit serisinde katı madde kristallenmesini önlediği tespit edilmiştir. Bir dizi aromatik aldehit ile reaksiyon gerçekleştirildiğinde, reaksiyon hızlarının Hammet sabitleri ile orantılı olduğu gözlemlenmiştir. Elektron veren gruplar reaksiyonu hızlandırırken elektron çekici gruplar bulunduran aldehitlerin reaksiyonu yavaşlattığı rapor edilmiştir.

Çalışmada genel gösterimi Şekil 2.18’de verilen iki farklı yöntem kullanılmıştır. Önerilen sentez mekanizması Şekil 2.19’de gösterildiği gibidir.



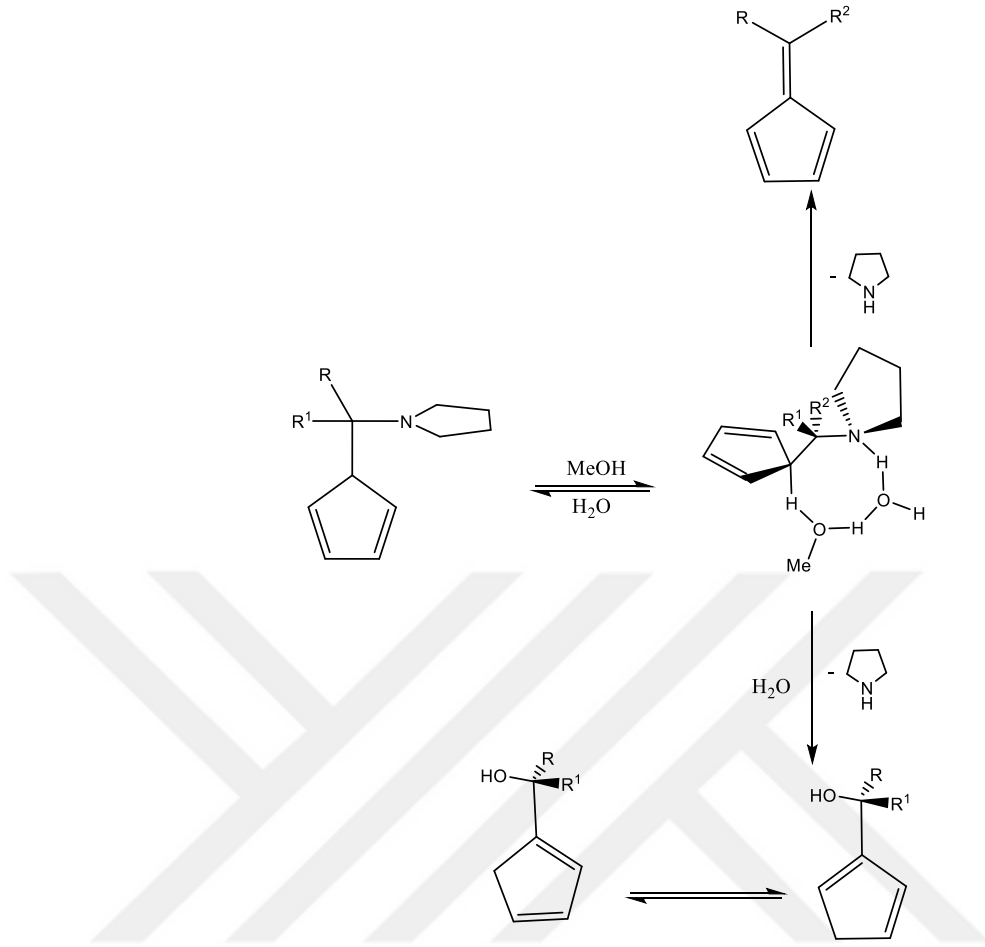
Şekil 2.18. Fulven sentezi şeması

Yöntem A’da aldehit ya da keton (5 mmol) ve siklopentadien (12,5 mmol, 0,8262 g, 1,025 mL) saf metanol (5 mL) içerisinde moleküler elek (3 Å, 1,5 g) ile birlikte eklenmiştir. Sonrasında NEt₃ (7,24 mmol, 0,733 g) içerisinde pirolidin (molce %10, 0,0355 g) çözeltisi damla damla ilk çözeltiliye 10 dakika sürede eklenmiştir. Reaksiyon azot gazı atmosferinde gece boyunca karıştırılmıştır. Çözelti taşlı huni ile vakumda filtre edilmiş ve çözelti vakum altında uçurulmuştur. Yöntem B’de aldehit ya da keton (5 mmol) ve siklopentadien (12,5 mmol, 0,8262 g, 1,025 mL) saf metanol (5 mL) içerisinde moleküler elek (3 Å, 1,5 g) ile birlikte eklenmiştir. Çözeltiye damla damla pirolidin (0,0355 g, molce %10) ilave edilmiştir. Karışım taşlı huni ile süzölmüş ve vakumda kurutulmuştur. Yöntemler kıyaslandığında pirolidin katalizörlüğünde reaksiyon verimlerinin daha yüksek olduğu ve yöntem B’nin daha etkili olduğu bildirilmiştir (Coşkun ve Erden 2011).



Şekil 2.19. Erden ve Coşkun sentez mekanizması

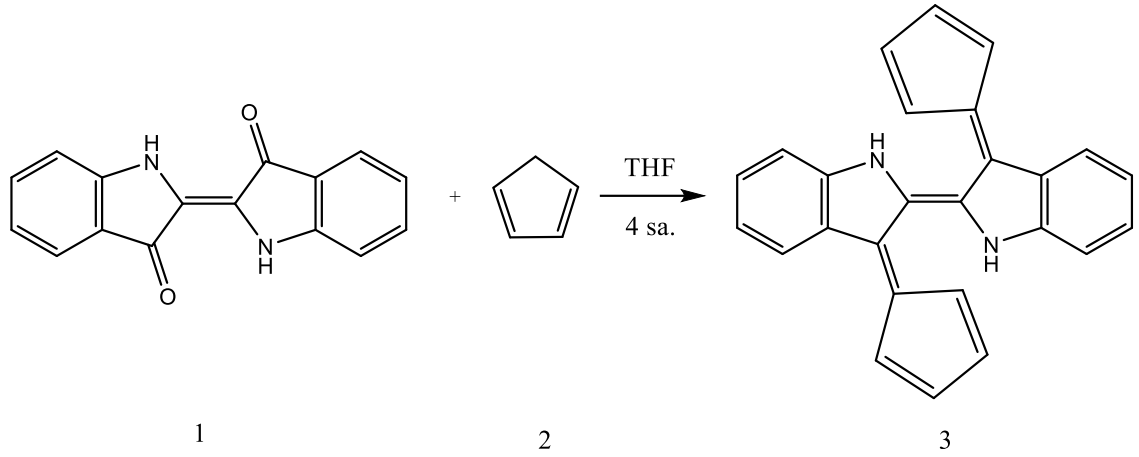
Şekil 2.19’da verilen mekanizmada ilk olarak iminyum tuzu oluşmakta ve ardından Şekil 2.20’de gösterildiği şekilde eliminasyon basamağı gerçekleşmiştir. Burada reaksiyonun hızını belirleyen faktörlerden biri elektron çekici grupların varlığı olarak bildirilmiştir. Eliminasyon basamağında çözücü etkisi incelenerek moleküler elek kullanımının reaksiyon verimini arttırdığı bildirilmiştir.



Şekil 2.20. Katalitik çevrimde çözücü etkisi

Fulvenlerin önemi ve kullanımı

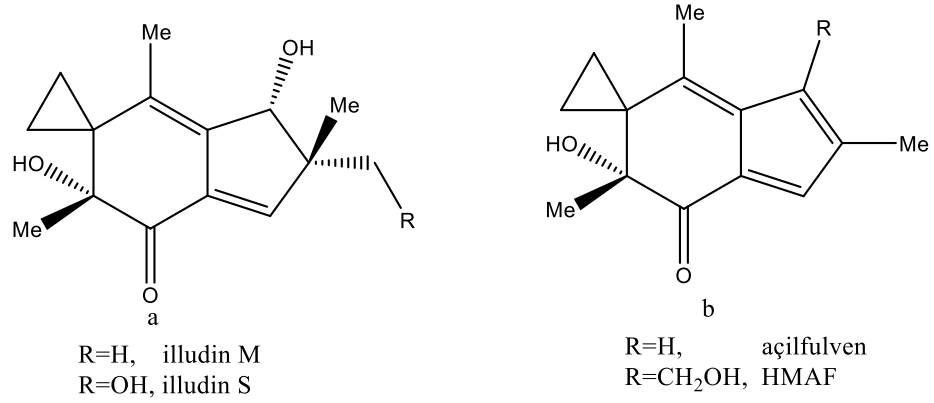
Hemanjiyomlar bebeklik döneminde en sık görülen neoplazmalardır. Bu lezyonların kesin patojeni belirsiz kalsada, önceki çalışmalar klonal neoplazmalar olduklarını göstermiştir. *Bartonella basiliiformis* enfeksiyonu ile histolojik olarak benzer bir lezyon oluşmaktadır.



Şekil 2.21. (E)-3,3'-di(cyclopenta-2,4-dien-1-ylidene)-2,2'-biindolinylidene sentezi

Nox4'ün bloke edilmesi hemanjiyomları inhibe etmede etkin bir yöntemdir. Bu kapsamda (E)-3,3'-di(cyclopenta-2,4-dien-1-ylidene)-2,2'-biindolinylidene (3) Nox4'ün inhibe edilmesinde yeni bir yöntem olarak kullanılmıştır. Çalışma için kullanılan inhibitör, indigo (1) ve siklopentadienden (2) Şekil 2.21 şemasına uygun olarak sentezlenmiştir. (Berrios ve Arbiser 2011, Bhandarkar ve ark. 2009).

İlludinler, doğal olarak ABD, Kanada, Japonya, Norveç ve İspanya'da çürümüş kayın ağaçları, ağaç kabuğu ve çürümüş meyvelerde bulunur. İlk kez 1958'de İlludin S mantarlardan izole edilmiştir. İlludin S (Şekil 2.22 a) toksisitesi ile ilişkili sık görülen hayvan ölümlerinden dolayı antikanser ajanları olarak kullanımı sınırlandırılmıştır. Açıl fulvenler (AF) teröpatik özelliklere sahip sitotoksik ajanların geliştirilmesi sırasında elde edilen illudin türevidir. Ana yapı olan açıl fulvenlerin hidrosimetilaçılfulven (HMAF) (Şekil 2.22 b) gibi daha ileri işlevselleştirilmiş analogların çeşitli örnekleri vardır. HMAF'nin tümör büyümesinde %91 oranına kadar inhibe ettiği tespit edilmiştir (Tanasova ve Sturla 2012).



Şekil 2.22. İlludin ve fulven türevleri

2.2. SMC Yüzeylerinin Boyanabilmesi İçin Yapılmış Çalışmalar

Yüzey işlemi, şekillendirilmiş malzemelerin çeşitli sebeplerden dolayı ilave işlem yapılmasıdır. Yüzey işlem nedenleri;

- kirletici maddeler, oksitlenmiş tabakalar,
- düşük yüzey gerilimli malzemelerin ıslanabilirliğini arttırmak,
- polar kimyasal grupların veya yapışma sağlayıcı ajanların yüzeye eklenmesi,
- yüzey pürüzlülüğünün artırılarak bağlanma alanının artırılmasıdır.

Yüzey işlemleri 3 ana grupta Şekil 2.1’de gösterildiği gibi toplanmaktadır. Mekanik işlemler, enerjik işlemler ve kimyasal işlemlerdir (Wingfield 1993).

Çizelge 2.1. Yüzey işlemleri çizelgesi

Mekanik İşlemler	Enerjik İşlemler	Kimyasal İşlemler
Alumina ile aşındırma	Elektrik deşarj	Solvent ile temizlik
Soda ile aşındırma	Plazma	Deterjan ile temizlik
Zımparalama	Yakma	Asit ile yıkama
Aşırı soğutulmuş gazlar ile aşındırma	Eximer laser	Yapıştırıcı-Astar
Silisyum Karbür		

2.3. Adhezyon

Adhezyon birbirinden farklı yüzeylerin birbirlerine yapışma eğilimidir. Adhezyon ve kohezyon kuvvetine sebep olan kuvvetler birkaç farklı şekilde incelenebilir. Moleküller arası kuvvetler yapışma şekillerindeki farklılardan dolayı kimyasal adhezyon, dağıtıcı adhezyon ve difüzyon adhezyon gibi kategorilere ayrılabilir. Adhezyon kuvveti yüzey gerilimi ile ilişkilendirildiğinde bu kuvvet W_A ile gösterilir;

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

Young denkleminde adhezyon hesaplanabilmektedir (Zisman 2009).

2.4. Kovalent Olmayan Etkileşimler

2.4.1. Hidrojen bağları

Küçük ve kuvvetli elektronegatif atomlara (O, N ya da F) bağlı hidrojen atomlarıyla bu tür diğer elektronegatif atomların bağ yapmayan elektron çiftleri arasında oldukça kuvvetli dipol-dipol çekimleri oluşur. Moleküller arası kuvvetlerin bu türüne hidrojen bağı denir. Hidrojen bağı normal kovalent bağdan daha zayıf ancak asetonda oluşan dipol-dipol etkileşimlerinden daha kuvvetlidir.

2.4.2. İyon-iyon etkileşimi

Bir maddenin erime noktası, oldukça düzenli kristal haliyle daha gelişigüzel olan sıvı hali arasında bir denge olduğu sıcaklıktır. Eğer, madde sodyum asetat gibi iyonik bir bileşikse, kristal halde iyonları bir arada tutan kuvvetler, düzenli kristal yapıdaki pozitif ve negatif iyonlar arasındaki güçlü elektrostatik örgü kuvvetleridir. Her bir sodyum iyonu negatif yüklü asetat iyonları tarafından ve her bir asetat iyonu da pozitif sodyum iyonları tarafından çevrilmiştir. Kristalin düzenli yapısını parçalayıp sıvının düzensiz açık yapısına dönüştürmek için fazla miktarda ısı enerjisi gerekir. Bunun sonucunda sodyum asetatın eridiği sıcaklık oldukça yüksektir, 325 °C'dir. İyonik bileşiklerin

kaynama noktası oldukça yüksektir, öyle ki iyonik organik bileşiklerin pek çoğu kaynamadan önce bozunurlar. Sodyum asetat da böyle bir davranış gösterir.

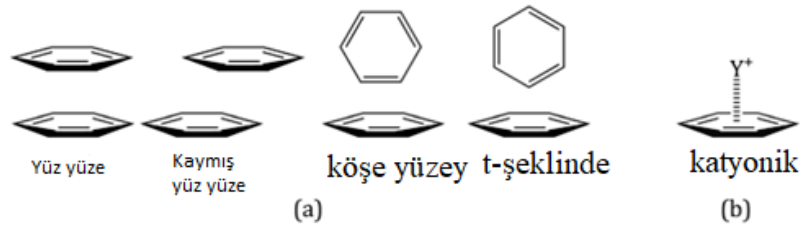
2.4.3. Dipol-dipol etkileşimi

Birçok organik molekül tam iyonik değildir, fakat bağ elektronlarının düzenli dağılmamasından kaynaklanan kalıcı dipol momentlere sahiptirler. İçerdikleri karbonil grubunun oldukça polar olmasından dolayı aseton ve asetaldehit kalıcı dipolü olan moleküllere örneklerdir. Bu bileşiklerde moleküller arasındaki çekim kuvvetlerini göz önüne getirmek daha kolaydır. Sıvı ya da katı halde dipol-dipol çekimleri, bir molekülün pozitif ucunun diğerinin negatif ucuna gelecek şekilde yönelmesini sağlar.

2.4.4. π - π etkileşimi

Supramoleküler kimyada bir aromatik etkileşim veya (π - π etkileşimi) aromatik kısımlar içeren organik bileşikler arasındaki nonkovalent etkileşimlerdir. π -Konjüge sistemlerde p-orbitallerin moleküller arasında örtüşmesi π - π etkileşimlerine neden olur, dolayısıyla π -elektron sayısı arttıkça etkileşimler de daha güçlü olur. Diğer nonkovalent etkileşimler arasında hidrojen bağları, van der Waals kuvvetleri, yük transfer etkileşimi ve dipol-dipol etkileşimleri sayılabilir (Zhao ve ark. 2017).

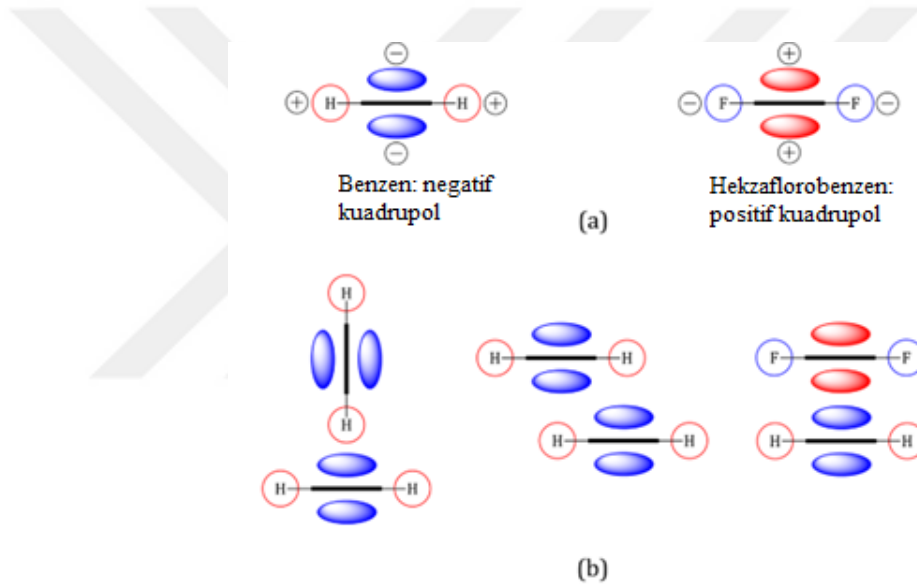
Aromatik bileşikler Şekil 2.23 a'da gösterildiği gibi yüz yüze, kaymış yüz yüze, köşe yüzey t-şeklinde etkileşime girmektedir. Şekil 2.23 b'de ki gibi aromatik halka ile katyonik yapıda etkileşim içinde olabilmektedir.



Şekil 2.23. Aren-aren ve aren katyon etkileşimler

Etkileşimin hangi şekli ile sonuçlanacağı molekülün polarlanması ile ilgilidir. Pozitif yükün halka içinde veya halka dışında oluşu (Şekil 2.23) etkileşim şeklini belirlemektedir.

Benzer şekilde kuadrupol olan benzen gibi bileşikler köşe yüzey, kaymış yüz yüze veya t-şeklinde etkileşime gireceklerdir. Kuadrupolleri ters olan bileşiklerle ise yüz yüze şeklinde etkileşime gireceklerdir (Şekil 2.24). Etkileşimler incelendiğinde enerji ölçümlerinden elektronca zenginlik ya da eksiklik etkileşimi etkilemektedir. Bu durumun Hammett korelasyonu ile doğrudan bağlantılı olduğu enerji ölçümlerinden belirlenmiştir.



Şekil 2.24. Halka kutuplanması ve kutuplanma sonucu etkileşimler

Kovalent olmayan etkileşimlerin moleküllerin reaktivitelerini de etkilediği tespit edilmiştir. Etkileşimlerden kaynaklı sterik engeller oluşabilmekte ve stereo seçici reaksiyonları etkilemektedir (Prasanna 2013).

2.5. NMR ve Durulma Süreci

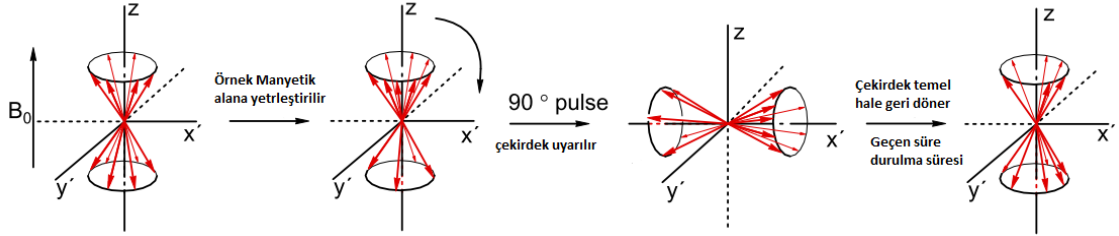
Nükleer manyetik rezonans (NMR), hem moleküler hem de atomik seviyelerde çok sayıda bilimsel ve uygulamalı görevi hızlı ve yeterli bir şekilde yerine getiren güçlü bir enstrümantal analiz yöntemidir. Bu yöntem gaz, çözelti, sıvı, katı, kristal, homojen veya heterojen amorf sistemlerde NMR sinyali tespit edilebildiğinden fizik, kimya, gıda kimyası, biyoloji, jeoloji, arkeoloji, eczacılık ve malzeme bilimi alanlarında kullanılabilir. NMR'ın ilginç bir versiyonu olan manyetik görüntüleme (MRI), özellikle beyinde araştırma yapmak için hem tıpta insan hem de veterinerlik bilimlerinde güvenilir bir tanı aracıdır. MRI malzeme kimyası çalışmalarında da uygulanabilir.

Nükleer manyetik rezonans (NMR) atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlı bir fiziksel olgudur. Tek sayılı nükleon içeren tüm çekirdekler ve çift sayılı olan bazı diğer çekirdeklerin bir manyetik momenti vardır. En yaygın kullanılan ^1H ve ^{13}C çekirdekleridir, ancak çoğu başka elementin de bazı izotopları da gözlemlenebilir. NMR, bir manyetik çekirdeği incelemek için onun manyetik momentini dışarıdan uygulanan kuvvetli bir manyetik alan ile aynı doğrultuya sokar, sonra momentlerin yönlenmesi bir elektromanyetik dalganın etkisiyle bozulur. Manyetik alan tarafından yönlendirilmiş olan çekirdeğin momentinin yer alabileceği iki enerji seviyesi vardır, biri manyetik alanla aynı yönde olan düşük enerjili bir seviye, diğeri manyetik alana ters yönde olan, yüksek enerjili bir seviyedir. Bu iki seviye arasındaki enerji farkına karşılık gelen frekansta bir foton soğurulursa moment bir an için yön değiştirir, dolayısıyla o frekansta bir rezonans gözlemlenir.

Nükleer durulma, radyofrekansı (RF) ışması ile uyarılan çekirdeklerin başlangıçtaki denge konumlarına geri dönmesi ile sonuçlanması olayıdır. Bu durum NMR sinyalinin gözlemlenmesini sağlar. NMR uygulamaları NMR spektroskopisi ve NMR durulması olarak iki kategoride incelenebilmektedir. NMR spektroskopisi yapısal analizler için NMR kullanan araştırmacılar arasında en popüler olanıdır. Bununla birlikte en basit NMR deneylerini yapmak ve sonuçları yorumlayabilmek için nükleer durulma teorisi hakkında bilgiye ihtiyaç vardır (Bakhmutov 2015).

2.5.1. NMR T_1 durulma süresi

NMR durulma süresi çekirdeğin uyarıldıktan yani rezonansa girdikten sonra temel hale dönmesine kadar geçen süredir (Şekil 2.25.).



Şekil 2.25. Çekirdek durulma gösterimi

Uyarılmış çekirdek z ekseninde komşu moleküllere enerjisinin fazlasını vererek duruluyorsa, bu geçen süreye T_1 durulma süresi denmektedir. Uyarılmada fazla enerji termal enerjiye dönüşemediğinden nispeten T_1 süreleri uzundur. Gevşeme moleküler hareketlilik ile orantılıdır. Bu nedenle T_1 süreleri sıcaklık ile bağlantılıdır.

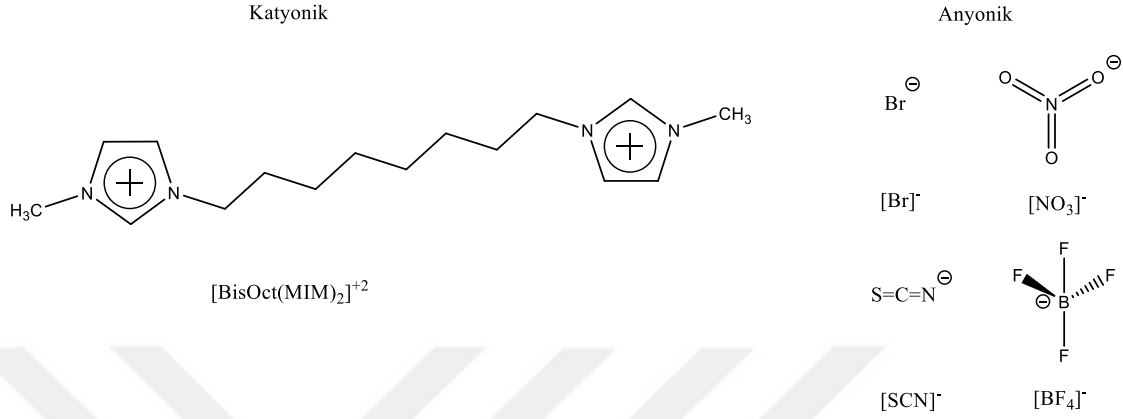
2.5.2. NMR T_2 durulma süreci

Durulma xy ekseninde gerçekleştiğinde durulma için geçen süre T_2 enine durulma olarak belirtilmektedir. T_2 durulma T_1 ile ilişkilidir. xy eksenindeki uyarılmada düşüş olmadan z ekseninde artış olması mümkün değildir.

2.6. NMR T_1 Deneyi Uygulamaları

Nükleer durulma teorisi, nükleer ortamın simetrisi, bileşiklerin yapısal özellikleri ve moleküler mobilite karakteristiğinin karakterizasyonu ile bağlantılı olarak kuadropolar ve dipolar eşleşme sabitlerinin veya kimyasal kayma anizotropisinin doğru ölçümlerini sağlayan çeşitli durulma uygulamalarının temelidir. Hatta çözelti içerisinde mesafelerin ölçülmesi ve zayıf moleküler arası etkileşimlerin tanımlanmasında kullanılabilir bir yöntemdir.

Yapılan bir çalışmada iyonik sıvıların katyonik ve anyonik kısımların kendi aralarındaki ve çözücü ile etkileşimleri incelenmiştir. Katyonik ve anyonik kısımların kümelenmesi T1 NMR analizleri ile belirlenmiştir. Katyon ve anyonlar Şekil 2.26’da verilmiştir.



Şekil 2.26. İyonik sıvı içerisindeki katyon ve anyonlar

Katyon ve anyonların kümelenmesi ölçümlerinde çeşitli konsantrasyonlarda katyon ve anyon ortama eklenerek T_1 değişimleri tespit edilmiştir. Bu durum için $[\text{BisOct}(\text{MIM})_2]^{+2}$ üzerinde azot atomuna en yakın karbon atomu üzerindeki hidrojenin T_1 ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu protonun seçilmesinde temel sebep NMR spektrumu içerisinde en çok yeri değişen proton olmasıdır. Kümelenme gerçekleştiğinde konsantrasyon arttıkça T_1 sürelerinin azaldığını bildirilmiştir (Frizzo ve ark. 2016).

2.7. SMC ve Boyanma Sorunları

UV kurutmalı kaplamalar ile SMC yüzeyi kaplanarak gaz çıkışları engellenebilse de bu kaplamaların SMC yüzeyine tutunması oldukça zayıftır. Bu zayıf tutunma SMC yüzeyinin düşük yüzey geriliminden kaynaklanmaktadır. Bu yüzey geriliminin yükseltilmesi için ön yüzey işlemleri uygulanmaktadır. En yaygın yüzey işlemleri zımparalama ve plazmadır. Uygulanan fiziksel işlemlerden sonra yüzey alanı da değişmektedir. Preslenme sonrası formülasyonu Çizelge 2.2’deki gibi olan SMC parçaların yüzey alanı $1,078 \text{ S, } \mu\text{m}^2/\text{A } \mu\text{m}^2$ ’dır. Bu değer yüzeyi alevle işleme sonrası

1,134, zımpara sonrası 2,168, alevle yakma ve ardından zımparalama sonrası ise 2,085 olarak ölçülmüştür (Trey ve ark. 2009).

Çizelge 2.2. Volvo Car SMC Formülasyonu (Trey ve ark. 2009)

SMC Formülasyonu	Kütlece %
Polyester reçine/stiren reçine	22,9
Termoplastik reçine	1,5
MgO	0,5
CaCO ₃ (7 µm)	45,86
Çinko stearat	1,0
Katalizör	0,23
Cam elyaf	28,0

2.8. SMC Boyanma Sorunu Çözümleri

SMC malzemelerin yüzeylerinin kimyasal korozyon, mekanik korozyon ve plazma ile işlenmesi ile apolar yüzey polar fonksiyonel gruplara dönüşmektedir. Çokça kullanılan bu yöntemler sonucu ortama uçucu partiküllerin bulaşmasının önüne geçilememektedir (Park ve Mukherjee 1998).

Yapılan temas açısı ölçümlerinde uygulanan yüzey işlemleri sonrası temas açısının düştüğü, buna bağlı olarak ıslanabilirliğin ve boyanabilirliğin arttığı gözlenmiştir (Trey ve ark. 2009).

Korozyona karşı dirençli olan SMC parçalar elde edilmek istenen parçanın şekline ve boyutuna bağlı olarak belirli miktarda formülü Şekil 2.3'de verilen hamurun uygun basınç altında ve sıcaklıkta önceden belirlenen süre preslenerek istenen form elde edilir. Genel olarak pres parametreleri 140°C, 140 bar ve 12 saniyedir. Boya sonrası oluşan boya yüzeyindeki kabarcıkların giderebilmek için dolgu astarı, zımpara veya alevle yüzey yakma uygulanabilen yöntemlerdendir. Presten sonra SMC parçalarının temas açısı 83° olarak ölçülmüştür. Yüzey elektron demeti ile muamele edildiğinde temas açısı 67°

olarak ölçülmüştür. Güçlü yıkama sonrası 75°, CO₂ ile yüzey temizleme sonrası 83° olarak ölçülmüştür (Gedan-Smolka ve ark. 2011) .

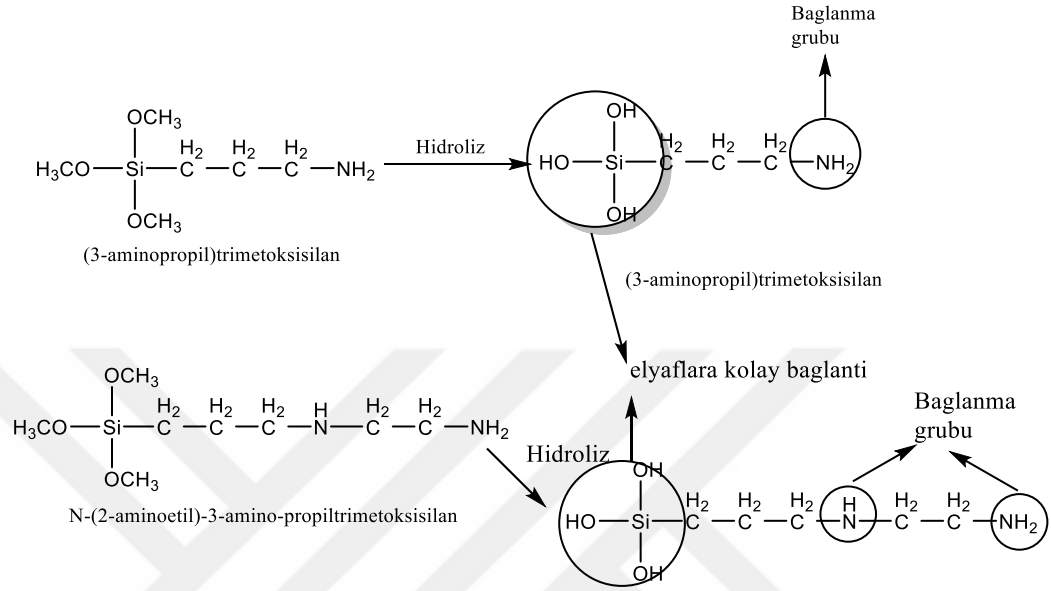
Çizelge 2.3. MAN-Truck LP-SMC Genel Formülasyonu

SMC Formülasyonu	Kütlece (%)
Doymamış polyester (PES) reçine	12,9
Doymuş polyester (stren içerisinde)	10,3
Polistiren (stiren içerisinde)	2,6
Perester karışımı	0,3
Çinko streat	0,8
Diğer katkıları	0,6
MgO	0,9
CaO	49,0
Cam elyaf	22,5

SMC parçaların dekoratif boyanmasında elektrostatik boyaların kullanılabilmesi için iletken yüzeye ihtiyaç vardır. Yüzeye uygulanacak astarın çözücüsüz olması boyama prosesi açısından son derece önemlidir. Tasarlanan astarda polimerize edilebilir bileşen, foto başlatıcı bileşen ve iletken bileşen kullanılmıştır. Polimerize edilebilir bileşen akrilat içerisinde karıştırılmıştır. Polimerize edilebilir bileşen olarak monoakrilat, diakrilat, triakrilat, poliakrilatlar, ürethan akrilatlar ve polyester akrilatlar kullanılabilir (WO01/45936).

Yapılan çalışmada hidrolize edilen organo silanlar düşük pH'ta eş zamanlı veya sonradan ilave edilerek yüzey aktivasyonu gerçekleştirilebilmektedir. Tek başına su, organo silanların hidrolizini %50 oranında gerçekleştirirken hidroklorik asit gibi asitlerin seyreltik halleri %100 oranında organo silanları hidrolize etmektedir. Organo silanların hidrolizi oranında bağlanmada güçlenmektedir. Şekil 2.27'te gösterildiği gibi amino silanların uygulamasında 3-(aminopropil)trimetoksisilan ve N-(2-aminoetil)-3-amino-propiltrimetoksisilan kullanılmaktadır. Metoksi grupları hidrolize uğrayarak önceden plazma ya da alevle yakma sonucu fonksiyonelleştirilmiş cam elyaf ile

güçlendirilmiş kompozit malzemeye tutunmayı sağlamaktadır. Amino silanlar üzerindeki amino grupları ise boya veya yapıştırıcı bağlanmasını sağlamaktadır (WO2010/149729).



Şekil 2.27. Organo silanların hidrolizi

3. MATERYAL

3.1. Materyal

3.1.1. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

Çalışmada sentezlenen ylidenmalanonitril bileşikleri ^1H , ^{13}C ve T_1 NMR spektrumları GFER TEKNOLOJİ SANAYİ VE TİCARET A.Ş.'de Bruker 600 MHz Avance NEO cihazında Liquid Periodic Table Probe ile DMSO- d_6 içerisinde 90° 'lik uyarım ile kaydedilmiştir. Yapılan T_1 ölçümlerinde;

$$I(t) = I(0) + p \cdot \exp(-t/T_1)$$

Formülü cihazın kendi yazılımı ile hesaplanmıştır. 90° 'lik uyarı ile 0,01 saniyeden 15 saniyeye kadar 10 adet ölçüm üzerinden hesaplama gerçekleştirilmiştir.

3.1.2. İnfrared spektroskopisi

Çalışmada sentezlenen ylidenmalanonitril bileşikleri spektrumları ve yüzeyi modifiye edilmiş SMC parça yüzeylerinin İnfrared spektrumları GFER TEKNOLOJİ SANAYİ VE TİCARET A.Ş.'de JASCO FT-IR 6800 spektrofotometresi ile kaydedilmiştir. Ölçümler elmas kristal üzerinden 45° 'lik yansıma olarak ölçülmüştür (ATR). 400 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} aralığında 4 cm^{-1} aralıklarla triglisin sülfat dedektör ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.3. Temas açısı ölçümü

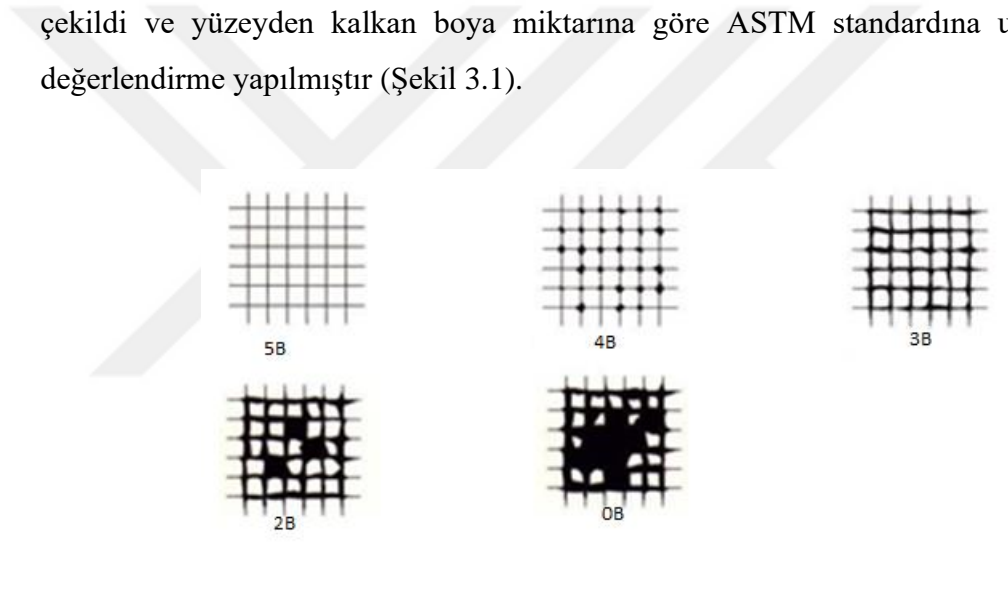
Çalışmada yüzeyi modifiye edilmiş SMC parça yüzeylerinin ortalama temas açısı ölçümleri Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde optical tensiometer ile kaydedilmiştir. Hacmi belirlenen su damlası standart mesafeden yüzeye bırakıldı ve su damlası ile yüzey arasındaki açı yüksek çözünürlüklü kamera ile fotoğraflanarak cihaz yazılımı üzerinden ölçüldü. 3 adet ölçümün ortalaması olarak açı değeri belirlenmiştir.

3.1.4. Adhezyon test cihazı

Bekleme süresini tamamlayan parçalar üzerine adezyon testi için 20 mm çapında Dolly parça üzerine çift bileşenli yapıştırıcı ile yapıştırılarak 24 saat yapıştırıcının kuruması beklenmiştir. Süre sonunda yapışma test cihazı ile yapıştırılan Dolly çekilerek kopması için gerekli kuvvet psi biriminde ölçülmüştür.

3.1.5. Cross-Cut testi

ASTM çapraz kesim testi ile boya yapışması test edildi. Çapraz kesim için falçata kullanılarak kesim yapıldı. 3M bant kesilen alana yapıştırılarak yüzeye dik olarak çekildi ve yüzeyden kalkan boya miktarına göre ASTM standardına uygun olarak değerlendirme yapılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Çapraz kesim karşılaştırma tablosu

Çapraz kesim testinde yüzeyden boya kopması olmuyorsa sonuç 5B, kesilen yüzeyden %5 oranında boya kopması gerçekleşiyorsa 4B, %5-%15 arası boya kopması gerçekleşiyorsa 3B, %15-%35 arası kopma gerçekleşiyorsa 2B, %35-%65 arası boya kopması sağlanıyorsa 1B ve %65'ten daha fazla boya kopması gerçekleşiyorsa sonuç 0B olarak yorumlanmıştır.

3.1.6. Çalışmada kullanılan kimyasallar

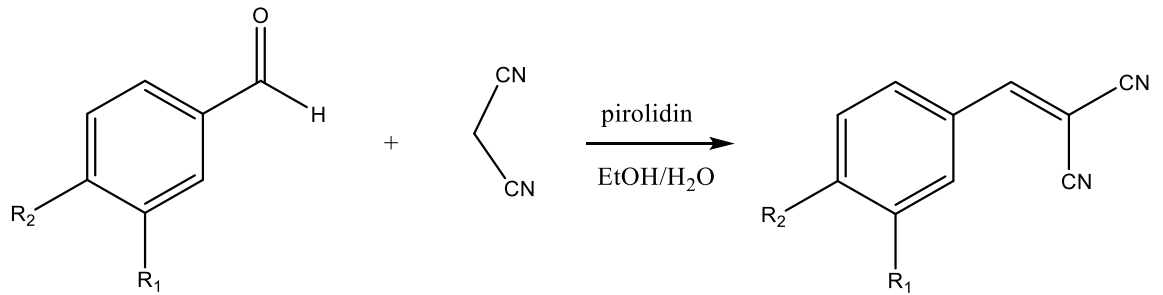
<u>Madde Adı</u>	<u>Firma Adı</u>	<u>Katalog No</u>
Benzaldehit	Sigma-Aldrich	B1334
p-Tolilaldehit	Aldrich	T35602
m-Tolilaldehit	Aldrich	T35505
p-Anisaldehit	Aldrich	A88107
m-Anisaldehit	Aldrich	129658
4-Nitrobenzaldehit	Aldrich	130176
3-Nitrobenzaldehit	Aldrich	N10845
p-Klorobenzaldehit	Aldrich	112216
m-Bromobenzaldehit	Aldrich	B57206
Tereftaldehit	Aldrich	T2207
Malononitril	Aldrich	M1407
Disiklopentadien	Aldrich	454338
Pirolidin	Sigma-Aldrich	83240
Etil alkol	Sigma-Aldrich	32205
Dimetilsülfoksit	Sigma-Aldrich	D2650
2,4-Dinitrofenilhidrazin	Aldrich	D199303
o-Toluidin	Aldrich	466190
m-Anisidin	Aldrich	A88204
1,4-Fenilendiamin	Sigma	P6001
2-Nitroanilin	Aldrich	N9780
3-Nitroanilin	Aldrich	N9829
4-Nitroanilin	Aldrich	185310
m-Toluidin	Aldrich	511218
o-Anisidin	Aldrich	A88182
2,3',4,6-Tetranitrofenilamin	AldrichCPR	SIS433632-1
N-Pikril-1-naftilamine	AldrichCPR	SIS399027-2
N-(3,5-diklorofenil)- pikrilamin	AldrichCPR	SIS621218-2
N-(3-klorofenil)- pikrilamin	AldrichCPR	SIS516740-2
N-(2,4-diklorofenil)- pikrilamine	AldrichCPR	SIS504556-2

N-(3,4-diklorofenil)- pikrilamin	AldrichCPR	SIS558281-2
N-(3,5-ksilil)- pikrilamin	AldrichCPR	SIS589640-2
N-(2-klorofenil)- pikrilamin	AldrichCPR	SIS518328-2
2-(Pikrilamino)fenol	AldrichCPR	SIS560677-2
N-(4-piridil)pikrilamin	AldrichCPR	SIS559822-2
N-(2-piridil)pikrilamin	AldrichCPR	SIS533493-2
2-(Pikrilamino)tiazol	AldrichCPR	SIS624462-2
Toluen	Sigma-Aldrich	244511
CDCl ₃	Sigma-Aldrich	236896
DMSO-d ₆	Sigma-Aldrich	424005

3.2. Yöntem

Bu çalışma kapsamında 4 ana grup bileşik serisi denendi. Bunlar Arilamin, Diarilamin Ylidenmalanonitril ve Fulven serileridir. Bileşik serilerinden ylidenmalanonitriller (Koz ve Coşkun) ve fulvenler (Coşkun ve Erden 2011) laboratuvarında sentezlendi. Arilaminler ve diarilaminler ticari olarak temin edilip doğrudan kullanıldı.

3.2.1. Ylidenmalanonitrillerin sentezleri:

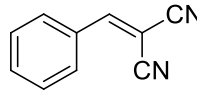


Şekil 3.2. Ylidenmalanonitrillerin sentez şeması

Genel prosedürü Şekil 3.2'de verilen reaksiyon şemasına uygun olarak aldehit (10 mmol) ve malononitril (10 mmol, 0,66 g) ve pirolidin (1 mmol, 0,0711 g) 12 mL'lik vida kapaklı vial şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (8 mL EtOH/2 mL H₂O) çözüldü. Süre sonunda ürün reaksiyon ortamında çöktü. Taşlı huni ile katı ürün süzüldü

ve soğuk etil alkol su karışımı ile yıkandı. Taşlı hunide kalan ürün vakum altında kurutuldu.

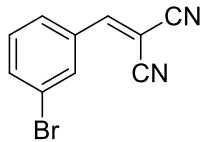
2-Benzilidenmalononitril sentezi (YM-11)



Benzaldehit (10 mmol, 1,06 g), malononitril (10 mmol, 0,66 g) ve piperidin (1 mmol, 0,0711 g) 12 mL'lik vida kapaklı şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (8 mL EtOH/2 mL H₂O) çözüldü. 3 saat sonunda ürün reaksiyon ortamında çöktü. Taşlı huni ile katı ürün süzüldü ve soğuk etil alkol su karışımı ile yıkandı. Taşlı hunide kalan ürün vakum altında kurutuldu.

Verim 1,0908 gr. %71. En. 83-85 °C. (Lit. 83-84 °C). IR (ATR) $\nu_{C\equiv N}$ 2222 cm⁻¹; ¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ 8.57 (s, 1H), 7.96 (dd, *J* = 8.2, 0.9 Hz, 2H), 7.74 – 7.68 (m, 1H), 7.63 (dd, *J* = 10.6, 4.8 Hz, 2H). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ 162.06; 134.86; 131.78; 130.97; 130.01; 114.68; 113.70; 82.10.

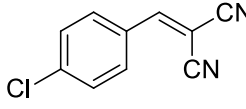
2-(3-Bromobenziliden)malononitril sentezi (YM-12)



3-Bromo benzaldehit (10 mmol, 1,85 g), malononitril (10 mmol, 0,66 g) ve piperidin (1 mmol, 0,0711 g) 12 mL'lik vida kapaklı şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (8 mL EtOH/2 mL H₂O) çözüldü. 3 saat sonunda ürün reaksiyon ortamında çöktü. Taşlı huni ile katı ürün süzüldü ve soğuk etil alkol su karışımı ile yıkandı. Taşlı hunide kalan ürün vakum altında kurutuldu.

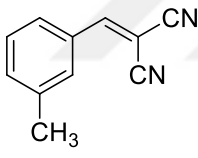
Verim 1,8341 gr. %79. En. 110 °C. (Lit. 110-110,8 °C). IR (ATR) $\nu_{C\equiv N}$ 2222 cm⁻¹; ¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ 8.54 (s, 1H), 8.11 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.98 – 7.94 (m, 1H), 7.91 (ddd, *J* = 8.1, 2.0, 0.9 Hz, 1H), 7.60 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ 160.32; 136.99; 133.82; 133.32; 132.06; 129.40; 122.83; 114.33; 113.29; 84.06.

2-(4-Klorobenziliden)malononitril (YM-13)

 4-Kloro benzaldehit (10 mmol, 1,41 g), malononitril (10 mmol, 0,66 g) ve pirolidon (1 mmol, 0,0711 g) 12 mL'lik vida kapaklı şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (8 mL EtOH/2 mL H₂O) çözüldü. 3 saat sonunda ürün reaksiyon ortamında çöktü. Taşlı huni ile katı ürün süzüldü ve soğuk etil alkol su karışımı ile yıkandı. Taşlı hunide kalan ürün vakum altında kurutuldu.

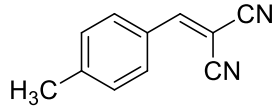
Verim 1,5654 gr. %83. En. 162-163 °C. (Lit. 162-164 °C). IR (ATR) $\nu_{C=N}$ 2222 cm⁻¹; ¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ 8.56 (s, 1H), 7.96 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.74 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ 160.61; 139.49; 132.62; 130.58; 130.22; 114.54; 113.50; 82.76.

2-(3-Metilbenziliden)malononitril sentezi (YM-14)

 3-Metil benzaldehit (10 mmol, 1,20 g), malononitril (10 mmol, 0,66 g) ve pirolidin (1 mmol, 0,0711 g) 12 mL'lik vida kapaklı şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (8 mL EtOH/2 mL H₂O) çözüldü. 3 saat sonunda ürün reaksiyon ortamında çöktü. Taşlı huni ile katı ürün süzüldü ve soğuk etil alkol su karışımı ile yıkandı. Taşlı hunide kalan ürün vakum altında kurutuldu.

Verim 0,9072 gr. %54. En. 89 °C. (Lit. 90-92 °C). IR (ATR) $\nu_{C=N}$ 2222 cm⁻¹; ¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ 8.51 (s, 1H), 7.79 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.53 (dd, $J = 3.9, 2.0$ Hz, 2H), 2.38 (s, 3H). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ 162.10 (s), 139.44 (s), 135.60 (s), 131.80 (s), 131.46 (s), 130.60 – 130.31 (m), 129.94 (s), 128.04 (s), 114.73 (s), 21.27 (s).

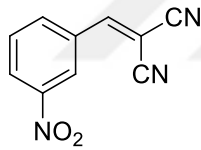
2-(4-Metilbenziliden)malononitril sentezi (YM-15)



4-Metil benzaldehit (10 mmol, 1,20 g), malononitril (10 mmol, 0,66 g) ve piriolidin (1 mmol, 0,0711 g) 12 mL'lik vida kapaklı şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (8 mL EtOH/2 mL H₂O) çözüldü. 3 saat sonunda ürün reaksiyon ortamında çöktü. Taşlı huni ile katı ürün süzüldü ve soğuk etil alkol su karışımı ile yıkandı. Taşlı hunide kalan ürün vakum altında kurutuldu.

Verim 1,4248 gr. %85. En. 135,3 °C. (Lit. 134-135 °C). IR (ATR) $\nu_{C\equiv N}$ 2222 cm^{-1} ; ¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ 8.49 (s, 2H), 7.87 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 7.45 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 2.42 (s, 6H). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ 161.79 (s), 146.15 (s), 131.16 (s), 130.64 (s), 129.24 (s), 114.89 (s), 113.93 (s), 80.42 (s), 21.95 (s).

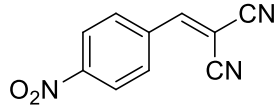
2-(3-Nitrobenziliden)malononitril sentezi (YM-16)



3-Nitro benzaldehit (10 mmol, 1,51 g), malononitril (10 mmol, 0,66 g) ve piriolidon (1 mmol, 0,0711 g) 12 mL'lik vida kapaklı şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (8 mL EtOH/2 mL H₂O) çözüldü. 3 saat sonunda ürün reaksiyon ortamında çöktü. Taşlı huni ile katı ürün süzüldü ve soğuk etil alkol su karışımı ile yıkandı. Taşlı hunide kalan ürün vakum altında kurutuldu.

Verim 1,4395 gr. %72. En. 105,8 °C. (Lit. 106,6-107 °C). IR (ATR) $\nu_{C\equiv N}$ 2222 cm^{-1} ; ¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ 8.78 (t, J = 1.8 Hz, 1H), 8.73 (s, 1H), 8.52 – 8.47 (m, 1H), 8.34 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.93 (t, J = 8.1 Hz, 1H). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ 159.78 (s), 148.51 (s), 136.34 (s), 132.94 (s), 131.65 (s), 128.41 (s), 125.32 (s), 114.15 (s), 113.10 (s), 85.43 (s).

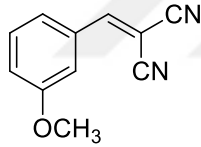
2-(4-Nitrobenziliden)malononitril sentezi (YM-17)



4-Nitro benzaldehit (10 mmol, 1,51 g), malononitril (10 mmol, 0,66 g) ve piriolidin (1 mmol, 0,0711 g) 12 mL'lik vida kapaklı şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (8 mL EtOH/2 mL H₂O) çözüldü. 3 saat sonunda ürün reaksiyon ortamında çöktü. Taşlı huni ile katı ürün süzüldü ve soğuk etil alkol su karışımı ile yıkandı. Taşlı hunide kalan ürün vakum altında kurutuldu.

Verim 1,5810 gr. %79. En. 160,4 °C. (Lit. 161-161,4 °C). IR (ATR) $\nu_{C\equiv N}$ 2222 cm^{-1} ; ¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ 8.73 (s, 1H), 8.43 (t, $J = 9.2$ Hz, 2H), 8.14 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ 159.78 (s), 150.18 (s), 137.16 (s), 131.92 (s), 124.87 (s), 114.10 (s), 113.00 (s), 86.44 (s).

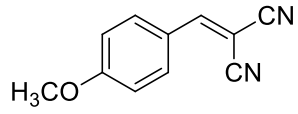
2-(3-Metoksibenziliden)malononitril sentezi (YM-18)



3-Metoksi benzaldehit (10 mmol, 1,36 g), malononitril (10 mmol, 0,66 g) ve piriolidin (1 mmol, 0,0711 g) 12 mL'lik vida kapaklı şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (8 mL EtOH/2 mL H₂O) çözüldü. 3 saat sonunda ürün reaksiyon ortamında çöktü. Taşlı huni ile katı ürün süzüldü ve soğuk etil alkol su karışımı ile yıkandı. Taşlı hunide kalan ürün vakum altında kurutuldu.

Verim 1,3588 gr. %74. En. 105 °C. (Lit. 105,6-106,2 °C). IR (ATR) $\nu_{C\equiv N}$ 2222 cm^{-1} ; ¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ 8.51 (d, $J = 7.0$ Hz, 5H), 7.56 (s, 2H), 7.54 (s, 7H), 7.53 (d, $J = 2.2$ Hz, 6H), 7.29 (dt, $J = 7.1, 2.4$ Hz, 1H), 3.82 (s, 16H). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ 161.88 (s), 159.94 (s), 132.92 (s), 131.19 (s), 123.43 (s), 120.72 (s), 115.65 (s), 114.61 (s), 113.68 (s), 82.37 (s), 55.89 (s).

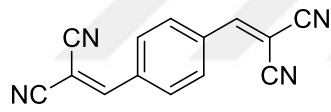
2-(4-Metoksibenziliden)malononitril sentezi (YM-19)



4-Metoksi benzaldehit (10 mmol, 1,36 g), malononitril (10 mmol, 0,66 g) ve pirolidin (1 mmol, 0,0711 g) 12 mL'lik vida kapaklı şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (8 mL EtOH/2 mL H₂O) çözüldü. 3 saat sonunda ürün reaksiyon ortamında çöktü. Taşlı huni ile katı ürün süzüldü ve soğuk etil alkol su karışımı ile yıkandı. Taşlı hunide kalan ürün vakum altında kurutuldu.

Verim 1,5516 gr. %84. En. 115,2 °C. (Lit. 113,6-114,2 °C). IR (ATR) $\nu_{C\equiv N}$ 2222 cm⁻¹; ¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ 8.41 (s, 1H), 7.99 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.23 – 7.16 (m, 2H), 3.89 (s, 3H). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ 164.84 (s), 160.95 (s), 133.85 (s), 124.61 (s), 115.71 (s), 115.29 (s), 114.40 (s), 77.35 (s), 56.41 (s).

2,2'-(1,4-Fenilenbis(metaniliden))dimalononitril sentezi (YM-20)



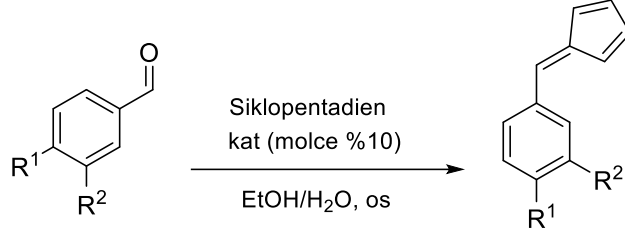
Tereftalaldehit (10 mmol, 1,34 g), malononitril (20 mmol, 1,32 g) ve pirolidin (1 mmol, 0,0711 g) 12 mL'lik vida kapaklı şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (8 mL EtOH/2 mL H₂O) çözüldü. 3 saat sonunda ürün reaksiyon ortamında çöktü. Taşlı huni ile katı ürün süzüldü ve soğuk etil alkol su karışımı ile yıkandı. Taşlı hunide kalan ürün vakum altında kurutuldu.

Verim 1,9452 gr. %84. En. 212 °C. (Lit. 212 °C). IR (ATR) $\nu_{C\equiv N}$ 2222 cm⁻¹; ¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ 8.64 (s, 2H), 8.10 (s, 4H). ¹³C NMR (151 MHz, DMSO) δ 160.32 (s), 135.83 (s), 131.34 (s), 114.31 (s), 113.24 (s), 85.21 (s).

3.2.2. Fulvenlerin sentezleri,

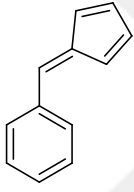
Aldehit (10 mmol) ve malononitril (10 mmol, 0,66 g) ve pirolidin (1 mmol, 0,0711 g) 12 mL'lik vida kapaklı şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (8 mL EtOH/2 mL H₂O) çözülür. Süre sonunda ürün reaksiyon ortamında çöker ve taşlı huni ile katı ürün süzülür

ve soğuk etil alkol su karışımı ile yıkanır. Taşlı hunide kalan ürün vakum altında kurutulur.



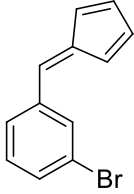
Şekil 3.3. Fulven sentezi genel gösterimi

(Siklopenta-2,4-dien-1-ylidenmetil)benzen sentezi (YM-31)



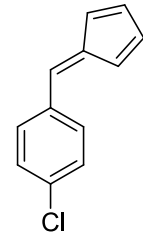
Benzaldehit (5 mmol, 0,53 g), siklopentadien (5 mmol, 0,33 g) ve pirolidin (0,5 mmol, 0,036 g) 12 mL'lik vida kapaklı şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (4 mL EtOH/1 mL H₂O) çözüldü. 4 saat sonunda reaksiyon buz dolabına konularak gece boyu bekletildi. Çökelti süzülüp kurutuldu.

1-Bromo-3-(siklopenta-2,4-dien-1-ylidenmetil)benzen sentezi (YM-32)



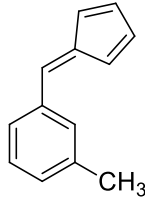
3-Bromo benzaldehit (5 mmol, 0,93 g), siklopentadien (5 mmol, 0,33 g) ve pirolidon (0,5 mmol, 0,036 g) 12 mL'lik vida kapaklı şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (4 mL EtOH/1 mL H₂O) çözüldü. 3 saat sonunda ürün reaksiyon ortamında çöktü ve çökelti süzülüp kurutuldu.

1-Kloro-4-(siklopenta-2,4-dien-1-ylidenmetil)benzene sentezi (YM-33)



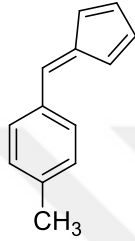
4-Kloro benzaldehit (5 mmol, 0,70 g), siklopentadien (5 mmol, 0,33 g) ve pirolidin (0,5 mmol, 0,036 g) 12 mL'lik vida kapaklı şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (4 mL EtOH/1 mL H₂O) çözüldü. 3 saat sonunda ürün reaksiyon ortamında çöktü ve çökelti süzülüp kurutuldu.

1-(Siklopenta-2,4-dien-1-ylidenmetil)-3-metilbenzen sentezi (YM-34)



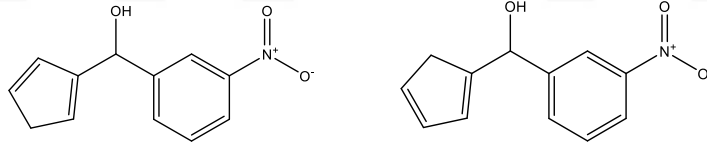
3-Metil benzaldehit (5 mmol, 0,60 g), siklopentadien (5 mmol, 0,33 g) ve pirolidon (0,5 mmol, 0,036 g) 12 mL'lik vida kapaklı vial şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (4 mL EtOH/1 mL H₂O) çözüldü. 3 saat sonunda ürün reaksiyon ortamında çöktü ve çökelti süzülüp kurutuldu.

1-(Siklopenta-2,4-dien-1-ylidenmetil)-4-metilbenzen sentezi (YM-35)



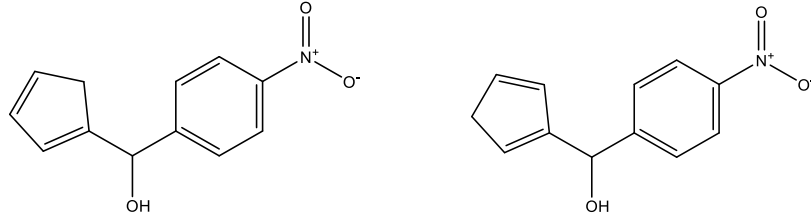
4-Metil benzaldehit (5 mmol, 0,60 g), siklopentadien (5 mmol, 0,33 g) ve pirolidon (0,5 mmol, 0,036 g) 12 mL'lik vida kapaklı şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (4 mL EtOH/1 mL H₂O) çözüldü. 24 saat sonunda ürün reaksiyon ortamında çöktü ve çökelti süzülüp kurutuldu.

Siklopenta-1,4-dien-1-yl(3-nitrofenil)metanol ve siklo-1,3-dien-1-yl(3-nitrofenil)metanol (1:1) sentezi (YM-36)



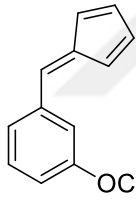
3-Nitro benzaldehit (5 mmol, 0,75 g), siklopentadien (5 mmol, 0,33 g) ve pirolidon (0,5 mmol, 0,036 g) 12 mL'lik vida kapaklı şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (4 mL EtOH/1 mL H₂O) çözüldü. 24 saat sonunda ürün reaksiyon ortamında çöktü ve çökelti süzülüp kurutuldu. Burada oluşan ürün beklenen fulven bileşiği oluşmamıştır. Oluşan ürünler siklopenta-1,4-dien-1-yl(3-nitrofenil)metanol ve siklo-1,3-dien-1-yl(3-nitrofenil)metanol 1:1 karışımıdır (Coşkun ve Erden 2011).

Siklopenta-1,4-dien-1-yl(4-nitrofenil)metanol ve siklo-1,3-dien-1-yl(4-nitrofenil)metanol (1:1) sentezi (YM-37)



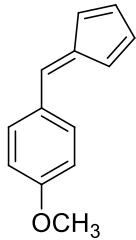
4-Nitro benzaldehit (5 mmol, 0,75 g), siklopentadien (5 mmol, 0,33 g) ve pirolidon (0,5 mmol, 0,036 g) 12 mL'lik vida kapaklı vial şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (4 mL EtOH/1 mL H₂O) çözüldü. 24 saat sonunda ürün reaksiyon ortamında çöktü ve çökelti süzülüp kurutuldu. Burada oluşan ürün beklenen fulven bileşiği oluşmamıştır. Oluşan ürünler siklopenta-1,4-dien-1-yl(4-nitrofenil)metanol ve siklo-1,3-dien-1-yl(4-nitrofenil)metanol 1:1 karışımıdır (Coşkun ve Erden 2011).

1-(Siklopenta-2,4-dien-1-ylidenmetil)-3-metoksibenzen sentezi (YM-38)



3-Metoksi benzaldehit (5 mmol, 0,68 g), siklopentadien (5 mmol, 0,33 g) ve pirolidon (0,5 mmol, 0,036 g) 12 mL'lik vida kapaklı şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (4 mL EtOH/1 mL H₂O) çözüldü. 24 saat sonunda ürün reaksiyon ortamında çöktü ve çökelti süzülüp kurutuldu.

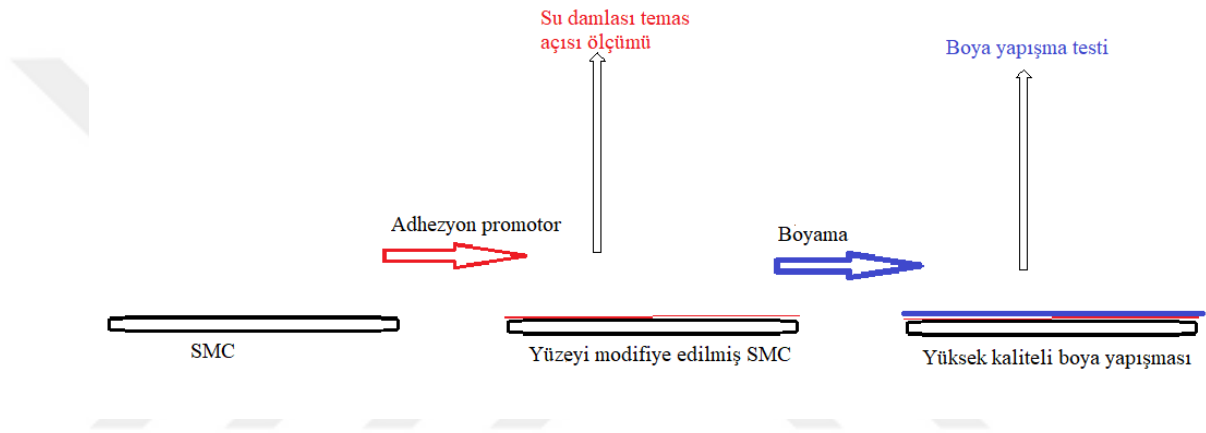
1-(Siklopenta-2,4-dien-1-ylidenmetil)-4-metoksibenzen sentezi (YM-39)



4-Metoksi benzaldehit (5 mmol, 0,68 g), siklopentadien (5 mmol, 0,33 g) ve pirolidon (0,5 mmol, 0,036 g) 12 mL'lik vida kapaklı şişe içerisinde etil alkol-su karışımında (4 mL EtOH/1 mL H₂O) çözüldü. 6 saat sonunda ürün reaksiyon ortamında çöktü ve çökelti süzülüp kurutuldu.

3.3. Yüzeylerin Hazırlanması ve Test Edilmesi

Yapılan denemelerde her kimyasal için 2 adet SMC parça uygulaması gerçekleştirildi. Yüzeyi modifiye edilen parçalardan bir tanesi boyandı ve boya yapışma testleri uygulandı. Yüzeyi modifiye edilen ikinci SMC parça üzerinden su damlası temas açısı ölçümleri gerçekleştirildi. Çalışmanın uygulama şeması Şekil 3.4’de verilmiştir. İşlem görmemiş SMC’nin su damlası temas açısı ölçümü $78,26^\circ (\pm 2,14)$ olarak ölçülmüştür. Su damlası temas açıları, adhezyon test sonuçları ve çapraz kesim sonuçları tablolarda verilmiştir. Denenen bileşiklerin SMC ile etkileşimi FTIR-ATR spektrumları üzerinden incelenmiştir.

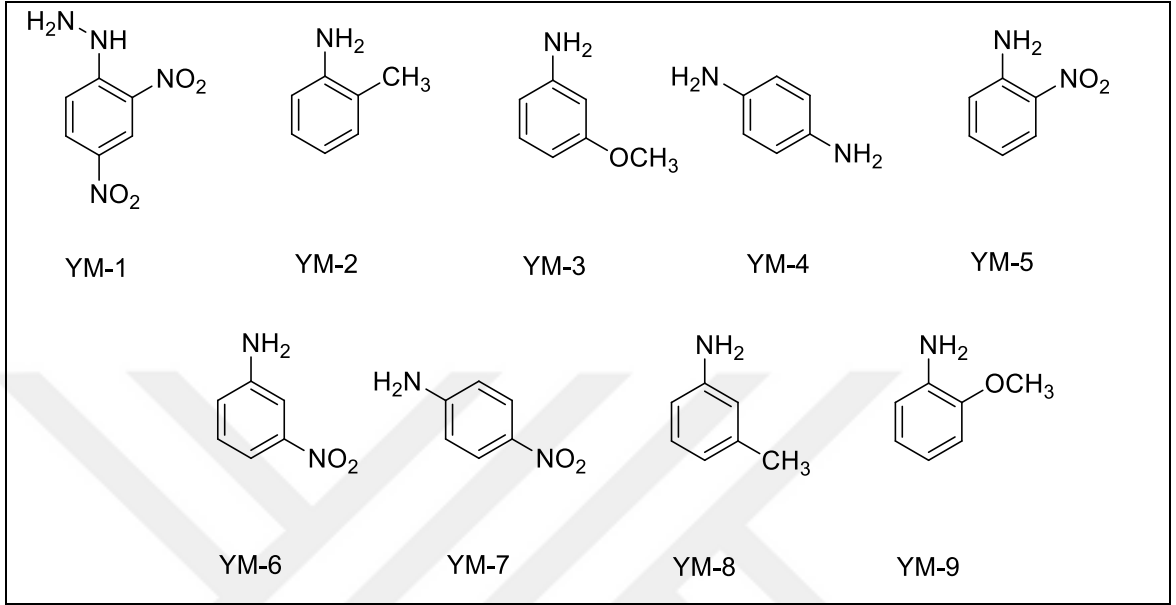


Şekil 3.4. Çalışmada takip edilen uygulama şeması

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

İlk olarak Çizelge 4.1’de verilen bir seri arilamin bileşikleri ile deneme gerçekleştirildi.

Çizelge 4.1. Arilamin bileşikleri formül tablosu

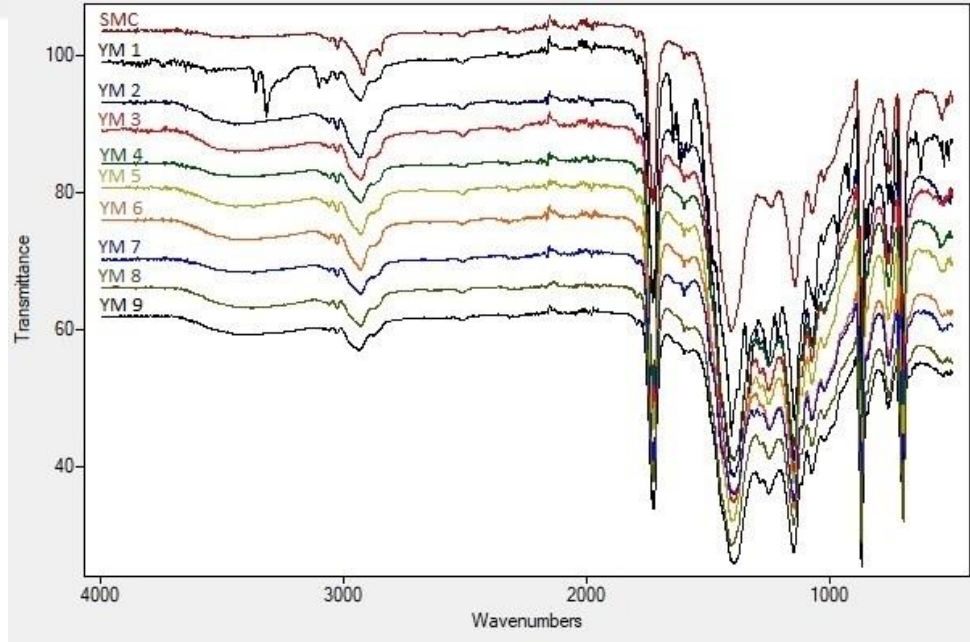


Yapılan çapraz kesim testleri sonucunda arilamin grubu bileşik serisinden başarılı sonuç elde edilmedi. Yapılan temas açısı ölçümlerinde yeterli sonuçlar alınsa da boya tutunması sağlanamadı (Çizelge 4.2.). Bu olumsuz durumun arilaminlerin boya ile uyumsuzluğundan olduğu öngörüldü.

Çizelge 4.2. Arilamin grubu test sonuçları tablosu

Bileşik	Boya Yapışması (psi)	Su Damlası Temas Açısı (°)	Cross-cut
YM-1	239	61,75(±3,51)	2B
YM-2	275	47,57(±12,92)	2B
YM-3	185	56,36(±7,56)	0B
YM-4	337	75,82(±5,96)	0B
YM-5	227	61,54(±4,42)	0B
YM-6	74	59,44(±12,47)	0B
YM-7	291	43,35(±6,69)	0B
YM-8	188	61,75(±9,66)	2B
YM-9	322	63,94(±9,37)	2B

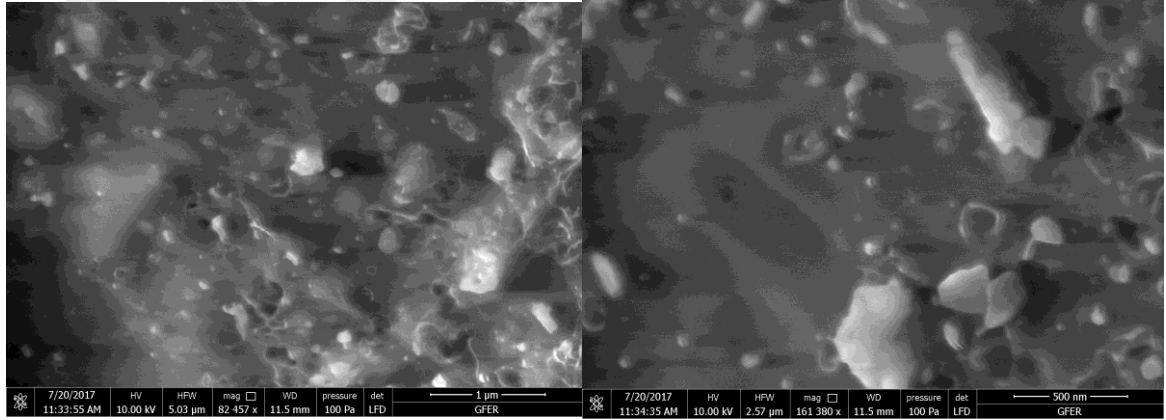
Yüzey modifikasyonu sonrası SMC yüzeyinden alınan FTIR-ATR spektrumları kimyasalların SMC yüzeyine başarılı bir şekilde yüklendiğini gösterdi (Şekil 4.1.).



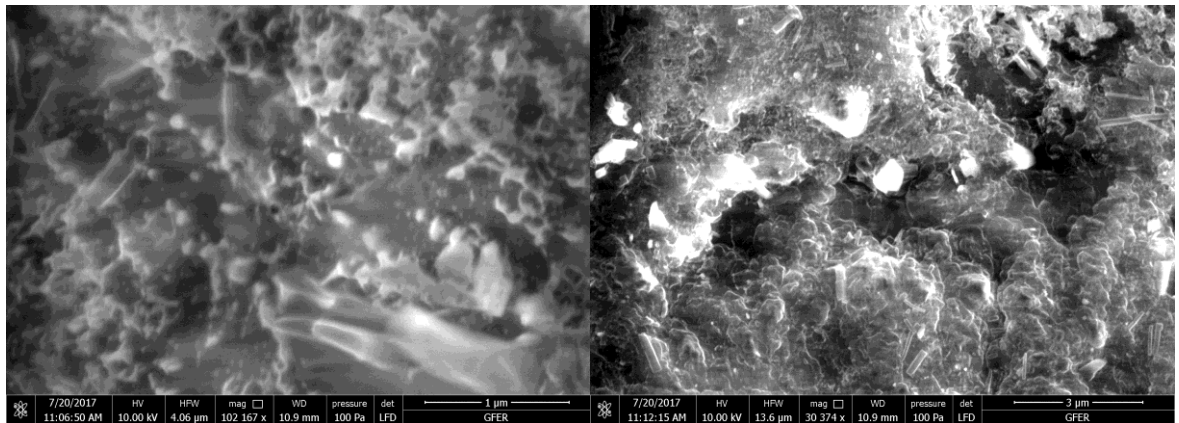
Şekil 4.1. Arilamin bileşiklerinin SMC üzerinden FTIR-ATR spektrumları

Alınan sonuçlarda fenil hidrazin incelendiğinde aromatik halka üzerinde güçlü elektron çekici grup varlığında sonuçların göreceli olarak daha iyi olduğu tespit edildi. Bu durumun varlığı bir dizi ikincil aromatik amin (diarilaminler) denemeleri için öncül bilgi vermiş oldu. Arilamin grubu serisi için temas açısı ölçümleri her bileşik için işlem görmemiş SMC yüzeyinden daha düşük olduğunu gösterdi (Çizelge 4.2.). YM-1, YM-2, YM-8 ve YM-9 çapraz kesim sonuçları işlem görmemiş SMC'den nispeten daha iyi sonuç vermesine rağmen başarılı kabul edilmedi.

Şekil 4.2.'te işlem görmemiş SMC yüzeyinin ve Şekil 4.3.'te YM-1 ile modifiye edilmiş SMC yüzeylerin SEM görüntüleri verilmiştir. SMC yüzeyinde modifikasyon sonrası kimyasal birikme görülmektedir.

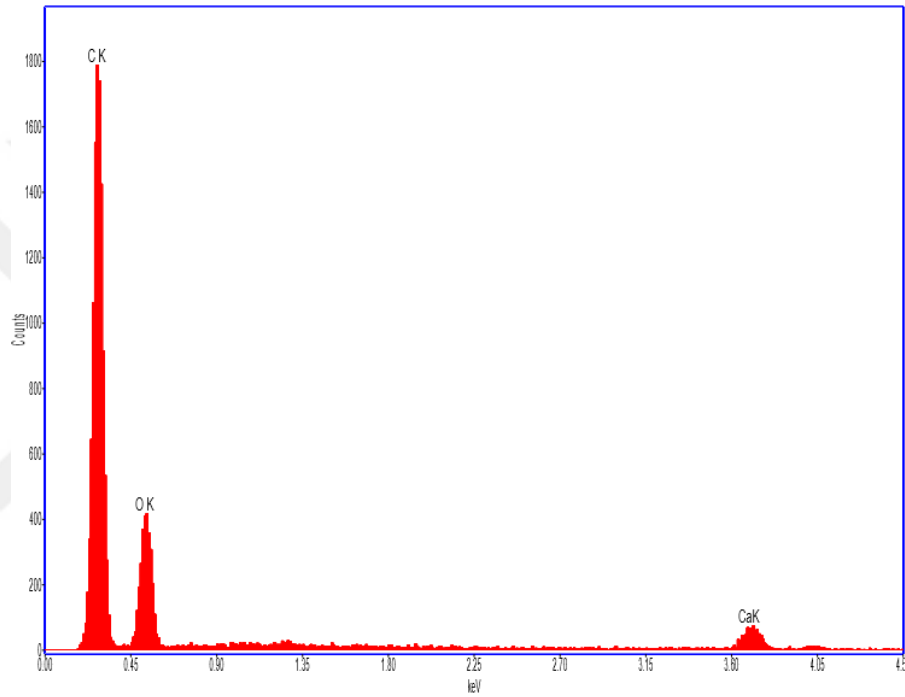


Şekil 4.2. İşlem görmemiş SMC yüzeyinin SEM görüntüsü

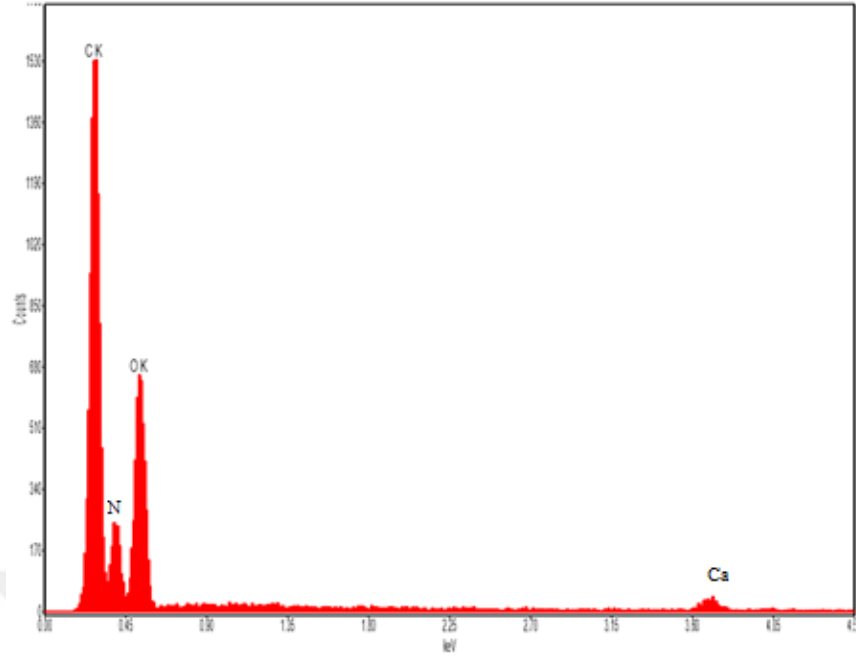


Şekil 4.3. YM-1 ile modifiye edilmiş SMC yüzeyinin SEM görüntüsü

İşlem görmemiş SMC yüzeyinin EDS spektrumu alındığında yüzeyde C, O ve Ca atomları görülmektedir (Şekil 4.4.). YM-1 ile modifiye edilmiş SMC yüzeyinin EDS spektrumu alındığında SMC piklerine ek olarak N atomuna ait pikin oluşması yüzeyde kimyasalın biriktiğini doğrulamaktadır (Şekil 4.5.).

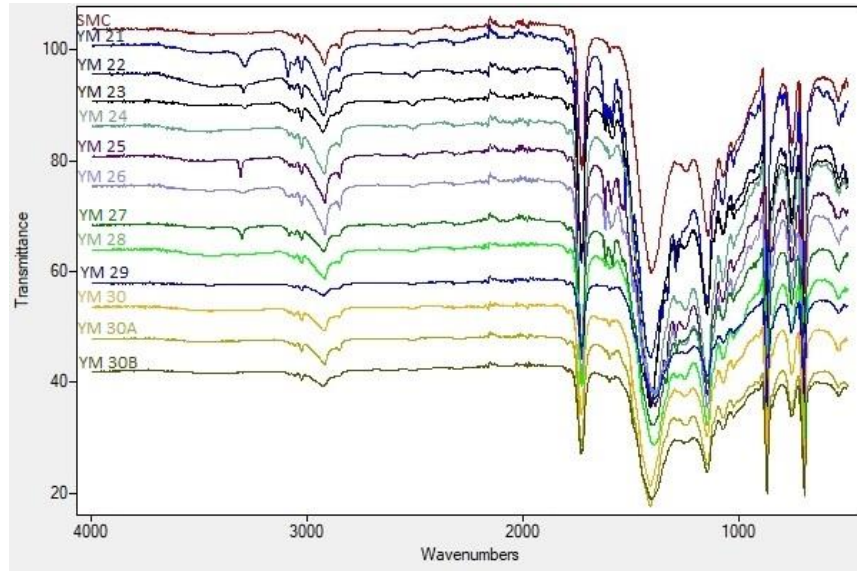


Şekil 4.4. İşlem görmemiş SMC yüzeyinin EDS spektrumu



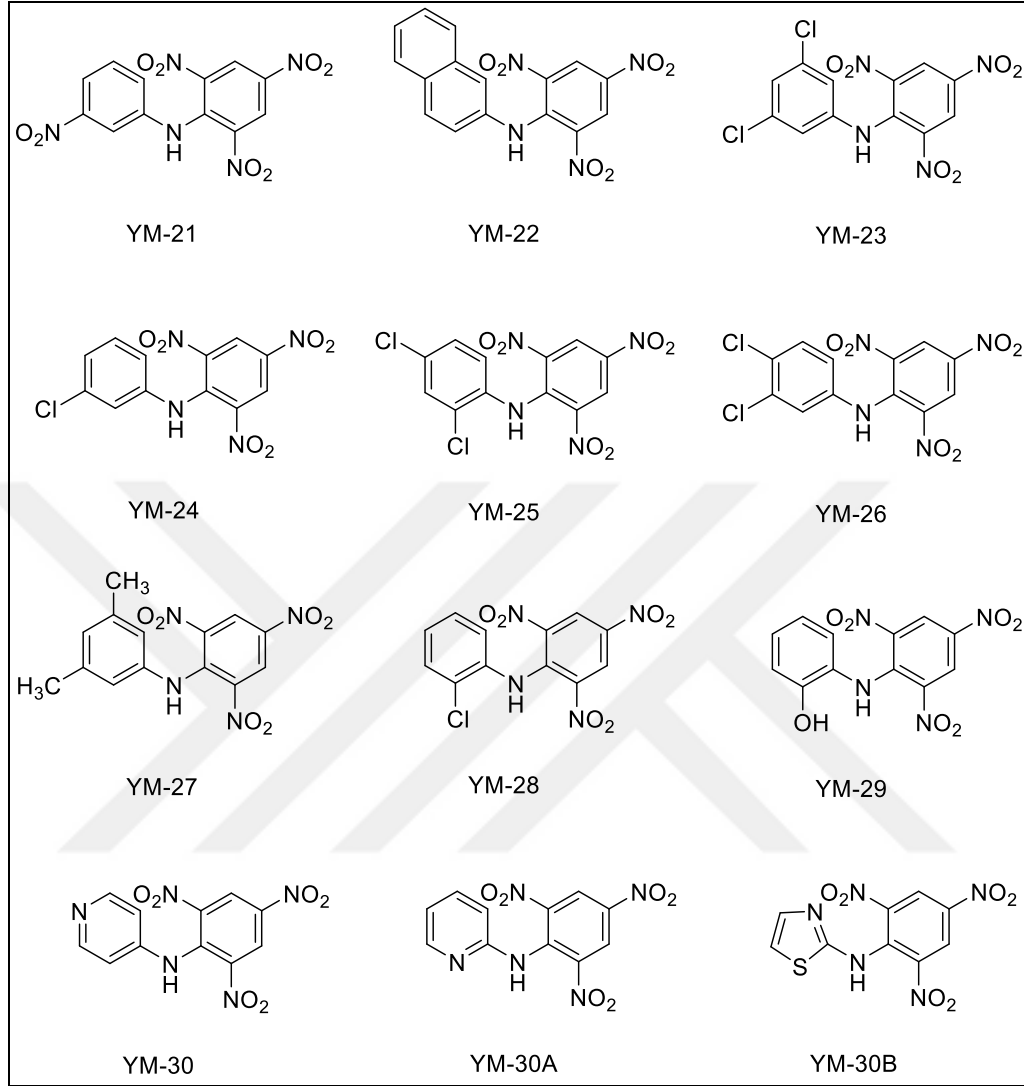
Şekil 4.5. YM-1 ile modifiye edilmiş SMC yüzeyinin EDS spektrumu

Çizelge 4.3'te belirtilen ikincil aromatik aminlerin aynı şartlar altında SMC yüzeyine uygulanması sağlandı. Uygulama sonrası modifiye edilmiş SMC yüzeylerinin FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.6'da verilmiştir.



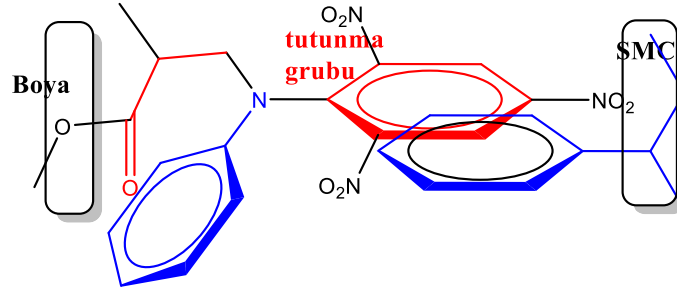
Şekil 4.6. Diarilamin bileşiklerinin SMC üzerinden FTIR-ATR spektrumları

Çizelge 4.3. Diarilamin bileşikleri formüller tablosu



Spektrumlar incelendiğinde YM-21, YM-23, YM-25 ve YM-26 uygulamaları sonrası spektrumda 3290 cm^{-1} 'de N-H pikleri belirgin olarak, aminden kaynaklı C=C titreşimleri 1620 cm^{-1} ve 1592 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. C=O bandında herhangi bir değişim gözlemlenmedi.

SMC matrisi içerisindeki elektronca zengin aromatik halkalar ile 2,4,6-trinitrofenil grupları arasında etkileşim varsayımı ve nükleofilik NH grubu akrilat esaslı otomotiv boyası ile Michael katılması gerçekleştirdiği Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Diarilaminler ile SMC arasındaki π - π etkileşim ve Boya ile Michael Katılması

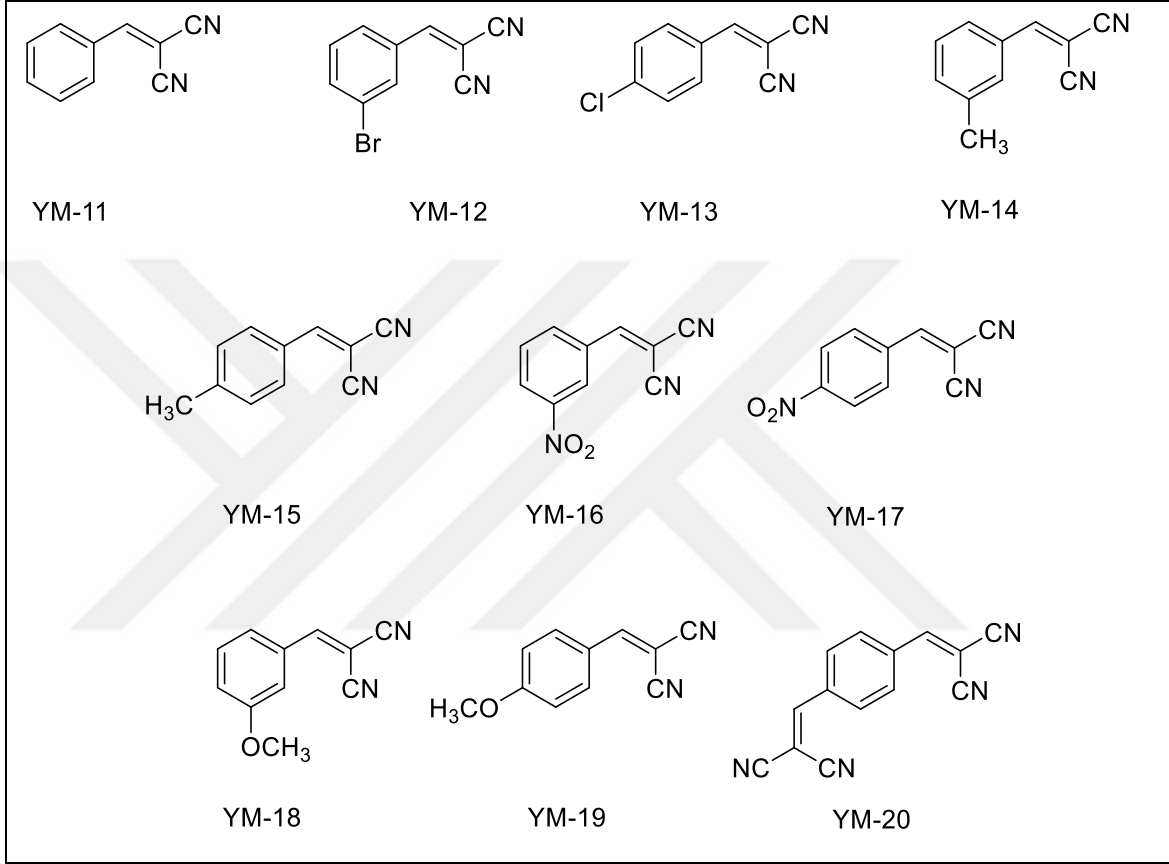
Diarilaminlerin tümünün çapraz kesim testinden geçtiği Çizelge 4.4'ten de görülmektedir. YM-21, YM-22, YM-28 ve YM-29 hariç diğer tüm diarilaminlerin su damlası temas açısını arttırdığı görüldü. Su damlası temas açısındaki değişimlere rağmen her örnek Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi eşit kalitede boyandı ve iyi derecede çapraz kesim test sonucu verdi.

Çizelge 4.4. Diarilamin grubu test sonuçları tablosu

Bileşik	Boya Yapışması (psi)	Su Damlası Temas Açısı (°)	Cross-cut
YM-21	208	63,94(±9,37)	5B
YM-22	227	60,5(±5,72)	5B
YM-23	226	83,4(±1,61)	5B
YM-24	247	92,65(±1,62)	5B
YM-25	155	81,97(±3,07)	5B
YM-26	146	83,1(±0,62)	5B
YM-27	219	83,66(±1,44)	4B
YM-28	217	66,34(±27,4)	5B
YM-29	176	76,79(±2,71)	4B
YM-30	193	93,39(±1,69)	4B
YM-30A	124	82,41(±6,57)	3B
YM-30B	208	83,79(±0,9)	5B

Ylidenmalononitril (Çizelge 4.5) denemelerinde boya yapışması bazı örneklerde sağlanabildi. Boya yapışması ile ylidenmalononitril bileşiğinde bulunan fonksiyonel grupların Hammet sabitleri arasında bir korelasyon tespit edilemedi.

Çizelge 4.5. Ylidenmalononitril bileşikleri formül tablosu

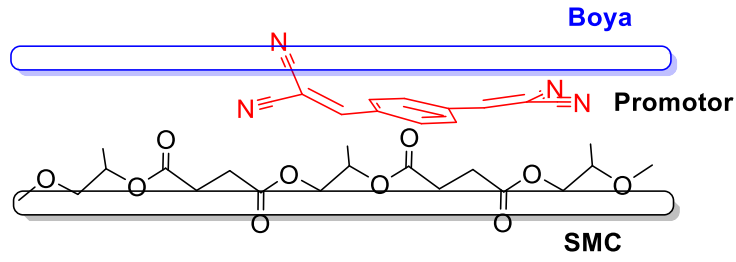


Ylidenmalononitril serisi bileşikler SMC yüzeyine uygulandıklarında yüzeyin hidrofilitisini arttırdığı su damlası temas açısı ölçümlerinden görülmektedir (Çizelge 4.6.). Tüm ylidenmalononitril bileşiklerinin uygulama sonrası su damlası temas açıları işlem görmemiş SMC yüzeyine göre daha düşük sonuç vermiştir. Fenil grubundaki süstitüentlerin para konumunda H (YM-11) ve Cl (YM-13) olduğunda yapışma özelliği cross-cut testinden geçemedi. En iyi cross-cut sonuçları aromatik halka üzerindeki süstitüentlerin elektron çeken m-Br (YM-12), p-NO₂ (YM-17) ve p-(CN)₂CCH (YM-20) olduğu bileşiklerde elde edildi (Çizelge 4.6.).

Çizelge 4.6. Ylidenmalononitril bileşik serisi test sonuçları ve Hammet sabitleri

Bileşik	Boya Yapışması (psi)	Su Damlası Temas Açısı (°)	Cross-cut	Hammet Sabiti (σ)
YM-11	147	63,4	0	0
YM-12	324	34,42	5	0,36
YM-13	297	47,88	0	0,21
YM-14	184	54,67	1	-0,11
YM-15	237	67,04	3	-0,19
YM-16	230	42,8	4	0,66
YM-17	250	60,65	5	0,75
YM-18	239	53,99	3	0,05
YM-19	244	59,02	4	0,4
YM-20	304	54,36	5	0,53

Su damlası temas açısı değerleri ile boyanabilirlik arasında tam bir korelasyon tespit edilemedi. YM-12 ($34,42^\circ$) en düşük su damlası temas açısına sahip iken YM-17 ($60,65^\circ$) daha yüksek su damlası temas açısına sahip olmasına rağmen aynı cross-cut sonucunu vermişlerdir. Bu durum SMC yüzeyi ile akrilat bazlı boyanın yüzey modifiye edicilerin arasındaki moleküller arası etkileşimlerin varlığı olarak yorumlanmıştır. Güçlü elektron çekici grupların varlığı halkayı pozitif yüklü hale getirdiği ve nitril grubunun negatif yükler kazandığı varsayılarak açıklanmaktadır. SMC matrisinde var olan doymamış polyesterin ester gruplarındaki oksijen atomlarının n-elektronları ve modifiye edicilerin elektron eksikliği olan aromatik halkaları arasında kovalent olmayan etkileşim olmaktadır (Şekil 4.8.). Kısmen negatif yüklü azot atomları yukarı yönde yönelerek akrilat bazlı otomotiv boyası ile dipol-dipol etkileşim ile güçlü yapışma sağlamaktadır.



Şekil 4.8. Doymamış polyester ile YM-20 arasındaki etkileşimin gösterimi

Bu etkileşimlerin ispatı için DMSO-d₆ içerisinde farklı sıcaklıklarda YM-20, tereftalaldehit ve bu ikisinin birlikte farklı sıcaklıklarda T_1 analizleri gerçekleştirildi. Tereftalik asit ile benzerliği ve hidrojene sahip olmasından dolayı ölçümler tereftalaldehit ile gerçekleştirildi. İlk olarak aldehit bileşiğinin ¹H NMR spektrumu farklı sıcaklıklarda ölçüldü, aldehit ve aromatik protonları için kimyasal kaymalar tespit edildi. Aynı protonlar için T_1 durulma süreleri ölçüldü (Çizelge 4.7.). Benzer ölçümler YM-20 içinde gerçekleştirildi (Çizelge 4.8.). Daha sonra eşit miktarda aldehit ve YM-20 DMSO-d₆ içerisinde karıştırıldı ve ¹H NMR ölçümleri ile T_1 durulma süreleri ölçüldü (Çizelge 4.9.). Burada A aldehitin aldehit protonunu, B aldehitin aromatik protonunu göstermektedir.

Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıklardaki tereftalaldehit protonlarının durulma süreleri

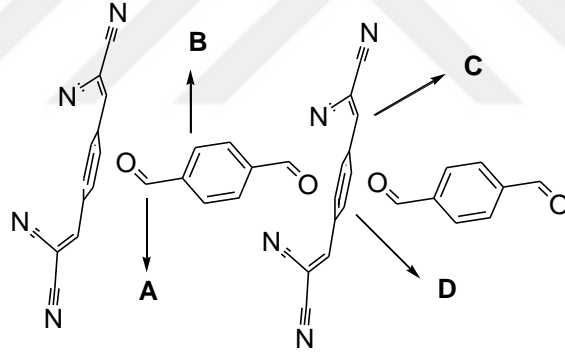
T (K)	δ^A	δ^B	T_1^A (s)	T_1^B (s)
300	10,15	8,12	3,339	3,111
303	10,15	8,12	3,589	3,274
308	10,15	8,12	3,563	3,261
313	10,15	8,12	4,258	3,867

Karışımındaki bileşikler için önemli bir kimyasal kayma tespit edilmedi. Buna rağmen durulma sürelerinde ciddi değişimler görüldü. Aldehite ait protonların karışım içerisindeki durulma sürelerinde artış tespit edildi (Çizelge 4.7.). Burada C benzilidenmalononitrilin vinilik protonunu, D benzilidenmalononitrilin aromatik protonunu göstermektedir.

Çizelge 4.8. Farklı sıcaklıklardaki YM-20 protonlarının durulma süreleri

T (K)	δ^C	δ^D	T_1^C (s)	T_1^D (s)
300	8,64	8,10	2,463	1,884
303	8,63	8,10	2,509	1,932
308	8,63	8,10	2,639	2,008
313	8,62	8,10	2,803	2,121

Yapılan T_1 ölçümlerinin sonuçlarının yorumlarına göre aldehit ile YM-20 arasında Şekil 4.9.'da gösterildiği gibi bir etkileşim söz konusu olabilmektedir. Aldehit ve YM-20'nin vinilik protonları aromatik protonlar ile karşılaştırıldığında daha belirgin olmaktadır (Çizelge 4.10) . Bu iki molekül arasındaki etkileşimde aldehit oksijeni ile π -konjüge sistemin vinilik kısmına daha yakın olan noktalardan olması gerektiği varsayımına neden olmaktadır.



Şekil 4.9. Aldehit ile YM-20 arasındaki etkileşimin gösterimi

Çizelge 4.9. Farklı sıcaklıklardaki YM-20 ve aldehit karışımının protonları durulma süreleri

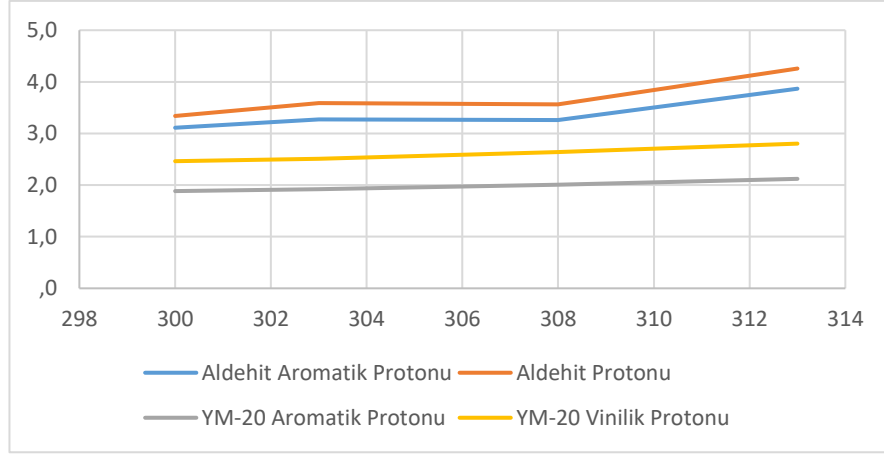
T (K)	δ^A	δ^B	δ^C	δ^D	T_1^A (s)	T_1^B (s)	T_1^C (s)	T_1^D (s)
300	10,14	8,12	8,63	8,1	4,213	3,471	2,326	1,825
303	10,14	8,12	8,63	8,1	4,437	3,646	2,373	1,847
308	10,14	8,12	8,62	8,1	4,854	3,911	2,478	1,92
313	10,15	8,12	8,62	8,1	5,179	4,199	2,58	1,995

SMC'nin daldırıldığı DMSO içerisindeki YM-20 çözeltisi NMR'da incelendiğinde SMC parçadan çözücüye herhangi bir geçiş olmadığı tespit edildi.

Çizelge 4.10. Aldehit ve YM-20 ile karışım halindeki pik kaymaları ve durulma süreleri % değişimleri

T (K)	T_1^A	T_1^B	T_1^C	T_1^D
300	26,18	11,57	-5,56	-3,13
303	24,63	11,36	-5,42	-3,95
308	36,23	19,93	-6,10	-4,38
313	21,63	8,59	-7,96	-5,94

Aldehit ve YM-20 bileşiklerinin T_1 analiz sonuçları incelendiğinde NMR'ın en temel prensibi olan sıcaklık ile süre uzaması Şekil 4.10'de gösterildiği gibi doğrulanmaktadır.



Şekil 4.10. Ölçümü yapılan protonların sıcaklık ile T_1 süresi değişimleri grafiği

SMC'lerin doymamış ester ile stirenin kopolimerizasyonundan kaynaklanan nispeten yüksek apolar bileşenlere sahip olduğunu göz önüne alarak DMSO-d₆'da toluen (Çizelge 4.11.) ve YM-20 (Çizelge 4.8.) için T_1 ölçümleri yapıldı. Ölçümler arasındaki farklar Çizelge 4.12.'de, yüzde değişimler çizelge 4.13'da verilmiştir. Her iki bileşik içinde tüm protonların durulma sürelerindeki artış moleküller arasındaki etkileşimi kanıtlamaktadır. Burada E toluenin m-aromatik protonunu, F toluenin o-aromatik protonunu, G toluenin p-aromatik protonunu, H toluenin metil protonunu göstermektedir.

Çizelge 4.11. Farklı sıcaklıklardaki toluen protonlarının durulma süreleri

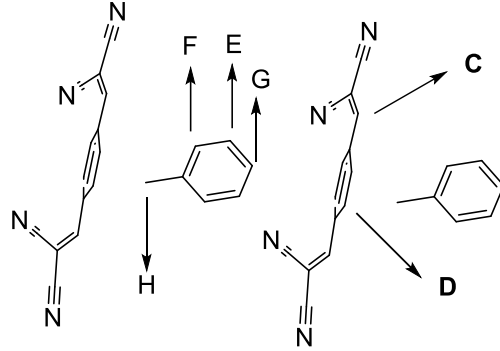
Sıcaklık (K)	δ^E	T_1^E (s)	δ^F	T_1^F (s)	δ^G	T_1^G (s)	δ^H	T_1^H (s)
300	7,27	7,8	7,18	7,51	7,15	8,1	2,31	4,85
303	7,27	8,65	7,18	8,29	7,15	8,84	2,31	5,29
308	7,27	9,27	7,18	8,90	7,15	9,55	2,31	5,63
313	7,27	9,91	7,18	9,48	7,15	10,16	2,31	5,96

Çizelge 4.12 Saf tolüen ve YM-20'nin karışım halinde durulma süreleri

Sıcaklık (K)	T_1^E	T_1^F	T_1^G	T_1^H	T_1^D	T_1^C
300	9,04	8,78	10,11	5,35	1,93	2,64
303	9,72	9,26	10,05	5,62	1,96	2,73
308	10,57	10,08	10,53	6,00	2,03	2,88
313	12,05	11,33	12,03	6,54	2,17	3,08

Çizelge 4.13. Saf tolüen ve YM-20 ile karışım halindeki durulma süreleri % değişimleri

Sıcaklık (K)	T_1^E	T_1^F	T_1^G	T_1^H	T_1^D	T_1^C
300	15,86	16,87	24,78	10,42	2,60	6,98
303	12,40	11,75	13,72	6,26	1,98	8,73
308	13,96	13,33	10,28	6,58	1,25	9,06
313	21,54	19,49	18,41	9,76	2,50	9,74



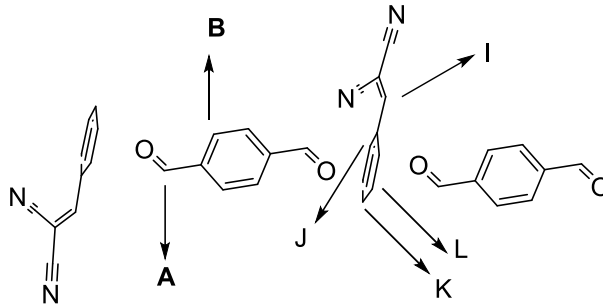
Şekil 4.11. Tolüen ile YM-20 arasındaki etkileşimin gösterimi

Yapılan ölçümler sonucunda tolüen ve YM-20 bileşiğinin Şekil 4.11'de gösterildiği gibi etkileşimde olacağı tahmin edilmiştir.

Benzer bir çalışmada boya yapışması zayıf olan ve üzerinde fonksiyonel grup bulundurmayan YM-11 bileşiği ile gerçekleştirildi. Çalışmada YM-11 bileşiğinin T_1 süreleri ölçülerek Çizelge 4.14’te verilmiştir. Burada I YM-11’in vinilik protonunu, J o-aromatik protonunu, K benzilidenmalononitrilin p-aromatik protonunu, L o-aromatik protonunu göstermektedir.

Çizelge 4.14. Farklı sıcaklıklardaki YM-11 protonlarının durulma süreleri

Sıcaklık (K)	δ^I	T_1^I (s)	δ^J	T_1^J (s)	δ^K	T_1^K (s)	δ^L	T_1^L (s)
300	8,56	3,211	7,96	2,733	7,7	3,152	7,63	2,735
303	8,55	3,295	7,96	2,83	7,7	3,19	7,63	2,832
308	8,55	3,606	7,96	3,098	7,7	3,555	7,63	3,093
313	8,55	3,863	7,96	3,345	7,7	3,816	7,63	3,343



Şekil 4.12. Aldehit ile YM-20 arasındaki etkileşimin gösterimi

YM-11 bileşiği ve aldehit arasındaki etkileşimin diğer örnekler ile benzer şekilde Şekil 4.12’te gösterildiği gibi olması beklenmektedir. Çizelge 4.15’de YM-11 ve aldehitin karışım halindeki ölçüm sonuçları ve çizelge 4.16’te ölçümlerin % değişimleri verilmiştir.

Çizelge 4.15. Farklı sıcaklıklardaki YM-11 ve aldehit karışımının protonları durulma süreleri

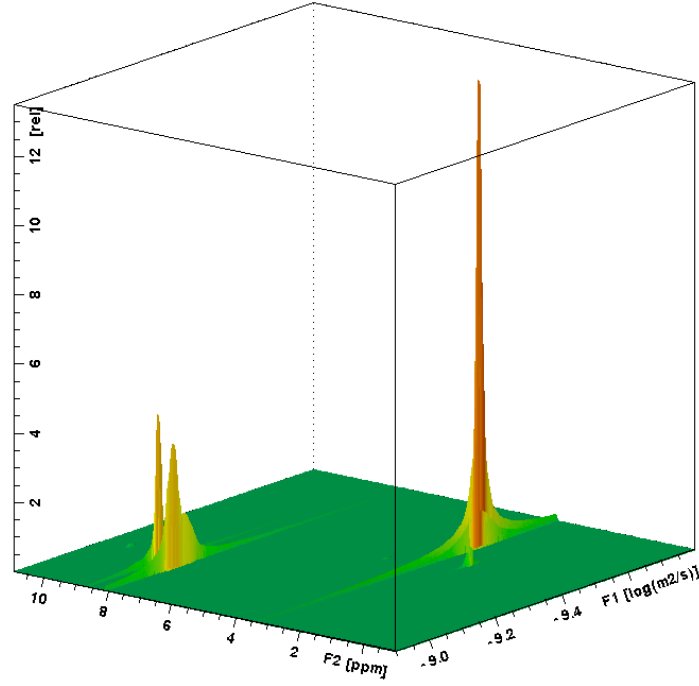
Sıcaklık (K)	δ^B	T_1^B (s)	δ^A	T_1^A (s)	δ^I	T_1^I (s)	δ^J	T_1^J (s)	δ^K	T_1^K (s)	δ^L	T_1^L (s)
300	8,1218	3,638	10,1441	4,129	8,56	3,171	7,96	2,701	7,7	3,112	7,63	2,7
303	8,1219	3,811	10,1456	4,350	8,55	3,334	7,96	2,835	7,7	3,269	7,63	2,843
308	8,1221	4,171	10,1458	4,736	8,55	3,617	7,96	3,077	7,7	3,552	7,63	3,089
313	8,1199	4,517	10,1483	5,185	8,55	3,888	7,96	3,334	7,7	3,86	7,63	3,341

Yapılan ölçüm sonuçları incelendiğinde bileşiklerin T_1 ölçümlerindeki değişimlerin yönleri YM-20 ile aynı ancak oran olarak oldukça düşük olmaktadır. Burada YM-20 bileşiğindeki güçlü elektron çekici grupların varlığının etkileşimi güçlendirdiğini ispat etmektedir. YM-11 gibi elektron çekici grubu bulunmayan örnekte de etkileşim var olduğunu ancak boya yapışmasına yetecek düzeyde olmadığını göstermiştir.

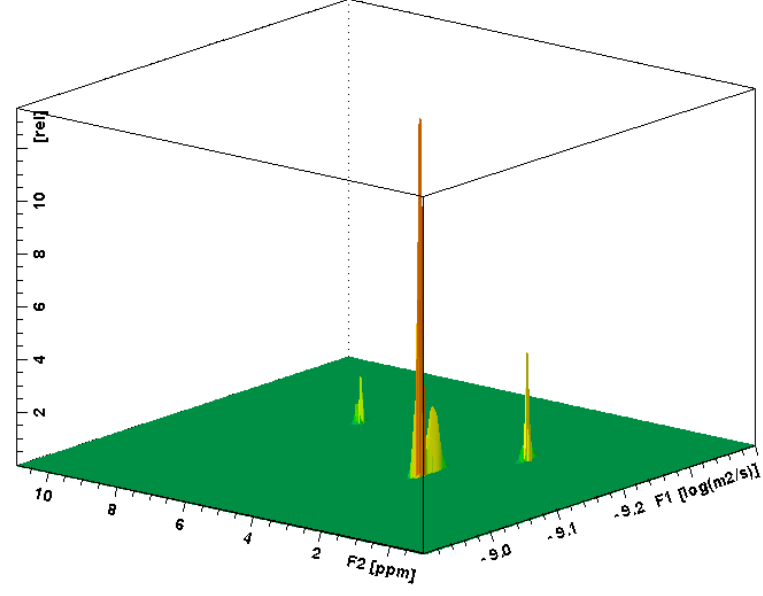
Çizelge 4.16. Aldehit ve YM-11 ile karışım halindeki durulma süreleri % değişimleri

Sıcaklık (K).	T_1^A (s)	T_1^B (s)	T_1^I (s)	T_1^J (s)	T_1^K (s)	T_1^L (s)
300	23,66	16,94	-1,25	-1,17	-1,27	-1,28
303	21,20	16,40	1,18	0,18	2,48	0,39
308	32,92	27,91	0,31	-0,68	-0,08	-0,13
313	21,77	16,81	0,65	-0,33	1,15	-0,06

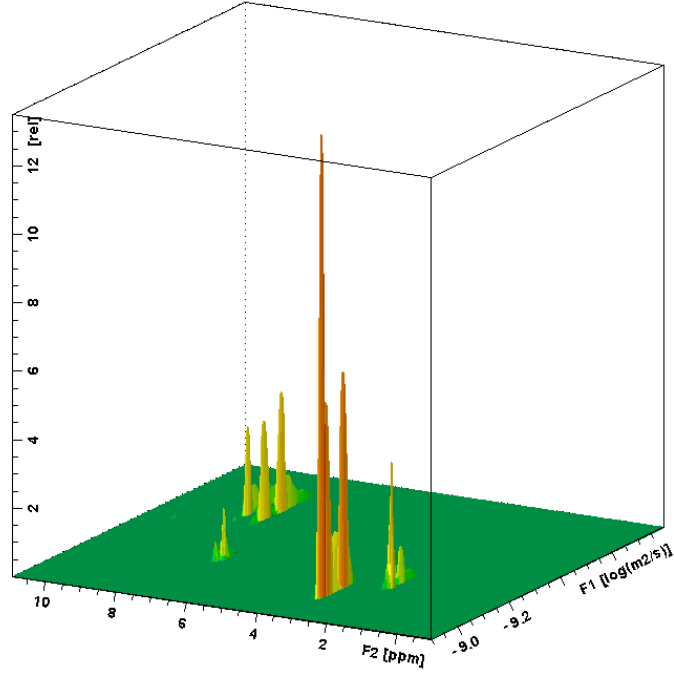
Toluen (Şekil 4.13) ve YM-20 (Şekil 4.14) bileşikleri için DMSO- d_6 içerisinde DOSY NMR deneyleri gerçekleştirildi. Deney sonucunda piklerin hareketliliğinin değiştiği Şekil 4.15’de görülmektedir. YM-20 bileşiğine ait protonlar çözücü içerisinde daha yavaş hareket etmeye başlamakta ve tolüen bileşiğine ait protonlar kısmen hızlanmaktadır.



Şekil 4.13. YM-20 bileşiğinin DMSO-d₆ içerisindeki DOSY sonucu



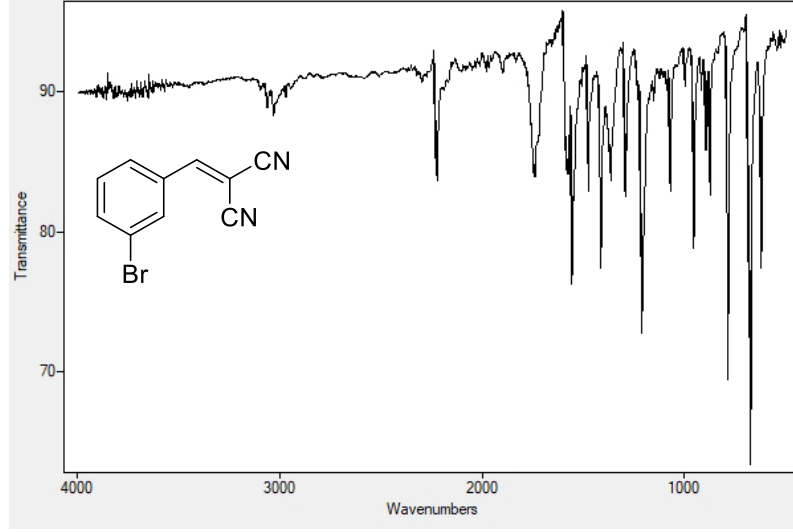
Şekil 4.14. Toluen bileşiğinin DMSO-d₆ içerisindeki DOSY sonucu



Şekil 4.15. Toluen ve YM-20 bileşiklerinin DMSO-d₆ içerisindeki DOSY sonucu

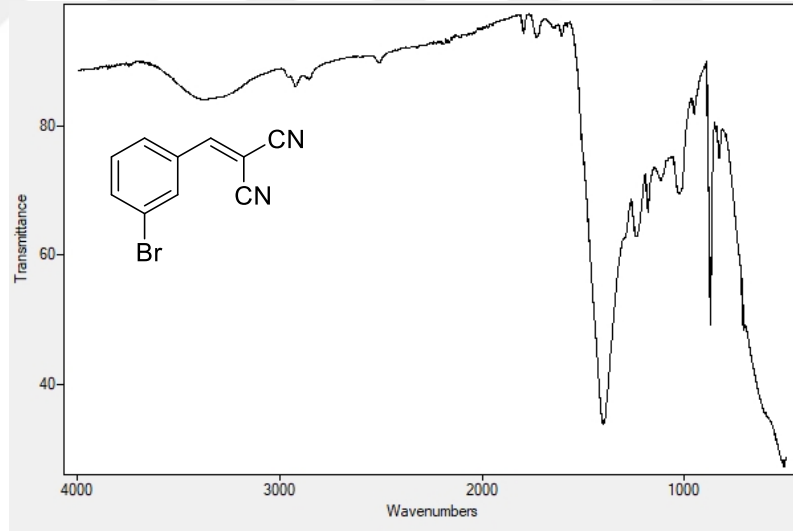
Aynı zamanda SMC parça kesilip incelendiğinde yüzey modifiye edici kimyasalın SMC parçaya yüzeyden içeri doğru nüfus ettiğini göstermiştir. İçe difüzyon ile yüzey modifiye edici daha geniş bir yüzeyde kaplama yapmaktadır. Bu durumda boya için daha fazla tutunma alanı oluşturmaktadır.

Bir cam yüzeyine SMC parçaların boyamasında kullanılan boya sürülerek kurutuldu ve bu boya kaplı cam levha yüzey modifiye edici kimyasala daldırılıp SMC yüzeyi modifiye edilir gibi aynı işlemlere maruz bırakıldı. Uygulama sonrası modifiye edici kimyasal ile kaplı boyanın FTIR-ATR spektrumları alındı (Şekil 4.16). Bu spektrumlar yüzey modifiye edici ile boya etkileşimin -CN grupları üzerinden olduğunu göstermiştir. Spektrumlar incelendiğinde yüzey modifiye edicide var olan -CN gruplarının soğurum bantlarının uygulama sonrası kaybolduğu gözlenmiştir.



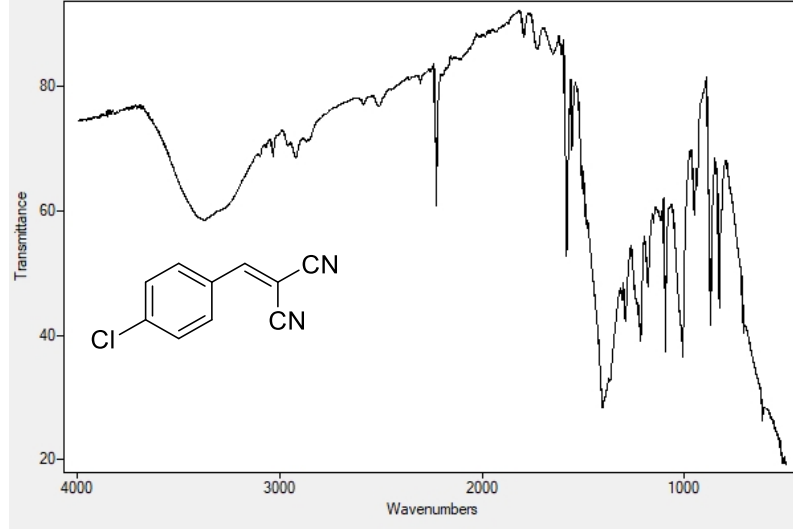
Şekil 4.16. YM-12 FTIR-ATR spektrumu

Spektrumda 2222 cm^{-1} 'de soğurum bandı net bir şekilde görülmektedir. Boya üzerine aynı kimyasal uygulanıp kurutulduğunda;



Şekil 4.17. YM-12'nin boya üzerinden FTIR-ATR spektrumu

Şekil 4.17'de görüldüğü üzere 2222 cm^{-1} 'deki soğurum bandının kaybolduğu görülmektedir.



Şekil 4.18. YM-13'nin SMC yüzeyindeki FTIR-ATR spektrumu

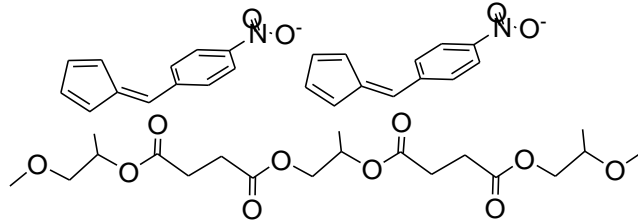
Şekil 4.18'de gösterildiği gibi -CN gruplarının soğurum bandı başarısız denemelerde gözükmeye devam etmektedir.

Fulven grubu bileşik serisinde tüm denemeler başarılı kabul edilmektedir. Siklopentadien kısım kuvvetli elektron çekici bir yapı olduğundan tüm sonuçları olumlu olarak etkilemiştir. Siklopentadien varlığı ve diğer elektron çekici fonksiyonel grupların varlığı aromatik halka üzerindeki elektron yoğunluğunu arttırdığından kovalent olmayan etkileşimleri daha kuvvetli olmaktadır. Fulven bileşikleri ile yapılan denemelerde su damlası temas açısı ölçümleri (Çizelge 4.17.) bileşiklerin SMC yüzeyinin hidrofobikliğini arttırdığını göstermiştir. En iyi yapışma p-Cl (YM-33), p-NO₂ (YM-37) ve gibi elektron çeken grupların varlığında sağlanmıştır.

Çizelge 4.17. Fulven bileşik serisi test sonuçları

Bileşik	Boya Yapışması (psi)	Su Damlası Temas Açısı (°)	Cross-cut
YM-31	208	96,00(±14,9)	4B
YM-32	188	93,71(±1,03)	4B
YM-33	259	86,60(±0,61)	5B
YM-34	275	90,17(±0,8)	4B
YM-35	171	90,76(±1,2)	3B
YM-36	183	87,45(±0,88)	4B
YM-37	214	98,44(±1,45)	5B
YM-38	160	83,44(±0,89)	5B
YM-39	226	81,36(±2,43)	4B
YM-40	321	57,45(±2,66)	0B

Fulven bileşiklerinin yapışma kuvveti ylidenmalononitril bileşikleri ile benzer şekilde açıklanabilmektedir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19. Doymamış polyeşter ile Fulven arasındaki etkileşimin gösterimi

5. SONUÇ

Gerçekleştirilen denemelerde arilamin grubu bileşik serisinden başarılı sonuç elde edilememiştir. Buna rağmen elektron çekici grupların varlığında nispeten yapışmanın arttığı gözlenmiştir. Alınan SEM görüntüleri ve EDS spektrum sonuçları ile SMC yüzeyinde tutunma sağlandığı kanıtlanmıştır ancak çapraz kesim testi sonuçları boya ile uyum sağlamadığını göstermiştir.

Diarilaminlerin tamamında FTIR-ATR spektrumları incelendiğinde N-H piklerinin varlığı SMC yüzeyine tutunmanın sağlandığını kanıtlamıştır. Yapılan çapraz kesim testi sonuçları boya ile tutunmanın kuvvetli bir şekilde sağlandığını göstermiştir. Burada aromatik halka ile SMC içerisinde var olan elektronca zengin aromatik yapılar ile etkileşim sonucu tutunma sağlanmıştır. Boya ile NH üzerinden Michael katılması ile tutunma sağlandığı varsayılmıştır. Uygulama sonrası SMC yüzeyinin hidrofobik özellik kazandığı su damlası temas açısı ölçümlerinden ortaya konmuştur.

Ylidenmalononitril denemelerinde denenen örneklerin %50 si başarılı sonuç vermiştir. Bileşiklerdeki fonksiyonel grupların Hammett sabitleri ile tam bir korelasyon sağlanamamış olmasına rağmen aromatik halkaya elektron çekici grupların bağlı olması çapraz kesim testi sonuçlarından tutunmayı artırıcı etki göstermiştir. Ylidenmalononitril bileşiklerinin SMC yüzeyinin hidrofilitelerini arttırdığı su damlası temas açısı ölçümlerinden belirlenmiştir. Yapılan T1 ölçümleri ile SMC ile etkileşimin moleküler etkileşim olduğu ispatlanmıştır. Ayrıca alınan FTIR-ATR spektrumları boya ile tutunmanın nitril grupları üzerinden olduğunu göstermiştir.

Fulven bileşikleri ile yapılan denemelerde çapraz kesim testine göre tüm sonuçlar olumlu sonuç vermiştir. Bu durum fulven yapısındaki siklopentadien kısmının elektron çekici özelliği ile açıklanmıştır. Fulven bileşikleri su damlası temas açısı ölçümleri sonucunda SMC yüzeyine hidrofobik özellik kazandırdığı görülmüştür.

Yapılan denemeler sonucunda optimum şartlarda YM-20 ile modifiye edilmiş SMC parça ve standart prosesle hazırlanmış SMC parça aynı anda boyanarak DYO firmasına teste gönderildi.

Test sonuçlarında (Çizelge 5.1) UV lamba altında deformasyon sonrası yüzey parlaklığının daha iyi olduğu görüldü. Su daldırma testi sonrası yüzeyde kabarcıklanma olduğu ancak testin doğruluğu için tekrarlanması gerektiği bildirildi. Laboratuvarımızda yaptığımız su daldırma testlerinde herhangi bir sorun tespit edilmedi. Yüzeyi modifiye edilen SMC parçanın geleneksel yöntem ile boyanmış parçaya göre yüzeyin parlaklığının daha iyi olduğu ve taş çarpma direncinin daha yüksek olduğu bildirildi.

Çizelge 5.1. DYO boya yapışma test sonuçları

Özellik	Standart	A Normal Proses	B Yüzey Modifikasyonlu
UV-CON (480 saat)	ASTM D4587 Method-D	Parlaklık Kalıcılığı, 60°: %98 Parlaklık Kalıcılığı, 20°: %90 $\Delta E=0,5$ Yapışma: AD-0	Parlaklık Kalıcılığı, 60°: %99 Parlaklık Kalıcılığı, 20°: %94 $\Delta E=0,4$ Yapışma: AD-0
Nem Direnci (600 saat)	ASTM D1735 ASTM D523 ASTM D1729 ASTM D714	Parlaklık Kalıcılığı, 60°: %96 Parlaklık Kalıcılığı, 20°: %95 Gözle görülür değişim yok $\Delta E= 0,23$ Kabarcık Boyutu: Yok Kabarcık Yoğunluğu: - Yapışma: AD-0 Sertlik Değişimi: %6	Parlaklık Kalıcılığı, 60°: %97 Parlaklık Kalıcılığı, 20°: %96 Gözle görülür değişim yok $\Delta E= 0,20$ Kabarcık Boyutu: Yok Kabarcık Yoğunluğu: - Yapışma: AD-0 Sertlik Değişimi: %4
Su Daldırma (25°C/24 saat)	ASTM D870 ASTM D523 ASTM D1729 ASTM D714 MTM0120 ASTM D4366	Parlaklık Kalıcılığı, 60°: %99 Parlaklık Kalıcılığı, 20°: %98 Gözle görülür değişim yok $\Delta E= 0,1$ Kabarcık Boyutu: Yok Kabarcık Yoğunluğu: - Yapışma: AD-0 Sertlik Değişimi: %5	Parlaklık Kalıcılığı, 60°: %99 Parlaklık Kalıcılığı, 20°: %98 Gözle görülür değişim yok $\Delta E= 0,1$ Kabarcık Boyutu: No:8 Kabarcık Yoğunluğu: Medium Yapışma: AD-2 Sertlik Değişimi: %3
Doğal Yapışma	MTM0120	AD-0	AD-0
Taş Çarpma	ASTM D3170	5B	6A
Parlaklık	ASTM D-523	60°→91,5 gloss	60°→91,6 gloss

Bu çalışma sonucunda;

İlk kez düşük moleküllü diarilamin, ylidenmalononitril ve fulven bileşiklerinin SMC yüzeyine ve akrilik bazlı boyalara tutunmaları sağlanmıştır. Endüstride yaygın olarak kullanılan SMC'lerin boyanma problemlerine kalıcı bir çözüm sunulmuş ve boyama kalitesi arttırılmıştır.



KAYNAKLAR

- Bakmutov, V. I. 2015.** NMR spectroscopy in liquids and solids. CRC Press, New York, 325. <https://doi.org/10.1201/b18341>
- Berrios, R. L., Arbiser, J. L. 2011.** Novel antiangiogenic agents in dermatology. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 508: 222–226. <https://doi.org/10.1016/j.abb.2010.12.016>
- Bhandarkar, S. S., Jaconi, M., Fried, L. E., Bonner, M. Y., Lefkove, B., Govindarajan, B., Perry, B. N., Parhar, R., Mackelfresh, J., Sohn, A., Stouffs, M., Knaus, U., Yancopoulos, G., Reiss, Y., Benest, A. V., Augustin, H. G., Arbiser, J. L. 2009.** Fulvene-5 potently inhibits NADPH oxidase 4 and blocks the growth of endothelial tumors in mice. *Journal of Clinical Investigation*, 119(8): 2359–2365. <https://doi.org/10.1172/JCI33877>
- Coşkun, N., Erden, I. 2011.** An efficient catalytic method for fulvene synthesis. *Tetrahedron*, 67(45): 8607–8614. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.09.036>
- Fioravanti, S., Pellacani, L., Tardella, P. A., Vergari, M. C. 2008.** Facile and highly stereoselective one-pot synthesis of either (E)- or (Z)-nitro alkenes. *Organic Letters*, 10(7): 1449–1451. <https://doi.org/10.1021/ol800224k>
- Frizzo, C. P., Bender, C. R., Gindri, I. D. M., Villetti, M. A., Machado, G., Bianchi, O., Martins, M. A. P. 2016.** Elucidating Anion Effect on Nanostructural Organization of Dicationic Imidazolium-Based Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry*, 120: 14402–14409. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04262>
- Gedan-Smolka, M., Müller, A., Gohs, U., Calvimontes, A. 2011.** Electron pretreatment of sheet molding compounds (SMC). *Progress in Organic Coatings*, 72: 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.02.002>
- Hann A., Lapworth A. 1904.** OPTICALLY ACTIVE ESTERS OF. *Journal of the Chemical Society*, 85: 46-56.
- Harishkumar, H. N., Mahadevan, K. M., Kiran Kumar, H. C., Satyanarayan, N. D. 2011.** A facile, choline chloride/urea catalyzed solid phase synthesis of coumarins via Knoevenagel condensation. *Organic Communications*, 4(2): 26–32.
- Jeromerajan, P., Narasimalu, S. 2010.** Surface activation method. *International Application Published Under The Patent Cooperation Treaty*, WO2010/149729 A1.
- Thiele J. 1900.** About Ketone reaction at the Cyclopentadien. *J. Chem. Ber.*, 36: 666–673. <https://doi.org/10.1002/cber.190003301113>
- Jones, G. 2011.** The Knoevenagel Condensation. University of Keele, England, 273.
- Kalbasi, R. J., Kolahdoozan, M., Vanani, S. M. 2011.** Preparation, characterization and catalyst application of ternary interpenetrating networks of poly 4-methyl vinyl pyridinium hydroxide-SiO₂-Al₂O₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(8): 2009–2016. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.05.035>
- Knoevenagel, E. 1894.** Ueber Derivate des 1, 3-Diketocyclohexans (Dihydroresorcins). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 27(2): 2337–2345. <https://doi.org/10.1002/cber.189402702228>
- Koz, G., Coşkun, N.** Pyrrolidine Catalyzed Knoevenagel Condensation. unpublished.
- Meerwein, H., Florian, W., Schön, N., Stopp, G. 1961.** Über Säureamidacetale, Harnstoffacetale und Lactamacetale. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 641(1): 1–39. <https://doi.org/10.1002/jlac.19616410102>

Ogiwara, Y., Takahashi, K., Kitazawa, T., Sakai, N. 2015. Indium(III)-catalyzed Knoevenagel condensation of aldehydes and activated methylenes using acetic anhydride as a promoter. *Journal of Organic Chemistry*, 80(6): 3101–3110. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b00011>

Park, J. K., Mukherjee, K. 1998. Excimer laser surface treatment of sheet molding compound for adhesive bonding. *Materials and Manufacturing Processes*, 13(3): 359–368. <https://doi.org/10.1080/10426919808935254>

Prasanna, A. 2013. Monographs in Supramolecular Chemistry.

Preethalayam, P., Krishnan, K. S., Thulasi, S., Chand, S. S., Joseph, J., Nair, V., Jaroschik, F., Radhakrishnan, K. V. 2017. Recent Advances in the Chemistry of Pentafulvenes. *Chemical Reviews*, 117(5): 3930–3989. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00210>

Stone, K. J., Little, R. D. 1984. An Exceptionally Simple and Efficient Method for the Preparation of a Wide Variety of Fulvenes. *Journal of Organic Chemistry*, 49(11): 1849–1853. <https://doi.org/10.1021/jo00185a001>

Su, C., Chen, Z.-C., Zheng, Q.-G. 2003. Organic Reactions in Ionic Liquids: Knoevenagel Condensation Catalyzed by Ethylenediammonium Diacetate. *Synthesis*, (04): 0555–0559. <https://doi.org/10.1055/s-2003-37643>

Tahun, Y. P. 1949. some Substituted Benzalmalononitriles. , 120–130.

Tanasova, M., Sturla, S. J. 2012, June 13. Chemistry and biology of acylfulvenes: Sesquiterpene-derived antitumor agents. *Chemical Reviews*, 112: 3578–3610. <https://doi.org/10.1021/cr2001367>

Trauth, A., Weidenmann, K. A. 2018. Continuous-discontinuous sheet moulding compounds – Effect of hybridisation on mechanical material properties. *Composite Structures*, 202:, 1087–1098. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.05.048>

Trey, S. M., Lundström, M., Ståhlberg, D., Johansson, M. 2009. Effects of dual cure and surface treatments on coating adhesion to different SMC substrates. *Plastics, Rubber and Composites*, 64: 131–137. <https://doi.org/10.1179/174328909x387964>

Trey, Stacy M., Sidenvall, P., Alavi, K., Ståhlberg, D., Johansson, M. 2009. Dual cure (UV/thermal) primers for composite substrates-Effect of surface treatment and primer composition on adhesion. *Progress in Organic Coatings*, 64(4): 489–496. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.017>

Via, L. D., Magno, S. M., Rodighiero, P., Gia, O. 2002. Synthesis, photobiological activity and photoreactivity of methyl-thieno-8-azacoumarins, novel bioisosters of psoralen. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 12(9): 1253–1257. [https://doi.org/10.1016/S0960-894X\(02\)00152-X](https://doi.org/10.1016/S0960-894X(02)00152-X)

Wingfield, J. R. J. 1993. Treatment of composite surfaces for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 13(3): 151–156. [https://doi.org/10.1016/0143-7496\(93\)90036-9](https://doi.org/10.1016/0143-7496(93)90036-9)

Yadav, J. S., Subba Reddy, B. V., Basak, A. K., Visali, B., Narsaiah, A. V., Nagaiah, K. 2004. Phosphane-Catalyzed Knoevenagel Condensation: A Facile Synthesis of α -Cyanoacrylates and α -Cyanoacrylonitriles. *European Journal of Organic Chemistry*, (3): 546–551. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200300513>

Zeng, X., Gao, J. J., Song, J. J., Ma, S., Desrosier, J.-N., Mulder, J. A., Rodriguez, S., Herbage, M. A., Haddad, N., Qu, B., Fandrick, K. R., Grinberg, N., Lee, H., Wei, X., Yee, N. K., Senanayake, C. H. 2014. Asymmetric Conjugate Addition of Dimethylzinc to (Z)-Nitroalkenes. *Synfacts*, 11(01): 0048–0048. <https://doi.org/10.1055/s-0034-1379750>

Zhao, L., Zhang, H., Wang, W. 2017. Π - Π Stacking Interaction in Mixed Surfactant Solutions Assembled By Cationic Surfactant and Organic Salt With a Naphthalene Nucleus. *Journal of Molecular Liquids*, 240: 14–20. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.048>

Zisman, W. A. 1964. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. *Advances in Chemistry*, 1–51. <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch001>

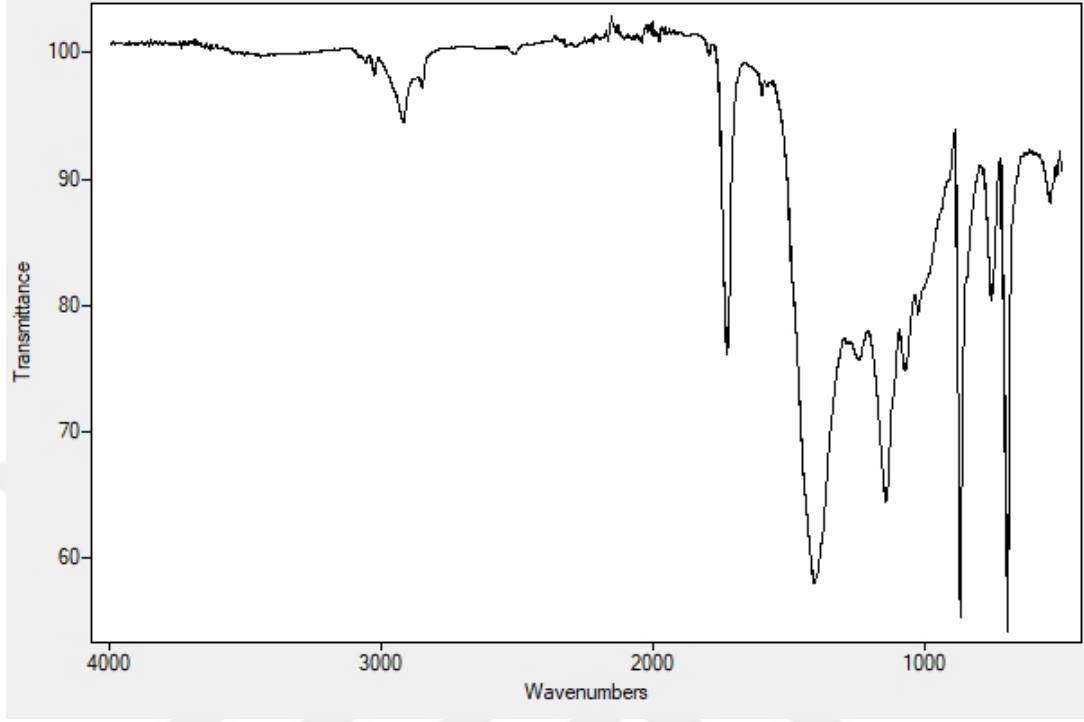


EKLER

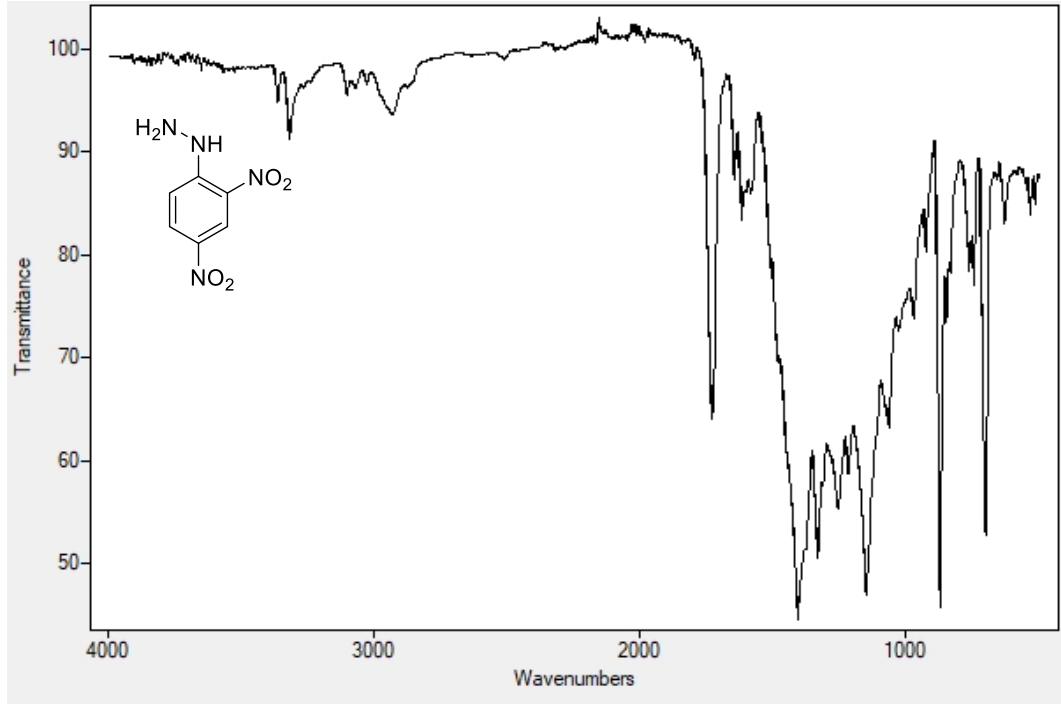
- EK 1** SMC ÜZERİNDEN FTIR SPEKTRUMLARI
EK 2 BOYA ÜZERİNDEN FTIR SPEKTRUMLARI
EK 3 BİLEŞİKLERİN KARAKTERİSTİK SPEKTRUMLARI



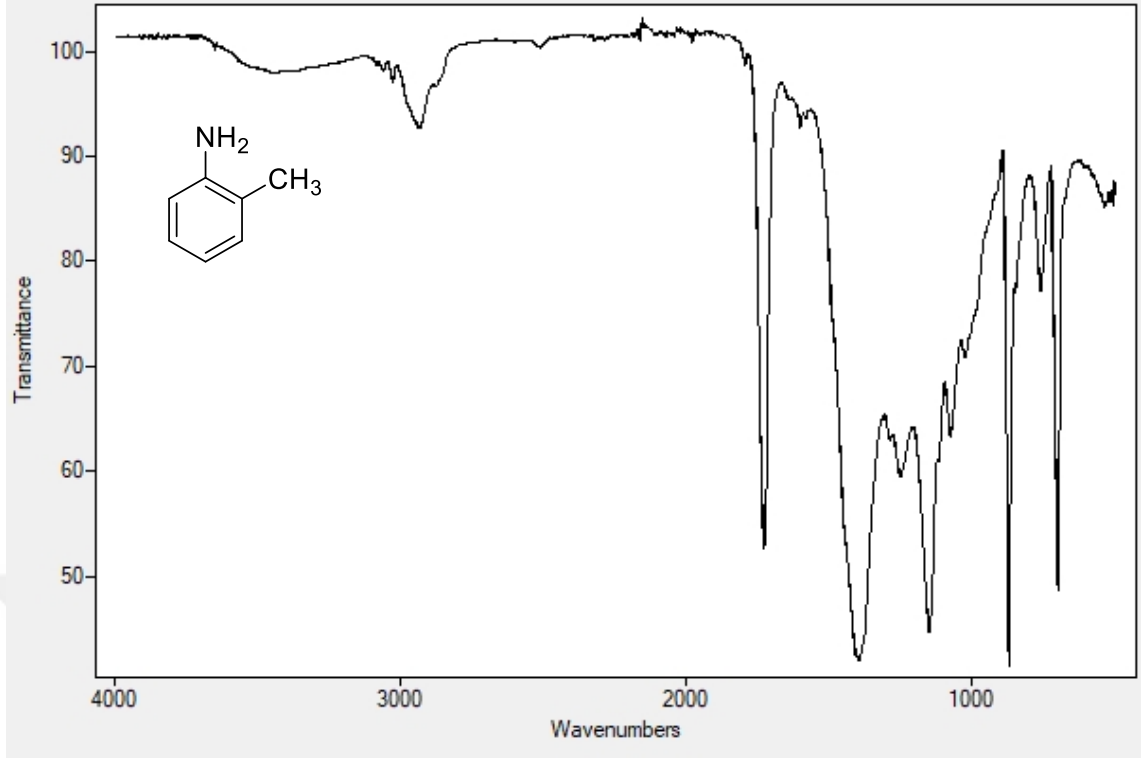
EK 1 SMC ÜZERİNDEN FTIR SPEKTRUMLARI



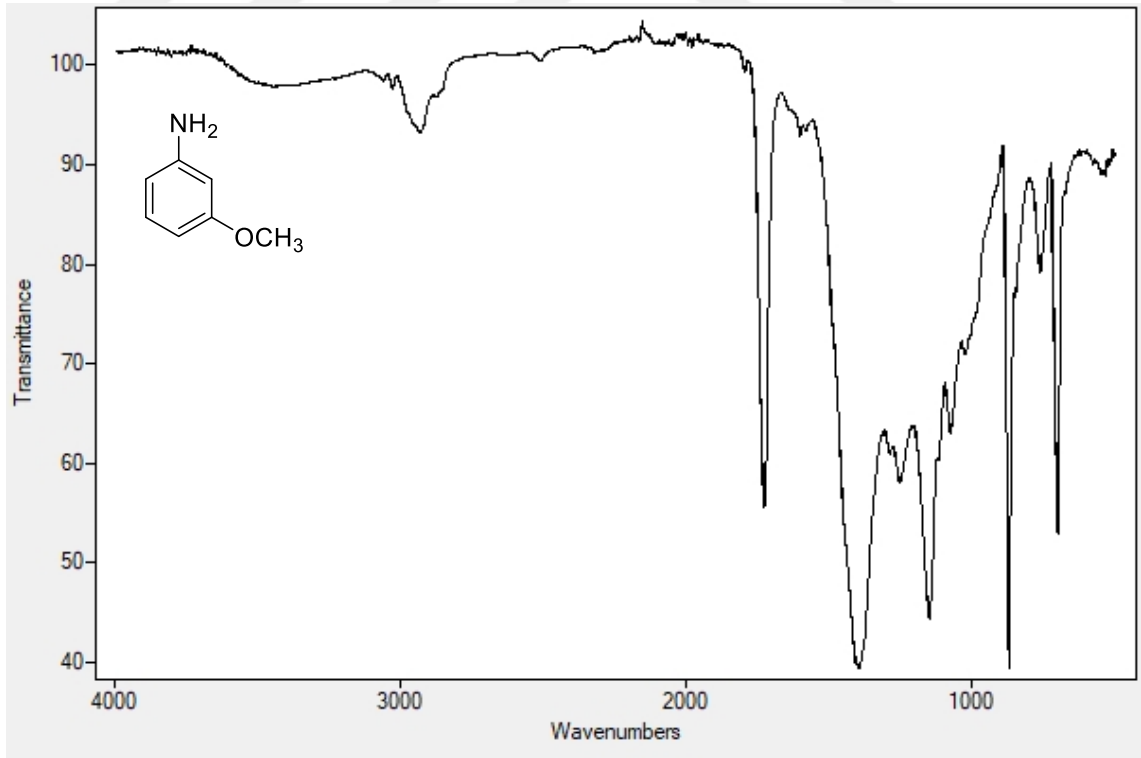
Ek 1.1. Ham SMC'nin FTIR Spektrumu



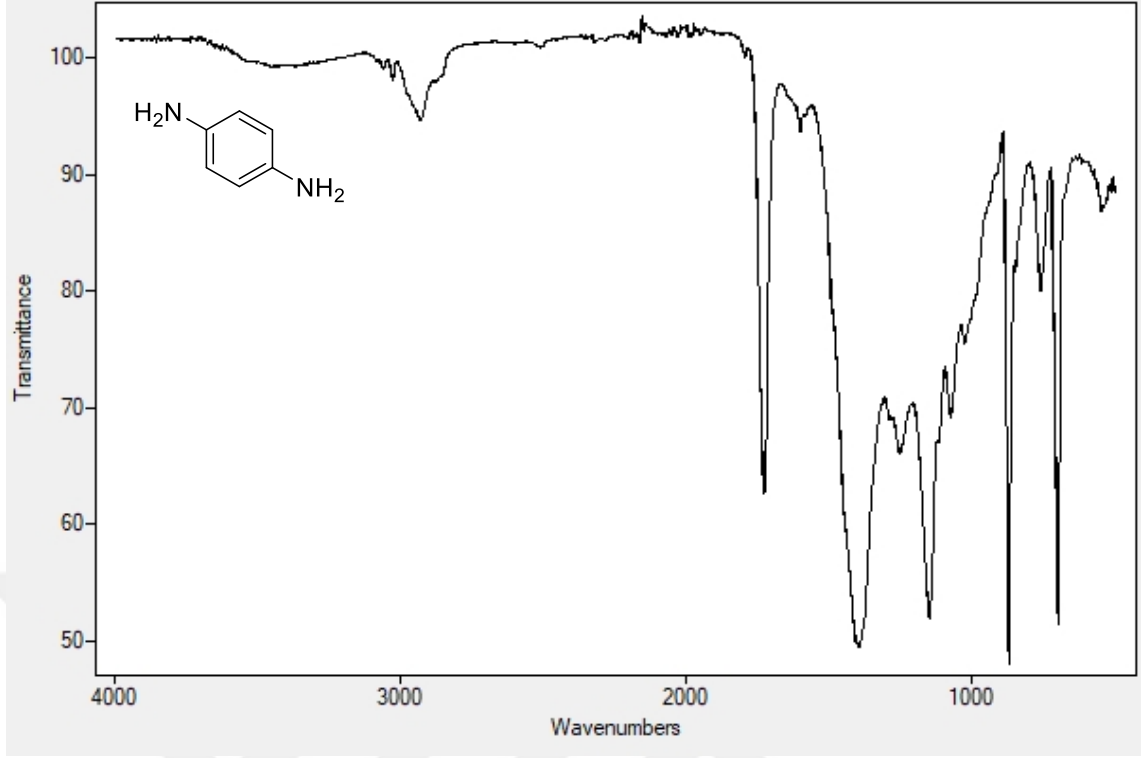
Ek 1.2. YM-1 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



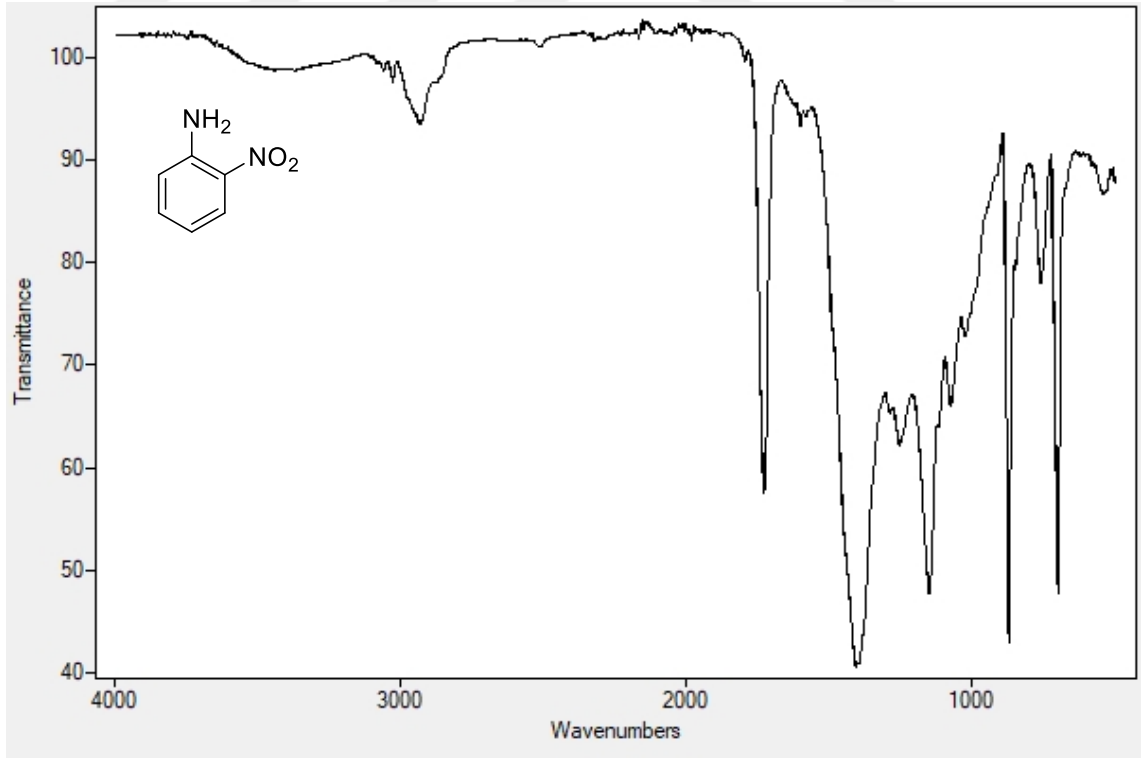
Ek 1.3. YM-2 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



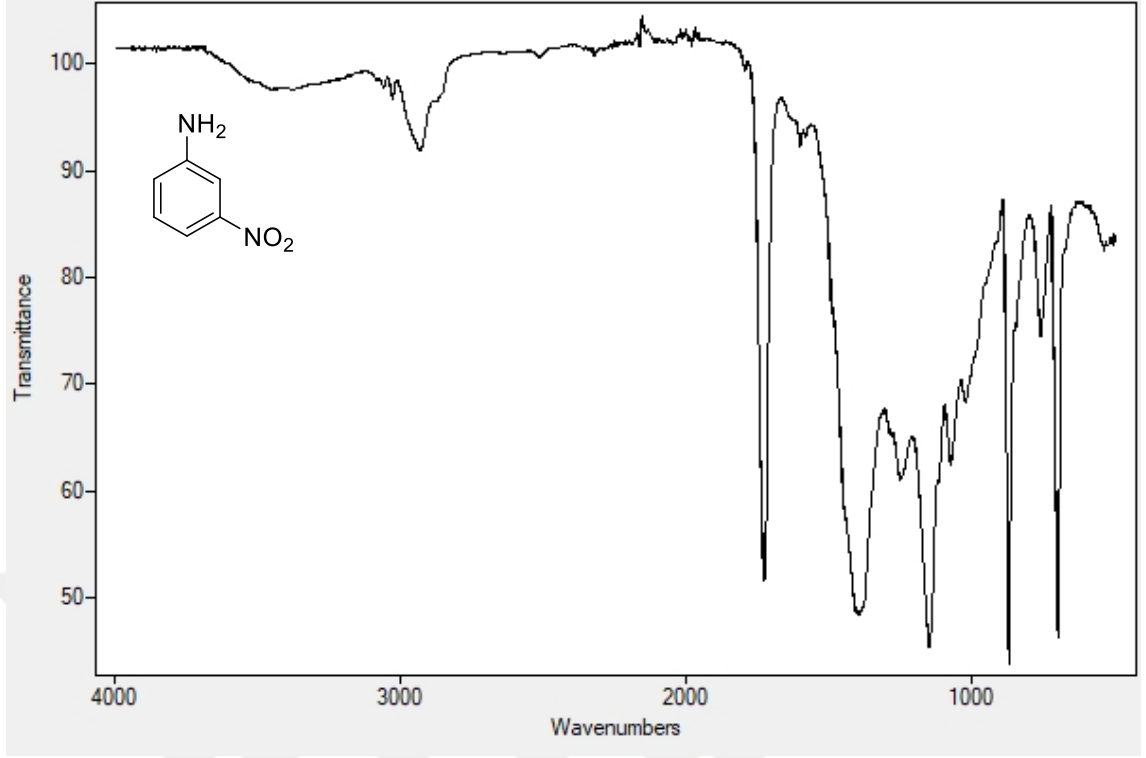
Ek 1.4. YM-3 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



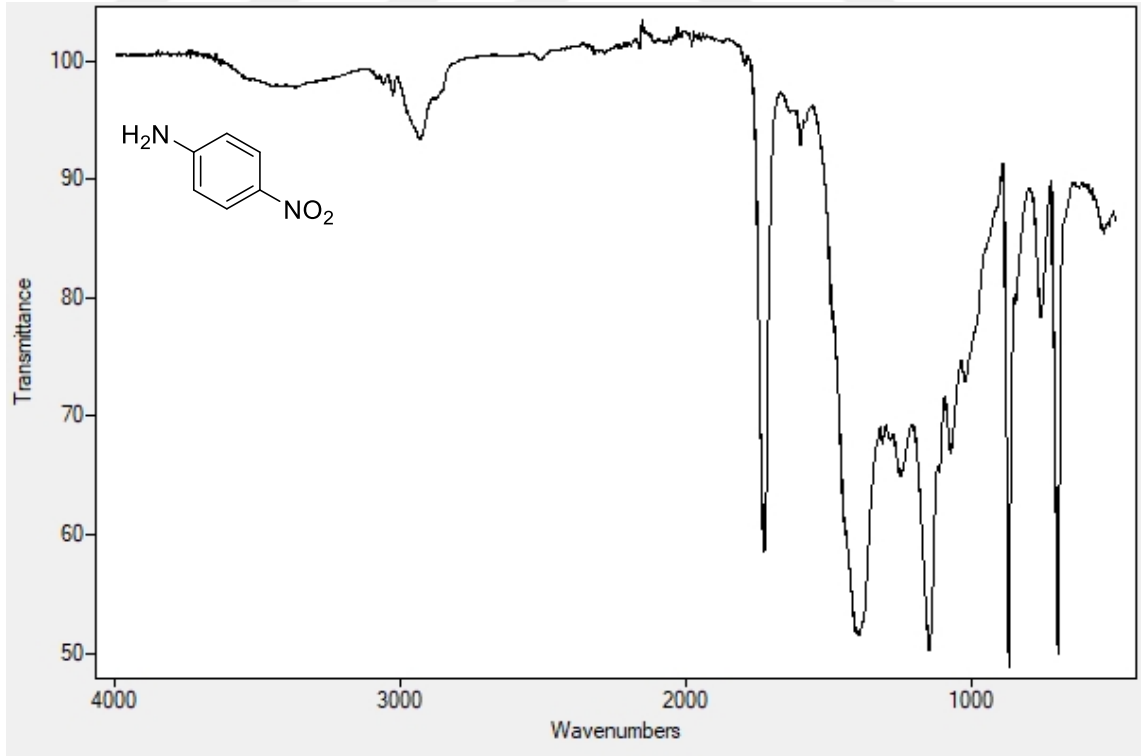
Ek 1.5. YM-4 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



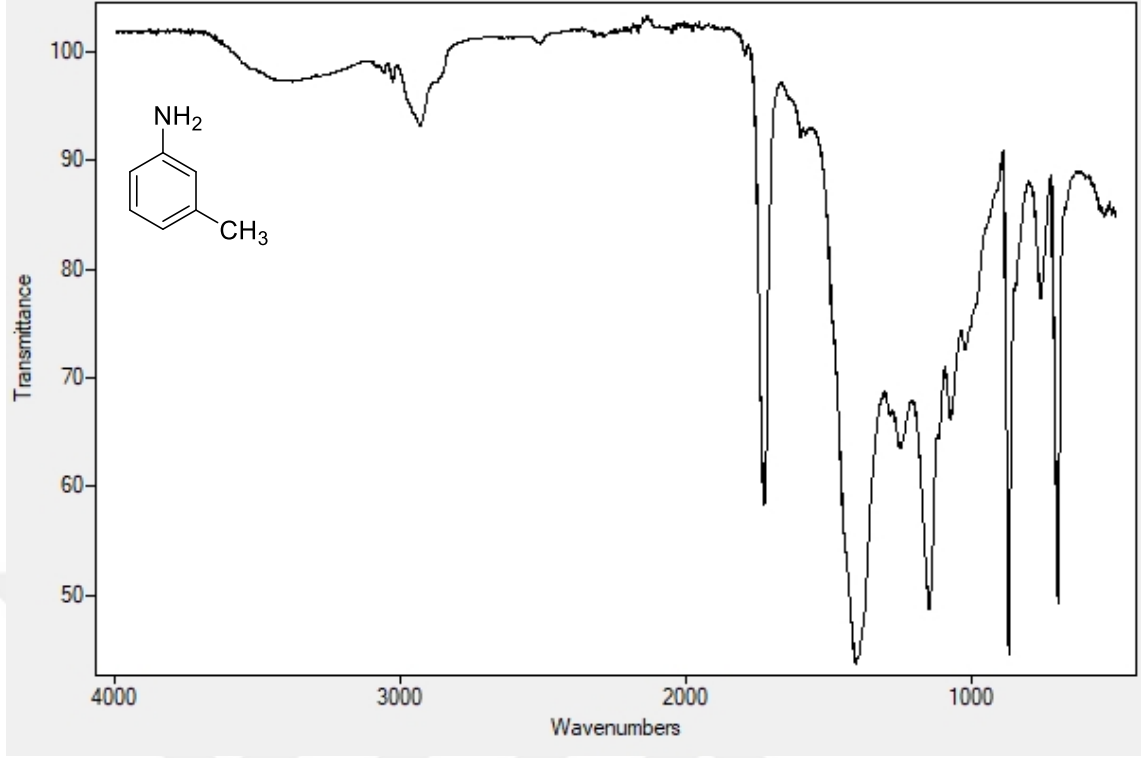
Ek 1.6. YM-5 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



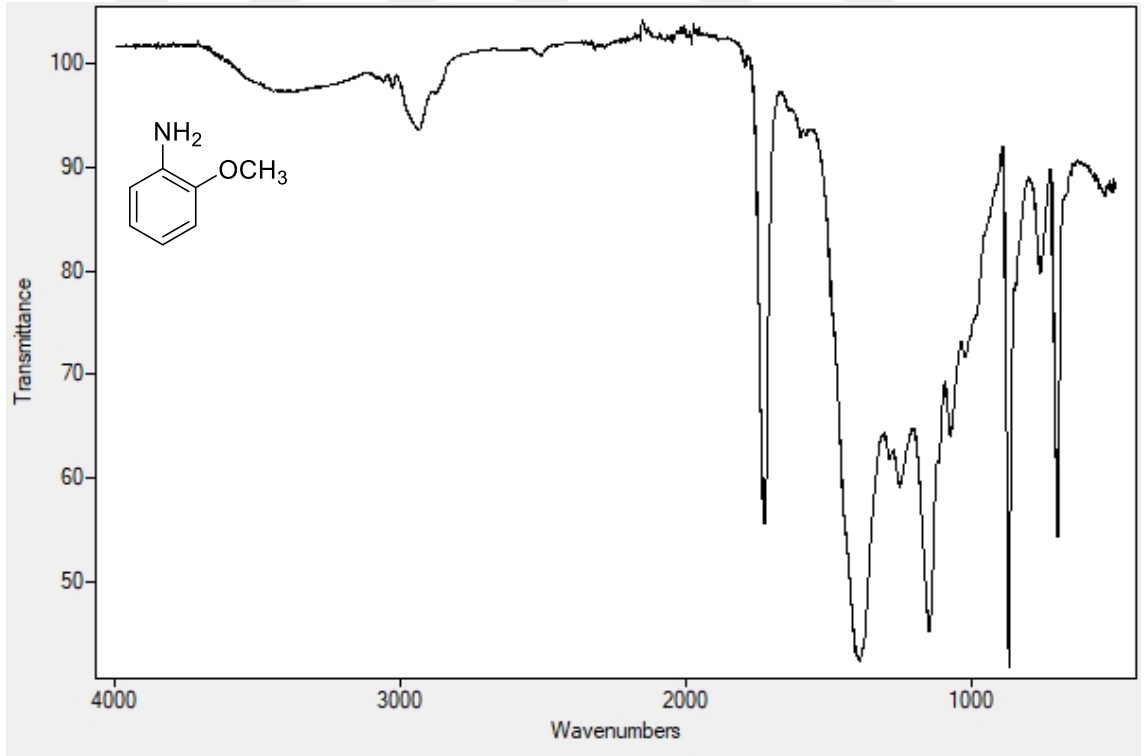
Ek 1.7. YM-6 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



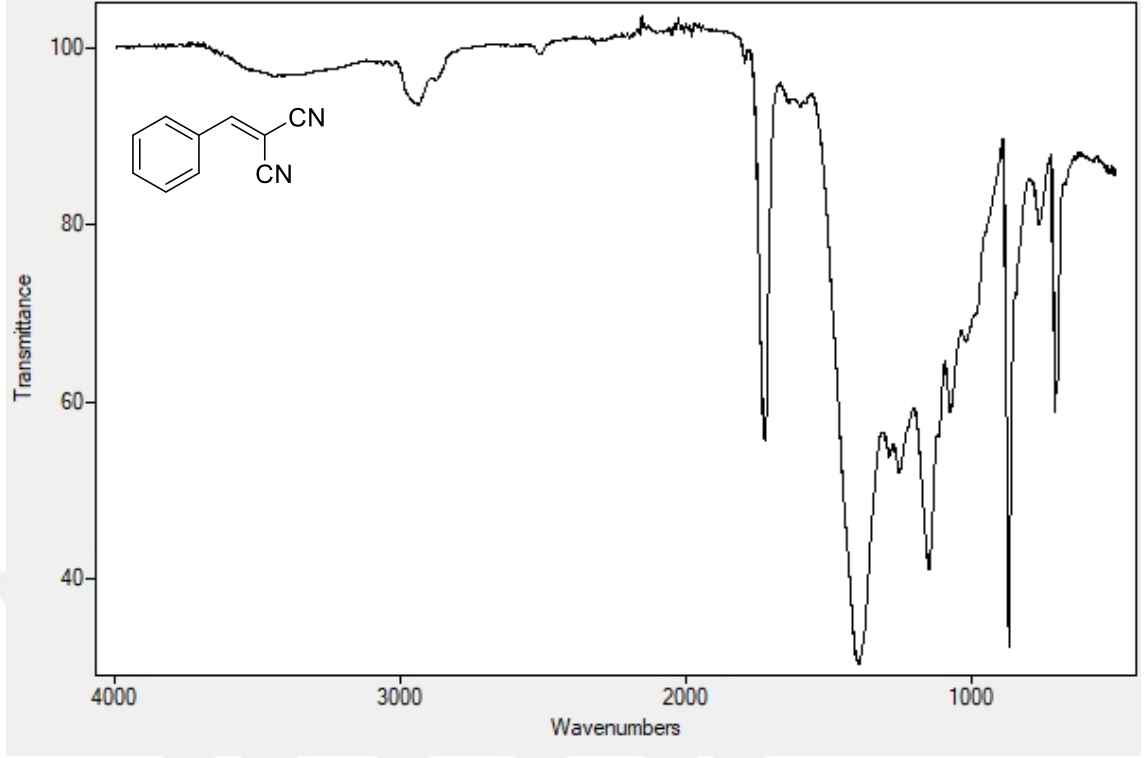
Ek 1.8. YM-7 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



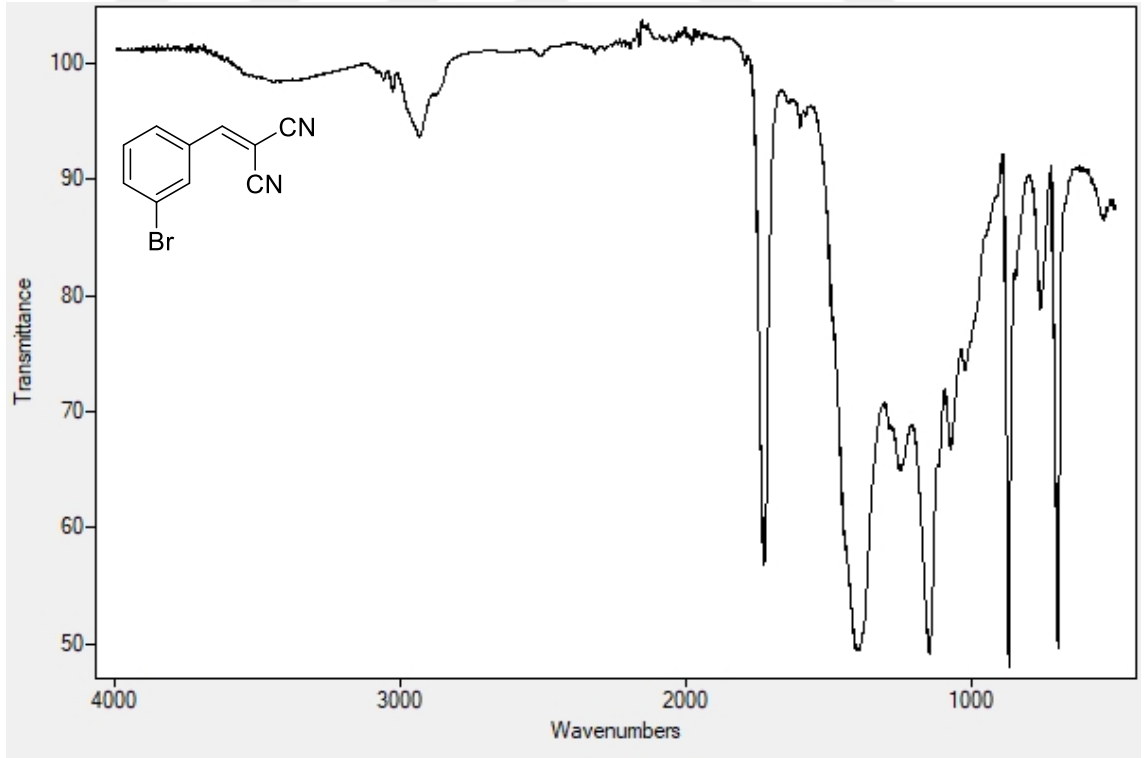
Ek 1.9. YM-8 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



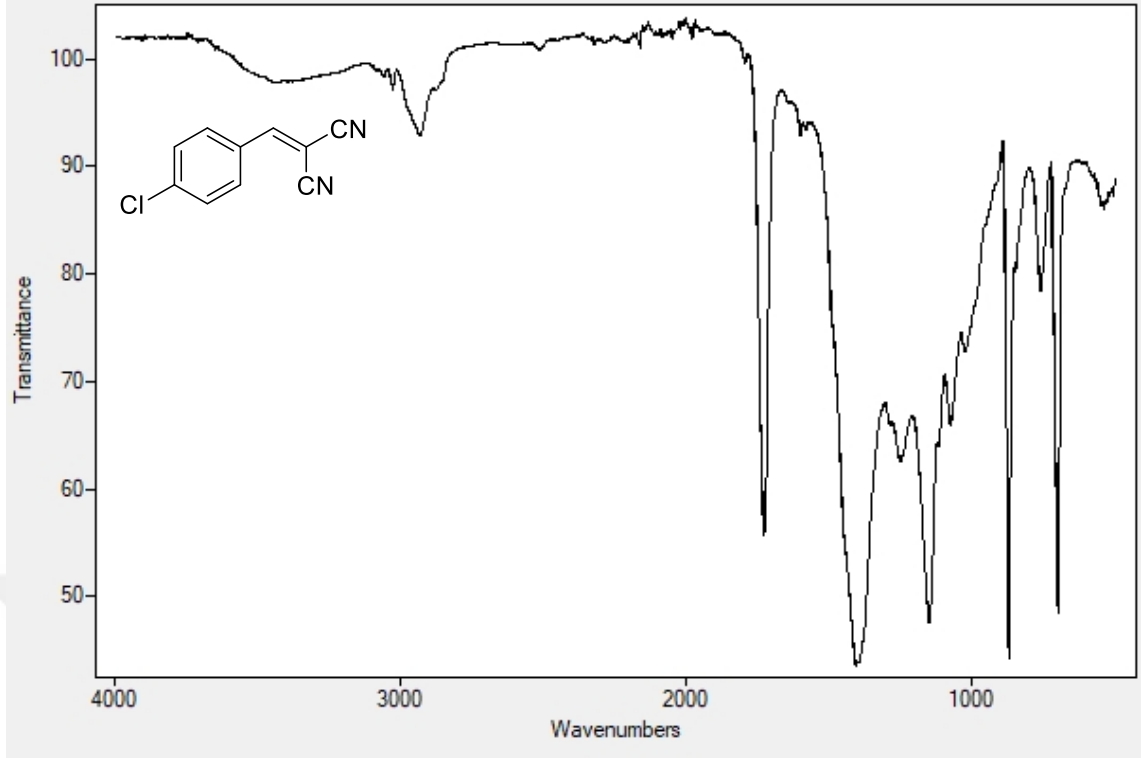
Ek 1.10. YM-9 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



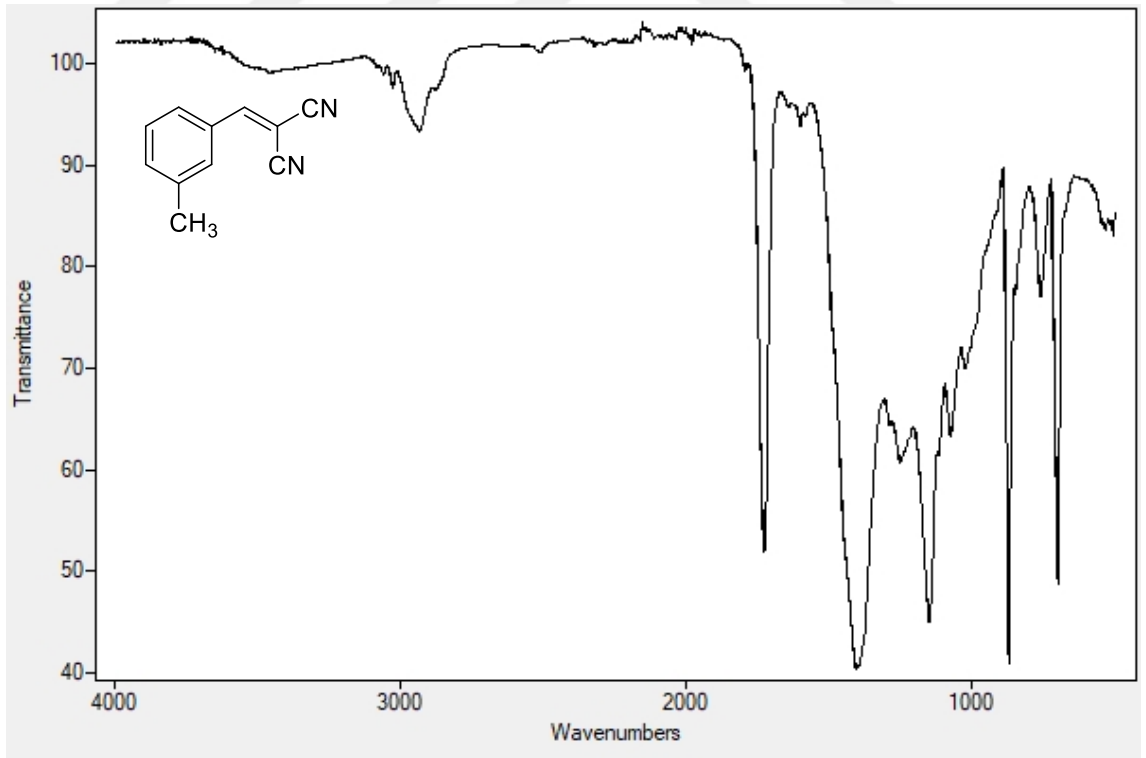
Ek 1.11. YM-11 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



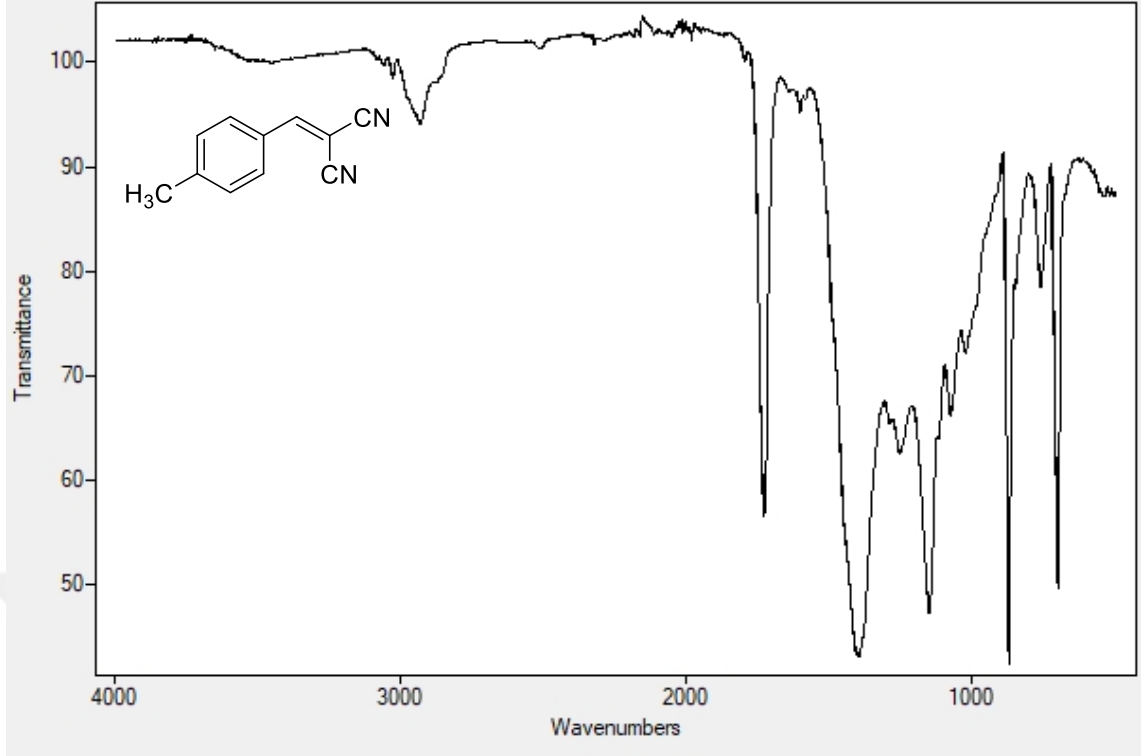
Ek 1.12. YM-12 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



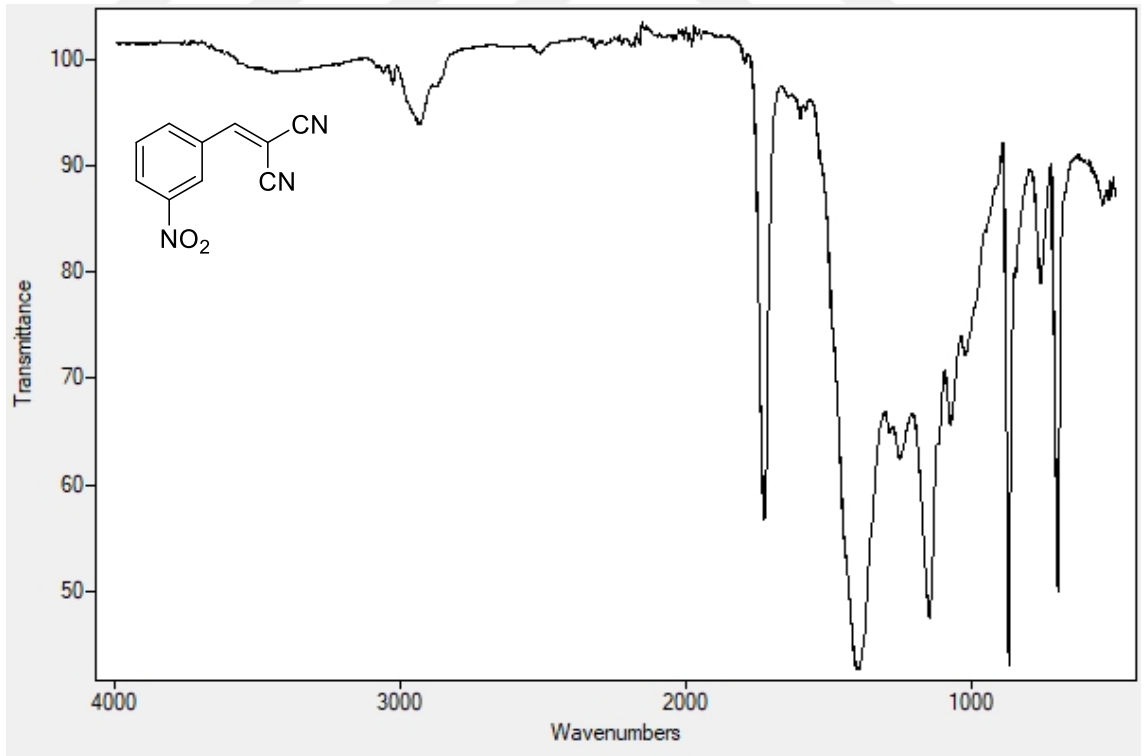
Ek 1.13. YM-13 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



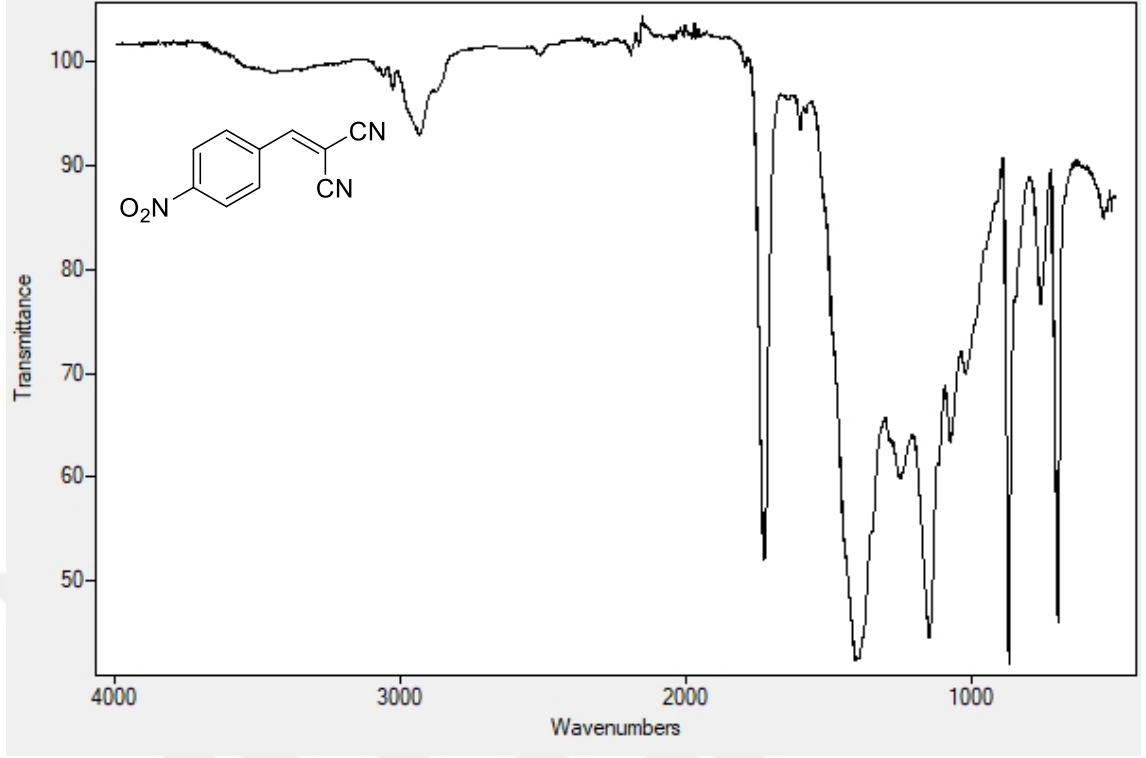
Ek 1.14. YM-14 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



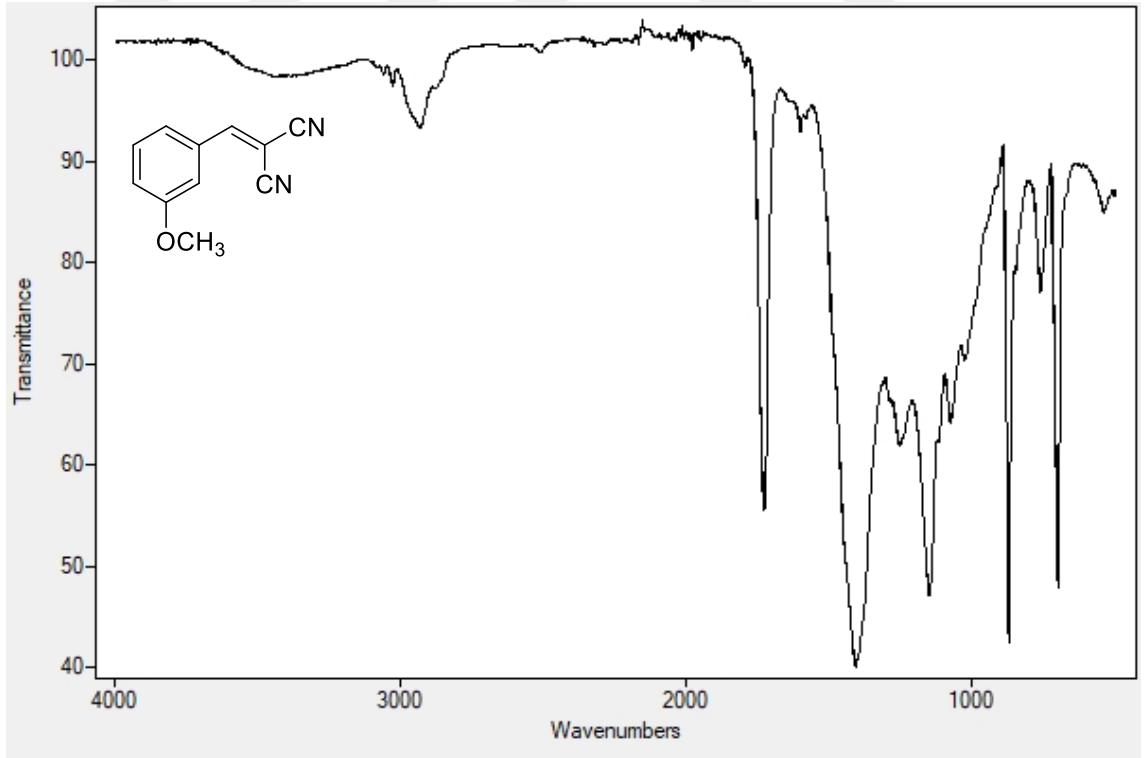
Ek 1.15. YM-15 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



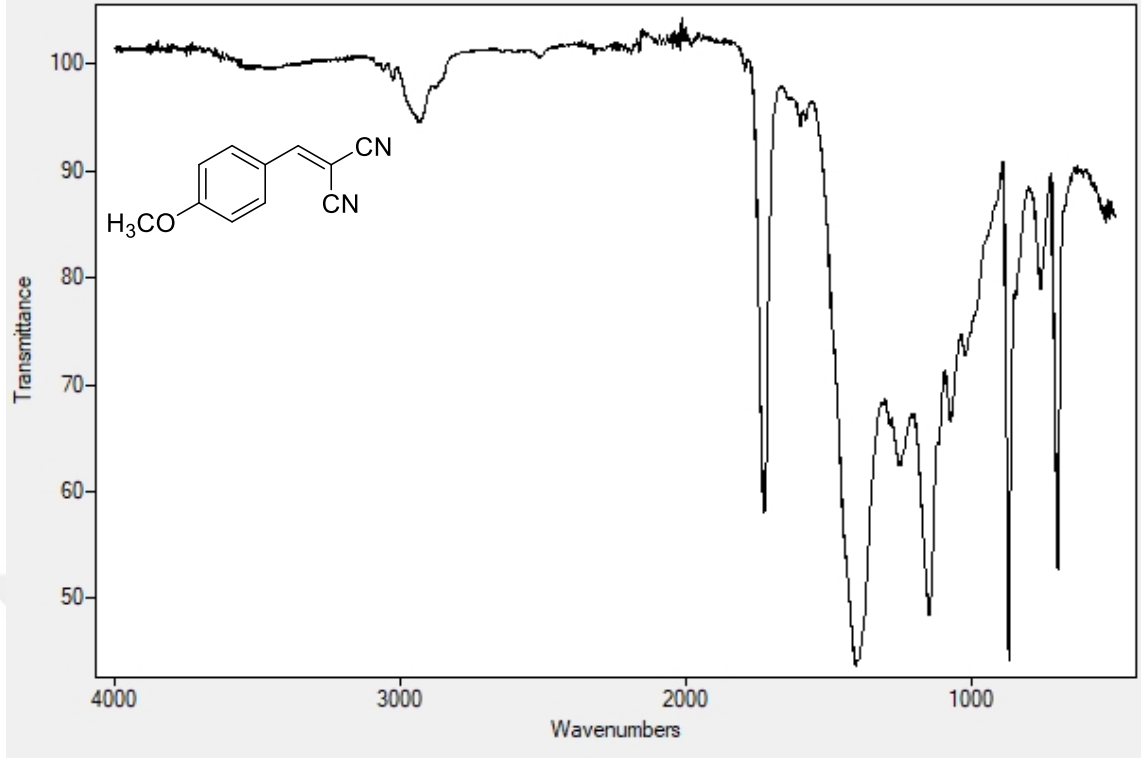
Ek 1.16. YM-16 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



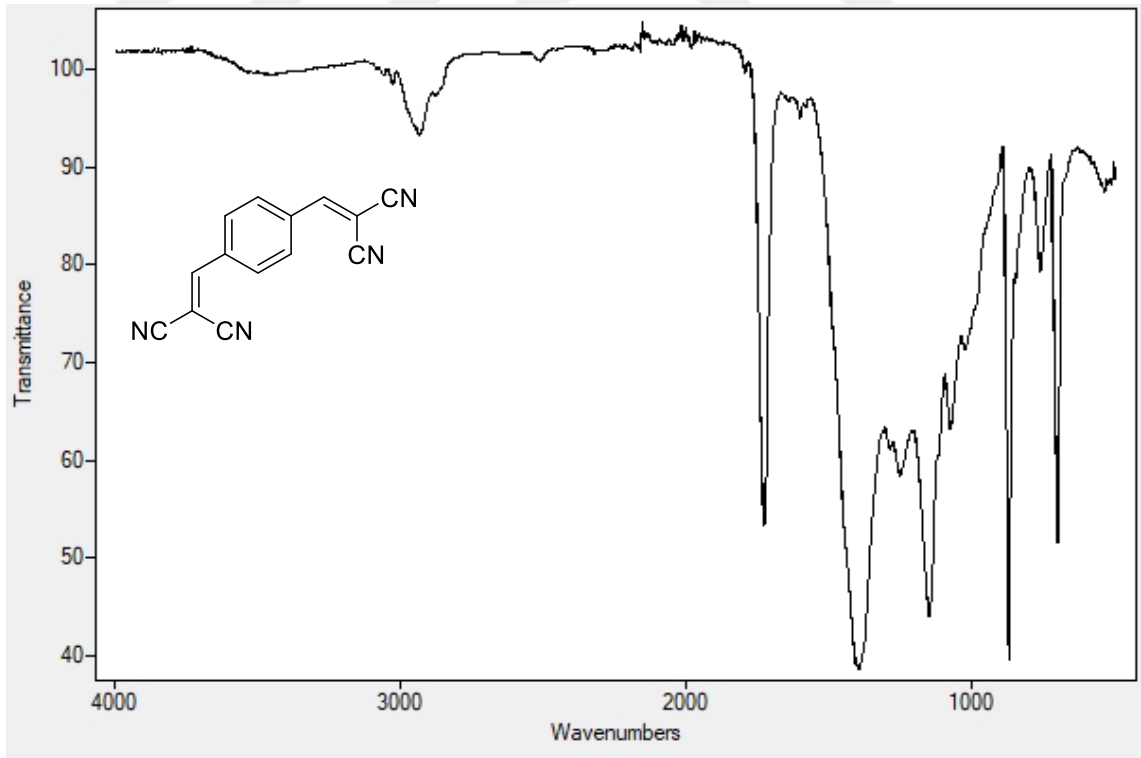
Ek 1.17. YM-17 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



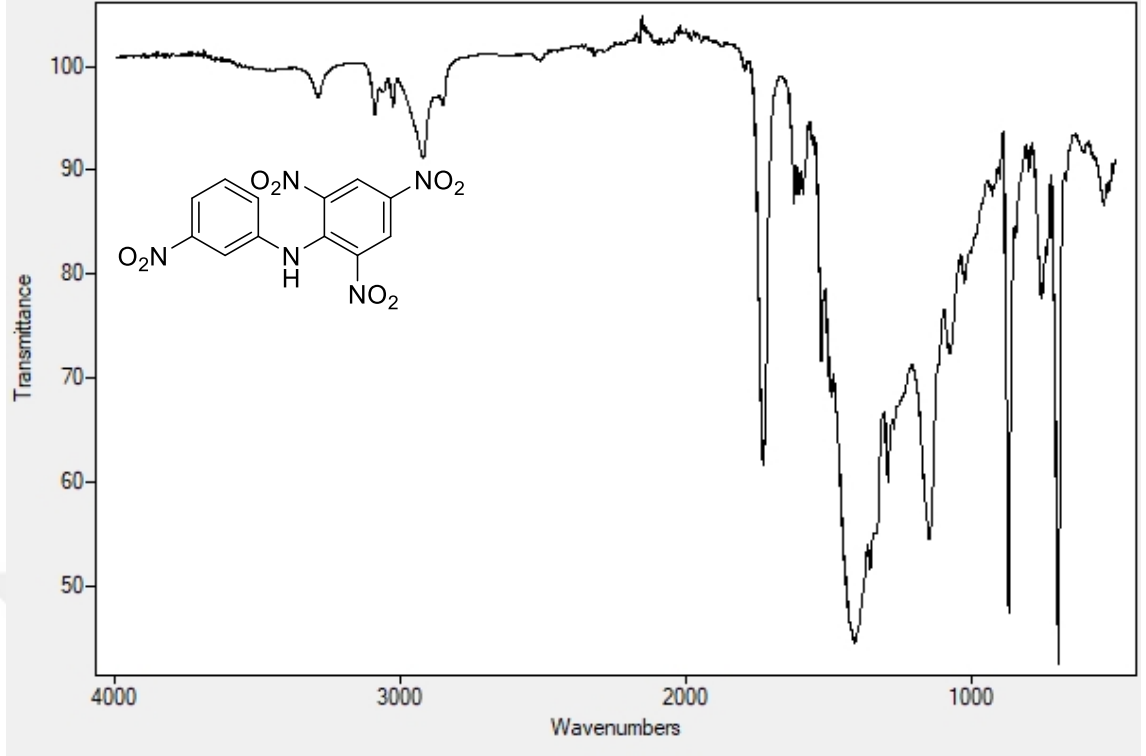
Ek 1.18. YM-18 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



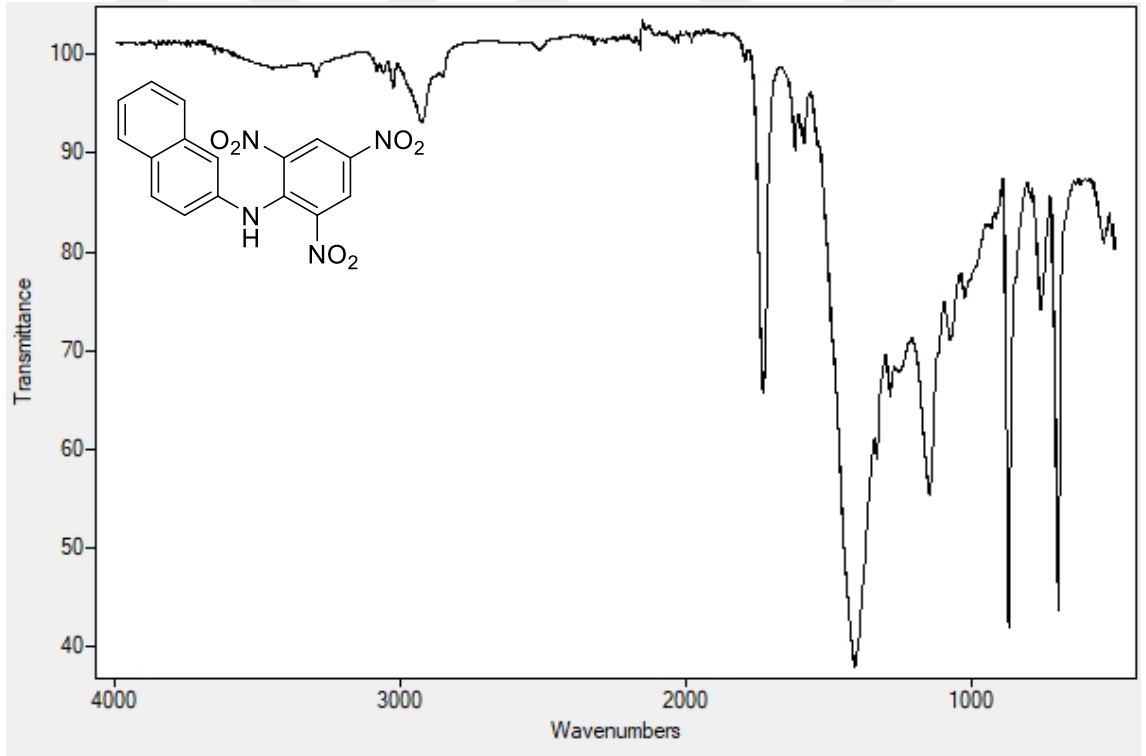
Ek 1.19. YM-19 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



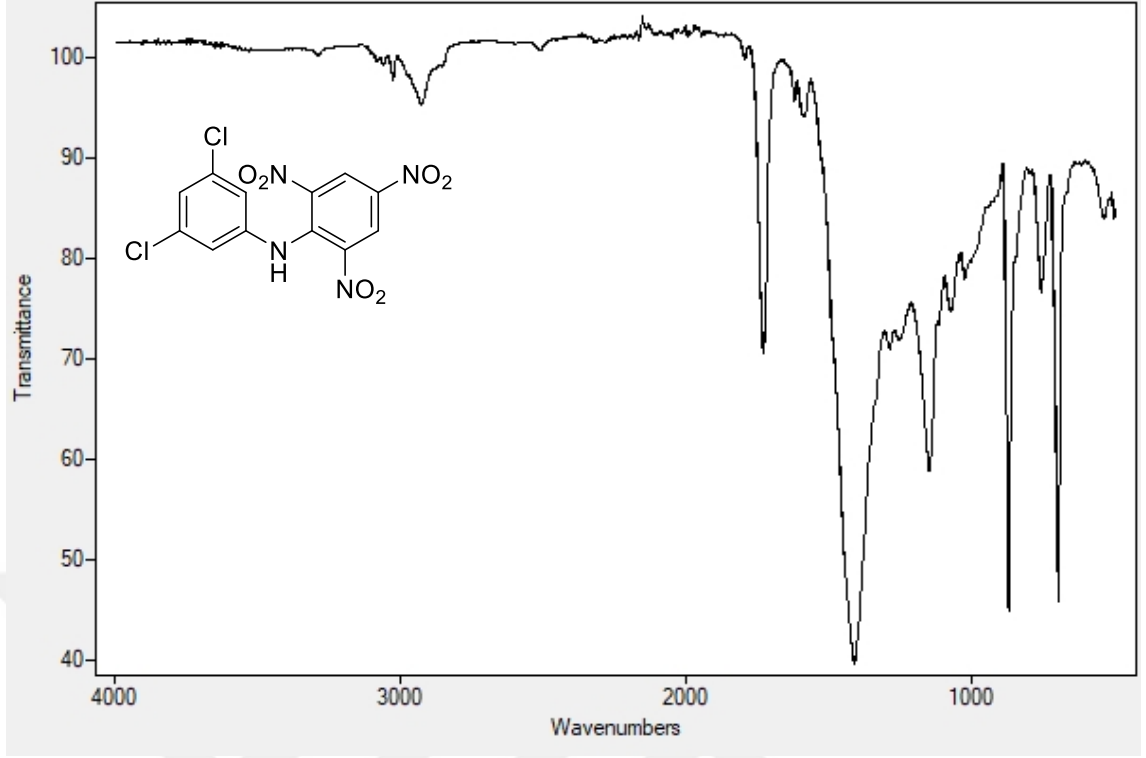
Ek 1.20. YM-20 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



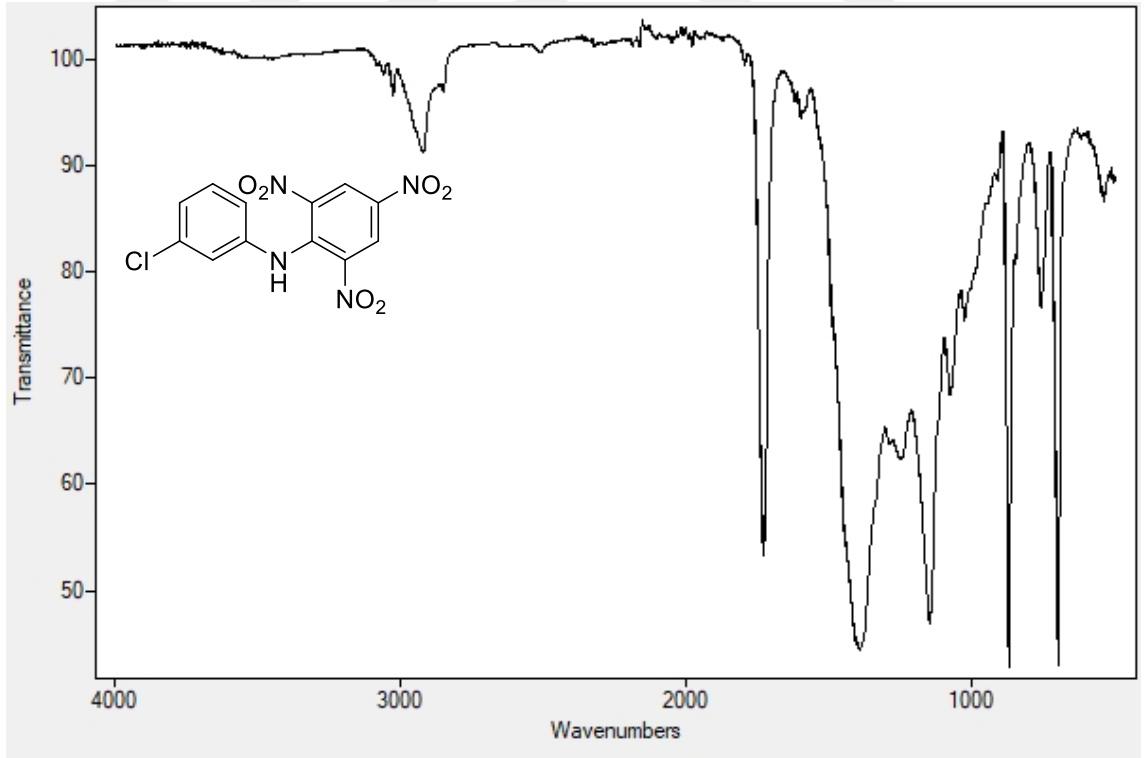
Ek 1.21. YM-21 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



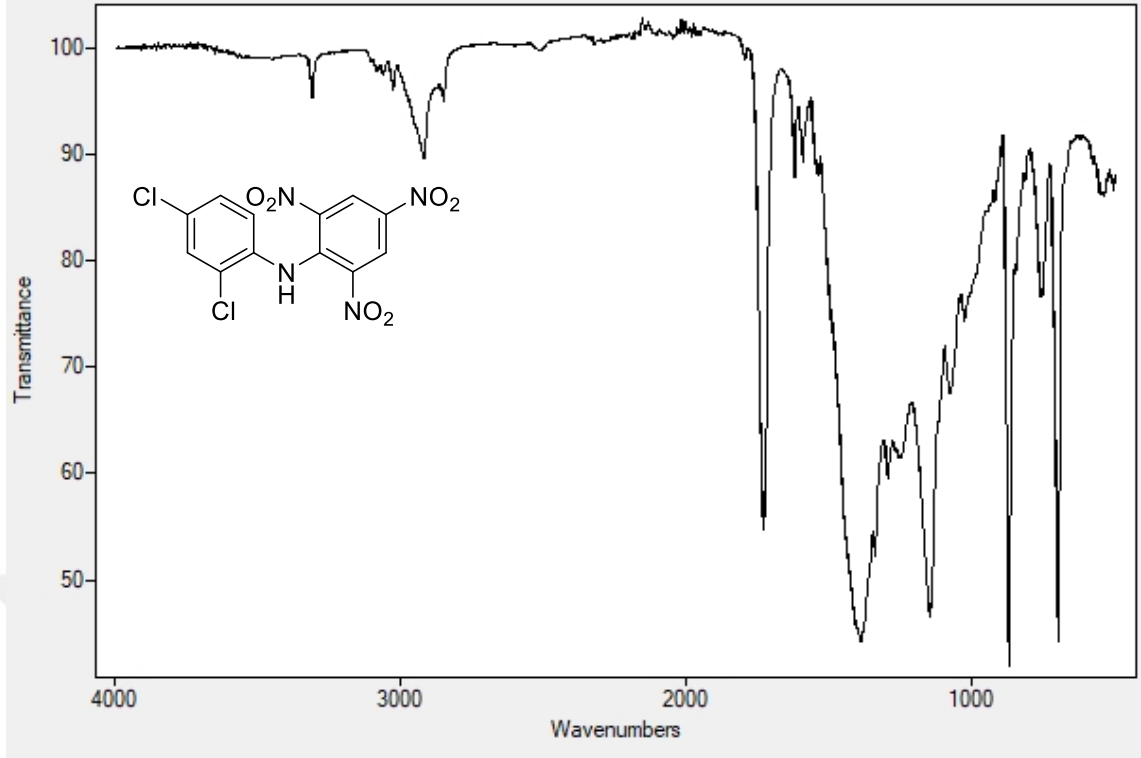
Ek 1.22. YM-22 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



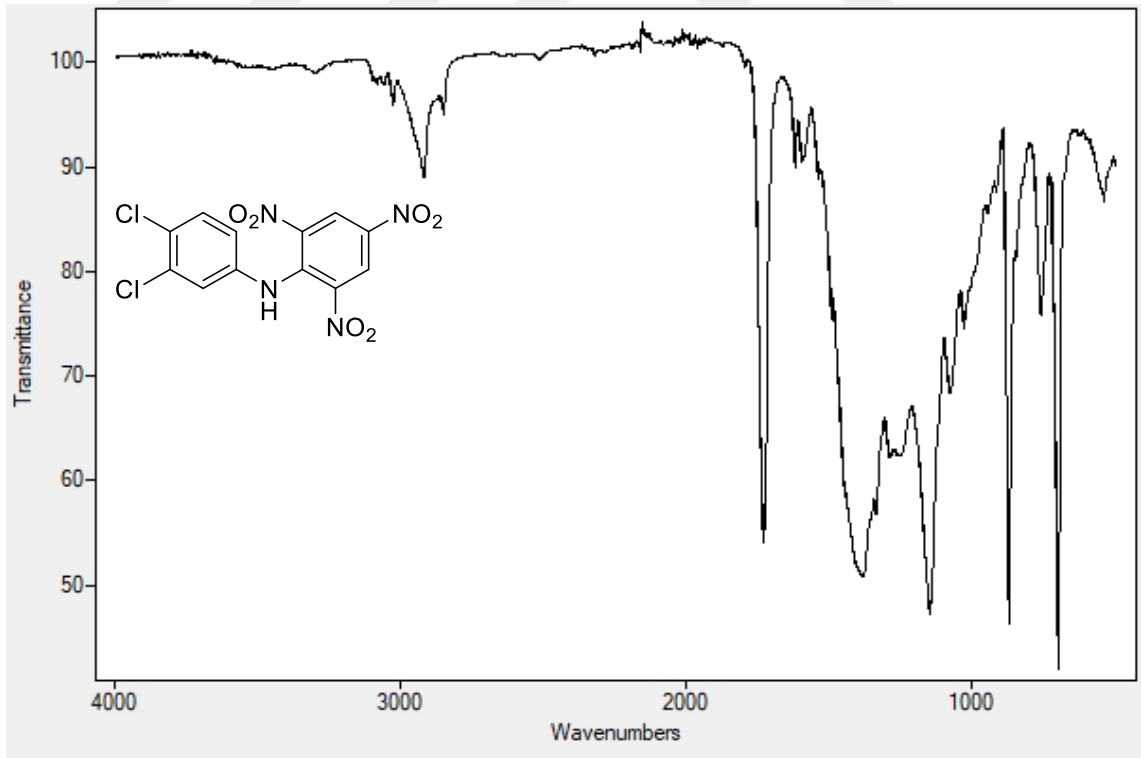
Ek 1.23. YM-23 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



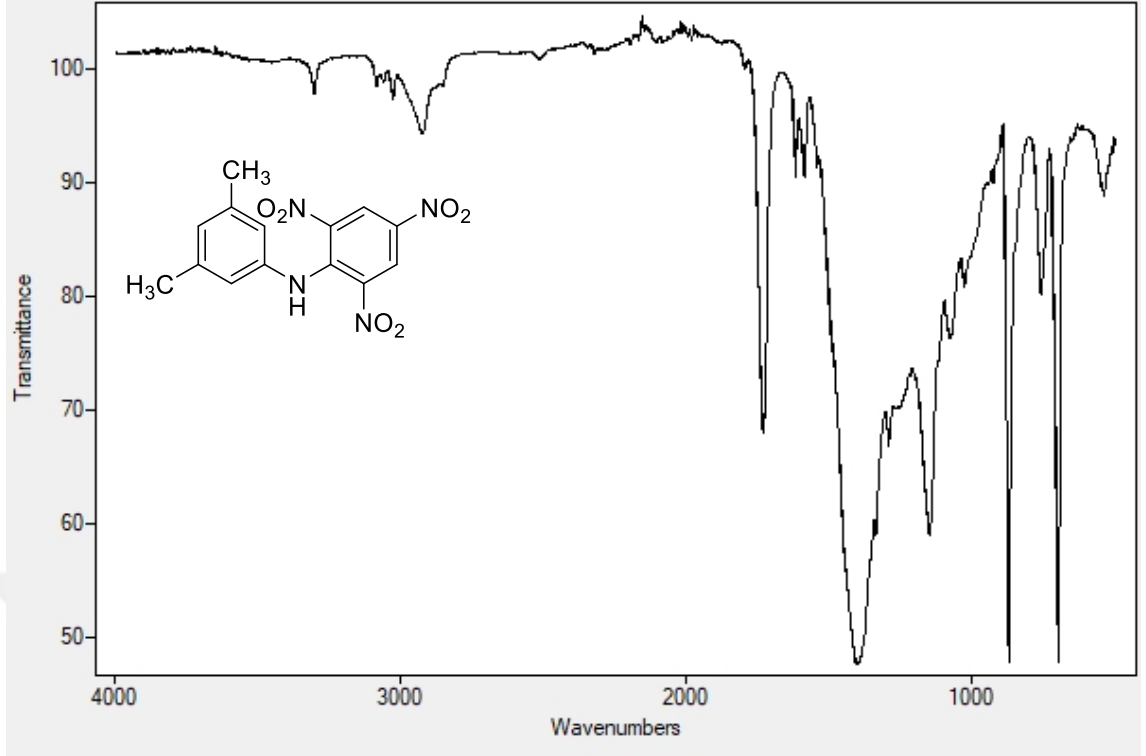
Ek 1.24. YM-24 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



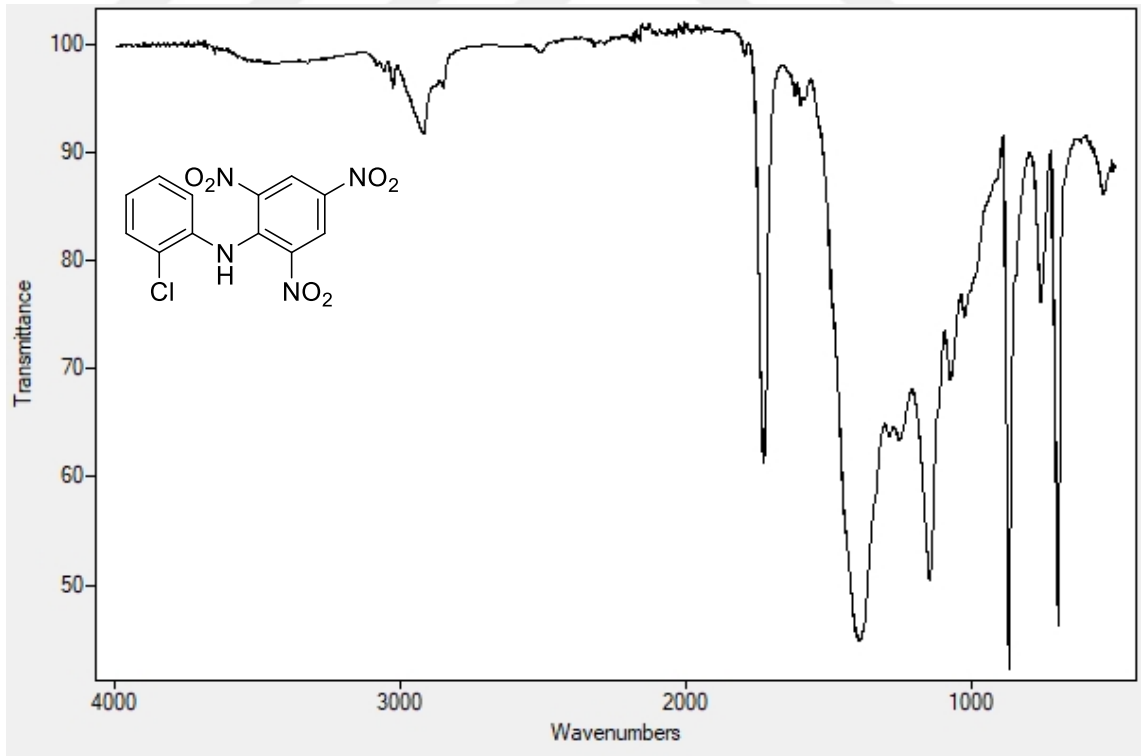
Ek 1.25. YM-25 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



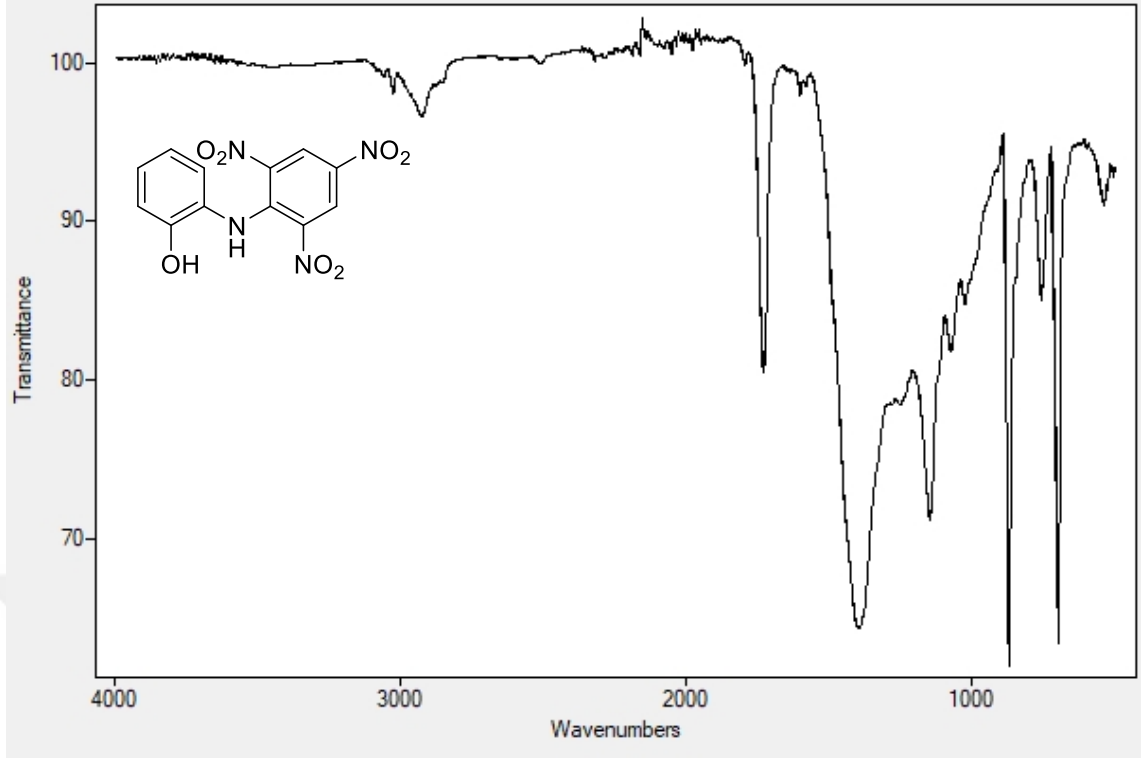
Ek 1.26. YM-26 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



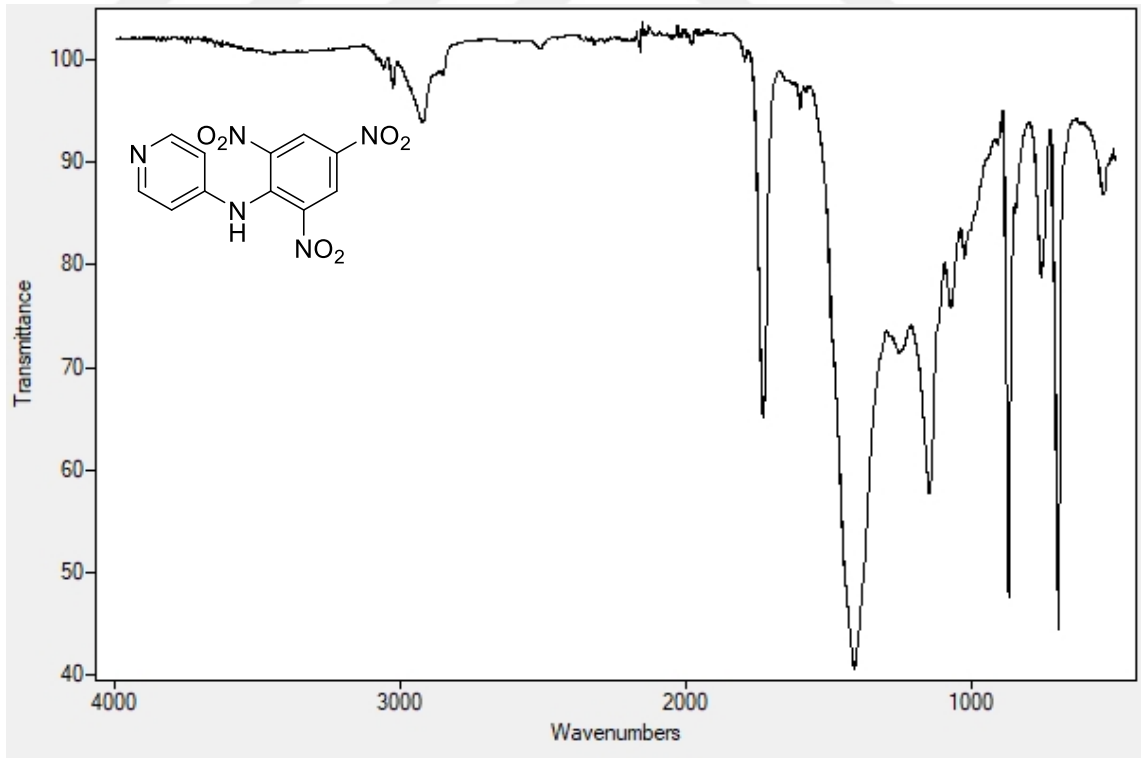
Ek 1.27. YM-27 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



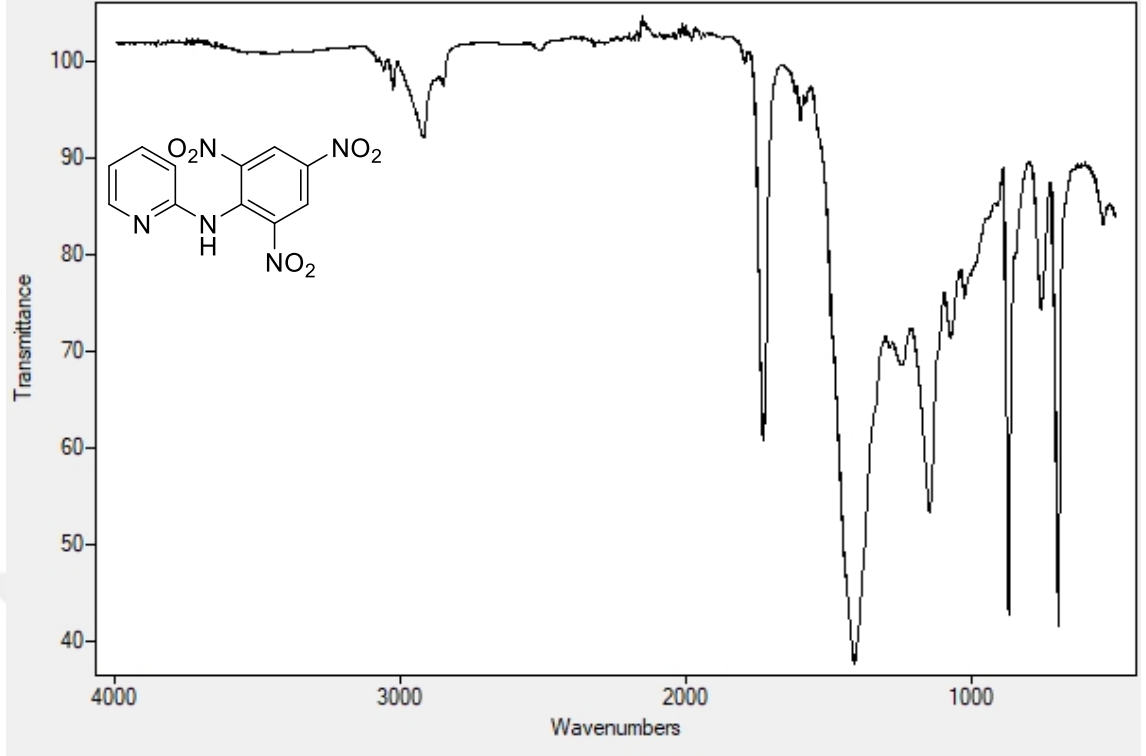
Ek 1.28. YM-28 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



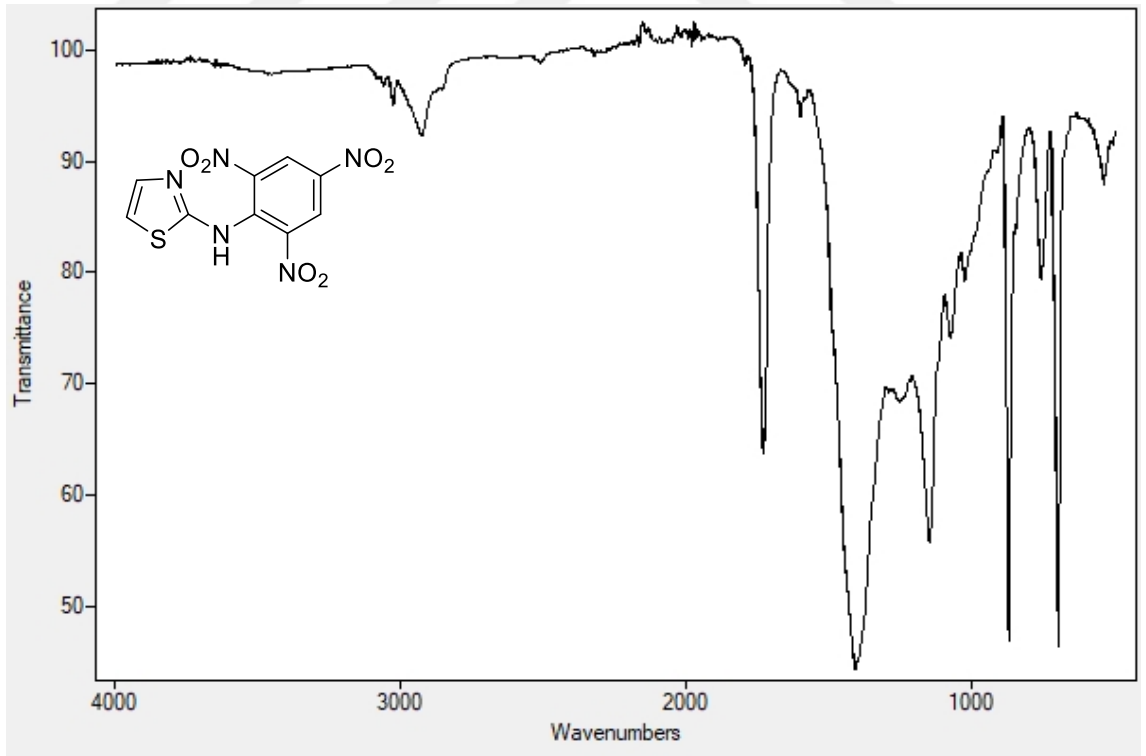
Ek 1.29. YM-29 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



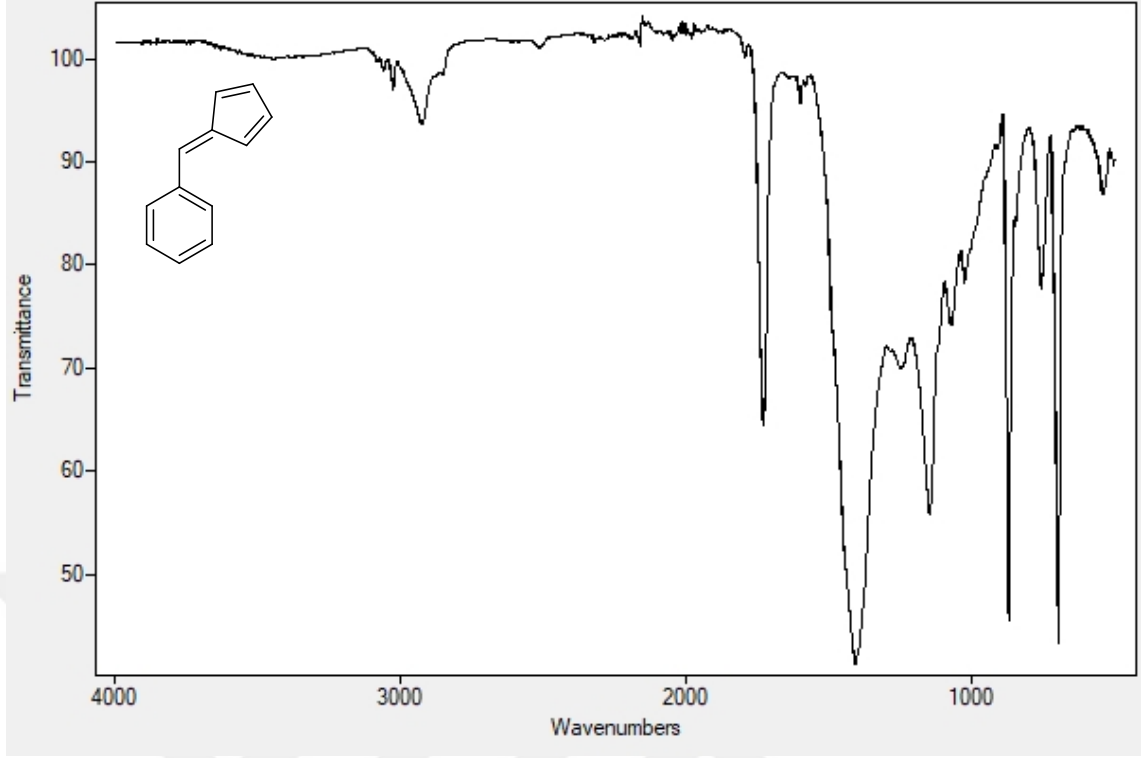
Ek 1.30. YM-30 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



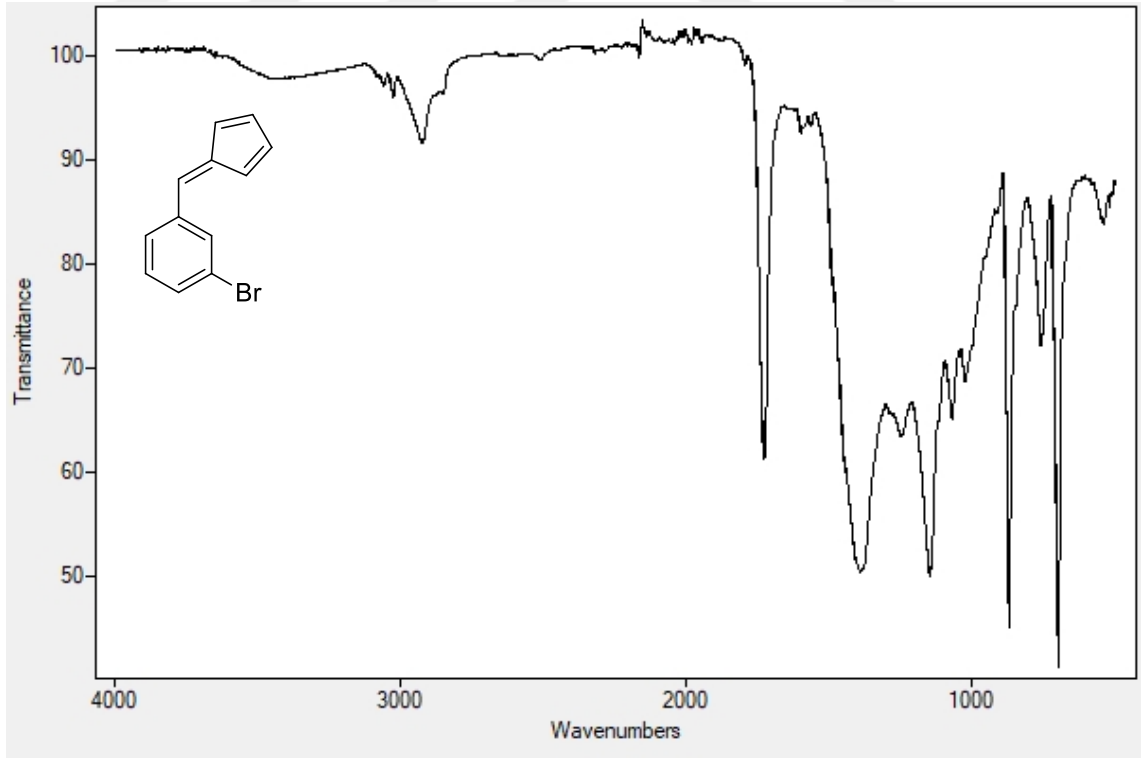
Ek 1.31. YM-30A ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



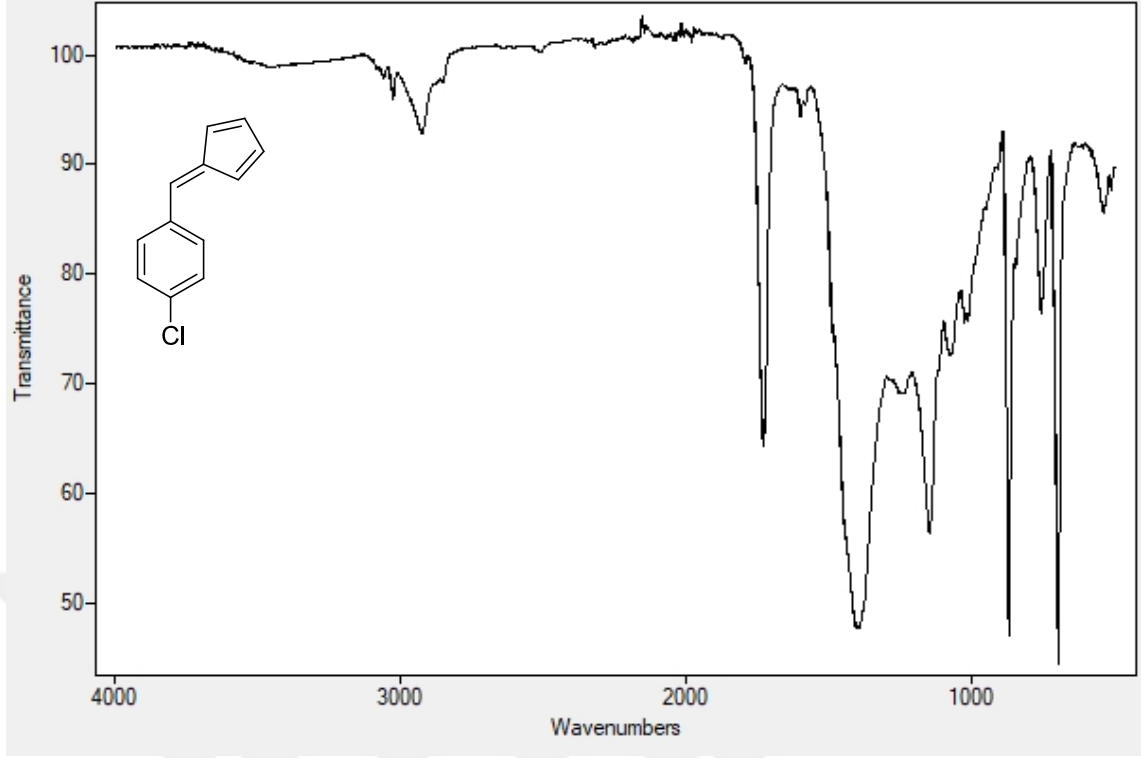
Ek 1.32. YM-30B ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



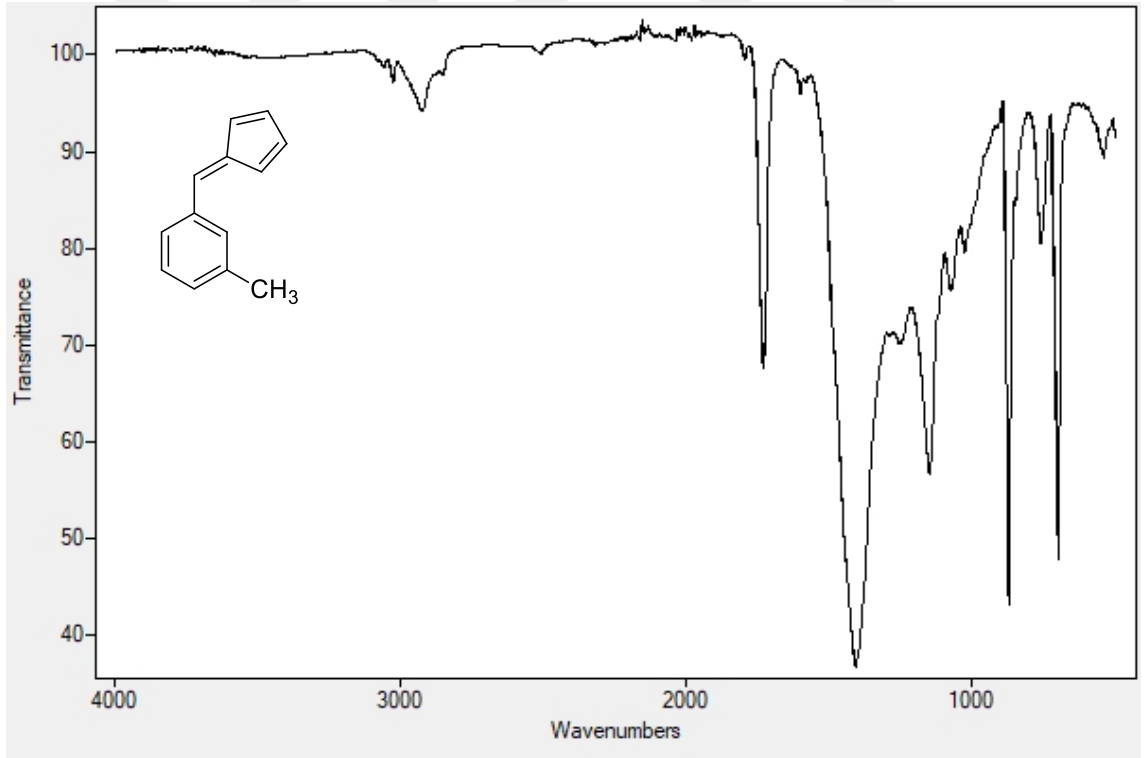
Ek 1.33. YM-31 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



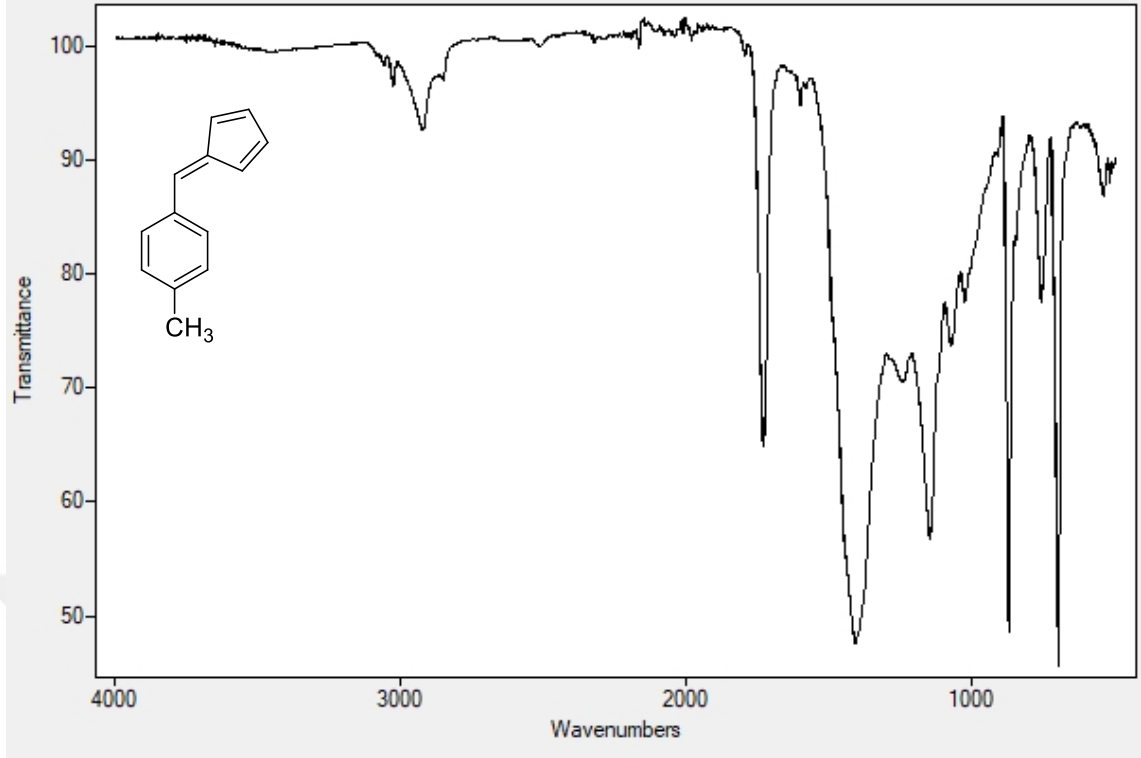
Ek 1.34. YM-32 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



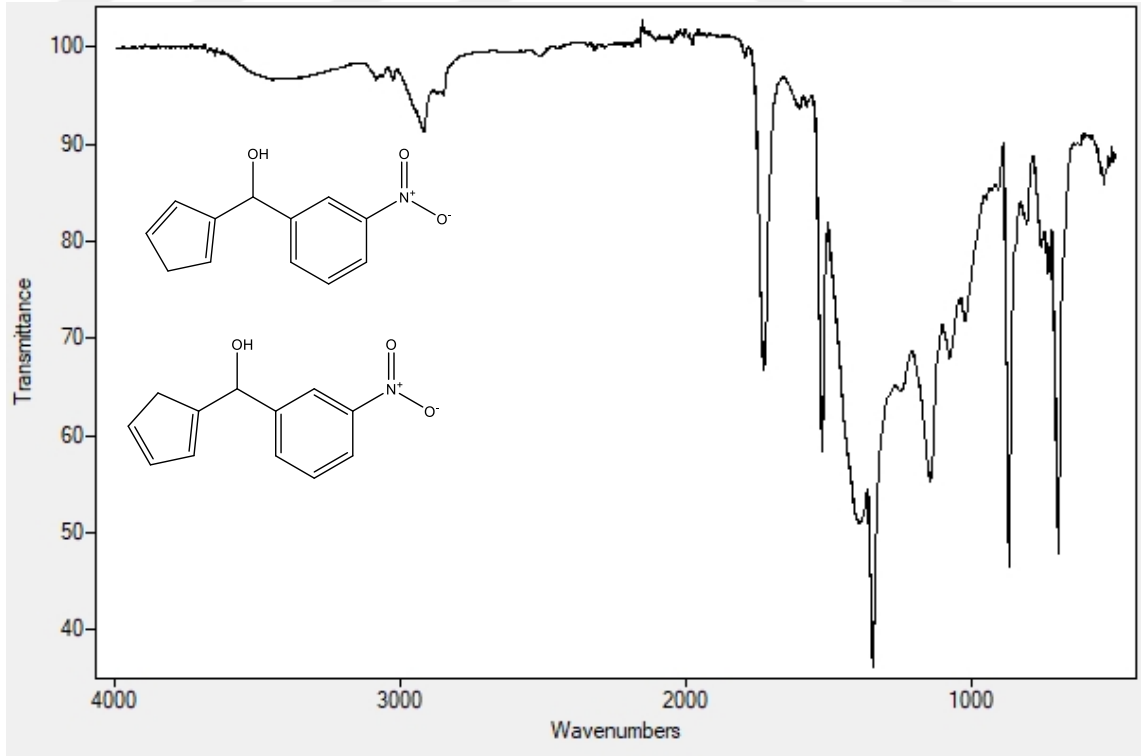
Ek 1.35. YM-33 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



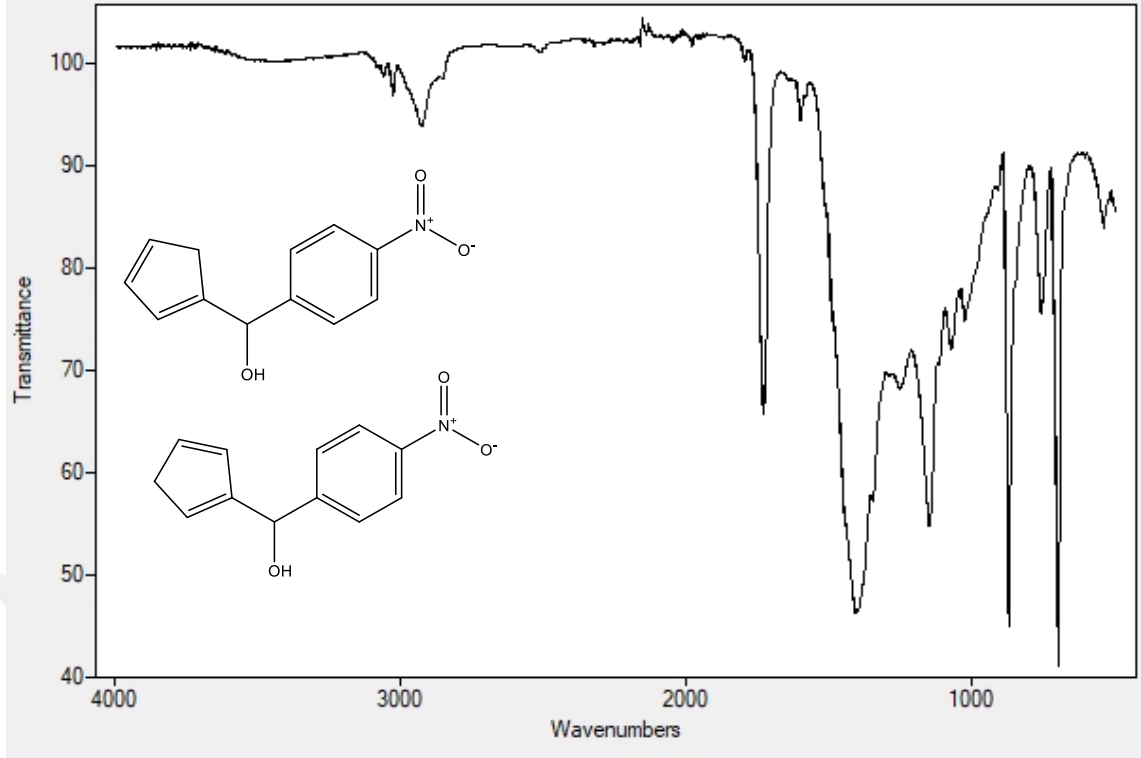
Ek 1.36. YM-34 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



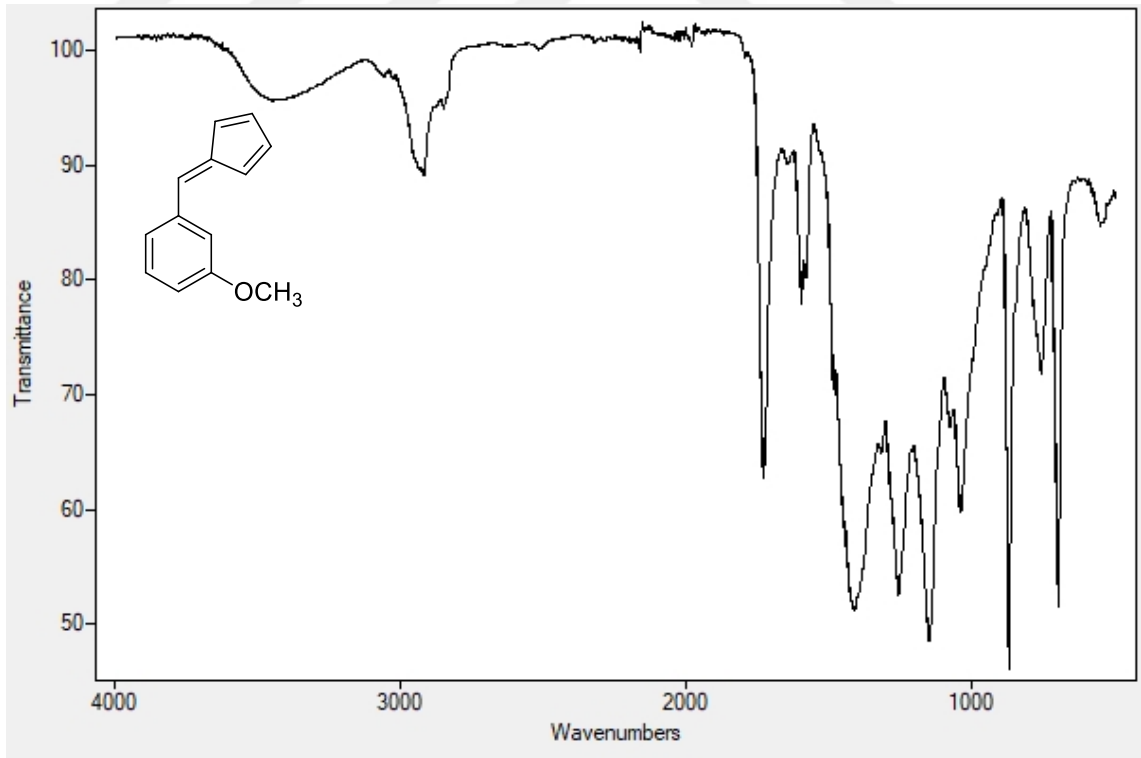
Ek 1.37. YM-35 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



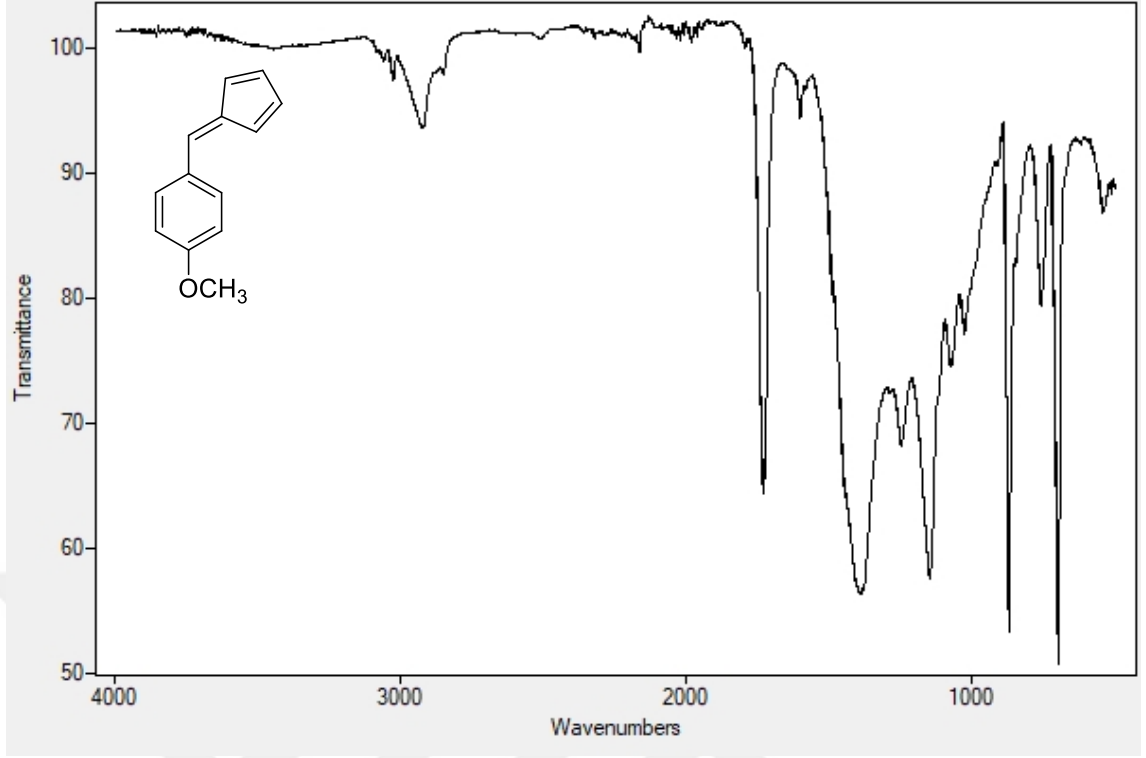
Ek 1.38. YM-36 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



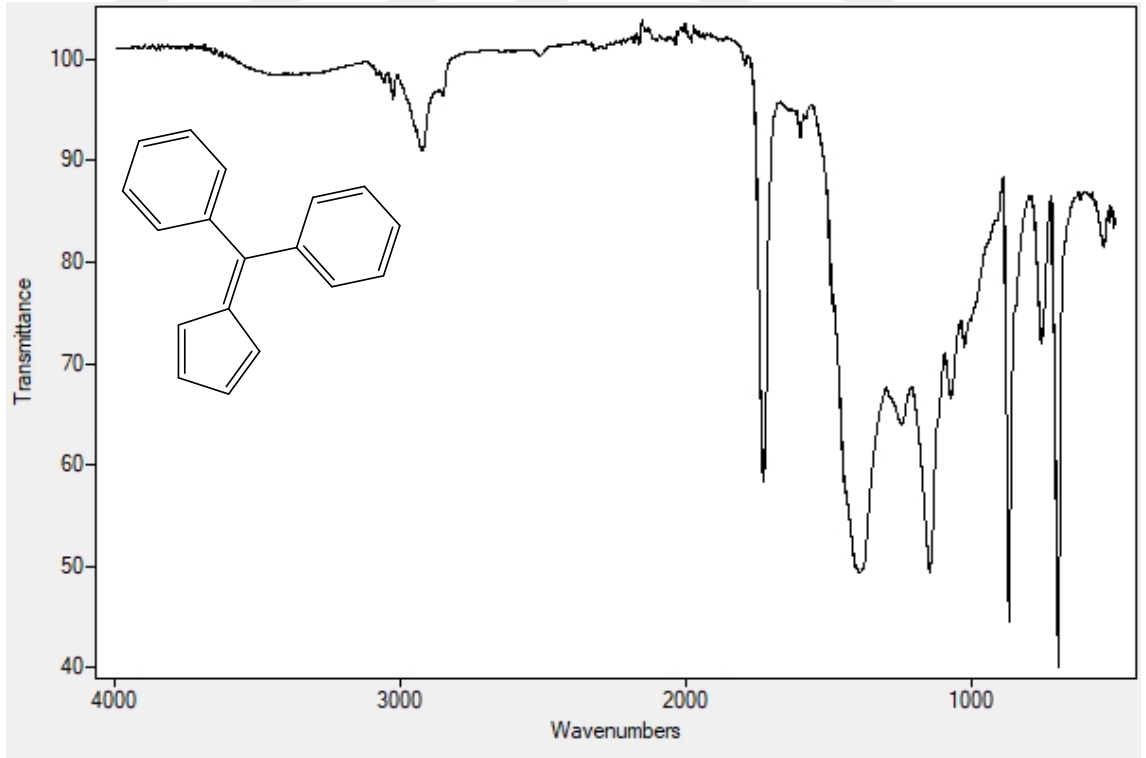
Ek 1.39. YM-37 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu



Ek 1.40. YM-38 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu

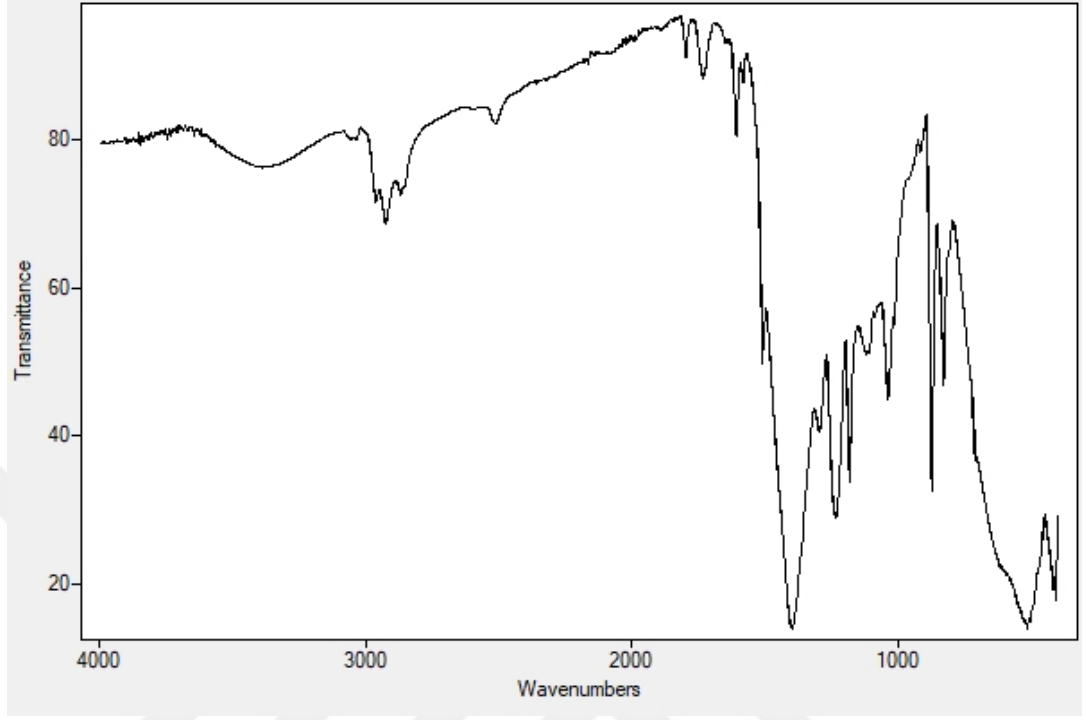


Ek 1.41. YM-39 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu

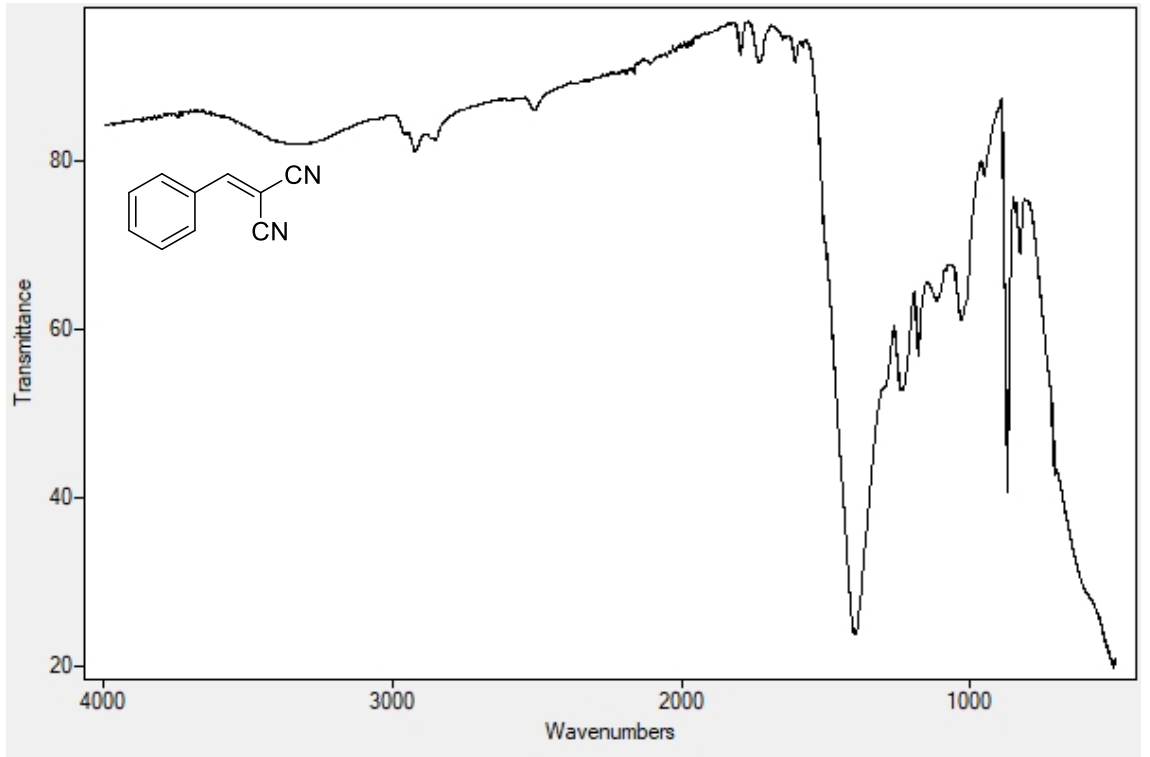


Ek 1.42. YM-40 ile modifiye edilmiş SMC'nin FTIR Spektrumu

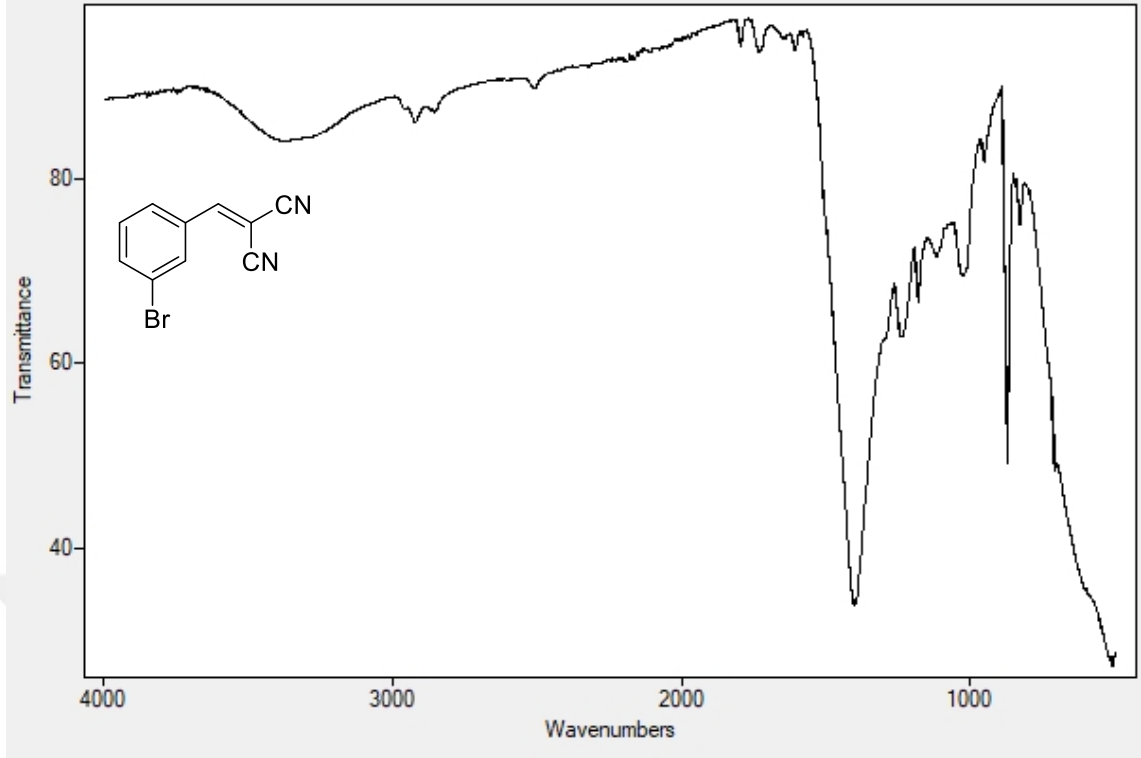
EK 2 BOYA ÜZERİNDEN FTIR SPEKTRUMLARI



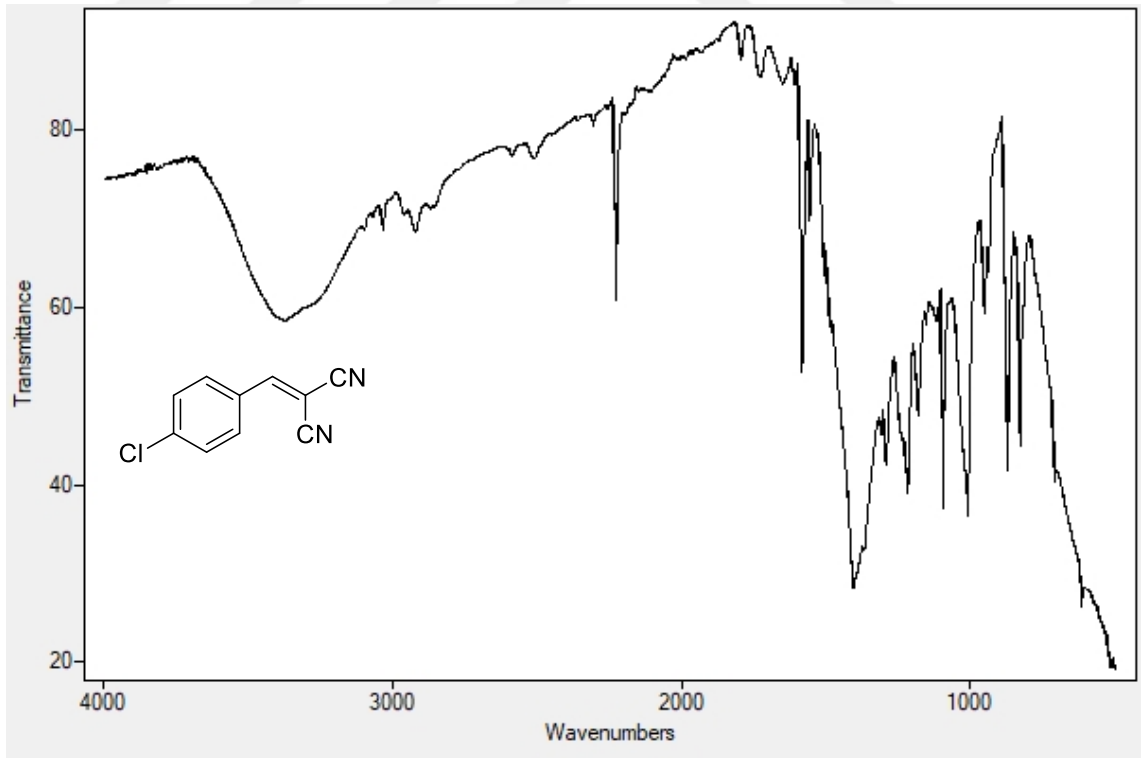
Ek 2.1. Otomotiv boyası FTIR spektrumu



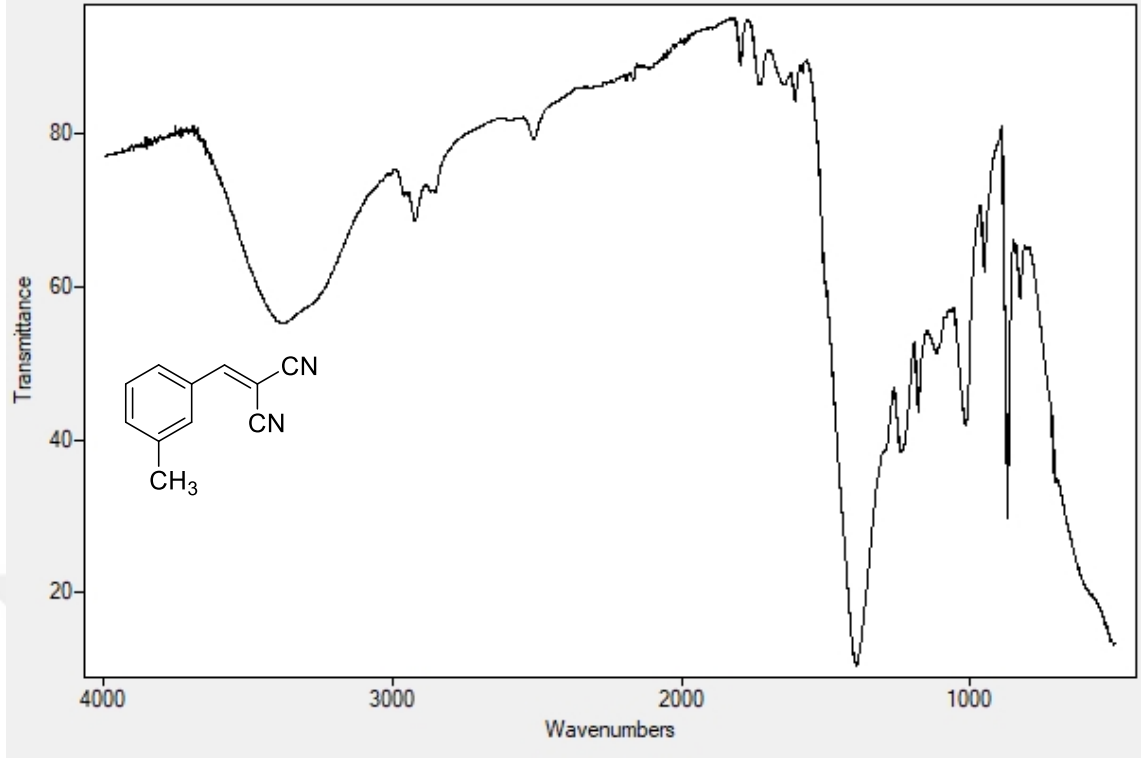
Ek 2.2. YM-11'in boya üzerinden FTIR spektrumu



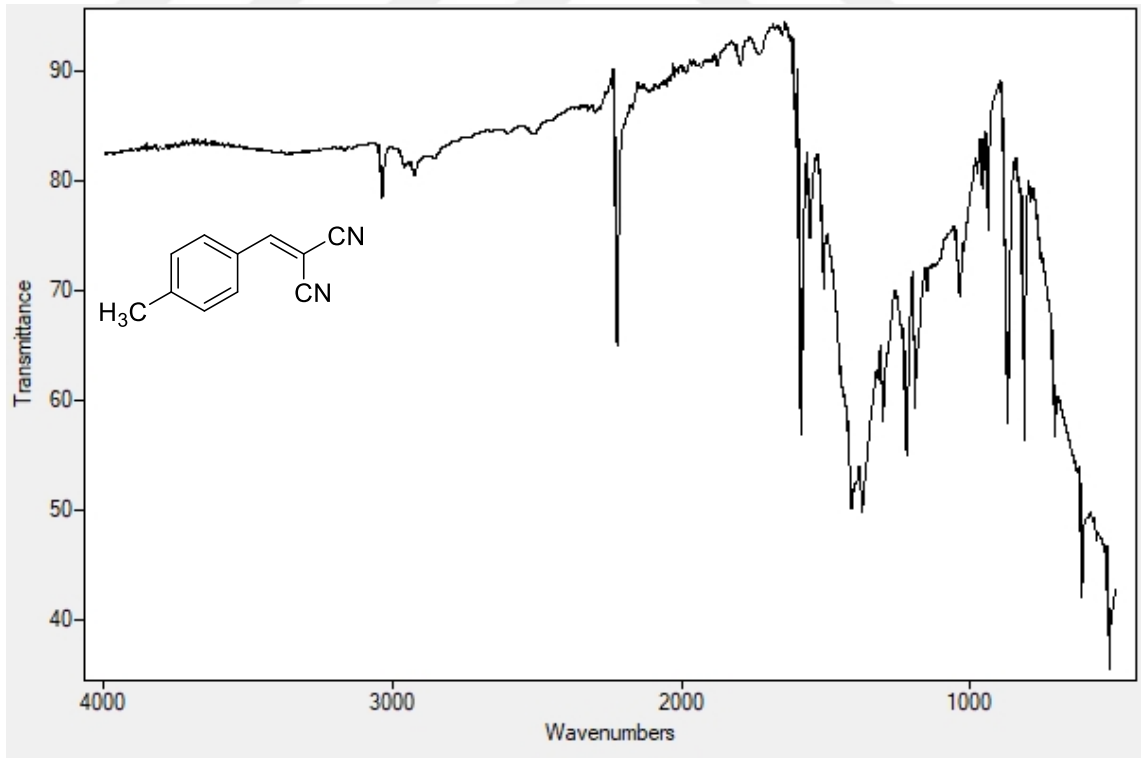
Ek 2.3. YM-12'nin boya üzerinden FTIR spektrumu



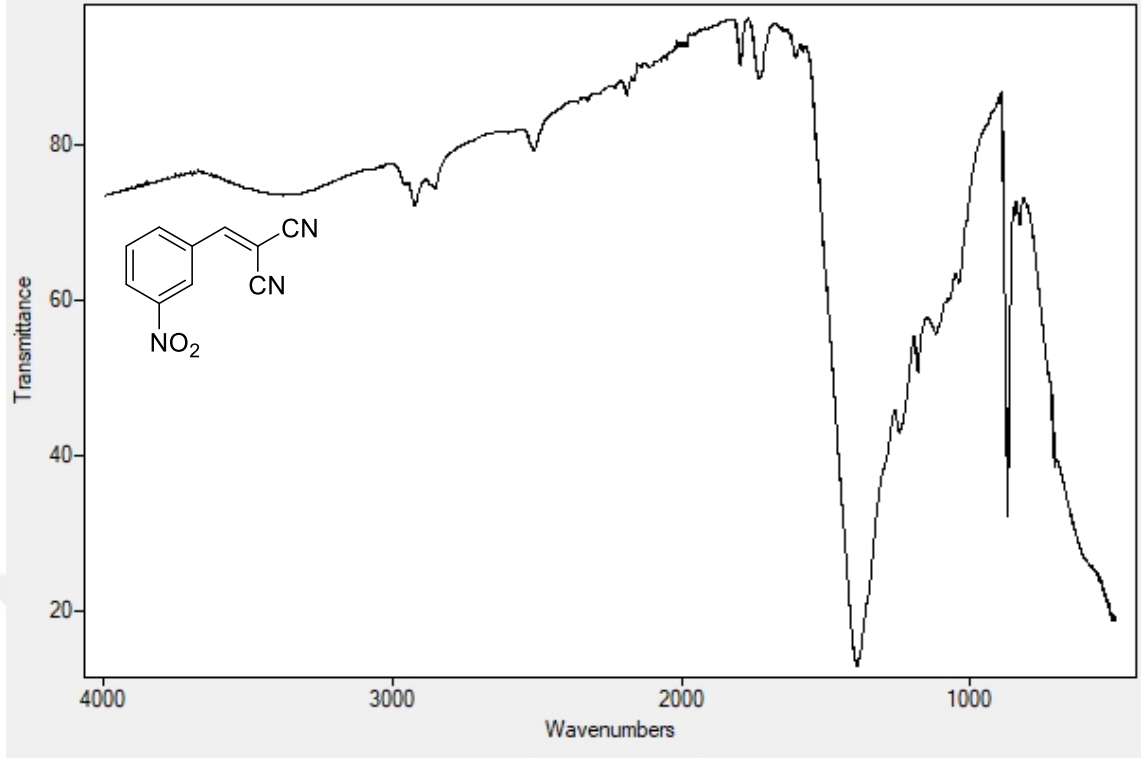
Ek 2.4. YM-13'ün boya üzerinden FTIR spektrumu



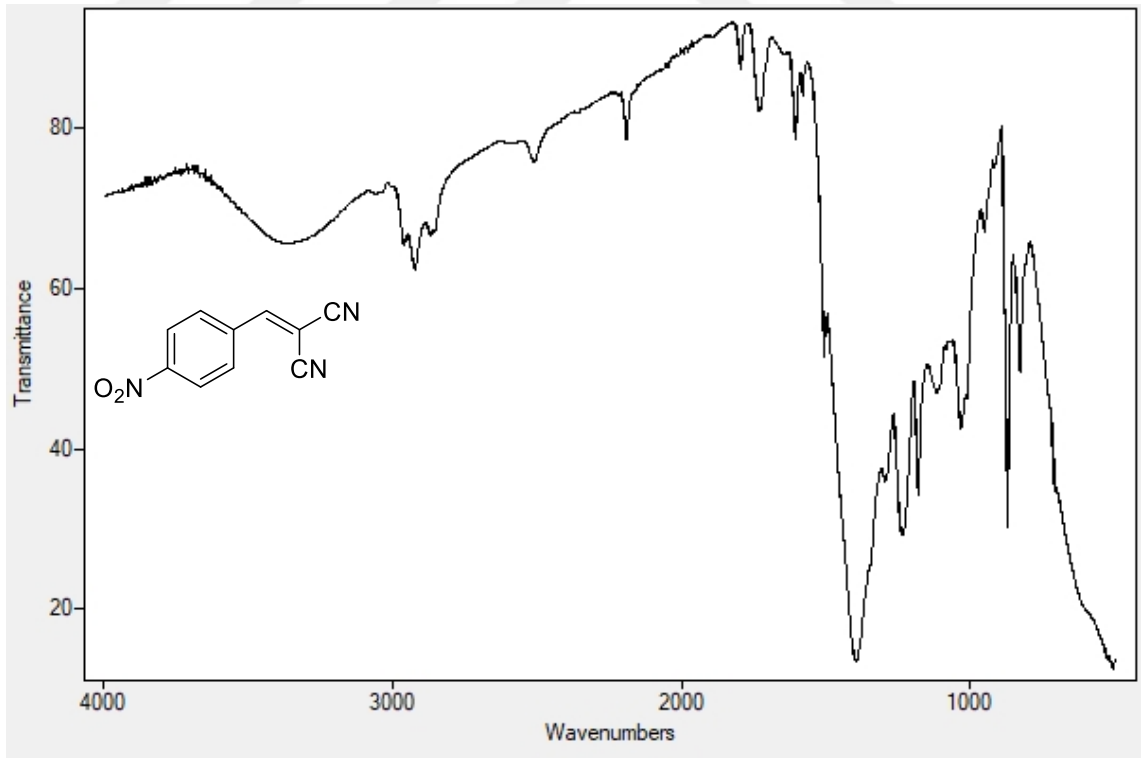
Ek 2.5. YM-14'ün boya üzerinden FTIR spektrumu



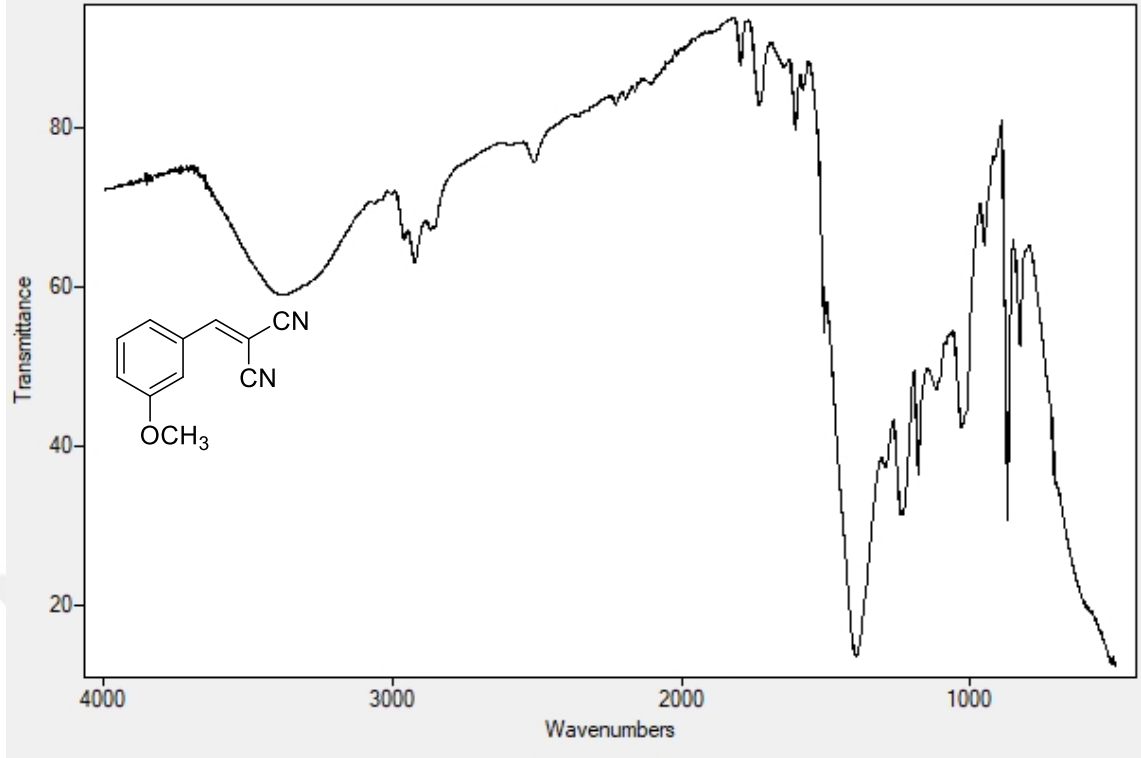
Ek 2.6. YM-15'in boya üzerinden FTIR spektrumu



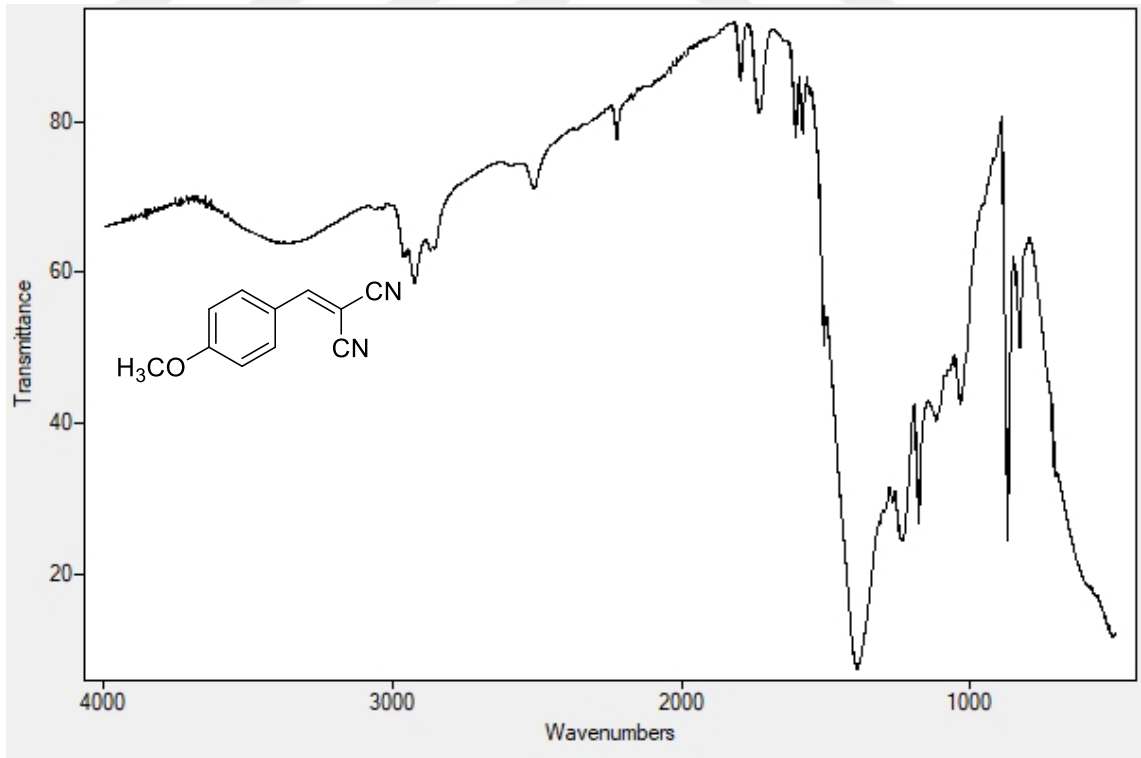
Ek 2.7. YM-16'nin boya üzerinden FTIR spektrumu



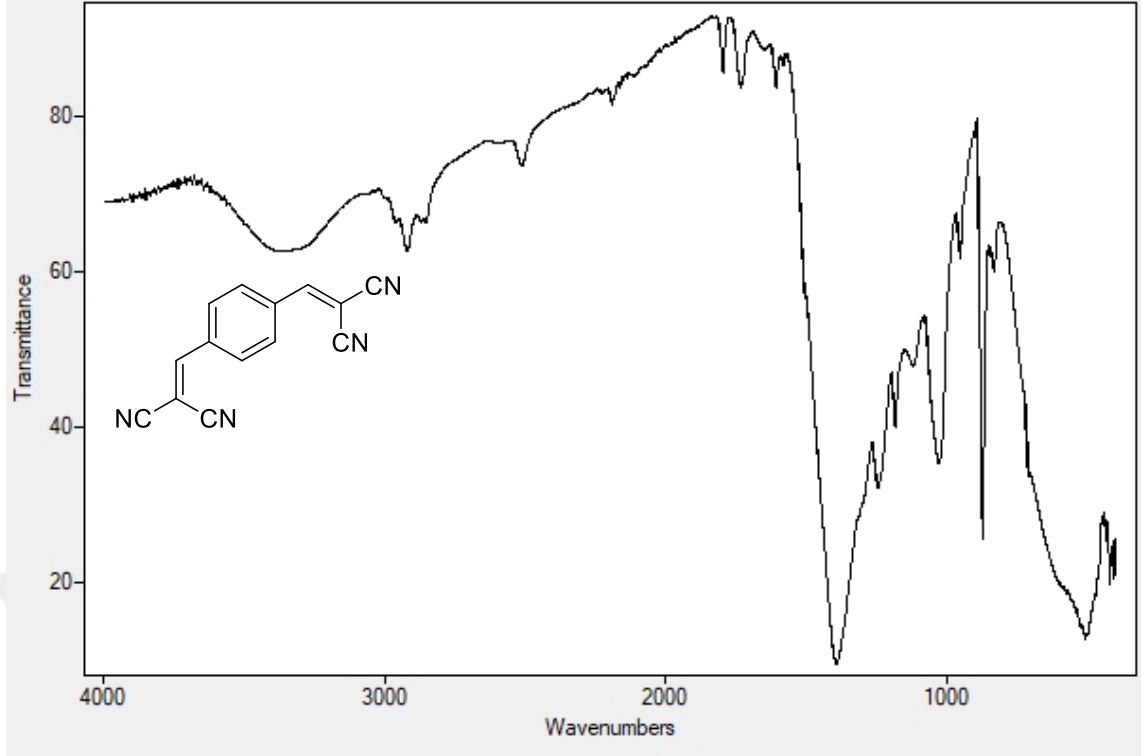
Ek 2.8. YM-17'nin boya üzerinden FTIR spektrumu



Ek 2.9. YM-18'in boya üzerinden FTIR spektrumu

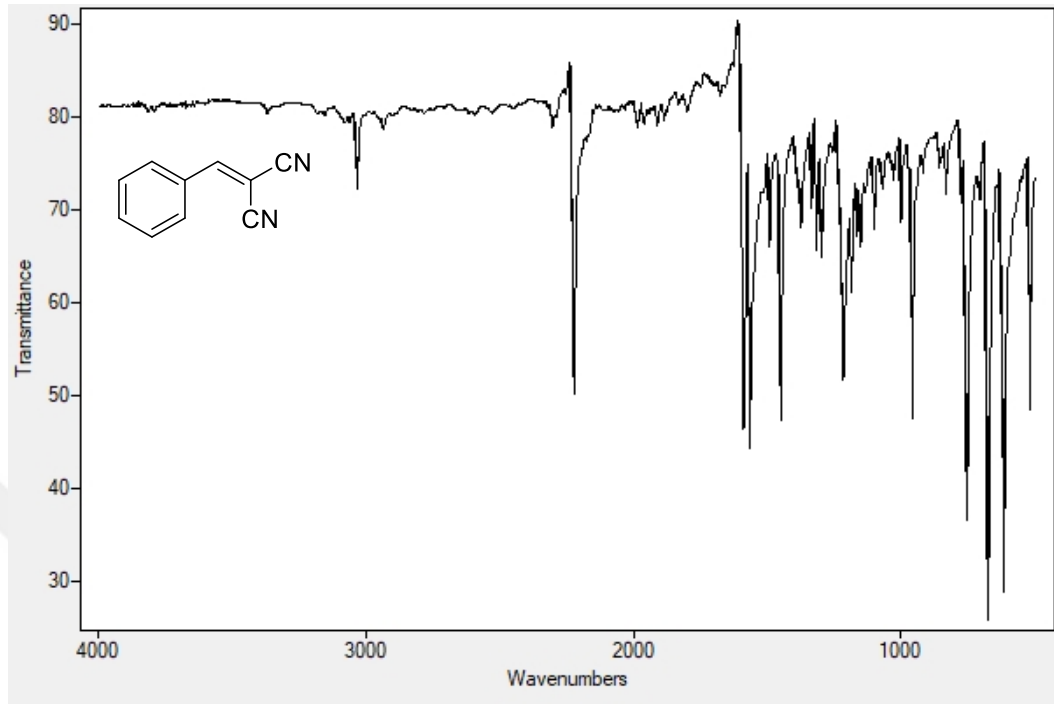


Ek 2.10. YM-19'un boya üzerinden FTIR spektrumu

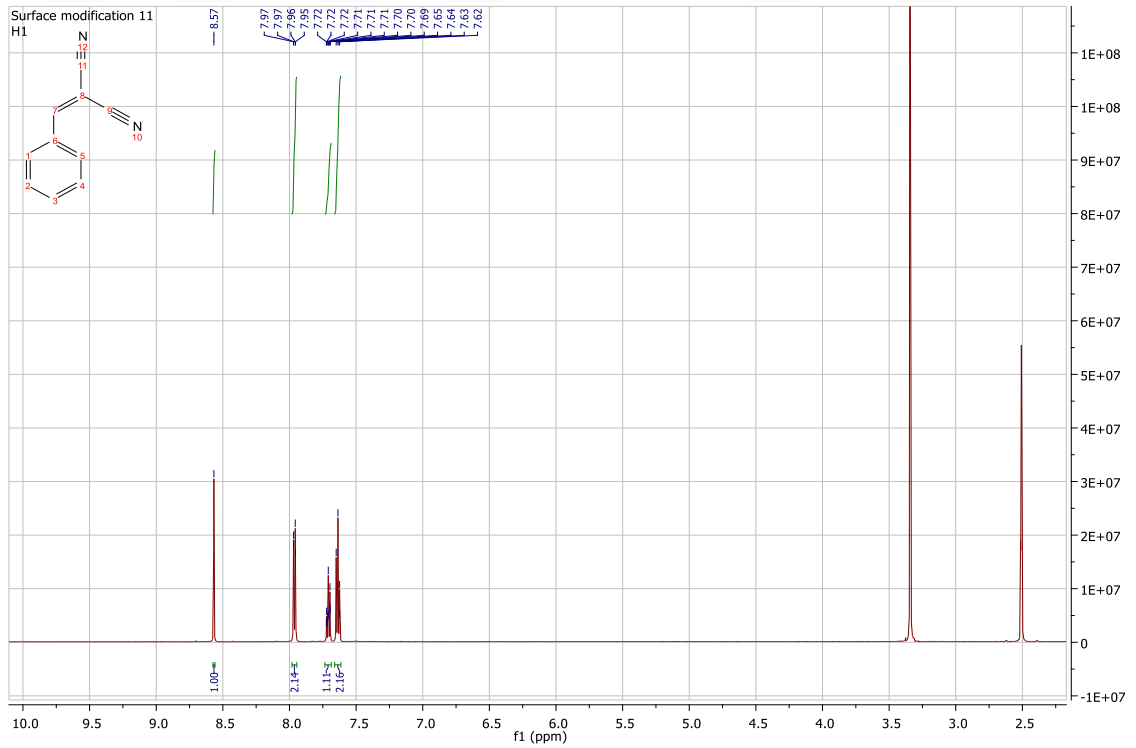


Ek 2.11. YM-20'nin boya üzerinden FTIR spektrumu

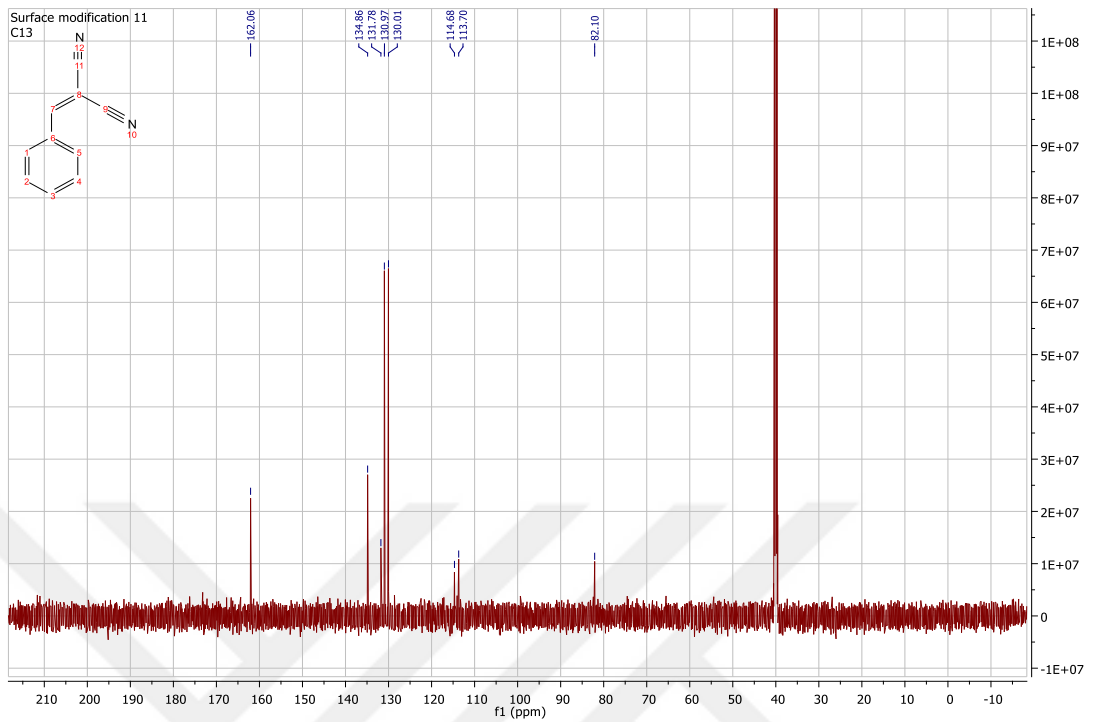
EK 3 BİLEŞİKLERİN KARAKTERİSTİK SPEKTRUMLARI



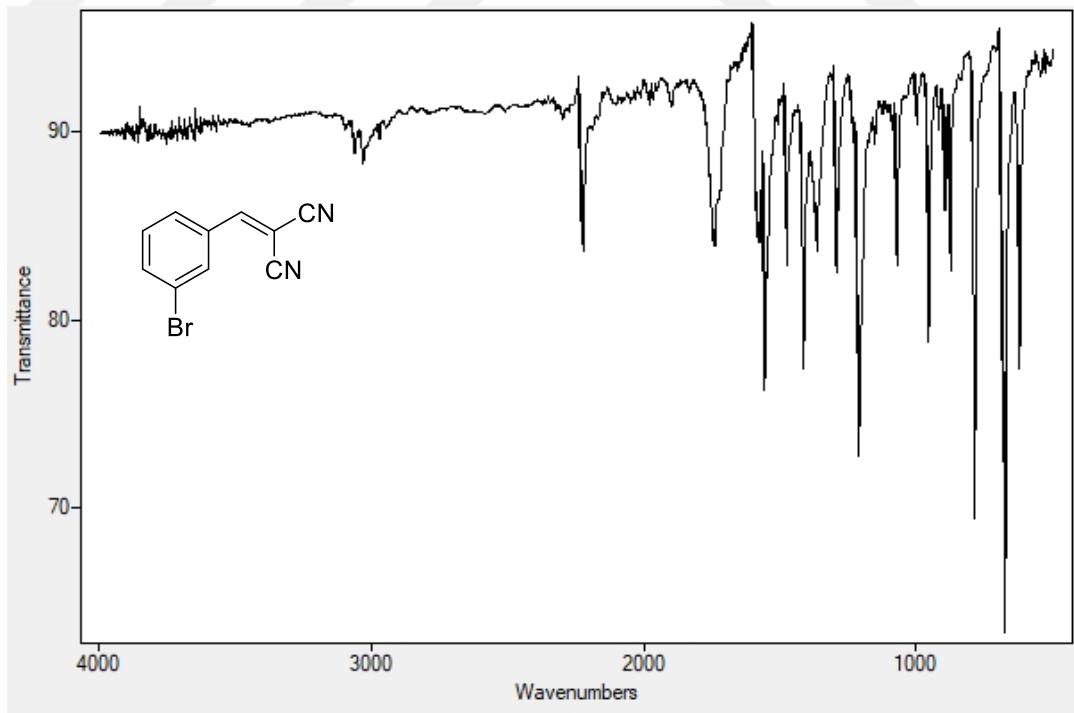
Ek 3.1. YM-11'in FTIR Spektrumu



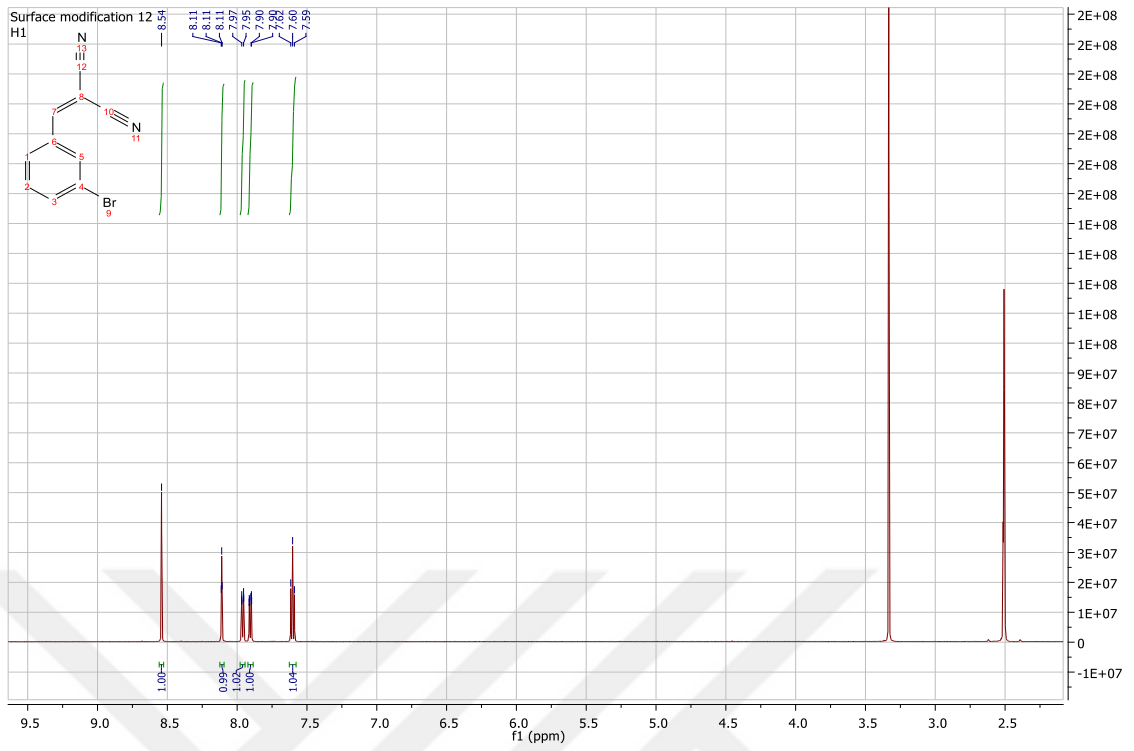
Ek 3.2. YM-11'in ¹H NMR spektrumu



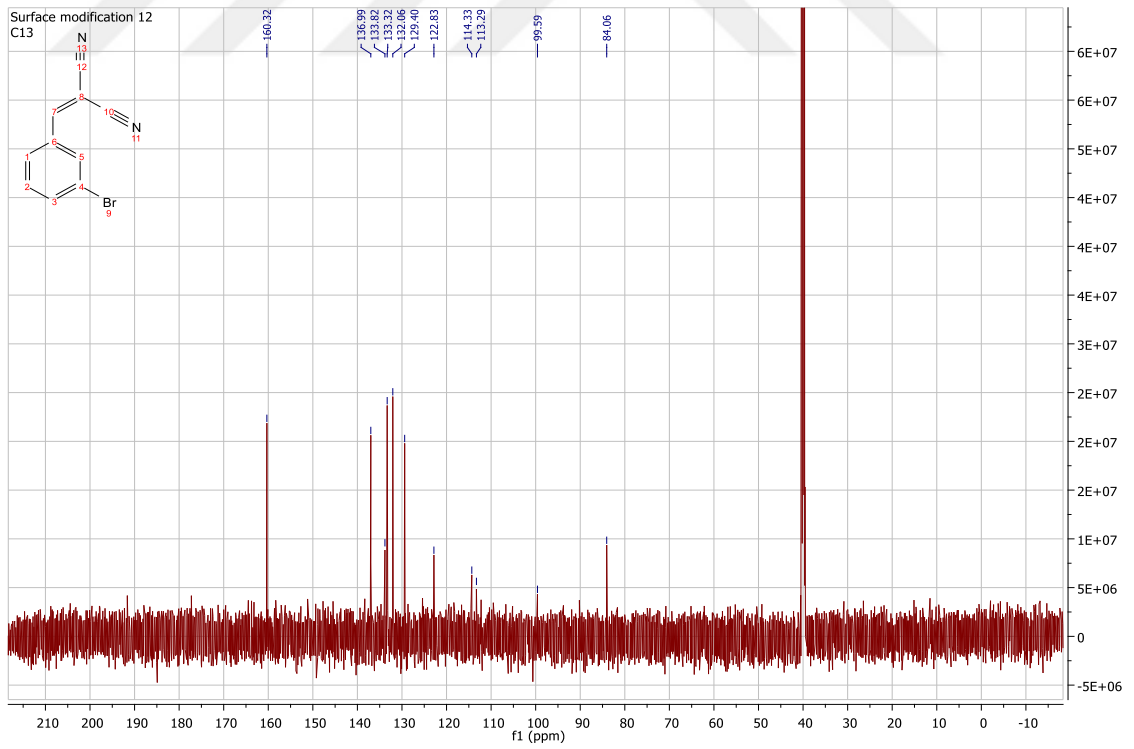
Ek 3.3.YM-11'in ^{13}C NMR spektrumu



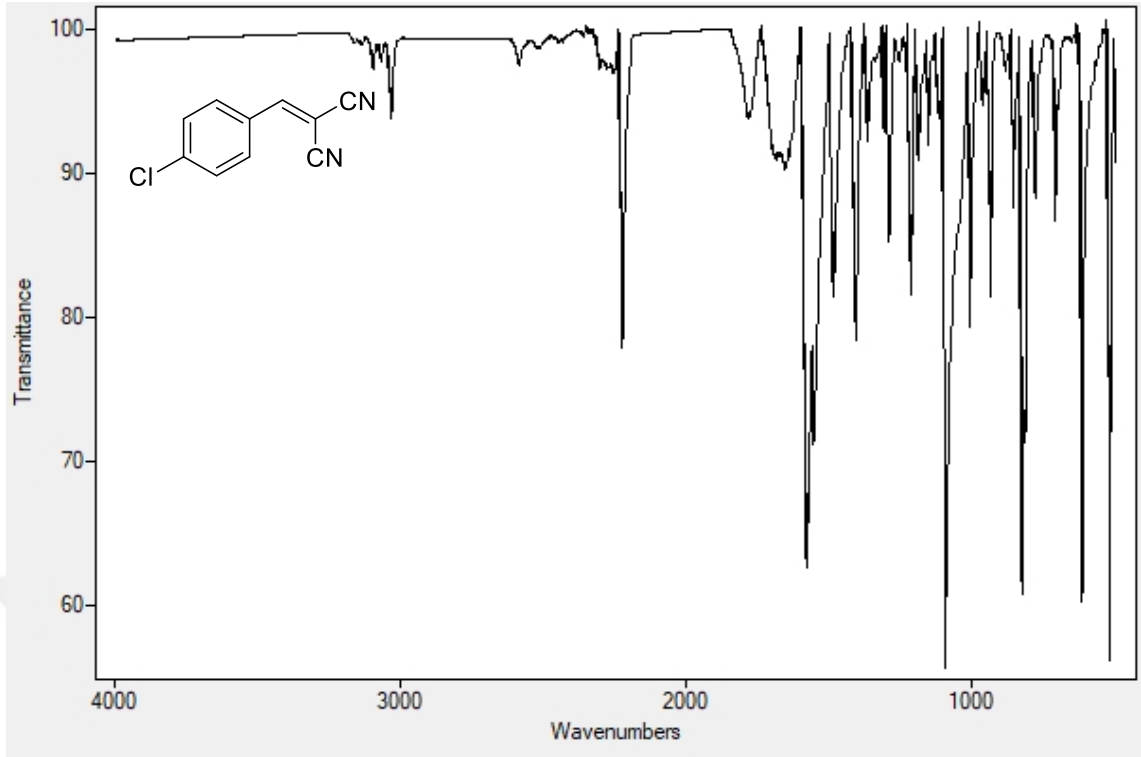
Ek 3.4. YM-12'in FTIR Spektrumu



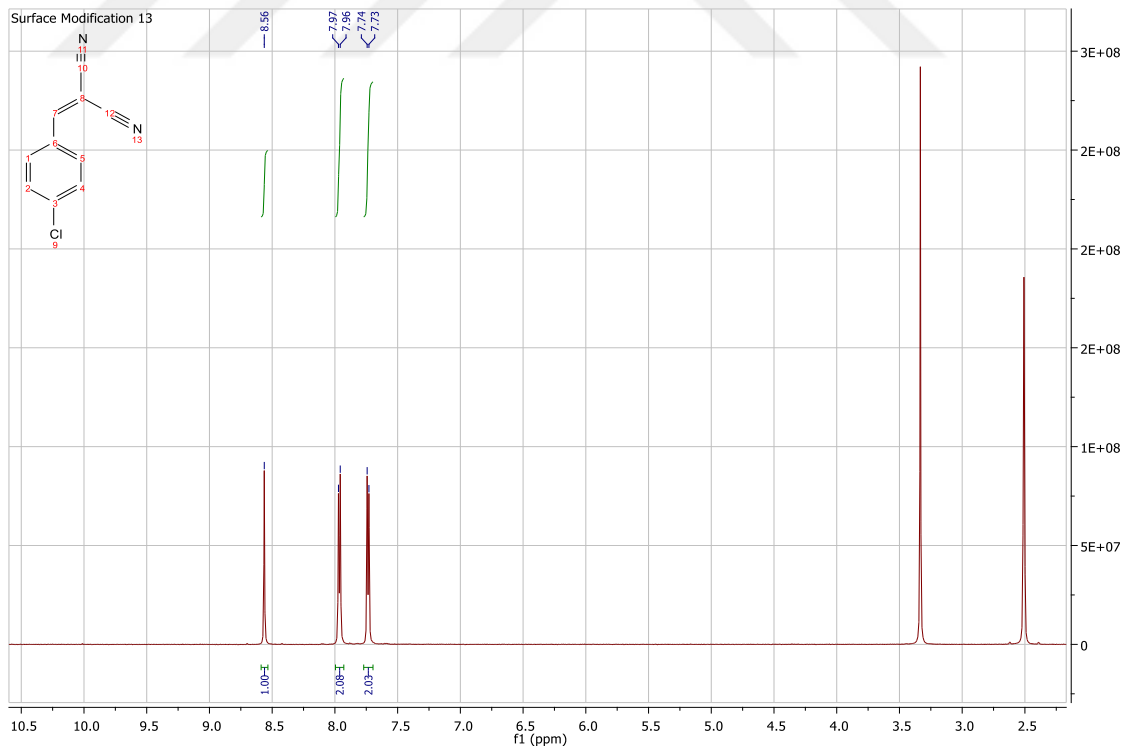
Ek 3.5. YM-12'nin ^1H NMR spektrumu



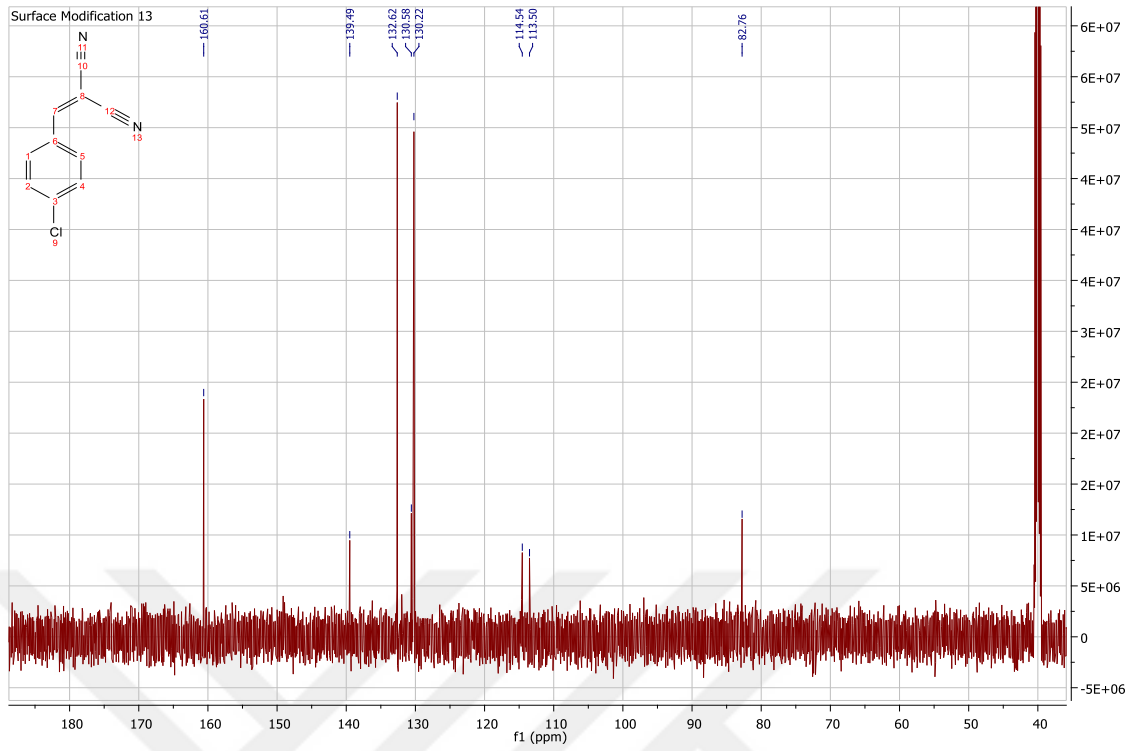
Ek 3.6. YM-12'nin ^{13}C NMR spektrumu



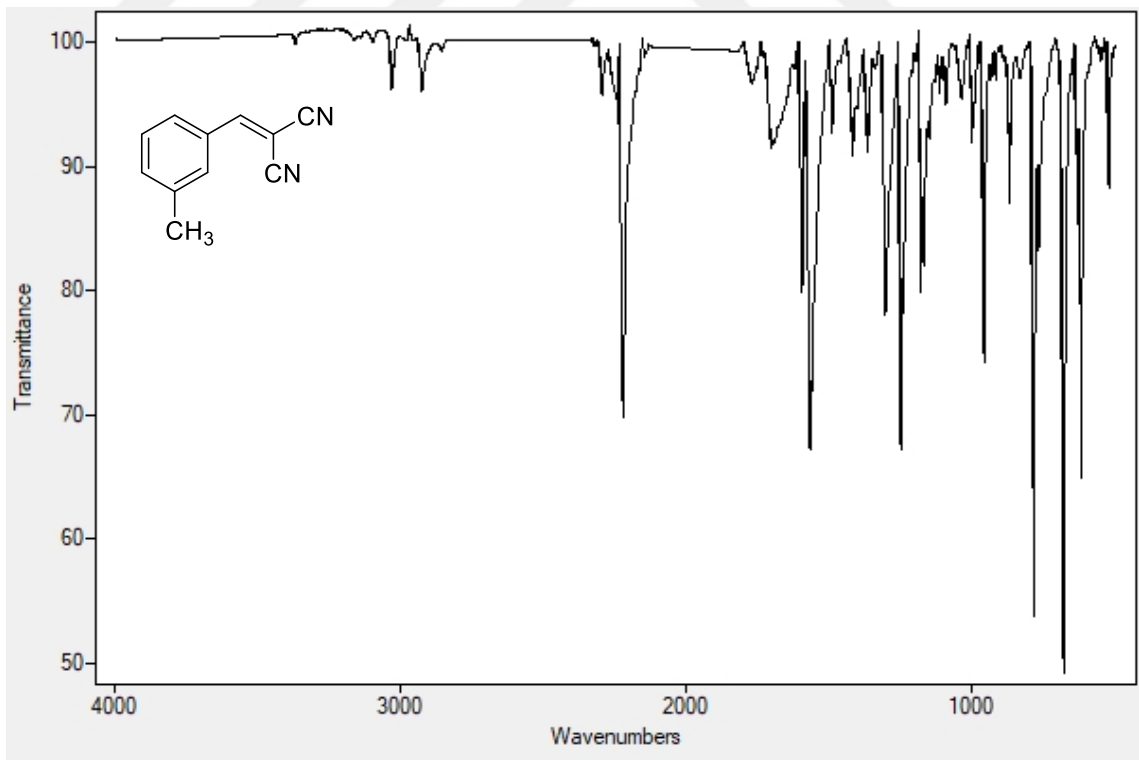
Ek 3.7. YM-13'in FTIR Spektrumu



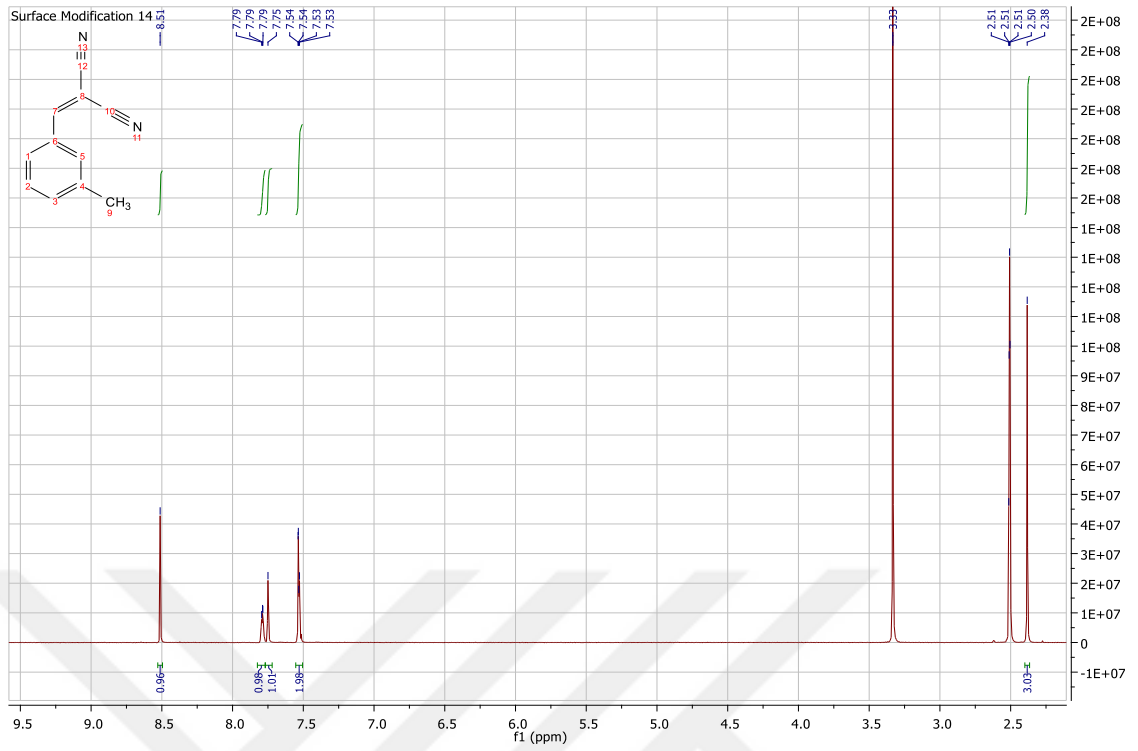
Ek 3.8. YM-13'ün ¹H NMR spektrumu



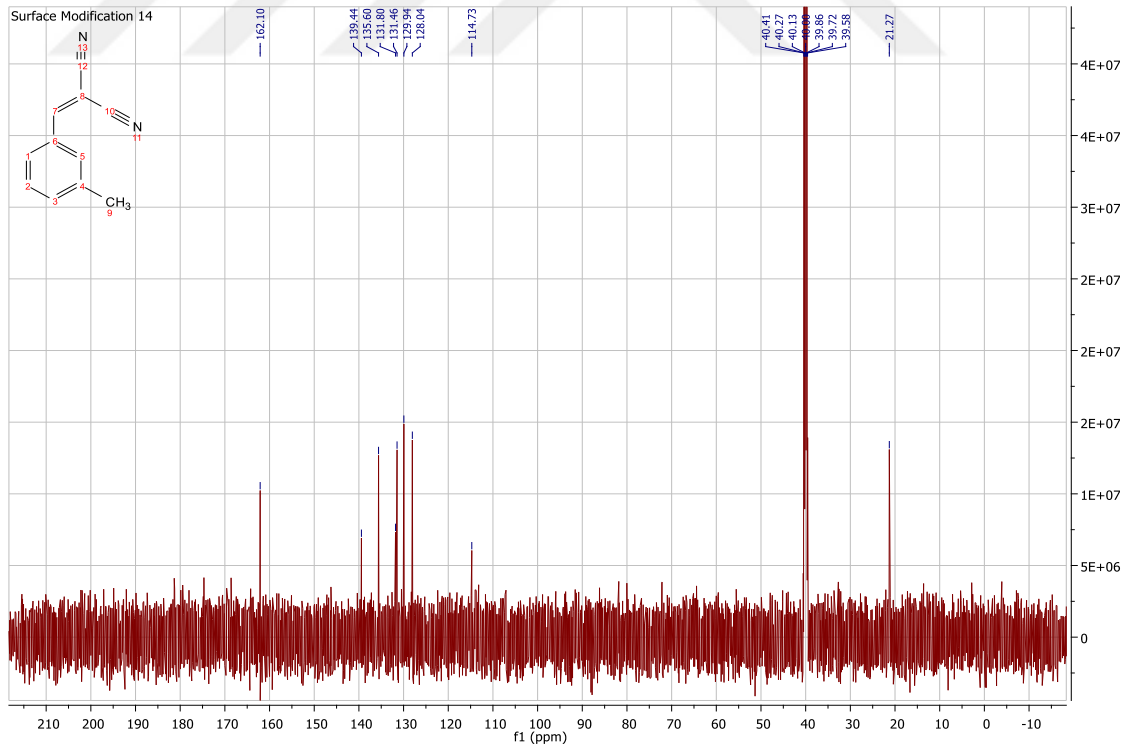
Ek 3.9. YM-13'ün ^{13}C NMR spektrumu



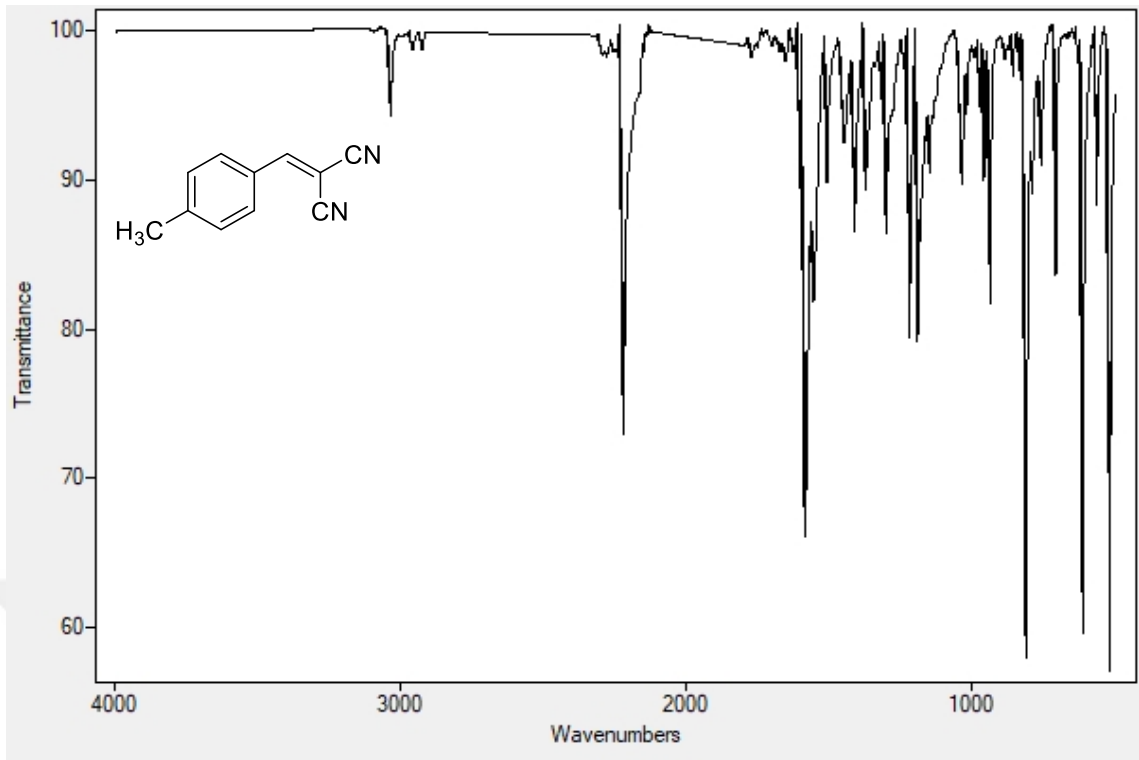
Ek 3.10. YM-14'in FTIR Spektrumu



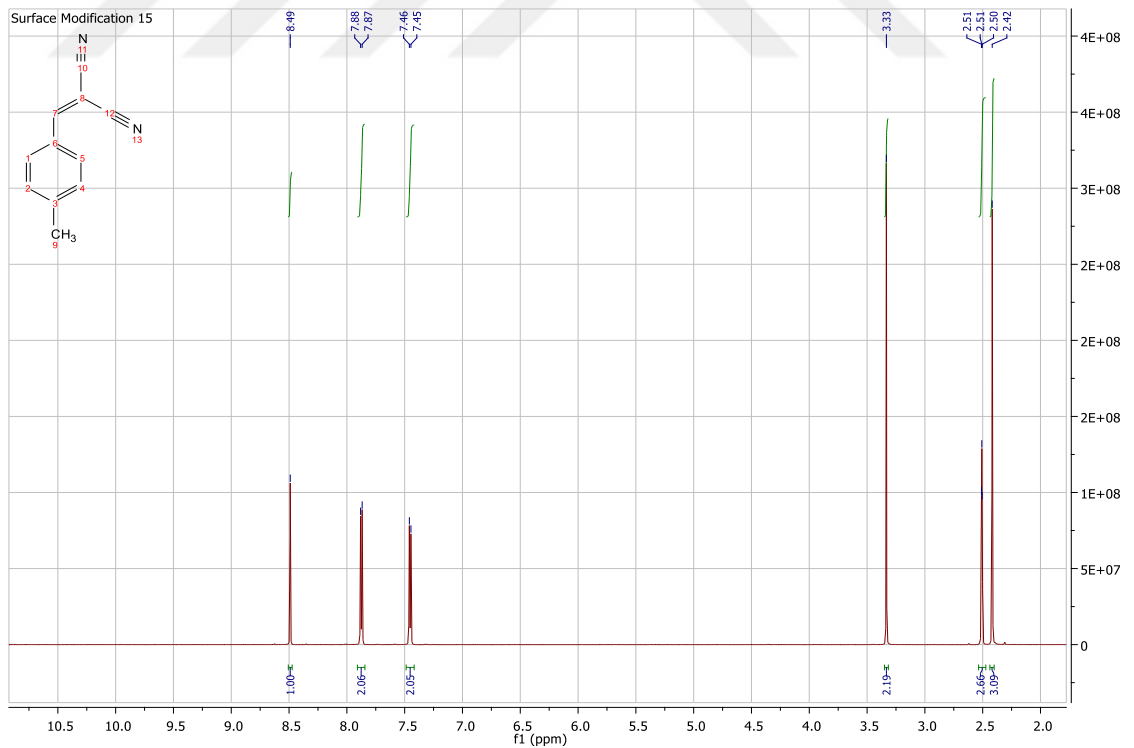
Ek 3.11. YM-14'ün ^1H NMR spektrumu



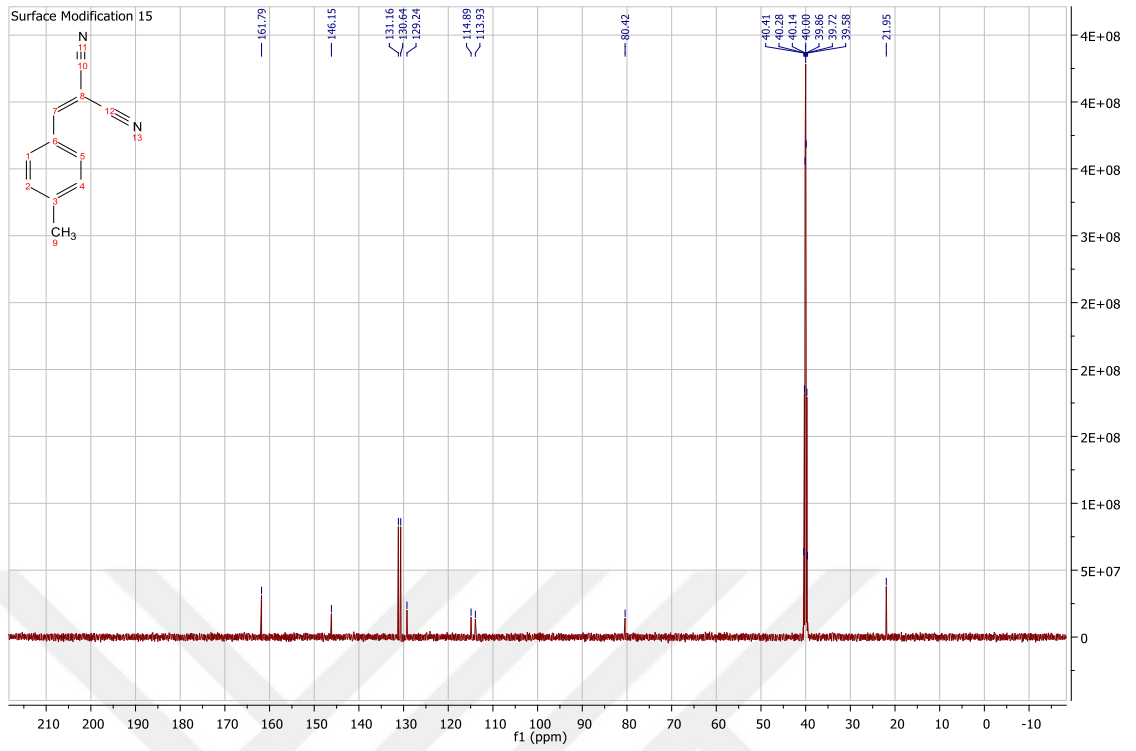
Ek 3.12. YM-14'ün ^{13}C NMR spektrumu



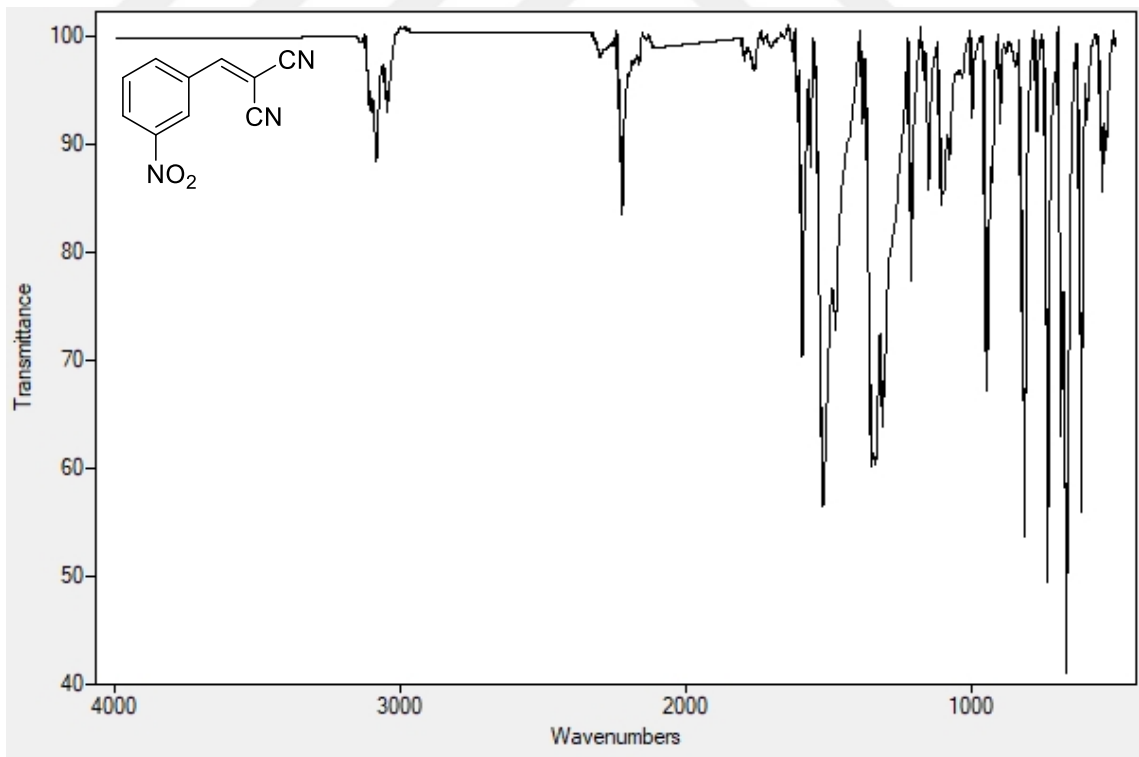
Ek 3.13. YM-15'in FTIR Spektrumu



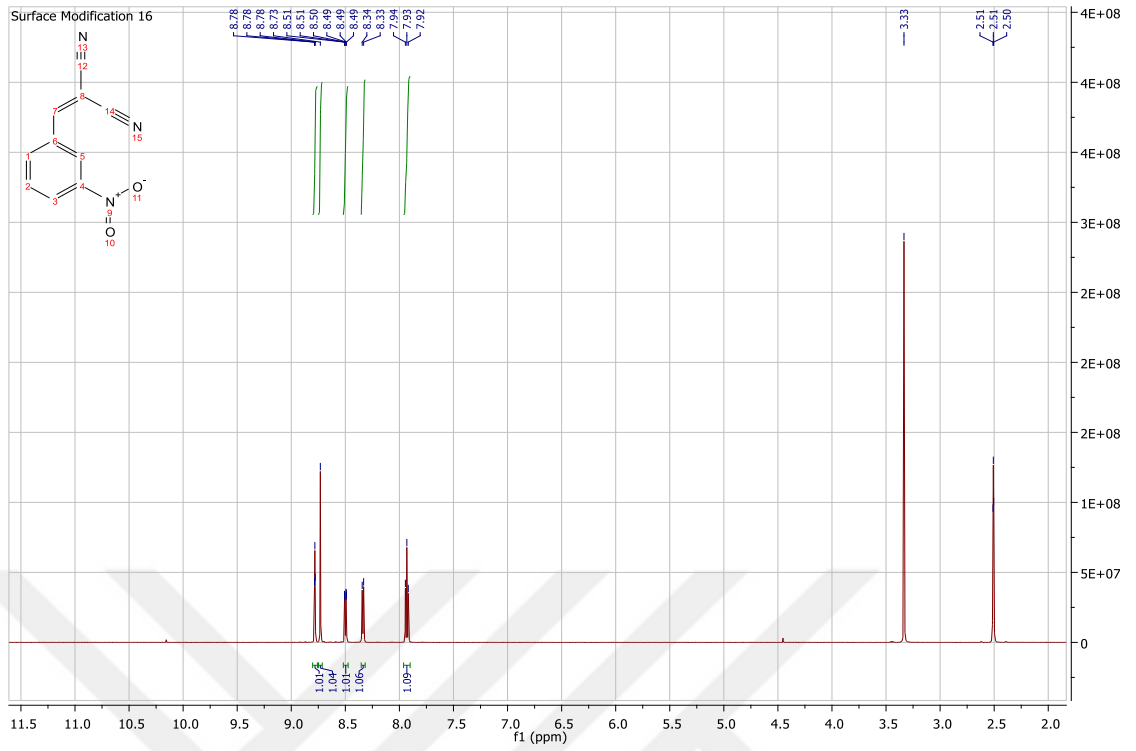
Ek 3.14. YM-15'in ¹H NMR spektrumu



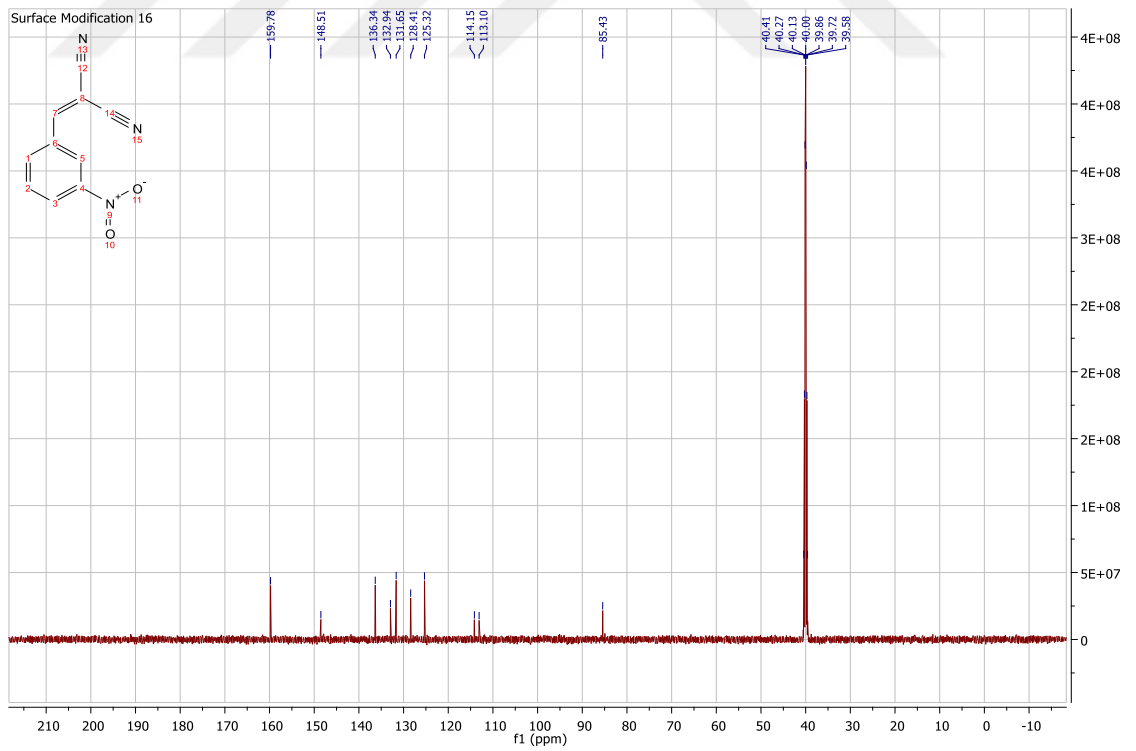
Ek 3.15. YM-15'in ¹³C NMR spektrumu



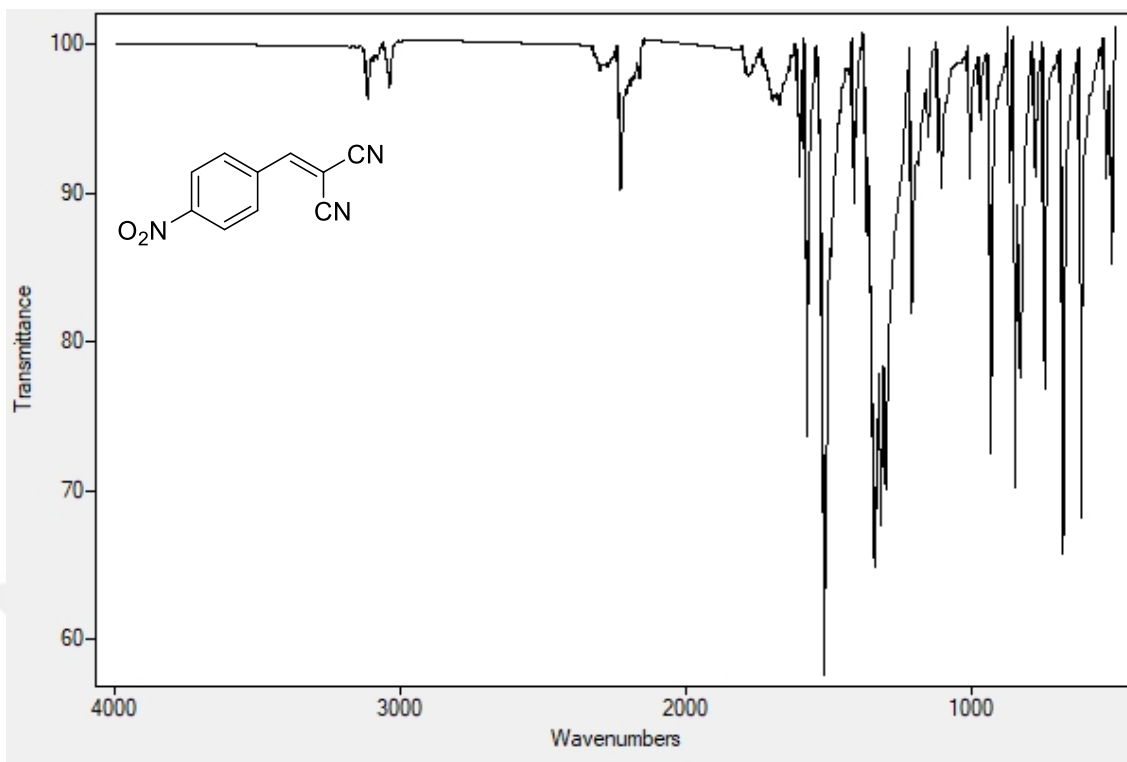
Ek 3.16. YM-16'in FTIR Spektrumu



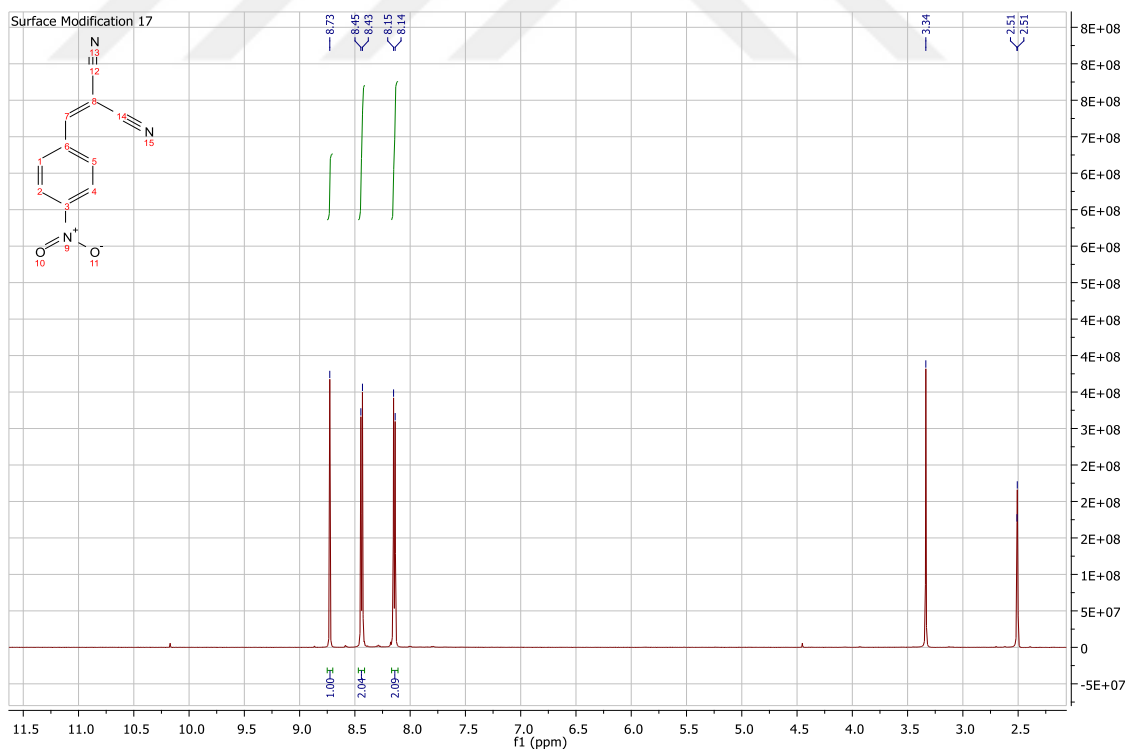
Ek 3.17. YM-16'nin ^1H NMR spektrumu



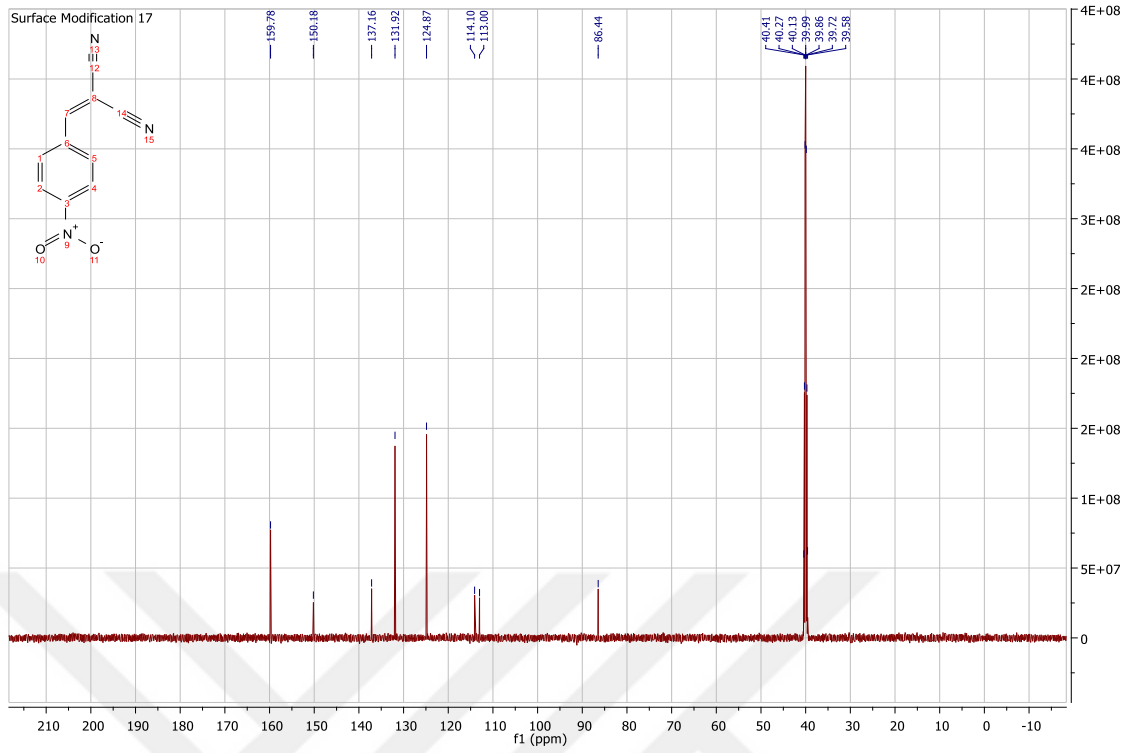
Ek 3.18. YM-16'nin ^{13}C NMR spektrumu



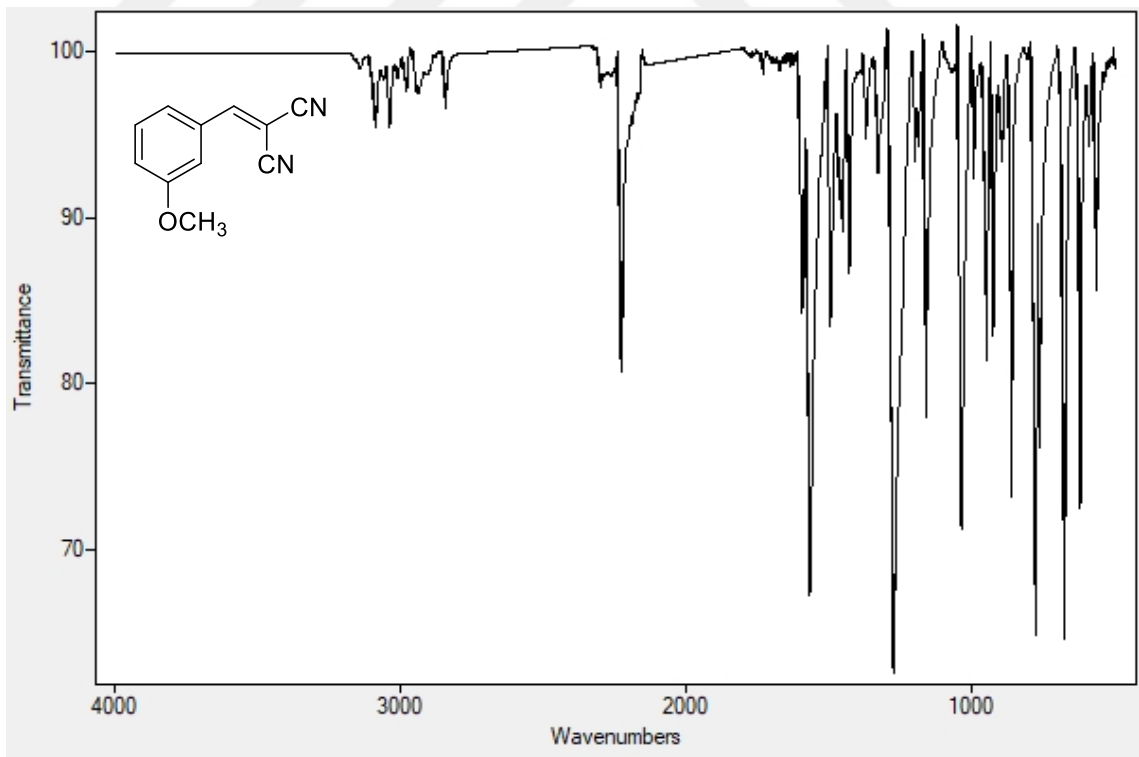
Ek 3.19. YM-17'in FTIR Spektrumu



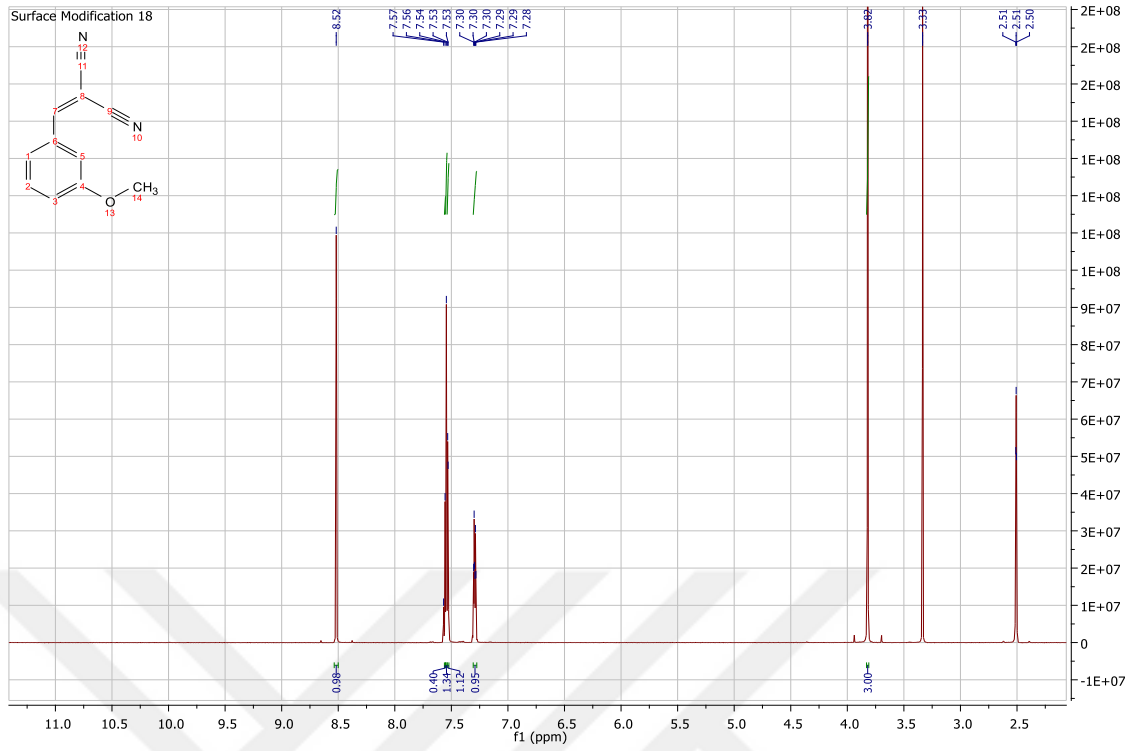
Ek 3.20. YM-17'nin ¹H NMR spektrumu



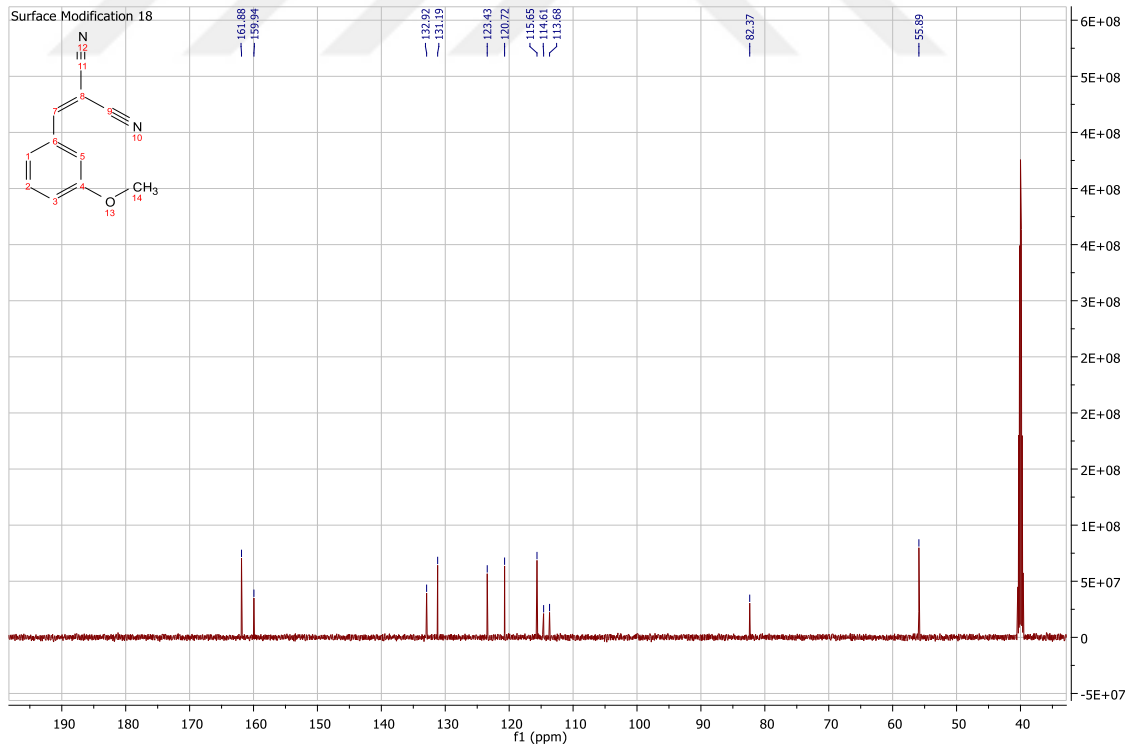
Ek 3.21. YM-17'nin ^{13}C NMR spektrumu



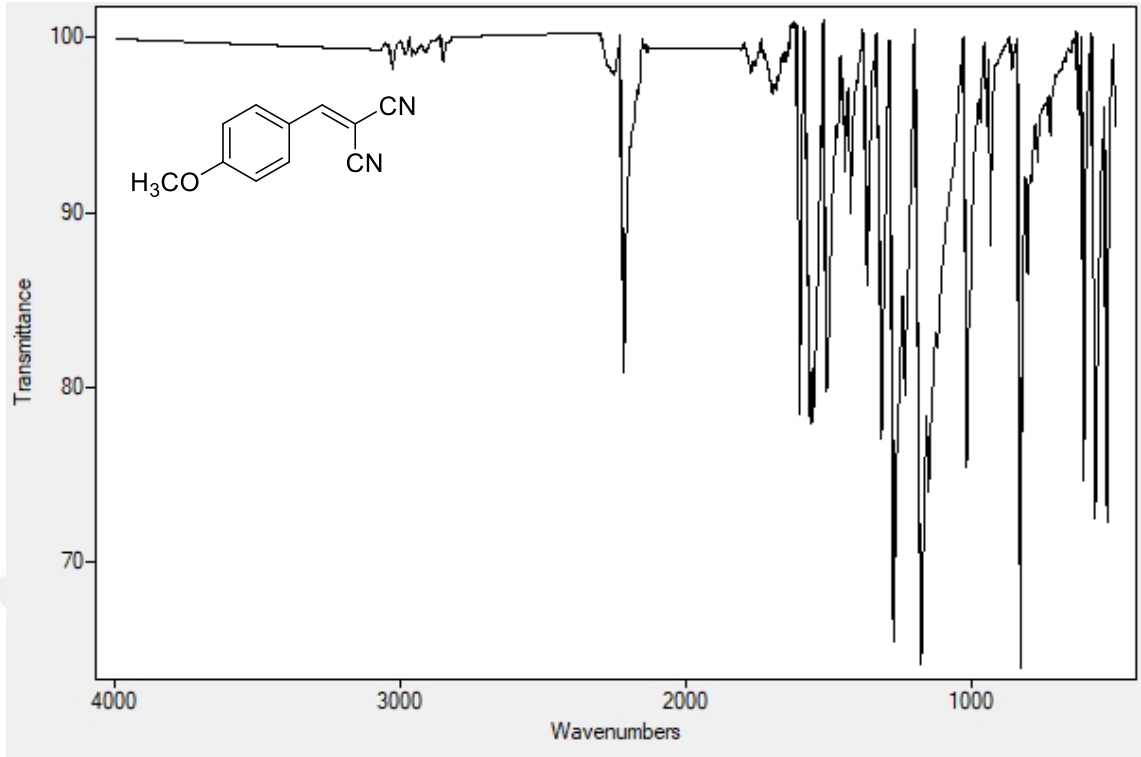
Ek 3.22. YM-18'in FTIR Spektrumu



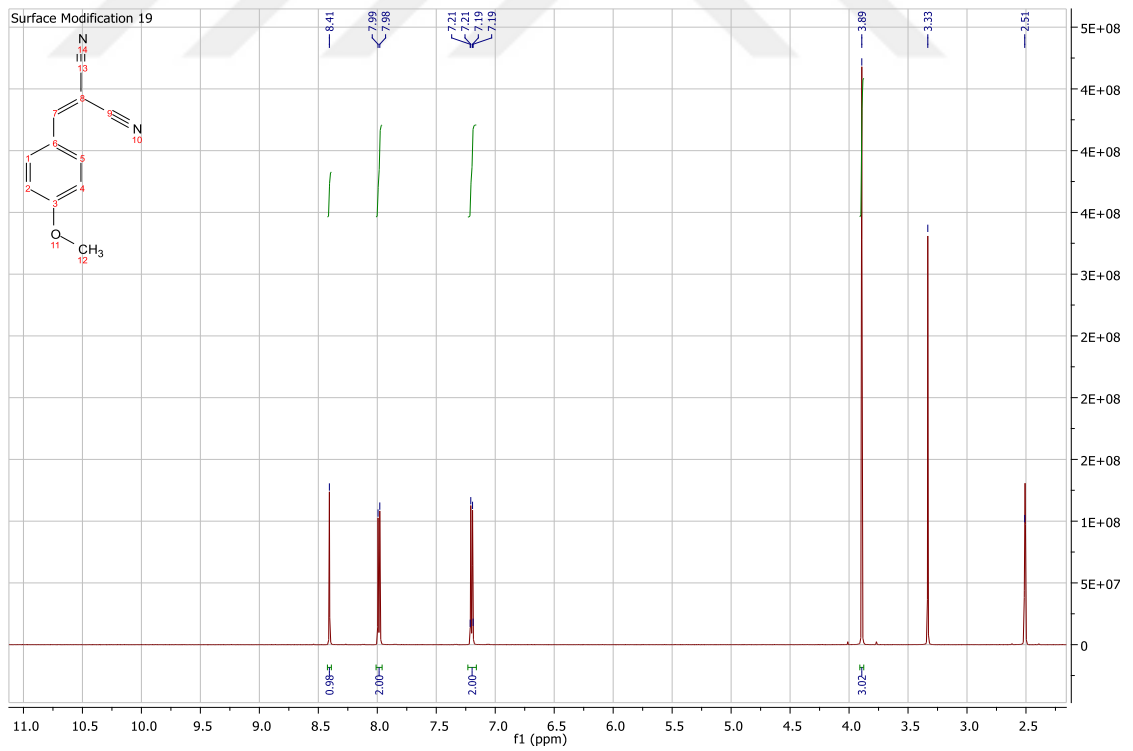
Ek 3.23. YM-18'in ^1H NMR spektrumu



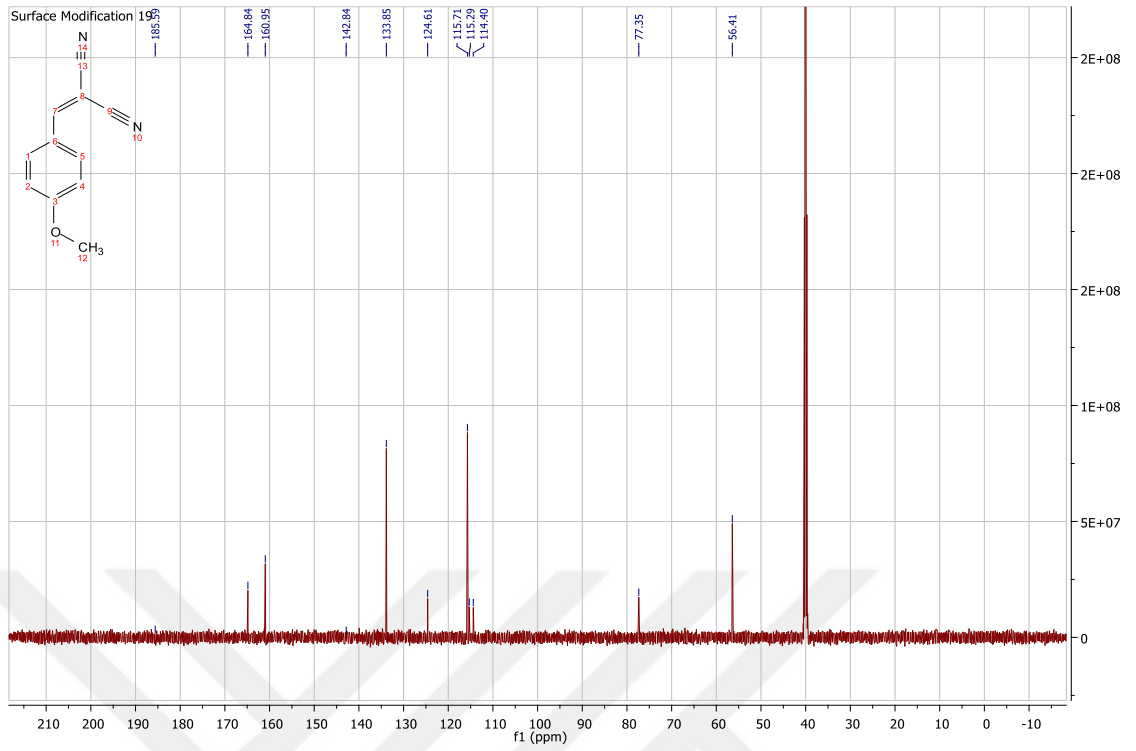
Ek 3.24. YM-18nin ^{13}C NMR spektrumu



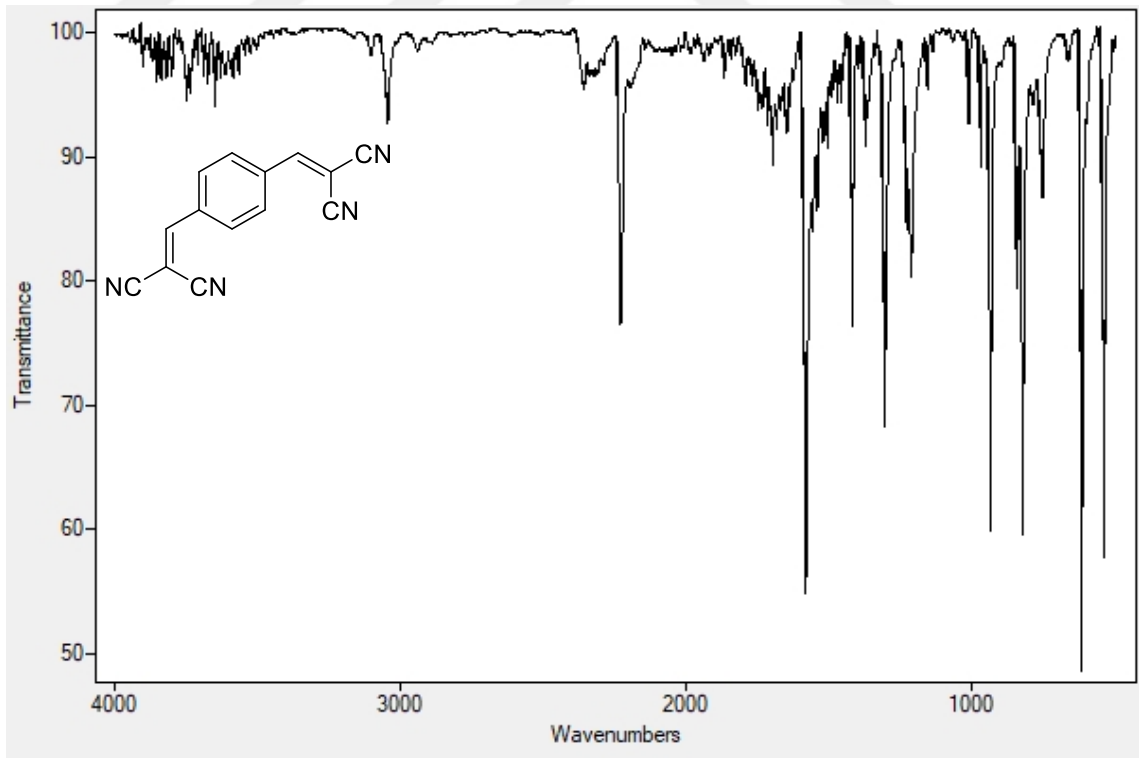
Ek 3.25. YM-19'in FTIR Spektrumu



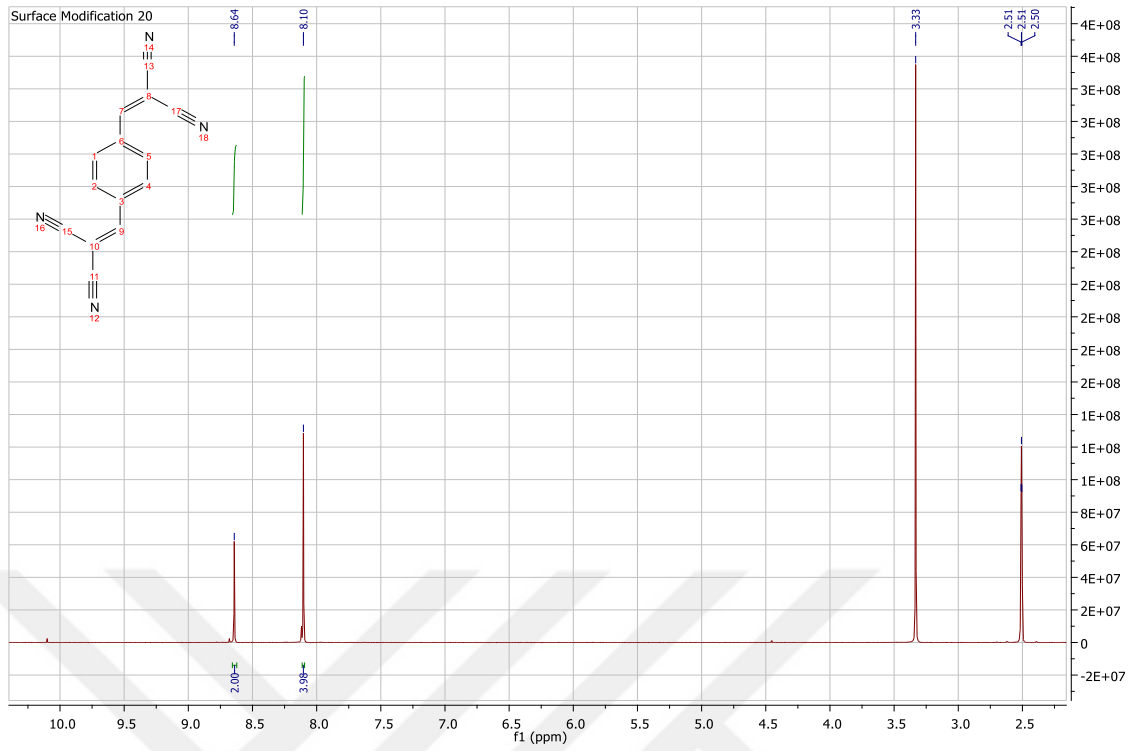
Ek 3.26. YM-19'un ¹H NMR spektrumu



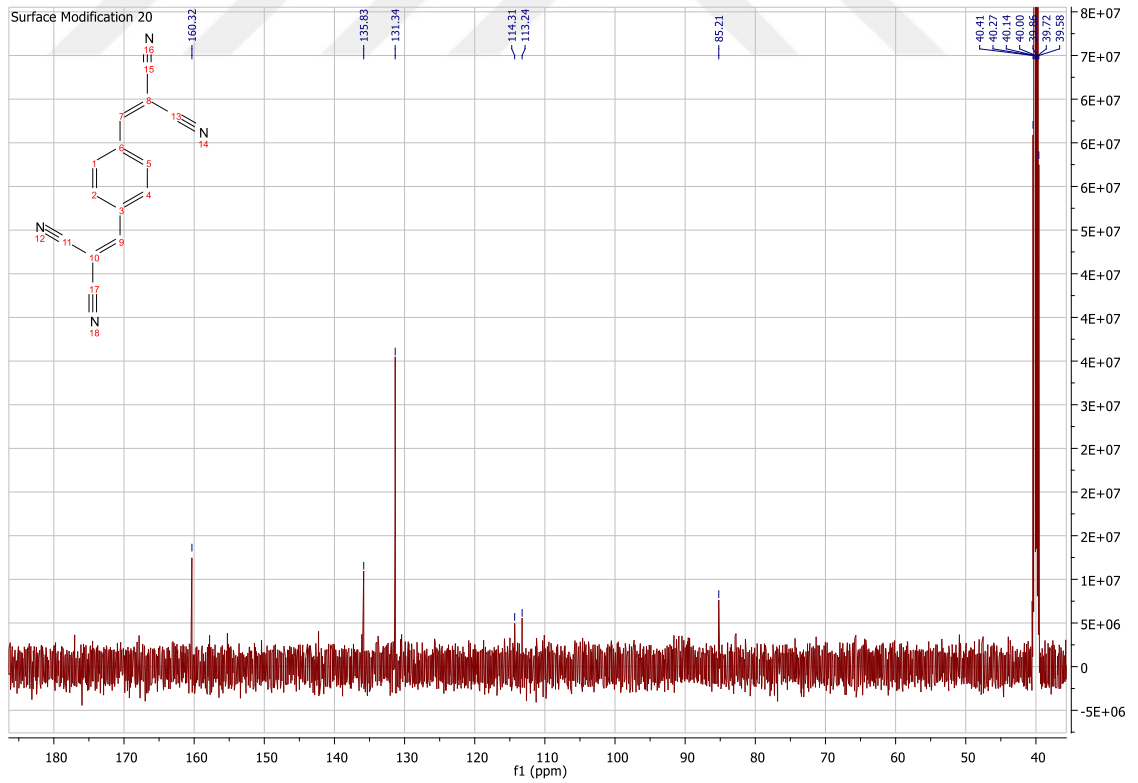
Ek 3.27. YM-19'un ^{13}C NMR spektrumu



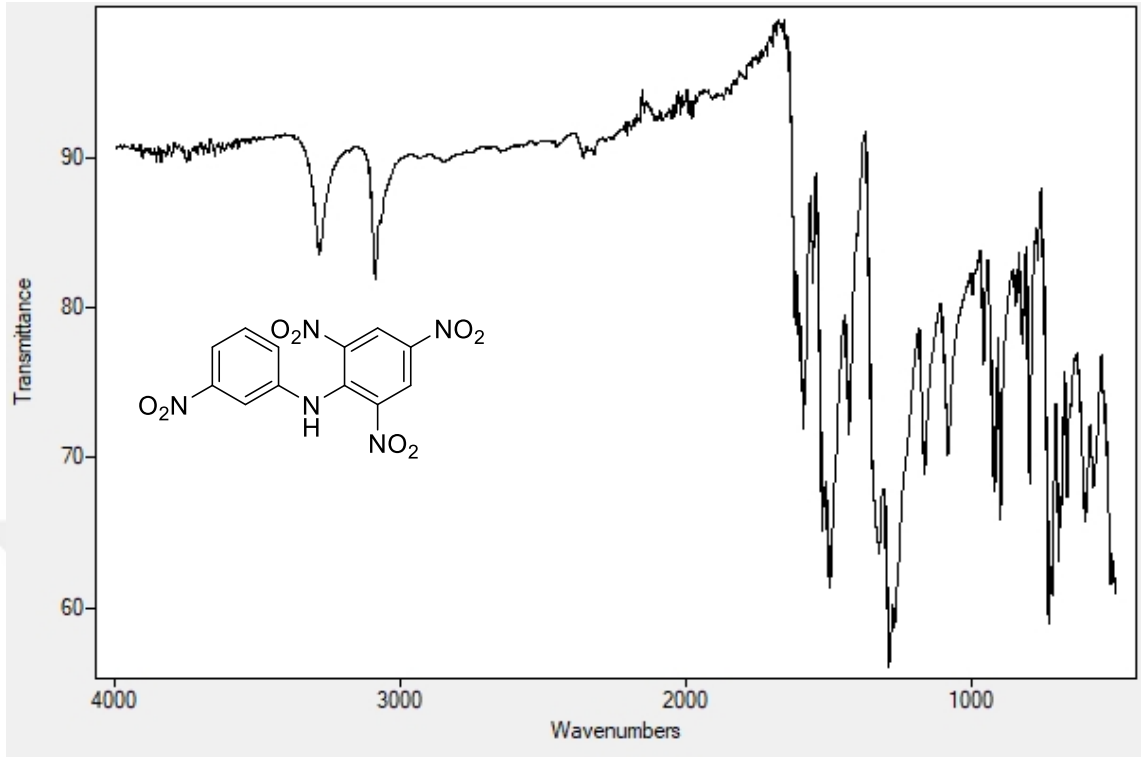
Ek 3.28. YM-20'in FTIR Spektrumu



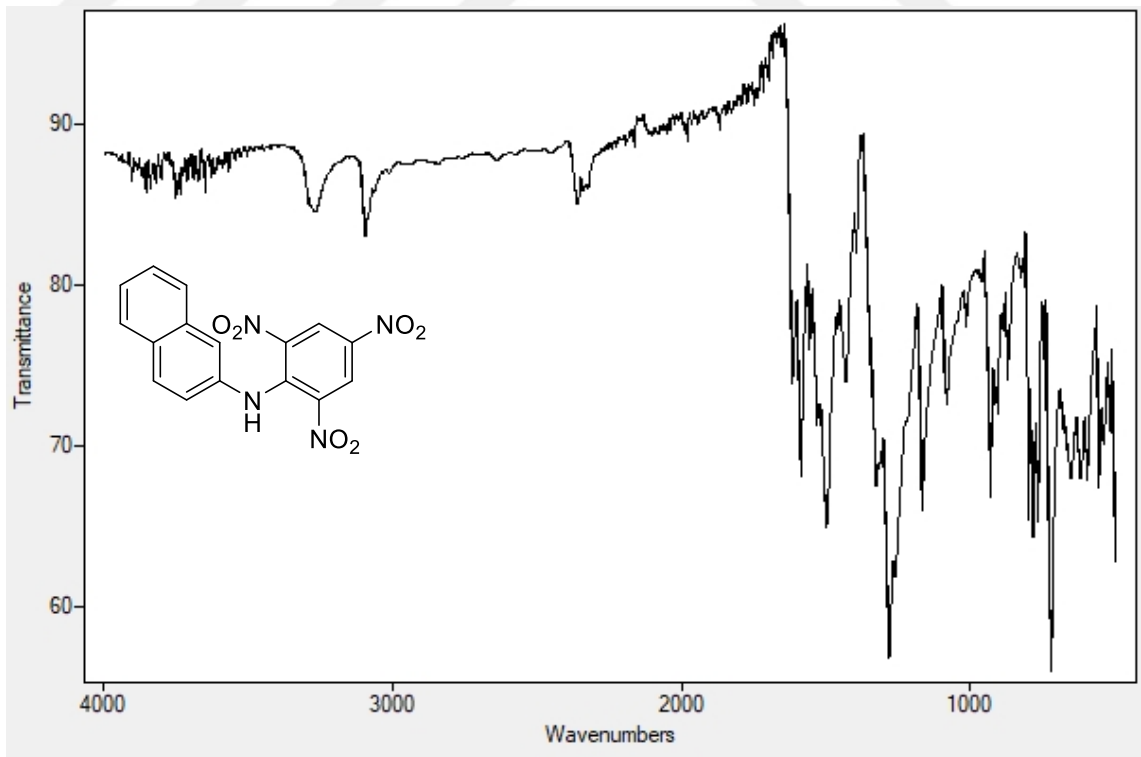
Ek 3.29. YM-20'un ^1H NMR spektrumu



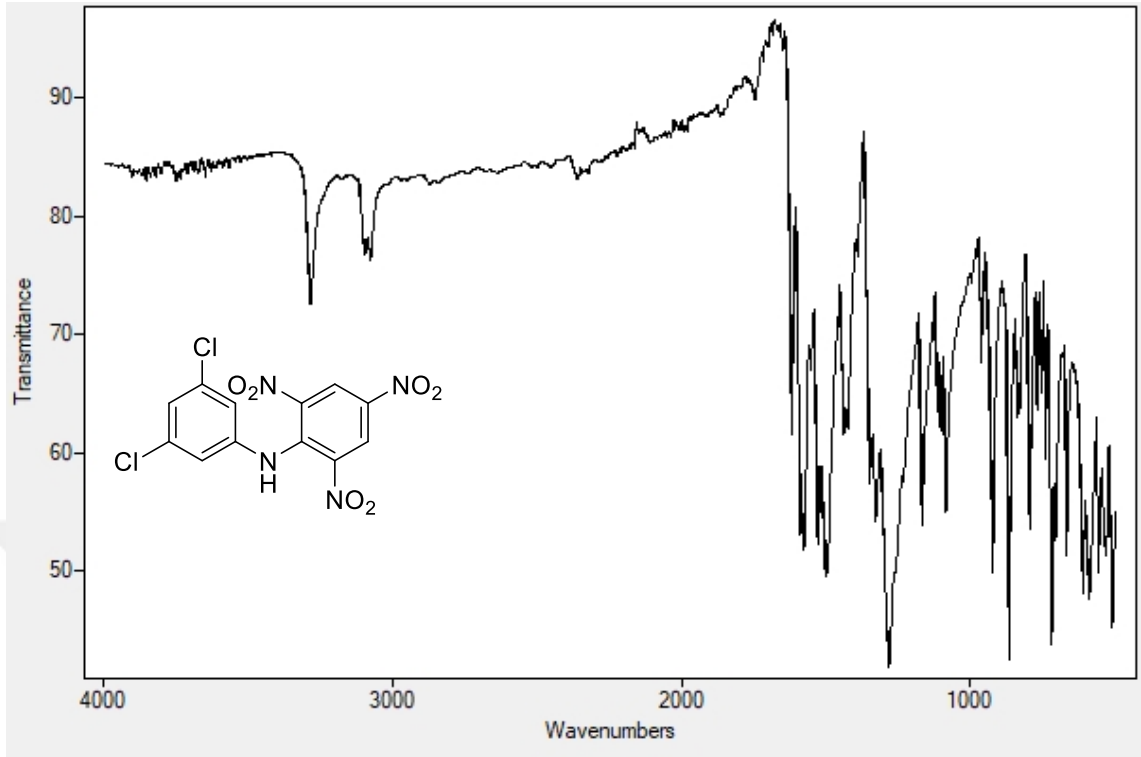
Ek 3.30. YM-20'un ^{13}C NMR spektrumu



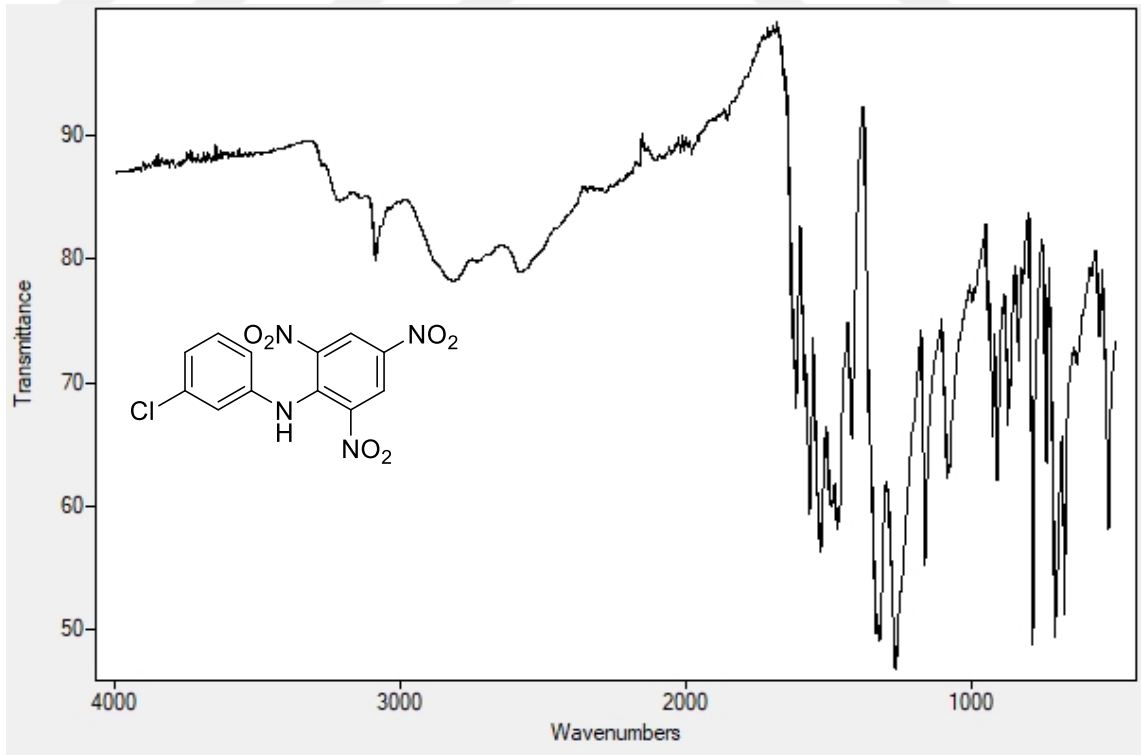
Ek 3.31. YM-21'in FTIR spektrumu



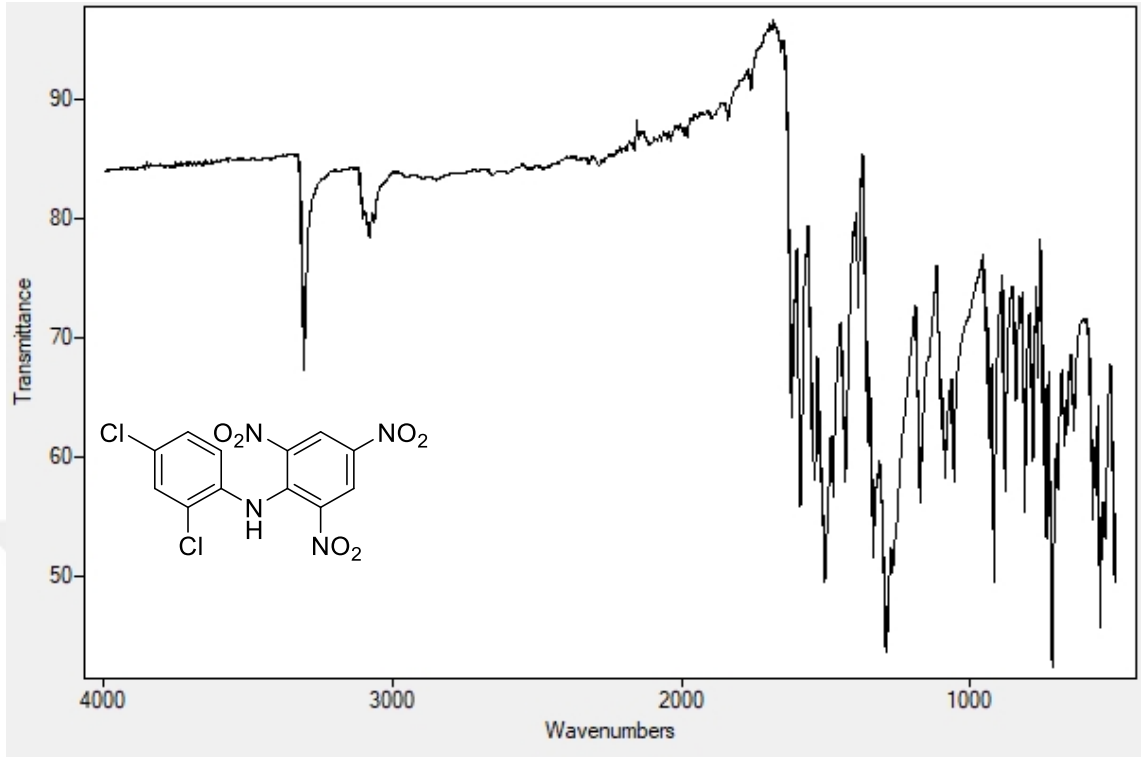
Ek 3.32. YM-22'nin FTIR spektrumu



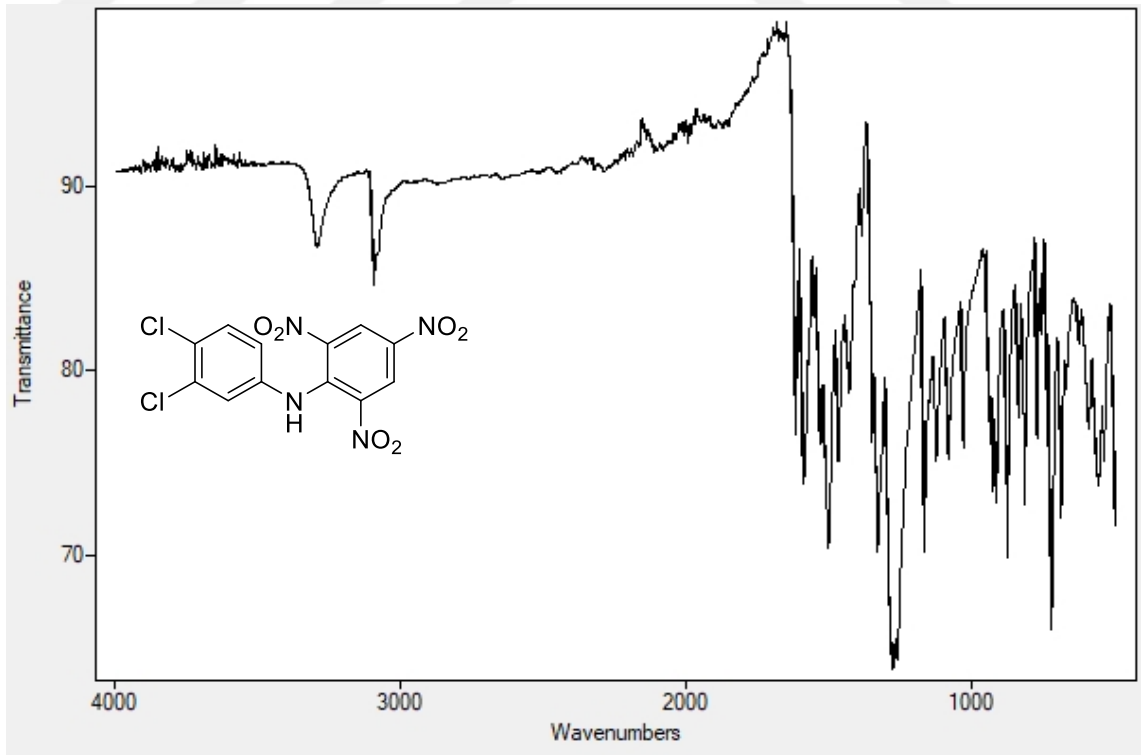
Ek 3.33. YM-23'ün FTIR spektrumu



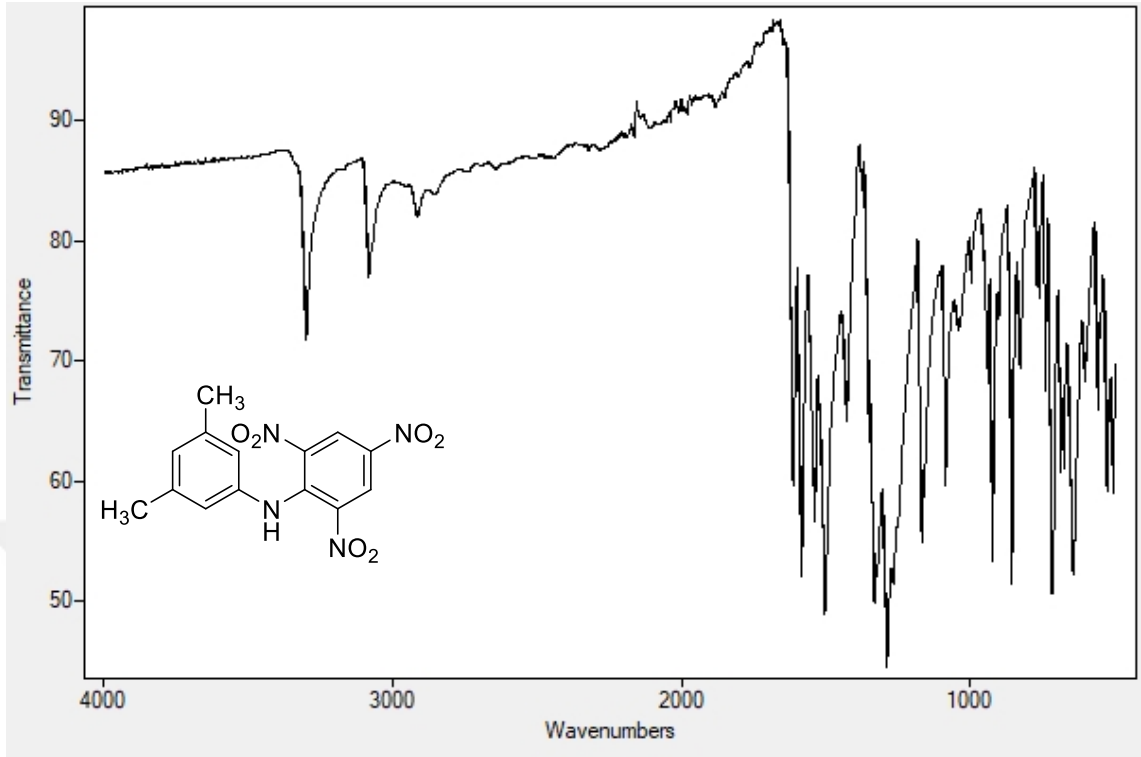
Ek 3.34. YM-24'ün FTIR spektrumu



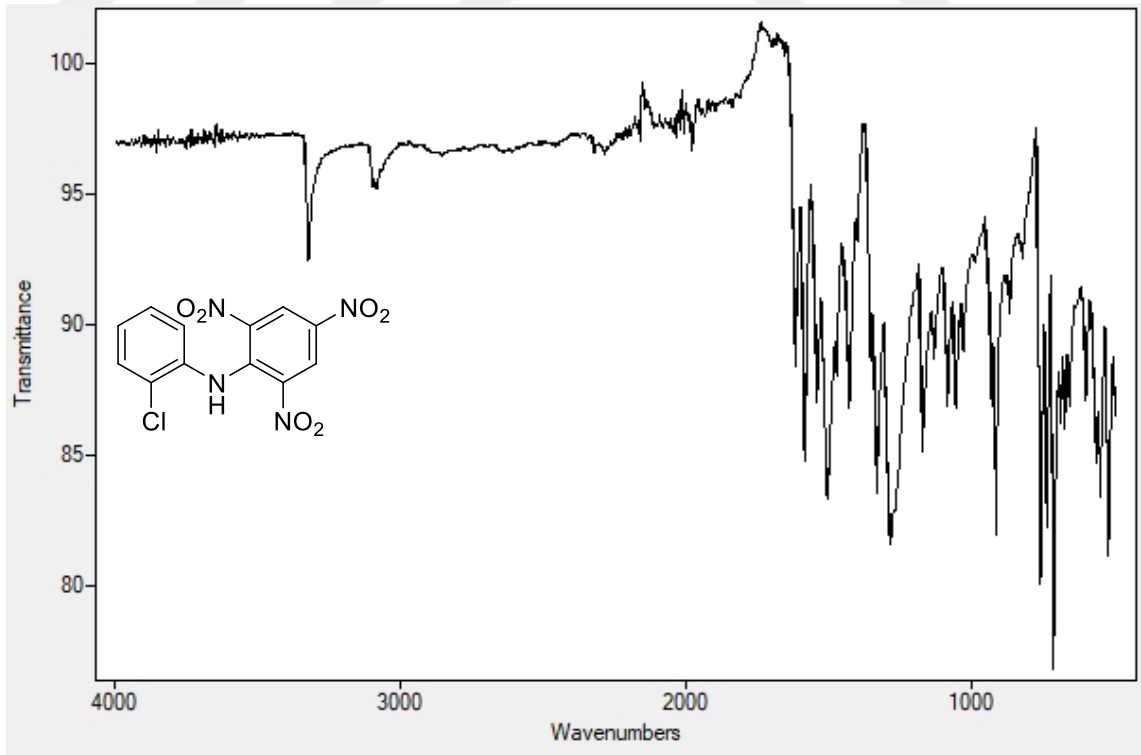
Ek 3.35. YM-25'in FTIR spektrumu



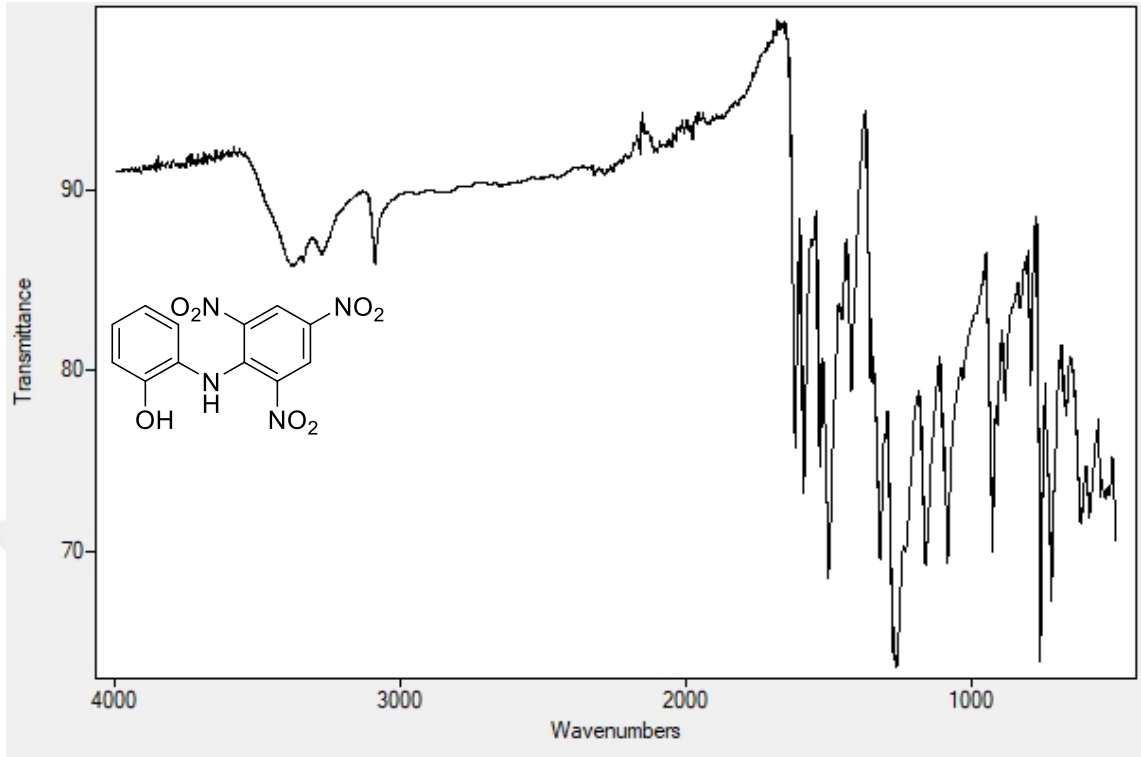
Ek 3.36. YM-26'nın FTIR spektrumu



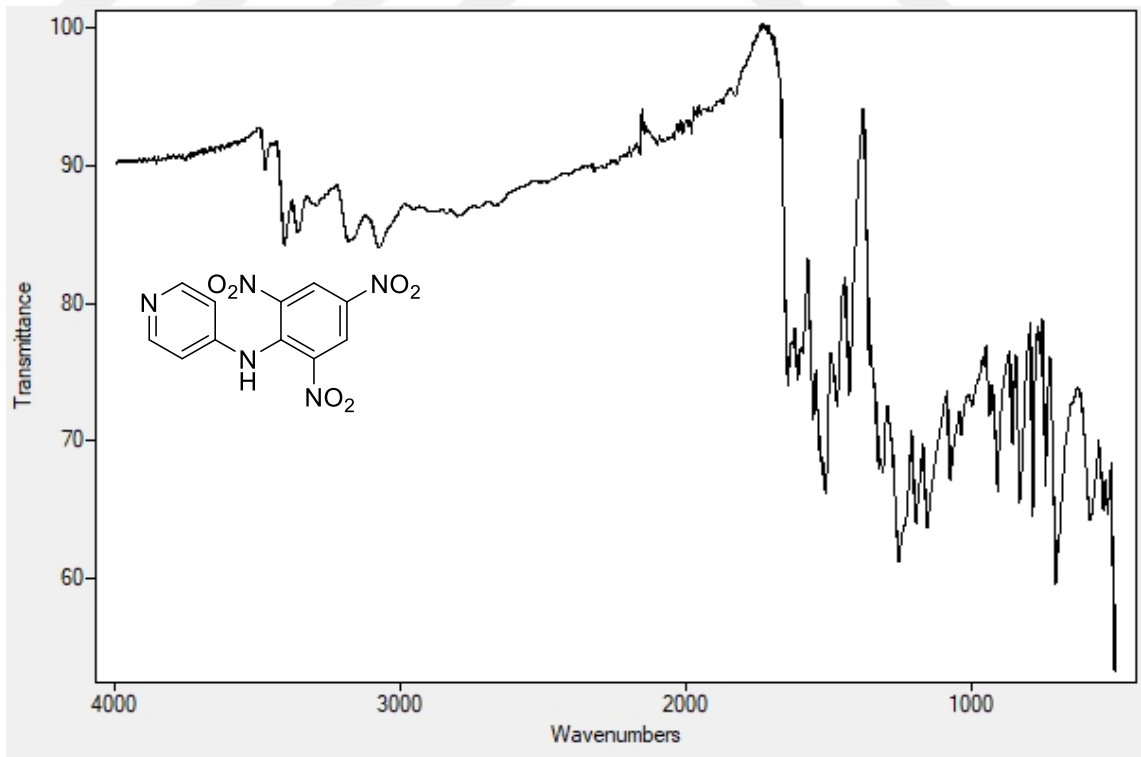
Ek 3.37. YM-27'nin FTIR spektrumu



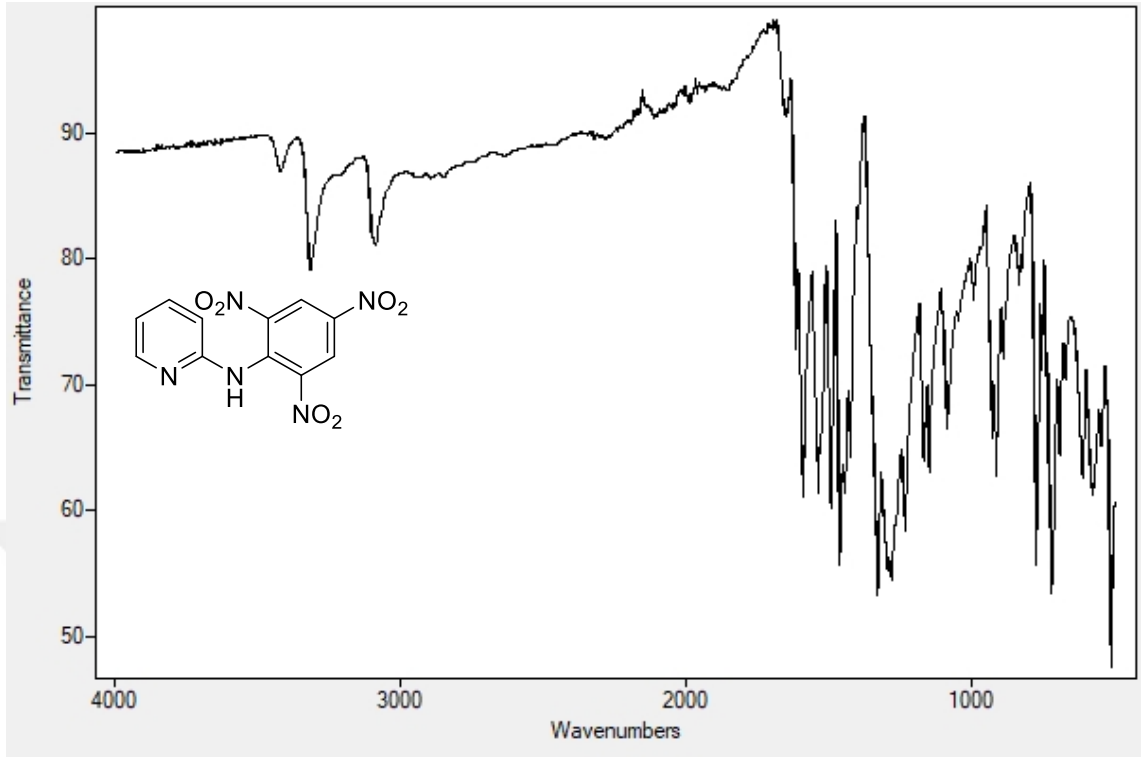
Ek 3.38. YM-28'in FTIR spektrumu



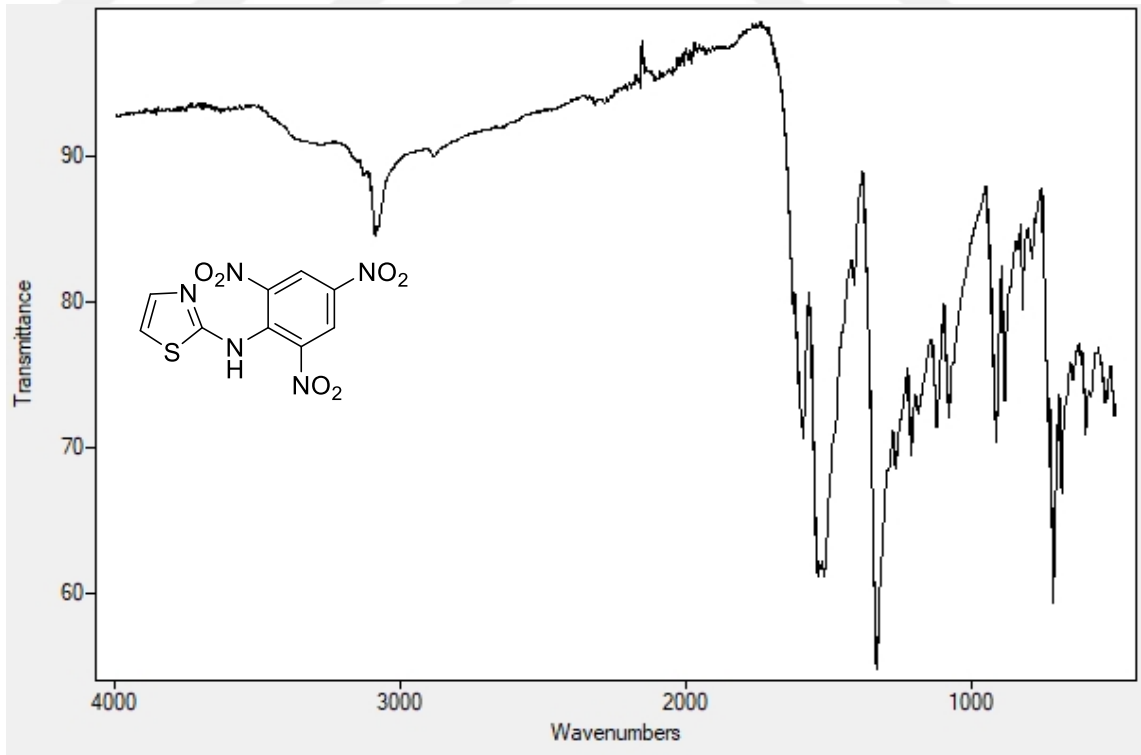
Ek 3.39. YM-29'un FTIR spektrumu



Ek 3.40. YM-30'un FTIR spektrumu



Ek 3.4143. YM-30A'nın FTIR spektrumu



Ek 3.42. YM-30B'nin FTIR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Anıl Tez
Doğum Yeri ve Tarihi : Tekirdağ-30/01/1989
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Muratlı Anadolu Lisesi
Lisans : Uludağ Üniversitesi
Yüksek Lisans :

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : TCM Otomotiv (2014-2015)
GFER Teknoloji Sanayi ve Ticaret A.Ş. (2015-2018)

İletişim (e-posta) : aniltez59@gmail.com