

**T.C.
UŞAK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜŐÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ METAKRİLAMİT İÇERİKLİ MONOMER VE POLİMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE MOLEKÜLER MODELLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PEMBE GÜL SAPAN

EYLÜL 2018

UŞAK

**T.C.
UŞAK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜŐÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ METAKRİLAMİT İÇERİKLİ MONOMER VE POLİMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE MOLEKÜLER MODELLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PEMBE GÜL SAPAN

UŞAK 2018

Pembe Gül SAPAN tarafından hazırlanan “Yeni Metakrilamit İçerikli Monomer Ve Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Moleküler Modellenmesi” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi Nevin ÇANKAYA

Tez Danışmanı Kimya Anabilim Dalı Uşak Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Emine TANIŞ

Tez Danışmanı Kaman M.Y.O. Elektrik ve Enerji Programı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Nevin ÇANKAYA

Kimya Anabilim Dalı Uşak Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Hülya Elmalı GÜLBAŞ

Banaz M.Y.O. Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Uşak Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet HELVACI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Afyon Kocatepe Üniversitesi

Tarih: .../.../.....

Bu tez ile U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. İsa YEŞİLYURT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Pembe Gül SAPAN



YENİ METAKRİLAMİT İÇERİKLİ MONOMER VE POLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE MOLEKÜLER MODELLENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Pembe Gül SAPAN

UŞAK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2018

ÖZET

Bu çalışmada 4-nitroanilin trietilamin varlığında, metakriloil klorür ile tepkimeye sokularak N-(4-nitrofenil) metakrilamit (NPMA) monomeri sentezlenmiştir. NPMA'nın homopolimeri ve NPMA ile Limonenin kopolimeri poli(NPMA-co-LIM) serbest radikalik zincir polimerizasyon tepkimesi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen poli(NPMA) homopolimerinin karakterizasyonu FT-IR, ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleriyle, poli(NPMA-co-LIM) kopolimerinin karakterizasyonu FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopik yöntemleriyle belirlenmiştir. Homo ve kopolimerin molekül ağırlıkları GPC ile belirlenmiş olup, termal karakterizasyonu TGA, DTA ve DTG termal analiz yöntemleriyle incelenmiştir. NPMA monomerinin, poli(NPMA) ve poli(NPMA-co-LIM) polimerlerinin geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları), optimize edilmiş geometrik parametreleri, FT-IR ve NMR spektrumları, HOMO ve LUMO orbitallerinin enerji değerleri, iyonlaşma enerjisi, elektronegatiflikleri, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel ve elektrofillik gibi kimyasal parametreleri, moleküler elektrostatik potansiyeli gibi teorik hesaplamalar Gaussian 09W paket programı ve Gauss View 5.0 ara yüzü yardımıyla DFT/B3LYP/6-311++G(d, p) ve HF/6-311++G(d, p) yöntemleri ile yapılmış ve elde edilen sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

Bilim Kodu : Kimya Anabilim Dalı

Anahtar Kelimeler : N-(4-nitrofenil) metakrilamit, poli(NPMA), poli(NPMA-co-LIM),
DFT, HF, NMR, HOMO-LUMO, MEP.

Sayfa Adedi :103

Tez Yöneticisi : Dr. Öğr. Üyesi Nevin ÇANKAYA
Dr. Öğr. Üyesi Emine TANIŞ

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND MOLECULAR MODELING OF NEW
METHACRYLAMIDE-CONTAINING MONOMER AND POLYMERS**

(M. Sc. Thesis)

Pembe Gül SAPAN

UNIVERSITY OF UŞAK

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

SEPTEMBER2018

ABSTRACT

In this study, N- (4-nitrophenyl) methacrylamide (NPMA) monomer was synthesized by reaction with methacryloyl chloride in the presence of 4-nitroaniline and triethylamine. The homopolymer of NPMA and NPMA copolymer poly(NPMA-co-LIM) were synthesized by free radical chain polymerization reaction. Characterization of the synthesized poly(NPMA) homopolymer was made by FT-IR, ¹H and ¹³C-NMR spectroscopic methods, while characterization of poly(NPMA-co-LIM) copolymer was made by FT-IR and ¹H-NMR spectroscopic methods. The molecular weights of homo and copolymer were determined by GPC and, thermal characterization was investigated by TGA, DTA and DTG thermal analysis methods. Geometric parameters of NPMA monomer, poly(NPMA) and poly(NPMA-co-LIM) polymers (bond lengths, bond angles and dihedral angles), optimized geometric parameters, FT-IR and NMR spectra, energy values of HOMO and LUMO orbitals, ionization chemical parameters such as energy, electronegativities, chemical hardness, chemical potential and electrophilicity, molecular calculations like molecular electrostatic potential were performed with Gaussian 09W package program and Gauss View 5.0 interface with DFT/B3LYP/6-311++G(d, p) and HF/6-311++G(d, p) methods, and outcomes were compared with experimental data.

Science Code : Department of Chemistry

Keywords : N-(4-nitrophenyl) methacrylamide, poly(NPMA), poli(NPMA-co-LIM), DFT, HF, NMR, HOMO-LUMO, MEP.

Number of Page : 103

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Nevin ÇANKAYA
Asst. Prof. Dr. Emine TANIŞ

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca yardımlarıyla beni yönlendiren değerli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Nevin ÇANKAYA ve Dr. Öğr. Üyesi Emine TANIŞ, maddi ve manevi destekleriyle beni yalnız bırakmayan eőim Emre SAPAN ve varlığıyla beni mutlu eden, çalıőmalarım boyunca beni sabırla bekleyen oğlum Arel SAPAN'a çok teşekkür ederim.

Pembe Gül SAPAN



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGE DİZİNİ	x
KISALTMALAR	xi
GİRİŞ	1
1. POLİMERLER.....	3
1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması	4
1.1.1. Doğal Polimerler	6
1.1.2. Kopolimer.....	7
1.1.2.1. Rastgele Kopolimer.....	7
1.1.2.2. Ardışık Kopolimer.....	7
1.1.2.3. Blok Kopolimer.....	7
1.1.2.4. Aşı Kopolimer	8
1.2. Polimerizasyon Tepkimeleri	8
1.2.1. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyon.....	9
1.2.2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu.....	9
1.2.2.1. Serbest Radikal Zincir Polimerizasyonu	10
1.2.2.2. İyonik (Anyonik ve Katyonik) Zincir Polimerizasyonu.....	12
1.3. Polimerlerin Karakterizasyonu.....	13
1.3.1. FT-IR Spektrometresi.....	13
1.3.2. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)	13
1.3.3. Termal Analiz Yöntemleri.....	14
1.3.3.1. Termogravimetri Analiz (TGA)	14
1.3.3.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	14
1.3.3.3. Diferansiyel Termogravimetrik Analiz (DTG)	15
1.3.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	15
1.4. Limonen	16
2. HESAPSAL MOLEKÜLER MODELLEME.....	17
2.1. Moleküler Model Oluşturulması	18
2.2. Geometri Optimizasyonu	18
2.3. Moleküle Ait Özelliklerin Hesaplanması Yöntemi	19

2.3.1. Moleküler Mekanik (MM)	19
2.3.2. Kuantum Mekanik (QM).....	20
2.3.2.1. Ab Initio	21
2.3.2.2. Yarı-Deneysel Yöntem (Semi-Empirik)	22
2.3.2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT).....	22
2.3.3. Hibrit Yöntemler (QM-MM).....	23
2.4. Moleküler Orbital Teorisi (MO) ve HOMO-LUMO Enerjileri	24
2.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) ve Elektrostatik Potansiyel (ESP)	26
2.6. Mulliken Yük Dağılımı	27
3. LİTERATÜR TARAMA	28
4. MATERYAL VE METOT.....	32
4.1. Materyal	32
4.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	32
4.1.2. Kullanılan Cihazlar	32
4.1.3. Kullanılan Kimyasallar	32
4.2. Deneysel Çalışmalar.....	33
4.2.1. NPMA Monomerinin Sentezi.....	33
4.2.2. Poli(NPMA) Homopolimerinin Sentezi.....	34
4.2.3. Poli(NPMA-co-LIM) Kopolimerinin Sentezi	34
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	36
5.1. Optimize Edilmiş Molekül Yapıları	36
5.2. NPMA Monomerinin Spektroskopik Karakterizasyonu	39
5.3. NPMA Monomerinin Elektronik Özellikleri	46
5.4. NPMA Monomerinin Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyi	48
5.5. NPMA Monomerinin Mulliken Yük Dağılımı.....	48
5.6. Optimize Edilmiş Molekül Yapıları	50
5.7. Poli(NPMA)'nın Spektroskopik Karakterizasyonu.....	53
5.8. Poli(NPMA)'nın Elektronik Özellikleri.....	57
5.9. Poli(NPMA)'nın Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyi.....	58
5.10. Poli(NPMA)'nın Mulliken Yük Dağılımı	59
5.11. Optimize Edilmiş Molekül Yapıları	62
5.12. Poli(NPMA-co-LIM)'in Spektroskopik Karakterizasyonu.....	69
5.13. Poli(NPMA-co-LIM)'in Elektronik Özellikleri	73
5.14. Poli(NPMA-co-LIM)'in Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyi.....	74
5.15. Poli(NPMA-co-LIM)'in Mulliken Yük Dağılımı	74

5.16. Poli(NPMA)'nın ve Poli(NPMA-co-LIM)'in TGA/DTA/DTG Ölçümleri	76
6. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	79
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ	90



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Polimerlerin sınıflandırılması	5
Şekil 1.2. Polimerizasyon tepkimelerinin sınıflandırılması	9
Şekil 1.3. D-Limonen molekülü	16
Şekil 2.1. Moleküler modelleme basamakları	17
Şekil 2.2. Hesapsal yöntemler	19
Şekil 4.1. N-(4-nitrofenil) metakrilamit (NPMA) monomerinin sentezi	33
Şekil 4.2. Poli(NPMA)'nın sentezi	34
Şekil 4.3. Poli(NPMA-co-LIM)'in sentezi	35
Şekil 5.1. NPMA monomerinin optimize edilmiş geometrik yapısı	36
Şekil 5.2. NPMA monomerinin deneysel FT-IR spektrumu	40
Şekil 5.3. NPMA monomerinin teorik FT-IR spektrumu	40
Şekil 5.4. NPMA monomerinin deneysel ve teorik titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri	41
Şekil 5.5. NPMA monomerinin ¹ H-NMR spektrumu	41
Şekil 5.6. NPMA monomerinin ¹³ C-NMR spektrumu	42
Şekil 5.7. NPMA monomerinin deneysel ve teorik kimyasal kaymaları arasındaki korelasyon grafikleri	43
Şekil 5.8. NPMA monomerinin elektronik özellikleri	47
Şekil 5.9. NPMA monomerinin gaz fazında moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP).....	48
Şekil 5.10. NPMA monomerinin Mulliken yük dağılımı	49
Şekil 5.11. Poli(NPMA)'nın optimize edilmiş geometrik yapısı	50
Şekil 5.12. Poli(NPMA)'nın deneysel FT-IR spektrumu	54
Şekil 5.13. Poli(NPMA)'nın teorik FT-IR spektrumu	54
Şekil 5.14. Poli(NPMA)'nın ¹ H-NMR spektrumu	55
Şekil 5.15. Poli(NPMA)'nın ¹³ C-NMR spektrumu	55
Şekil 5.16. Poli(NPMA)'nın elektronik özellikleri	58
Şekil 5.17. Poli(NPMA)'nın 3D şeklinde elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP)	59
Şekil 5.18. Poli(NPMA)'nın Mulliken yük dağılımı	60
Şekil 5.19. Poli(NPMA-co-LIM)'in optimize edilmiş moleküler geometrik yapısı	62
Şekil 5.20. Poli(NPMA-co-LIM)'in deneysel FT-IR spektrumu	69
Şekil 5.21. Poli(NPMA-co-LIM)'in teorik FT-IR spektrumu	70
Şekil 5.22. Poli(NPMA-co-LIM)'in ¹ H-NMR spektrumu	70
Şekil 5.23. Poli(NPMA-co-LIM)'in elektronik özellikleri	73
Şekil 5.24. Poli(NPMA-co-LIM)'in 3D şeklinde elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP)	74
Şekil 5.25. Poli(NPMA-co-LIM)'in Mulliken yük dağılımı	75
Şekil 5.26. Poli(NPMA)'nın TGA/DTA/DTG eğrileri	77
Şekil 5.27. Poli(NPMA-co-LIM)'in TGA/DTA/DTG eğrileri	78

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Doğal polimerler ve fonksiyonlarının tablo halinde gösterimi	6
Çizelge 2.1. HOMO ve LUMO enerjilerinin reaktivite üzerine etkileri	26
Çizelge 4.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları	33
Çizelge 5.1. NPMA monomerinin optimize edilmiş geometrik parametreleri (Å, °)	36
Çizelge 5.2. NPMA monomerinin deneysel ve teorik ¹ H ve ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri	42
Çizelge 5.3. NPMA monomerinin deneysel FT-IR, ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi	44
Çizelge 5.4. NPMA monomerinin deneysel ve teorik titreşim spektrumlarının karşılaştırılması ve işaretlemeleri	44
Çizelge 5.5. NPMA monomerinin DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ve HF/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemleriyle hesaplanmış enerji değerleri	47
Çizelge 5.6. NPMA monomerinin Mulliken yük değerleri	49
Çizelge 5.7. Poli(NPMA)'nın optimize edilmiş geometrik parametreleri (Å, °)	50
Çizelge 5.8. Poli(NPMA)'nın deneysel ve teorik ¹ H ve ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri	56
Çizelge 5.9. Poli(NPMA)'nın deneysel FT-IR, ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi	57
Çizelge 5.10. Poli(NPMA)'nın DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile hesaplanmış enerji değerleri	58
Çizelge 5.11. Poli(NPMA) nin Mulliken yük değerleri	60
Çizelge 5.12. Poli(NPMA-co-LIM)'in optimize edilmiş geometrik parametreleri (Å, °)	62
Çizelge 5.13. Poli(NPMA-co-LIM)'in deneysel ve teorik ¹ H-NMR kimyasal kayma değerleri	71
Çizelge 5.14. Poli(NPMA-co-LIM)'in deneysel FT-IR, ¹ H-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi	72
Çizelge 5.15. Poli(NPMA-co-LIM)'in DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanmış bazı enerji değerleri	73
Çizelge 5.16. Poli(NPMA-co-LIM)'in Mulliken Yük Dağılım Değerleri	75
Çizelge 5.17. Poli(NPMA)'nın ve Poli(NPMA-co-LIM)'in termal davranışları	78

KISALTMALAR

Kısaltmalar	Açıklama
^{13}C -NMR	: Karbon 13 Nükleer Manyetik Rezonans
DFT	: Yoğunluk Foksiyonel Teorisi
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DTA	: Diferensiyel Termal Analiz
DTG	: Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
ESP	: Elektrostatik Potansiyel
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
GIAO/B3LYP	: Gauge İnvariant Atomic Orbital
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
GUI	: Grafiksel Kullanıcı Arayüz
HF	: Hartree-Fock Yaklaşımı
^1H -NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
LIM	: Limonen
LUMO	: En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
MEP	: Moleküler Elektrostatik Potansiyel
MM	: Moleküler Mekanik
NPMA	: N-(4-nitrofenil) metakrilamit
PED	: Potansiyel Enerji Dağılımı
Poli(NPMA)	: Poli(N-(4-nitrofenil) metakrilamit)
Poli(NPMA-co-LIM)	: N-(4-nitrofenil) metakrilamit-co-Limonen
QM	: Kuantum Mekanik
QM-MM	: Hibrit Yöntemler
$T_{\text{baş}}$: Başlangıç bozunma sıcaklığı
T_e	: Erime sıcaklığı
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
T_k	: Kistallenme sıcaklığı
THF	: Tetrahidrofur
TGA	: Termalgravimetrik Analiz

GİRİŞ

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu zaman yeterli, kolay şekillendirilebilen, birçok kullanım amacına uygun, dekoratif, korozyona uğramayan, kimyasal açıdan inert maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çekmektedir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerler büyük önem taşır [1]. Polimer kelimesi Yunancada polus “çok” ve meros “parça” anlamına gelen kelimelerden türetilmiş “çok parça” anlamına gelmektedir. Polimerler uygun fonksiyonel grup içeren ve monomer olarak bilinen basit moleküllerin birbirleriyle kimyasal bağlarla bağlanmasıyla oluşan büyük moleküllerdir. Polimerleri oluşturan monomerlerin kimyasal yapıları aynı veya farklı olabilir. Aynı kimyasal bileşime sahip monomerlerden meydana gelen polimerlere homopolimer, farklı kimyasal bileşime sahip iki monomerden meydana gelen polimerlere ise kopolimer olarak adlandırılır. Ayrıca farklı kimyasal bileşime sahip üç monomerin oluşturduğu polimerler de vardır ve bunlara terpolimer denir [2]. Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmaları göz önüne alınarak basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon ve zincir (katılma) polimerizasyonu olarak ikiye ayrılır. Zincir polimerizasyonu ayrıca kendi içerisinde; zincir büyümesini sağlayan aktif merkezler radikalik karakterde ise serbest radikalik zincir polimerizasyonu, iyonik karakterde ise iyonik (anyonik ve katyonik) zincir polimerizasyonu olarak ikiye ayrılır [3]. Bu çalışmada 4-nitroanilin ve trietilamin uygun şartlarda tepkimeye sokularak N-(4-nitrofenil) metakrilamit (NPMA) monomeri sentezlenmiştir. Serbest radikalik zincir polimerizasyon tepkimesi ile poli(NPMA), NPMA ve Limonen ile poli(NPMA-co-LIM) sentezlenmiştir. Bu çalışmada monomer olarak kullanılan Limonen, turunçgil esansiyel yağlarının % 90'dan daha fazlasında bulunmakta ve portakalın ana aroma bileşeni olarak bilinmektedir. Limonen molekülü ($C_{10}H_{16}$) birbirinin simetriği olan D-Limonen ve L-Limonen olmak üzere iki formda bulunur [4]. D-Limonen kokusu hissedilebilen ve su ile karışmayan, yanıcı, uçucu bir sıvıdır [5]. Sentezlenen poli(NPMA), ve poli(NPMA-co-LIM)'in spektroskopik yöntemlerle (FT-IR ve NMR) analizleri yapılmış olup molekül ağırlıkları GPC yöntemiyle belirlenmiştir. Ayrıca termogravimetri Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Termogravimetrik Analiz (DTG) ile termal özellikleri incelenmiştir.

Kimya deneysel bir bilim dalıdır. Deneysel kimyada herhangi bir bileşik üzerinde çalışabilmek için mutlaka o bileşiğin laboratuvarında sentezlenmesi veya varsa doğada bulunduğu kaynaktan izole edilmesi gerekmektedir. Deneysel kimyanın aksine hesapsal kimyada hiçbir sentezleme, ayrışma, spektrometre veya fiziksel ölçüm yapılmaz. Yalnızca hızlı bilgisayarlar ve çok gelişmiş programlarla kimyasal önemi olan hemen hemen her çeşit bilgi elde edilebilmektedir [6]. Bu çalışmada NPMA monomeri, poli(NPMA) ve poli(NPMA-co-LIM)'in Gaussian 09 paket programı kullanılarak hesapsal kimya metotları (DFT, HF) kullanılarak analizleri yapılmıştır. Öncelikle NPMA monomeri hem DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) hem de HF/6-311++G(d,p) yöntemleri ile optimize edilmiştir. Her iki yöntemle optimize edilen molekülün yine her iki yöntemle titreşim frekansları hesaplanmıştır. Kimyasal kayma değerleri Gauge İnvariant Atomic Orbital (GIAO/B3LYP) yöntemiyle DMSO çözücüsü içerisinde hesaplanmıştır. Molekül için hangi yöntemin daha uygun olduğunu görmek için hesaplanan titreşim frekansları ve kimyasal kaymalar ile alınan deneysel ölçümler arasında korelasyon sabiti belirlenmiştir. En uygun yöntem belirlendikten sonra poli(NPMA) ve poli(NPMA-co-LIM) molekülleri için teorik hesaplamalar bu uygun yöntemle tamamlanmıştır. Ayrıca bütün moleküller için HOMO-LUMO, Mulliken ve MEP analizleri de yapılmıştır.

1. POLİMERLER

Polimer kelimesi Yunancada polus “çok” ve meros “parça” anlamına gelen kelimelerden türetilmiş “çok parça” anlamına gelmektedir. Polimerler uygun fonksiyonel grup içeren ve monomer olarak bilinen basit moleküllerin birbirleriyle kimyasal bağlarla bağlanmasıyla oluşan büyük moleküllerdir. Polimerleri oluşturan monomerlerin kimyasal yapıları aynı veya farklı olabilir. Aynı kimyasal bileşime sahip monomerlerden meydana gelen polimerlere homopolimer denir. Farklı kimyasal bileşime sahip iki monomerden meydana gelen polimerlere ise kopolimer denir. Ayrıca farklı kimyasal bileşime sahip üç monomerin oluşturduğu polimerler de vardır ve bunlar terpolimer olarak adlandırılır [2].

A, B ve C farklı kimyasal yapıya sahip monomer olarak kabul edilirse homopolimer, kopolimer ve terpolimer zincirindeki monomer dizilişleri aşağıdaki gibi olur.

A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A	Homopolimer
A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A	Kopolimer
A-B-C-A-B-C-A-B-C-A-B-C-A-B-C	Terpolimer

Polimerler adlandırılırken monomer adının önüne poli-ön eki getirilir. Monomer iki veya daha çok kelimedenden oluşuyorsa bu adlar parantez içine alınır ve önüne poli- öneki getirilir. Örneğin; polietilen, polistiren, poli(vinil klorür), vb. Kopolimerler adlandırılırken monomer adlarından sonra kopolimeri sözcüğü eklenir. Ayrıca kopolimerler arasına -co-ara eki konulup iki monomer adı parantez içine alınır ve poli- ön eki getirilerek de adlandırılır. Örneğin; stiren-metil metakrilat kopolimeri veya poli(stiren-co-metil metakrilat), vb [2].

Polimer özellikleri; zincirlerinin üç boyutlu şekilleri ve zincirlerde bulunan atomların ya da grupların zincir boyunca diziliş biçimlerinden etkilenir. Ayrıca polimerlerin molekül ağırlığı, polimerlerin fiziksel özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım yerlerini belirleyen önemli bir kriterdir. Örneğin; molekül ağırlığı 5000-10000 sınırını geçmeyen polimerler şekillendirilmiş sert malzemelerin yapısında kullanılmaz [7].

Polimeri oluşturan zincirler doğrusal yani lineer olabildiği gibi dallanmış yapıda da olabilir, bu durumda ana zincirden yan dallar ayrılmaktadır. Yan dallar başka ana zincirlere bağlanıyorsa meydana gelen polimerlere çapraz bağlı polimerler denir. Çapraz bağlı

polimerler hiçbir çözücü içinde çözünmezler, ancak sıvıları emerek şişer ve bir jel oluşturur [8].

Yeterince düşük sıcaklıklarda doğrusal ve az oranda çapraz bağ içeren polimerler kırılğan, sert katı haldedir. Bu tür polimerler sıcaklığın arttırılmasına bağlı olarak bazı ısı geçişler gösterir ve bu ısı geçişlere bağlı olarak polimer davranışı değişir. Tamamen amorf yapıdaki bir polimer örneğinde polimer zincirleri rastgele düzenlenmiş biçimdedir. Amorf polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı denilen T_g noktası geçildiğinde yumuşar ve kauçuğumsu bir hal alır. Kırılğan davranışlı örnek, esnek ve kolayca deforme olabilen bir davranışa geçer. Bunun nedeni camsı geçiş sıcaklığı altında eğilme bükülme hareketleri yapamayan polimer zincirlerinin T_g , üzerinde bu tür hareketleri yapma yeteneği kazanmasıdır. Ancak polimer zincirleri hala bağımsız hareket yeteneği kazanamadıkları için akma gözlenmez. Tam-kristalin polimer zincirleri üç boyutlu bir kristalin yapı içerisinde belirli bir düzende yer alırlar ve bu polimerler yalnızca erime noktası (T_e) gösterirler. Erime noktasına kadar bu zincirlerde belirgin bir hareketlilik gözlenmez. Erime noktasına ulaşıldığında polimer akma yeteneği kazanarak sıvı hale geçer. Günlük hayatta değişik amaçlar için kullanılan polimerler kristalin ve amorf yapıları birlikte içerirler. Ancak amorf ve kristalin kısımların birbirlerine oranı farklıdır. Yarı-kristalin polimerler olarak tanımlanan bu tür polimerlerin hem T_g hem de T_e değerine sahiptirler. Aynı polimer türü için tam-kristalin yapının erime noktası, yarı- kristalin yapının erime noktasına göre biraz daha büyüktür. Isıl geçiş değerleri polimerlerin kullanım yerlerini belirlemede önemlidir. Örneğin; camsı geçiş sıcaklığı bulunduğumuz sıcaklıktan düşük olan bir polimerden sert biçimlenmiş malzemeler yapılamayacağı gibi, camsı geçiş sıcaklığı bulunduğumuz sıcaklıktan yüksek olan bir polimerden de poşetler gibi eğilip-bükülme özelliği aranan malzemeler yapılamaz [3].

1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler elde edilmelerinde, işlenmesinde, özelliklerinin incelenmesinde önemli olan çeşitli kriterlere göre sınıflandırılmıştır. Polimerlerin sınıflandırılmasında kullanılan bu kriterler molekül büyüklüğü, kaynağı, oluşumu, polimerizasyon tepkimeleri, zincirin kimyasal yapısı, zincirin fiziksel yapısı, yığılışma şekilleri, tekrarlanan birimlerin kimyasal bileşimi, ısısal davranışları ve teknolojik özellikleridir [2].

Polimerlerin Molekül Kütlelerine Göre;	<ul style="list-style-type: none"> •Oligomerler •Makromoleküller •Jeller
Polimerlerin Oluşumu	<ul style="list-style-type: none"> •Doğal Polimerler •Yarı Sentetik Polimerler •Sentetik Polimerler
Polimerlerin Kaynağı	<ul style="list-style-type: none"> •Organik Polimerler •İnorganik Polimerler
Polimerleşme Basamakları	<ul style="list-style-type: none"> •Basamaklı Polimerler •Zincir Polimerler
Anazincirin Kimyasal Yapısı	<ul style="list-style-type: none"> •Homozincirli Doymuş Polimerler •Heterozincirli Doymuş Polimerler •Doymamış Bağlar İçeren Polimerler
Zincirin Fiziksel Yapısı	<ul style="list-style-type: none"> •Düz Zincirli Polimerler •Dallanmış Zincirli Polimerler •Çapraz Bağlı Polimerler
Yığılışma Şekli	<ul style="list-style-type: none"> •Amorf Polimerler •Kristal Polimerler
Isıya Karşı Davranışları	<ul style="list-style-type: none"> •Termoplastik Polimerler •Termoset Polimerler
Tekrarlanan Birimlerin Kimyasal Bileşimi	<ul style="list-style-type: none"> •Homopolimerler •Kopolimerler •Rastgele Kopolimerler •Ardışık Kopolimerler •Blok Kopolimerler •Aşı Kopolimerler •Terpolimerler
Teknolojik Özellikler	<ul style="list-style-type: none"> •Lastik •Plastik •Elyaf •Kaplayıcı Endüstrileri •Yapıştırıcı Endüstrileri

Şekil 1.1. Polimerlerin sınıflandırılması [2]

1.1.1. Doğal Polimerler

Doğal polimerler doğada kendiliğinden oluşan polimerlerdir. Proteinler (kollajen, jelatin, elastin, vb.), polisakkaritler (selüloz, nişasta, dekstran, kitin, vb.) ve polinükleotidler (DNA ve RNA) başlıca doğal polimerlerdir [9].

Çizelge 1.1. Doğal polimerler ve fonksiyonlarının tablo halinde gösterimi [9]

Polimerler	Monomerler	Görevleri
Nükleik asitler (RNA ve DNA)	Nükleotitler	Doğadaki tüm canlılarda genetik bilgileri taşımak
Proteinler	α -Amino Asitler	Biyolojik katalizörler (enzimler), büyüme faktörleri, reseptörler, yün, deri, ipek, saç, doku bağlantı vb. yapı taşları, hormonlar, toksinler
Polisakkaritler (Karbonhidratlar)	Şekerler	Bazı bitki ve yüksek organizmaların yapı elemanları (selüloz, kitin), enerji sağlayıcı maddeler (nişasta, glikojen), molekül tanıma (kan grupları), bakteri salgıları
Polihidroksialkanoatlar	Yağ asitleri	Mikroorganizmaların enerji depolama maddeleri
Polifenoller	Fenoller	Bitkilerin yapı elemanları (lignin), topraktaki humus, bitki savunma mekanizması (tannin)

Bitki ve ağaçların temel yapısını oluşturan, aynı zamanda pamuğun temel bileşeni olan selüloz doğada en bol bulunan polimerdir [9]. Selüloz, kağıt ve karton gibi temel kullanım alanları dışında gıda, boya ve ilaç sanayisinde de kullanılmaktadır [10]. Kitin, selülozdan sonra doğada en fazla bulunan ikinci yenilenebilir doğal polimerdir. Kitin doğada genellikle yengeç, karides, ıstakoz ve kerevit (tatlı su ıstakozu) kabuklarından elde edilir. Kitinin deasetile edilmesiyle elde edilen kitosan, kitinin başlıca türevidir ve doğal polimerler grubuna girer [11]. Eski uygarlıklardan beri çok kullanılan önemli doğal

polimerlerden birisi de Heveabrasilliensis ağacından elde edilen doğal kauçuktur. Kauçuk ağacının kabukları bıçakla çizildiğinde kauçuğun sudaki emülsiyonu olan lateks denilen bir sıvı akar. Lateks sıvısına asit katıldığında izopren adı verilen bir çökelti oluşur. İzoprenin polimerleşmesiyle poliizopren yani doğal kauçuk elde edilir [12].

1.1.2. Kopolimer

Polimer zincirinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunur. Kopolimerlerin yapısını oluşturan monomerlerin oranı kopolimerin özelliğini belirler ve kopolimer üzerindeki monomerin diziliş şekli de önemlidir. Kopolimerleri rastgele (gelişigüzel), ardışık, blok ve aşılı polimerleri olmak üzere dört gruba ayırılır [13].

1.1.2.1. Rastgele Kopolimer

Bu kopolimerlerde monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmasında belli bir düzen yoktur. Kopolimerin özelliği kendisini oluşturan monomerlerden farklıdır [12].

A-B-B-A-B-B-A-B-A-A-B-A-B-B Rastgele Kopolimer

1.1.2.2. Ardışık Kopolimer

Bu kopolimer zincirindeki monomerler düzenli bir sıra oluşturmuştur. Ardışık kopolimerlerin özellikleri kendisini oluşturan monomerlerin özelliklerinden farklıdır [12].

A-A-B-B-A-A-B-B-A-A-B-B-A-A Ardışık Kopolimer

1.1.2.3. Blok Kopolimer

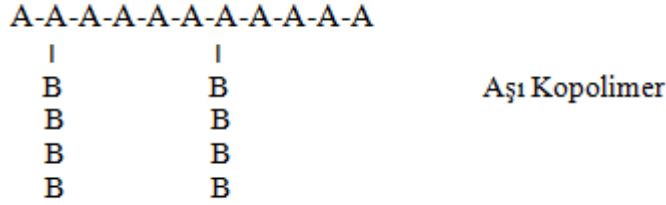
Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki monomer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. İki bloklu kopolimerde zincirin bir bölümünü A kopolimeri bir bölümünü B kopolimeri oluşturur. Bu polimer iki bloklu bir kopolimerdir. Kopolimer zincirini önce A, sonra B, daha sonra tekrar A monomer zinciri geliyorsa bu tip kopolimerler üç bloklu kopolimerdir. Blok kopolimerlerin çoğunun fiziksel özellikleri kendisini oluşturan monomerlerin özellikleri arasındadır [12].

A-A-A-A-A-B-B-B-B-B İki Bloklu Kopolimer

A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A Üç Bloklu Kopolimer

1.1.2.4. Aşı Kopolimer

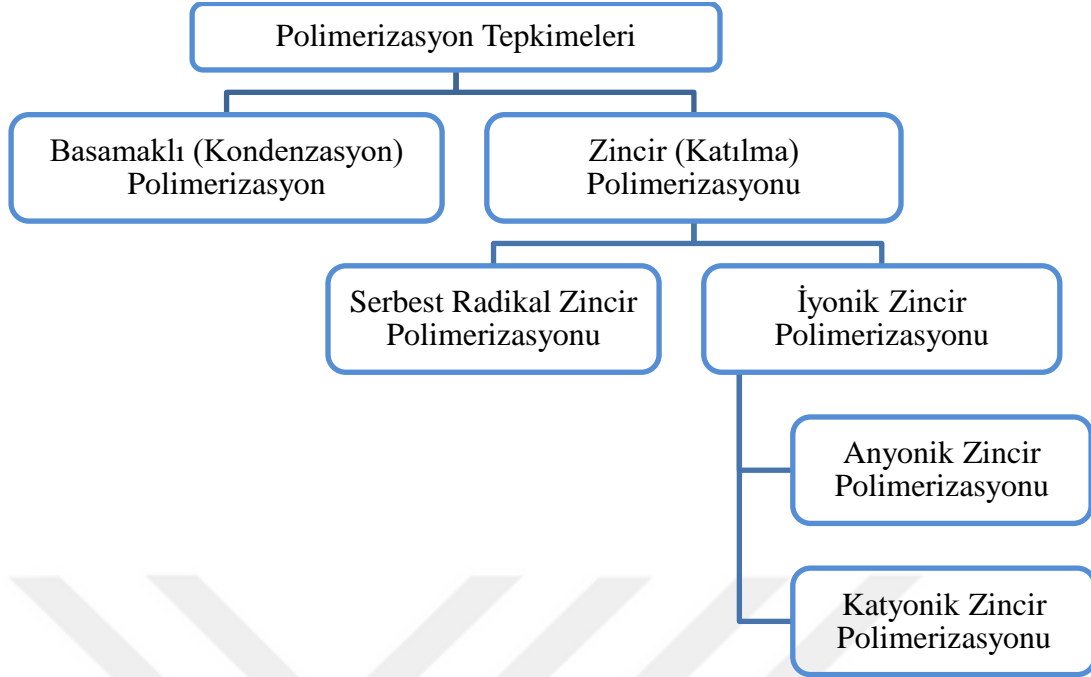
Bazı durumlarda farklı birimlerden oluşan bir polimer zinciri yine farklı bir birimden oluşan bir polimer zincirine zincir sonları dışında bir yerden bağlanmasıyla oluşan kopolimere aş kopolimer denir [14]. Kopolimerin özellikleri kendisini oluşturan monomerlerin özellikleri arasındadır [12].



1.2. Polimerizasyon Tepkimeleri

Monomerlerin kimyasal bağlarla birleşerek uzun zincirler halinde çok büyük molekülleri meydana getirdiği tepkimelere polimerizasyon tepkimeleri denir. Herhangi bir molekülün monomer olabilmesi için iki ya da daha fazla fonksiyonelliğe (aktif merkez veya fonksiyonel grup) sahip olması gerekir [2].

Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler mekanizmaları göz önüne alınarak basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon ve zincir (katılma) polimerizasyonu olarak ikiye ayrılır. Katılma polimerizasyonu ayrıca kendi içerisinde zincir büyümesini sağlayan aktif merkezler radikalik karakterde ise serbest radikalik zincir polimerizasyonu, iyonik karakterde ise iyonik zincir polimerizasyonu olarak ikiye ayrılır. İyonik zincir polimerizasyonu, aktif merkezin katyonik olması durumunda katyonik zincir polimerizasyonu, aktif merkezin anyonik olması durumunda anyonik zincir polimerizasyonu adını alır [3].



Şekil 1.2. Polimerizasyon tepkimelerinin sınıflandırılması [3]

1.2.1. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyon

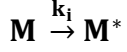
Basamaklı polimerizasyon tepkimeleri temelde organik bileşiklerin sentezinde kullanılan kondenzasyon tepkimeleri ile aynıdır. Ancak kondenzasyon tepkimelerinden farklı olarak basamaklı polimerizasyon tepkimeleri iki veya daha fazla fonksiyonel grup içeren monomerlere özgüdür. Bu yüzden her bir katılma sonucu oluşan bileşik monomerin sahip olduğu fonksiyonelliğe sahiptir [2]. Tepkimeye katılan moleküller, aralarından küçük bir molekül (su, alkol, amonyak) ayrılarak makromoleküller oluştururlar. Basamaklı polimerizasyon tepkimelerinin bu noktalardan art arda ilerlemesiyle polimer zincirleri oluşur. Polimerizasyonda monomerler birleşerek dimerler, dimerler monomerle birleşerek trimerler oluşur ve böylece adım adım oluşan polimerin zincir boyu uzar ve polimerin molekül ağırlığı yavaş yavaş artar [7].

1.2.2. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

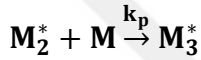
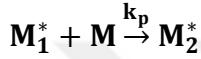
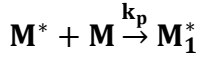
Temel olarak karbon atomları arasında bir veya birden fazla π (pi) bağı içeren monomerler zincir polimerizasyonu verir [2]. Zincir polimerizasyonunda yapı taşları birbirlerine aktif bölgelerde doğrudan doğruya bağlanır. Bu esnada herhangi bir yan ürün oluşmaz [1]. Genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinil klorür gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu zincir polimerizasyonu ile gerçekleşir. Bu

polimerizasyonda polimer zinciri çok kısa sürede yüksek molekül ağırlığına ulaşır [15]. Zincir polimerizasyonu aktif merkezlerin oluşması, zincir büyümesi ve zincir sonlanması olarak üç basamakta gerçekleşir [2].

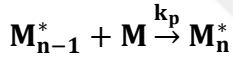
Aktif Merkezin oluşması:



Zincirin Büyümesi:

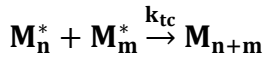


...

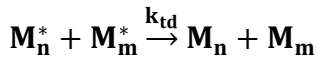


Zincirin Sonlanması: Zincir sonlanması birleşme veya ayrı ayrı (orantısız) sonlanma olarak iki farklı şekilde meydana gelebilir.

a) Birleşme ile sonlanma:



b) Ayrı ayrı (orantısız) sonlanma:



Zincir polimerizasyonu oluşan aktif merkezlerin serbest radikal ve iyon olmasına göre serbest radikal zincir polimerizasyonu ve iyonik zincir polimerizasyonu olarak ikiye ayrılır.

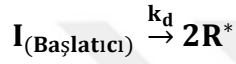
1.2.2.1. Serbest Radikal Zincir Polimerizasyonu

Serbest radikal zincir polimerizasyonu plastik, kauçuk ve elyaf gibi polimerik materyalleri hazırlamak için sanayide kullanılan yaygın bir yöntemdir. Diğer polimerizasyon tepkimelerine göre çok sayıda avantajları vardır. Reaksiyon sıcaklığı 0°C

den 130°C aralığındadır. Sadece reaksiyonun gerçekleşmesi için inert bir ortam gereklidir [16]. Serbest radikal polimerizasyonu başlama, zincir büyümesi ve zincirin sonlanması olmak üzere üç basamakta gerçekleşir.

Başlama Basamağı:

Radikalik polimerizasyonun başlayabilmesi için polimerizasyon ortamında monomer varlığında serbest radikallerin oluşturulması gerekir [1]. Bu basamakta başlatıcının (I) türüne bağlı olarak genellikle ısı etkiyle bozulması sağlanarak primer radikaller (R^*) meydana getirilir ve ilk monomer (M) birimi bu radikal ile reaksiyona girerek aktive edilmiş monomer radikali (RM_1^*) oluşur [17].



Serbest radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren atom ya da atom gruplarıdır. Radikaller, pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmamış oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir [17].

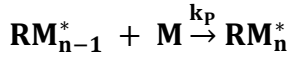
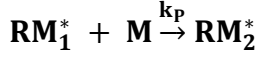
En önemli serbest radikalik başlatıcılar; benzoil peroksit, azobisisobütironitril (AIBN), ter-butil peroksit, ter-butil hidroperoksit, izopropilbenzen hidroperoksit, diazoamino benzen, potasyum persülfattır [2].

Serbest radikallerin oluşması için gerekli enerjinin veriliş şekline göre zincir polimerizasyonu dört gruba ayrılır.

- Isı ile başlatılan radikal polimerizasyonu (Isı ile)
- Fotokimyasal olarak başlatılan radikal polimerizasyonu (Görünür bölge, UV ışınlar ile)
- Yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikal polimerizasyonu (alfa, beta ışınları, elektron, proton ve nötronlar ile)
- Kimyasal başlatıcı radikal polimerizasyonu (organik peroksitler, hidroperoksitler, azo ve diazo bileşikler ile) [2].

Zincirin Büyümesi:

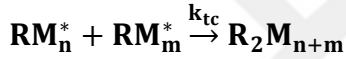
Serbest radikalın bir monomer molekülü ile tepkimeye girmesinden aktif merkez oluşur. Monomerlerin hızlı bir şekilde aktif merkeze katılması ile lineer bir polimer zinciri oluşur. Büyüme basamağı aşağıda belirtilen şekilde gerçekleşir [1]:



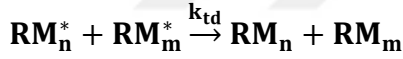
Zincirin Sonlanması:

Sonlanma adımında aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir molekül ile etkileşerek aktifliklerini yitirirler ve ölü polimer zincirine dönüşür [1]. Polimerizasyonun sonlanması birleşme ile sonlanma ve ayrı ayrı sonlanma olmak üzere iki şekilde gerçekleşir [2].

a) Birleşme ile sonlanma:



b) Ayrı ayrı sonlanma:



1.2.2.2. İyonik (Anyonik ve Katyonik) Zincir Polimerizasyonu

Bir monomer molekülünde π bağındaki iki elektron iki karbon atomu tarafından eşit paylaşıldığında homolitik kırılma oluşur. İki elektron da bir karbona veya ortamda bulunan başka bir maddeye girerse heterolitik kırılma olur. Heterolitik kırılmalarda iyonlar oluşur. Bu tür zincir polimerizasyonuna iyonik zincir polimerizasyonu denir [2]. Aktif merkezin yükü eksi ise anyonik zincir polimerizasyonu; artı ise katyonik zincir polimerizasyonu adını alır. Monomer molekülleri zincir uçlarındaki iyonik (anyonik ve katyonik) aktif merkezlere radikalik polimerizasyona benzer şekilde katılarak polimer molekülünü büyütürler. İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda olduğu heterojen sistemleri içerir. Akrilamit, metakrilamit, etil akrilat, vinil asetat, viniliden klorür, gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler. Stiren, N-vinilkarbazol, α -metilstiren, bütadien, izobütülen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler ise katyonik yolla polimerleşir [15].

1.3. Polimerlerin Karakterizasyonu

Monomer ve polimerler çeşitli özelliklerinin bilinmesi için karakterize edilirler. Bu yöntemlerin bazıları; Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR), Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi, Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Termogravimetrik Analiz (DTG) ve Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)'dir.

1.3.1. FT-IR Spektrometresi

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir. IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. FT-IR spektroskopisinde ışın şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gereksizdir hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilmektedir [18]. FT-IR polimerlerin yapısındaki bağların durumu, bağlanma yerleri hakkında bilgi sahibi olmak için kullanılan basit bir yöntemdir. Bu yöntem tek başına çok aydınlatıcı olmamakta ve diğer karakterizasyon yöntemler destekleyici olarak kullanılmaktadır [19].

1.3.2. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)

Atom çekirdeği ve elektronlar, atomu oluşturan yüklü taneciklerdir. Elektronlar kendi eksenleri etrafında dönerler yani spin hareketi yaparlar. Atom çekirdeklerinin çoğu da spin hareketi yapar [20]. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) manyetik alanda tutulan ve spini olan (dönme hareketi olan) bir çekirdeğin uygun frekanstaki bir radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi ilkesine dayanır [21]. NMR spektroskopisi kovalent bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılır [20]. NMR atomun ya da molekülün yapısı, dinamiği, reaksiyon durumu ve molekülün kimyasal çevresi hakkında bilgi sağlar [19].

^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{19}F vb. NMR'ları vardır. ^1H -NMR spektrumları daha çok saf haldeki bileşiklerin nitel analizinde ve yapılarının belirlenmesinde kullanılır. Ayrıca IR, Raman kütle, UV ve GB spektrumlarının ve kaynama noktası, erime noktası ve kapalı formül gibi bilgilerin değerlendirilmesi de nitel analizi kolaylaştırır. ^1H -NMR spektroskopisi ile nicel analiz de gerçekleştirilebilir. Ancak nicel analiz için duyarlılığı çok azdır. ^1H -NMR spektroskopisi örneği tahrip etmeyen bir yöntemdir [20]. Organik ve inorganik bileşikler hidrojenden daha az karbon içerdiklerinden ^{13}C -NMR spektrumu daha

sadedir. Yani ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri protonunkinden çok daha geniş bir aralıktadır. ^{13}C -NMR saf bileşiklerin yapılarının tayininde kullanılır ve nicel analiz için duyarlılığı çok azdır [22]. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ölçümleri organik bileşiklerin yapı tayininde birbirlerini tamamlayan yöntemlerdir. Örneğin ^1H -NMR spektrumlarında protonun doğrudan bağlı olmadığı karbon atomları gözlenemezken bunlar ^{13}C -NMR spektroskopisinde çok kolay gözlenebilmekte ve karakteristik pikler vermektedir. Bu yüzden ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopisini ayrı ayrı düşünmek mümkün değildir [22].

1.3.3. Termal Analiz Yöntemleri

Örneğe ait bir fiziksel özelliğin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının izlendiği yöntemlere Termal Analiz Yöntemleri denir [21].

1.3.3.1. Termogravimetri Analiz (TGA)

TGA ile bir örneğin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenmektedir. Termogravimetrik bir analizde, örnek sıcaklığı evre koşullarından başlayarak $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'e ulaşan sıcaklıklara kadar ısıtılırken kütlesi sürekli olarak izlenmektedir. Kütle-sıcaklık grafiğine termogram denir ve kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılır. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TGA ile incelenmez. TGA cihazında, hassas analitik terazi, bir fırın, bir fırın sıcaklığı kontrol edici, programlayıcı ve numunenin kütlesi-sıcaklık grafiğini çizen bir kaydedici bulunmaktadır [19, 21].

1.3.3.2. Diferensiyel Termal Analiz (DTA)

Bu yöntemde örnek ile termal olarak inert olan bir referans arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülmektedir. Referans maddesi olarak alümina, silisyum karbür veya cam boncuklar kullanılmaktadır. Örnekteki kimyasal bir reaksiyon, faz değişimi veya yapısal bir değişim gerçekleştiğinde sıcaklık farkı gözlenir. Erime, buharlaşma, süblimleşme absorpsiyon, desorpsiyon ve adsorpsiyon olayları DTA ile incelenebilmektedir. DTA eğrileri hem nitel hem de nicel analiz için uygundur. Piklerin hangi sıcaklıkta gözlendiği ve şekli, örnek bileşiminin tayininde kullanılabilir. Pik alanı ise tepkime ısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır [21].

1.3.3.3. Diferansiyel Termogravimetrik Analiz (DTG)

TGA'da ağırlık değişimleri sıcaklığın fonksiyonu olarak (mg veya % ağırlık) kaydedilmektedir. Diferansiyel termogravimetrik analizde (DTG) ağırlık kaybı hızı, (dW/dT) sıcaklığın veya sürenin fonksiyonu olarak kaydedilmektedir. Dönüşümün hangi sıcaklıkta başladığı, hangi sıcaklıkta durduğu veya hangi sıcaklıkta en hızlı olduğunu belirlenmesine yararmaktadır. DTG'nin kullanılmasının asıl amacı ağırlık kaybının en fazla (max) hangi sıcaklıkta oluştuğunun görsel olarak gözlenmesini kolaylaştırmaktır [23].

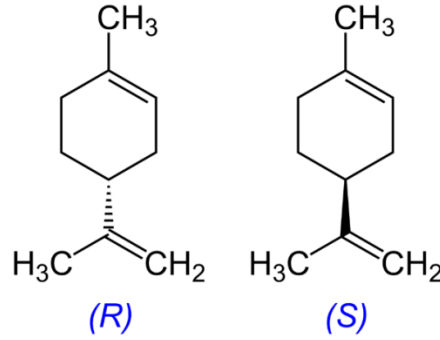
1.3.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Bir polimer örneğinin, molekül ağırlıklarına göre belli kısımlara ayrılması, yani polimerlerin fraksiyonlanması, değişik yöntemlerle yapılabilir. GPC, polimerlerin fraksiyonlanmasında ve molekül ağırlığı dağılım eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan aletsel yöntemlerin en yaygın olanıdır. GPC temelde sıvı-katı ayırma kromatografisine benzer ve bir ayırma kolonunundan seyreltik polimer çözeltisinin geçirilmesi şeklinde yapılmaktadır [3].

Ayırma kolonu, gözenek boyut dağılımı bilinen küçük, sert küresel taneciklerle doldurulmaktadır. Çoğu kolon dolgu maddesi çapraz bağlı polistiren küreler veya gözenekli cam kürelerdir. Polimer çözeltisi bu kolondan geçirilirse, küre gözeneklerine giremeyecek kadar büyük olan polimer molekülleri doğrudan küreler arasından geçerek kolon dibine inmektedir. Küçük polimer molekülleri ise, küreler içerisindeki gözeneklere girebileceği için daha uzun bir yol izleyerek kolon dibine ulaşmaktadır. Küçük polimer molekülleri kolonda daha uzun süre kaldığından kolondan ilk önce zincir uzunluğu büyük olan polimer molekülleri ayrılmaktadır. Kolondan değişik zamanlarda alınan polimer örnekleri yardımıyla polimerin molekül ağırlığı dağılımı belirlenmektedir. Kolonun önceden molekül ağırlığı ve dağılımı çok iyi bilinen bir standart polimer kullanılarak kalibre edilmesi gerekmektedir [3].

1.4. Limonen

Turunçgil esansiyel yağları, meyve kabuğunda bulunan renkli kısımdaki küçük balon şekilli keseciklerden elde edilmektedir. Turunçgil esansiyel yağlarının % 90'dan daha fazlasında portakalın ana aroma bileşeni olarak bilinen limonen bulunur. Limonen molekülü ($C_{10}H_{16}$) birbirinin simetriği olan D-Limonen ve L-Limonen olmak üzere iki formda bulunur. L-limonen, çam ve turpentin kokusuna, D-limonen ise hoş bir portakal kokusuna sahiptir [4]. D-Limonen kokusu hissedilebilen ve su ile karışmayan, yanıcı, uçucu bir sıvıdır. Kolonya ve deterjan üretiminde limon kokusu vermesi amacıyla ile kullanılır [5]. Limonenin erime noktası $-74,35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve kaynama noktası $176\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir.

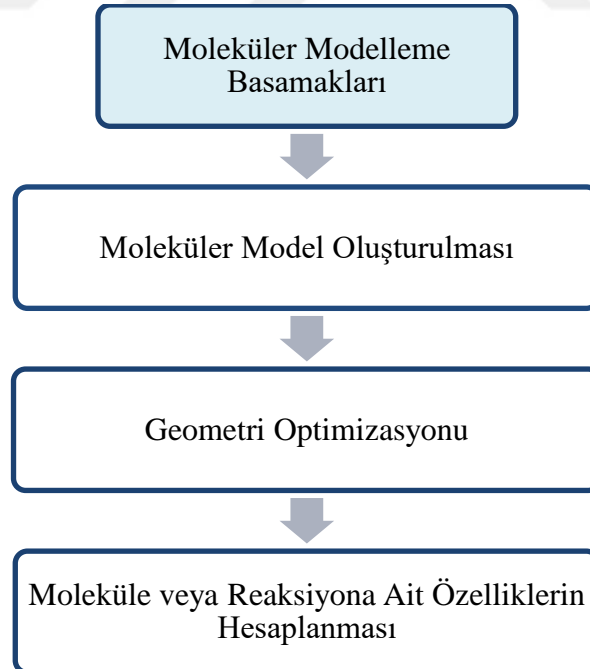


Şekil 1.3. D-Limonen molekülü

2. HESAPSAL MOLEKÜLER MODELLEME

Deneysel bir bilim dalı olan kimyada herhangi bir bileşik üzerinde çalışabilmek için mutlaka o bileşiğin laboratuvarında sentezlenmesi veya varsa doğada bulunduğu kaynaktan izole edilmesi gerekmektedir. Hesapsal kimyada sentezleme, ayrışma, spektrometre veya fiziksel ölçüm yapılmadan hızlı bilgisayarlar ve çok gelişmiş programlarla kimyasal önemi olan hemen hemen her çeşit bilgi elde edilebilmektedir. Bilinmeyen moleküller, reaktif ara ürünler, reaksiyonların geçiş konumları ve var olmayan moleküller bile hesapsal yöntemlerle incelenebilmektedir [6].

Bir molekülün, atomik pozisyonlarının (atomların kartezyan koordinatları, bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları) moleküler yüzeylemlerinin ve enerjilerinin matematiksel olarak ifade edilmesine Hesapsal Moleküler Modelleme denir. Moleküler modelleme, bilgisayar üzerinde teorik yöntemlerle moleküllerin özelliklerinin ve davranışlarının hesaplanması ve simüle edilmesidir. Moleküler modelleme ile moleküler geometri, moleküllerin geçiş halleri ve enerjileri, kimyasal reaktivite, IR, UV ve NMR spektrumları, fizikokimyasal özellikler hesaplanabilmektedir [24].



Şekil 2.1. Moleküler modelleme basamakları [24]

2.1. Moleküler Model Oluşturulması

Moleküle ait yapının programa tanıtılması gerekmektedir. Bunun için atomların x, y, z koordinat eksenindeki pozisyonları kullanılarak molekül tanımlanmaktadır. İç koordinatlar molekülün geometrisi Z-matrisi tipindeki bir matrisle ifade edilmektedir. Bu Z-matriste atomların pozisyonları, atom numarası, bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açısı yer almaktadır. Bu koordinatları pratik olarak programa girilebilmesi için Grafiksel Kullanıcı Arayüz (GUI) kullanılmakta ve GUI aracılığıyla molekülün geometrisi ekrana çizilerek programa tanıtılmaktadır [24].

2.2. Geometri Optimizasyonu

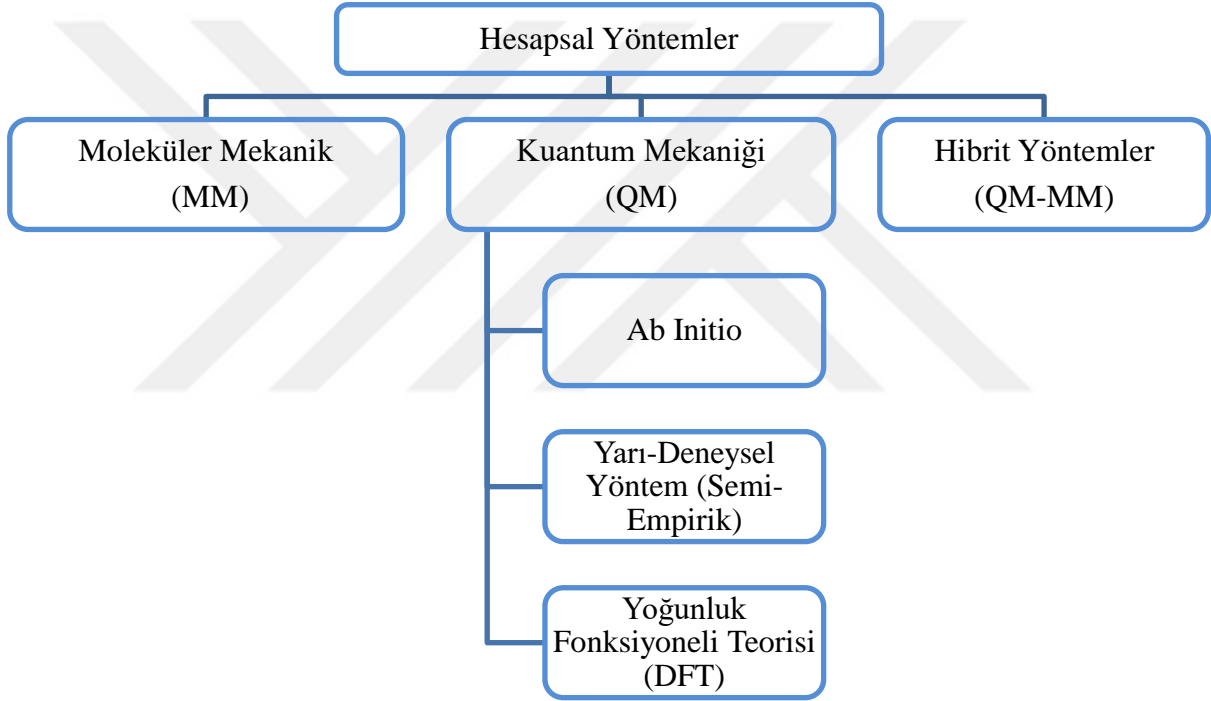
Bir molekülde sadece sigma bağı (tek bağ) etrafında dönmeler vardır. Sigma bağı etrafında grupların dönmesinden meydana gelen geçici molekül şekillerine molekülün konformasyonları denir. Geometri optimizasyonu sırasında molekülün konformasyonu ve mevcut geometriye karşılık gelen molekülün toplam enerjisi, o molekülün Potansiyel Enerji Yüzeyini (PES) oluşturur. Kısaca, molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu meydana gelen enerjinin koordinata bağımlılığına PES denir [25]. PES; bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları cinsinden yani iç koordinatlar ile tanımlanabilmektedir. Farklı molekül geometrilerinin molekül enerjisi üzerindeki etkisi, moleküle ait PES'lerin incelenmesi ile görülebilmektedir [24]. PES üzerinde birden fazla maksimum, minimum veya eyer noktaları olabilir. Bu noktalara karşılık gelen yapılar kararlı yapılar olarak bilinmektedir [26]. Bir molekülün özelliklerini hesaplamak için PES üzerinde minimumlara karşılık gelen noktaların (kararlı noktaların) koordinatlarını bulmak gerekmektedir. PES üzerinde minimum aramaya karşılık gelen bu işlem geometri optimizasyondur [24].

PES üzerinde önemli iki nokta çukurlar ve tepelerdir. Çukurlarda enerji minimumdur. Minimum noktasından hangi yönde uzaklaşırsa uzaklaşırsın enerji yükselmeye başlamaktadır. Minimum noktalarında molekülün bütün titreşimlerinin frekansları (+) işaretlidir. Tepe noktalarına ise semer noktası veya geçiş konumu denir. Geçiş konumunda yalnızca bir yön hariç diğer bütün yönlerde uzaklaşıldığında enerji artmaktadır. Enerjinin artarak gittiği tek yön incelenen reaksiyondaki yöndür. Bu nedenle sadece bir çeşit titreşim enerjisi düşürmekte ve yalnızca tek bir titreşim (-) frekans vermektedir. Bu (-) frekansa sanal frekans denir ve bu hareket reaksiyonumuzu gösteren

hareket olmalıdır. Bu iki önemli noktaya, (minimum ve geçiş konumu) ikisine birden durgun noktalar denir. Bunların haricindeki noktalar birden fazla sanal frekans gösterirler ve anlamlı geometriler değildir [25]. Geometri optimizasyonu yaptırıldığında program yalnızca minimum noktalarını bulabilmektedir. Geçiş konumunu tespit edebilmek için özel anahtar kelimeler kullanmak gerekmektedir. Elde edilen geometrilere mutlaka frekans hesabı yaptırılarak yapının karakteri tespit edilmelidir [6].

2.3. Moleküle Ait Özelliklerin Hesaplanması Yöntemi

Hesapsal yöntemler moleküler mekanik, kuantum mekaniği ve hibrit yöntemler olmak üzere üçe ayrılır.



Şekil 2.2. Hesapsal yöntemler [6]

2.3.1. Moleküler Mekanik (MM)

Moleküllerin geometrileri klasik mekanik yöntemlerle elektron hareketleri ihmal edilerek sistemin enerjisi çekirdeklerin pozisyonlarına göre hesaplanmaktadır [27]. MM hesaplarında elektronlar dikkate alınmadan, molekülü oluşturan atomlar birer kütle ve aralarındaki kimyasal bağlar bu kütleleri bağlayan yaylar gibi düşünülmektedir [25]. Molekülün birbirlerine bağlanmış atomlar olarak düşünülmesine rağmen bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimleri de göz önüne alınmaktadır [6]. Molekülün içindeki

atomların hareketlerinin potansiyel enerjisi (V) hesaplanırken bazı etkileşim enerjileri dikkate alınmaktadır [6, 27].

$$V = V_{\text{gerilme}} + V_{\theta} + V_{\text{vdw}} + V_{\text{es}} + V_{\text{w}}$$

V_{gerilme} : Bağların esneyip gerilmesinden

V_{θ} : Bağların bükülmesinden

V_{vdw} : Van der Waals etkileşimlerinden

V_{es} : Elektrostatik etkileşimden

V_{w} : Molekül içindeki tekli bağlardan kaynaklanan enerjilerdir.

2.3.2. Kuantum Mekanikliği (QM)

Kuantum mekaniği hesaplamalarında, klasik fizik yasaları yerine, kuantum mekanik yasaları kullanılmaktadır [25]. Kuantum mekaniği MM yöntemine göre daha karmaşık ve uzun hesaplar yaparak moleküllerin elektronik yapılarını belirler. Bu yöntemin temeli Schrödinger denkleminde dayanır [6]. Ervin Schrödinger, Broglie'nin maddeye eşlik eden dalga ve dalga davranışını esas alarak fiziksel problemleri matematiksel olarak ifade etmiştir. Bu denklem öyle yazılmıştır ki, maddesel cismin hareketini tanımlayan fonksiyon bir dalganın bütün özelliklerini taşır [28]. Tanım olarak fonksiyon bir değişkeni bir sayıya götüren işlem demektir. Fonksiyonel ise, bir fonksiyonun tamamını bir sayıya götüren işlemdir [29].

Schrödinger denklemi; $H\Psi = E\Psi$

H= Hamilton operatörü, E= Enerji, Ψ = Dalga fonksiyonunu ifade eder. Hamilton operatörü moleküldeki parçacıkların kinetik enerjisini ve bu parçacıkların birbirleri arasındaki elektrostatik etkileşimlerini simgelemektedir. Aynı zamanda kinetik enerji ve potansiyel enerji operatörünün toplamına eşittir [28].

Schrödinger denklemi sadece hidrojen atomu için tam olarak çözülebilmektedir. Ancak daha fazla sayıda parçacık içeren yapılarda tam olarak çözümlenmesi neredeyse imkânsızdır. Kuantum mekaniği prensiplerine dayanan hesapsal yöntemler Hartree-Fock Self-Consistent Field (HF-SCF) yöntemini kullanarak Schrödinger denklemini çözmekte ve moleküllerin enerjilerini bulmaktadır. Schrödinger denklemini daha basit ve pratik hale getiren üç önemli yaklaşım vardır [6, 28]. Bu yaklaşımlar;

Born-Oppenheimer yaklaşımı: Çekirdeğin kütlesi, elektronun kütlesinden çok daha fazla olduğundan çekirdeğin hareketi, elektronun hareketine göre oldukça yavaştır. Bu

yüzden çekirdeğin hareketi ihmal edilebilir. Bu yaklaşımda N_e adet elektronun, hareketsiz kabul edilen N_n adet çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülmektedir. Born-Oppenheimer yaklaşımı günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak uyarılmış moleküllerde çekirdek çok hızlı hareket ettiğinden elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılamaz ve bu yüzden, bu yaklaşım uyarılmış moleküllerde kullanılamamaktadır [30].

LCAO yaklaşımı: Bu yaklaşımda, her bir moleküler orbital, atomik orbitallerinin lineer kombinasyonu halinde düşünülmektedir [30].

Hartree-Fock Yaklaşımı: Bu yaklaşım atomların dalga fonksiyonlarını türetmek için 1928 yılında Hartree tarafından önerilmiştir. Bu yaklaşımda sistemin dalga fonksiyonu N_e adet elektronun her biri için tek elektron fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade edilmiştir. Elektronların birbirinden bağımsız olarak hareket ettiğini, ancak her bir elektronun, sadece diğer elektronların ortalama alanı ile etkileşimde olduğunu varsaymıştır. Ancak Coulomb etkileşmesinden dolayı elektronların hareketleri aslında birbirine bağlı olduğundan bu durum gerçek sistemler için doğru değildir [31].

HF teorisinin en önemli eksiği elektronlar arasındaki etkileşimi tam olarak yansıtamamasıdır. Tek elektron konfigürasyonuna dayalı olduğundan her bir elektron belli bir orbitale tayin edilmiştir. Ne kadar büyük ve esnek temel küme kullanılırsa kullanılsın Schrödinger denklemi molekülün gerçek durumunu tam olarak ifade edememektedir. Bu eksikliği gidermek için HF teorisinin ötesine geçebilecek dalga fonksiyonları türetmek gerekmektedir [6].

2.3.2.1. Ab Initio

Ab initio hesapları yapabilen bilgisayar programları HF-SCF teorisini kullanarak Schrödinger denklemini çözebilmektedir. Diğer moleküler orbital yöntemlerine nazaran moleküler orbital teorisi prensiplerinin hemen hemen tamamen uygulandığı, en hassas hesapların yapılabildiği güvenilir bir yöntemdir. Ancak, çok büyük moleküllere uygulanmamakta ve hesapların yapılabilmesi için çok uzun zaman gerekmektedir. Moleküldeki atom sayısı dolayısıyla elektron sayısı arttıkça hesaplar zorlaşmaktadır. Bu teori kendi içinde seviyelere ayrılmıştır. Seviye arttıkça hesaplamalar daha hassas yapılır ve daha güvenilir hale gelmektedir. Büyük moleküller sadece düşük seviyeli yöntemlerle,

orta ve küçük boyutlu moleküller için ise yüksek seviyeli ab initio yöntemleriyle kesin sonuçlar bulunabilmektedir [28, 32].

Ab initio yöntemleri, yarı deneysel yöntemlerin tersine, ilgilenilen molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel sabitler hariç deneysel değerler kullanmamaktadır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilerde ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilmektedir. Ancak bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine neden olmaktadır. Hesaplama süresi, yarı-deneysel yöntemlere göre çok daha fazladır ve molekülü veya moleküler sistemi içeren elektron sayısına bağlıdır [26].

2.3.2.2. Yarı-Deneysel Yöntem (Semi-Empirik)

Geliştirilmiş temel kümeler ve elektron korelasyonu kullanarak ab initio hesapları ile kantitatif sonuçlar elde edebilmek mümkündür. Ancak büyük moleküller için ab initio yöntemleri çok fazla bilgisayar olanakları gerektirmektedir. Bu yüzden hem daha çabuk hem de güvenilir hesapların yapılabilmesi için yarı-deneysel yöntemler geliştirilmiştir. Yarı-deneysel yöntemler de kuantum mekaniği prensiplerini kullanmaktadır. Hesaplanması güç olan integrallerin bazılarını ihmal etmekte, bazılarını da yaklaşımlar uygulayarak hesaplamaktadır. İçteki orbitallere ait integrallerin yerine parametreler, bu parametreleri belirlemek için de atomik spektrum, iyonlaşma enerjileri vb. gibi birçok deneysel veri kullanmaktadır. Hem teorik hem deneysel verilerden yararlandığı için ismine yarı-deneysel denmektedir [6].

2.3.2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

HF yönteminde N tane elektronlu bir sistemde herhangi bir elektronun kendisi dışındaki N-1 tane elektrondan kaynaklanan ortalama bir potansiyelle etkileştiği düşünülerek elektronik potansiyel enerji yazılmaktadır. Bu durumda elektronların anlık pozisyonları dikkate alınmaktadır. Gerçek durumda elektronlar birbirini itmekte ve birbirinden uzaklaşmak istemektedir. Dolayısıyla bir elektronun uzayda diğer elektronlara yakın olduğu noktalardaki bulunma olasılıkları daha küçük olacaktır. Bu etki Coulomb korelasyonu şeklinde ifade edilmektedir. DFT, HF yönteminde olduğu gibi bireysel olarak elektronların hareketleriyle ilgilenmez. DFT uzayın herhangi bir noktasında lokalize olmuş elektron yoğunluklarıyla ilgilenir. HF yönteminde sisteme ait dalga fonksiyonlarının

yerini, DFT’de sistemin elektron yoğunluk fonksiyonelleri almaktadır [33]. DFT yöntemleri ile elektronik enerji şu şekilde tanımlanır:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$$

E^T : Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerji

E^V : Çekirdek-elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerji

E^J : Elektron-elektron itmesi

E^{XC} : Geriye kalan diğer elektron-elektron etkileşimlerini (değişim-korelasyon) ifade eden terimdir [6].

Çekirdek-çekirdek itmesi dışındaki tüm terimler elektron yoğunluğunun fonksiyonudur. İlk üç terimin toplamı elektron dağılımının klasik enerjisini vermektedir. Son terim hem elektron spinini açıklayan kuantum mekaniksel değiş-tokuş enerjisini hem de elektronların ortak hareketinden kaynaklanan dinamik korelasyon enerjisini ifade etmektedir [25].

Birçok molekül için DFT yönteminin HF hesaplamalarını büyük ölçüde hassaslaştırdığı gözlenmiştir. Ab initio yöntemine nazaran daha az bilgisayar zamanı kullandığından ve daha büyük moleküllere de uygulanabildiğinden son yıllarda popüler olmuştur. DFT yöntemini çekici kılan en önemli özelliği, hesaplamalarına elektron korelasyonunu dahil etmiş olmasıdır. Elektron korelasyonu, bir moleküler sistemde, elektronların birbirlerinin hareketinden etkilenerek birbirlerinden uzak durma eğiliminde olmalarıdır [6]. Atom, molekül ve katıların elektronik yapılarını hesaplayabilen DFT, hem katı hal fiziği ve malzeme biliminde yaygın bir şekilde kullanılan hem de deneysel sonuçlar ile uyumlu olan başarılı bir teoridir [34].

2.3.3. Hibrit Yöntemler (QM-MM)

Becke, HF ve DFT değişim terimlerinin karışımından yeni bir değişim terimi formüle edilmiştir. Bunlara hibrit fonksiyonelleri denilmektedir.

$$E^{XCHibrit} = C^{HF} E^{XHF} + C^{DFT} E^{XDFT}$$

Hibrit fonksiyonelleri, değişim fonksiyonellerini HF, lokal ve gradient-düzeltilmiş değişim terimlerinin lineer kombinasyonları olarak tanımlanmıştır. Bu yolla elde edilen değişim fonksiyoneli daha sonra lokal ve/veya gradient-düzeltilmiş korelasyon fonksiyoneli ile birleştirilmiştir. Hibrit fonksiyonellerinden en iyi sonuçlar veren ve yaygın olarak kullanılan Becke’nin üç parametrelili formülasyonlarıdır ve kısaca B3LYP ve

B3PW91 olarak bilinmektedir. Becke tarzı hibrit fonksiyonellerin saf DFT yöntemlerine göre üstün oldukları ve daha hassas sonuçlar verdikleri görülmüştür [34].

2.4. Moleküler Orbital Teorisi (MO) ve HOMO-LUMO Enerjileri

Atom veya moleküldeki elektronların birbiriyle etkileşmediği kabul edildiğinde her bir elektronu bağımsız olarak tanımlayan dalga fonksiyonlarına orbital denir. Atomlarla ilgileniliyorsa atom içindeki bir elektronu tanımlayan dalga fonksiyonuna atomik orbital, moleküllerle ilgileniliyorsa molekül içerisindeki bir elektronu tanımlayan dalga fonksiyonuna moleküler orbital denir [25]. Moleküler orbital (MO) teorisi, elektronların bir dizi moleküler orbital kümesi ile molekülün her yanına dağılmış olduğunu kabul eder. Bu teori Schrödinger denkleminin dayandır. Örneğin en basit molekül olan H₂ molekülünde 2 proton ve 2 elektron vardır. 4 tanecik ve x, y ve z düzlemleri düşünüldüğünde (4x3=12) 12 değişkenli bir problem haline gelen Schrödinger denkleminin çözülmesi imkânsızdır. Çekirdeğin hareketlerini elektrona göre ihmal edilebilir olduğunu kabul eden Born-Oppenheimer yaklaşımı ile denklem basitleştirilip çözülebilir. Ancak Born-Oppenheimer yaklaşımı değişken sayısını ancak bir ölçüde azaltabilmektedir. Moleküler enerji seviyelerinin ve dalga fonksiyonlarının hesaplanması için bu yeterli değildir. Yine bazı yaklaşımlar yapılması gerekmektedir. Bunların içinde MO yöntemi en çok kullanılanıdır [35].

MO hesapları ile yük yoğunluğu, bağ mertebesi, serbest valans indeksi bulunabilmektedir. Bağ mertebesi, sigma bağları lokalize olduklarından iki atom arasında tek bir bağ var ise bağ mertebesi birdir. Fakat çifte bağlı moleküllerde, π elektronları moleküldeki atomların tamamını etkileyecek biçimde hareket ederler. π elektronlarının yoğunluğunun daha fazla olduğu atomlar diğerlerine göre daha kuvvetli bağlanmışlardır. Bu π bağ kuvvetinin büyüklüğünü bulabilmek için iki atom arasındaki elektron yoğunluğu, MO dalga fonksiyonlarını kullanarak hesaplanır. Bağ uzunlukları, bağ kuvvetleri ile ters orantılı olduğundan, aynı zamanda bağın uzunluğu hakkında da fikir vermektedir. Serbestlik valans indeksi, π bağı içeren moleküllerdeki karbon atomlarının bağlayıcı kuvvetlerini belirten bir değerdir. Karbon atomlarının hareketli bağ mertebelerinin en büyük olduğu molekül trimetilenmetandır. Merkezi C atomu π bağları ile üç ayrı C'ya bağlı olduğundan merkezi C atomunun hareketli bağ mertebeleri toplamı 1.732'dir. Konjuge π bağı içeren moleküllerde bulunan C atomlarının serbest valans indekslerinin 1.732'den

farkı C atomunun diğer atomlara bağlayıcı kuvvetini (F) gösterir. Trimetilenmetan molekülünde ortadaki atom için bu değer $F=0$ 'dır. Yani ortadaki atom bütün bağlayıcı kuvvetlerini kullanmıştır. F değeri ne kadar büyükse C atomunun açıkta kalan o kadar çok bağlayıcı kuvveti vardır ve başka atomlarla π bağı oluşturabilir demektir. F kuvveti genellikle radikal saldırılara karşı reaktivliği gösterir [35].

Bir reaksiyonda reaksiyona giren maddelerin MO'lerinin birbirleri ile nasıl etkileştiğini yani reaktivitesini inceleyen yöntem Pertürbasyon Moleküler Orbital teorisi (PMO) denir. Bu teoriye göre kimyasal bir reaksiyon esnasında, reaksiyona giren bileşiklerin MO'leri birbirleri ile etkileşerek değişikliğe uğramaktadır [35]. Molekül orbitalleri bağ ve karşı bağ olmak üzere iki tanedir. Elektronun enerji almadan önce içinde bulunduğu orbitale bağ orbitali, enerji aldıktan sonra içinde bulunduğu orbitale karşı bağ orbitali denir. Işın soğurulunca bir elektron düşük enerjili bir elektronik düzeyden daha yüksek enerjili bir düzeye geçer. Yani temel düzeyden uyarılmış düzeye geçiş basitçe elektronun en yüksek enerjili dolu bir molekül yörüngesinden (HOMO), en düşük enerjili boş bir molekül yörüngesine (LUMO) geçişine karşılık gelmektedir. Buradaki HOMO ve LUMO moleküllerin sınır orbitalleridir [26]. Sınır orbitalleri birçok kimyasal reaksiyonun yürütülmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Kimyasal reaksiyonların büyük bir çoğunluğu reaktifler arasında elektron alışverişi ile gerçekleşmektedir [8]. HOMO, LUMO molekülün nükleofillik (elektron verme) ve elektrofilliğinin (elektron alma) bir göstergesidir. Bir molekülün HOMO enerjisinin yüksek olması, nükleofilliğinin bir göstergesidir. Yüksek LUMO'ya sahip moleküller ise yüksek elektrofilliğe sahiptir. Bir molekülün HOMO ve LUMO orbitallerine bakarak bu molekülün hangi atomlarının elektron vererek bağ yapmaya uygun olduğu hangi atomlarının ise elektron alarak bağ yapmaya uygun olduğu görülebilir [26].

PMO teorisinin temeli HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkına dayanmaktadır. Etkileşen MO'lerin enerji seviyeleri ne kadar birbirine yakınsa etkileşim o kadar kuvvetli ve reaksiyon o kadar kolay olacaktır. PMO teorisinin bir diğer tezi de, yalnızca simetrisi birbirine uyan orbitaller etkileştiğinde bağ oluşabilir, yani reaksiyon gerçekleşebilmektedir. Bu yüzden MO dalga fonksiyonlarının şekli ve işaretleri de önemlidir. Ayrıca etkileşen orbitallerin katsayıları ne kadar büyükse etkileşim o kadar kuvvetli olmaktadır [35].

HOMO-LUMO enerjilerine bakarak molekülleri reaktivitelerine göre Çizelge 2.1'deki gibi genelleştirebiliriz.

Çizelge 2.1. HOMO ve LUMO enerjilerinin reaktivite üzerine etkileri [35]

HOMO Enerjisi	LUMO Enerjisi	HOMO-LUMO Enerji Aralığı	Reaktivite
Düşük	Yüksek	HOMO-LUMO aralığı geniş	Termodinamik açıdan kararlı, dayanıklı Kimyasal açıdan inert
Düşük	Düşük	HOMO-LUMO aralığı geniş	Termodinamik açıdan kararlı, dayanıklı Kimyasal olarak Lewis asidi gibi davranırlar (elektrofilik)
Yüksek	Yüksek	HOMO-LUMO aralığı geniş	Termodinamik açıdan kararlı, dayanıklı Kimyasal olarak Lewis bazı olarak davranırlar (nükleofilik)
Yüksek	Düşük	HOMO-LUMO aralığı dar	Termodinamik açıdan kararlı olabilirler Kimyasal olarak kendi kendilerine reaksiyona girerler (dimerleşme, polimerleşme vs) Kimyasal olarak ayrıca amfoterik özellik taşırlar. Yani hem Lewis asitleri hem de bazları ile reaksiyon verirler.

2.5. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) ve Elektrostatik Potansiyel (ESP)

Elektrostatik potansiyel enerji haritaları olarak da bilinen moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyleri üç boyutlu şekillerdir. Bu haritalar, moleküllerin yük dağılımlarını göstermektedir. Yük dağılımı bilgisi yüke bağlı özellikleri ve moleküllerin birbirleriyle etkileşimini belirlemek için kullanılmaktadır. Ayrıca moleküllerin büyüklük ve şekillerini görmemize imkân sağlamaktadır. Organik kimyada MEP'ler kompleks moleküllerin davranışlarını tahmin etmede kullanılmaktadır [25]. Ayrıca MEP elektron yoğunluğu, hidrojen bağı etkileşimleri, elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonları daha iyi anlamamızı sağlar [26].

MEP haritasında negatif (kırmızı) bölgeler elektrofilik tepkinirliği, pozitif bölgeler (mavi) ise nükleofilik tepkinirliği göstermektedir [26]. MEP haritasında, kırmızı bölgeler molekülün dıştaki elektronları (yani diğer molekülün elektronlarını) kuvvetle iten bölgelerdir ve en düşük potansiyel enerjiye sahiptir. Mavi bölgeler, molekülün dıştaki

elektronları çok kuvvetle çektiği bölgelerdir ve en yüksek potansiyel enerji değerine sahiptir [25]. Bu bölgeler belirlenerek bir molekülün reaksiyon aktivitesinin hangi bölgelerinde yüksek olduğu tespit edilebilmektedir [26].

ESP, kısmi yükler ve elektronegatiflik ile ilişkilidir [36]. Bir pozitif yük molekül doğrultusunda yöneldiğinde, bu pozitif yük ile moleküldeki pozitif yüklü kısımlar arasında itme, negatif yüklü kısımlar arasında çekme şeklinde bir etkileşim olmaktadır. Bu etkinin büyüklüğü yükün büyüklüğüne bağlıdır. Bilgisayarlarda uygun programlarla bu etkileşim hesaplanabilmekte ve haritalanabilmektedir. Bu haritalarda kırmızıdan maviye gök kuşağının renklerini kullanılmaktadır. Kırmızı negatif ucu (elektron zengini) mavi pozitif ucu (elektron fakiri) göstermektedir [37].

2.6. Mulliken Yük Dağılımı

Popülasyon analiz metotları sisteme ait elektron yoğunluğunun çekirdekler arasında paylaşımını ifade etmektedir. Bu işlem her bir çekirdek üzerindeki atom yükünün hesaplanmasını sağlar. Atomik yük için kuantum mekaniksel bir işlemci bulunmadığından yük dağılımını belirleme işlemi moleküle özeldir ve geliştirilen birçok yöntemden en yaygın kullanılanı Mulliken yük analizidir [38]. Mulliken yük dağılımı, popülasyon analizi yöntemlerinden en eski ve en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu yöntem atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ile moleküler orbitallerin elde edilmesi yöntemine dayanır. Esası dalga fonksiyonlarının atomlara dağılımını yaparken iki orbitalin çakışmasının söz konusu olduğu yerleri eşit olarak dağıtılması üzerine dayanır. Ama bu dağılım her bir elementin elektronegativitesini tam olarak yansıtmaz. Bazı aşırı durumlarda bir orbitalde negatif elektron nüfusu verebilir veya bir orbitalde ikiden fazla elektron hesaplayabilir. Bunlar güçlü bir şekilde kullanılan temel sete bağlıdır. Sonuç olarak Mulliken yükleri deneysel sonuçları nicel tahminden çok nitel bir takım tahminler yapmak için kullanılır [39].

3. LİTERATÜR TARAMA

A. F. Shojaei ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları çalışmada propanın $VO_4(CH_3)_3$ yüzeyindeki oksidatif dehidrojenasyonunu, bölünmüş valans temel kümesi 6-31+G* ve B3LYP seviyesinde DFT hesaplamaları ile incelemişlerdir. Monomerik vanadyum türlerini modellemişlerdir [40].

N. Çankaya, E. Tanış ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, 2-(4-metoksifenil-amino)-2-oksoetil metakrilat molekülüyle limonenin kopolimerini sentezlemişlerdir. Kopolimerin yapısını deneysel olarak FT-IR, 1H -NMR ile karakterize edilmiş, GPC analizleri yapılmış ve termal davranışlarını incelemişlerdir. Teorik olarak da DFT yöntemini kullanarak molekülü karakterize edip, bazı elektronik özelliklerini ve DFT temelli reaktivite tanımlayıcıları yardımıyla Adenin, Timin, Guanin, Sitozin, Urasil nükleik asitler için yük transfer değerlerini hesaplamışlardır [41].

E. B. Şaş ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada 2-(bis (siyanometil) amino)-2-oksoetil metakrilat monomerini sentezlemişlerdir. Deneysel olarak monomerleri FT-IR, FT-Raman, 1H ve ^{13}C -NMR spektroskopi teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Teorik hesaplamalar, monomerin elektronik özellikleri zamana bağlı olarak TD-DFT / B3LYP / B3LYP / 6-311G++(d,p) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır [42].

K. Saraç 2017 yılında yaptığı tez çalışmasında 4-klorometil-6-etoksikumarin bileşiğinin geometrik parametreleri (bağ açıları ve bağ uzunlukları), HOMO ve LUMO enerjileri, harmonik titreşim dalga sayıları, elektronik özellikleri (elektronegativite, toplam enerji, kimyasal yumuşaklık ve sertlik) ve Mulliken atom yüklerini Gaussian 09W programı kullanarak incelemiştir. Bileşiğin spektroskopik ve yapısal değerlerini DFT/B3LYP yöntemini kullanarak 6-31G(d) ile hesaplamıştır [43].

F. Akman 2017 yılında yaptığı bir çalışmada atom transfer radikal polimerizasyonu için kullanılabilen kumarin bazlı kopolimeri deneysel ve teorik olarak incelemiştir. Hesaplanan HOMO-LUMO enerji aralığı ve kimyasal sertlik, elektron afinitesi, kimyasal potansiyel, küresel yumuşaklık, elektronegatiflik, küresel elektrofilisite ve dipol momenti gibi elektronik özelliklerini araştırmıştır. Çalışmada kopolimerin moleküler elektrostatik potansiyel analizini de hesaplamıştır [44].

F. Akman'ın 2017 yılında yaptığı bir çalışmada kumarin içeren aşı kopolimerinin termodinamik, termogravimetrik ve elektronik özelliklerini deneysel ve teorik olarak çalışmıştır. Akman tüm teorik hesaplamaları 6-311+G(d,p) temel seti ile DFT/B3LYP

yöntemi kullanarak araştırmıştır. Kumarin içeren aşı kopolimerinin optimize edilmiş geometrisinden, atomik yük dağılımları, MEP yüzeyleri, sınır moleküler orbitaller ve entropi, entalpi ve spesifik ısı kapasitesi gibi termodinamik özelliklerini teorik olarak hesaplamıştır [45].

F. Akman 2016 yılında yaptığı bir çalışmada, bir benzilmetakrilat monomeri ve homopolimerini sentezlemiştir. Monomer ve homopolimeri FTIR, ^1H ve ^{13}C -NMR teknikleriyle karakterize etmiştir. Moleküler geometri, geometrik parametreler, Mulliken atomik yükleri, monomer ve dimer formundaki homopolimerin titreşim frekanslarını 6-31G(d,p) temel seti ile DFT ve HF yöntemlerini kullanarak hesaplamıştır. Monomer ve homopolimerin MEP haritaları ve moleküler orbital özelliklerini de hesaplamıştır [46].

Y. Ekincioğlu ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptığı çalışmada tartarik asit molekülünün en düşük enerjili kararlı yapısını belirlenmişlerdir. Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonelli B3LYP ve 6-311+G(d,p) temel seti kullanılarak geometri optimizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Hesaplanan moleküler geometri parametreleri, HOMO-LUMO enerjileri, MEP ve bazı termodinamik parametreler de vermişlerdir. Tüm hesaplamalarını Gaussian 03W paket programını kullanarak gerçekleştirmiştir [47].

H. Yüksek ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları çalışmada, 3-fenil-4-(4-dimetilaminobenzilidenamino)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on ve 1-asetil-3-benzil-4-(4-dimetilaminobenzilidenamino)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin geometrik özellikleri (bağ açıları, bağ uzunlukları ve dihedral açıları), termodinamik özellikleri, elektronik özellikleri (toplam enerji, dipol moment), HOMO ve LUMO enerjileri, Mulliken atom yüklerini Gaussian 09W programı kullanılarak incelemişlerdir. 6-31G(d,p) temel seti kullanılarak DFT/B3LYP ve HF yöntemleri ile bu bileşiklerin spektroskopik ve yapısal değerlerini hesaplayarak deneysel verilerle karşılaştırmışlardır [48].

Y. Atalay ve arkadaşının 2016 yılında yaptıkları çalışmada, 3-hidroksi-4-hidroksiiminometil-5-hidroksimetil-1,2-dimetilpiridinyum iyodid molekülünün üç boyutlu moleküllerin yaklaşık geometrilerini Gauss View programında çizip Gaussian 09 programında DFT/B3LYP yöntemiyle teorik olarak hesaplamışlardır. Bu molekülünün geometrik yapısını belirleyip titreşim özelliklerini incelemişlerdir. Ek olarak moleküler HOMO ve LUMO enerjileri hesaplamışlar ve bu enerjilerden belirlenen elektronik özellikler (dipol moment, toplam enerji, elektronegatiflik, kimyasal sertlik ve kimyasal

yumuşaklık), lineer olmayan optik özellikler (polarizebilite ve anizotropik polarizebilite), mulliken atomik yükler popülasyon analizi, entalpi, gibbs serbest enerjileri ve entropi gibi termodinamik özellikleri hesaplamışlardır [49].

F. Akman ve N. Çankaya'nın 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada ısıya duyarlı grup içeren N-sikloheksilmetakrilamit monomerini sentezleyip hem teorik hem de deneysel olarak karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen monomerin, kimyasal karakterizasyonu FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR, teorik hesaplamaları Gaussian 09 yazılımı ile DFT ve HF yöntemleriyle yapılmıştır [50].

H. P. Gümüş ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptıkları çalışmada, 4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril molekülünün geometrik parametreleri, harmonik titreşim dalga sayıları ve ^1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kaymalarını kuantum kimyasal hesaplamaları temel seviyede HF ve DFT/B3LYP yöntemlerini kullanarak hesaplamışlardır [39].

F. Tekin ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada 3-Hidroksi-6-[(4 hidroksifenilamino) metilensiklohekza-2,4-diyenon'un kuantum kimyasal hesaplamalar ile karakterizasyonunu yapmışlardır. Bu molekülün enol ve keto tautomerik formunun deneysel (X-ışınları) geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları) teorik geometrik parametreleri ile karşılaştırmışlardır. Bütün kuantum hesaplamalarını B3LYP hibrit fonksiyoneli ve 6-31G(d,p) temel seti kullanarak DFT ile yapmışlardır [51].

M. Talu ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada, poli(N-vinilimidazol)'un FT-IR, Raman, ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarını deneysel ve teorik olarak karşılaştırmışlardır. Poli(N-vinilimidazol)'ün termal özelliklerini, TGA, DTA ve DSC gibi termogravimetrik analizlerle incelemişlerdir. N-vinilimidazol'ün en kararlı dimerlerinin bazı elektronik yapı parametrelerini B3LYP ve DFT yöntemi içerisinde 6-31G(d,p) temel seti kullanarak incelemişlerdir [52].

Y. Zalaoglu arkadaşlarıyla 2011 yılında yaptığı bir çalışmada 4-Amino-3,5-Dialkil-1-Triazole molekülünün karakterizasyonu için, bağ uzunluklarını ve bağ açılarını içeren temel haldeki optimize moleküler yapısını 6-31G(d,p) temel setli DFT ve Ab initio HF kuantum hesaplama yöntemleri ile incelemişlerdir. Molekülün karakterizasyonunda, atomik yükler, termodinamik nicelikler, NMR ve Mor Ötesi spektrumlarını

kullanmışlardır. Ayrıca çalışmada sınır orbital ve MEP değerlerini simüle etmişler, enerji geçiş durumları ve bant enerjilerini değerlendirmişlerdir [53].

N. Çankaya ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada N-(4-nitrofenil) akrilamit monomerini sentezlemiş ve molekölü FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Ayrıca selölöz makro başlatıcısıyla, N-(4-nitrofenil) akrilamit'in metil metakrilat ile monomer reaktivite çalışmasını yapmışlardır [54].



4. MATERYAL VE METOT

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak; beherler, damlatma hunileri, huniler, büretler, bagetler, küçük numune şişeleri
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar
- Sıcaklık ölçümleri için termometre
- Öğütmek için seramik havan
- Pipet, piset, spatül, ependorf tüpleri, süzgeç kâğıdı vb.

4.1.2. Kullanılan Cihazlar

- Isıtma ve karıştırma işlemleri için, Heidolph MR Hei-Standard Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı
- Saf su için, Thermo Scientific Smart2pure (Uşak Üniversitesi, Uşak)
- IR spektrumları için, Perkin Elmer Spectrum Two (UATR) IR Spektrometresi (Uşak Üniversitesi, Uşak)
- Termal analizler için, Hitachi 7000 TGA/DTA/DTG simultane sistem (Uşak Üniversitesi, Uşak)
- Polimerlerin molekül ağırlık tayini için, Agilent 1200 GPC (Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir)
- ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları için AVENCE III Bruker 400 MHz ^1H -NMR ve 100 MHz ^{13}C -NMR (Fırat Üniversitesi, Elazığ) ve Bruker Top Spin Ultra Shilt 400 MHz (Erciyes Üniversitesi, Kayseri) spektrometreleri kullanılmıştır.

4.1.3. Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

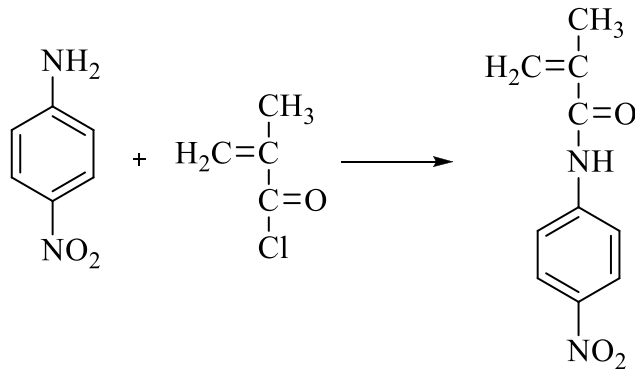
Çizelge 4.1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler, firmaları ve katalog numaraları

Kullanılan Madde	Firma Adı	Katalog Numarası
4-nitroanilin	Sigma Aldrich	100-01-6
Metakriloil klorür	Sigma Aldrich	920-46-7
Trietilamin	Sigma Aldrich	121-44-8
D-Limonen	Sigma Aldrich	5989-27-5
Diklorometan	Sigma Aldrich	75-09-2
Kloroform	Sigma Aldrich	67-66-3
1,4-Dioksan	Sigma Aldrich	123-91-1
n-hekzan	Sigma Aldrich	110-54-3
Dimetilformamit (DMF)	Sigma Aldrich	68-12-2
Dimetil sülfoksit (DMSO)	Sigma Aldrich	20-139
Tetrahidrofuran (THF)	Sigma Aldrich	109-99-9
Etanol	Teknik	

4.2. Deneysel Çalışmalar

4.2.1. NPMA Monomerinin Sentezi

0,1 mol 4-nitroanilin mutlak diklorometanda çözülerek 0,11 mol trietilamin ile birlikte reaksiyon balonuna konuldu. Damlatma hunisinde 0,2 mol metakriloil klorür mutlak diklorometanda çözülerek, buz banyosunda sürekli karıştırılarak damla damla ilave edildi. Reaksiyon 48 saat manyetik karıştırıcıda devam edildi ve süre sonunda, oluşan amin tuzu süzülerek ayrıldı. Ortamdaki çözücü evaporatörle uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan karışım buzlu suda çöktürülüp, yeşil renkli monomer kloroformda düşük verimle kristallendirildi [9, 55]. N-(4-nitrofenil) metakrilamit monomerinin sentez reaksiyonu Şekil 4.1’de verilmiştir.

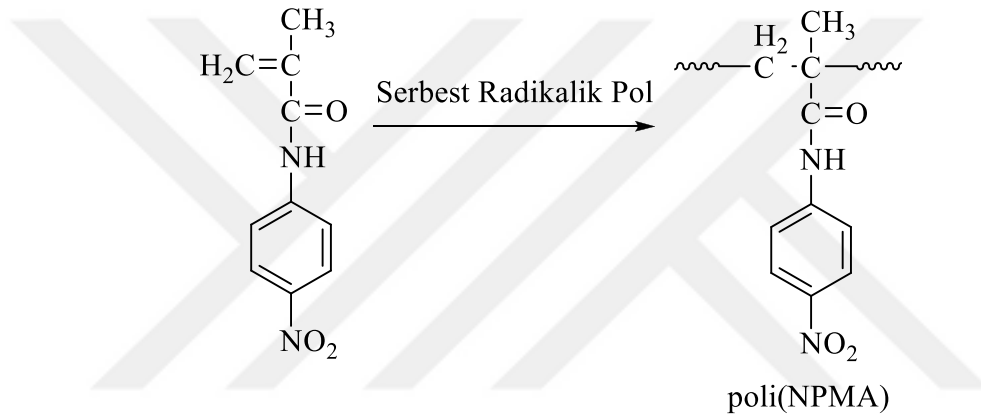


N-(4-nitrofenil) metakrilamit

Şekil 4.1. N-(4-nitrofenil) metakrilamit (NPMA) monomerinin sentezi

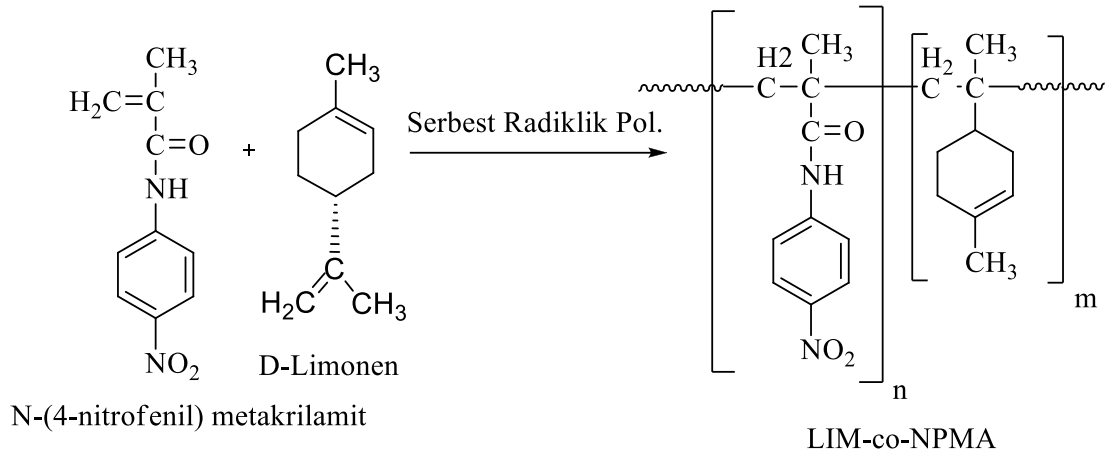
4.2.2. Poli(NPMA) Homopolimerinin Sentezi

Serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanarak poli(NPMA) başarıyla sentezlendi. Sentez için ilk önce bir polimerizasyon tüpüne sırasıyla NPMA (1 g), benzoil peroksit başlatıcısı (monomerin kütlece %2'si) ve DMF çözücüsü (2 mL) eklendi. Eklenecek maddeler çözüldükten sonra 15 dakika süreyle Azot gazından geçirildi. Tüpün ağzı sıkıca kapatılıp önceden 70 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırıldı. 48 saat süreyle polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Polimer çözeltisi etanol içinde çöktürülerek, safsızlıklardan uzaklaştırıldı ve etüvde kurutuldu. Poli(NPMA) homopolimerinin sentez reaksiyonu Şekil 4.2'de verilmiştir.



4.2.3. Poli(NPMA-co-LIM) Kopolimerinin Sentezi

Serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak poli(NPMA-co-LIM) kopolimerini sentezlemek amacıyla, bir polimerizasyon tüpüne sırasıyla NPMA monomeri ile D-Limonen ve benzoil peroksit başlatıcısı (monomerin kütlece %2'si) konularak, DMSO'da çözünmesi sağlandı. Daha sonra 15 dakika süreyle Azot gazından geçirildi. Tüpün ağzı sıkıca kapatılıp önceden 70 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırıldı. 48 saat süreyle çözelti sürekli karıştırılarak polimerizasyon gerçekleştirildi. Poli(NPMA-co-LIM) kopolimeri etanol içinde çöktürüldü ve etüvde kurutuldu. Poli(NPMA-co-LIM) kopolimerinin sentez reaksiyonu Şekil 4.3'te verilmiştir.

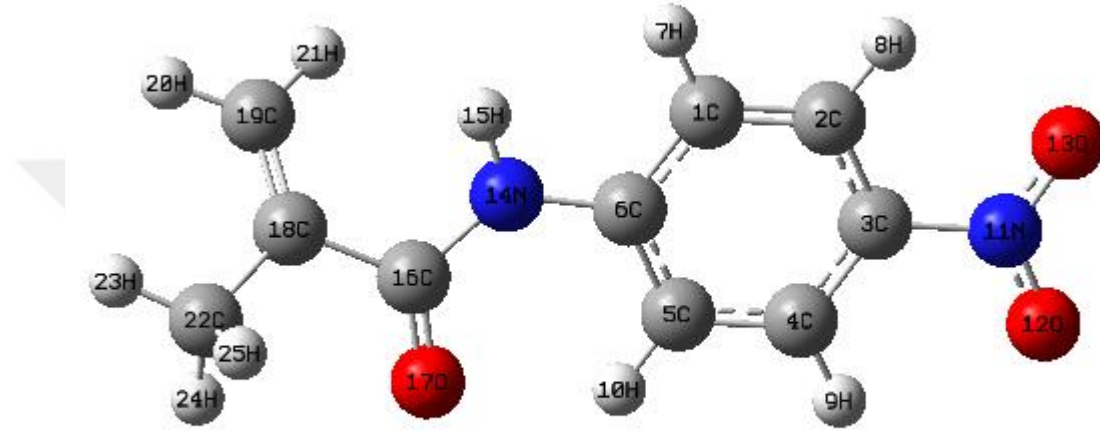


Şekil 4.3. Poli(NPMA-co-LIM)'in sentezi

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Optimize Edilmiş Molekül Yapıları

NPMA monomerinin optimize edilmiş moleküler geometrik yapısı Şekil 5.1’de, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ve HF/ B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemleri kullanılarak elde edilmiş geometrik parametreleri (bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açısı) Çizelge 5.1.’de verilmiştir.



Şekil 5.1. NPMA monomerinin optimize edilmiş geometrik yapısı

Çizelge 5.1. NPMA monomerinin optimize edilmiş geometrik parametreleri (Å, °)

Geometrik Parametreler Bağ Uzunlukları (Angstrom)	Teorik [B3LYP/6-311++G(d,p)]	
	DFT	HF
C1-C2	1.383	1.375
C1-C6	1.407	1.397
C1-H7	1.085	1.076
C2-C3	1.393	1.383
C2-H8	1.081	1.072
C3-C4	1.391	1.380
C3-N11	1.470	1.458
C4-C5	1.388	1.382
C4-H9	1.081	1.072
C5-C6	1.405	1.393
C5-H10	1.078	1.068
C6-N14	1.401	1.398

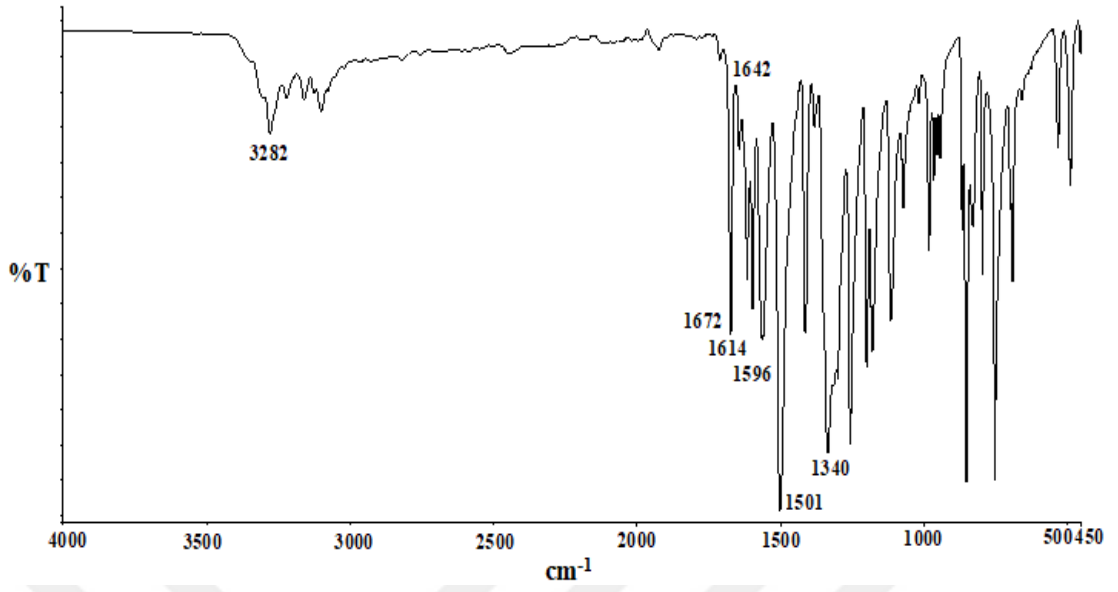
N11-O12	1.226	1.188
N11-O13	1.227	1.189
N14-H15	1.009	0.992
N14-C16	1.385	1.369
C16-O17	1.218	1.192
C16-C18	1.507	1.507
C18-C19	1.337	1.322
C18-C22	1.504	1.505
C19-H20	1.084	1.076
C19-H21	1.085	1.076
C22-H23	1.091	1.083
C22-H24	1.093	1.084
C22-H25	1.095	1.086
Bağ Açıları (°)		
C2-C1-C6	120.84	120.87
C2-C1-H7	119.42	119.25
C6-C1-H7	119.75	119.88
C1-C2-C3	118.87	118.86
C1-C2-H8	121.36	120.91
C3-C2-H8	119.77	120.24
C2-C3-C4	121.26	121.21
C2-C3-N11	119.20	119.25
C4-C3-N11	119.53	119.54
C3-C4-C5	119.95	120.03
C3-C4-H9	119.44	119.85
C5-C4-H9	120.62	120.12
C4-C5-C6	119.62	119.54
C4-C5-H10	120.63	120.04
C6-C5-H10	119.75	120.42
C1-C6-C5	119.46	119.50
C1-C6-N14	117.12	116.67
C5-C6-N14	123.42	123.83
C3-N11-O12	117.82	117.77
C3-N11-O13	117.70	117.62
O12-N11-O13	124.48	124.61
C6-N14-H15	115.49	115.36
C6-N14-C16	129.05	128.80
H15-N14-C16	115.36	115.68
N14-C16-O17	123.63	123.92
N14-C16-C18	114.92	115.21
O17-C16-C18	121.44	120.87
C16-C18-C19	121.54	121.34
C16-C18-C22	114.69	114.67
C19-C18-C22	123.59	123.83
C18-C19-H20	121.01	120.98
C18-C19-H21	122.67	122.62

H20-C19-H21	116.26	116.36
C18-C22-H23	110.99	110.58
C18-C22-H24	110.04	110.07
C18-C22-H25	110.97	110.85
H23-C22-H24	109.28	109.24
H23-C22-H25	108.77	108.73
H24-C22-H25	106.69	107.30
Dihedral Açılar (°)		
C6-C1-C2-C3	-0.02	-0.02
C6-C1-C2-H8	179.99	-179.98
H7-C1-C2-C3	180.00	179.94
H7-C1-C2-H8	0.00	-0.02
C2-C1-C6-C5	0.11	0.06
C2-C1-C6-N14	-179.48	-179.36
H7-C1-C6-C5	-179.90	-179.90
H7-C1-C6-N14	0.51	0.67
C1-C2-C3-C4	-0.07	-0.04
C1-C2-C3-N11	179.98	-179.99
H8-C2-C3-C4	179.92	179.93
H8-C2-C3-N11	-0.02	-0.03
C2-C3-C4-C5	0.06	0.05
C2-C3-C4-H9	-179.93	-179.97
N11-C3-C4-C5	-179.99	-180.00
N11-C3-C4-H9	0.02	-0.01
C2-C3-N11-O12	179.87	-179.89
C2-C3-N11-O13	-0.15	0.08
C4-C3-N11-O12	-0.07	0.15
C4-C3-N11-O13	179.90	-179.88
C3-C4-C5-C6	0.03	-0.01
C3-C4-C5-H10	-179.62	-179.67
H9-C4-C5-C6	-179.98	-179.99
H9-C4-C5-H10	0.37	0.35
C4-C5-C6-C1	-0.12	-0.05
C4-C5-C6-N14	179.44	179.33
H10-C5-C6-C1	179.54	179.61
H10-C5-C6-N14	-0.90	-1.00
C1-C6-N14-H15	0.04	0.27
C1-C6-N14-C16	-176.20	-174.85
C5-C6-N14-H15	-179.52	-179.13
C5-C6-N14-C16	4.24	5.75
C6-N14-C16-O17	3.67	3.12
C6-N14-C16-C18	-176.77	-177.44
H15-N14-C16-O17	-172.57	-171.99
H15-N14-C16-C18	6.98	7.45
N14-C16-C18-C19	37.18	39.42
N14-C16-C18-C22	-147.42	-145.00

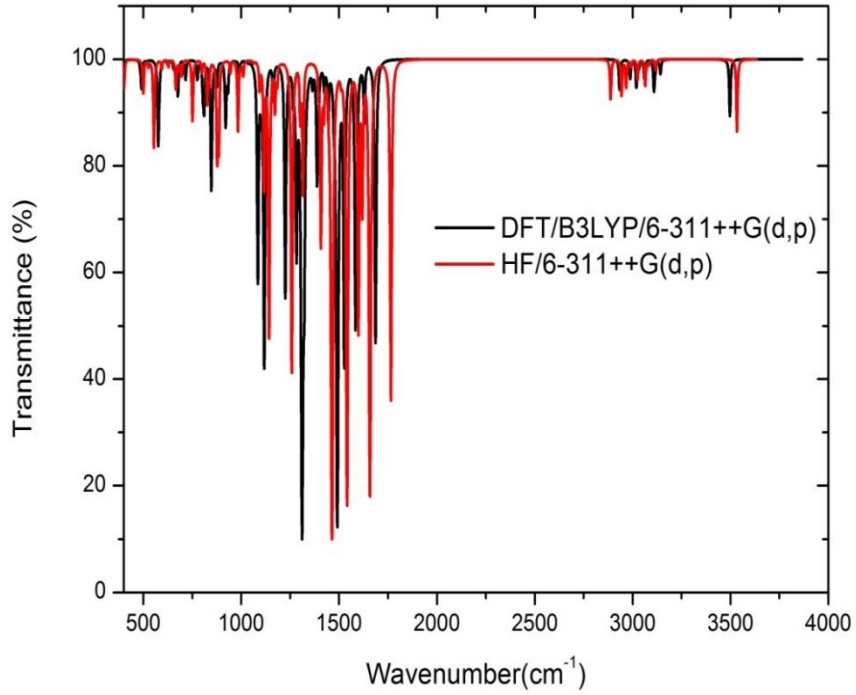
O17-C16-C18-C19	-143.25	-141.12
O17-C16-C18-C22	32.15	34.46
C16-C18-C19-H20	176.62	176.47
C16-C18-C19-H21	-0.62	-1.20
C22-C18-C19-H20	1.64	1.30
C22-C18-C19-H21	-175.60	-176.36
C16-C18-C22-H23	-175.99	-178.59
C16-C18-C22-H24	-54.91	-57.81
C16-C18-C22-H25	62.93	60.74
C19-C18-C22-H23	-0.70	-3.13
C19-C18-C22-H24	120.38	117.65
C19-C18-C22-H25	-121.77	-123.80

5.2. NPMA Monomerinin Spektroskopik Karakterizasyonu

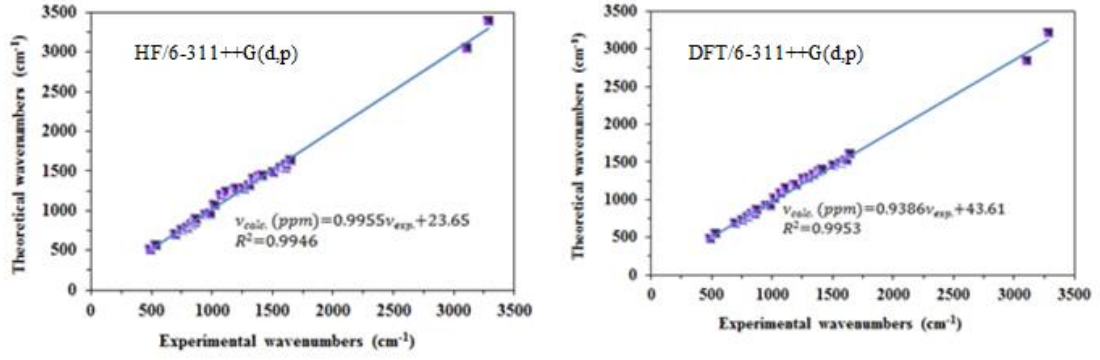
C1 simetri grubuna sahip olan NPMA monomeri, 25 atoma ve lineer olmayan bir molekül olduğu için, $3N-6=69$ temel titreşime sahiptir. Dalga sayıları DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ve HF/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemleri kullanılarak hesaplanmış, hesaplanan modların işaretlenmesi, VEDA 4 programı kullanılarak Potansiyel Enerji Dağılımı (PED) yapılmıştır. Deneysel değerlerle karşılaştırmak için DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi için 0.967, HF/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi için 0.909 ölçekleme faktörleri ile çarpılmıştır. Deneysel olarak ise FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak NPMA monomerinin spektroskopik karakterizasyonu yapılmıştır. NPMA monomerinin, deneysel FT-IR spektrumu 5.2’de, teorik FT-IR spektrumu Şekil 5.3’te ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.5’de ve ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 5.6’da verilmiştir. Spektrum değerlendirmeleri ise Çizelge 5.2’de yapılmıştır. NPMA monomerinin deneysel ve teorik titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri Şekil 5.4’de ve NPMA monomerinin deneysel ve teorik kimyasal kaymaları arasındaki korelasyon grafikleri Şekil 5.7’de verilmiştir. NPMA monomerinin deneysel FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarının değerlendirilmesi Çizelge 5.3’te yapılmıştır.



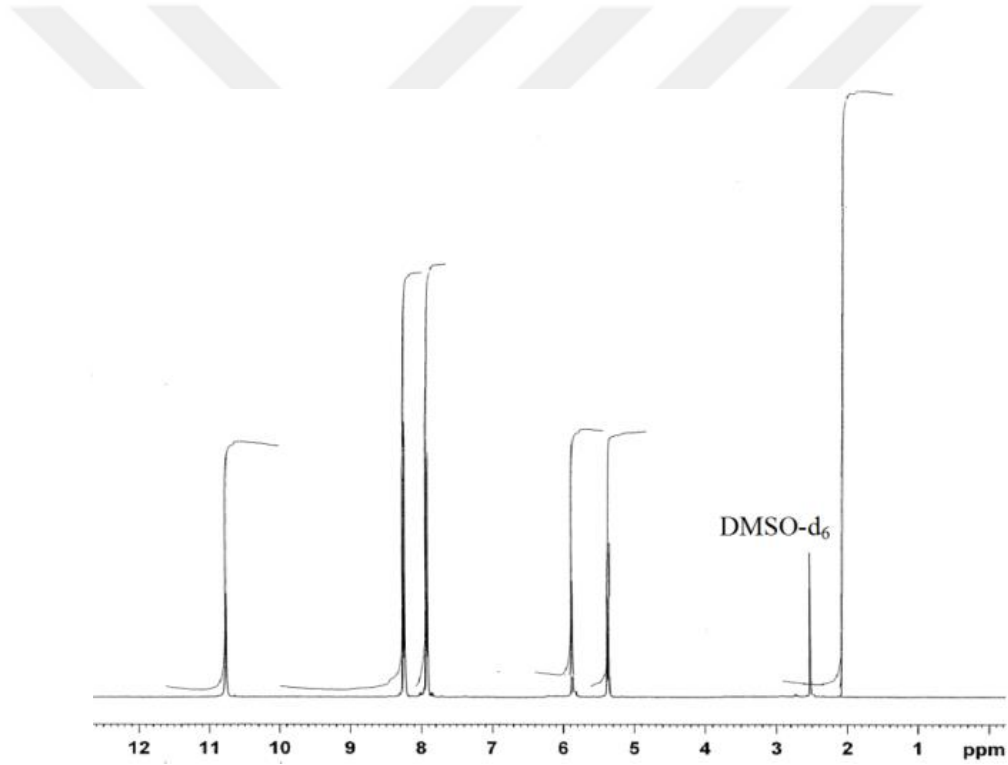
Şekil 5.2. NPMA monomerinin deneysel FT-IR spektrumu



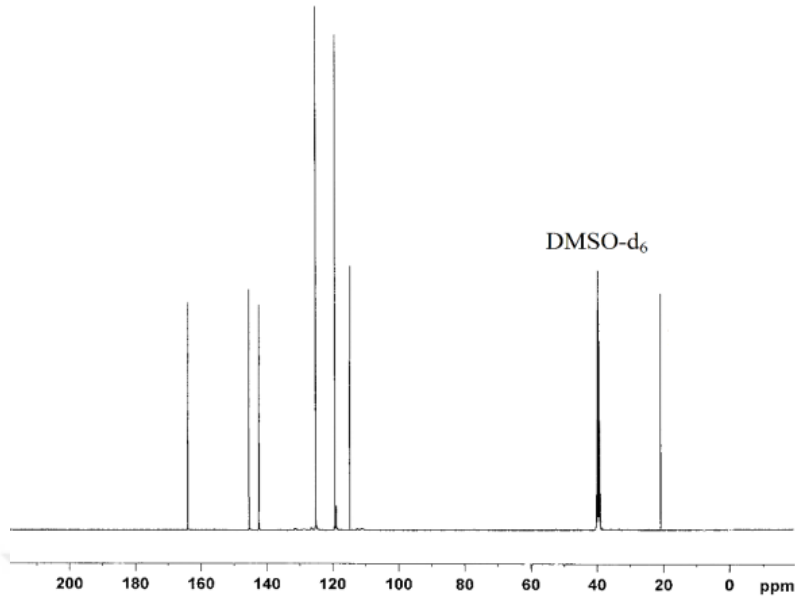
Şekil 5.3. NPMA monomerinin teorik FT-IR spektrumu



Şekil 5.4. NPMA monomerinin deneysel ve teorik titreşim frekansları arasındaki korelasyon grafikleri



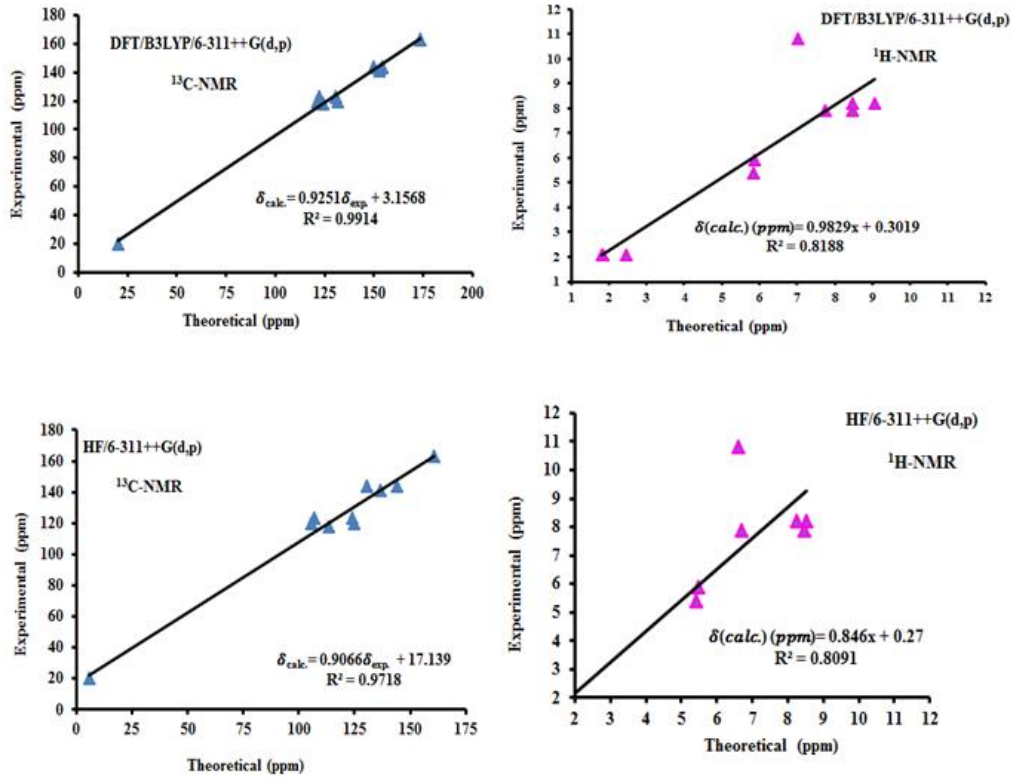
Şekil 5.5. NPMA monomerinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.6. NPMA monomerinin ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 5.2. NPMA monomerinin deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

Atom	Deneysel (ppm)	Teorik [6-311++G(d,p)]	
		HF	DFT/B3LYP
C16	163	160.68	173.46
C6	144	144.26	154.22
C18	141	136.62	152.67
C3	144	130.45	149.99
C4	120	124.80	131.43
C2	123	123.76	130.67
C19	118	113.37	124.21
C1	123	106.69	122.14
C5	120	105.65	121.31
C22	20	5.88	20.25
H9	8.2	8.53	9.05
H8	7.9	8.46	8.48
H10	8.2	8.26	8.47
H7	7.9	6.69	7.75
H15	10.8	6.60	7.01
H20	5.9	5.46	5.87
H21	5.4	5.42	5.83
H24	2.1	1.86	2.47
H23	2.1	1.41	1.84
H25	2.1	1.27	1.81



Şekil 5.7. NPMA monomerinin deneysel ve teorik kimyasal kaymaları arasındaki korelasyon grafikleri

Çizelge 5.3. NPMA monomerinin deneysel FT-IR, ¹H ve ¹³C-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi

FT-IR		¹ H-NMR		¹³ C-NMR	
Titreşim Türü	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Türü	δ (ppm)	Türü	δ (ppm)
N-H gerilmesi	3282	N-H	10,8	C=O	163
C=Caromatik gerilmesi	1614	Halka protonları	8,2 ve 7,9	Halka karbonları	120ve 123
C=O amit gerilmesi	1672	=CH ₂ (olefinik)	5,9 ve 5,4	C=CH ₂ (olefinik)	118
C=C gerilmesi (olefinik)	1642			=C-CH ₃	141
N-H eğilmesi	1596			CH-NH ve C-NO ₂	144
NO ₂ gerilmesi	1501 (asimetrik) 1340 (simetrik)			C-CH ₃	20
		C-CH ₃	2,1		

Çizelge 5.4. NPMA monomerinin deneysel ve teorik titreşim spektrumlarının karşılaştırılması ve işaretlemeleri

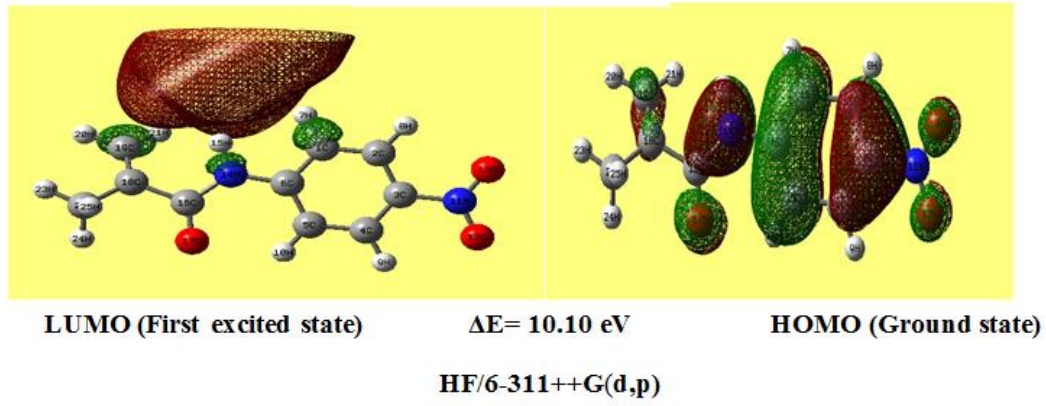
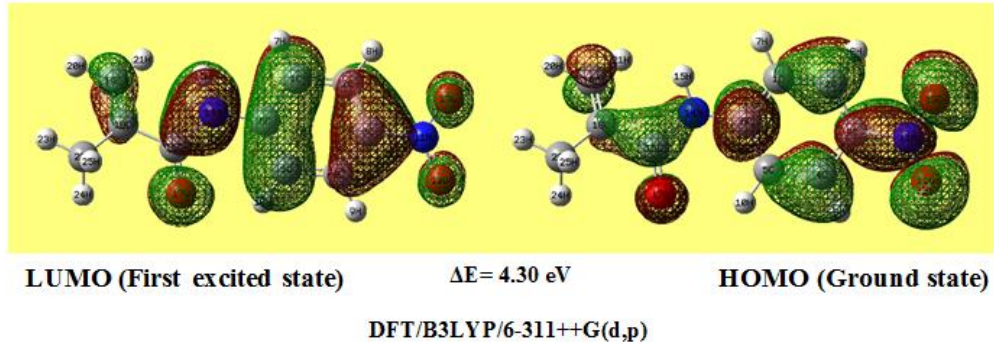
İşaretleme	Deneysel (cm ⁻¹)	Teorik[6-311G++(d,p)]	
		HF	DFT/B3LYP
ΓONCC(21), ΓCNCC(53), ΓCCCN(13)		27	34
ΓCCCC(12), ΓCCNC(54), γNCCC(10)		35	37
ΓONCC(11), ΓCNCC(11), ΓCCCN(18)		50	56
ΓCNCC(18), ΓCCCN(49)		59	66
δCNC(52), δCCN(15)		91	95
ΓCCCC(16), ΓCCNC(24), γNCCC(21)		120	125
ΓHCCC(86)		157	157
δCCN(30), δNCC(14)		184	193
δCNC(16), δNCC(27)		207	217
δCCC(26), ΓCCCC(10), γNCCC(14)		252	264

δCCC(26), γNCCC(10)		288	302
δOCN(11), δNCC(24), γCCCC(10)		316	332
δOCN(13), δCCC(17), γCCCC(23)		328	346
υNC(19), δCCC(25)		364	382
ΓHCCC(12), ΓCCCC(70)		379	395
δCCC(23), γCCCC(10)		446	467
ΓCCCC(16), γNCCC(44)		454	474
δONC(62), δNCC(14)	487	478	500
ΓHNCC(76)		503	557
υCC(14), δOCN(11), δCCN(10),	530	540	563
δCCC(44)		571	603
υCC(14), ΓHCCC(22), γONCC(10)		605	632
δONO(10), ΓHCCC(20)		620	639
ΓHCCC(12), ΓCCCC(23), γOCON(5)		633	654
ΓCCCC(11), γOCON(49), γNCCC	691	682	692
γONCC(40), γCCCC(13)	750	726	750
ΓHCCC(49), ΓHCCN(27)		751	824
δONO(19), δCCC(14)		760	783
ΓHCCN(58)	792	797	819
δONO(23), ΓHCCN(26)	827	800	820
υCC(22), γOCN(19), γCNC(15),	851	805	847
ΓHCCC(89)	867	858	890
υCC(31), γHCC(34)		894	901
ΓHCCC(18), ΓHCCN(62)		898	913
ΓHCCN(80), ΓCCCC(10)	944	908	942
γCCC(11), γHCC(12), ΓHCCC(34)		918	958
γCCC(38)	979	921	960
δHCH(24), ΓHCCC(61)		966	1002
υCC(36), υNC(22), δHCC(11)		994	1049
υCC(11), δHCC(65)	1014	1015	1064
υNC(39)		1038	1081
υCC(11), δHCC(58)		1066	1125
υCC(14), υNC(25), δHNC(14),	1070	1076	1185
υNC(11), υCC(31), δHCC(16)	1113	1144	1224
δHCC(68)	1177	1183	1240
υON(36), υCC(25)	1196	1195	1268
υON(40), υCC(10)	1255	1268	1278
δHCH(83)	1300	1279	1319
υCC(39), δHCC(22)		1293	1342
υCC(12), δHCH(77)		1317	1351
δHCH(76), ΓHCCC(14)		1330	1377
δHCH(78), ΓHCCC(11)	1340	1333	1397
υCC(13), δHCC(47)	1381	1373	1425

$\nu_{\text{ON}}(10), \delta_{\text{HNC}}(31), \delta_{\text{HCC}}(10)$	1410	1401	1442
$\nu_{\text{ON}}(73), \delta_{\text{HNC}}(14)$	1501	1454	1476
$\nu_{\text{CC}}(48)$	1562	1472	1531
$\nu_{\text{CC}}(50)$	1597	1507	1537
$\nu_{\text{CC}}(68), \delta_{\text{HCH}}(13)$	1642	1516	1575
$\nu_{\text{OC}}(77)$	1672	1605	1631
$\nu_{\text{CH}}(100)$		2625	2836
$\nu_{\text{CH}}(90)$		2675	2889
$\nu_{\text{CH}}(96)$		2697	2919
$\nu_{\text{CH}}(99)$		2720	2932
$\nu_{\text{CH}}(99)$		2750	2959
$\nu_{\text{CH}}(99)$		2786	3006
$\nu_{\text{CH}}(96)$		2801	3010
$\nu_{\text{CH}}(98)$		2804	3015
$\nu_{\text{CH}}(96)$	3103	2834	3039
$\nu_{\text{NH}}(100)$	3282	3212	3382
ν : gerilme δ : düzlem içi açılı bükülme γ : düzlem dışı açılı bükülme Γ : burulma ρ : makaslama			

5.3. NPMA Monomerinin Elektronik Özellikleri

NPMA monomerinin elektronik özellikleri TD-DFT/6-311++G(d,p) ve TD-HF/6-311++G(d,p) yöntemleri kullanılarak gaz fazında hesaplanmış ve Şekil 5.8'de verilmiştir. Şekle göre DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi sonucuna göre HOMO ve LUMO orbitalleri monomerin geneli üzerinde yayılım göstermişken, HF/6-311++G(d,p) yönteminde HOMO orbitali molekülün geneli üzerinde yayılım gösterip, LUMO orbitali molekül dışında yoğunlaşmıştır. Ayrıca DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı 4,30 eV iken, HF/6-311++G(d,p) yönteminde 10,10 eV olarak hesaplanmıştır. Bütün bu sonuçlar NPMA monomerinin teorik hesaplamalarda DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile daha iyi sonuç verdiğini göstermektedir. Şekilde kırmızı renk pozitif fazı, yeşil renk ise negatif fazı göstermektedir. Ayrıca monomer için iyonizasyon potansiyeli, elektron afinite, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofilitite değerleri hesaplanmış Çizelge 5.5'de verilmiştir.



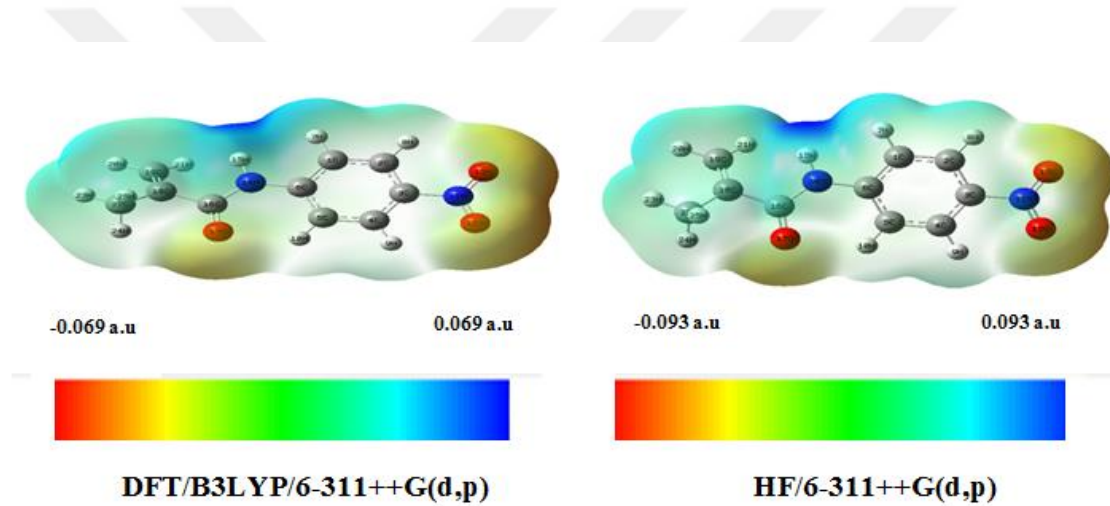
Şekil 5.8. NPMA monomerinin elektronik özellikleri

Çizelge 5.5. NPMA monomerinin DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ve HF/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemleriyle hesaplanmış enerji değerleri

Yöntemler	HF	DFT
$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	-9.41	-7.13
$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	0.69	-2.82
İyonizasyon potansiyeli(eV)	9.41	7.13
Elektron afinitesi (eV)	0.69	2.82
Enerji Boşluk değeri (eV)	10.10	4.30
Elektronegativitesi (eV)	4.36	4.97
Kimyasal Potansiyel (eV)	-4.36	-4.97
Kimyasal Sertlik (eV)	5.05	2.15
Kimyasal Yumuşaklık (eV^{-1})	0.10	0.23
Elektrofilisite indeksi (eV)	1.88	5.75

5.4. NPMA Monomerinin Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyi

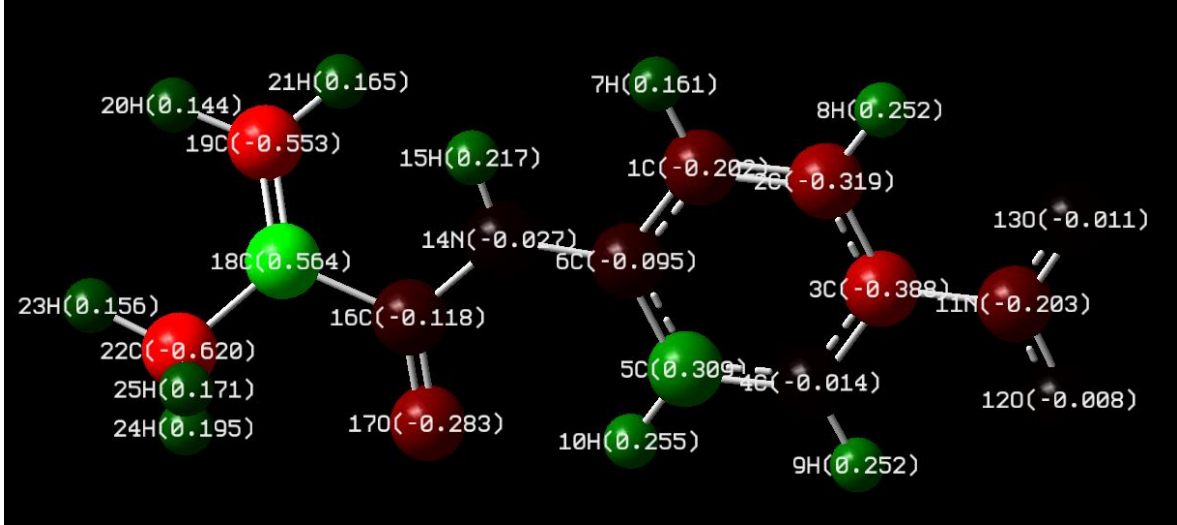
NPMA monomerinin 3D şeklinde elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) Şekil 5.9’da verilmiştir. Monomer için kırmızıdan maviye DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi için -0,069 a.u. – 0.069 a.u., HF/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi için -0,093 a.u. – 0,093 a.u. değerleri arasında hesaplanmıştır. Şekilde kırmızı renk elektron fazlalığı olduğunu yani elektron itici bölgeyi, mavi renk ise elektron eksikliği olduğunu yani elektron çekici bölgeyi göstermektedir. Başka bir ifadeyle kırmızı bölgeler elektrofilik reaktivitenin yüksek olduğu, mavi bölgeler ise nükleofilik reaktivitenin yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu sonuçlardan NPMA monomerinin bağ yapısı ve moleküller arası etkileşimi hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar.



Şekil 5.9. NPMA monomerinin gaz fazında moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP)

5.5. NPMA Monomerinin Mulliken Yük Dağılımı

NPMA monomerinin Mulliken atomik yükleri DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) baz setinde hesaplanmıştır. Monomerin Mulliken atomik yüklerinin değerleri Çizelge 5.6’da, yük dağılımı ise Şekil 5.10’da verilmiştir.



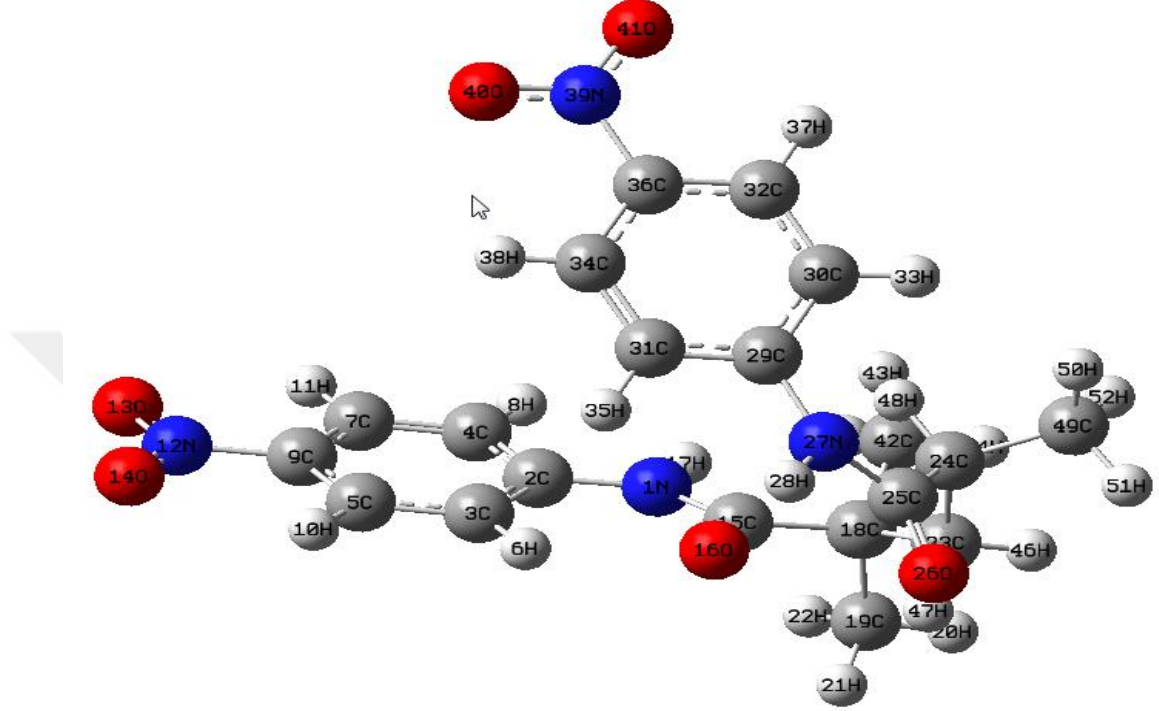
Şekil 5.10. NPMA monomerinin Mulliken yük dağılımı

Çizelge 5.6. NPMA monomerinin Mulliken yük değerleri

Atomlar	Yükler
C1	-0.202
C2	-0.319
C3	-0.388
C4	-0.014
C5	0.309
C6	-0.095
H7	0.161
H8	0.252
H9	0.252
H10	0.255
N11	-0.203
O12	-0.008
O13	-0.011
N14	-0.027
H15	0.217
C16	-0.118
O17	-0.283
O18	0.564
C19	-0.553
H20	0.144
H21	0.165
C22	-0.620
H23	0.156
H24	0.195
H25	0.171

5.6. Optimize Edilmiş Molekül Yapıları

Poli(NPMA) homopolimerinin optimize edilmiş moleküler geometrik yapısı Şekil 5.11’de, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak elde edilmiş geometrik parametreleri (bağ uzunluğu, bağ açısı) Çizelge 5.7’de verilmiştir.



Şekil 5.11. Poli(NPMA)’nın optimize edilmiş geometrik yapısı

Çizelge 5.7. Poli(NPMA)’nın optimize edilmiş geometrik parametreleri

(Å, °)

Geometrik Parametreler	Teorik[B3LYP/6-311++G(d,p)]
Bağ Uzunlukları (Angstrom)	DFT
N1-C2	1.422
N1-C15	1.420
N1-H17	1.026
C2-C3	1.411
C2-C4	1.418
C3-C5	1.389
C3-H6	1.098
C4-C7	1.388
C4-H8	1.089
C5-C9	1.407

C5-H10	1.097
C7-C9	1.407
C7-H11	1.098
C9-N12	1.470
N12-O13	1.221
N12-O14	1.222
C15-O16	1.214
C15-C18	1.553
C18-C19	1.538
C18-C23	1.549
C18-C42	1.531
C19-H20	1.097
C19-H21	1.100
C19-H22	1.096
C23-C24	1.541
C23-H46	1.110
C23-H47	1.116
C24-C25	1.526
C24-H48	1.121
C24-C49	1.531
C25-O26	1.212
C25-N27	1.436
N27-H28	1.037
N27-C29	1.408
C29-C30	1.413
C29-C31	1.421
C30-C32	1.388
C30-H33	1.092
C31-C34	1.385
C31-H35	1.091
C32-C36	1.405
C32-H37	1.097
C34-C36	1.410
C34-H38	1.098
C36-N39	1.467
N39-O40	1.221
N39-O41	1.223
C42-H43	1.098
C42-H44	1.100
C42-H45	1.096
C49-H50	1.097
C49-H51	1.102
C49-H52	1.096
Bağ açıları (°)	
C2-N1-C15	126.088
C2-N1-H17	115.524

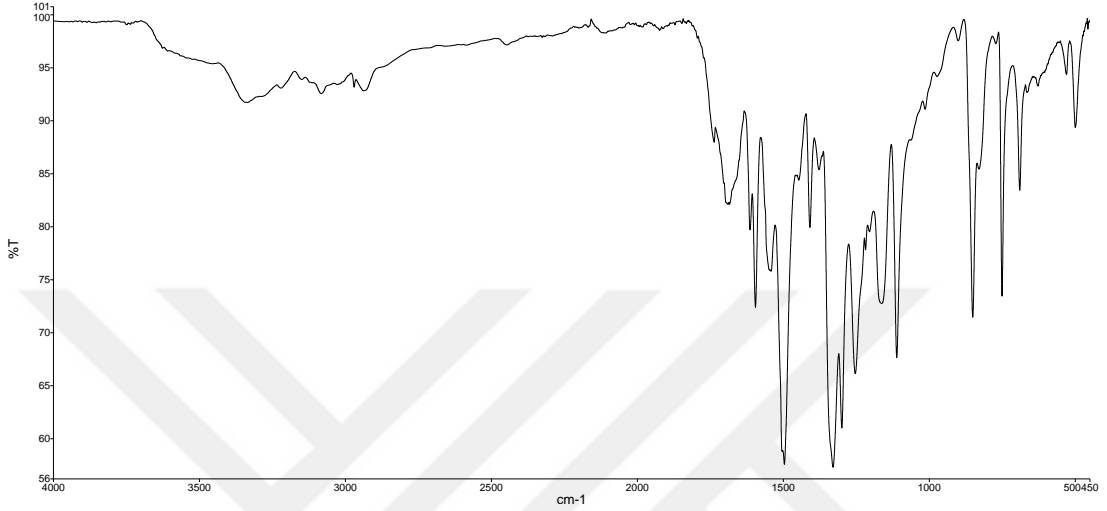
C15-N1-H17	118.385
N1-C2-C3	122.690
N1-C2-C4	117.141
C3-C2-C4	120.169
C2-C3-C5	119.759
C2-C3-H6	120.293
C5-C3-H6	119.944
C2-C4-C7	119.826
C2-C4-H8	120.838
C7-C4-H8	119.336
C3-C5-C9	119.876
C3-C5-H10	120.663
C9-C5-H10	119.461
C4-C7-C9	119.654
C4-C7-H11	120.827
C9-C7-H11	119.520
C5-C9-C7	120.715
C5-C9-N12	119.614
C7-C9-N12	119.670
C9-N12-O13	117.733
C9-N12-O14	117.608
O13-N12-O14	124.659
N1-C15-O16	121.006
N1-C15-C18	116.714
O16-C15-C18	122.240
C15-C18-C19	104.905
C15-C18-C23	108.109
C15-C18-C42	113.510
C19-C18-C23	109.154
C19-C18-C42	109.991
C23-C18-C42	110.934
C18-C19-H20	111.421
C18-C19-H21	111.807
C18-C19-H22	112.205
C24-C23-H46	109.040
C24-C23-H47	109.792
H46-C23-H47	104.498
C23-C24-C25	108.999
C23-C24-H48	109.436
C23-C24-C49	111.560
C25-C24-H48	111.502
C25-C24-C49	107.415
H48-C24-C49	107.931
C24-C25-O26	124.236
C24-C25-N27	121.253
O26-C25-N27	114.479

C25-N27-H28	112.484
C25-N27-C29	131.659
H28-N27-C29	115.622
N27-C29-C30	122.910
N27-C29-C31	117.559
C30-C29-C31	119.506
C29-C30-C32	120.133
C29-C30-H33	120.258
C32-C30-H33	119.579
C29-C31-C34	120.179
C29-C31-H35	120.176
C32-C30-H33	119.579
C29-C31-C34	120.179
C29-C31-H35	120.176
C34-C31-H35	119.638
C30-C32-C36	119.880
C30-C32-H37	120.733
C36-C32-H37	120.733
C31-C34-C36	119.703
C31-C34-H38	120.929
C36-C34-H38	119.365
C32-C36-C34	120.548
C32-C36-N39	119.670
C34-C36-N39	119.782
C36-N39-O40	117.868
C36-N39-O41	117.522
O40-N39-O41	124.605
C18-C42-H43	112.345
C18-C42-H44	110.508
C18-C42-H45	112.736
H43-C42-H44	106.692
H43-C42-H45	108.291
H44-C42-H45	105.889
C24-C49-H50	111.816
C24-C49-H51	111.430
C24-C49-H52	111.615
H50-C49-H51	106.690
H50-C49-H52	107.468
H51-C49-H52	107.559

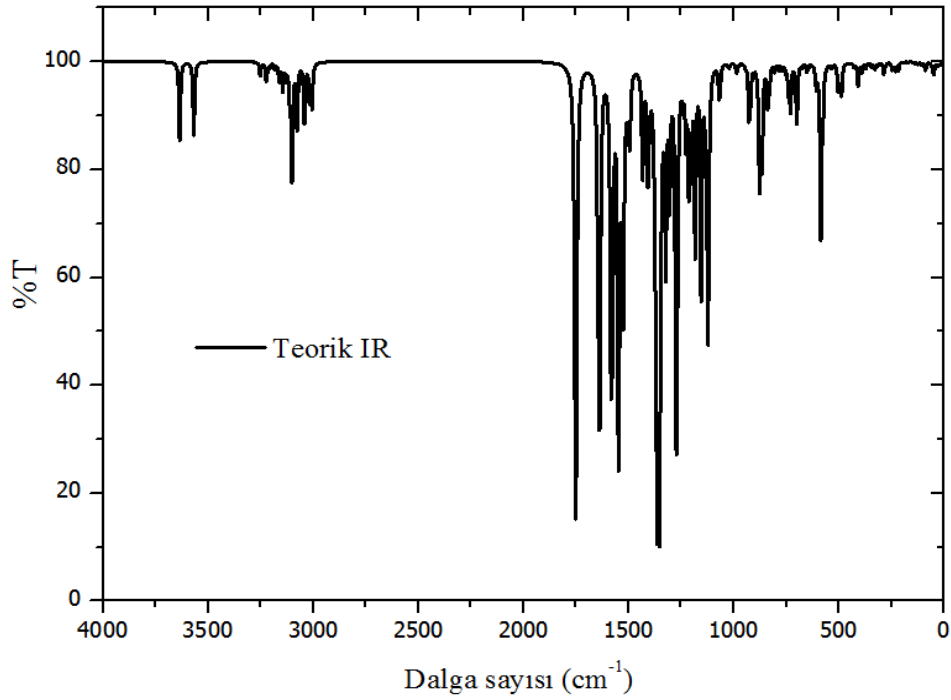
5.7. Poli(NPMA)'nın Spektroskopik Karakterizasyonu

FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak poli(NPMA) homopolimerinin spektroskopik karakterizasyonu yapıldı, teorik sonuçlarla kıyaslanmıştır. Poli(NPMA) homopolimerinin deneysel FT-IR spektrumu Şekil 5.12'de, teorik FT-IR

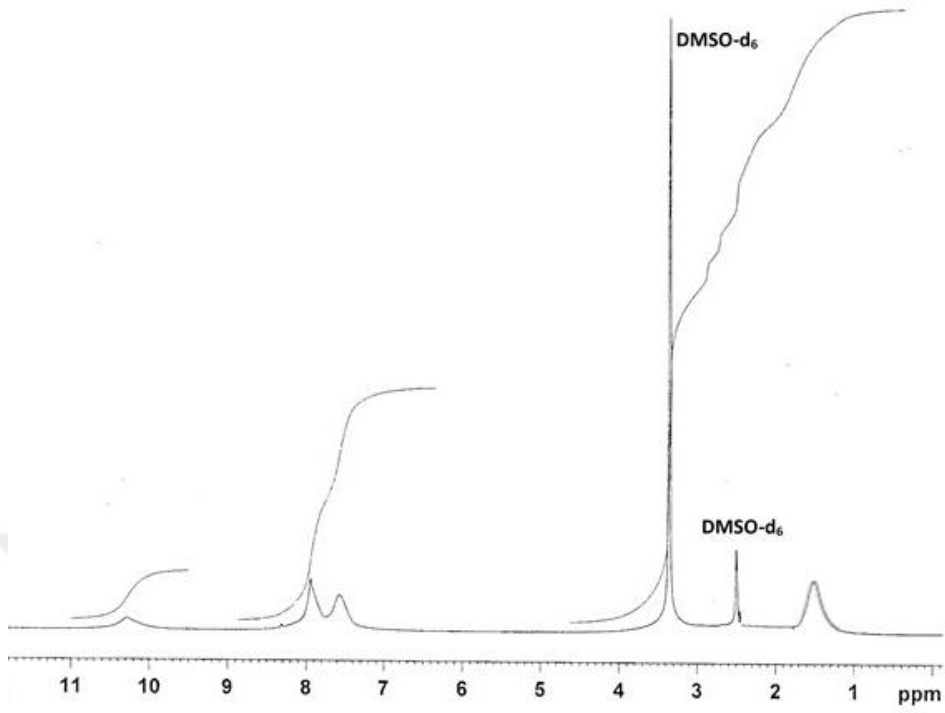
spektrumu 5.13’de, ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.14’te, ve ^{13}C -NMR spektrumu ise Şekil 5.15’de verilmiştir. Poli(NPMA)’nın deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.8’de karşılaştırılmıştır. Poli(NPMA)’nın deneysel FT-IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarının değerlendirilmesi Çizelge 5.9’da yapılmıştır.



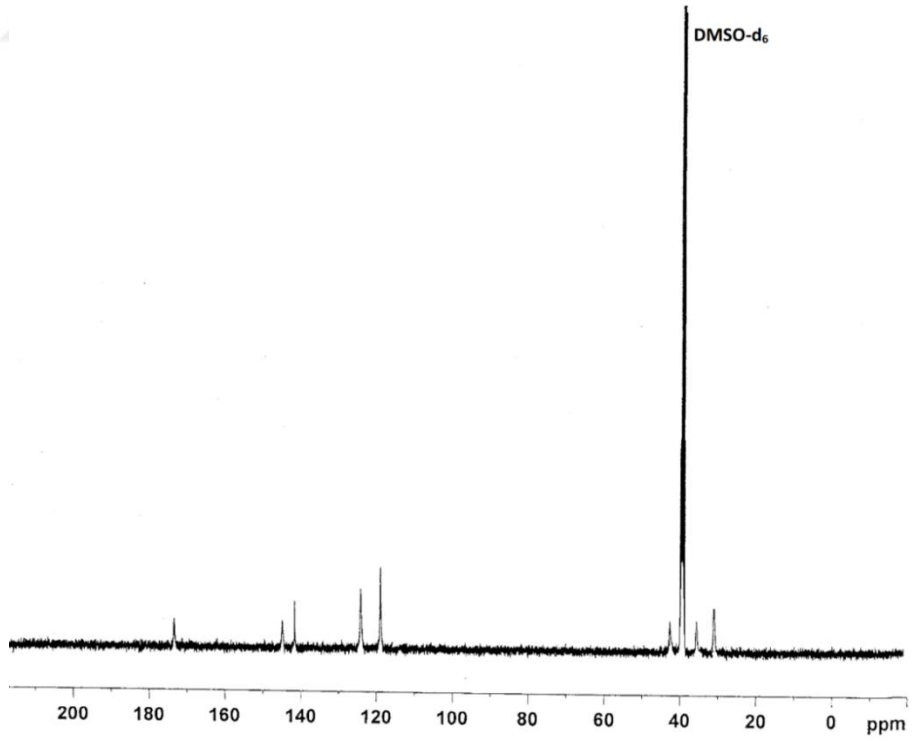
Şekil 5.12. Poli(NPMA)’nın deneysel FT-IR spektrumu



Şekil 5.13. Poli(NPMA)’nın teorik FT-IR spektrumu



Şekil 5.14. Poli(NPMA)'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.15. Poli(NPMA)'nın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

Çizelge 5.8. Poli(NPMA)'nın deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri

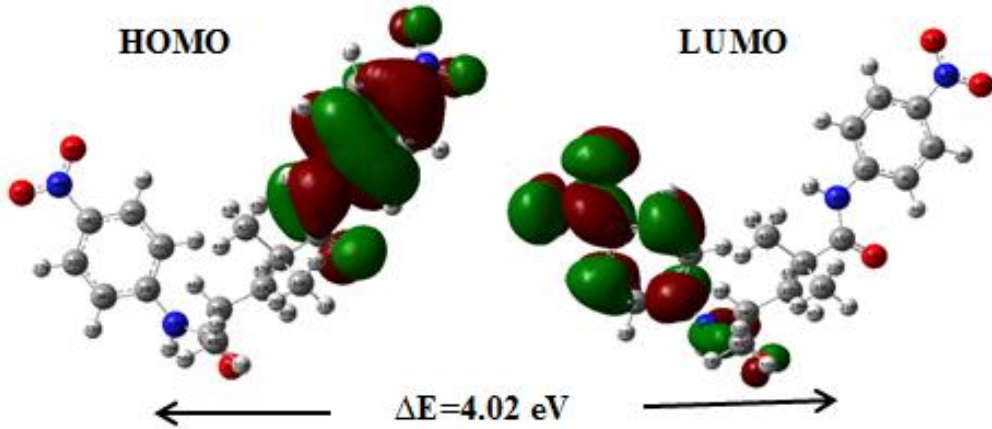
Atomlar	Deneysel (ppm)	Teorik (ppm)
C25	173	176.95
C15	173	174.48
C29	145	145.24
C2	145	144.64
C36	142	143.81
C9	145	143.67
C5	124	124.71
C34	124	124.45
C7	124	124.42
C32	124	124.40
C31	124	120.04
C30	119	119.69
C4	119	115.66
C3	119	114.58
C18	29	48.40
C23	29	46.34
C24	35	35.50
C19	29	29.72
C42	29	22.10
C49	29	21.56
H6	7.9	8.73
H37	7.5	8.40
H11	7.9	8.32
H10	7.5	8.27
H38	7.9	8.14
H17	10.2	7.47
H33	7.9	7.34
H35	7.5	7.07
H28	10.2	7.03
H8	7.5	6.75
H48	1.5	2.77
H47	1.5	2.75
H51	1.5	1.41
H43	1.5	1.34
H50	1.5	1.32
H52	1.5	1.29
H20	1.5	1.24
H22	1.5	1.16
H45	1.5	1.15
H46	1.5	1.08
H44	1.5	1.05
H21	1.5	1.03

Çizelge 5.9. Poli(NPMA)'nın deneysel FT-IR, ¹H ve ¹³C-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi

FT-IR		¹ H-NMR		¹³ C-NMR	
Titreşim Türü	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Türü	δ (ppm)	Türü	δ (ppm)
				O=C-NH	173
C=Caromatik gerilmesi	1614	Halka protonları	7,5 ve 7,9	Halka karbonları	119, 124, 142, 145
C=O amit gerilmesi	1685			C-CH ₃	29
N-H eğilmesi	1594	N-H	10,2		
NO ₂ gerilmesi	1500 (asimetrik) 1330 (simetrik)	Polimer zincirindeki H'ler	1,5	Polimer zincirindeki C'lar	35 ve 42

5.8. Poli(NPMA)'nın Elektronik Özellikleri

Poli(NPMA) molekülünün elektronik özellikleri TD-DFT/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak gaz fazında hesaplanmış ve Şekil 5.16'da verilmiştir. Şekle göre HOMO ve orbitali dimerin bir tarafı üzerinde yayılım göstermişken, LUMO orbitali ise dimerin diğer tarafı üzerinde yoğunlaşmıştır. Ayrıca DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı 4,02 eV olarak hesaplanmıştır. Ayrıca dimer için iyonizasyon potansiyeli, elektron afinite, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık ve elektrofilisite değerleri hesaplanmış Çizelge 5.10'da verilmiştir.



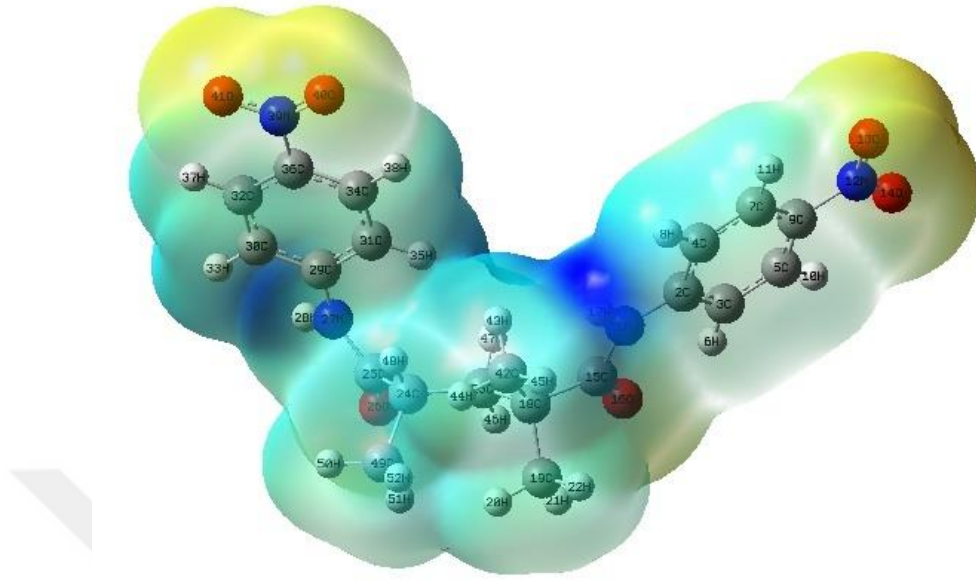
Şekil 5.16. Poli(NPMA)'nın elektronik özellikleri

Çizelge 5.10. Poli(NPMA)'nın DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile hesaplanmış enerji değerleri

Yöntem	DFT
$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	-7.24
$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	-3.22
İyonizasyon Potansiyel (eV)	7.24
Elektron afinite (eV)	3.22
Enerji Boşluğu (eV)	4.02
Elektronegativite (eV)	5.23
Kimyasal Potansiyel (eV)	-5.23
Kimyasal Sertlik (eV)	2.01
Kimyasal Yumuşaklık (eV^{-1})	0.25
Elektrofilisite indeks (eV)	6.80

5.9. Poli(NPMA)'nın Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyi

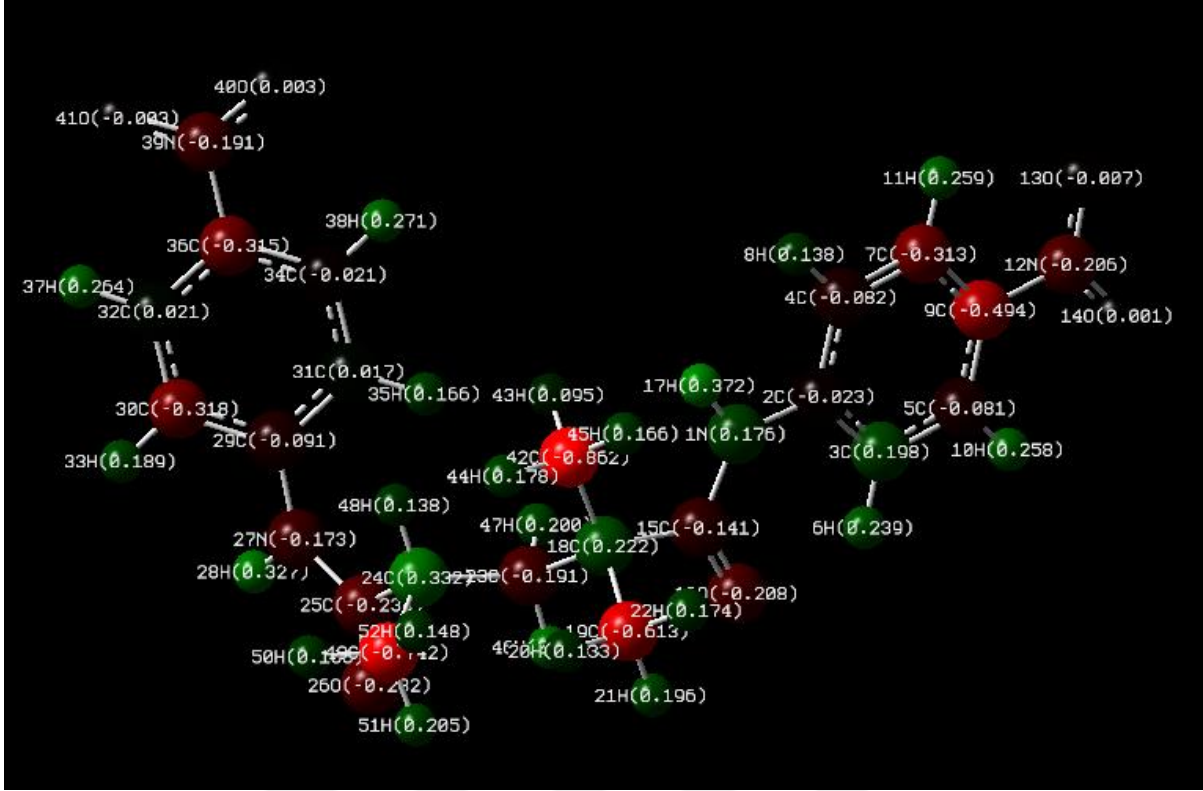
Poli(NPMA) molekülünün 3D şeklinde elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) Şekil 5.17'de verilmiştir. Poli(NPMA) molekülünün için kırmızıdan maviye DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi için -0,068 a.u. – 0,068 a.u değerleri arasında hesaplanmıştır.



Şekil 5.17. Poli(NPMA)'nın 3D şeklinde elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP)

5.10. Poli(NPMA)'nın Mulliken Yük Dağılımı

Poli(NPMA) molekülünün Mulliken atomik yükleri DFT/B3LYP /6-311++G(d,p) baz setinde hesaplanmıştır. Yük dağılımı Şekil 5.18'de, Mulliken atomik yük dağılım değerleri de Çizelge 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5.18. Poli(NPMA)'nın Mulliken yük dağılımı

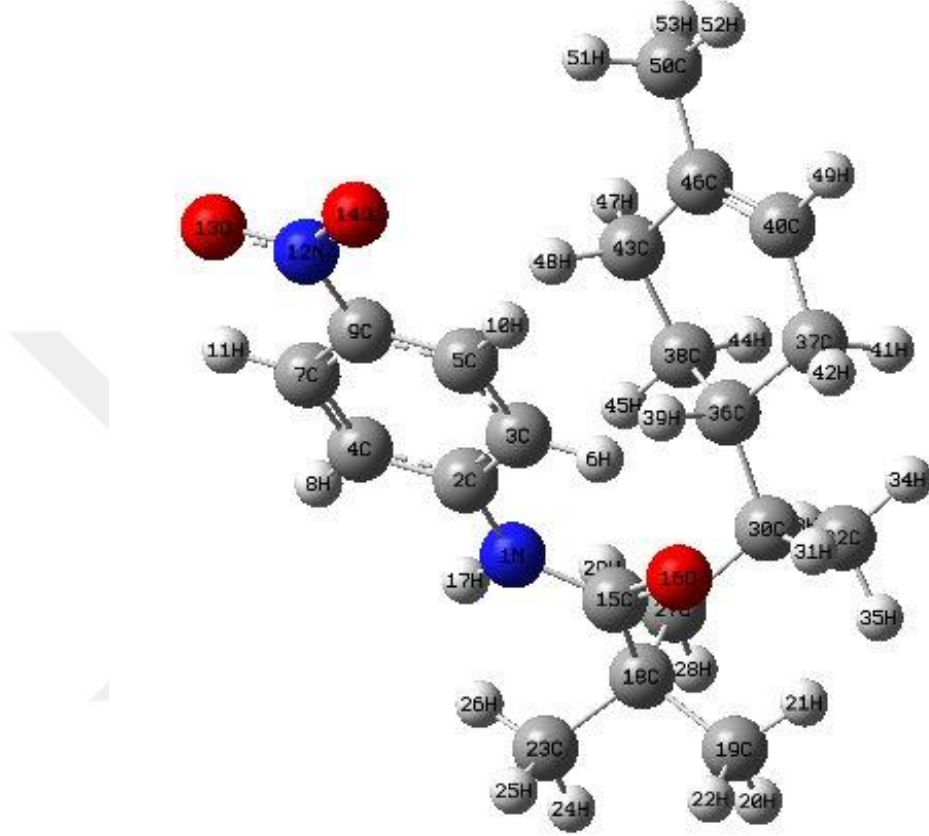
Çizelge 5.11. Poli(NPMA) nin Mulliken yük değerleri

Atomlar	Yükler
N1	0.176
C2	-0.023
C3	0.198
C4	-0.082
C5	-0.081
H6	0.239
C7	-0.313
H8	0.138
C9	-0.494
H11	0.259
N12	-0.206
O13	-0.007
O14	0.001
C15	-1.141
O16	-0.208
H17	0.372
C18	0.222

C19	-0.613
H20	0.133
H21	0.196
H22	0.174
C23	-0.191
C24	0.332
C25	-0.236
O26	-0.232
N27	-0.173
H28	0.327
H29	-0.091
C30	-0.318
C31	0.017
C32	0.021
H33	0.189
C34	-0.021
H35	0.166
C36	-0.315
H37	0.264
H38	0.271
N39	-0.191
O40	0.003
O41	-0.003
C42	-0.862
H43	0.095
H44	0.178
H45	0.166
H46	0.302
H47	0.200
H48	0.138
C49	-0.742
H50	0.156
H51	0.205
H52	0.148

5.11. Optimize Edilmiş Molekül Yapıları

Poli(NPMA-co-LIM) kopolimerinin optimize edilmiş moleküler geometrik yapısı Şekil 5.19’da, DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak elde edilmiş geometrik parametreleri (bağ uzunluğu, bağ açısı ve dihedral açısı) Çizelge 5.12’de verilmiştir.



Şekil 5.19. Poli(NPMA-co-LIM)’in optimize edilmiş moleküler geometrik yapısı

Çizelge 5.12. Poli(NPMA-co-LIM)’in optimize edilmiş geometrik parametreleri (Å, °)

Geometrik Parametreler	Teorik [B3LYP/6-311++G(d,p)]
Bağ Uzunlukları (Angstrom)	DFT
N1-C2	1.470
N1-C15	1.470
N1-H17	1.000
N1-H39	1.989
C2-C3	1.395
C2-C4	1.395
C3-C5	1.395
C3-H6	1.100

C4-C7	1.395
C4-H8	1.100
C5-C9	1.395
C5-H10	1.100
C7-C9	1.395
C7-H11	1.100
C9-N12	1.470
N12-O13	1.199
N12-O14	1.199
C15-O16	1.258
C15-C18	1.540
C18-C19	1.540
C18-C23	1.540
C18-C27	1.540
C19-H20	1.070
C19-H21	1.070
C19-H22	1.070
C23-H24	1.070
C23-H25	1.070
C23-H26	1.070
C27-H28	1.070
C27-H29	1.070
C27-C30	1.540
C30-H31	1.070
C30-C32	1.540
C30-C36	1.540
C32-H33	1.070
C32-H35	1.070
C36-C37	1.070
C36-C38	1.515
C36-H39	1.515
C37-C40	1.122
C37-H41	1.547
C37-H42	1.122
C38-C43	1.515
C38-H44	1.122
C38-H45	1.121
C40-C46	1.350
C40-H49	1.070
C43-C46	1.547
C43-H47	1.121
C43-H48	1.122
C46-C50	1.540
C50-H51	1.070
C50-H52	1.070
C50-H53	1.350

Bağ açıları (°)	
C2-N1-C15	120.000
C2-N1-H17	120.000
C15-N1-H17	120.000
N1-C2-C3	119.997
N1-C2-C4	120.004
C3-C2-C4	119.999
C2-C3-C5	120.009
C2-C3-H6	119.981
C5-C3-H6	120.011
C2-C4-C7	120.000
C2-C4-H8	120.008
C7-C4-H8	119.992
C3-C5-C9	119.994
C3-C5-H10	120.013
C9-C5-H10	119.993
C4-C7-C9	120.005
C4-C7-H11	119.984
C9-C7-H11	120.011
C5-C9-C7	119.994
C5-C9-N12	119.981
C7-C9-N12	120.025
C9-N12-O13	118.393
C9-N12-O14	118.393
O13-N12-O14	123.214
N1-C15-O16	120.227
N1-C15-C18	119.887
O16-C15-C18	119.887
C15-C18-C19	109.471
C15-C18-C23	109.471
C15-C18-C27	109.471
C19-C18-C23	109.471
C19-C18-C27	109.471
C23-C18-C27	109.471
C18-C19-H20	109.471
C18-C19-H21	109.471
C18-C19-H22	109.471
H20-C19-H21	109.471
H20-C19-H22	109.471
H21-C19-H22	109.471
C18-C23-H24	109.471
C18-C23-H25	109.471
C18-C23-H26	109.471
H24-C23-H25	109.471
H24-C23-H26	109.471
H25-C23-H26	109.471

C18-C27-H28	109.471
C18-C27-H29	109.471
C18-C27-C30	109.471
H28-C27-H29	109.471
H28-C27-C30	109.471
H29-C27-C30	109.471
C27-C30-H31	109.471
C27-C30-C32	109.471
C27-C30-C36	109.471
H31-C30-C32	109.471
H31-C30-C36	109.471
C32-C30-C36	109.471
C30-C32-H33	109.471
C30-C32-H34	109.471
C30-C32-H35	109.471
H33-C32-H34	109.471
H33-C32-H35	109.471
H34-C32-H35	109.471
C30-C36-C37	109.590
C30-C36-C38	109.586
C30-C36-H39	107.504
C37-C36-C38	111.241
C37-C36-H39	109.425
C38-C36-H39	109.416
C36-C37-C40	109.719
C36-C37-H41	109.391
C36-C37-H42	109.564
C40-C37-H41	108.212
C40-C37-H42	112.402
H41-C37-H42	107.484
C36-C38-C43	111.266
C36-C38-H44	109.411
C36-C38-H45	109.587
C43-C38-H44	109.423
C43-C38-H45	109.575
H44-C38-H45	107.500
C37-C40-C46	114.157
C37-C40-H49	122.922
C46-C40-H49	122.922
C38-C43-C46	109.729
C38-C43-H47	109.559
C38-C43-H48	109.387
C46-C43-H47	112.408
C46-C43-H48	108.208
H47-C43-H48	107.480
C40-C46-C43	114.144

C40-C46-C50	122.928
C43-C46-C50	122.928
C46-C50-H51	109.471
C46-C50-H52	109.471
C46-C50-H53	109.471
H51-C50-H52	109.471
H51-C50-H53	109.471
H52-C50-H53	109.471
Dihedral Açılar	
C15-N1-C2-C3	81.730
C15-N1-C2-C4	-98.275
H17-N1-C2-C3	-98.270
H17-N1-C2-C4	81.725
C2-N1-C15-O16	-7.400
C2-N1-C15-C18	172.600
H17-N1-C15-O16	172.600
H17-N1-C15-C18	-7.400
N1-C2-C3-C5	-179.973
N1-C2-C3-H6	-0.052
C4-C2-C3-C5	0.032
C4-C2-C3-H6	179.953
N1-C2-C4-C7	-179.980
N1-C2-C4-H8	-0.006
C3-C2-C4-C7	0.015
C3-C2-C4-H8	179.989
C2-C3-C5-C9	-0.057
C2-C3-C5-H10	179.962
H6-C3-C5-C9	-179.978
H6-C3-C5-H10	0.041
C2-C4-C7-C9	-0.038
C2-C4-C7-H11	179.975
H8-C4-C7-C9	179.988
H8-C4-C7-H11	0.001
C3-C5-C9-C7	0.034
C3-C5-C9-N12	-179.996
H10-C5-C9-C7	-179.985
H10-C5-C9-N12	-0.015
C4-C7-C9-C5	0.013
C4-C7-C9-N12	-179.956
H11-C7-C9-C5	-180.000
H11-C7-C9-N12	0.031
H11-C7-C9-N12	180.000
C5-C9-N12-O13	0.000
C5-C9-N12-O14	-0.031
C7-C9-N12-O13	179.969
C7-C9-N12-O14	178.688

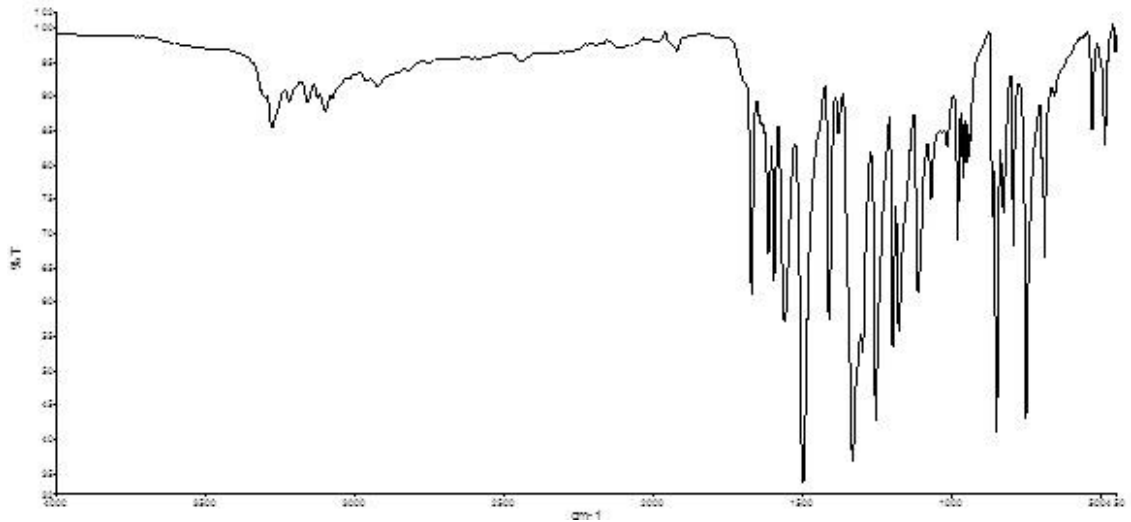
N1-C15-C18-C19	-61.312
N1-C15-C18-C23	58.688
N1-C15-C18-C27	-1.312
O16-C15-C18-C19	118.688
O16-C15-C18-C23	-121.312
O16-C15-C18-C27	-179.439
C15-C18-C19-H20	-59.439
C15-C18-C19-H21	60.561
C15-C18-C19-H22	60.561
C23-C18-C19-H20	-179.439
C23-C18-C19-H21	-59.439
C23-C18-C19-H22	-59.439
C27-C18-C19-H20	60.561
C27-C18-C19-H21	-179.439
C27-C18-C19-H22	-176.896
C15-C18-C23-H24	-56.896
C15-C18-C23-H25	63.104
C15-C18-C23-H26	-56.896
C19-C18-C23-H24	63.104
C19-C18-C23-H25	-176.896
C19-C18-C23-H26	63.104
C27-C18-C23-H24	-176.896
C27-C18-C23-H25	-56.896
C27-C18-C23-H26	168.593
C15-C18-C27-H28	-71.408
C15-C18-C27-H29	48.592
C15-C18-C27-H30	48.593
C19-C18-C27-H28	168.592
C19-C18-C27-H29	-71.408
C19-C18-C27-C30	-71.408
C23-C18-C27-H28	48.592
C23-C18-C27-H29	168.592
C23-C18-C27-C30	21.444
C18-C27-C30-H31	141.444
C18-C27-C30-C32	-98.556
C18-C27-C30-C36	-98.556
H28-C27-C30-H31	21.444
H28-C27-C30-C32	141.444
H28-C27-C30-C36	141.444
H29-C27-C30-H31	-98.556
H29-C27-C30-C32	21.444
H29-C27-C30-C36	54.155
C27-C30-C32-H33	174.155
C27-C30-C32-H34	-65.845
C27-C30-C32-H35	174.155
H31-C30-C32-H33	-65.845

H31-C30-C32-H34	54.155
H31-C30-C32-H35	-65.845
C36-C30-C32-H33	54.155
C36-C30-C32-H34	174.155
C36-C30-C32-H35	-179.873
C27-C30-C36-C37	-57.543
C27-C30-C36-C38	61.285
C27-C30-C36-H39	60.127
H31-C30-C36-C37	-177.543
H31-C30-C36-C38	-58.715
H31-C30-C36-H39	-59.873
C32-C30-C36-C37	62.457
C32-C30-C36-C38	-178.715
C32-C30-C36-H39	174.112
C30-C36-C37-C40	55.549
C30-C36-C37-H41	-62.038
C30-C36-C37-H42	52.774
C38-C36-C37-C40	-65.789
C38-C36-C37-H41	176.624
C38-C36-C37-H42	-68.241
H39-C36-C37-C40	173.197
H39-C36-C37-H41	55.609
H39-C36-C37-H42	-176.577
C30-C36-C38-C43	-55.547
C30-C36-C38-H44	62.085
C30-C36-C38-H45	-55.237
C37-C36-C38-C43	65.794
C37-C36-C38-H44	-176.574
C37-C36-C38-H45	65.783
H39-C36-C38-C43	-173.186
H39-C36-C38-H44	-55.554
H39-C36-C38-H45	-54.321
C36-C37-C40-C46	125.679
C36-C37-C40-H49	64.968
H41-C37-C40-C46	-115.032
H41-C37-C40-H49	-176.496
H42-C37-C40-C46	3.504
H42-C37-C40-H49	52.755
C36-C38-C43-C46	176.616
C36-C38-C43-H47	-65.806
C36-C38-C43-H48	-68.268
H44-C38-C43-C46	55.593
H44-C38-C43-H47	173.171
H44-C38-C43-H48	174.100
H45-C38-C43-C46	-62.040
H45-C38-C43-H47	55.538

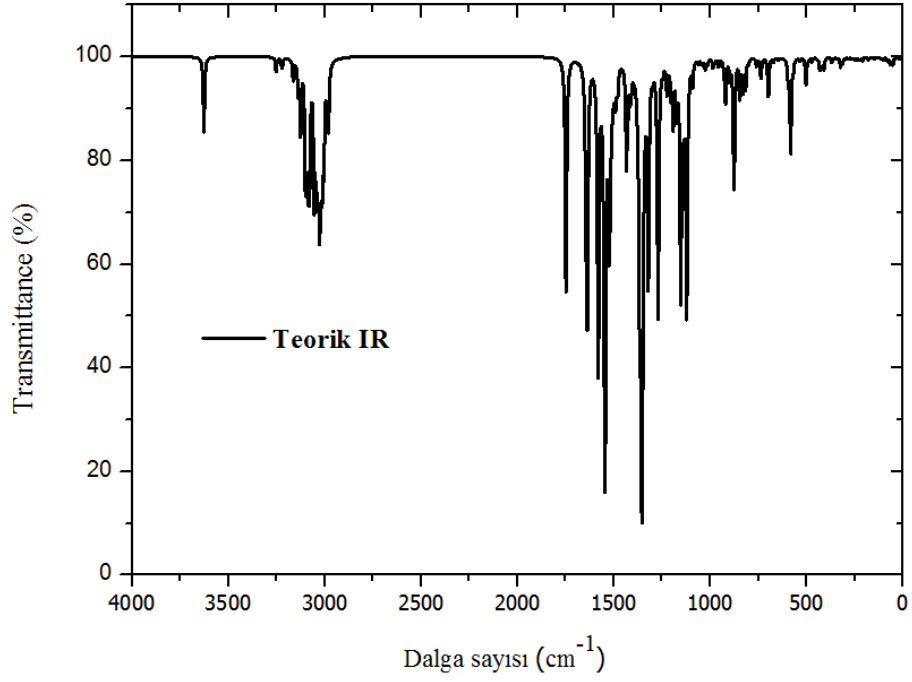
H45-C38-C43-H48	55.082
C37-C40-C46-C43	-124.918
C37-C40-C46-C50	-124.918
H49-C40-C46-C43	55.082
H49-C40-C46-C50	-54.281
C38-C43-C46-C40	125.719
C38-C43-C46-C50	-176.460
H47-C43-C46-C40	3.540
H47-C43-C46-C50	65.007
H48-C43-C46-C40	-114.993
H48-C43-C46-C50	-118.024
C40-C46-C50-H51	1.976
C40-C46-C50-H52	121.976
C40-C46-C50-H53	61.976
C43-C46-C50-H51	-178.024
C43-C46-C50-H52	-58.024
C43-C46-C50-H53	81.730

5.12. Poli(NPMA-co-LIM)'in Spektroskopik Karakterizasyonu

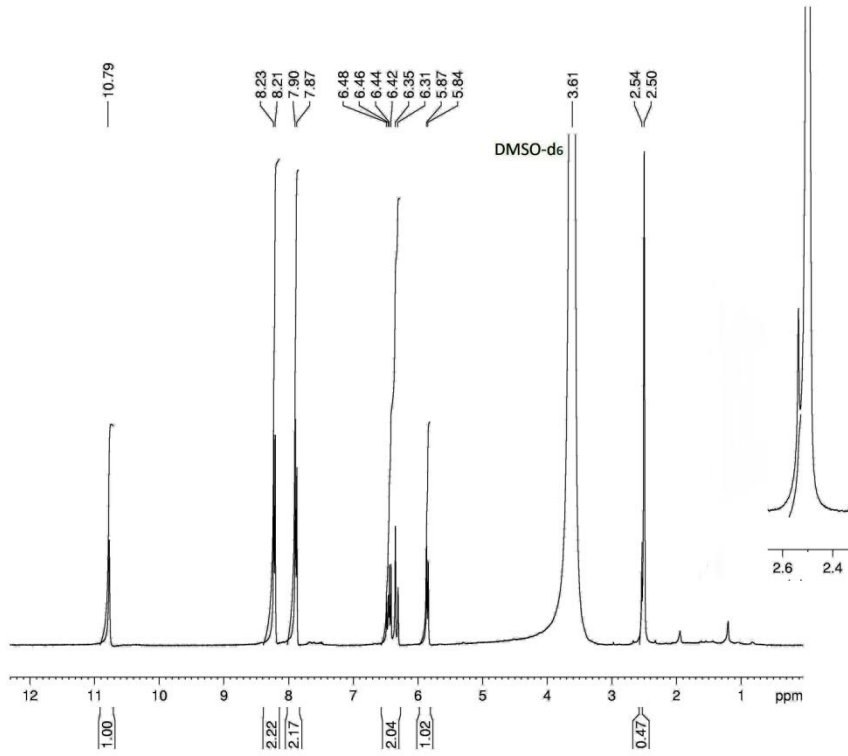
FT-IR, ^1H -NMR spektroskopi teknikleri kullanılarak poli(NPMA-co-LIM) kopolimerin spektroskopik karakterizasyonu yapılmış, teorik sonuçlarla kıyaslanmıştır. Poli(NPMA-co-LIM)'in deneysel FT-IR spektrumu Şekil 5.20'de ve teorik FT-IR spektrumu 5.21'de, ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.22'de verilmiştir. Poli(NPMA-co-LIM)'in deneysel ve teorik ^1H ve ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.13'te karşılaştırılmıştır. Deneysel spektrum değerlendirmeleri ise Çizelge 5.14'de yapılmıştır.



Şekil 5.20. Poli(NPMA-co-LIM)'in deneysel FT-IR spektrumu



Şekil 5.21. Poli(NPMA-co-LIM)'in teorik FT-IR spektrumu



Şekil 5.22. Poli(NPMA-co-LIM)'in ¹H-NMR spektrumu

Çizelge 5.13. Poli(NPMA-co-LIM)'in deneysel ve teorik ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri

Atomlar	Deneysel (ppm)	Teorik (ppm)
C15		175.30
C2		145.35
C9		143.67
C46		137.28
C5		124.82
C7		124.45
C40		121.66
C4		116.08
C3		114.57
C27		47.71
C18		47.21
C36		39.68
C30		34.41
C43		32.87
C37		32.69
C23		26.51
C38		23.87
C50		23.16
C19		22.77
C32		16.20
H6	8.2	9.05
H11	8.2	8.38
H10	7.9	8.32
H17	10.8	7.81
H8	7.9	7.00
H49		5.56
H21		1.95
H41	2.5	1.92
H29	2.4	1.81
H47	2.5	1.70
H48	2.7	1.64
H42	2.7	1.63
H31		1.60
H45	2.5	1.55
H53		1.51
H52		1.46
H51		1.35
H25	2.4	1.30
H26	2.4	1.24
H28	2.6	1.14
H44	2.5	1.13
H24	2.4	1.13
H22		1.02

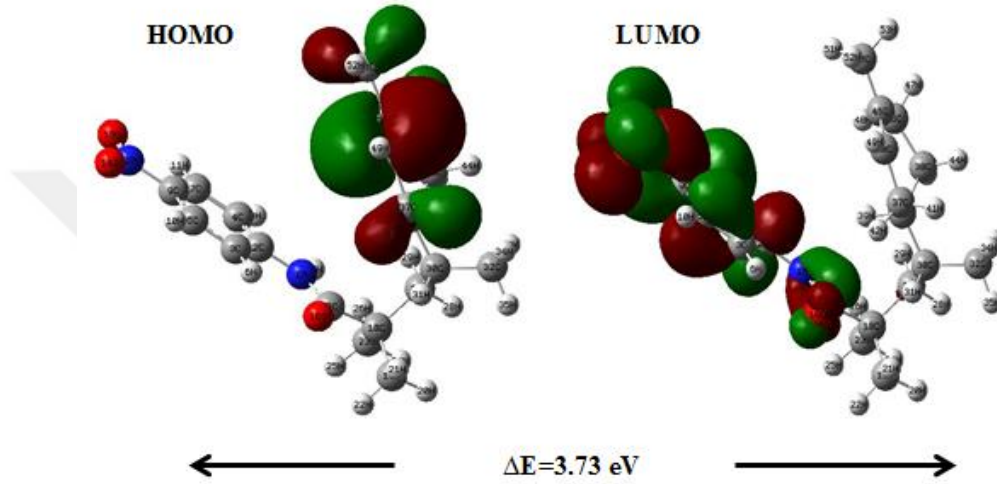
H39		0.93
H34	2.0	0.87
H35	2.0	0.71
H33	2.0	0.65
H20		0.56

Çizelge 5.14. Poli(NPMA-co-LIM)'in deneysel FT-IR, ¹H-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi

FT-IR		¹ H-NMR	
Titreşim Türü	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Türü	δ (ppm)
C=C aromatik gerilmesi	1616	Halka protonları	7,9 ve 8,2
C=O amit gerilmesi	1673	Endosiklik	6,5
N-H gerilmesi	3279	Exosiklik	5,8
N-H eğilmesi	1595	N-H	10,8
NO ₂ gerilmesi	1496 (asimetrik) 1332 (simetrik)	Polimer zincir CH ₂ 'leri	2,4-2,6
		Polimer zincir CH ₃ 'leri	1,2
		Sikloheksan CH ₂ 'leri	2,5-2,7
		Limonen CH ₃	2,0

5.13. Poli(NPMA-co-LIM)'in Elektronik Özellikleri

Poli(NPMA-co-LIM) molekülünün 3D şeklinde elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) Şekil 5.23'te verilmiştir. Poli(NPMA-co-LIM) kopolimer için iyonizasyon potansiyeli, elektron afinite, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofilitite değerleri hesaplanmış Çizelge 5.15'de verilmiştir.



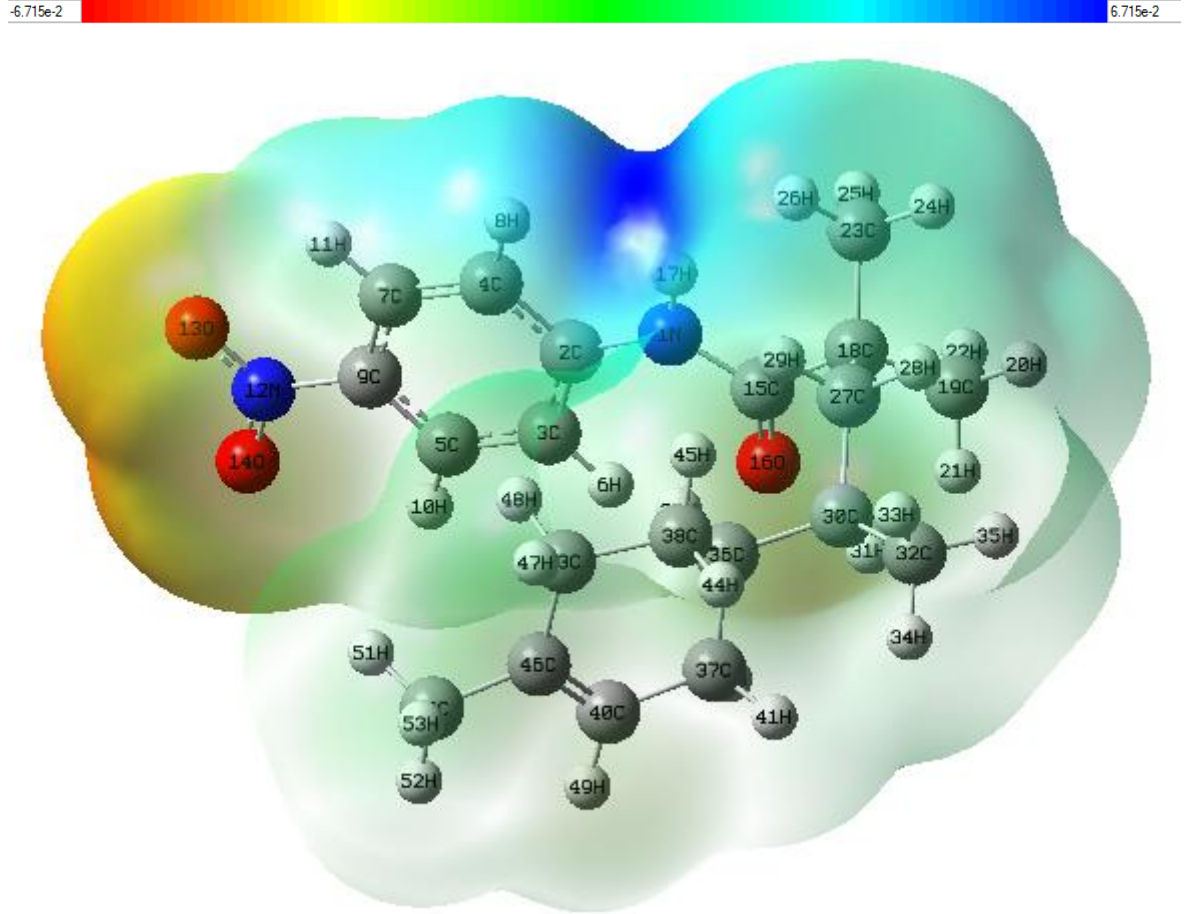
Şekil 5.23. Poli(NPMA-co-LIM)'in elektronik özellikleri

Çizelge 5.15. Poli(NPMA-co-LIM)'in DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanmış bazı enerji değerleri.

Yöntem	DFT
$E_{HOMO}(eV)$	-6.46
$E_{LUMO}(eV)$	-2.73
İyonizasyon Potansiyeli (eV)	6.46
Elektron afinite (eV)	2.73
Enerji Boşluğu (eV)	3.73
Elektronegativite (eV)	4.60
Kimyasal Potansiyel (eV)	-4.60
Kimyasal Sertlik (eV)	1.86
Kimyasal Yumuşaklık (eV^{-1})	0.27
Elektrofilitite İndeks (eV)	5.66

5.14. Poli(NPMA-co-LIM)'in Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyi

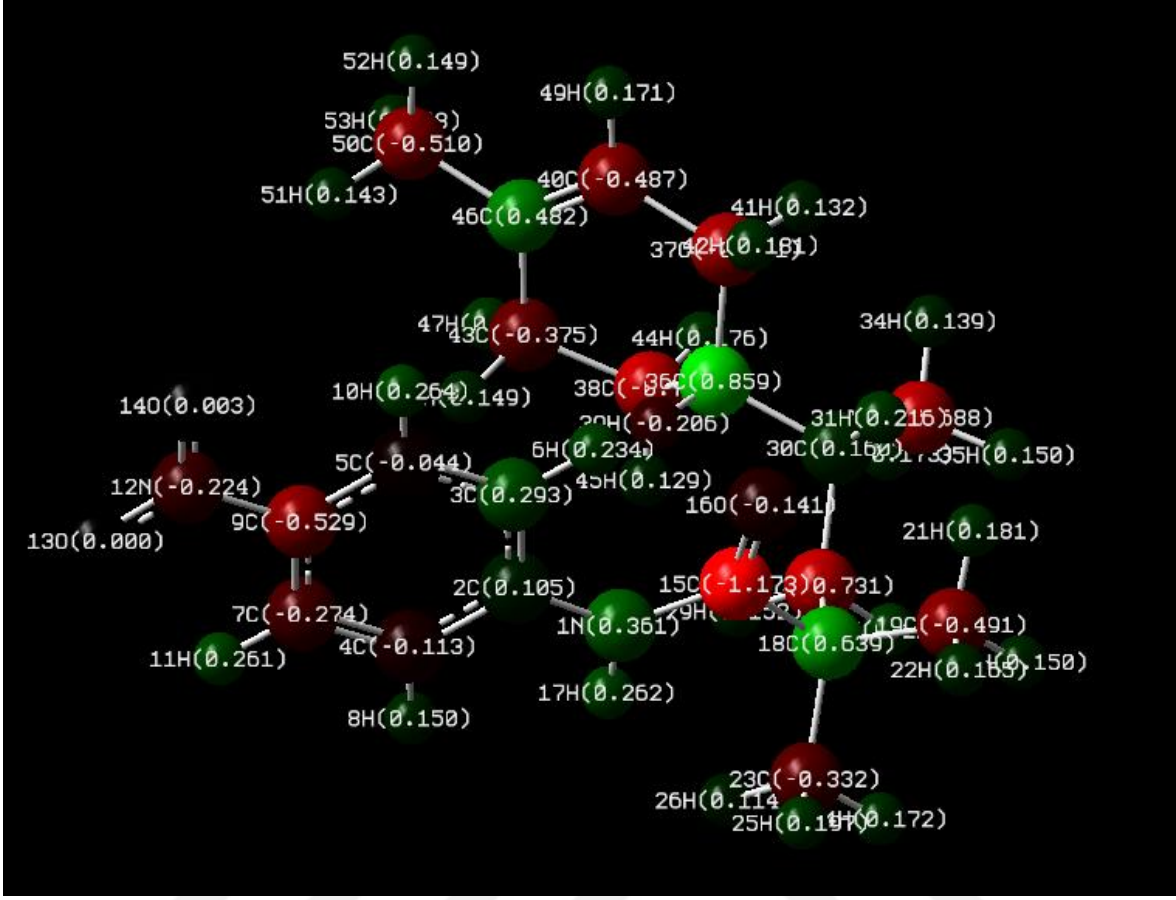
Poli(NPMA-co-LIM) molekülünün 3D şeklinde elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) Şekil 5.24'de verilmiştir. Poli(NPMA-co-LIM) molekülünün için kırmızıdan maviye DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi için -0,067 a.u. – 0,067 a.u değerleri arasında hesaplanmıştır.



Şekil 5.24. Poli(NPMA-co-LIM)'in 3D şeklinde elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP)

5.15. Poli(NPMA-co-LIM)'in Mulliken Yük Dağılımı

Poli(NPMA-co-LIM) molekülünün Mulliken atomik yükleri DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) baz setinde hesaplanmıştır. Yük dağılımı Şekil 5.25'te, Mulliken atomik yük dağılım değerleri de Çizelge 5.16'da verilmiştir.



Şekil 5.25. Poli(NPMA-co-LIM)'in Mulliken yük dağılımı

Çizelge 5.16. Poli(NPMA-co-LIM)'in Mulliken Yük Dağılım Değerleri

Atomlar	Yükler
N1	0.361
C2	0.105
C3	0.293
C4	-0.113
C5	-0.044
H6	0.234
C7	-0.274
H8	0.150
H9	-0.529
H10	0.264
H11	0.261
N12	-0.224
O13	0.000
O14	0.003
C15	-1.173
O16	-0.141

H17	0.262
C18	0.639
C19	-0.491
H20	0.150
H21	0.181
H22	0.165
C23	-0.332
H24	0.172
H25	0.197
H26	0.114
C27	-0.731
H28	0.210
H29	0.152
C30	0.160
H31	0.216
C32	-0.688
H33	0.173
H34	0.139
H35	0.150
C36	0.859
C37	-0.621
C38	-0.732
H39	-0.206
C40	-0.487
H41	0.132
H42	0.181
C43	-0.375
H44	0.176
H45	0.129
C46	0.482
H47	0.200
H48	0.149
H49	0.171
C50	-0.510
H51	0.143
H52	0.149
H53	0.143

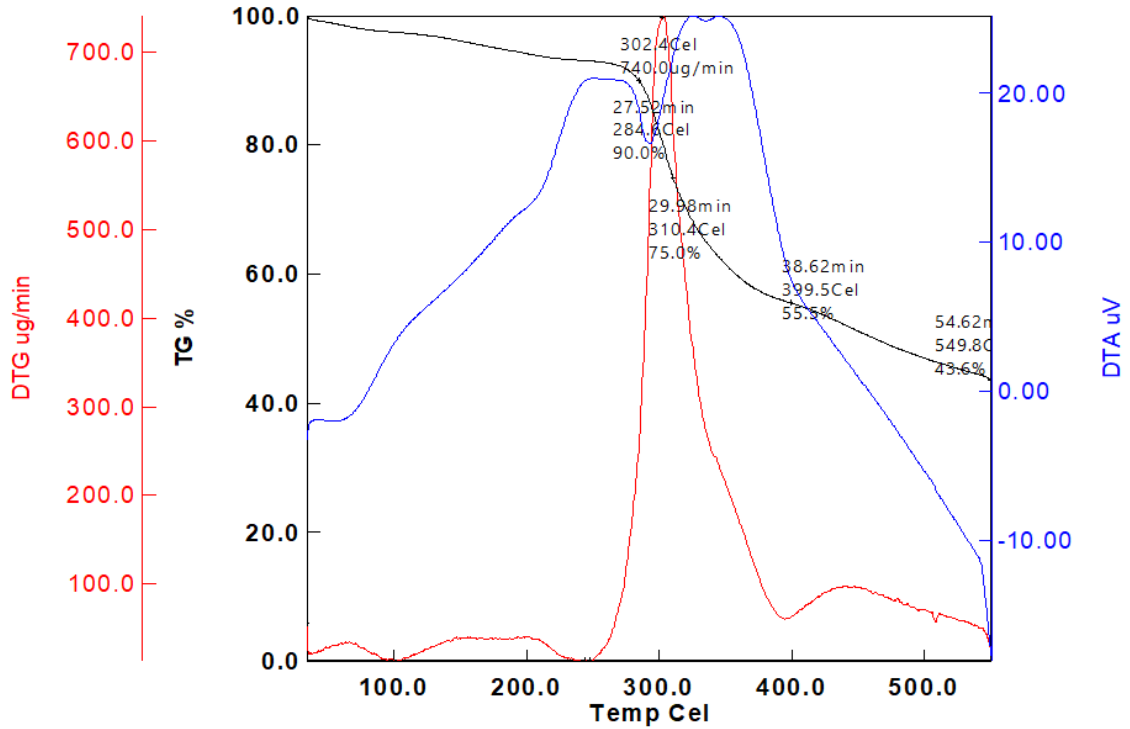
5.16. Poli(NPMA)'nın ve Poli(NPMA-co-LIM)'in TGA/DTA/DTG Ölçümleri

Poli(NPMA) homopolimerinin ve Poli(NPMA-co-LIM) kopolimerinin termal davranışları TGA/DTA/DTG ile belirlenmiştir. Örnekler azot gazı atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızında oda sıcaklığından sırasıyla 550°C ve 600°C'ye kadar ısıtıldı. Elde edilen TGA/DTA/DTG eğrileri poli(NPMA) homopolimeri için Şekil 5.26'da, poli(NPMA-co-

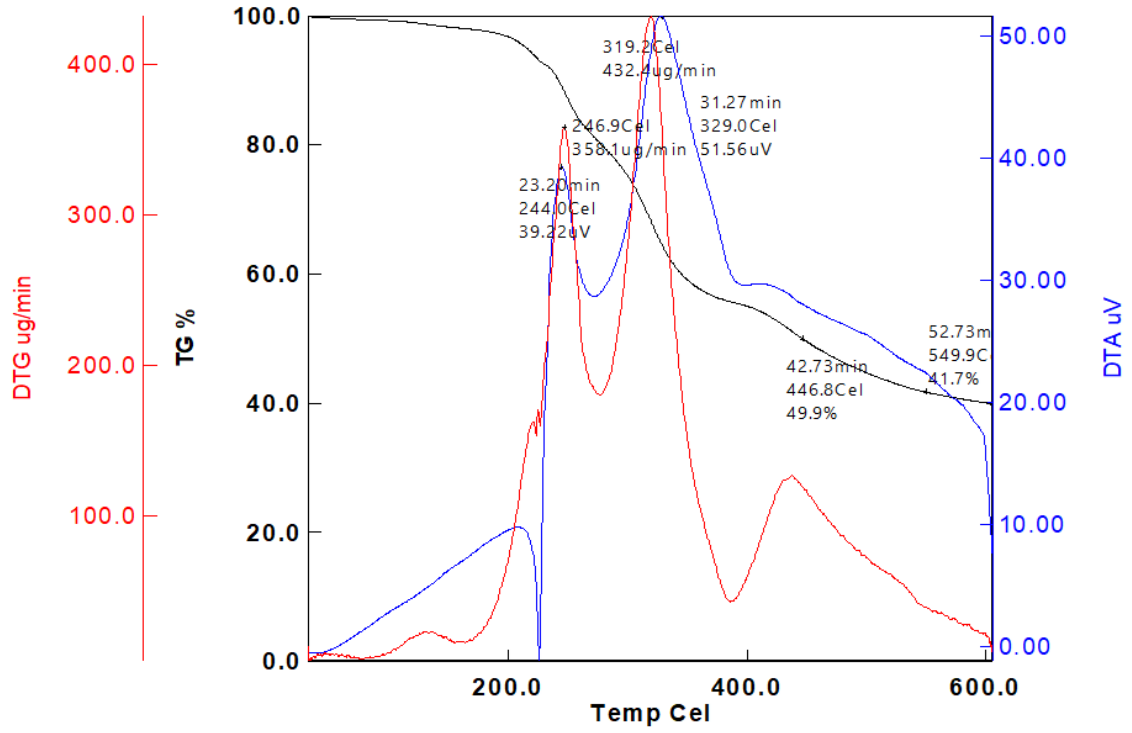
LIM) kopolimeri için Şekil 5.27’de verilmiştir. Ayrıca termal analiz karakteristikleri ise Çizelge 5.17’de yorumlanmıştır.

Poli(NPMA) homopolimerinin termal davranışlarına bakıldığında, polimerin 2 kademedede bozunduğu görülmektedir. Hopolimerin başlangıç bozunma sıcaklığının, 258°C’lerden sonra oluşmaya başladığı TGA eğrisinden ve yine bu sıcaklıklarda polimerin yumuşamaya başladığı DTA eğrisinden söylenebilir.

Poli(NPMA-co-LIM) kopolimerinin termal davranışlarına bakıldığında ise, polimerin 3 kademedede bozunduğu görülmektedir. Kopolimerin $T_{\text{başlangıç}}$ sıcaklığının, 200 °C’lerden sonra oluşmaya başladığı görülmektedir. Kopolimerin DTA eğrisinden, T_g ’nin 244 °C, T_k ($T_{\text{kristallenme}}$) sıcaklığının 329 °C olduğu görülmektedir. DTG eğrisinden ise, 2. ve 3. kademelerdeki maksimum bozunma sıcaklıklarının sırasıyla, 319 °C ve 437 °C olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca kopolimerin 600 °C’de bıraktığı atık miktarı %39 olarak okunmuştur.



Şekil 5.26. Poli(NPMA)’nın TGA/DTA/DTG eğrileri



Şekil 5.27. Poli(NPMA-co-LIM)'in TGA/DTA/DTG eğrileri

Çizelge 5.17. Poli(NPMA)'nın ve Poli(NPMA-co-LIM)'in termal davranışları

Örnek	Max bozunma sıcaklığı (°C)	%10 kütle kaybı (°C)	%25 kütle kaybı (°C)	%50 kütle kaybı (°C)	% Kütle kaybı (400 °C)	% Kütle kaybı (500 °C)	% Atık (550 °C)
Poli(NPMA)	302	285	310	461	44	53	44
Poli(NPMA-co-LIM)	247	242	301	447	45	55	42

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Polimerler; hafif, ucuz, kolay şekillendirilebilen, birçok kullanım amacına uygun, korozyona uğramayan, kimyasal açıdan inert maddeler olması dolayısıyla günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yalnız kimya değil; makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji gibi alanlarda da polimerler üzerinde çalışılmaktadır [1]. Fonksiyonel metakrilamitler ve metakrilatlar yanına eklenen monomerlerin özelliğine göre farklı kullanım alanlarına sahip polimerler elde edilmektedir. Metakrilat grubu monomerlerin en önemli özelliği optik berraklığıdır. Işık geçirgenliği yüksek, mekanik ve termal dayanıklılıklarından dolayı oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptir [56]. Bu çalışmada metakrilat yanında monomer olarak Limonen kullanılmıştır. Limonen turunçgil esansiyel yağlarının % 90'dan daha fazlasında bulunmakta ve portakalın ana aroma bileşeni olarak bilinmektedir. Limonen molekülü ($C_{10}H_{16}$) birbirinin simetriği olan D-Limonen ve L-Limonen olmak üzere iki formda bulunmaktadır [4].

Bu çalışmada, N-(4-nitrofenil) metakrilamit (NPMA) monomeri, 4-nitroanilin, trietilamin ve metakriloil klorür ile uygun reaksiyon koşullarında sentezlenmiştir. NPMA monomerinin homopolimeri olan poli(NPMA) ve Limonen molekülüyle elde edilen poli(NPMA-co-LIM) kopolimeri benzoil peroksit başlatıcısı ile serbest radikalik yöntemle sentezlenmiştir. NPMA monomerinin, poli(NPMA) homopolimerinin ve poli(NPMA-co-LIM) kopolimerinin karakterizasyonları FT-IR ve NMR spektroskopik yöntemleriyle yapılmış olup, polimerlerin molekül ağırlıkları GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) yöntemiyle belirlenmiş ve termal karakterizasyonu TGA, DTA ve DTG termal analiz yöntemleriyle belirlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin FT-IR ve NMR spektrumları, geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları), optimize edilmiş geometrik parametreleri, HOMO ve LUMO orbitallerinin enerji değerleri, iyonlaşma enerjisi, elektronegatiflikleri, kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel ve elektrofillik gibi kimyasal parametreleri, moleküler elektrostatik potansiyeli gibi teorik hesaplamalar Gaussian 09W paket programı ve Gauss View 5.0 ara yüzü yardımıyla DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) ve HF/6-311++G(d,p) yöntemleri ile yapılmıştır. Elde edilen tüm deneysel ve teorik veriler karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

NPMA monomerinin deneysel FT-IR, 1H ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 5.2, 5.5 ve 5.6'da verilmiştir. FT-IR, 1H ve ^{13}C -NMR spektrum değerlendirmeleri Çizelge 5.3'te yapılmıştır. NPMA monomerinin FT-IR spektrumunda gözlemlenen en karakteristik pikler

şunlardır: 3282 cm^{-1} N-H gerilmesi, 1614 cm^{-1} C=C aromatik gerilmesi, 1672 cm^{-1} C=O amit gerilmesi, 1642 cm^{-1} C=C gerilmesi, 1596 cm^{-1} N-H eğilmesi, 1501 ve 1340 cm^{-1} asimetrik ve simetrik ve NO_2 gerilmesine atfedilmiştir. Deneysel olarak belirlenen titreşim frekansları teorik olarak da hesaplanmış, sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür. NPMA monomerinin NMR spektrumlarında gözlemlenen en karakteristik pikler ise şunlardır: $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda N-H protonunun kimyasal kayması $10,8\text{ ppm}$, halka protonları $7,9$ ve $8,2\text{ ppm}$, $=\text{CH}_2$ protonları $5,4$ ve $5,9\text{ ppm}$, C- CH_3 protonları ise $2,1\text{ ppm}$ 'de kimyasal kayma değeri göstermiştir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise, C=O 163 ppm , halka karbonları 120 ve 123 ppm , C= $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ 118 ppm , $\underline{\text{C}}=\text{CH}_3$ 141 ppm , CH-NH 144 ppm , C- NO_2 144 ppm , C- CH_3 20 ppm 'de kimyasal kayma göstermiştir. Bütün bu deneysel verilere karşılık GIAO yöntemi ile hesaplanmış teorik C ve H kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2'de verilmiş ve sonuçların uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Poli(NPMA) homopolimerinin deneysel FT-IR, ^1H ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 5.12, 5.14 ve 5.15'te verilmiştir. FT-IR, ^1H ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum değerlendirmeleri Çizelge 5.9'da yapılmıştır. Poli(NPMA) homopolimerinin FT-IR, ^1H ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında gözlemlenen en karakteristik pikler şunlardır: FT-IR için; 1614 cm^{-1} C=C aromatik gerilmesi, 1685 cm^{-1} C=O amit gerilmesi, 1594 cm^{-1} N-H eğilmesi, 1500 ve 1330 cm^{-1} asimetrik ve simetrik ve NO_2 gerilmesine atfedilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, N-H protonuna ait kimyasal kayma değeri $10,2\text{ ppm}$, halka protonları $7,5$ ve $7,9\text{ ppm}$, polimer zincirindeki H'ler için ise $1,5\text{ ppm}$ olduğuna atfedilmiştir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise, kimyasal kayma değeri 173 ppm O=C-NH, 119 , 124 , 142 ve 145 ppm halka karbonları, 29 ppm C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$, 35 ve 42 ppm polimer zincirindeki Carbonlara atfedilmiştir. Bütün bu deneysel kaymalara karşılık GIAO yöntemi ile hesaplanmış teorik C ve H kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.8'de verilmiş ve sonuçların uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Poli(NPMA-co-LIM) kopolimerinin deneysel FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 5.20 ve 5.22'de, deneysel ve teorik $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.13'te verilmiştir. FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerlendirmeleri Çizelge 5.14'te yapılmıştır. Poli(NPMA-co-LIM) kopolimerinin FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında gözlemlenen en karakteristik pikler şunlardır: FT-IR için; 1616 cm^{-1} C=C aromatik gerilmesi, 1673 cm^{-1} C=O amit gerilmesi, 1595 ve 3279 cm^{-1} N-H eğilmesi ve gerilmesi, 1496 ve 1332 cm^{-1} asimetrik ve simetrik NO_2 gerilmesine atfedilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, N-H protonuna ait olan kimyasal kayma değeri $10,8\text{ ppm}$, halka protonları

7,9 ve 8,2 ppm, limonene ait olan endosiklik ve exosiklik 6,5 ve 5,8 ppm, polimer zincirindeki CH₂'ler 2,4-2,6 ppm, polimer zincirindeki CH₃'ler 1,2 ppm, sikloheksan CH₂'leri 2,5-2,7 ppm, limonen CH₃'leri 2,0 ppm'e atfedilmiştir. Limonen halkasında bulunan çift bağlardaki endosiklik exosiklikten daha reaktif özellik gösterdiğinden, NMR sonuçlarında endo pikleri daha düşük alanda gözlemlenmektedir [35, 58].

NPMA, poli(NPMA) ve poli(NPMA-co-LIM) moleküllerinin optimize edilmiş geometrik yapısı sırasıyla Şekil 5.1, 5.11 ve 5.19'da gösterilmiştir. Bu optimize yapıların geometrik parametreleri sırasıyla Çizelge 5.1, 5.7 ve 5.12'de sunulmuştur. Çizelgelerden görüldüğü gibi, atomların konjuge durumlarına bağlı olarak bağ uzunluklarının değiştiği görülmektedir. NPMA monomerindeki benzen halkasındaki karbon atomları arasındaki mesafe 1,383-1,407 Å arasında değişirken, poli(NPMA) için benzen halkasındaki mesafe 1,388-1,418 Å arasında, poli(NPMA-co-LIM) molekülü için ise halkadaki uzaklıklar eşit olup 1,395 Å olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde C=O bağ uzunluğu NPMA monomeri için 1,218 Å, poli(NPMA) için 1,214 Å, poli(NPMA-co-LIM) için 1,258 Å olarak hesaplanmıştır. Literatürde ise metakrilat molekülünün C=O bağ uzunluğu, 1,213 Å olarak hesaplanmıştır [57].

NPMA monomeri için deneysel ve teorik titreşim frekanslarının karşılaştırılması ve VEDA (Titreşimsel Enerji Dağılım Analizi) programı ile spektrumların işaretlenmesi Çizelge 5.4'te sunulmuştur. Bu çizelgeden deneysel sonuçlar ile teorik sonuçlar kıyaslandığında, en fazla uyumun DFT/B3LYP yöntemi ile elde edildiği görülmüş ve korelasyon sabiti 0,9953 olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.4). Bu yüzden, poli(NPMA) ve poli(NPMA-co-LIM) polimerleri için, DFT/B3LYP yöntemi ile hesaplamaların yapılmasına karar verilmiştir.

Bir molekülde elektronlarca dolu en yüksek enerji seviyesi olan HOMO enerji seviyesinin ve elektronlarca boş LUMO enerji seviyesinin belirlenmesi NPMA monomeri için hem DFT/B3LYP yöntemi ile hem de HF yöntemi ile yapılmış ve sonuçlar Çizelge 5.5'de sunulmuştur. Enerji boşluğu dediğimiz, HOMO ve LUMO enerji seviyesi arasındaki fark, molekülün reaktivitesini, elektrik ve optik özelliklerini belirlediği için yine her iki yöntem sonuçlarından, DFT/B3LYP ile elde edilen enerji aralığında (4,30 eV) NPMA monomerinin daha reaktif olduğu görülmektedir. Şekil 5.9, NPMA monomerinin gaz fazında moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi yine her iki yöntemle gösterilmiştir. Şekilden Oksijen uçlarının elektrofilik bakımından yüksek olduğu, Hidrojen uçlarının ise

nükleofilik bakımından zengin olduğu görülmektedir. Ayrıca monomer için iyonizasyon potansiyeli, elektron afinite, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofilisite değerleri hesaplanmış ve Çizelge 5.5’de verilmiştir. Monomerin Mulliken atomik yüklerinin değerleri Çizelge 5.6’da, yük dağılımı ise Şekil 5.10’da verilmiştir.

Poli(NPMA) molekülünün elektronik özellikleri TD-DFT/6-311++G(d,p) yöntemi kullanılarak gaz fazında hesaplanmış ve Şekil 5.16’da verilmiştir. Sonuçlara göre HOMO ve orbitali dimerin bir tarafı üzerinde yayılım göstermişken, LUMO orbitali ise dimerin diğer tarafı üzerinde yoğunlaşmıştır. Ayrıca DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı 4,02 eV olarak hesaplanmıştır. Poli(NPMA) molekülünün 3D şeklinde elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) Şekil 5.17’de verilmiştir. Poli(NPMA) molekülünün için kırmızıdan maviye DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi için -0,068 a.u. – 0,068 a.u değerleri arasında hesaplanmıştır. Ayrıca dimer için iyonizasyon potansiyeli, elektron afinite, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, kimyasal potansiyel elektronegatiflik ve elektrofilisite değerleri hesaplanmış ve Çizelge 5.10’da verilmiştir. Poli(NPMA) molekülünün Mulliken atomik yükleri DFT/B3LYP /6-311++G(d,p) baz setinde hesaplanmıştır. Yük dağılımı Şekil 5.18’de, Mulliken atomik yük dağılımı değerleri de Çizelge 5.11’de verilmiştir. Çizelgeden elektronegativitesi en yüksek olan atomların C15, C42, C19 olduğu, elektronegativitesi en düşük olan atomların ise Hidrojen atomları oldukları anlaşılmaktadır.

Şekil 5.23’te görüldüğü gibi Poli(NPMA-co-LIM) kopolimerinin HOMO ve LUMO enerji seviyesi arasındaki fark 3,73 eV olarak hesaplanmıştır. Poli(NPMA-co-LIM) molekülünün 3D şeklinde elektrostatik potansiyel yüzeyi (MEP) Şekil 5.24’te verilmiştir. Poli(NPMA-co-LIM) kopolimer için iyonizasyon potansiyeli, elektron afinite, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofilisite değerleri hesaplanmış ve Çizelge 5.15’de verilmiştir. Poli(NPMA-co-LIM) molekülünün Mulliken atomik yükleri DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) baz setinde hesaplanmıştır. Yük dağılımı Şekil 5.25’te, Mulliken atomik yük dağılımı değerleri ise Çizelge 5.16’da verilmiştir. Çizelgeden elektronegativitesi en yüksek olan atomlar C50, C40, C38 şeklinde sıralanırken, elektronegativitesi en düşük olan atomların Hidrojen atomları oldukları görülmektedir. Elektriksel, optiksel iletkenlik ve reaktivite bakımından NPMA, Poli(NPMA), Poli(NPMA-co-LIM) moleküllerini kıyaslırsak, Poli(NPMA-co-LIM)

kopolimeri 3.73 eV ile en reaktif, elektrik ve optik bakımından en iyi iletken olduğunu söyleyebiliriz. Bu değerlendirme sonucunu hesaplanmış iyonizasyon potansiyeli, elektron afinite, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofilité değerleri için de görebiliriz.

Polimerlerin termal davranışlarına baktığımızda ise şunlar söylenebilir: Şekil 5.26'da poli(NPMA) homopolimerinin termal davranışları incelendiğinde, polimerin 2 kademede bozunduğu görülmektedir. Poli(NPMA)'nın başlangıç bozunma sıcaklığının 258°C olduğu TGA eğrisinden ve yine bu sıcaklıklarda polimerin yumuşamaya başladığı DTA eğrisinden söylenebilir. Şekil 5.27'de poli(NPMA-co-LIM) kopolimerinin termal davranışlarına incelendiğinde ise, polimerin 3 kademede bozunduğu görülmektedir. Kopolimerin başlangıç bozunmasının 200 °C'lerden sonra oluşmaya başladığı görülmektedir. Poli(NPMA-co-LIM) kopolimerinin DTA eğrisinden, T_g 'nin 244 °C, T_k sıcaklığının 329 °C olduğu görülmektedir. DTG eğrisine bakıldığında ise, 2. ve 3. kademelerdeki maksimum bozunma sıcaklıklarının sırasıyla, 319 °C ve 437 °C olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca kopolimerin 600 °C'de bıraktığı atık miktarı %39 olarak belirlenmiştir.

Polimerlerin molekül ağırlıkları, standart olarak poli(metil metakrilat) kullanılarak GPC yöntemiyle hesaplanmıştır. GPC analizinden elde edilen verilere göre; homopolimerin (sayıca ortalama molekül ağırlığı) $\overline{M}_n = 15510$ g/mol, (ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı) $\overline{M}_w = 16146$ g/mol, (Z ortalama molekül ağırlığı) $\overline{M}_z = 16797$ g/mol, Heterojenlik indis değeri olan $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 10410$ olduğu belirlenmiştir. Kopolimerin ise, $\overline{M}_n = 15736$ g/mol, $\overline{M}_w = 16456$ g/mol, $\overline{M}_z = 17203$ g/mol, Heterojenlik indis değeri olan $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 10457$ olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada, literatürde var olmayan yeni bir monomer, homopolimer ve kopolimeri sentezlenerek karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşikler teoriksel olarak da araştırılmış olup, deneysel ve teorik verilerin birbirleriyle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Doğal bir kaynak olan Limonen molekülü ile kopolimer reaksiyonu gerçekleştirilmiş, elde edilen kopolimerin özellikleri belirlenerek çevre dostu ve sürdürülebilir bir polimer elde edilmiştir. Ayrıca, bu tez çalışmasında literatüre benzer sonuçlar elde edilmiştir [41, 44-46, 50, 58]. Gelecekteki çalışmalarda yeni sentezlenecek moleküller üzerine araştırma yapılabileceği gibi, sentezlenen monomer ile elde

edilebilecek fonksiyonel gruplara sahip farklı kopolimerlerin özelliklerinin de araştırılabileceği düşünölmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Arı H., 2008, “Bazı Aril, Alkil-Polisiloksan Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Kuramsal ve Titreşim Spektroskopik İncelenmesi”, Yüksek Lisans, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri.
- [2] Basan, S., 2013, “Polimer Kimyası”, *Gazi Kitapevi*, Ankara, 1-19.
- [3] Saçak M., 1998, “Polimer Kimyasına Giriş”, *A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları*, Ankara 1-143.
- [4] Uçan F., 2008, “D-Limonenin Mayalar Üzerine Antifungal Etkisi”, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- [5] Aytaş Tarım Ürünleri Sanayi ve Ticaret A.Ş., D-Limonen, <http://www.aytash.com/tpedlim.html>
- [6] Erdem S.S., 2006, “Hesapsal Organik Kimya Ders Notları”, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- [7] Ayaz H., 2011, “Pirazabol Merkezli İki Kollu Polimetilmetakrilat’ın Hazırlanması ve Termal Davranışının İncelenmesi” Yüksek Lisans, *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adıyaman.
- [8] Duran A., 2016, “Bazı Monomer ve Polimerlerin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle Kuantum Kimyasal Hesaplamaları”, Yüksek Lisans, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bitlis.
- [9] Çankaya N. 2011, “Selüloz Üzerinde Aşılama Çalışmaları”, Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- [10] Kırıcı H., Ateş S., Akgül M., 2001, “Selüloz Türevleri ve Kullanım Yerleri”, *Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt 4, Sayı 2, 119-130
- [11] Kuzgun N. K., İnanlı A. G., 2013, “Kitosan Üretimi ve Özellikleri İle Kitosanın Kullanım Alanları”, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 6 (2), 16-21.
- [12] Modül, Millî Eğitim Bakanlığı, 2014, “Polimerleri Özelliklerine Göre Sınıflandırma”, *Kimya Teknolojisi*, Ankara.
- [13] Plastikçiyiz, 2015, “Polimerlerin Monomer Çeşitlerine Göre Sınıflandırılması”, <https://plastikciyiz.wordpress.com/2015/10/19/polimerlerin-monomer-cesitlerine-gore-siniflandirilmasi/>
- [14] Lütfü Bulut L., 2014, “Stiren İle N-İzopropilakrilamit ve Glisidilmetakrilat’ın Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, *Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yozgat.

- [15] Soykan C., 1995, “Aril Ketometakrilatların Sentezi ve Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- [16] Barım E., 2015, “Benzofuran İçeren Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Şanlıurfa.
- [17] Delibaş A., 2008, “(Aril)Oksikarbonil ve (Aril)Amit Yan Dallı Metakrilat Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kayseri.
- [18] <http://biyokure.org/fourier-transform-infrared-kizilotesi-spektroskopisi-ftir/5696/>
- [19] Şahin R., 2017, “Kitosan/Organokil Biyonanokompozitlerinin Sentez ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans, *Uşak Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Uşak.
- [20] 2010, Fen ve Mühendislik Bilimleri İçin Enstrümental Analiz, Malatya.
- [21] Yaman M. “Enstrümental Analiz Ders Notları”, Yıldız A., Genç Ö., Bektaş S., “Enstrümental Analiz Yöntemleri”, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara.
- [22] Balcı, M., 2013, “Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi” *ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık*, Ankara, 241-242.
- [23] Düz M., 2017, Aletli Analiz Lab.II “Termal Analiz Metotları” kimya.aku.edu.tr/wp-content/uploads/sites/110/2017/02/termal-analiz.ppt
- [24] Can H., “İlaç Tasarımında Kuantum Kimya Uygulamaları-I” *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi*, Gebze-Kocaeli.
- [25] Özcan B, 2014, “4-metilamino benzoik Asit Molekülü ve Türevlerinin Lineer ve Lineer Olmayan Optik Özellikleri, Yapısal Parametreleri ve Elektronik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans, *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kars.
- [26] Karakurt T, 2012, “Bazı Endoperoksit, Triazin ve Schiff Bazı Gruplarını İçeren Bileşiklerin Kristal ve Moleküler Yapılarının Deneysel ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun.
- [27] Akyüz M. A., 2007, “Monoamin Oksidaz Substratlarının Enzimin Aktif Bölgesi İçinde QM/MM Yöntemi İle Modellenmesi”, Yüksek Lisans, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- [28] Boz Ü., 2006, “Monoamin Oksidaz Enziminin Oksazolidinon ve Benzeri Heterosiklik Bileşikler İle İnaktivasyonunun Kimyasal Olarak Modellenmesi”, Yüksek Lisans, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

- [29] Erdem İ., 2015, “Sn Bazlı Yarı İletken Malzemelerin İlk Prensipler Yöntemi İle Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli.
- [30] Özpınar G. A., 2008, “Kinoksalinon-N-Oksitlerin Senteziyle İlgili Reaksiyon Mekanizmalarının Hesapsal Modellenmesi”, Doktora Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- [31] Atalay V. E., 2010, “Mao A Enziminin Aktif Bölgesinin Oniom Yöntemi İle Modellenmesi”, Doktora , *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- [32] Ramazan Keleş R., 2007, “Fulven Türevlerinin Aromatikliğinin Nıcs Yöntemi İle Araştırılması”, Yüksek Lisans, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- [33] Can H., “İlaç Tasarımında Kuantum Kimya Uygulamaları-II” *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi*, Gebze-Kocaeli.
- [34] Candan A., 2016, “Kübik Spinel Yapıdaki Bazı Üçlü Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik, Titreşim Ve Termodinamik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- [35] Erdem S.S., 2007, “Organik Kimyada Teorik Yöntemler Ders Notları”, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- [36] Günay N., Pir H., Atalay Y., 2011, “L-Asparaginyum Pikrat Molekülünün Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi”, *Sakarya Üniveritesi Fen Edebiyat Dergisi* 1, 15-32.
- [37] “Organik Kimya” <https://zaferbayhan.files.wordpress.com>
- [38] Toksagül S., 2016, “ $C_{14}H_{10}F_3NO_3 \cdot 0.25H_2O$; $C_{14}H_{12}N_2O_5$ ve $C_{27}H_{31}NO_2$ Bileşiklerinin Kristalografik ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle İncelenmesi”, Yüksek Lisans, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun.
- [39] Gümüş H. P., Tamer Ö., Davut Avcı D., Yusuf Atalay Y., 2015, “4-(metoksimetil)-1,6-dimetil-2-okso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril Molekülünün Teorik Olarak İncelenmesi”, *Sakarya Üniveritesi Fen Bil Der* 19. Cilt, 3. Sayı, 303-311.
- [40] Shojaei A. F., Rashidi A. M., Ghiasi M., Mosavi R., 2018, “Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ile Propanın Oksidatif Dehidrojenasyonu için Karbon Yapı Destekli Vanadyum Katalizörlerinin Çalışılması” *Kinetik ve Termodinamik Research Article*, 46 (1), 79–89.
- [41] Çankaya N., Tanış E., Gülbaş H. E., Bulut N., 2018, “A new synthesis of Limonene Copolymer: Experimental and theoretical analysis”, *Polymer Bulletin*, Basımda, <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2543-3>.

- [42] Sas E.B., Cankaya N., Kurt M., 2018 “Synthesis of 2-(bis(cyanomethyl)amino)-2-oxoethyl methacrylate monomer molecule and its characterization by experimental and theoretical methods” *Journal of Molecular Structure* 1161, 433-441.
- [43] Saraç K. 2017, “4-klorometil-6-etoksikumarın Bileşiminin Deneysel ve Kuantum Kimyasal Hesaplamaları”, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi B- Teorik Bilimler*, Cilt: 5 Sayı: 2.
- [44] Akman F., 2017, “Coumarin-based random copolymer: Kinetics of thermal decomposition, thermal properties, and chemical reactivity with DFT quantum chemical calculations”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 1–16.
- [45] Akman F. 2017, “Molecular structure, kinetics and mechanism of thermal decomposition, molecular electrostatic potential, thermodynamic parameters and HOMO– LUMO analysis of coumarin-containing graft Copolymer”, 74, 2975–2993.
- [46] Akman F., 2016, “Experimental And Theoretical Investigation Of Molecular Structure, Vibrational Analysis, Chemical Reactivity, Electrostatic Potential Of Benzylmethacrylate Monomer and Homopolymer”, *NRC Research Press*, 94, 1–12.
- [47] Ekincioglu Y., Kılıç H., Dereli Ö., 2016, “Tartarik Asitin Moleküler Yapısı ve Olası Konformerleri Hakkında DFT Çalışması” *Selçuk-Teknik Dergisi* Cilt 15, 199-208.
- [48] Yüksek H., Aytemiz F., Medetalibeyoğlu H., Şule Bahçeci Ş., 2016, “DFT/B3LYP ve HF Metotları Kullanılarak 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Teorik Özelliklerinin İncelenmesi”, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi* Cilt 5(2), 46-64.
- [49] Gümüş H. P., Atalay Y., “3-hidroksi-4-hidroksimiinometil-5-hidroksimetil-1,2-dimetilpiridinyum iyodid Molekülünün Geometrik Yapısının İncelenmesi”, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*,
- [50] Akman F., Çankaya N., 2016, “A study of experimental and theoretical analysis of N-cyclohexylmethacrylamide monomer based on DFT and HF computations” *Pigment & Resin Technology* 45/5 301–307.
- [51] Tekin F., Kalfa Ö., Koşar B., Ersanlı C. C., “3-hidroksi-6-[(4 hidroksifenilamino) metilensikloheksa-2,4-diyenon’un Kuantum Kimyasal Hesaplamaları Üzerine Bir Çalışma” *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Özel Sayı, 1302-3055, 51-64.
- [52] Talu M., Demiroğlu E. U., Yurdakul S., Serdar Badoğlu S., 2015, “FTIR, Raman and NMR spectroscopic and DFT theoretical studies on poly(N-vinylimidazole)”, *Elsevier*, 134 267–275.
- [53] Zalaoglu Y., Yıldırım G., Ulgen A. T., Güner B., Terzioğlu C., 2011, “4-Amino-3,5-Dialkyl-1-Triazole Molekülünün Ab İnitio Hartreefock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon

Teorisi (DFT) Hesaplamaları İle Karakterize Edilmesi” *Ordu Üniv. Bil. Tek. Derg.*, Cilt:1, Sayı:1, 36-49.

- [54] Çankaya N., Temüz M. M., 2012, “Characterization and Monomer Reactivity Ratios of Grafted Cellulose with N-(4-nitrophenyl)acrylamide and Methyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization”, *Cellulose Chem. Technol.*, 46 (9-10), 551-558.
- [55] Jähnert T, Janoschka T, Hager M. D., Schubert U. S., 2014, “Polymers With N-Type Nitroxide Side Groups: Synthesis And Electrochemical Characterization”, *European Polymer Journal*, 61, 105–112.
- [56] Ergül E., 2016, “Tiyazol Grubu İçeren Yeni Metakrilamit Kopolimerlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans, *Uşak Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Uşak.
- [57] Belaidi O., Bouchaour T., Maschke U., 2013, “Molecular Structure and Vibrational Spectra of 2-Ethylhexyl Acrylate by Density Functional Theory Calculations”, *Int. J. Chem. Anal. Sci* 4, 185-196.
- [58] Akman F., Çankaya N., (2016), “A study of experimental and theoretical analysis of N-cyclohexylmethacrylamide monomer based on DFT and HF computations”, *Pigment & Resin Technology*, 45-5, 301-307,

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SAPAN Pembe Gül

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 01.02.1984 / Mersin

Medeni hali : Evli

Telefon : 0-505-9576295

e-mail : pembegulsapan@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	:Uşak Üniversitesi/ Kimya Bölümü	
Lisans	:Selçuk Üniversitesi / Kimya Öğretmenliği	2005
Lise	: Ömer Seyfettin Lisesi (Y.D.A.) /Gönen/Balıkesir	2000

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007-2010	MEB Gediktaş Lisesi/Sultanbeyli/İstanbul	Kimya Öğretmeni
2010-	MEB İzzettin Çalışlar Anadolu Lisesi/Uşak	Kimya Öğretmeni