

T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

**BAZI SÜLFONLANMIŞ POLİİMİD YAPILARININ TEORİK
HESAPLANMASI VE DENEYSEL KARŞILAŞTIRILMASI**

Güneş ULUÇAY NEMLİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO

HAZİRAN -2019

KARS



T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI



**BAZI SÜLFONLANMIŞ POLİİMİD YAPILARININ TEORİK
HESAPLANMASI VE DENEYSEL KARŞILAŞTIRILMASI**

Güneş ULUÇAY NEMLİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO

HAZİRAN -2019

KARS

T.C. Kalkınma Bakanlığı Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Güneş ULUÇAY NEMLİ'nin Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO'nun danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "Bazı Sülfonlanmış Polimid Yapılarının Tıbbi Hesaplanması ve Deneysel Karşılaştırılması" adlı bu çalışması, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek *Öz. kabulü* ile kabul edilmiştir.

20.06/2019

Adı ve Soyadı

İmza

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO
(Tez danışmanı)

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Alınat Turan TEKEL

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Melahat GÖKTAŞ

S. S. S.
Alınat Turan
Melahat Göktaş

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun *20.06/2019* gln ve *11.11.35* sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Fikret AKDENİZ

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

İmza

Güneş ULUÇAY NEMLİ

Tarih

TEŐEKKÖR

Bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, yüksek lisans öğrenimim boyunca her konuda desteğini gördüğüm değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO hocama ve Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK hocama, öğrenim hayatım boyunca bana destek veren aileme ve eşime teşekkür ederim.



ÖZET

Bu çalışmamızda yeni tip membran oluşturacak ve yakıt hücresinde kullanıma özelliğine sahip olan polimerik malzeme sentezlenmiştir. Bu amaçla 4,4-diamino-2,2'-stilbendisülfonik asidin, 1,4,5,8 naftalentetrakarboksilik dianhidrit, 3,3',4,4'-bifeniltetrakarboksilik dianhidritin kondenzasyon reaksiyonundan sülfonik asit grubu ihtiva eden poliimidler sentezlenmiştir. Polimer elektrolit yakıt hücresinde membran olarak kullanıma özelliğini veren sülfon grupları ile fonksiyonel hale getirilen bu polimerler NMR, UV-VIS ve FT-IR spektroskopik analizler ile karakterize edilmiştir. Elde edilen veriler sülfonlanmış poliimidlerin oluşumunu iyi bir şekilde desteklemektedir.

Geometrik yapıların temel seti B3LYP / 6-311G+ (d, p) olan elektronik özelliklerine dayalı detaylı bir DFT ve TD-DFT çalışması sunuyoruz. Polimer molekülleri oligomer yapılarına sahip olduğundan teorik çalışmalara uygun olması açısından monomer ve dimer olarak ele alınmıştır. Ek olarak, Doğal Bağ Orbitaleri (NBOs), nonlineer orbitaller (NLO), HOMO – LUMO enerji boşluğu ve Haritalı moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) yüzeyleri gibi moleküler orbital hesaplamaları da yapıldı. Hesaplama HOMO-LUMO analizine dayalı enerji boşluğu (Δ), iyonizasyon potansiyeli (I)Elektron ilgisi (A), Küresel Sertlik (η), Kimyasal Potansiyel (μ), Elektrofillik (ω), Elektronegativite(χ) ve Polarize edilebilirlik (α) gibi parametreler elde edildi. Titreşim analizlerine dayanarak bileşiğinin termodinamik özellikleri de hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Sülfonlanmış Poliimid, Yakıt Hücresi, DFT, HOMO-LUMO aralığı, MEP

ABSTRACT

In this work, we have synthesized a polymeric material that will form a new type of membrane and have the ability to be used in the fuel cell. For this purpose, 4,4'-diamino-2,2'-stilbenedisulfonic acid, 1,4,5,8 naphthalene tetracarboxylic dianhydride, 3,3', 4,4'-biphenyltetracarboxylic polyimides containing sulfonic acid group were synthesized by condensation reaction. These polymers were characterized by NMR, UV-VIS and FT-IR spectroscopic analyzes technique, which are functionalized with sulfonic groups which are used as membranes in the polymer electrolyte fuel cell. The obtained data well supports the formation of sulfonated polyimides.

We offer a detailed HF and DFT study based on the electronic features of the basic set of geometric structures B3LYP / 6-311G + (d, p). In addition, molecular orbital calculations such as Natural Bond Orbitals (NBOs), HOMO - LUMO energy gap and mapped molecular electrostatic potential (MEP) surfaces were also performed. Energy gap based on HOMO-LUMO analysis (Δ), ionization potential (I) Electron affinity (A), Spherical Hardness (η), Chemical Potential (μ), Electrophilization (ω), Electronegativity (χ) and Polarization (α) parameters were obtained. Based on the vibration analysis, the thermodynamic properties of the compound were also calculated.

Key Words: Sulfonated Polyimide, Fuel Cell, DFT, HOMO-LUMO range, MEP

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xii
EK ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Yakıt Hücreleri	3
1.1.1 PEM yakıt hücre teknoloji uygulamaları ve şu andaki durumu.....	5
1.1.2. Yakıt hücresinin çalışma prensibi.....	6
1.1.3. Yakıt Hücresinde Membran Tabakası	7
1.2. Teorik Hesaplama Yöntemleri	9
1.2.1. Yarı-Empirik Yöntemler(Semiempirical).....	10
1.2.1.1. Hückel	11
1.2.1.2. PM3	12
1.2.1.3. PM3/TM.....	12
1.2.2. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (HF/SCF)	13
1.2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi(DFT)	14
1.2.3.1. Temel Teori.....	14
1.2.3.2. Lineer Ölçeklendirme Teknikleri.....	16
1.2.3.3. Pratik Değerlendirmeler	18
1.3. Polimerlerde Teorik Çalışmalar	19
1.3.1. Teori Seviyesi	20
1.3.2. Simülasyon Oluşturma.....	22
1.3.3. Polimer Simülasyon Özellikleri.....	23
1.3.4. Polimerlerin Kristal Yapıları	24
1.3.5. Esneklik	25
1.3.6. Elastiklik	26
1.3.7. Camsı Geçiş Sıcaklığı.....	26

1.3.8. Hacimsel Özellikler	27
1.3.9. Termodinamik Özellikler.....	27
1.3.10. Çözünürlük Parametreleri	28
1.3.11. Optik Özellikler	28
1.3.12. Mekanik Özellikler	28
1.3.13. Isıl Kararlılık.....	29
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	30
2.1. Materyaller	30
2.2. Kullanılan Aletler	30
2.2.1. Isıtıcı Magnetik Karıştırıcı	30
2.2.2. Vakumlu Etüv	30
2.2.3. Mantolu Isıtıcı	30
2.2.4. Yağ Banyosu	31
2.2.5. Rotary Evaporator	31
2.2.6. NMR Spektrofotometre.....	31
2.2.7. TGA Analizi	31
2.3. Deneysel Çalışmalar	32
2.3.1. Kopoliimidlerin Sentezi:	32
2.3.1.1. 1,4,5,8-Naftalentetrakarboksilik Dianhidrit ile Poliiimid Sentezi.....	32
2.3.1.2. 3,3',4,4'-Bifeniltetrakarboksilik Dianhidrit ile Poliiimid Sentezi.....	33
2.4. Teorik Analiz.....	35
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	36
3.1. Deneysel Değerlendirmeler	36
3.2. Teorik Bulgular ve Değerlendirmeler	40
3.2.1. Poliiimid (NTDA – DASDA)'in Semi Empirical(SM) çalışmaları.....	40
3.2.1.1. Poliiimid (NTDA – DASDA) Monomerin Semi Empirical(SM) metodu ile Geometri Optimizasyonu	40
3.2.1.2. Mulliken Atomik Yükleri (SM PM6)	44
3.2.1.3. Poliiimid (NTDA - DASDA) Monomerin HOMO ve LUMO Analizi....	46
3.2.2. Poliiimid(NTDA-DASDA)DFT Çalışmaları.....	47
3.2.2.1. Poliiimid (NTDA - DASDA) monomer Geometri Optimizasyonu	47
3.2.2.2. Mulliken Atomik Yükleri.....	54
3.2.2.3. Titreşim Analizleri	57
3.2.2.3.1. C-H titreşimler.....	57

3.2.2.3.2. C-O ve O-H grup titreşimleri	60
3.2.2.3.3. C-C titreşimleri.....	61
3.2.2.3.4. N-H ve N-C titreşimler.....	62
3.2.2.4. NMR Analizleri.....	63
Şekil 25. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin H-NMR Deneysel ve DFT Çalışması Korelasyon Grafiği	66
3.2.2.5. HOMO ve LUMO analizi	66
3.2.2.6. Lineer Olmayan Optik Özellikler (NLO).....	69
3.2.2.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey (MESP)	70
3.2.2.8. NBO Analizi	71
3.2.3. Poliimid (NTDA - DASDA) DFT Dimer Çalışması	74
3.2.3.1. Poliimid (NTDA - DASDA) Dimer Molekülün Mulliken Atomik Yükleri.....	78
3.2.3.2. Poliimid (NTDA - DASDA) Dimer Molekülün HOMO ve LUMO Analizi	81
3.2.3.3. Lineer Olmayan Optik Özellikler (NLO).....	82
3.2.4. Poliimid (BPDA - DASDA) Semi Empirical(SM) Çalışmalar	84
3.2.4.1. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin Geometri Optimizasyonu	84
3.2.4.2. Mulliken Atomik Yükleri (SM PM6)	88
3.2.4.3. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin HOMO ve LUMO(SM)	90
3.2.5. Poliimid (BPDA - DASDA) DFT Çalışmalar	91
3.2.5.1. Geometri Optimizasyonu	91
3.2.5.2. Mulliken Atomik Yükleri.....	98
3.2.5.3. Titreşim Analizleri	101
3.2.5.3.1. C-H titreşimler.....	101
3.2.5.3.2. C-O ve O-H grup titreşimleri	104
3.2.5.3.3. C-C titreşimleri.....	105
3.2.5.3.4. N-H ve N-C titreşimler.....	106
3.2.5.4. NMR Analizleri.....	107
3.2.5.5. HOMO ve LUMO Analizi	110
3.2.5.6. Lineer Olmayan Optik Özellikler (NLO).....	113
3.2.5.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey (MESP)	114
3.2.5.8. NBO analizi.....	115
3.2.6. Poliimid (BPDA - DASDA) Dimer DFT Çalışması.....	118

3.2.6.1. Poliimid (BPDA - DASDA)Dimer Geometri Optimizasyonu.....	118
3.2.6.2. Mulliken Atomik Yükleri.....	122
3.2.6.3. HOMO ve LUMO Analizleri.....	125
3.2.6.4. Lineer Olmayan Optik Özellikler (NLO).....	126
4. SONUÇ.....	128
5. KAYNAKLAR	130
6. EK ŞEKİLLER	135
ÖZGEÇMİŞ.....	147



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1. Polimer Elektrolit Membran (PEM) Yakıt Hücresi	4
Şekil 2. PEM Yakıt Hücresinde Polimer Membranın Çalışma Şekli	9
Şekil 3. 1,4,5,8-Naftalentetrakarboksilik Dianhidrit ile Poilimid Sentezi	32
Şekil 4. 3,3',4,4'-bifeniltetrakarboksilik Dianhidrit ile Poilimid Sentezi	33
Şekil 5. Poilimid Termal Düzenegi Sentezi	34
Şekil 6. Sülfonlanmış Poilimid UV-VIS Spektrumları	37
Şekil 7. Sülfonlanmış Poilimid FT-IR Spektrumları	38
Şekil 8. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Total Enerji Dönüşümü	40
Şekil 9. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomer Molekülünün Optimize Edilmiş Yapısı	41
Şekil 10. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Mulliken Yük Resmi	44
Şekil 11. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomer İçin Ön Molekülün Atomik Orbital Bileşimi	46
Şekil 12. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Teorik Olarak Elde Edilen FT-IR Spektrumu(SM)	47
Şekil 13. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Total Enerji Dönüşümü	47
Şekil 14. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomer Molekülünün DFT İçin Optimize Yapı Resmi	48
Şekil 15. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomer Molekülünün TD-DFT İçin Optimize Yapı Resmi	48
Şekil 16. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomer Molekülünün Bağ Uzunlukları	49
Şekil 17. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerinin DFT ve TD DFT Bağ Uzunlukları Korelasyon Grafiği	51
Şekil 18. Poliimid (NTDA - DASDA) DFT ve TD-DFT Bağ Açılımları Korelasyon Grafiği	53
Şekil 19. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerinin DFT İçin Mulliken Atom Yükleri	54
Şekil 20. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerinin TD-DFT İçin Mulliken Atom Yükleri	54

Şekil 21.	Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin DFT/ TD-DFT İçin Mulliken Korelasyon Grafiği	56
Şekil 22.	Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Teorik Olarak Elde Edilen FT-IR Spektrumu	62
Şekil 23.	Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Teorik Olarak Elde Edilen ¹ H-NMR spektrumu	63
Şekil 24.	Poliimid (NTDA - DASDA) monomer in teorik olarak elde edilen ¹³ C-NMR Spektrumu	63
Şekil 25.	Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin H-NMR Deneysel ve DFT Çalışması Korelasyon Grafiği	65
Şekil 26.	Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerinin DFT HOMO ve LUMO'nun Yoğunluk Gösterimi	66
Şekil 27.	Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerinin TD-DFT HOMO ve LUMO'nun Yoğunluk Gösterimi	66
Şekil 28.	Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin DFT Metodu İle Moleküler Elektrostatik Potansiyeli	69
Şekil 29.	Poliimid (NTDA - DASDA) Dimere Ait Total Enerji Dönüşümü	73
Şekil 30.	Poliimid (NTDA - DASDA) Dimer Molekülünün Optimize Yapı Resmi	74
Şekil 31.	Poliimid (NTDA - DASDA) Dimerin Bağ Uzunlukları	74
Şekil 32.	Poliimid (NTDA - DASDA) Dimerin Mulliken Atom Yükleri	78
Şekil 33.	Poliimid (NTDA - DASDA) Dimer Molekülün DFT için HOMO, LUMO Haritaları	80
Şekil 34.	Poliimid (NTDA - DASDA) Dimerin Teorik Olarak Elde Edilen FT-IR Spektrumu	82
Şekil 35.	Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Teorik Olarak Elde Edilen TD-DFT UV-VİS Spektrumu	82
Şekil 36.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin ve Total Enerji Dönüşümü	83
Şekil 37.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerinin Optimize Edilmiş Yapı Resmi	83
Şekil 38.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin Mulliken Atomik Yükleri (PM6)	87
Şekil 39.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer İçin Ön Molekülün Atomik Orbital Bileşimi	89
Şekil 40.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin Teorik Olarak Elde Edilen FT-IR Spektrumu	90
Şekil 41.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin Total Enerji Grafiği	91

Şekil 42.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerinin DFT Metodu ile Optimize Edilmiş Yapı Resmi	91
Şekil 43.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin TD-DFT Metodu ile Optimize Yapı Resmi	92
Şekil 44.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer Molekülünün Bağ Uzunlukları	92
Şekil 45.	Poliimid (BPDA - DASDA) DFT ve TD-DFT Bağ Uzunlukları Korelasyon Grafiği	94
Şekil 46.	Poliimid (BPDA - DASDA) DFT ve TD-DFT Bağ Açılımları Korelasyon Grafiği	97
Şekil 47.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerinin DFT Metodu İçin Mulliken Atom Yükleri	98
Şekil 48.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin TD-DFT Metodu İçin Mulliken Atom Yükleri	98
Şekil 49.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer DFT/TD-DFT Mulliken Korelasyon Grafiği	100
Şekil 50.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin Teorik Olarak Elde Edilen FT-IR Spektrumu	105
Şekil 51.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin Teorik Olarak Elde Edilen ¹ H-NMR Spektrumu	106
Şekil 52.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin Teorik Olarak Elde Edilen ¹³ C-NMR Spektrumu	107
Şekil 53.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin Teorik ve Deneysel H-NMR Korelasyon Grafiği	109
Şekil 54.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer Molekülün DFT için HOMO, LUMO Haritaları	110
Şekil 55.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer Molekülün TD-DFT için HOMO, LUMO Haritaları	111
Şekil 56.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin DFT Metodu ile Moleküler Elektrostatik Potansiyeli	113
Şekil 57.	Poliimid (BPDA - DASDA) Dimerin Total Enerji Dönüşümü	117
Şekil 58.	Poliimid (BPDA - DASDA) Dimerin Optimize Edilmiş Yapı Resmi	118
Şekil 59.	Poliimid (BPDA - DASDA) Dimerin Mulliken Atom Yükleri Fotosu	121
Şekil 60.	Poliimid (BPDA - DASDA) Dimer Molekülün DFT için HOMO, LUMO Haritaları	124
Şekil 61.	Poliimid (BPDA - DASDA) Dimerin Teorik Olarak Elde Edilen FT-IR Spektrumu	125
Şekil 62.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin TD-DFT UV Spektrumu	126

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1. Yoğunluk Fonksiyonelleri	16
Tablo 2. SPDI Polimerik Bileşiklerinin Genel FT-IR Absorbansları	38
Tablo 3. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomer Molekülün Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Uzunlukları (Å)	41
Tablo 4. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomer Molekülünün Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Açılı (°)	42
Tablo 5. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Mulliken Atomik Yükleri, SM ab initio PM6 ile Hesaplanmıştır.	45
Tablo 6. HOMO, LUMO, Enerji Boşlukları (HOMO – LUMO) ve İlgili Poliimid (NTDA - DASDA) Moleküler Özellikleri	46
Tablo 7. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomer Molekülünün Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Uzunlukları (Å)	49
Tablo 8. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomer Molekülünün Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Açılı (°)	51
Tablo 9. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Optimize Mulliken Atom Yükleri	55
Tablo 10. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerine Ait Gerilme Titreşimleri	57
Tablo 11. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerine Ait Eğilme Titreşimleri	58
Tablo 12. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerine Ait Burulma Titreşimleri	59
Tablo 13. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerine Ait Düzlem Dışı Eğilme Titreşimleri	60
Tablo 14. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin ¹³ C-NMR DFT/TD-DFT (referans=TMS B3LYP/6-311+G(2d,p) GIAO) Kayma Değerleri	64
Tablo 15. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin ¹ H-NMR DFT/TD-DFT (referans= TMS B3LYP/6-311+G(2d,p) GIAO) Kayma Değerleri	64
Tablo 16. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerine ait Elektronegatiflik (χ) ve Küresel Elektrofil (ω) vb. Değerlerin Karşılaştırması	67
Tablo 17. DFT B3LYP / 6-31G (d, s) Temel Set Kullanılarak Elektrik Hesaplanan Dipol Momentleri(Debye), (au) Polarisability, β Bileşenleri	68
Tablo 18. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Seçilmiş NBO Sonuçları, (TD-DFT B3LYP / 6-31G++ (d, p) temel set)	71
Tablo 19. Poliimid (NTDA - DASDA) Dimer Molekülün Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Uzunlukları (Å)	75
Tablo 20. (Poliimid (NTDA - DASDA) Dimer Molekülün Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Açılı (°)	76
Tablo 21. Poliimid (NTDA - DASDA) Dimerin Optimize Mulliken Atom Yükleri	78

Tablo 22.	Poliimid (NTDA - DASDA) Dimer Molekülüne ait Elektronegatiflik (χ) ve Küresel Elektrofil (ω) vb. Değerleri	81
Tablo 23.	DFT B3LYP / 6-31G (d, s) Temel Set Kullanılarak Elektrik Hesaplanan Dipol Momentleri(Debye), (au) Polarisability, β Bileşenleri	82
Tablo 24.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer Molekülün Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Uzunlukları (Å)	84
Tablo 25.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer Molekülünün Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Açıları ($^{\circ}$)	85
Tablo 26.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer Molekülün Mulliken Atomik Yükleri, SM ab initio PM6 ile Hesaplanmıştır.	88
Tablo 27.	HOMO ve LUMO, Enerji Boşlukları ve İlgili (au) Moleküler Özellikleri	90
Tablo 28.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerine Ait Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Uzunlukları (Å)	93
Tablo 29.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer Molekülün Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Açıları ($^{\circ}$)	95
Tablo 30.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerinin Optimize Mulliken Atom Yükleri	99
Tablo 31.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerine Ait Gerilme Titreşimleri	101
Tablo 32.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerine Ait Eğilme Titreşimleri	102
Tablo 33.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerine Ait Burulma Titreşimleri	103
Tablo 34.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerine Ait Düzlem Dışı Eğilme Titreşimleri	104
Tablo 35.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin ^{13}C -NMR DFT/TD-DFT (referans= TMS B3LYP/6-311+G(2d,p) GIAO) Kayma Değerleri	107
Tablo 36.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin ^1H -NMR DFT/TD-DFT (referans= TMS B3LYP/6-311+G(2d,p) GIAO) Kayma Değerleri	108
Tablo 37.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer Molekülün HOMO, LUMO, Enerji Boşlukları (HOMO – LUMO) ve İlgili Moleküler Özelliklerin karşılaştırılması	111
Tablo 38.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer DFT B3LYP / 6-31G (d, s) Temel Set Kullanılarak Elektrik Hesaplanan Dipol Momentleri(Debye), (au) Polarisability, β Bileşenleri	112
Tablo 39.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin Seçilmiş NBO Sonuçları, (TD-DFT B3LYP / 6-31G++ (d, p) temel set)	115
Tablo 40.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerine Ait Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Uzunlukları (Å)	118
Tablo 41.	Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerine Ait Teorik Olarak Elde	119

	Edilen Bağ Açıları(⁰)	
Tablo 42.	Poliimid (BPDA - DASDA) Dimerin Optimize Mulliken Atom Yükleri	122
Tablo 43.	Poliimid (BPDA - DASDA) Dimer Molekülüne Ait Elektronegatiflik (χ) ve Küresel Elektrofil (ω) vb. Değerleri	124
Tablo 44.	DFT B3LYP / 6-31G (d, s) Temel Set Kullanılarak Elektrik Hesaplanan Dipol Momentleri(Debye), (au) Polarisability, β Bileşenleri	125



EK ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Ek Şekil 1.	4,4'-diamino-2,2'-stilbendisulfonik asit FT-IR Spektrumu	134
Ek Şekil 2.	1,4,5,8-Naftalentetrakarboksilik dianhidrit FT-IR Spektrumu	135
Ek Şekil 3.	3,3',4,4'-bifeniltetrakarboksilik dianhidrit FT-IR Spektrumu	136
Ek Şekil 4.	1,4,5,8-Naftalentetrakarboksilik dianhidrit ile Poilimid SPI-1 FT-IR Spektrumu	137
Ek Şekil 5.	3,3',4,4'-bifeniltetrakarboksilik dianhidrit ile Poilimid SPI-2 FT-IR Spektrumu	138
Ek Şekil 6.	1,4,5,8-Naftalentetrakarboksilik dianhidrit ile Poilimid SPI-1 ¹ H-NMR Spektrumu	139
Ek Şekil 7.	3,3',4,4'-bifeniltetrakarboksilik dianhidrit ile Poilimid SPI-2 ¹ H-NMR Spektrumu	140
Ek Şekil 8.	1,4,5,8-Naftalentetrakarboksilik dianhidrit ile Poilimid SPI-1 UV-VIS Spektrumu	141
Ek Şekil 9.	3,3',4,4'-bifeniltetrakarboksilik dianhidrit ile Poilimid SPI-2 UV-VIS Spektrumu	142
Ek Şekil 10.	Poliimid (NTDA – DASDA) in TGA grafiği	143
Ek Şekil 11.	Poliimid (BPDA – DASDA) in TGA grafiği	144

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PEM	Hücreleri polimer elektrolit membran
PEMFC	Hücreleri polimer elektrolit membran () yakıt hücreleri
SOFCs	Katı oksit yakıt hücresi
AFC	Alkalin yakıt hücresi
PAFC	Fosforik asit yakıt hücreleri
HFC	Hidrojen yakıt hücreleri
GDL	Gaz difüzyon tabakası
MPL	Mikro gözenek tabaka
GFC	Gaz akış kanalları
CL	Katalizör tabaka
PTFE	Nafion politetra floro etilen
PESF	Polieter sülfonlar
PEK	Polieter ketonlar
PI	Poliimitler
SPI	Sülfonlu poliimidler
Tg	Geçiş sıcaklığına
HNMR	Proton nükleer manyetik rezonansı spektroskopisi
UV-VIS	Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi
FT-IR	Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre
EA	Elementel analiz
SM	Semi Emprical teorik çalışma yöntemi
HF	Hartree-Fock teorik çalışma yöntemi
DFT	Yoğunluk fonksiyonel yöntemler teorik çalışma metodu

1. GİRİŞ

Güç kaynağı, sabit ve otomotiv uygulamaları gibi portatif cihazlar gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere yüksek verimli ve güvenilir tek PEM yakıt hücresi ve yığınları geliştirmek için önemli birçok araştırma çalışmaları yapılmaktadır[1]. Son zamanlarda özellikle malzeme ve akım yoğunluğunda önemli bir gelişme sağlanmış olup, bu da sonuç olarak güç yoğunluğunun artmasına ve cihazın daha verimli ve güvenilir olmasına neden olacaktır[2]. Proton değişim membranlarının (PEM) yakıt hücrelerinin 2001 yılında statik uygulamalarda ve 2003 yılında nakil uygulamalarında ticarileştirilmesine başlanmıştır. Bununla birlikte, bazı teknik zorluklar bu hedefe giden yolda engeller olarak kalmaktadır. Yani, bunlar yakıt hücresi sistemlerine ek olarak hidrojen yakıtının altyapısı ve depolanması ile ilgilidir. En önemli konulardan biri, yakıt hücresinin kendisinin yüksek maliyeti. Teknolojiyi, güç kaynakları olarak uygulayan diğer teknik engeller, farklı çalışma koşulları altında performans, güvenilirlik ve dayanıklılıktır[3]. Yakıt hücresi kullanım ömrü gereksinimleri, uygulamaların doğası gereği, otomobiller için 5000 s'den otobüsler için 20.000 saate ve sürekli çalışmayla statik uygulamalar için 40.000 saate kadar değişmektedir. Yakıt hücresinin hedeflenen yaşına rağmen, ulaştırma sektöründe, bunlar statik uygulamalardan çok daha düşüktür, başlatma ve kapatma işlemleri gibi çalışma koşulları, yük döngüsü ve donma-çözülme gibi dinamik yükler, bu hedefi akım için çok zorlaştırır mevcut teknolojiler.

Yakıt hücrelerinin üretilmesi ve montajı, operasyonel şartlar, kontrol stratejileri, materyallerin bozulması, kirlilikler ve kirleticiler, performanslarını ve güvenilirliklerini değerlendirirken göz önünde bulundurulması gereken başlıca kaygılardır[4].

PEM yakıt hücrelerinin performans bozulma ve kullanım ömrünü anlamak için aşağıdaki terimler ve tanımlar;

- **Güvenilirlik:** tanımlanmış çalışma süresi içinde normal çalışma koşullarında çalışırken gerekli olan fonksiyonları yerine getirmek için yakıt hücrelerinin kapasitesi.

Bu, önemli bir güvenilirlik sorununa ve kabul edilebilir düzeyde performansa neden olan arıza modlarını kapsar.

- **Dayanıklılık:** bir yakıt hücresinin zamanla performans bozulmasına direnme kapasitesi. Dayanıklılıktaki bozulma, kurtarılamayan bir hataya yol açar. Bu hesap verebilirlik, operasyonel hücrenin yaşı ile yakından bağlantılıdır.

- Stabilité: Hücre çalışırken enerji kaybını telafi etmek için bir yakıt hücresinin kapasitesi. Kararlılık çürümesi, cihazın zayıf su ve ısı yönetimi gibi çalışma koşullarıyla yakından ilişkilidir.

Bir yakıt hücresinin genel bozulma oranının güvenilirliği ve performansı genellikle, belirli bir süre boyunca herhangi bir kesinti olmaksızın, çalışırken (sürekli bir durumda) ölçüldüğünde ölçülür. Yakıt hücresinin performansı, dayanıklılık ve kararlılık bozunma oranlarının toplamı olarak ifade edilebilir.

Yakıt hücresinin kararlı durumda veya hızlandırılmış koşullarda çalışma koşullarını içerir. Kararlı hal ve hızlandırılmış durumlar hava ve / veya yakıt açlığı yükünü veya termal çevrimleri içerir[5]. Saf metanol içerisindeki hidrojenle elektrik enerjisine dönüştüren bir elektrokimyasal reaksiyon ile oksijenle birleştirilebilir. Bu tip çalışma prosesleri elektrokimyasal yakıt hücresi veya yalnızca yakıt hücresi olarak değerlendirilir. Yakıt hücreleri içten yanmalı motorlara kıyasla temiz, sessiz, hareketli parça içermeyen ve yüksek verimli, elektrik ve ısı enerjisi üreten araçlardır. Yakıt hücreleri elektrik gereksinimleri olan her alanda kullanılmaktadır. Yakıt hücrelerinin dışarıdan sürekli yakıt beslemesi yapıldığından elektrik üretimi sürdürebilen az yer kaplayan güç yoğunlukları yüksek olan sistemlerdir. Yakıt hücrelerin temel devre elemanları arasında önemli bir yere sahip olan elektrolit tabakasıdır. Bu tabakanın türüne göre yakıt hücreleri polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücreleri ya da PEMFCs[6, 7], Katı oksit yakıt hücresi (SOFCs)[8, 9], Alkalın yakıt hücresi (AFCs)[10, 11], Fosforik asit yakıt hücreleri (PAFCs)[12, 13], Erimiş karbonat yakıt hücresi şeklinde sınıflandırılır[14, 15].

Çalışmamamızın temeli olan polimer elektrolit membranların kullanıldığı, PEM yakıt hücrelerinin anot elektrotunda hidrojenin proton ve elektrona ayrılması sağlanır. Elektrolit olarak proton iletkenliği yüksek olan membranlar tercih edilir. Membranlar katı iyon değıştiren polimerik malzemeden oluşur. Bu amaçla ticari olarak kullanılan Nafion, Aciplex, Doe ya da Sülfonik asit polimerleri gibi malzemeler kullanılmaktadır. PEM yakıt hücrelerinin diğer yakıt hücrelerinden üstünlüğü korozyon ve deformasyona daha dayanıklı olmasıdır ayrıca kullanılan polimerik membran tabakasının katı olması, taşınabilirlik, modellerin hazırlanmasında ve kullanılmasında bir üstünlük sağlayacaktır[16, 17].

Polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücreleri üzerine yapılan çalışmalar iki noktada toplanmıştır. İlki yakıt hücre modülasyonlarının hazırlanmasında maliyet düşürme çalışmaları ve ikinci önemli husus ise yüksek verim elde etme çalışmalarıdır. PEM yakıt pillerinin etkinli membran tabakasının etkinliğine bağlıdır. Yakıt pillerinde kullanılan membran tabakasının yüksek sıcaklıkta iyi performans ve dayanıklılık göstermesi gerekir. Yüksek sıcaklık dayanımları iyi olan ve hücre ekipmanında performansı yüksek olan membranlardan bir tanesi fosforik asitle fonksiyonel hale getirilmiş polibenzimidazol polimerleridir. Bu tabakanın mümkün olduğu kadar üst düzeyde proton iletkenliği ve tabaka kalınlığının en ince düzeye getirilmesidir. Laboratuvar çalışmaları tek bir hücre üzerindeki dizayn, verim hesaplama yapılır. Burada denen geliştirilen ve özellikleri karakterize edilen elektrot ve membran tabakaları seri olarak birbirine bağlanır. Ticari boyutta çalışmalarda yakıt hücrelerinin paket haline gelmesiyle elde edilen yoğun yakıt hücrelerinin kullanımını gerektiren çalışmalara bağlıdır[17].

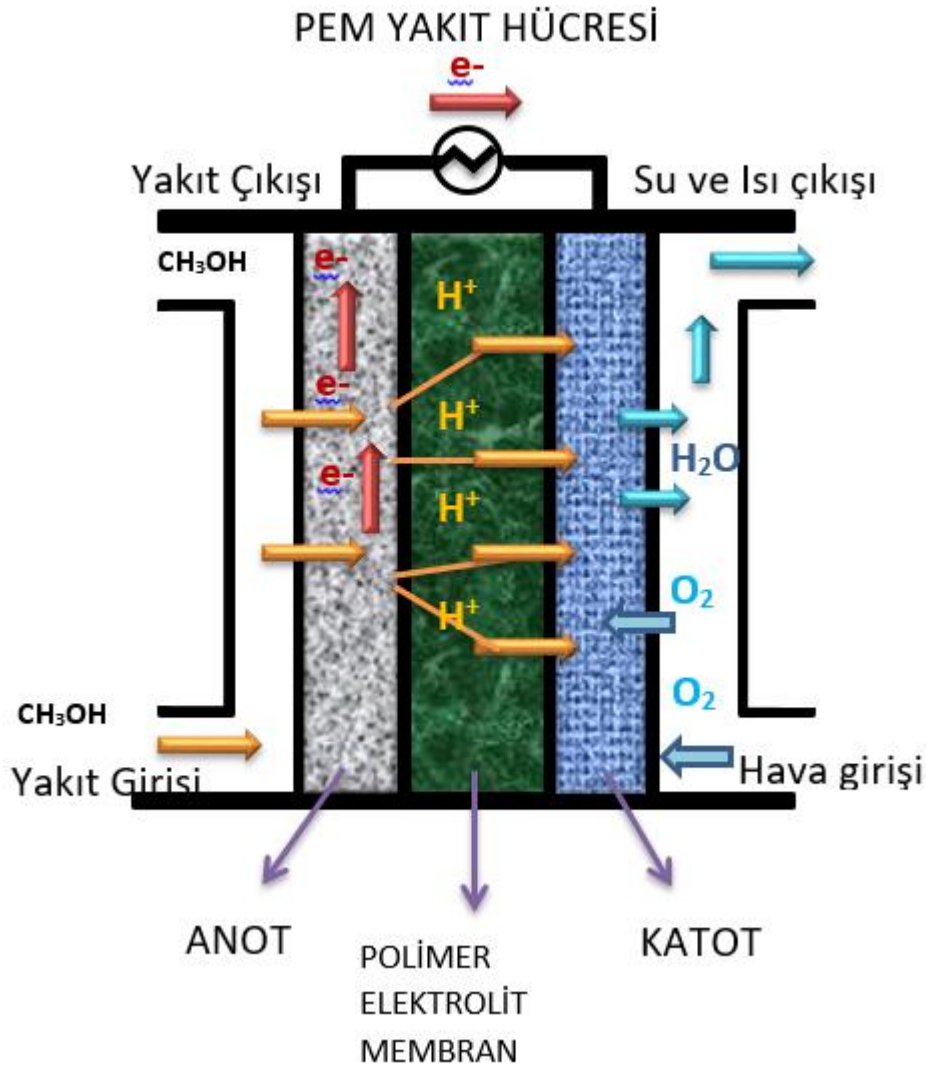
1.1. Yakıt Hücreleri

Hidrokarbon esaslı petrol, doğal gaz ve kömür kullanımı her yıl hızla artan bir çevre kirliliğine neden olmaktadır. Dünyanın çoğalan nüfusunun enerji gereksinimlerine karşılık, petrol ve doğal gaz türü yakıtlarının rezervlerinin azalması, farklı ve temiz enerji kaynaklarına yönelimi sağlamaktadır[4, 18].

Yakıt hücreleri, platin katalizör serilerinin kullanıldığı kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren cezbedici alternatif enerji araçlarıdır. Günümüzde yakıt hücreleri enerji ihtiyacı duyulan, uzay araştırmaları, otomotiv, hava araçları, deniz araçları, sanayi ve konutlar gibi her alanda kullanılmaktadır. Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı bu araçların geliştirilmesi Hidrojenin ekonomisinin verimli bir şekilde temin edilmesine bağlıdır. Hidrojen Yakıt Hücreleri (HFCs)[19] elektrokimyasal proses sonucu enerjiyi elektrik ve ısı enerjisine dönüştüren, atık olarak da sadece su çıkışı olan araçlardır[4, 20, 21].

Yakıt hücreleri birçok sınıflandırması mevcuttur. Elektrolit kullanımına göre sınıflandırılmada polimer bileşiklerinin kullanıldığı yakıt hücrelerine Polimer Elektrolit

Membran (PEM) denir. Taşınabilir araçlar için enerji sağlamada ve ısı ve enerji kombinasyonunu için PEM yakıt hücreleri idealdir. PEM yakıt hücreleri cezbedici özellikleri, yüksek enerji yoğunluğu, hızlı başlatılır olması ve yüksek veriminden dolayı taşıma araçlarında önemlidir. Ayrıca bu hücrelerin dizaynı, hafif olması hareketsiz elektrolit olan katı polimer membranların kullanılması PEM yakıt hücrelerinin gelecek vaat eden enerji kaynağı olmasını sağlar. PEM yakıt hücrelerinde proton iletken elektrolit olarak polimer membran ve platin bazlı katalizörler kullanılmaktadır. Bu hücrelerin kayda değer önemli özelliği düşük sıcaklıklarda verimli olarak çalışma kapasiteleridir[17]. Şekil 1 de PEM yakıt hücresinin şematik olarak göstermektedir.



Şekil 1. Polimer Elektrolit Membran (PEM) Yakıt Hücresi

PEM yakıt hücrenin düşük sıcaklıkta çalışması ve yüksek güç yoğunluğuna sahip olması gerekir. Yakıt hücrelerinde kullanılan elektrot ve elektrolit seçimi önemlidir. Anot elektrotunda hidrojenin elektron ve protona dönüşmesinin yüksek düzeyde olması gerekir kullanılan elektrolitin elektron geçişine izin vermemesi ancak proton için iyi bir taşıyıcı olması gerekir. Membran seçimi yakıt hücresinin verimi, çalışma sıcaklığı gibi bir çok kriter için önemlidir. Yeni tip membranların geliştirilmesi için literatürde birçok çalışma mevcuttur. Günümüze kadar yapılan araştırmalar içerisinde Nafion, fosforik asit kullanılan polibenzimidazol katkılanmış polimerik membranlar proton iletiminde en verimli olanlardır. Ancak PEM yakıt hücrelerin düşük ve yüksek sıcaklık skalada etkisini en üst düzeye taşınması yeni tip membranların geliştirilmesi ve sentezlenmesine bağlıdır.

1.1.1 PEM yakıt hücre teknoloji uygulamaları ve şu andaki durumu

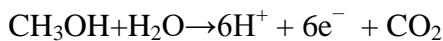
PEM yakıt hücrelerinin önemli uygulamasının odaklandığı nokta çevrede potansiyel etkisinde green house gazlarının kontrol edilmesindedir. Diğer uygulamalar enerji yenilenmesi noktasındadır. Önemli motor şirketleri yüksek enerji dönüşümü ve harika dinamik karakteristiklerinden dolayı PEM yakıt hücrelerinde birçok araştırmaları kendi bünyelerinde gerçekleştirmektedirler. Büyük araba firmaları yakıt hücreleri ile çalışan arabalarının geliştirmişlerdir. Ayrıca ticari olarak kullanımı için 2015 yılını ilan etmişlerdir. Dağıtılabilir yakıt hücre sistemleri küçük ölçekte (50- 250 kW 10 kW altında ki ev kullanımları) planlanmıştır. Ayrıca ilk dizaynlarda PEM yakıt hücrelerinde ortaya çıkan ısının evde kullanılması planlanmıştır[22]. Yakıt hücreleri için diğer gelecek vaat eden nokta ise taşınabilir enerji kaynaklarıdır. Modern taşınabilir elektrik araçları dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları taşınabilir radyo iletişim araçları için taşınabilir yakıt hücresi ile devamlı uzun süreli güç sağlar. Yakıt hücrelerin maliyetleri bu alanda gelişmelerin hızını azaltan bir faktördür. Önemli elektronik firmaları Sony, Toshiba, Motorola, LG, Samsung, gibi portabil yakıt hücreleri üzerine çalışmaları mevcuttur.

1.1.2. Yakıt hücresinin çalışma prensibi

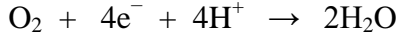
Spesifik olarak Şekil 2 'de gösterilen yakıt hücresinde birçok fiziksel taşınmalar ve elektrokimyasal olayların kombinasyonundan ibarettir. PEM yakıt hücresinin kalbi kabul edilen polimer elektrolit gazların geçişine izin vermezken sadece hidrojen iyonlarının geçişini sağlar. Bu bakımdan bu polimer proton değiştirebilen membran olarak adlandırılır[23, 24]. Membran gözenekli yapıya sahip iletken iki elektrot arasında bir elektrolit gibi hareket etmektedir. Bu elektrotlar genellikle karbon fiberlerden yapılmaktadır. Elektrot ve membranlar arasında platin ve diğer malzemelerden meydana gelmiş katalizörler bulunur. Elektrokimyasal reaksiyonlar elektrolit ve membran arasındaki katalizör yüzeyinde meydana gelmektedir. Bir PEM hücresi aşağıdaki işlem basamaklarını takip eder.

1. Hidrojen gazı ve hava pompa yardımıyla gaz akış kanallarından anot ve katoda iletilir. (GFC)
2. H₂ ve O₂ akımı kendi kısımlarındaki gözenekli tabakalara GDLs/MPLs ve oradan katalizörlere CL difüze olur.
3. H₂ anot katalizöründe yükseltgenerek proton ve elektron ayırımı gerçekleşir.
4. Oluşan proton membran boyunca taşınır.
5. Elektronlar karbonla desteklenmiş anot akım toplayıcısına iletilir. Oradan katot akım toplayıcısına iç akım olarak iletilir.
6. O₂ protonlarla ve iletilen elektronlarla katot CL'de indirgenerek su oluştururlar.
7. Oluşan su katot CL dışına katot GDL/MPL 'ye doğru taşınır. Nihayetinde GFC yardımıyla yakıt hücresi dışına atılır.
8. Verimsizlikten dolayı oluşan ısı başlıca katot katalizör tabakada gerçekleşen oksijen yavaş indirgenmesi ve karbon destekli bipolar tabakadan yakıt hücresi dışına aktarımlardan dolayı oluşur.

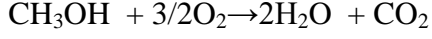
Anotta gerçekleşen elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonu:



Katotta gerçekleşen elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu:



İndirgenme ve yükseltgenmenin gerçekleştiği toplam elektrokimyasal reaksiyon ise;



Taşınma olayı üç boyutludur çünkü yakıt (H_2) ve oksidant (O_2) akışı anot ve katot gaz akış kanallarında gerçekleşir. Proton taşınması membrana doğru olur. Gaz taşınma olayı ise kendine yakın elektrottaki gaz difüzyon tabakalarında ve katalizör tabaklarına geçer.

PEM yakıt hücrelerinin en önemli avantajı düşük sıcaklıklarda çalıştırabilmeleridir. Membran olarak kullanılan polimer malzemenin yüksek maliyette oluşu bu sistemin en önemli dezavantajıdır.

Bir hidrojen-oksijen yakıt pilinin ideal verimi 0,83 kutuplar arasındaki elektrik potansiyeli 1,23 V dır. Gerçekte elde edilen gerilim değerleri, işlemlerin tersinmezliği nedeniyle bu hesaplamalarla belirlenenden bir miktar küçük olmaktadır.

Yakıt pillerinin verimlerinin artırılması aşağıdaki parametrelere bağlıdır.

- Gaz yakıt-elektrot-elektrolit temas yüzeylerinin artırılması
- Elektrotlarla birlikte veya elektrotlar üzerinde katalizörlerin kullanımı,
- Daha uygun elektrolitin bulunması,
- Basıncın artırılması,
- Sıcaklığın artırılması,
- Uygun yakıtın ya da yakıt değişikliğinin sağlanması,
- Farklı bileşimlere sahip ucuz membranların eldesi gibi faktörlere bağlıdır.

1.1.3. Yakıt Hücresinde Membran Tabakası

Membran olarak anottan katotta doğru proton iletkenliğini sağlayan ince elektrolit tabakası kullanılır[25]. Kalınlığı genellikle 10-100µm arasında değişir. Yüksek iyon iletkenliğini sağlayan membran materyalleri en çok tercih edilenlerdir. Ayrıca bu tabaka elektron geçişini ve anottan hidrojen yakıtını katottan ise oksijenin geçişinin engellemesi gerekir. Ek olarak membran tabakasının HO• - HOO• radikal türlerinin ile çevresinde kimyasal kararlılığı istenir. Yakıt hücresinin çalışma sıcaklığında termal kararlılığı sahip olması ve mekanik olarak dayanıklı olması istenir. Günümüzde kullanılan membranlar perflorosülfonik asit üzerine temellenmiştir. En önemlisi 1960'larda DoPont firması tarafından geliştirilen Nafion 'dur. Nafion politetra flor etilen (PTFE ticari olarak teflondur) yapı iskeletine sahiptir. Bu yapı membrana fiziksel gerilim sağlar. Nafionda bulunan sülfonik asit grupları proton taşınmasını sağlar. Ayrıca perflorinlenmiş polimer materyalleri PEM yakıt hücresi uygulamalarında kullanılmaktadır. PEM yakıt hücrelerinde membran materyallerin yüksek sıcaklık (100-200°C) kullanılabilir olanları tercih edilir. Amaç CO tolerans avantajına ve soğutma stratejilerine yardımcı olur.

Membran olarak genellikle Genel olarak yapısında -SO₃H grubu ihtiva eden polimerler kullanılmaktadır. Yüksek verime ulaşmak için PEM yakıt hücresinde kullanılacak membranların aşağıdaki özelliklerde olması gerekmektedir.

- minimum direnç kaybı ve sıfır elektronik iletkenliğiyle yüksek akım sağlamak için yüksek proton iletkenliği
- yeteri kadar mekanik güç ve dayanıklılık,
- çalışma koşulları altında kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık,
- dizin içerisinde nem kontrolü sağlanabilmesi, (anlayamadım)
- kulombik verimliliği maksimize etmek için çok düşük yakıt ve oksijen geçişi,
- üretim fiyatının amaçlanan uygulamalar için uygun olması

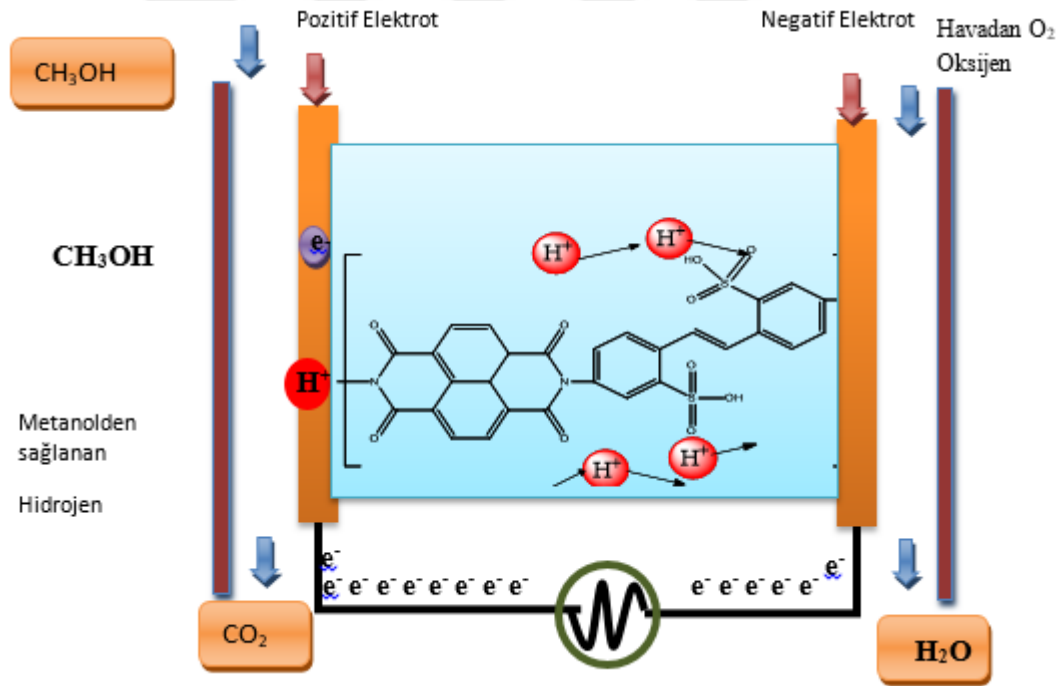
PEM yakıt hücrelerinde perfloro, hidrokarbon ve aromatik yapıda polimerik membranlar kullanılmaktadır.

Perfloro membranlarda ana zincir teflon yapısındadır ve ana zincire aşılınmış yan zincirlerin uçlarında sülfonik asit grupları bulunmaktadır. Hidrofobik ve hidrofilik yapı

içerdiği için su ve H^+ iyonu iletimi kolayca sağlanabilmektedir. H^+ iletimi sülfonik asit grupları üzerinden yürür ve her iyon başına 1-2,5 su molekülü anottan katoda taşınır.

Hidrokarbon membranların perfloro membranlara göre bazı avantajları vardır. Daha ucuzdurlar, ticari olarak bulunabilir ve kimyasal yapıları su alımını arttırmak amacıyla polar grupların eklenmesi için uygundur. Buna karşılık hidrokarbon membranlarda proton iletkenliği perfloro membranlara göre düşüktür. Ayrıca kimyasal ve ısıl olarak kararlı değildirler ve ömürleri kısadır[26]

Ana zincirde veya yan zincirlerde aromatik gruplar içerenler yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. Aromatik gruplara sahip olan poliarilenlerin T_g değeri $200^\circ C$ 'den büyüktür ve yüksek sıcaklıkta kararlıdır. Aromatik gruplar elektrofilik ve nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarına olanak sağlarlar. Polieter sülfonlar (PESF), polieter ketonlar (PEK), poliesterler, poliarilen eterler ve poliimitler (PI) bazı poliarilenler membran olarak kullanılabilir.



Şekil 2. PEM Yakıt Hücresinde Polimer Membranın Çalışma Şekli

1.2. Teorik Hesaplama Yöntemleri

Kullanılan teorik hesaplama yöntemleri, şimdiye kadar elde edilmemiş veya edilememiş ve gerçek koşullarda oluşamayacak bileşikler için kolayca uygulanabilmektedir ve

istenen sonuçlar alınabilmektedir. Tek bir deneyle moleküler yapı, elektron yükleri, bağ uzunlukları bağ açıları, enerjiler, dipol moment vb. gibi birçok bilgiyi verebilecek bir yöntem yoktur. Bazı teorik çalışmalarda deneysel yöntemlerden daha hassas sonuçlar elde edilebilmektedir. Hesaplama yöntemlerinde elde edilen verilerin sonuçlarının güvenilirliği oldukça yüksektir. En hassas deneysel çalışmalarda dahi elde edilen değerlerin doğruluğu kişinin gözlem ve hassasiyetine bağlıdır. Yüksek maliyet gerektiren deneysel çalışmalar, teorik çalışmalar ile veriler hazırlanarak bilgisayar süresi içerisinde sonuçlandırılabilir. Fakat teorik hesaplamalar deneysel çalışmaların yerini alamaz. Araştırmacılar için gerçek ve güvenilir olan sonuç deneysel veriler olacaktır. Genellikle deneysel veriler ile teorik çalışma sonucu elde edilen veriler karşılaştırılıp yorumlanmaktadır. Deneysel çalışma ile açıklanamayan bir sonuç teorik çalışma ile yorumlanıp aydınlatılabilmektedir. Teorik veriler deneysel verileri yönlendirici ve aydınlatıcı olmaktadır[27].

1.2.1. Yarı-Empirik Yöntemler(Semiempirical)

Semiempirical hesaplamalar, bir Hamiltonian ve bir dalga fonksiyonuna sahip olmaları için HF hesaplamasıyla aynı genel yapıya sahip olarak yapılır. Bu çerçevede, belirli bilgi parçalarına yaklaşılmakta veya tamamen ihmal edilmektedir. Genellikle, çekirdek elektronlar hesaplamaya dahil edilmez ve sadece minimum bir temel seti kullanılır[26]. Ayrıca, iki elektronlu integrallerin bazıları hesaplamaya katılmamıştır. Hesaplamanın bir kısmını atlayarak getirilen hataları düzeltmek için yöntem parametrize edilir. İhmal edilen değerleri tahmin etmek için parametreler, sonuçları deneysel verilere veya ab initio hesaplamalarına göre hesaplayarak elde edilir. Genellikle, bu parametreler hariç tutulan bazı integrallerin yerine geçer[28].

Yarı empirik hesaplamaların avantajı, ab initio hesaplamalarından çok daha hızlı olmalarıdır. Yarı empirik hesaplamaların dezavantajı, sonuçların düzensiz olabileceği ve daha az özelliklerin güvenilir bir şekilde tahmin edilebiliyor olmasıdır. Hesaplanan molekül, metodu parametrelendirmek için kullanılan veritabanındaki moleküller ile aynıysa, sonuçlar çok iyi olabilir. Hesaplanan molekül, parametre setindeki herhangi bir şeyden önemli ölçüde farklıysa, cevaplar çok zayıf olabilir. Örneğin, siklopropan ve küban içindeki karbon atomları, diğer birçok moleküldeki bileşiklerden önemli ölçüde farklı bağ açılarına sahiptir; bu nedenle, bu moleküller, parametrelendirmeye dahil

edilmedikçe iyi tahmin edilemeyebilir. Bununla birlikte, yarı-empirik yöntemler, moleküler mekanik hesaplamaları gibi ayarlanan parametrelere duyarlı değildir[29].

Yarı empirik yöntemler, çeşitli sonuçların çoğaltılması için parametrelendirilir. Çoğu zaman, geometri ve enerji (genellikle oluşum ısısı) kullanılır. Bazı araştırmacılar, parametre belirleme setine dipol momentleri, reaksiyon sıcaklıkları ve iyonlaşma potansiyellerini dahil ederek bunu genişletmiştir.[30] Elektronik spektrumlar veya NMR kimyasal kaymaları gibi belirli bir özelliği yeniden üretmek için birkaç yöntem parametreleştirilmiştir. Parametre setinde belirtilenler dışındaki özellikleri hesaplamak için yarı empirik hesaplamalar kullanılabilir.

Pek çok yarı empirik yöntem, enerjileri oluşum ısıları olarak hesaplar. Araştırmacı, termodinamik düzeltmeler parametrelemede gizli olduğundan, bu enerjilere sıfır noktalı düzeltmeler eklememelidir[31].

Yarı empirik dalga fonksiyonundan CIS hesaplamaları, elektronik uyarılmış durumları hesaplamak için kullanılabilir. Bazı yazılım paketleri, yarı-empirik referans alanından CIS dışındaki CI hesaplamalarının yapılmasına izin verir. Bu, tek belirleyici bir dalga fonksiyonu ile doğru bir şekilde tarif edilmeyen bileşiklerin modellenmesi için iyi bir tekniktir. Yarı empirik CI hesaplamaları, genellikle iki kez (bir kez CI ile ve bir kez de parametre) korelasyon içerdiklerinden, sonuçların doğruluğunu arttırmaz.

Yarı empirik hesaplamalar organik kimyanın tanımlanmasında çok başarılı olmuştur, burada yoğun olarak kullanılan az sayıda element vardır ve moleküller orta büyüklüktedir. İnorganik kimyanın tanımı için özel olarak bazı yarı empirik yöntemler geliştirilmiştir. Aşağıdakiler, en yaygın kullanılan yarı deneysel yöntemlerden bazılarıdır[31, 32].

1.2.1.1. Hückel

Hückel metodu ve en eski ve en basit yarı empirik metotlardan biridir. Bir Hückel hesaplaması sadece düzlemsel konjuge hidrokarbondaki değer π değerlik elektronlarını modellemektedir. Bağlanmış atomlar arasındaki etkileşimi tanımlamak için bir parametre kullanılır. İkinci bir atom etkisi yoktur. Hückel hesaplamaları, yörüngesel simetriyi yansıtır ve yörüngesel özellikleri nitel olarak tahmin eder. Hückel

hesaplamaları, konjuge bileşikler hakkında kaba kantitatif bilgi veya kalitatif bilgi sağlayabilir, ancak bugün nadiren kullanılır[33].

1.2.1.2. PM3

Parametreleme metodu 3 (PM3), AM1 yöntemiyle neredeyse aynı denklemleri, geliştirilmiş bir parametre grubuyla birlikte kullanır. PM3 yöntemi şu anda organik sistemler için son derece popüler. Hidrojen bağ açıları için AM1'den daha doğrudur, ancak AM1 hidrojen bağ enerjileri için daha doğrudur. PM3 ve AM1 yöntemleri de, bu hesaplamalara çözme etkilerini dahil etmek için algoritmaların bulunmasından dolayı diğer yarı deneysel yöntemlerden daha popülerdir[34].

PM3'ün bilinen bazı güçlü yönleri ve sınırlamaları da vardır. Genel oluşum ısıları, MNDO veya AM1'den daha kesindir. Hipervalent moleküller de daha doğru tahmin edilmektedir. PM3, peptidlerde C-N bağı etrafında dönme bariyerinin çok düşük olduğunu tahmin etme eğilimindedir. Si ve halojenür atomları arasındaki bağlar çok kısa. PM3 ayrıca germanyum bileşikleri için hatalı elektronik durumları da öngörme eğilimindedir. sp^3 azotunu her zaman piramidal olarak tahmin etme eğilimindedir[35]. Bazı sahte minimaler tahmin ediliyor. Proton eğilimleri doğru değil. Bazı polisiklik halkalar düz değildir. Azot üzerindeki öngörülen yük yanlıştır. Bağlanmayan mesafeler çok kısa. Hidrojen bağları yaklaşık 0.1Å ile çok kısa, ancak oryantasyon genellikle doğru. Ortalama olarak, PM3 enerjileri ve bağ uzunluklarını AM1 veya MNDO'dan daha doğru tahmin eder[30, 32].

1.2.1.3. PM3/TM

PM3 / TM, PM3 yönteminin, geçiş metalleriyle kullanım için d orbitalleri içerecek bir uzantısıdır. Diğer birçok yarı empirik yöntemin aksine, PM3 / TM'nin parametreleştirilmesi yalnızca X ışını kırınım sonuçlarından elde edilen geometrilerin çoğaltılmasına dayanır. PM3/TM ile elde edilen sonuçlar metal merkezinin koordinasyonuna bağlı olarak makul olabilir veya olmayabilir. Bazı geçiş metalleri, iyi çalıştığı belirli bir hibridizasyonu tercih etme eğilimindedir.

Yarı empirik yöntemler, özellikle PC veya Macintosh bilgisayarlarda uygun hale getirmek için yeterince düşük hesaplama gereksinimlerine sahip organik moleküller için

faydalı olabilecek kadar doğru sonuçlar sağlayabilir. Bu yöntemler genellikle moleküler geometri ve enerjiyi öngörmeye iyidir. Yarı empirik yöntemler, titreşim modlarını ve geçiş yapılarını tahmin etmek için kullanılabilir, ancak bunu ab initio yöntemlerinden daha az güvenilir bir şekilde yapın. Yarı deneysel hesaplamalar, Van der Waals ve dağılım molekülleri arası kuvvetler için, yaygın temel fonksiyonların bulunmamasından dolayı genellikle kötü sonuçlar verir[36].

1.2.2. Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan Teorisi (HF/SCF)

Hartree-Fock teorisi, ab initio yöntemlerinin ve yarı deneysel kuantum mekaniksel yöntemlerinin çoğunun başlangıç noktasıdır. Elektron-elektron etkisi özellikle hesaba katılmamıştır. Sadece onun ortalama etkisi hesaba katılır. Avantajı çok elektronlu Schrödinger denklemini basit tek elektronlu denklemlere dönüştürmesidir. Hartree-Fock teorisinin en önemli problemi, moleküler bir sistem içindeki özellikle karşıt spinli elektronlar arasındaki korelasyonları tanımlamada yetersiz oluşudur.

Bu yöntemle ilgili elektron korelasyon eksikliği ve bunun geçiş metal sistemlerdeki önemi, sayısal sonuçların geçerliliğini sınırlar. SCF (Self Consistent Field) sonuçları elektron korelasyon etkileri ile diğerlerinden biraz kötü olmasına rağmen HF/3-21G ve HF/6-31G* hesaplamaları uygun geometriler sağlar ve pratik anlamda muhtemelen yararlıdır. HF/SCF hesaplamalar, hata iptali önemli bir rol oynadığında nispi kaymaların yorumu için oldukça kullanışlı olmuştur.

HF dalga fonksiyonu, elektron korelasyonunu antisimetri nedeniyle kısmen göz önüne alır. SCF (self consistend field) metodunda elektronların, diğer elektronların ortalama bir potansiyeli içinde hareket ettiği kabul edilir ve anlık elektron-elektron etkileşmelerini göz ardı eder. Bu nedenle, Hartree-Fock teorisi kullanılarak yapılan bir hesaplamada moleküler sistem için elde edilen toplam elektronik enerji (HF enerjisi) en doğru ya da en düşük enerji değildir. Sistemin non-rölativistik enerjisi (deneysel enerji) ile HF enerjisi arasındaki fark korelasyon enerjisi olarak tanımlanır. Elektron korelasyonunun ihmali bu teoriyi bazı amaçlar için uygunsuz yapar. Dengedeki türlerle ilgilenildiğinde korelasyon etkileri çok önemli değildir. Fakat yine de kantitatif sonuçlar gerektiğinde elektron korelasyon etkilerini hesaba katmak gerekir. Elektron korelasyon etkisini hesaplamalarına dahil eden SCF metotları post-SCF (varyasyon teorisi) metotları olarak adlandırılır[37].

Hartree-Fock yaklaşımı, N elektronun ortalama potansiyelinde elektronun enerji seviyeleri hesabıdır. Bu matematiksel olarak, elektronların dalga fonksiyonu, N elektronun tek elektron fonksiyonlarının çarpımı olarak alınmasıdır. N elektronlu bir sistem için Hamiltonianın genel formu:

$$H = \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 - \frac{1}{r_{iA}} - \frac{1}{r_{iB}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \dots \right)$$

Elektronlar: 1,2,3,... Çekirdekler: A,B,C,...

Enerji ifadesini, sistemin toplam elektronik enerjisine katkıda bulunan üç tip etkileşimin genel bir formu şeklinde yazmak daha uygun olacaktır. İlki, çekirdek alanında hareket eden her bir elektronun potansiyel enerjisidir. İkincisi elektron çiftleri arasındaki elektrostatik itmelerden gelir. Bu etkileşimler, elektron-elektron arasındaki uzaklığa bağlıdır. Üçüncüsü ise değiş tokuş etkileşimidir[38, 39].

1.2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi(DFT)

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) son yıllarda çok popüler oldu. Bu, benzer doğruluğa sahip ve diğer yöntemlerden daha az hesaplama hassasiyete sahiptir. Bu teori diğer ab initio yöntemlerinden daha yakın zamanda geliştirilmiştir[40]. Bu nedenle, bu teori ile henüz keşfedilmemiş problem sınıfları vardır, bu da bilinmeyen sistemlere uygulanmadan önce metodun doğruluğunu test etmeyi çok daha önemli hale getirir[41].

1.2.3.1. Temel Teori

DFT'nin arkasındaki öncül, bir molekülün enerjisinin bir dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğundan belirlenebileceğidir. Bu teori Hohenberg ve Kohn tarafından bunun mümkün olduğunu belirten bir teorem ile ortaya çıkmıştır. Orijinal teorem, yalnızca bir molekülün temel durum elektronik enerjisini bulmak için uygulanır. Bu teorinin pratik bir uygulaması, Hartree-Fock yöntemine benzer bir yöntem geliştiren Kohn ve Sham tarafından geliştirilmiştir[42, 43].

Bu formülasyonda, elektron yoğunluğu matematiksel formda HF orbitallerine benzer temel fonksiyonların doğrusal bir kombinasyonu olarak ifade edilir. Kohn-Sham orbitalleri denilen bu fonksiyonlardan bir belirleyici oluşur. Enerjiyi hesaplamak için kullanılan bu yörünge belirleyicisinin elektron yoğunluğudur. Bu prosedür gereklidir,

çünkü Fermion sistemleri yalnızca antisimetrik bir dalga fonksiyonundan kaynaklanan elektron yoğunluklarına sahip olabilir. Kohn-Sham orbitallerinin yorumlanması üzerine bazı tartışmalar olmuştur. İlişkilendirilmiş hesaplamalardan ya HF orbitallerine ya da doğal orbitallerine matematiksel olarak eşdeğer olmadıkları kesindir[44, 45]. Bununla birlikte, Kohn-Sham orbitalleri, elektronların bir moleküldeki davranışını tanımlamaktadır, tıpkı bahsi geçen diğer orbitallerin yaptığı gibi. DFT orbital özdeğerleri, HF orbital enerjilerinin yanı sıra fotoelektrik spektroskopi deneylerinden elde edilen enerjilerle eşleşmiyor. Halen tartışılmakta olan sorular benzerliklerin nasıl atanacağı ve farkların nasıl fiziksel olarak yorumlanacağıdır[43, 46].

Elektron yoğunluğu için enerji elde etmek üzere bir yoğunluk fonksiyonu kullanılır. Bu durum elektron yoğunluğunda fonksiyonel bir işlevdir. Tam yoğunluk fonksiyonelliği bilinmemektedir. Bu nedenle, avantaj veya dezavantajları olan farklı fonksiyonellerin bir listesi vardır. Bu fonksiyonellerin bazıları temel kuantum mekaniğinden, bazıları ise deneysel sonuçları en iyi şekilde üretmek için geliştirilmiştir[26]. Bu nedenle, özünde DFT'nin initio ve semiempirical versiyonları vardır. DFT ya ab initio yöntemi olarak ya da kendi başına bir grupta sınıflandırılma eğilimindedir[46].

Elektron yoğunluğunu kullanmanın avantajı, Coulomb itme kuvvetinin sadece üç boyutlu elektron yoğunluğu üzerindeki fonksiyonel ifadedir ve dolayısıyla N^3 olarak ölçeklendirilmesi gerekmektedir. Ayrıca, en azından bir miktar elektron korelasyonu hesaplamaya dahil edilebilir. Bu, HF hesaplamalarından (N^4 olarak ölçeklendirilen) ve biraz da daha doğru olan hesaplamalardan daha hızlı bilgisayar kullanım zamanına neden olur. Daha iyi DFT fonksiyonları, MP2 hesaplamasına benzer bir hassasiyetle sonuç verir[43, 47].

Yoğunluk fonksiyonları birkaç sınıfa ayrılabilir. En basitine $X\alpha$ yöntemi denir. Bu hesaplama türü elektron değişimini içerir ancak korelasyonu içermez. Hartree-Fock'a bir yaklaşımda bulunmaya çalışırken istemeden DFT'nin en basit biçimini keşfetmiş olan J. C. Slater tarafından tanıtıldı. $X\alpha$ yöntemi, HF'nin doğruluğuna benzer ve bazen daha iyidir[48].

Tüm problemin en basit yaklaşımı, sadece yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) olarak adlandırılan elektron yoğunluğuna dayanmaktadır[49]. Yüksek spin sistemlerinde buna yerel spin yoğunluğu yaklaşımı (LSDA) denir[50]. LDA hesaplamaları bant yapısı hesaplamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır. Performansları hem niteliksel hem de

niceliksel hataların yaşandığı moleküler hesaplamalar için daha az etkileyicidir. Örneğin, bağlar çok kısa ve çok güçlü olma eğilimindedir. Son yıllarda literatürde LDA, LSDA ve VWN (Vosko, Wilks ve Nusair fonksiyonel) eşanlı hale geldi[50-52].

Daha kompleks bir fonksiyonel set elektron yoğunluğunu ve gradyanını kullanır. Bunlara gradyan düzeltme yöntemleri denir. Fonksiyonellikleri diğer yöntemlerden Hartree-Fock'un bir parçasıyla hibrit yöntemler de vardır, bunlar genellikle değişim integralleridir.

Genel olarak, gradyan düzeltmeli veya hibrit hesaplamalar en doğru sonuçları verir. Ancak, $X\alpha$ ve LDA'nın oldukça iyi olduğu birkaç durum var[53]. LDA'nın daha az doğru geometri sağladığı ve bağlanma enerjilerinin çok fazla büyük olduğu tahmin ediliyor[49]. Mevcut hibrit fonksiyonel üretimi, mevcut gradyan düzeltmeli tekniklerden biraz daha kesin sonuç verir. Daha yaygın olarak kullanılan işlevlerden bazıları Tablo 1'de listelenmiştir[37].

1.2.3.2. Lineer Ölçeklendirme Teknikleri

DFT'deki son gelişmelerden biri, lineer ölçeklendirme algoritmalarının ortaya çıkışıdır. Bu algoritmalar, molekülün uzak bölgeleri için Coulomb terimlerini çok kutuplu açılımlarla değiştirir. Bu, yeterince büyük moleküller için N'nin zaman karmaşıklığına sahip bir metotla sonuçlanır. En yaygın lineer ölçeklendirme teknikleri, hızlı çok kutuplu yöntem (FMM) ve sürekli hızlı çok kutuplu yöntemdir (CFMM)[27].

DFT, sayısal integral doğruluğuna ve ayarlanan temele bağlı olarak, 10-15'ten fazla hidrojen olmayan atomu olan sistemler için genellikle Hartree-Fock'tan daha hızlıdır. Lineer ölçeklendirme algoritmaları, molekülün genel şekline bağlı olarak fazla atom sayısı 30 veya daha fazla olana kadar avantajlı hale gelmez.

Tablo 1. Yoğunluk Fonksiyonelleri

Kısaltmalar	İsim	Tip
$X\alpha$	X alfa	Değişim
HFS	Hartree-Fock Slater	HF ile LDA değişimi
VWN	Vosko, Wilks ve Nusair	LDA
BLYP	Becke doğrulama fonksiyonu ile Lee, Yang, Parr değişimi	Gradient-doğrulanmış
B3LYP, Becke3LYP	Becke 3 faz ile Lee, Yang, Parr Değişimi	Hibrit

PW91	Perdue ve Wang 1991	Gradient-doğrulanmış
G96	Gill 1996	Değişim
P86	Perdew 1986	Gradient-doğrulanmış
B96	Becke 1996	Gradient-doğrulanmış
B3P86	Becke değişimi, Perdew korelasyonu	Hibrit
B3PW91	Becke değişimi, Perdew ve Wang Korelasyonu	Hibrit

Doğrusal oleklendirme DFT yöntemleri, büyük moleküller için en hızlı ab initio yöntemi olabilir. Bununla birlikte, bu alanda birçok yanılıcı literatür olmuştur. Literatür, doğrusal olekleme yöntemlerinin, n-alkanlar veya grafit levhalar gibi bazı test sistemleri için geleneksel algoritmalardan daha az CPU zamanı büyüklüğüne sahip olduğunu gösteren grafiklerle olgunlaşmıştır. Bununla birlikte, ticari yazılımla yapılan hesaplamalar çoğu zaman yalnızca yüzde birkaç veya belki biraz daha yavaş bir hesaplama hızını gösterir. Bu tutarsızlıkların birçok nedeni vardır[26, 54].

Unutulmaması gereken ilk faktör, verimli çalışma için tasarlanan çoğu yazılım paketinin ab initio hesaplamaları ile bütünleşik doğruluk kesimleri kullanmasıdır. Bu, uzaktaki atomları içeren integrallerin, son enerjiye, genellikle 0.00001 Hartre'den daha az veya Van der Waals etkileşiminin enerjisinin yüzde birinden daha düşük bir katkısı olduğu tahmin edildiğinde hesaplamaya dahil edilmediği anlamına gelir. Hesaplamanın lineer oleklendirme yöntemi olmadan daha hızlı çalıştığı durumlar, integral doğruluk sınırlarının lineer oleklendirme yönteminden daha fazla zaman almasından kaynaklanmaktadır[37].

İkinci husus molekülün geometrisidir. Çok kutuplu tahmin yöntemleri, yalnızca molekülün uzak bölgeleri arasındaki etkileşimleri tanımlamak için geçerlidir. Aynısı, integral hassasiyetleri için de geçerlidir. Bunun nedeni, hesaplanan CPU zamanının bulunmasında farklı konformasyonlar etkilemektedir. Lineer sistemler en verimli şekilde modellenebilirken katlanmış, küresel veya düzlemsel sistemler daha az verimli şekilde modellenebilir. C₄₀-H₈₂ n-alkan üzerindeki test hesaplamasında, katlanmış bir konformasyondaki enerji hesaplama, lineer konformasyondaki hesaplamadan dört kat daha fazla CPU zamanı almıştır.

Sonuç olarak, lineer oleklendirme yöntemlerinin geleneksel yöntemlere göre daha az CPU zamanı kullanabilmesi, ancak hızlanmanın bazı literatürlerde belirtildiği kadar

büyük olmamasıdır. Çeşitli hesaplamalarda bir C₄₀ n-alkan ve iki yazılım paketi içeren bir C₄₀ grafit levha üzerinde test hesaplamaları yapıldı[55]. Bu hesaplamalar lineer ölçeklendirme yöntemlerinin geleneksel hesaplama için gereken CPU zamanının % 60-80'ini gerektirdiğini göstermiştir. Algoritmanın kullandığı çoklu kutup sırasını manuel olarak ayarlayarak bundan daha iyi performans elde etmek mümkündür, ancak araştırmacılar, sonuçların doğruluğunu etkileyebileceği için bunu yapma konusunda son derece dikkatli davranmalıdırlar.

1.2.3.3. Pratik Değerlendirmeler

Yukarıda belirtildiği gibi, DFT hesaplamaları bir temel seti kullanmalıdır. Bu, DFT ile optimize edilmiş veya tipik HF ile optimize edilmiş temel setlerin kullanılıp kullanılmayacağı sorusunu gündeme getirmektedir. DFT optimizasyonlu temel setleri kullanan çalışmalar, benzer büyüklükteki geleneksel temel setlerin kullanımına göre çok az veya hiç gelişme olmadığını göstermiştir. Günümüzde çoğu DFT hesaplaması HF optimize edilmiş GTO temel setleriyle yapılmaktadır. Sonuçların doğruluğu, çok küçük temel setlerinin kullanılmasıyla önemli ölçüde bozulma eğilimindedir. Kesinlik değerlendirmeleri için, kullanılan en küçük temel genellikle 6-31G * veya eşdeğeridir. İlginçtir ki, çok büyük temel setleri kullanılarak elde edilen doğrulukta sadece küçük bir artış vardır. Bu muhtemelen yoğunluk fonksiyonelliği temel set sınırlamalarından daha fazla doğruluk sınırlaması olması nedeniyledir[53].

DFT hesaplamaları sayısal integraller kullandığından, GTO temel setlerini kullanan hesaplamalar diğer temel setleri kullananlardan daha hızlı değildir. STO temel setlerinin veya sayısal temel setlerinin (örneğin kübik bağlayıcılar) çekirdek etkisi ve uzun mesafelerde üssel bozulma nedeniyle daha doğru olması beklenir[56]. Pek çok DFT çalışması doğruluk veya hesaplama süresi avantajlarına sahip olmayan GTO temel setlerini kullanır. Bunun nedeni, GTO HF hesaplamaları için yazılmış çok sayıda program bulunmasıdır. HF programları kolayca DFT programlarına dönüştürülebilir, bu nedenle her ikisini de yapan programları bulmak çok yaygındır. Kübik bağlayıcı temel setlerini (örneğin, dMol ve Spartan programları) ve STO temel setlerini (örneğin, ADF) kullanan programlar vardır.

DFT hesaplamalarından elde edilen sonuçların doğruluğu, temel set ve yoğunluk fonksiyonunun seçimine bağlı olarak iyi olmayabilir. Yoğunluk fonksiyonunun seçimi

daha da zorlaştırılmıştır, çünkü yeni fonksiyoneller oluşturmak hala aktif bir araştırma alanıdır. Bu, çok çeşitli bileşikler, özellikle organik moleküller için elde edilen B3LYP sonuçlarının doğruluğundan kaynaklanmaktadır[57].

Şu anda, DFT sonuçları organik moleküller, özellikle kapalı kabukları olanlar için çok iyi bir seviyeye gelmiştir. Ağır elementler, yüksek yüklü sistemler veya elektron korelasyonuna çok duyarlı oldukları bilinen sistemler için çalışmalar devam etmektedir. DFT'nin son zamanlardaki yoğun kullanımı, CPU zamanına göre çoğu zaman en uygun doğruluktan kaynaklanmaktadır. 6-31G * veya daha büyük temelli B3LYP yöntemi birçok organik molekül hesaplaması için tercih edilen yöntemdir.

1.3. Polimerlerde Teorik Çalışmalar

Polimerler kimyada çok önemli bir çalışma alanıdır. Sadece pek çok endüstriyel uygulama değil, aynı zamanda bunların araştırılması karmaşık bir araştırma alanıdır. Polimerler, en basit durumda, tekrar eden bazı fonksiyonel gruplara sahip uzun zincirli moleküllerdir. Ticari olarak önemli olan çoğu polimer organikdir. Temel bağlanma kuvvetleri ve moleküller arası etkileşimler, küçük moleküllerdeki polimerler için aynıdır. Bununla birlikte, polimer özelliklerinin birçoğuna (zincir uzunluğundan dolayı) boyut etkileri hâkimdir. Dolayısıyla, basitçe küçük molekülü modelleme tekniklerini uygulamak sadece sınırlı değerdedir.

Polimerler, çeşitli nedenlerden dolayı karmaşık sistemlerdir. Bunlar amorf veya kristal olabilir veya her ikisinin de mikroskobik alanlarına sahip olabilirler. Çoğu, bazı kristalin etki alanlarına sahip amorf veya sadece amorfur. Ayrıca, bu çoğu zaman bir dengede olmayan durumdur çünkü çoğu üretim metodu malzemeyi optimal bir konformasyona ulaşmak için yeterince yavaş bir şekilde tavlamaz. Bu nedenle, polimer özellikleri, üretim işlemine (yani, soğutma hızı) ve ayrıca moleküler yapıya göre değişir. Belirli bir polimerin zincirleri, öncelikle Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı, π etkileşimleri veya yük transfer etkileşimleri ile etkilenir. Moleküller arası ikinci dereceden etkiler, sentetik polimerlerin tanımlanmasında proteinler için olduğundan daha önemli görünmektedir[37].

Burada hesaplamalı yöntemler ve polimer simülasyonu arasındaki bağlantıyı sağlar. Referanslarda bulunabilen birçok polimer simülasyon yönteminin ayrıntılarını sunmamaktadır.

1.3.1. Teori Seviyesi

Polimerleri modellemenin en basit yollarından biri, çeşitli özelliklere sahip bir sürekliliktir. Bu tür hesaplamalar, genellikle bu malzemeden yapılmış bir obje üzerindeki gerginliği ve gerilimi belirlemek için mühendisler tarafından yapılır. Bu, genellikle, burada daha fazla tartışılmayacak olan bir konu olan sayısal sonlu eleman veya sonlu farklılık hesaplamasıdır.

Polimerler, dengede olmayan sistemlerin simülasyonu ve mikro kristalin ağırlıklı büyük boyutlarından dolayı modellemek zordur. Bu tür sistemlerin kullanılmasına yönelik bir yaklaşım mezoskale tekniklerinin kullanılmasıdır. Bu, mikroskobik kristalin ve amorf bölgelerin oluşumunu ve yapısını öngörmeye başarılı bir yaklaşım olmuştur.

Polimer kimyası alanında büyük ilgi çeken bir alan yapı-aktivite ilişkileridir. En basit biçimde, bunlar dallı polimerlerin düz zincirli polimerlerden daha biyobozunur olduklarını gözlemlene gibi nitel açıklamalar olabilir. Hesaplamalı simülasyonlar daha çok, dökme malzemenin gerilme mukavemeti gibi özelliklerin kantitatif tahminine yöneliktir.

Bu tür tahminleri gerçekleştirmenin bir yolu, grup ekleme teknikleridir. Bir fonksiyonel grupların bir tablosunu parametrelerini belirleyip ve daha sonra polimer özelliklerini elde etmek için her bir fonksiyonel grubun etkilerini öngörürler. Grup ekleme yöntemleri kullanışlıdır, fakat doğası gereği mümkün olan doğrulukla sınırlıdır. Yenilenen birimlerde çoklu fonksiyonel gruplar olduğunda genellikle daha az güvenilirlerdir. Bununla birlikte, grup katkıları en karmaşık tekrarlamalı birimleri için bile küçük bilgisayarlarda kolayca hesaplanır. Daha yakın zamanlarda, QSPR teknikleri popüler hale gelmiştir[58].

Küçük bilgisayarlarda iyi çalışan diğer teknikler, moleküllerin topolojisine veya grafik teorisindeki indislere dayanmaktadır. Bu matematiksel sınıflandırma alanları ve belirli sistemler atomlara ve bağlara karşılık gelen, birbirine bağlı noktaların sistemlerini tanımlar ve sınıflandırır. Sistemin doğrusal olup olmadığını veya birçok döngüsel gruba veya çapraz bağlara sahip olup olmadığını ölçmek için indisler tanımlanabilir. Polimerik özellikler ait bu indisler ampirik olarak fitedilebilir. Topolojik ve grup teorisi indisleri de grup katkı teknikleriyle birleştirilir veya QSPR tanımlayıcısı olarak kullanılır[58].

Kafes simülasyon teknikleri, atomların muhtemel konumlarının bir tür normal örgü köşelerine düştüğünü varsayarak bir polimer zincirini modellemektedir. Bu teknik, genel eğilimleri iyi bir şekilde tahmin edebilme yeteneğine sahiptir, ancak sonuçların kesin doğruluğu bakımından oldukça sınırlıdır. Kafes simülasyonları, kübik veya tetrahedral (elmas benzeri) olabilen iki veya üç boyutlu kafesleri kullanabilirler. Polimerin şekli, zincirin sonunun rastgele yürüme algoritmasıyla büyütülmesiyle simüle edilir[59]. Bu, zincirdeki önceki noktaya iki katına çıkmak dışında bitişik kafes konumlarından birini rastgele seçmek anlamına gelir. Daha basit simülasyonlar, aynı yeri iki kez geçerek zincirin kendi etrafında geri dönmesini sağlar. Bir kafes modelinin doğruluğu dahilinde, bu tamamen mantıksız değildir, çünkü polimerler, zincirin farklı bölümleri arasında bağlanmamış etkileşimler olduğunda kıvrımlı veya düğümlü olabilirler. Bazı simülasyonlar, kafes konumlarının iki kez kullanılmasını önleyen dışlanmış bir hacmi içerecektir.

Bir diğer basitleştirilmiş model, serbest bir şekilde birleştirilmiş veya rastgele bir uçuz zinciri modelidir. Tüm bağ ve uyum açılarının, enerji kesintisi olmadan herhangi bir değere sahip olduğunu varsayar ve esnekliğin ve ortalama uçtan uca mesafenin basitleştirilmiş istatistiksel bir açıklamasını verir[37].

Rotasyonel izomerik durumu (RIS) modeli, konformasyonel açıların yalnızca belirli değerleri alabileceğini varsayar. Bu deneme yapıları enerjilerin moleküler mekanikler kullanılarak hesaplanabilmesi için kullanılabilir[60]. Bu varsayım, istatistiksel ortalamaların kolayca hesaplanmasına izin verirken fiziksel olarak makuldür. Bu model, tekrar birimleri arasında tercih edilen açı gibi birkaç değeri temel alan polimer özelliklerini öngören basit analitik denklemleri türetmek için kullanılır. RIS modeli, ilgilenilen spesifik polimeri tanımlayan parametrelerle, aşağıdakileri hesaplamak için kullanılabilir: ortalama kare uçtan uca mesafe, ortalama kare dönme yarıçapı, ortalama kare dipolemoment, ortalama kare optik anizotropi, optik konfigürasyon parametresi, molar Kerr sabiti ve Cotton - Mouton parametresi[61-63]. Monte Carlo örnekleme teknikleriyle birleştirilmiş RIS, aşağıdakileri hesaplamak için kullanılabilir: uçtan uca uzunluklar ve dönme yarıçapı, atom-atom çifti korelasyon fonksiyonu, saçılma fonksiyonu ve tek zincirler için kuvvet-uzama ilişkisi için olasılık dağılımları[64-66]. RIS yapıları ayrıca MD simülasyonları için iyi bir başlangıç noktasıdır.

Büyük polimer boyutlarından ötürü, çoğu atomik seviye modellemesi moleküler mekanik yöntemlerle yapılır. Genel organik sistemler için parametrelenmiş kuvvet alanları, organik polimerler için iyi sonuç verir. Bu nedenle, PCFF ve MSXX gibi yalnızca birkaç polimer kuvvet alanı oluşturulmuştur. Birleşik atom yaklaşımı (örtük hidrojenler) bazen hesaplama süresini azaltmak için kullanılır. Bununla birlikte, tüm atom simülasyonları zincir dolaşıklığı ve oryantasyonel korelasyonlara karşı daha hassastır[37]. Bükülme ve bağlanmayan etkileşimleri korurken bağ uzunluklarını ve açılarını sabitlemek, birçok özellik için belirgin bir doğruluk kaybı olmadan simülasyon süresini iyileştirir. Orbital bazlı teknikler, elektronik özellikler, optik özellikler vb. için kullanılır. Bu hesaplamalar için basitleştirici bazı varsayımlar yapmak genellikle gereklidir. Bazı yarı empirik programlar, bir bant aralığı ve tipik bant yapısı elektronik durum bilgisi veren bir boyutlu sonsuz uzunluklu zincir için hesaplamalar yapabilir. Bu, bitişik polimer zincirler ve katlanma etkileri arasındaki etkileşimlerin önemsiz olduğunu varsayar. Diğer bir seçenek, art arda daha büyük oligomerler üzerinde simülasyonları tamamlamak ve daha sonra sonsuz uzunluktaki zincir için değerler elde etmek için sonuçları tahmin etmektir. Üçüncü bir seçenek, 100 ila 200 üniteli bir oligomerin ortasındaki bir tekrar ünitesindeki Fock matris elementlerini kullanarak tipik bir tekrar ünitesini incelemektir.

1.3.2. Simülasyon Oluşturma

Polimerlerin kristalimsi olmayan, denge dışı doğası nedeniyle, istatistiksel bir mekanik açıklama titizlikle en doğrudur. Bu nedenle, sadece minimum enerji konformasyonunu ve hesaplama özelliklerini bulmak genellikle yeterli değildir. Genellikle moleküler özellikleri belirlemek için ortalamalarını hesaplamak gerekir. Simülasyonu kurmak için hem araştırmacının hem de simülasyonu çalıştıracak bilgisayarın ihtiyaç duyduğu ek çalışmalar dikkate alınmalıdır. Mümkün olduğunda, grup katkısı veya analitik tahmin yöntemlerinin kullanılması tavsiye edilir[67].

Bir projenin başlangıcında, model sistemi belirlenmelidir. Oligomerler, yalnızca zincirin yerel bölgelerinin bir fonksiyonu olan özellikleri modellemek için kullanılabilir. Tek bir polimer zincirin simülasyonları, çeşitli şekillerde katlanma eğilimini belirlemek ve ortalama uçtan uca mesafeleri ve genellikle tek bir molekülün özellikleri olarak kabul edilen diğer özellikleri bulmak için kullanılabilir. Makroskobik materyalin fiziksel

özelliklerini modellemek için gerekli olan toplu polimer simülasyonuna birden çok zincir dahil edilmelidir. Katı hal sistemdeki polimeri simüle etmek için periyodik sınır koşulları kullanılır. Sıvı hal simülasyonları da yapılabilir[37].

Bir polimerin yapısının konformasyon örnekleme bir dizi teknikle elde edilebilir. En yaygın kullanılan tekniklerden bazıları şunlardır:

- Konvensiyonel moleküler dinamikler veya Monte Carlo simülasyonları.
- Her seferinde bir üniteyi bir araya getiren zincir büyüme algoritmaları. Bu işlem, çoklu uyum sağlamak için tekrarlanabilir[65].
- Bir tekrarlama algoritması, birimleri zincirin bir ucundan kaldırır ve diğer uçlara ekler.
- Kink-jump algoritması, her adımda zincirdeki bir noktada birkaç atomun yerini alır.
- Konformasyon arama teknikleri, uzun bir hesaplama süresine sahip olacak polimerler ile alakalı olan en düşük enerjili konformasyonları bulmak için kullanılabilir.

Bir dizi zincir büyüme tekniği geliştirilmiştir. Bu, zincirin farklı kısımlarının üst üste gelmesine yol açacak herhangi bir konformatör hariç, bazı rasgele uygun konform seçimli bir yapıya birimler eklemek anlamına gelir. Bu tür bir model, çok basit bir potansiyel fonksiyon ya da moleküler mekanik hesaplamalarından enerji karakteristikleri kullanılarak örgüdeki noktalarla uygulanabilir. Monomerleri ilave etme enerjisini dikkate almak, sarmal alanlar geliştirme eğilimi olup olmadığını belirlemeye yardımcı olacaktır[68].

Polimer özelliklerinin Ab initio hesaplamaları diğer oligomerlerin simülasyonları veya bant yapısı hesaplamalarıdır. Genellikle ab initio yöntemleriyle hesaplanan özellikler konformasyonel enerjiler, polarize edilebilirlik, hiperpolarize edilebilirlik, optik özellikler, dielektrik özellikler ve yük dağılımlarıdır. Ab initio hesaplamaları aynı zamanda mevcut polimer için moleküler mekanik yöntemlerinin doğruluğunu belirlemek için bir kontrol aracı olarak kullanılır. Bu tür hesaplamalarda moleküler mekanik mevcut metotlar yetersiz olduğunda kullanılır[69, 70].

1.3.3. Polimer Simülasyon Özellikleri

Bir polimeri simüle etmede yöntem seçerken öngörülecek özellik dikkate alınmalıdır. Özellikler genel olarak iki kategoride sınıflandırılır. Polimer nesnesinin doğasının bir fonksiyonu olan malzeme özellikleri veya esas olarak bitmiş nesnenin boyutu, şekli ve aşaması nedeniyle örnek özellikleri birinci sıradadır. Böylece, malzeme özellikleri monomerlerin seçimi ile kontrol edilirken, numune özellikleri proses ile kontrol edilir. Bu bölüm çoğunlukla malzeme özelliklerine odaklanmasına rağmen, mezoskala metodu örnek özelliklerini öngörme yeteneğine sahiptir[71].

Malzeme özellikleri ayrıca temel özellikler ve türetilmiş özellikler olarak da sınıflandırılabilir. Temel özellikler Van der Waals hacmi, birleşik enerji ve ısı kapasitesi gibi moleküler yapının doğrudan bir sonucudur. Türetilmiş özellikler, moleküler yapının belirli bir yönü ile kolayca tanımlanamamaktadır. Camsı geçiş sıcaklığı, yoğunluk, çözünürlük ve kütle modülü, türetilmiş özellikler olarak kabul edilebilir. Temel özelliklerin bir simülasyondan elde edilme şekli genellikle açıkça görülür. Türetilmiş özelliklerin hesaplanma şekli genellikle temel özelliklerin ampirik olarak belirlenmiş bir kombinasyonudur. Bu tür ampirik yöntemler, bir bileşik sınıfı için güvenilir, ancak bir başkası için güvenilir olmayan daha düzensiz sonuçlar verebilir.

Bir polimer geometrisi tanımlandıktan sonra, yoğunluğu, gözenekliliği vb. özellikleri öngörmek için kullanılabilir. Tek başına geometri çoğu zaman yalnızca küçük ilgi alanına girer. Hesaplamalı modellemenin amacı genellikle malzemenin özelliklerinin deneysel sonuçla uyumlu olup olmadığını belirlemektir. Öngörülebilir özelliklerden bazıları aşağıdaki bölümlerde ele alınmıştır.

Birçok simülasyon mümkün olan polimer hareketlerini belirlemeye çalışır. Bu, zincir bölümlerinin, Monte Carlo simülasyonlarının veya reproduksiyonun yer değiştirmelerinin modellenmesiyle yapılabilir (polimer zincirinin diğer zincirlerden geçerken bir kıvrılma hareketi gibi). Bu hareket çalışmaları sonuçta mümkün olan moleküler hareket arasındaki makroskobik esneklik, sertlik vb. korelasyonu belirlemeye çalışır.

Aşağıdaki bölümlerde, bir polimer özelliklerinin seçim öngörüsü tartışılmaktadır. Bu liste hiçbir şekilde kapsamlı değildir.

1.3.4. Polimerlerin Kristal Yapıları

Polimerler kristal olabilir, ancak kristalleşmesi kolay olmayabilir. Bir polimerin kolayca kristalleşmesinin muhtemel olup olmadığını tahmin etmek için teorik hesaplama çalışmaları kullanılabilir. Polimerlerin kristalleşmemesinin bir nedeni, benzer enerjili birçok konformasyona sahip olabilir ve bu nedenle istenilen konformasyon için çok az termodinamik itici kuvvet olabilir. Kısa bir oligomerin muhtemel konformasyonlarının hesaplanması, en stabil konformasyon ve diğer düşük enerjili konformasyonlar arasındaki enerjideki farklılığı belirlemek için kullanılabilir[37].

Kristalize bir duruma ulaşmak için, polimerlerin yeterli hareket serbestliğine sahip olması gerekir. Polimer kristalleri hemen hemen her zaman bir paralel dolgulu birçok zincirden oluşur. Basitçe zincirleri paralel sıralamak, daha sonra düşük enerjili içeriği bulmak için gerekli hareket özgürlüğüne sahip olmalarını sağlamaz. Araştırmacı bunu, polimerin enine kesit profilini inceleyerek kontrol edebilir. Profil kabaca dairesel ise, zincirin gerektiği gibi konformasyonu değiştirmesi muhtemeldir.

Önceki iki paragraftaki testler sıklıkla kullanılır çünkü gerçekleştirilmeleri kolaydır. Bununla birlikte, moleküller arası etkileşimleri ihmalleri nedeniyle sınırlıdır. Moleküller arası etkileşimlerin etkisinin test edilmesi çok daha yoğun simülasyonlar gerektirir. Bunlar, birçok polimer zincirini ve çoğu zaman periyodik sınır koşullarını içeren yığın malzemelerin simülasyonları olacaktır. Böyle bir yığın sistem daha sonra kristalin fazları oluşturma eğilimini incelemek için moleküler dinamik, Monte Carlo veya benzetilmiş tavlama yöntemleriyle simüle edilebilir[72].

1.3.5. Esneklik

Bir yığın polimerin esnekliğinin zincirlerin esnekliği ile ilgili olduğu genel olarak kabul edilmektedir. Zincir esnekliği temel olarak burulma hareketinden kaynaklanır (değişen konformasyonlar). Zincir esnekliğinin tipik olarak iki yönü incelenir. Birincisi, diğer konformasyonlardan en düşük enerjili konformerini belirlemede yer alan bariyerdir. İkincisi, çok az engelle veya hiç engel olmadan erişilebilen en düşük enerji konformasyonunun etrafındaki konformasyonel hareket aralığıdır. Konformasyonel esnekliğin bu yönlerinden hangisinin yığın esneklikle en yakından ilişkili olduğu konusunda henüz net bir fikir birliği yoktur. Araştırmacılara ilk önce yığın esnekliğin bilindiği bazı temsili bileşikler incelemeleri önerilir.

1.3.6. Elastiklik

Elastik polimerler, neredeyse aynı enerjiye sahip birçok konformer ile uzun zincirlere sahiptir. Gevşeme durumunda, entropi, zincirlerin en lineer yapıdaki zincir uzunluğundan çok daha düşük uçlara kadar olan bir mesafe ile kıvrımlı biçim almasına neden olan itici güçtür, fakat bu durum enerjide çok az farklıdır. Bu nedenle, elastik geri yükleme kuvveti temel olarak entropiktir, ancak hafif bir enerjik bileşen de olabilir. Elastikiyetin öngörülmesi, uzunluktaki büyük bir fark ve gevşeyen ve doğrusal konformasyonlar arasındaki enerji arasındaki küçük farkın bulunmasına dayanır. Bu nitel bir tahmin olma eğilimindedir. Bir lastik bant elastik bölgesinin ötesine gerildiğinde, esnemesi çok zorlaşır ve kısa sürede kırılır. Bu noktada, polimer zincirleri doğrusaldır ve birbirlerini geçen zincirlere kaydırmak ve bağları kırmak için daha fazla enerji uygulanmalıdır. Bu nedenle, materyali kırmak için gereken enerjinin belirlenmesi farklı bir simülasyon tipini gerektirir.

Polimerler, camsı geçiş sıcaklığının üstünde ve erime sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda elastik olacaktır. Esneklik genellikle zincirlerin hafif çapraz bağlanmasıyla ortaya çıkar. Bu, erime sıcaklığını artırır. Aynı zamanda, gerginken malzemenin kalıcı bir şekilde deforme olmasını önler, bu da birbirinden geçen zincirlerden kaynaklanır. Hesaplamalı teknikler, aşağıda açıklandığı gibi camsı geçiş ve erime sıcaklıklarını tahmin etmek için kullanılabilir.

Ticari olarak üretilen elastik malzemeler, birçok katkı maddesine sahiptir. Aktif karbon gibi dolgu maddeleri, zincirler arasında zayıf çapraz bağlar oluşturarak gerilme mukavemetini ve elastikiyetini artırır. Bu aynı zamanda malzemenin daha sert olmasına neden olur ve tokluğu artırır. Malzemeyi yumuşatmak için plastikleştiriciler eklenebilir. Katkı maddelerinin etkisinin belirlenmesi genellikle deneysel olarak yapılır, ancak mezoscale metotları bunu simüle etme potansiyeline sahiptir[37].

1.3.7. Camsı Geçiş Sıcaklığı

Genel olarak, esnek zincirli polimerlerin düşük camsı geçiş sıcaklıklarına sahip olma eğiliminde oldukları bilinmektedir. Bununla birlikte, kantitatif tahminlerde bulunmak için tamamen güvenilir bir yol yoktur. Grup katkı yöntemleri önerilmiştir, ancak yalnızca sınırlı bileşik sınıfları için güvenilirdir. Mevcut olan en iyi yöntem, zincirler arası enerjiye, çözünürlük parametresine ve zincir sertliğini ölçen yapısal parametrelere

dayanarak Tg'yi tahmin eden bir yapı-özellik ilişkisidir. Moleküler mekanik simülasyonlarından elde edilen sonuçlarla grup katkısını birleştiren yöntemler de tatmin edici sonuçlar vermiştir[73].

1.3.8. Hacimsel Özellikler

Bir molekülün van der Waals hacmi, atomların gerçekte işgal ettiği hacimdir. Bir grup katkı tekniği ile güvenilir bir şekilde hesaplanır. Bağlantı endeksleri de kullanılabilir.

Molar hacim genellikle van der Waals hacminden daha büyüktür, çünkü iki ilave değer eklenmelidir[68]. Birinci etki, zincirlerin bir arada ne kadar sıkı toplanabileceğini kısıtlayan yığın materyaldeki boş hacim miktarıdır. İkincisi, atomların titreşim hareketini belirli bir sıcaklıkta tutmak için gereken ek boşluktur.

Birçok polimer artan sıcaklıkla genişler. Bu, belirli bir sıcaklıktaki V (T) hacmini van der Waals hacmine V_w ve camı geçiş sıcaklığı gibi basit analitik denklemlerle tahmin edilebilir.

$$V(T) = V_w \left[1,42 + 0,15 \left(\frac{T}{T_g} \right) \right]$$

Bununla birlikte, bu yaklaşım, Tg'nin doğru bir şekilde tahmin edilmesindeki zorluktan dolayı sınırlı öngörülebilirlik avantajına sahiptir. Molar hacminin 298 K'da hesaplanması ve dolayısıyla bazı sıcaklıklara yol açan diğer sıcaklıklara ekstrapolasyon yapılması için yöntemler önerilmiştir. Bunlar bağlantı endekslerini kullanır. Tg'nin üstünde ve altında farklı termal genişleme denklemlerinin kullanılması gereklidir[54, 68].

1.3.9. Termodinamik Özellikler

Entalpi, enerji, entropi ve benzeri gibi termodinamik özellikler birbiriyle ilişkilidir. Bu nedenle, polimer yapısından bazı bilgiler elde edilmeli, diğer veriler ise termodinamik bağıntılar yoluyla elde edilmelidir. Çoğu zaman, moleküler yapıdan hesaplanan C_p(T) sıcaklığının bir fonksiyonu olarak ısı kapasitesidir.

Isı kapasitesi, atomların titreşim hareketi ve dönme serbestlik dereceleri incelenerek hesaplanabilir. Erime sonrası ısı kapasitesinde sürekli olmayan bir değişiklik var. Bu

nedenle, katı ve sıvı faz ısı kapasiteleri için farklı algoritmaları kullanılır. Bu algoritmalar, farklı miktarlarda hareket serbestliği olduğunu varsayar[37].

1.3.10. Çözünürlük Parametreleri

Çözünürlük parametresi doğrudan hesaplanmaz. kohezif enerji yoğunluğunun karekökü olarak hesaplanır. kohezif enerjiyi hesaplamak için çok sayıda grup katkı tekniği vardır. Bu tekniklerin hiçbiri tüm polimerler için en iyisi değildir[54].

1.3.11. Optik Özellikler

Hesaplanan optik özellikler, polimerler için aşırı derecede hassas olma eğilimindedir. Optik absorpsiyon spektrumları (UV / VIS), yarı sayısal veya ab initio teknikleriyle hesaplanmalıdır[70]. Titreşimsel spektrumlar (IR), bazı moleküler mekanikler veya yoğunluk düzeltmesi tekniği ile orbital bazlı yöntemler ile hesaplanabilir.

1.3.12. Mekanik Özellikler

Mühendislik uygulamaları için mekanik özellikler son derece önemlidir. Malzemenin deformasyonunu sağlamak için gereken enerji miktarını (stres) ölçen stres-gerinme ilişkileri olarak ifade edilirler. Bu özellikler, kristallik, oryantasyon ve çapraz bağlamaya bağlıdır. Ayrıca malzeme işlemeye de bağımlıdır, böylece moleküler modelleme teknikleriyle tahmin edilmelerini zorlaştırır. Mezokala teknikleri muhtemelen bunlar için en iyisidir. Ancak, yapı-özellik ilişkileri pratik nedenlerden dolayı sıklıkla kullanılır (basitlik ve minimum bilgisayar süresi). Bölüm tamamen kristal ve tamamen amorf fazların daha basit durumlarına odaklanacaktır.

Amorf fazlara birkaç teknik uygulanabilir. QSPR teknikleri, camsı geçiş sıcaklığının ve tekrar ünite boyutunun bir fonksiyonu olarak mekanik özellikleri sunar. Bu teknikler camsı geçiş sıcaklığının yakınında güvenilir değildir. Moleküler mekanik, eğer yapı moleküler mekanik tabanlı bir simülasyonla elde edilmişse de kullanılabilir. Bu, yığın

malzemenin bir bölümü için bir enerji bulmaktan (genellikle bir periyodik sınır içinde) ve daha sonra kutunun boyutunu kaydırmaktan ve ikinci bir enerji elde etmek için yeniden açılmaktan ibarettir. Moleküler dinamikler ve Monte Carlo simülasyonları camsı geçiş sıcaklığına yakın polimer hareketini tahmin etmek için kullanılabilir[66].

Molar ses hızı, grup katkı teknikleri ile tahmin edilebilir. Buna karşılık, yüksek frekanslı deformasyonlara bağlı mekanik özellikleri tahmin etmek için kullanılabilir.

Lastik malzemeler genellikle hafifçe çapraz bağlanır. Özellikleri çapraz bağlar ve zincir sertliği arasındaki ortalama mesafeye bağlıdır. Çapraz bağlama, Rao veya molar Hartmann fonksiyonları gibi grafik teorisinden türetilen fonksiyonların kullanılmasıyla ölçülebilir. Bunlar hem grup katkısına hem de QSPR denklemlerine dahil edilebilir.

Kristalli polimerler için, yığın modül, bant yapısı hesaplamalarından elde edilebilir. Kristal yapının aynı yöntemle optimize edilmesini sağlayan moleküler mekanik hesaplamaları da kullanılabilir[74].

1.3.13. Isıl Kararlılık

Bir polimerin kararlı olup olmadığını, yani belirli bir sıcaklıkta ayrışmayacağını bilmek önemlidir. Bunlardan en önemlisi (ekonomik açıdan) Underwriters Laboratories (UL) sıcaklık endeksi) olan birkaç termal kararlılık ölçütü vardır.

Ne yazık ki, şu anda UL sıcaklık endeksini önceden belirlemek için hesaplanmış bir yöntem yoktur. Yarı ayrışma sıcaklığı olan T_d , 1/2'yi tahmin etmek için bir QSPR yöntemi vardır; bu, bir maddenin piroliz nedeniyle kütesinin yarısını kaybettiği sıcaklığı ifade eder. QSPR metodu bağlantı endeksi ve çeşitli fonksiyonel grupların sayısı için ağırlıklar kullanır[37].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyaller

4,4'-diamino-2,2'-stilbendisülfonik asit(technical grade, 85% Sigma-Aldrich), 1,4,5,8 naftalentetrakarboksilik dianhidrit(Sigma-Aldrich, 97%), 3,3',4,4'-bifeniltetrakarboksilik dianhidrit(assay, 97% Sigma-Aldrich), m-krezol(99% Sigma-Aldrich) ve trietilamin ($\geq 99\%$ Sigma-Aldrich), benzoik asit(assay $\geq 99.5\%$ Sigma-Aldrich), aseton($\geq 99.9\%$ Sigma-Aldrich), dietil asetat(99.8% Sigma-Aldrich).

2.2. Kullanılan Aletler

2.2.1. Isıtıcı Magnetik Karıştırıcı

Heidolph MR 3001 model ısıtıcılı magnetik karıştırıcı sentez reaksiyonlarında karıştırmayı ve istenilen sıcaklığı sağlamak amacı ile kullanılırken Heidolph MR 3002 model ısıtıcılı magnetik karıştırıcı polimerizasyon sırasında karıştırma ve polimerizasyon sıcaklığını sabit tutmak için kullanıldı.

2.2.2. Vakumlu Etüv

Heraeus Vacutherm VT 6025 model olup, elde edilen başlatıcılar ve polimerler sabit sıcaklık ve basınç altında kurutmak için kullanıldı.

2.2.3. Mantolu Isıtıcı

Medline Scientific Limited MS-ES 305 model ısıtıcılı ve magnetik karıştırıcılı ceket ısıtıcı üzerine destilasyon düzeneği kurularak monomerlerin destilasyonu yapıldı.

2.2.4. Yağ Banyosu

Polimer sentez reaksiyonlarında kullanıldı. Üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve sıcaklığın homojen dağılımını sağlayan mekanik karıştırıcı sistemi bulunmaktadır. Silikon yağı kullanıldı.

2.2.5. Rotary Evaporator

BUCHI R-200 Model olup, çözücüü çözeltilerden buharlaştırmak için kullanıldı.

2.2.6. NMR Spektrofotometre

İnönü Üniversitesi'nde analizi yapıldı. Cihazlar 1H-NMR BrukerAvance III HD 600.134 Mhz modeli olup, 13C-NMR BrukerAvance III HD 150.918 Mhz modelidir. Organik bileşiklerin vs. yapı aydınlatmalarında kullanıldı.

2.2.7. TGA Analizi

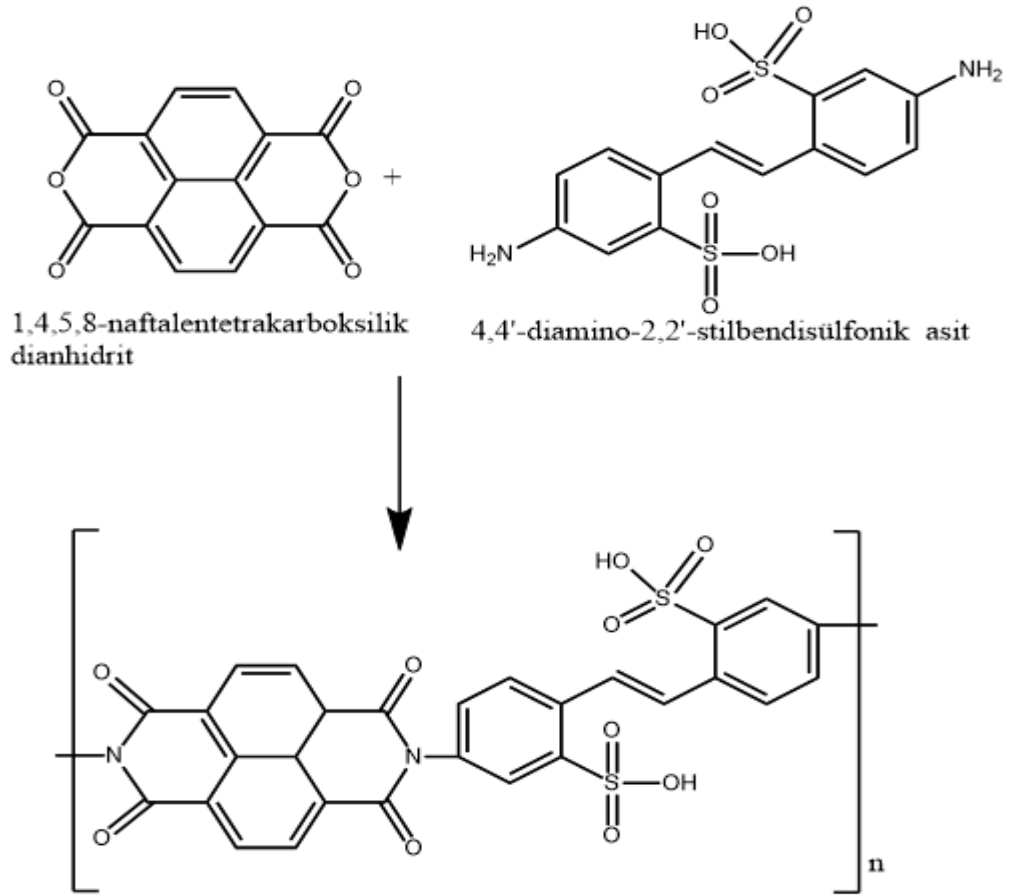
Hacettepe Üniversitesi'nde yapıldı. DSC-60 SHIMADZU 10 °C /dk ısıtma hızı. 100 ml/dk azot gazı altında. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ve erime sıcaklıklarının tespitinde kullanıldı.

2.3.Deneysel Çalışmalar

2.3.1. Kopoliimidlerin Sentezi:

2.3.1.1. 1,4,5,8-Naftalentetrakarboksilik Dianhidrit ile Polimid Sentezi

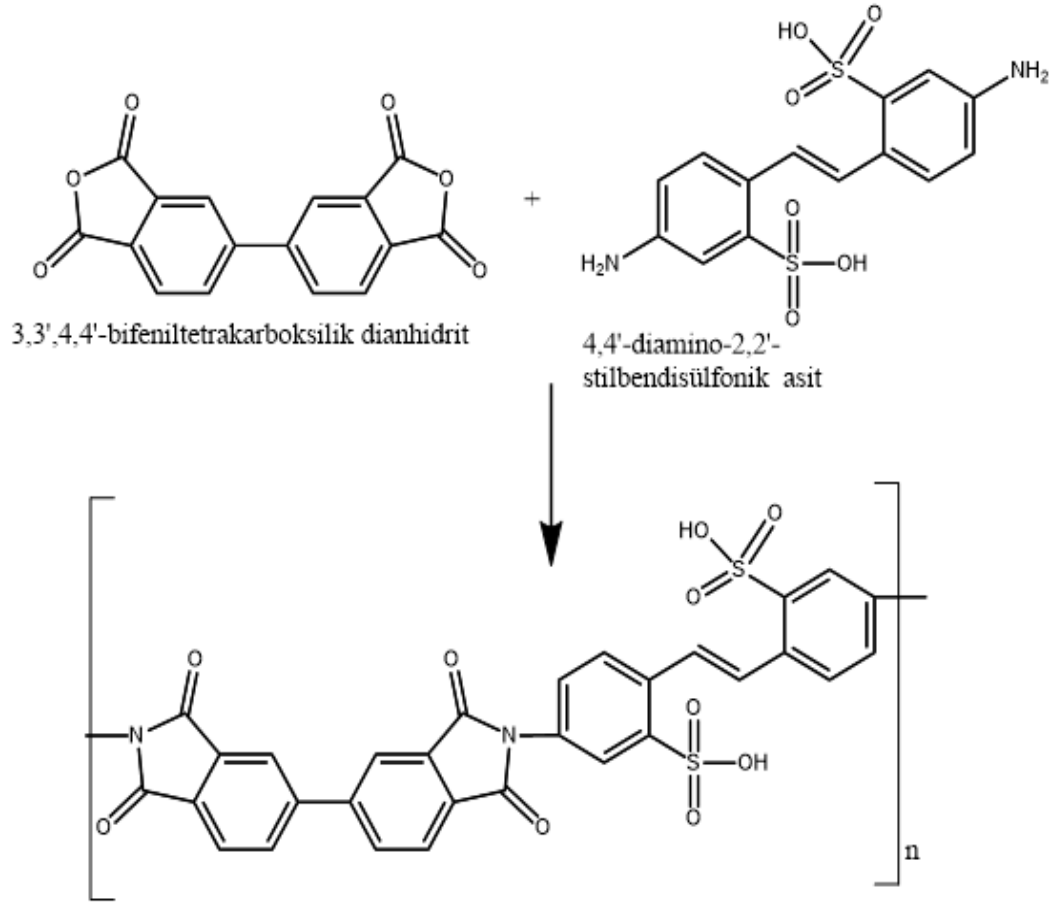
250 ml'lik tamamen kurutulmuş bir balona 0.44 g (1.2 mmol) 4,4'-diamino-2,2'-stilbendisülfonik asit, 6 ml m - krezol ve 0.4 ml trietilamin sırayla azot akışı altında ilave edildi. 4,4'-diamino-2,2'-stilbendisülfonik asit tamamen çözüldükten sonra, 0.268 g (1.0 mmol) 1,4,5,8 naftalentetrakarboksilik dianhidrit ve 0.173 g benzoik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında birkaç dakika karıştırıldı ve daha sonra 80 ° C'de 4 saat ve 180 ° C'de 16 saat ısıtıldı. Soğutmadan önce, ilave bir 10 ml yüksek derecede yapışkan çözeltiyi seyreltmek için m -kresol ilave edildi ve daha sonra çözelti, etil asetata döküldü. Çöktürülmüş poliimid süzme yoluyla toplandı, aseton ile yıkandı ve 15 saat boyunca 60 ° C'de vakum içinde kurutuldu.



Şekil 3. 1,4,5,8-Naftalentetrakarboksilik Dianhidrit ile Poilimid Sentezi

2.3.1.2. 3,3',4,4'-Bifeniltetrakarboksilik Dianhidrit ile Poilimid Sentezi

250 ml'lik tamamen kurutulmuş bir balona 0.44 g (1.2 mmol) 4,4'-diamino-2,2'-stilbendisulfonik asit, 6 ml m - krezol ve 0.4 ml trietilamin sırayla azot akışı altında ilave edildi. 4,4'-diamino-2,2'-stilbendisulfonik asit tamamen çözüldükten sonra, 0.294 g (1.0 mmol) 3,3',4,4'-bifeniltetrakarboksilik dianhidrit ve 0.173 g benzoik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında birkaç dakika karıştırıldı ve daha sonra 80° C'de 4 saat ve 180° C'de 16 saat ısıtıldı. Soğutmadan önce, ilave bir 10 ml yüksek derecede yapışkan çözeltiyi seyreltmek için m-kresol ilave edildi ve daha sonra çözelti, etil asetata döküldü. Çöktürülmüş poliimid süzme yoluyla toplandı, aseton ile yıkandı ve 15 saat boyunca 60° C'de vakum içinde kurutuldu.



Şekil 4. 3,3',4,4'-Bifeniltetrakarboksilik Dianhidrit ile Poilimid Sentezi



Şekil 5. Poilimid Termal Düzeneği Sentezi

Bu çalışmamızda Iğdır BAP 2016-FBE-B11 nolu proje kapsamında 4,4'-diamino-2,2'-stilbendisülfonik asidin, 1,4,5,8 naftalentetrakarboksilik dianhidrit ve 3,3',4,4'-bifeniltetrakarboksilik dianhidritin kondenzasyon reaksiyonundan sülfonik asit grubu ihtiva eden poliimidler sentezlenmiştir. Polimer elektrolit yakıt hücresinde membran olarak kullanılmasına aday olarak sunulan poliimidlerin teorik karakterizasyonu yapılmıştır. Kullanılmış dianhidritler bir aromatik halkaya bağlı durumdadır. Aromatik halkalar fenil, bifenil, naftalen ve perilen şeklinde değişmektedir. Poliimidlerin termal özelliklerine bu grupların etkisinin olacağı ve halka büyüklüğü arttıkça termal ve mekanik özelliklerinin artacağı beklenmektedir.

2.4. Teorik Analiz

Tüm hesaplamalar, B3LYP / 6-311G (d, p) temel set teorisi düzeyinde, 6-311G (d, p) esasına göre HF ve DFT hesaplamaları kullanılarak yapılmıştır. Semi-empirical metotla konformasyonel analiz yapılmıştır. Geometri optimizasyonu, sentezlenen moleküller için hesaplamalı çalışmanın ilk görevi olarak gerçekleştirildi. Özellikle, genel olarak çekirdek pozisyonlarının hareketi ile indüklenen molekül şeklinin değişmesine karşı etkileşim enerjisinin hassasiyetini gerektirir. Moleküllerin optimize edilmiş geometrilerinin moleküler yapısı, titreşim frekansları ve enerjileri, Gaussian 09 programı kullanılarak HF ve DFT yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Lee'nin-Yang-Parr korelasyon işlevselliği (B3LYP) ile 6-311G (d, p) temelli program paketi esas alınmıştır. Ağır atomlar üzerinde 'd' polarizasyon fonksiyonlarının ve hidrojen atomları üzerinde 'p' polarizasyon fonksiyonlarının incelendiği 6-311G (d, p) temel seti kullanılmıştır.



3. BULGULAR VE TARTIŞMA

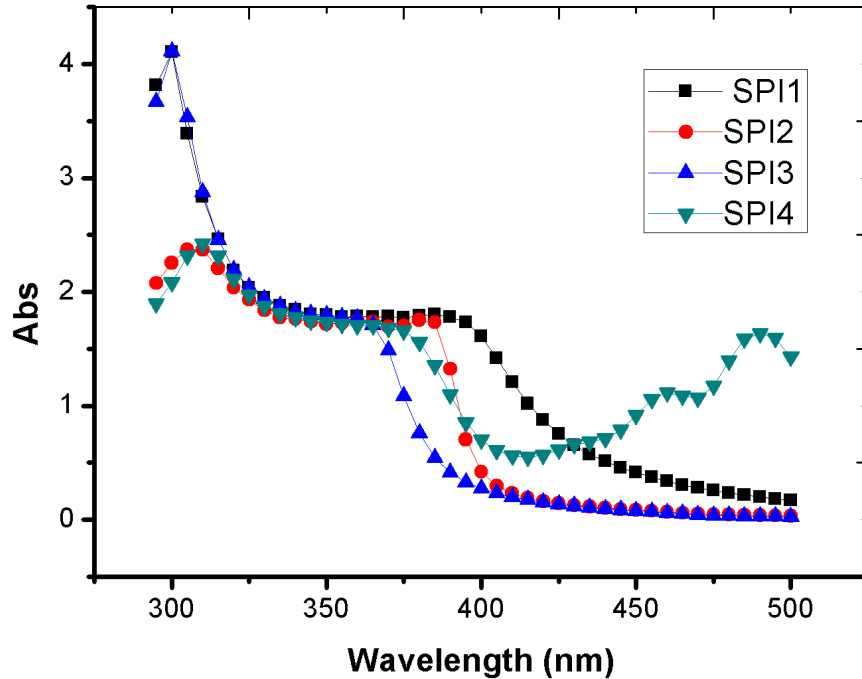
3.1. Deneysel Değerlendirmeler

Polimer kimyasında poliimidlerin yüksek camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip olduğu belirtilmektedir. Yakıt hücrelerinde yüksek sıcaklığa dayanabilen polimerler tercih edildiğinden burada elde edilmesi düşünülen polimerler membran olarak kullanılabilirler. Bu poliimidlerin başlangıç maddelerinin ticari olarak kolayca temin edilmesi de ayrı bir avantajdır. Sentezlenmiş poliimidlerin içerdiği aromatik gruplar tekrar sülfolandığında bu polimerlerin proton iletkenlikleri artacaktır. Bu çalışmamızda 4,4'-diamino-2,2'-stilbendisülfonik asidin, 1,4,5,8 naftalentetrakarboksilik dianhidrit, 3,3',4,4'-bifeniltetrakarboksilik dianhidrit aromatik grupların kaynağı olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak elde edilecek poliimidlerin başlangıç maddeleri kolay ve ucuz temin edilebileceği, proton iletme kapasitesinin bulunabileceği veya

artırılabilceği gibi özellikleri dikkate alındığında membran olarak kullanılabilme potansiyelleri mevcuttur. Aromatik poliimidler termal, mekanik ve elektriksel özelliklerinin ve kimyasal dirençlerinin çok iyi olmasından dolayı yüksek performans polimerleri sınıfına dahil edilmektedirler. Sentezlenen bu polimerlerin en önemli dezavantajı çözünürlüklerinin az olmasıdır.

Sentezlenen poliimid çeşitleri üzerinde sülfonik asit grupları bulunmaktadır. Hidrofobik ve hidrofilik yapı içerdiği için su ve H^+ iyonu iletimi kolayca sağlanabilmektedir. H^+ iletimi sülfonik asit grupları üzerinden yürür ve her iyon başına 1-2,5 su molekülü anottan katoda taşınır.

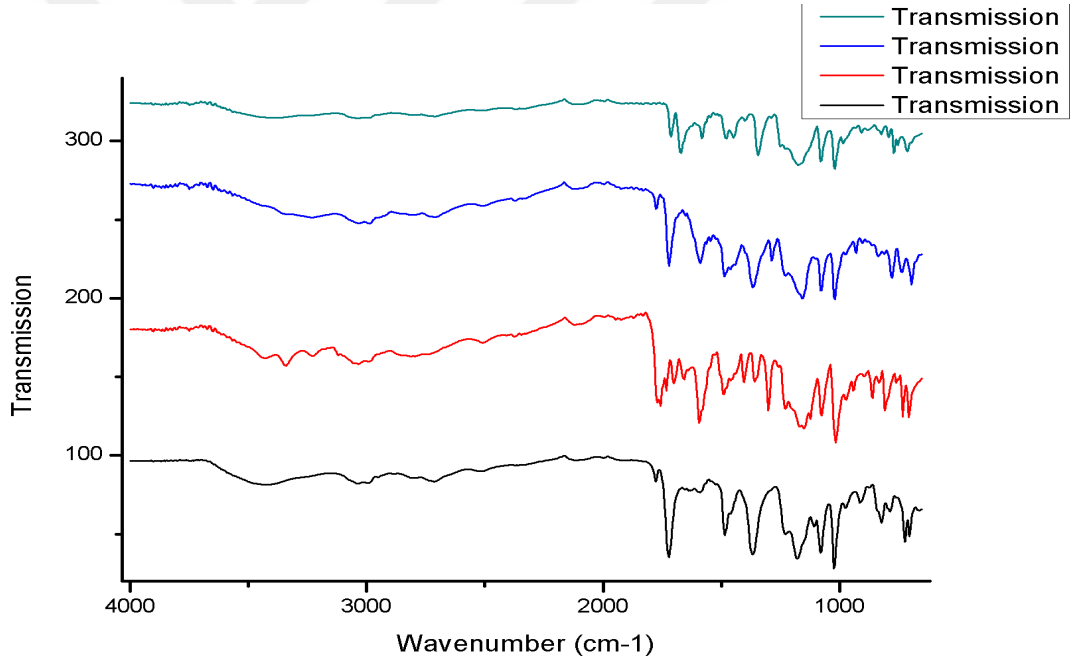
Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen cihazlardır. Metanol yakıt hücreleri grubunda yakıt olarak hidrojen içeren metanol bileşiği kullanılmaktadır. Bu bileşikler doğrudan yakıt olarak bir makinede kullanıldıklarında verebilecekleri verim sınırlı iken bir yakıt hücresinde kullanılmaları halinde daha yüksek verimde enerji üretilebilmektedir. Farklı tipte yakıt hücreleri mevcut olmasına karşılık bunların içinde düşük sıcaklıkta yüksek verimde çalışabilen polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt hücreleri son yıllarda büyük ilgi görmektedir.



Şekil 6. Sülfonlanmış Poilimid UV-VIS Spektrumları

Ticari olarak kullanılan polimerik membranların birçoğu da halen yakıt hücreleri için istenilen özellikleri tam olarak taşımadığı ve NAFION ticari adıyla bilinen membranın metrekare fiyatının 600 dolar olduğu dikkate alınırsa membranlar üzerindeki araştırmaların bundan sonra da devam edeceği aşikârdır.

Sülfonlanmış Poilimid UV-VIS spektrumları Şekil 6. incelendiğinde 320-375nm dalga boyundaki absorpsiyonu poliimide ait karakteristik soğurma bölgesidir. Makro molekül içindeki aromatik halkalar absorblamayı farklı boyutlarda etkilemektedir. Ancak elde edilen veriler poliimid oluşumunda önemlidir ve yapı aydınlatılmasında açıklık sağlamaktadır. Her poliimide ait SPDI- 1-4 UV-VIS spektrumları Ek Şekil. 8-9 da verilmiştir. Her bir UV-VIS spektrumları polimer yapısı hakkında bilgi sunmaktadır.



Şekil 7. Sülfonlanmış Poilimid FT-IR Spektrumları

Sülfonatlı poliimidasyonunu incelemek için Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) kullanıldı. Sülfonlanmış poilimid FT-IR spektrumları Şekil 7 de verildiği birleştirilmiş hali incelendiğinde anhidrit yapılarının poliimid yapısına dönüştüğünü gösteren 1750 cm^{-1} deki piklerin kaybolduğu görülmektedir. $1720\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ 'deki ana yoğun absorpsiyon C = O'ya karşılık gelmekte ve 1378 ve 744 cm^{-1} sırasıyla C-N

gerdirme ve bükme piklerine karşılık gelmekte; ayrıca, 1660 cm^{-1} (C = O (CONH)) ve 1550 cm^{-1} 'de (C-NH), absorpsiyon tepelerinin görülmediği, bu da imidizasyonun başarısını göstermiştir.

Tablo 2. SPDI Polimerik Bileşiklerinin Genel FT-IR Absorbansları

Bileşik	Absorpsiyon Bandı (cm^{-1})	Şiddet	Yapı
4,4'-diamino-2,2'-stilbendisülfonik asit	$1070-1240\text{ cm}^{-1}$	Şiddetli, düşük	$-\text{SO}_3\text{H}$, asimetric gerilme
	1030 cm^{-1}	Düşük	$-\text{SO}_3\text{H}$, sim. Gerilme
Sülfonlanmış Poliimidler	1620 cm^{-1} , 3442 cm^{-1}	Orta, düşük	$-\text{NH}_2$ gerilme
	1700 cm^{-1}	Düşük	C=O asimetric gerilme
	1728 cm^{-1}	Şiddetli, düşük	C=O sim. Gerilme
	$2960\text{ cm}^{-1}-2850\text{ cm}^{-1}$	Düşük	CH_2 bağ
	1380 cm^{-1}	Düşük	C-N gerilme
	740 cm^{-1}	Düşük	$-\text{C}=\text{O}$ bağlanma
	$1275\text{ cm}^{-1}-1200\text{ cm}^{-1}$	Düşük	C-O-C gerilme
2697 cm^{-1}	Orta	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	

Literatürde poliimidlerin yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu belirtilmektedir. Yakıt hücrelerinde yüksek sıcaklığa dayanabilen polimerler tercih edildiğinden burada elde edilmesi düşünülen polimerler membran olarak kullanılabilirler. Bu poliimidlerin başlangıç maddelerinin ticari olarak kolayca temin edilmesi de ayrı bir avantajdır. Sentezlenmiş poliimidlerin içerdiği aromatik gruplar tekrar sülfolandığında bu polimerlerin proton iletkenlikleri artacaktır. Ayrıca fosforik asit emdirilmiş poliimidler proton iletmek amacıyla da kullanılmaktadır.

SPDI poliimidlerin için harici bir sülfonatlama maddesi kullanılmamıştır monomer üzerinde SO_3H grubu bulunan yapı kullanılmıştır. Sülfonlanmış Poliimid yapısı üzerindeki $-\text{SO}_3\text{H}$ grubunun varlığını doğrulamak için ^1H NMR ve FTIR spektrumları kullanıldı. ^1H NMR spektrumundan üç ana pik vardı: 6.42, 6.78 ve 7.05 ppm, bir benzen halkasında amino grubunun orto-, meta- ve orto- (SO_3H yanında)

pozisyonlarında H'ye karşılık gelir. (Ek Şekil 7-9.) Sülfonasyon, 1023 ve 1086 cm⁻¹'de iki keskin IR emilim tepesinin varlığıyla teyit edildi; bunlar, sırasıyla SO₃H simetrik ve asimetrik germe titreşimlerine bağlıydı. (Ek Şekil 1-7).

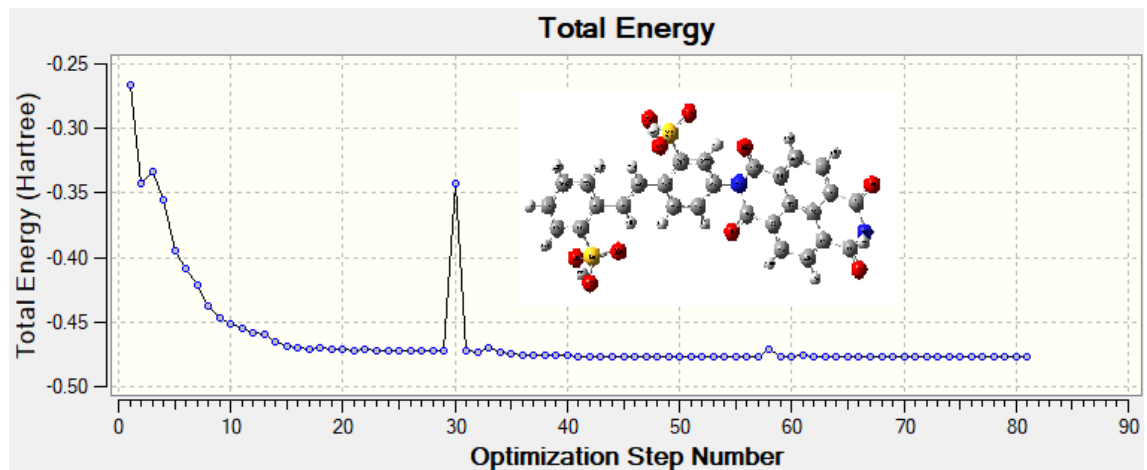
Reaksiyon koşullarında açığa çıkan su molekülünün bozucu etkilerinden kurtulması için sürekle uzaklaştırılması gerekmektedir. Termal analizler bakımından sülfonatlı poliimidlerin yüksek erime sıcaklığına sahip olduğu (100-150°C) görülmüştür. Oda sıcaklığında SPDI lerin hepsi katıdır. Sert yapılarından dolayı camsı geçiş sıcaklıkları geniş 80-500 °C aralıkta değişeceği kabul edilebilir.

3.2. Teorik Bulgular ve Değerlendirmeler

3.2.1 Poliimid (NTDA – DASDA)'in Semi Empirical(SM) çalışmaları

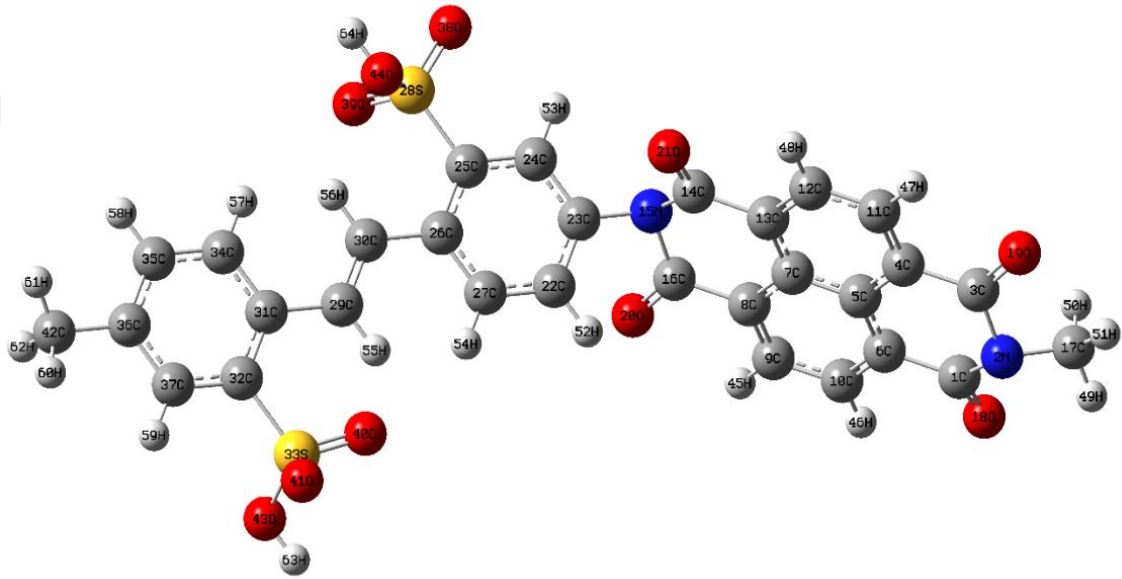
3.2.1.1 Poliimid (NTDA – DASDA) Monomerin Semi Empirical(SM) metodu ile Geometri Optimizasyonu

Poliimid (NTDA - DASDA) monomerine ait optimize edilmiş temel durum yapısı ve total enerji dönüşümü Şekil 8 ve Şekil 9 da verilmiştir.



Şekil 8. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Total Enerji Dönüşümü

Yarı empirik metodunun PM6 (d, p) temel seti ile hesaplanan monomer molekülünün optimize edilmiş bağ uzunluğu parametreleri Tablo 1 de listelenmiştir. Poliimid (NTDA - DASDA) monomer bileşiğinin optimize edilmiş geometriden hesaplanan tüm değerler verilerek karşılaştırma yapılmıştır. Bu yapının minimum potansiyel enerjiye sahip olduğu anlamına gelir. Fenil halkarındaki bütün bağ uzunlukları ve bağ açıları normal aralıktadır. C-C bağ mesafeleri 1.378 Å ve 1.495 Å aralığında, C-N için ise bu değerler C16-N15 1.436 ve N15-C14 1.437 Å anhidrit ve sülfonik asit arasındaki azot atomuna aittir. Bu bağ polimer iskeletini oluşturmaktadır.



Şekil 9. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomer Molekülünün Optimize Edilmiş Yapısı

Anhidrit gruplarındaki C=O grupları SM metodu için C1-O18 1.213 Å, C3-O19 1.213 Å aralığında bulunmuştur, çift bağ karakteristiği olarak literatür ile uyumlu olarak çıkmıştır. Kükürt atomlarının oksijen (S-O) ile oluşturduğu bağ mesafeleri optimizasyon sonucu SM metodu için S28-O38 1.443, S28-O44 1.689 ve S28-O44 1.689 Å olarak bulunmuştur. Kükürt atomlarının karbon (S-C) ile oluşturduğu bağ mesafeleri optimizasyon sonucu SM metodu için C25-S28 1.717 Å ve C32-S33 1.714 Å olarak bulunmuştur. Sülfon gruplarındaki O-H bağ uzunlukları SM metodu için O44-H64 0.970 Å ve O43-H63 0.966 Å aralığında uzanır. Molekülün bağ uzunluğu parametreleri Tablo 3 de listelenmiştir.

Tablo 3. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomer Molekülün Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Uzunlukları (Å)

Atom grupları	Bağ SM	Uzunlukları	Atom grupları	Bağ Uzunlukları SM	
1	C1-O18	1.21330	34	C24-C25	1.40181
2	C1-N2	1.42583	35	C25-S28	1.71780
3	C1-C6	1.49558	36	S28-O38	1.44316
4	N2-C17	1.49051	37	S28-O44	1.68907
5	C17-H51	1.10549	38	S28-O39	1.43733
6	C17-H50	1.10318	39	O44-H64	0.97033
7	C17-H49	1.10548	40	C25-C26	1.40220
8	C6-C5	1.42916	41	C26-C27	1.41111
9	C6-C10	1.37820	42	C27-H54	1.10143
10	C5-C4	1.42923	43	C22-H52	1.09284
11	C4-C3	1.49555	44	C22-C23	1.41035
12	C3-O19	1.21328	45	C26-C30	1.47363
13	C10-H46	1.09778	46	C30-H56	1.10245
14	C10-C9	1.42368	47	C30-C29	1.33714
15	C9-H45	1.09779	48	C29-H55	1.10119
16	C9-C8	1.37922	49	C29-C31	1.47405
17	C8-C7	1.42849	50	C31-C32	1.40275
18	C7-C5	1.41613	51	C32-S33	1.71420
19	C8-C16	1.49266	52	S33-O40	1.44898
20	C16-O20	1.21091	53	S33-O41	1.43651
21	C16-N15	1.43676	54	S33-O43	1.68664
22	N15-C14	1.43756	55	O43-H63	0.96697
23	C14-C13	1.49240	56	C32-C37	1.40175
24	C13-C12	1.37919	57	C37-H59	1.09652
25	C12-C11	1.42376	58	C37-C36	1.40002
26	C11-C4	1.37816	59	C36-C42	1.49239
27	C11-H47	1.09779	60	C42-H60	1.09888
28	C12-H48	1.09786	61	C42-H61	1.09975
29	C14-O21	1.21065	62	C42-H62	1.10086
30	N15-C23	1.45976	63	C36-C35	1.40834
31	C23-C24	1.39874	64	C35-H58	1.09175
32	C24-H53	1.09890	65	C35-C34	1.39266
33	C34-C31	1.40517	66	C34-H57	1.09274

Aromatik halkadaki C-H uzunlukları SM metodu için C24-H53 1.098 Å ve C27-H54 1.101 Å aralığındadır.

Tüm C-C-C açıları 118° - 123° arasındadır. SM metodu için C30-C26-C27 118.640 ve C31-C29-C30 123.582 arasındadır. Bileşikteki N-C-C açısı 117°-124°'de arasındadır. SM metodu için C23-N15-C14 117.532 ve C14-N15-C16 124.937 şeklinde hesaplanmıştır. Poliimid (NTDA - DASDA) monomerin bağ açıları Tablo 4 de verilmiştir.

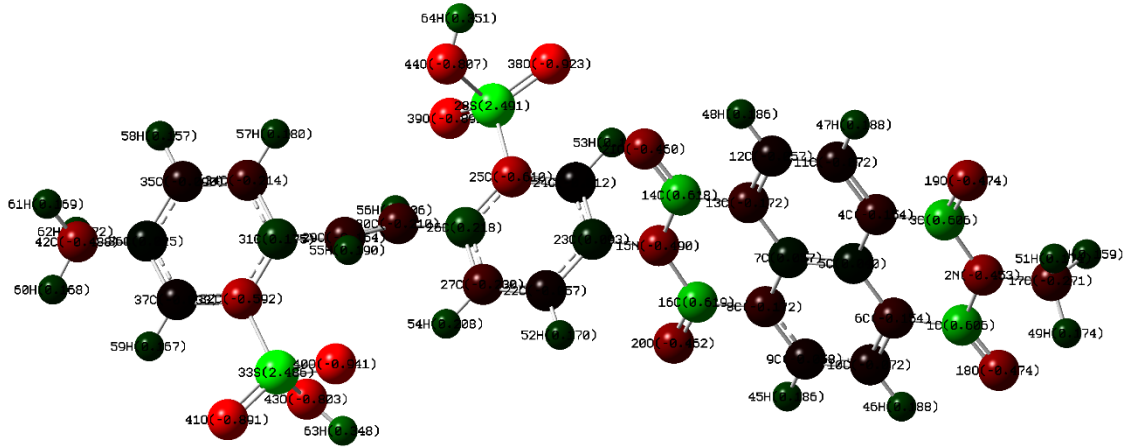
Tablo 4. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomer Molekülünün Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Açılımları ($^{\circ}$)

Atom grupları	Bağ Açılımları SM	Atom grupları	Bağ Açılımları SM
1 H62-C42-H60	106.82669	49 C23-N15-C16	117.52934
2 H62-C42-H61	107.20647	50 C23-N15-C14	117.53239
3 C42-C36-C35	120.03226	51 N15-C16-O20	120.00211
4 C36-C35-H58	119.69948	52 N15-C14-O21	119.90844
5 H58-C35-C34	119.72752	53 C14-N15-C16	124.93799
6 C35-C34-H57	120.37641	54 O20-C16-C8	123.54721
7 C36-C37-H59	119.71805	55 C16-C8-C9	119.16789
8 H59-C37-C32	119.82785	56 C8-C9-H45	120.34421
9 C36-C37-C32	120.45363	57 C8-C9-C10	120.23893
10 C36-C35-C34	120.57290	58 C9-C10-H46	119.48072
11 C34-C31-C32	119.60561	59 H45-C9-C10	119.41681
12 C31-C32-C37	120.06598	60 C9-C10-C6	120.20441
13 C32-S33-O43	100.28899	61 H46-C10-C6	120.31482
14 C32-S33-O40	113.44948	62 C10-C6-C5	120.56539
15 C32-S33-O41	111.56526	63 C6-C5-C7	119.22349
16 S33-O43-H63	116.46629	64 C5-C7-C8	119.23833
17 O43-S33-O41	106.16592	65 C13-C7-C8	121.52823
18 O41-S33-O40	119.43013	66 C7-C13-C14	120.29508
19 C31-C29-H55	114.63335	67 C13-C14-O21	123.63318
20 C31-C29-C30	123.58287	68 C7-C13-C12	120.53506
21 H55-C29-C30	121.76153	69 C13-C12-H48	120.34635
22 C29-C30-H56	122.31852	70 H48-C12-C11	119.41914
23 H56-C30-C26	115.95805	71 C12-C11-H47	119.47453
24 C30-C26-C25	121.79733	72 H47-C11-C4	120.31999
25 C30-C26-C27	118.64048	73 C11-C4-C5	120.56608
26 C26-C27-H54	119.19336	74 C11-C4-C3	119.42429
27 H54-C27-C22	120.21367	75 C4-C3-O19	123.55207
28 C26-C27-C22	120.59273	76 C4-C5-C6	121.55188
29 C27-C22-H52	120.41620	77 C5-C6-C10	120.56539
30 C27-C22-C23	119.28946	78 C5-C6-C1	120.56539
31 H52-C22-C23	120.28942	79 C6-C1-O18	123.54561

32	C22-C23-C24	120.80458	80	C10-C6-C1	119.42288
33	C22-C23-N15	119.59530	81	O18-C1-N2	120.00876
34	C23-C24-C25	119.42723	82	C1-N2-C3	125.53404
35	N15-C23-C24	119.60004	83	N2-C3-O19	120.00300
36	C23-C24-H53	120.25019	84	O19-C3-C4	123.55207
37	H53-C24-C25	120.31893	85	C3-N2-C17	117.23217
38	C24-C25-S28	117.71232	86	C1-N2-C17	117.23234
39	C25-S28-O38	111.43234	87	N2-C17-H49	110.31033
40	C25-S28-O39	111.87025	88	N2-C17-H51	110.30850
41	C25-S28-O44	101.57330	89	N2-C17-H50	110.32937
42	O38-S28-O44	103.07299	90	H50-C17-H51	108.42088
43	O44-S28-O39	105.69732	91	H51-C17-H49	108.99951
44	S28-O44-H64	115.46475	92	H49-C17-H50	108.41892
45	H61-C42-H60	106.76138	93	H60-C42-C36	112.88652
46	H62-C42-C36	111.12307	94	H61-C42-C36	111.70504
47	O43-S33-O40	103.35642	95	C26-C25-S28	121.95004
48	O38-S28-O39	120.72632	96	O21-C14-C13	123.63318

3.2.1.2 Mulliken Atomik Yükleri (SM PM6)

Mulliken atomik yüklerin hesaplanması, moleküler sisteme kuantum kimyasal hesaplamaların uygulanmasında önemli bir role sahiptir, çünkü atomik yükler dipol momentini, moleküler polarizasyon, elektronik yapı ve moleküler sistemlerin birçok özelliğini etkiler. Yük dağılımı atomu üzerinde, molekülde yük transferi kapsayan, verici ve alıcı çifti oluşumunu göstermektedir. Elektronegatiflik dengeleme ve kimyasal tepkimelerde yük transferi süreçlerini tanımlamak için atomik yük kullanılmıştır.



Şekil 10. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Mulliken Yük Resmi

Mulliken atomu, SM metodunun PM6 seti ile hesaplanan Poliimid (NTDA - DASDA) bileşiği için hesaplanmıştır. Mulliken yükü dağılımı, elde edilen veriler Şekil 10 ve Tablo 5'de sunulmuştur. Mulliken yükü dağılımı, SM metodu için amin grubu azot atomu N'nin N2(-0.453), N15 (-0.490) olduğunu gösterir.

Bazı C atomlarının pozitif, bazılarının negatif olduğu da gözlenmiştir. Bunlar C17 (-0.271) ve C26 (0.218) şeklinde hesaplanmıştır. Oksijen (O) atomları ise negatiftir. O19 (-0.474), O38 (-0.923) ve O40 (-0.941) hesaplanmıştır. S atomları ise S28 (2.491) ve S33 (2.486) şeklindedir.

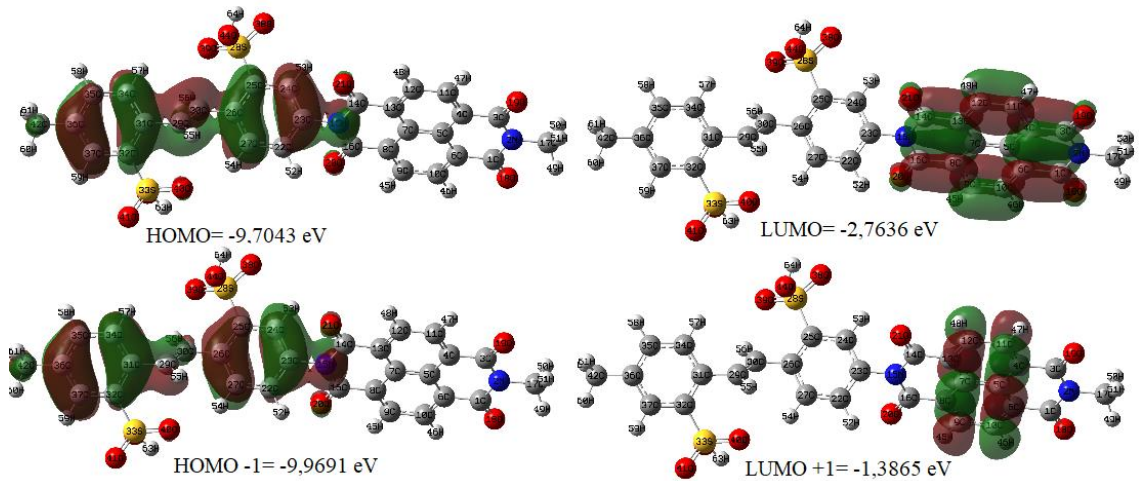
Tablo 5. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Mulliken Atomik Yükleri, SM Ab İnitio PM6 ile Hesaplanmıştır.

Atom grupları	SM	Atom grupları	SM	Atom grupları	SM
1 H49	0.174	23 C25	-0.610	44 S33	2.486
2 C17	-0.271	24 C26	0.218	45 O40	-0.941
3 H50	0.159	25 C27	-0.230	46 O41	-0.891
4 H51	0.174	26 H52	0.170	47 O43	-0.803
5 O18	-0.474	27 H53	0.182	48 H63	0.348
6 C1	0.606	28 H54	0.208	49 C42	-0.488
7 N2	-0.453	29 C30	-0.210	50 H60	0.168
8 C3	0.606	30 C29	-0.164	51 H62	0.172
9 O19	-0.474	31 H55	0.190	52 O21	-0.460
10 C4	-0.154	32 H56	0.206	53 N15	-0.490
11 C5	0.040	33 C31	0.175	54 C16	0.619

12	C6	-0.154	34	C32	-0.592	55	O20	-0.462
13	C7	0.057	35	C34	-0.214	56	C22	-0.057
14	C8	-0.172	36	H57	0.180	57	C23	0.093
15	C9	-0.058	37	C35	-0.090	58	C24	-0.012
16	C10	-0.072	38	H58	0.157	59	H61	0.169
17	H45	0.186	39	C36	0.025	60	H64	0.351
18	H46	0.188	40	C37	-0.033	61	C14	0.618
19	C11	-0.072	41	H59	0.167	62	O39	-0.892
20	C12	-0.057	42	S28	2.491	63	O44	-0.807
21	C13	-0.172	43	O38	-0.923	64	H48	0.186
22	H47	0.188						

3.2.1.3. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin HOMO ve LUMO Analizi

Şekil 11 SM metodu ile Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin için HOMO ve LUMO'nun yoğunluk orbital gösterimidir.



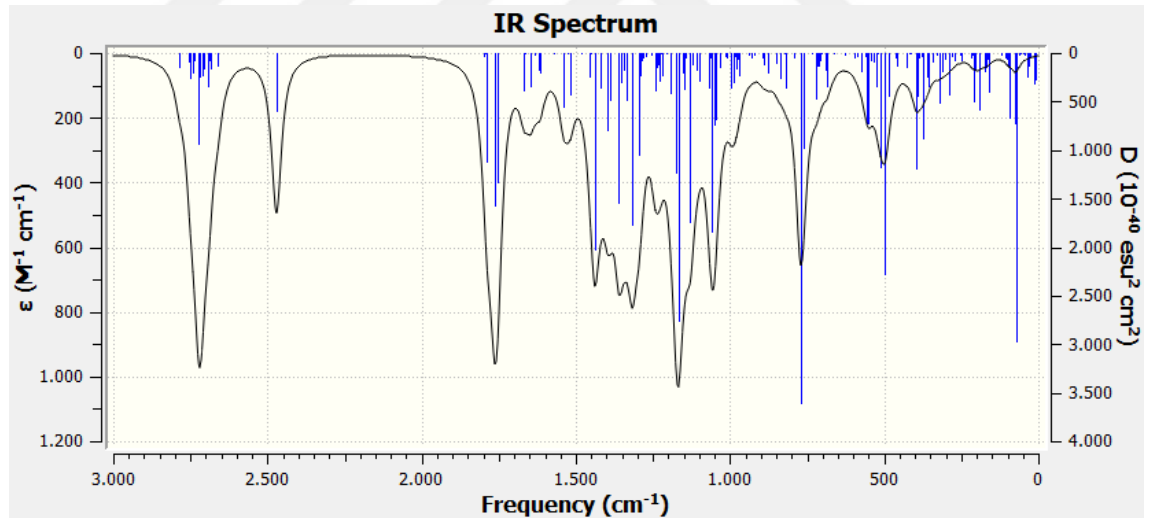
Şekil 11. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomer İçin Ön Molekülün Atomik Orbital Bileşimi

Ayrıca bileşiğin E_{LUMO+1} ve E_{HOMO-1} grafikleride alınmıştır. Şekilden moleküle ait SM metodu için $E_{HOMO} = -9,7043$ eV, $E_{LUMO} = -2,7636$ eV değeri, hesaplanmıştır. Diğer orbitaller için; SM metodu için $E_{HOMO-1} = -9,9691$ eV $E_{LUMO+1} = -1,3865$ eV değeri

hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO orbitalleri, molekülün diğer türlerle etkileşime girme şeklini belirler. Tablo 6 kimyasal reaktivite endekslerini gösterir.

Tablo 6. HOMO, LUMO, Enerji Boşlukları (HOMO – LUMO) ve İlgili Poliimid (NTDA - DASDA) Moleküler Özellikleri

Moleküler parametreler	SM
E_{HOMO} (eV)	-9,7043
E_{LUMO} (eV)	-2,7636
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	-6,9407
İyonlaşma potansiyeli, IP (eV)	9,7043
Elektron ilgisi, EA (eV)	2,7636
Elektronegatiflik, χ (eV)	6.2339
Kimyasal potansiyel, μ (eV)	-6.2339
Kimyasal sertlik, η (eV)	3.4703
Kimyasal yumuşaklık, s (eV ⁻¹)	0.2881
Global elektrofiliklik indeksi, ω (eV)	11.1983

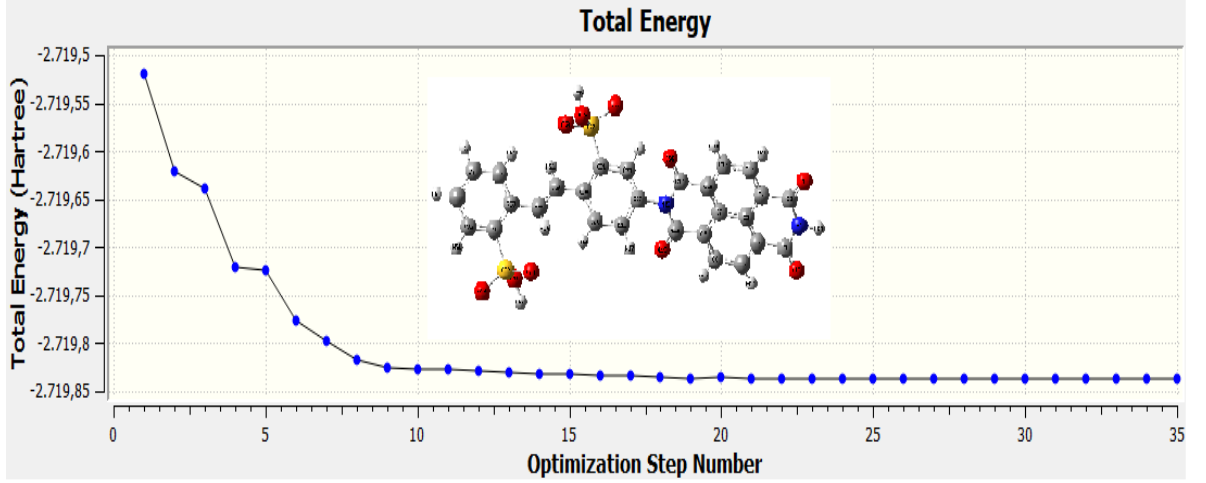


Şekil 12. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Teorik Olarak Elde Edilen FT-IR Spektrumu(SM)

3.2.2. Poliimid(NTDA-DASDA)DFT Çalışmaları

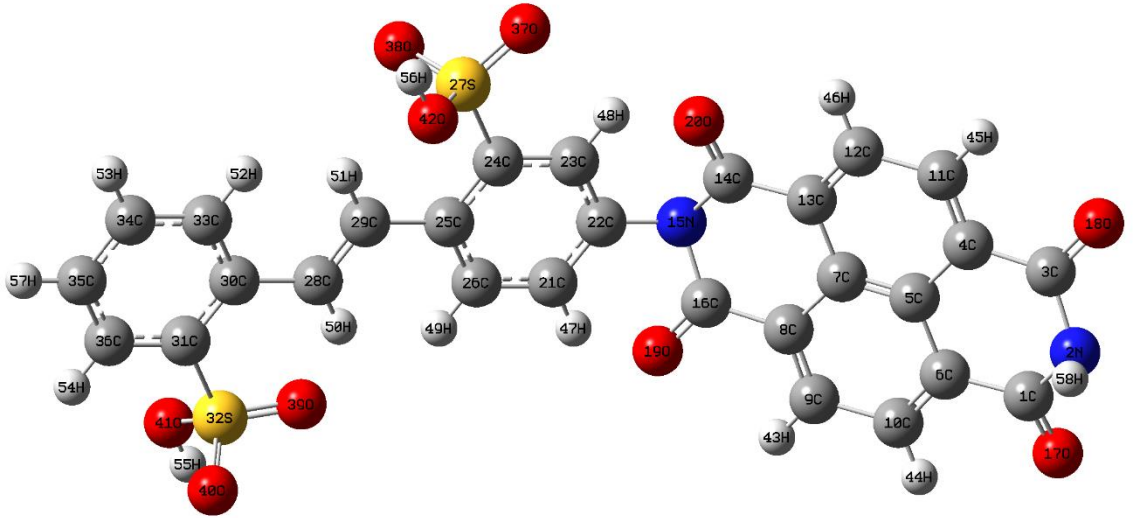
3.2.2.1. Poliimid (NTDA - DASDA) monomer Geometri Optimizasyonu

Poliimid (NTDA - DASDA) monomerine ait optimize edilmiş temel durum yapısı ve total enerji dönüşümü DFT/ TD-DFT için sırasıyla Şekil 13,14 ve 15 de verilmiştir.

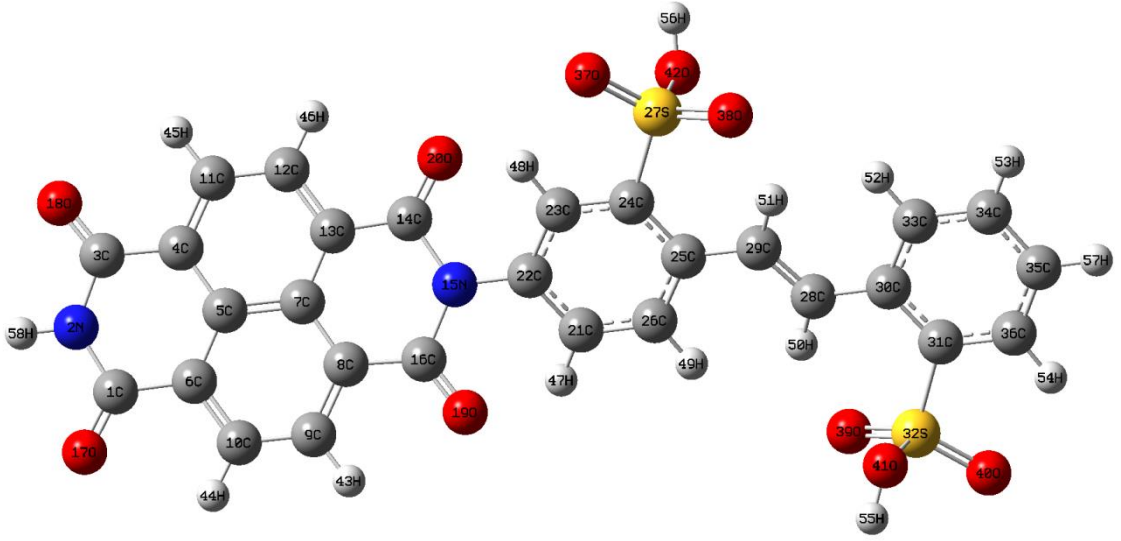


Şekil 13. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Total Enerji Dönüşümü

DFT/ TD-DFT metodunun B3LPY / 6-31G (d, p) temel seti ile hesaplanan monomer molekülünün optimize edilmiş bağ uzunluğu parametreleri Tablo 7 de listelenmiştir. Poliimid (NTDA- DASDA) monomer bileşiğinin optimize edilmiş geometriden hesaplanan tüm değerler verilerek karşılaştırma yapılmıştır. Bu yapının minimum potansiyel enerjiye sahip olduğu anlamına gelir.



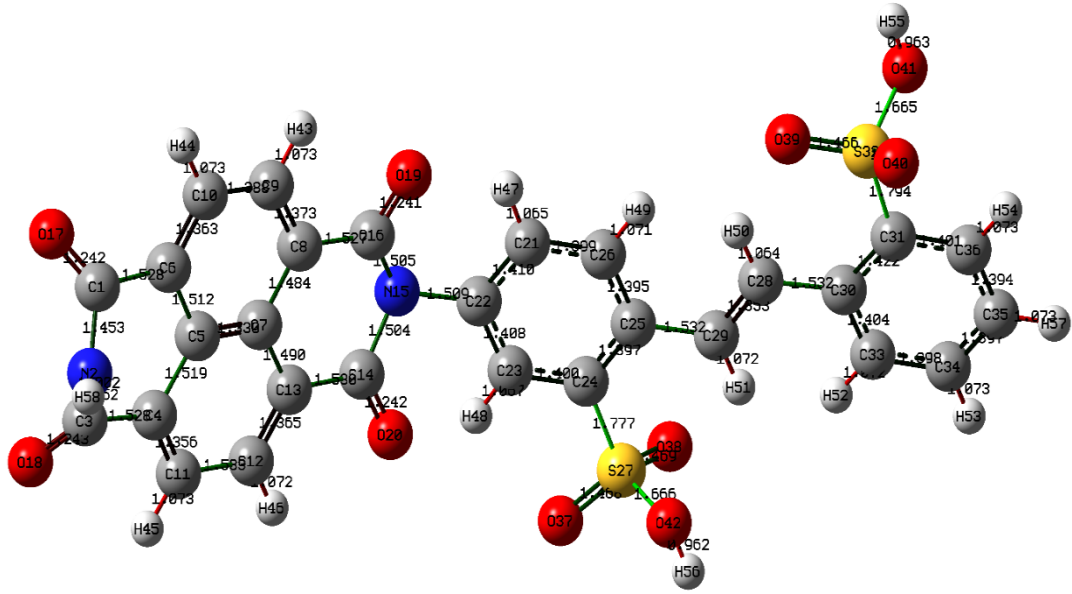
Şekil 14. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomer Molekülünün DFT İçin Optimize Yapı Resmi



Şekil 15. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomer Molekülünün TD-DFT İçin Optimize Yapı Resmi

Fenil halkarındaki bütün bağ uzunlukları ve bağ açıları normal aralıktadır. DFT ve TD-DFT için sırasıyla C-C bağ mesafeleri 1.327-1.541 Å ve 1.394-1.542 Å aralığında, C-N için ise bu değerler N15-C14 1.491-1.475, N15-C22 1.470-1.471 Å anhidrit ve sülfonik asit arasındaki azot atomuna aittir. Bu bağ polimer iskeletini oluşturmaktadır.

Anhidrit gruplarındaki C=O grupları DFT ve TD-DFT için sırasıyla C14-O20 1.258-1.260 Å, C16-O19 1.258-1.259 Å aralığında bulunmuştur, çift bağ karakteristiği olarak literatür ile uyumlu olarak çıkmıştır. Kükürt atomlarının oksijen (S-O) ile oluşturduğu bağ mesafeleri optimizasyon sonucu DFT ve TD-DFT için sırasıyla S27-O37 1.469-1.670, S27-O42 1.669-1.670 ve S27-O38 1.469-1.670 Å olarak bulunmuştur. Şekil 16 bağ uzunlukları parametrelerini göstermektedir.



Şekil 16. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomer Molekülünün Bağ Uzunlukları

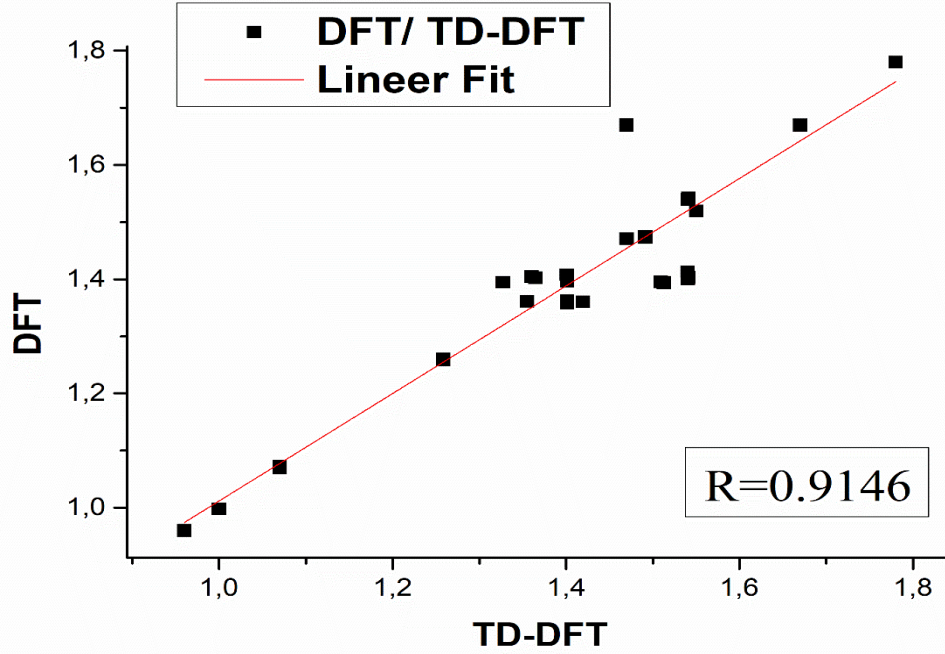
Kükürt atomlarının karbon (S-C) ile oluşturduğu bağ mesafeleri optimizasyon sonucu DFT ve TD-DFT için sırasıyla C24-S27 1.779-1.780 Å, C31-S32 1.779-1.780 Å olarak bulunmuştur. Sülfon gruplarındaki O-H bağ uzunlukları DFT ve TD-DFT için sırasıyla O42-H56 0.959-0.960 Å ve O41-H55 0.960-0.959 Å aralığında uzanır.

Tablo 7. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomer Molekülünün Teorik Olarak Elde Edilen Bağ uzunlukları (Å)

Atom grupları	Bağ Uzunlukları DFT	Bağ Uzunlukları TD-DFT	Atom grupları	Bağ Uzunlukları DFT	Bağ Uzunlukları TD-DFT
1. C1-N2	1.49133	1.47473	33. S27-O37	1.46957	1.67081
2. C1-O17	1.25841	1.26045	34. S27-O42	1.66996	1.67058
3. N2-H58	0.99997	0.99799	35. S27-O38	1.46961	1.67067
4. N2-C3	1.49111	1.47404	36. O42-H56	0.95998	0.96063
5. C3-O18	1.25841	1.25796	37. C24-C25	1.40138	1.40635
6. C3-C4	1.54053	1.53936	38. C25-C26	1.40148	1.40708
7. C4-C5	1.51290	1.39464	39. C26-H49	1.06999	1.07216
8. C5-C6	1.50945	1.39510	40. C26-C21	1.40152	1.36241
9. C6-C1	1.54111	1.54221	41. C21-H47	1.07003	1.07033
10. C6-C10	1.36446	1.40264	42. C21-C22	1.40143	1.39981
11. C10-H44	1.07002	1.06896	43. C25-C29	1.54007	1.41275

12.	C10-C9	1.41969	1.36042	44.	C29-H51	1.06998	1.06935
13.	C9-H43	1.07001	1.07189	45.	C29-C28	1.35514	1.36075
14.	C9-C8	1.36451	1.40211	46.	C28-H50	1.07001	1.07289
15.	C8-C7	1.50923	1.39599	47.	C28-C30	1.54010	1.41290
16.	C7-C5	1.32708	1.39456	48.	C30-C33	1.40148	1.40364
17.	C4-C11	1.36013	1.40432	49.	C33-H52	1.07003	1.07154
18.	C11-H45	1.07002	1.07052	50.	C33-C34	1.40149	1.40281
19.	C11-C12	1.55020	1.35921	51.	C34-H53	1.06999	1.06964
20.	C12-H46	1.07003	1.07165	52.	C34-C35	1.40144	1.39991
21.	C12-C13	1.36015	1.40364	53.	C35-H57	1.06998	1.07078
22.	C13-C7	1.51267	1.49291	54.	C35-C36	1.40136	1.40034
23.	C13-H14	1.54056	1.40036	55.	C36-H54	1.06998	1.06997
24.	C8-C16	1.54123	1.40321	56.	C36-C31	1.40130	1.35735
25.	C14-O20	1.25840	1.26014	57.	C31-C30	1.40127	1.40765
26.	C16-O19	1.25842	1.25935	58.	C31-S32	1.77994	1.78011
27.	C16-N15	1.49162	1.47266	59.	S32-O39	1.46960	1.66856
28.	N15-C14	1.49135	1.47552	60.	S32-O40	1.46958	1.67086
29.	N15-C22	1.47001	1.47135	61.	S32-O41	1.66996	1.66927
30.	C22-C23	1.40142	1.39612	62.	O41-H55	0.96003	0.95904
31.	C23-H48	1.06998	1.07063	63.	C24-S27	1.77990	1.78000
32.	C23-C24	1.40137	1.35587				

Aromatik halkadaki C-H uzunlukları DFT ve TD-DFT için sırasıyla C23-H48 1.069-1.070 Å, C12-H46 1.070-1.071 Å aralığındadır. Poliimid (NTDA - DASDA) DFT ve TD-DFT bağ uzunlukları korelasyon grafiği Şekil 17 de verilmiştir. Regrasyon değeri R=0,9146 bulunmuştur. Bu değer iki metod için uyumlu bir sonucu ifade etmektedir.



Şekil 17. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerinin DFT ve TD DFT Bağ Uzunlukları Korelasyon Grafiği

Tüm C-C-C açıları 118° - 122° arasındadır. DFT ve TD-DFT için sırasıyla C3-C4-C5 118.544-120.221 ve C3-C4-C11 122.105-119.979 arasındadır. Bileşikteki N-C-C açısı 114° - 122° 'de arasındadır. Molekülün bağ açıları Tablo 8 da verilmiştir.

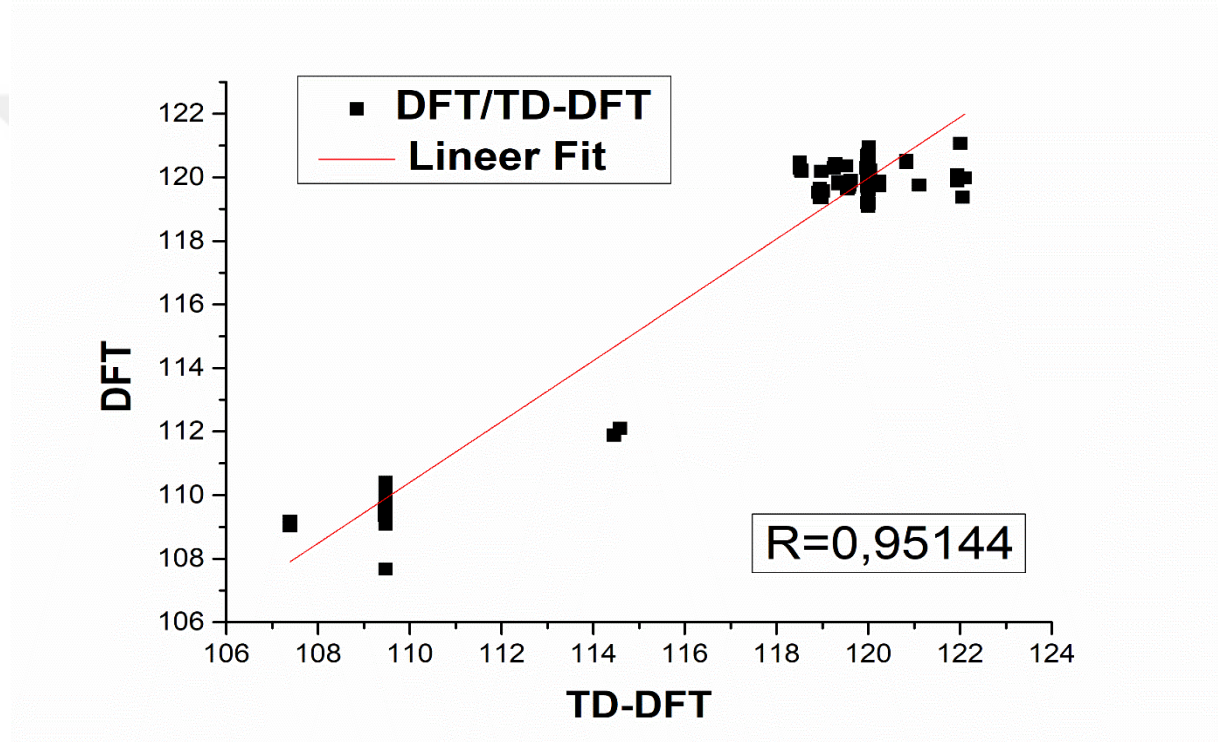
Tablo 8. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomer Molekülünün Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Açılıları ($^{\circ}$)

Atom grupları	Bağ Açılıları DFT	Bağ Açılıları TD-DFT	Atom grupları	Bağ Açılıları DFT	Bağ Açılıları TD-DFT
1. O17-C1-N2	118.94243	119.34796	48. C3-C4-C11	122.10548	119.97939
2. C1-N2-H58	107.39023	109.03173	49. C4-C11-H45	120.24162	119.74533
3. H58-N2-C3	107.39359	109.16594	50. C4-C5-C6	119.28152	120.42234
4. N2-C3-O18	118.98051	119.35743	51. C4-C5-C7	121.11364	119.75366
5. O18-C3-C4	119.00997	119.56458	52. C4-C5-C6	119.28152	120.42234
6. C1-N2-C3	114.58548	112.10395	53. C5-C6-C1	118.51395	120.28314
7. N2-C3-C4	122.00500	121.07296	54. C5-C6-C10	119.54709	119.63895
8. C3-C4-C5	118.54470	120.22171	55. C1-C6-C10	121.93879	120.07737
9. C6-C10-H44	119.58019	119.69442	56. C5-C4-C11	119.34965	119.79890
10. H44-C10-C9	119.58558	119.76981	57. H45-C11-C12	120.23989	119.87668
11. C6-C10-C9	120.83374	120.53472	58. C11-C12-H46	120.24193	119.78717

12.	C10-C9-H43	119.58426	119.77147	59.	H46-C12-C13	120.23863	119.84981
13.	H43-C9-C8	119.58344	119.77239	60.	C11-C12-C13	119.51887	120.36200
14.	C10-C9-C8	120.83179	120.45495	61.	C12-C13-C7	119.35122	119.86312
15.	C9-C8-C7	119.54556	119.63273	62.	C13-C7-C8	119.25487	120.29328
16.	C9-C8-C16	121.94113	119.88504	63.	C7-C8-C16	118.51315	120.48218
17.	C8-C7-C5	119.61842	119.89051	64.	C7-C13-C14	118.54784	120.19028
18.	C13-C14-O20	118.98113	120.19028	65.	N15-C16-O19	118.91472	119.52294
19.	C13-C14-O20	122.05934	119.37024	66.	O19-C16-C8	118.94895	119.64545
20.	O20-C14-N15	118.95487	119.37996	67.	N15-C22-C23	119.98390	119.19953
21.	C14-N15-C16	114.45548	111.88641	68.	N15-C22-C21	120.01659	120.95997
22.	C22-C23-H48	119.99955	119.63842	69.	C22-C21-H47	120.00323	119.67124
23.	H47-C21-C26	120.00257	120.18725	70.	C21-C22-C23	119.99950	119.83960
24.	C22-C21-C26	119.99420	120.14100	71.	C22-C23-C24	120.00468	120.40147
25.	H48-C23-C24	119.99577	119.96011	72.	C21-C26-H49	119.99850	119.87725
26.	H49-C26-C25	119.99851	120.08673	73.	C21-C26-C25	120.00299	120.03602
27.	C23-C24-C25	120.00258	120.19009	74.	C26-C25-C24	119.99604	119.37218
28.	C23-C24-S27	119.99959	119.08809	75.	C25-C24-S27	119.99784	120.72163
29.	C24-S27-O37	109.46997	109.08675	76.	C24-S27-O38	109.46942	109.93383
30.	C24-S27-O42	109.47094	109.49017	77.	O37-S27-O38	109.46920	110.23637
31.	O37-S27-O42	109.47651	110.40174	78.	O38-S27-O42	109.47129	107.67696
32.	S27-O42-H56	109.46976	109.41465	79.	C24-C25-C29	120.00236	119.98265
33.	C26-C25-C29	120.00160	120.64321	80.	C25-C29-H51	120.01226	119.69216
34.	C25-C29-C28	119.97558	120.69075	81.	H51-C29-C28	120.01216	119.61471
35.	C29-C28-H50	119.97719	119.71870	82.	C29-C28-C30	120.04327	120.22745
36.	H50-C28-C30	119.97954	120.05165	83.	C28-C30-C31	119.95717	120.29967
37.	C28-C30-C33	120.04460	120.19428	84.	C30-C33-H52	120.00482	120.18763
38.	C30-C31-C36	120.01214	120.63939	85.	C30-C33-C34	119.99167	119.66897
39.	H52-C33-C34	120.00351	120.14326	86.	C33-C34-H53	120.00133	120.41880
40.	C33-C34-C35	120.00181	119.55053	87.	H53-C34-C35	119.99686	120.03066
41.	C34-C35-H57	120.00421	120.10104	88.	C34-C35-C36	119.99884	119.98299
42.	H57-C35-C36	119.99695	119.91596	89.	C35-C36-C31	119.99730	120.60899
43.	H54-C36-C31	119.99970	119.80250	90.	C36-C31-S32	120.00806	119.17716
44.	C30-C31-S32	119.97979	120.18332	91.	C31-S32-O40	109.46895	109.35381
45.	C31-S32-O39	109.46794	109.57259	92.	C31-S32-O41	109.47421	109.29568

46.	S32-O41-H55	109.46817	109.47076	93.	O40-S32-O41	109.47140	110.31235
47.	O39-S32-O40	109.46963	110.25911	94.	O40-S32-O39	109.47140	110.25911

DFT ve TD-DFT için sırasıyla C1-N2-C3 114.585-112.103 ve C14-N15-C16 114.455-111.886 hesaplanmıştır. DFT ve TD-DFT değerleri arasında çok küçük farklar vardır. Poliimid (NTDA - DASDA) DFT ve TD-DFT bağ açıları korelasyon grafiği Şekil 18 de verilmiştir Regrasyon değeri $R=0,95144$ bulunmuştur. Bu değer iki metod için uyumlu bir sonucu ifade etmektedir.

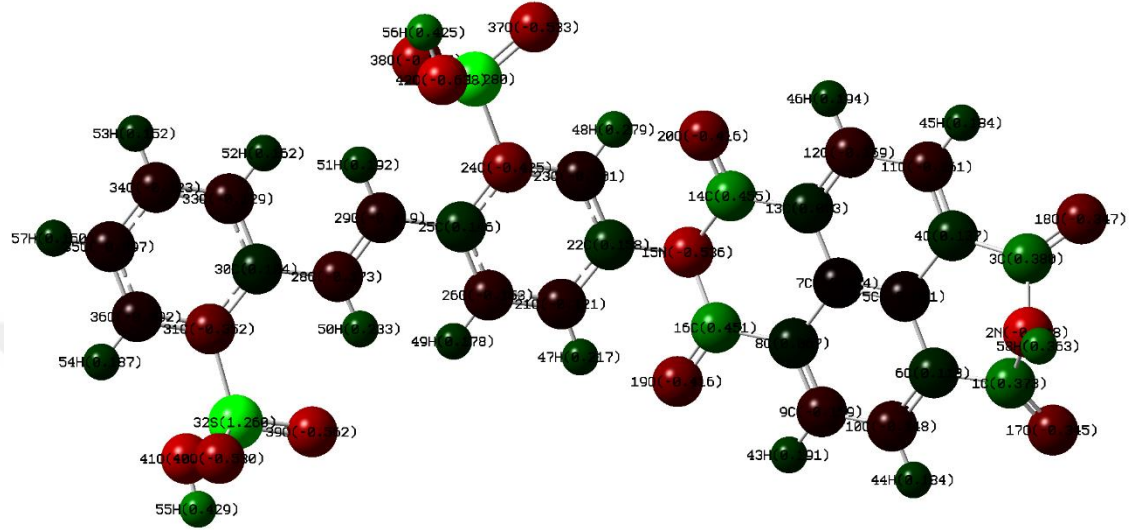


Şekil 18. Poliimid (NTDA - DASDA) DFT ve TD-DFT Bağ Açılı Korelasyon Grafiği

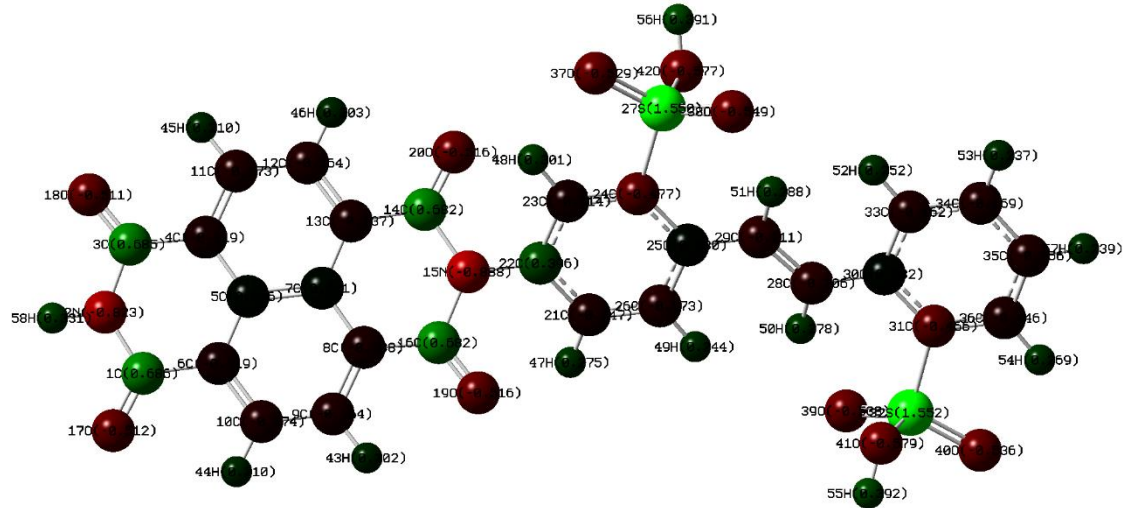
3.2.2.2. Mulliken Atomik Yükleri

Mulliken atomik yüklerin hesaplanması, moleküler sisteme kuantum kimyasal hesaplamının uygulanmasında önemli bir role sahiptir. Çünkü atomik yükler dipol momentini, moleküler polarizasyon, elektronik yapı ve moleküler sistemlerin birçok özelliğini etkiler. Yük dağılımı atomu üzerinde, molekülde yük transferi kapsayan, donör ve akseptör çifti oluşumunu göstermektedir. Mulliken atomu DFT ve TD-DFT

metotlarının B3LYP / 6-311G (d,p) temel setinde hesaplanmıştır. Elde edilen veriler sırasıyla Şekil 19,20 ve Tablo 9 de sunulmaktadır. Mulliken yükü dağılımı, DFT/TD-DFT metodu için sırasıyla amin grubu azot atomu N'nin, N2 DFT(-0.648) TD-DFT(-0.823), N15 DFT(-0.536) TD-DFT(-0.888) olduğunu gösterir.



Şekil 19. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerinin DFT İçin Mulliken Atom Yükleri Bazı C atomlarının pozitif, bazılarının negatif olduğu da gözlenmiştir. Bunlar C1 DFT(0.373) TD-DFT(0.686) ve C26 DFT(-0.153) TD-DFT(-0.173) şeklinde hesaplanmıştır.



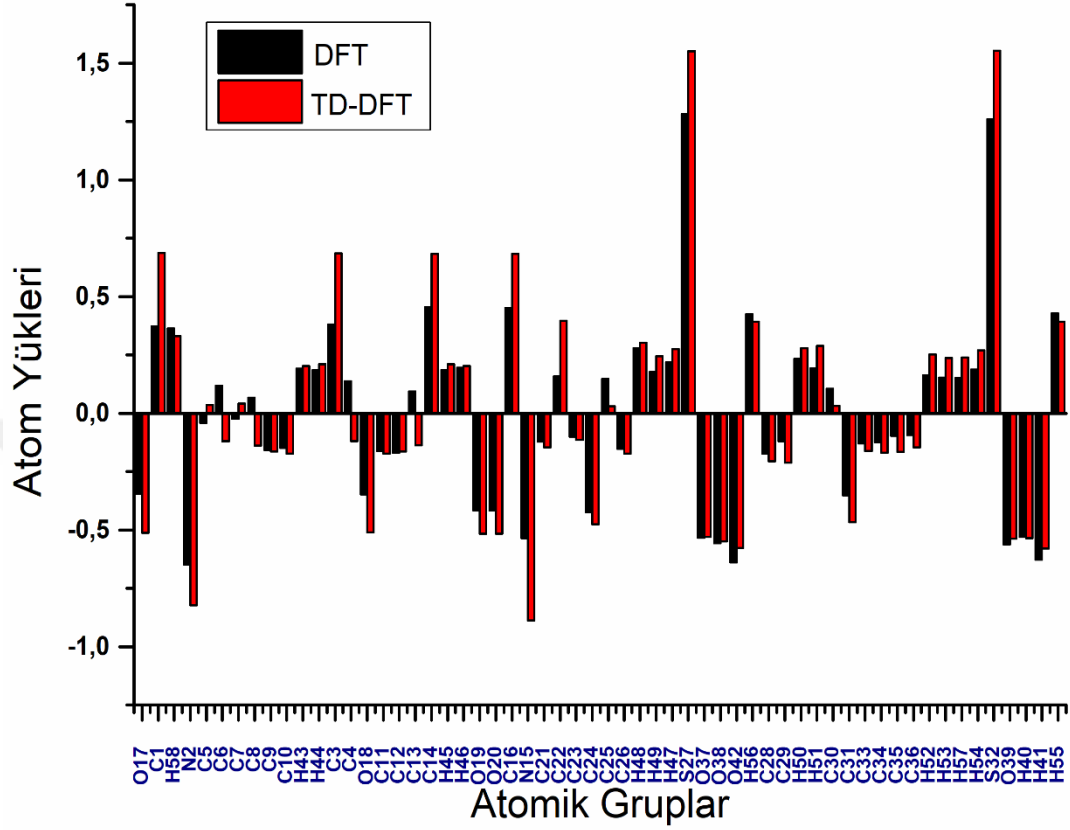
Şekil 20. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerinin TD-DFT İçin Mulliken Atom Yükleri

O atomları ise negatiftir. O17 DFT(-0.345) TD-DFT(-0.345), O37 DFT(-0.533) TD-DFT(-0.529) ve O42 DFT(-0.638) TD-DFT(-0.577) hesaplanmıştır. S atomları ise S27

DFT(1.280) TD-DFT(1.550) ve S32 DFT(1.260) TD-DFT(1.552) şeklindedir. DFT ve TD-DFT değerleri uyumlu çıkmıştır. Poliimid (NTDA - DASDA) monomerinin DFT/TD-DFT mulliken korelasyon grafiği Şekil 21 de verilmiştir.

Tablo 9. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Optimize Mulliken Atom Yükleri

Atom grupları	DFT	TD-DFT	Atom grupları	DFT	TD-DFT
1 O17	-0.345	-0.512	30 C25	0.146	0.030
2 C1	0.373	0.686	31 C26	-0.153	-0.173
3 H58	0.363	0.331	32 H48	0.279	0.301
4 N2	-0.648	-0.823	33 H49	0.178	0.244
5 C5	-0.041	0.036	34 H47	0.217	0.275
6 C6	0.118	-0.119	35 S27	1.280	1.550
7 C7	-0.024	0.041	36 O37	-0.533	-0.529
8 C8	0.067	-0.138	37 O38	-0.557	-0.549
9 C9	-0.159	-0.164	38 O42	-0.638	-0.577
10 C10	-0.148	-0.174	39 H56	0.425	0.391
11 H43	0.191	0.202	40 C28	-0.173	-0.206
12 H44	0.184	0.210	41 C29	-0.119	-0.211
13 C3	0.380	0.685	42 H50	0.233	0.278
14 C4	0.137	-0.119	43 H51	0.192	0.288
15 O18	-0.347	-0.511	44 C30	0.104	0.032
16 C11	-0.161	-0.173	45 C31	-0.352	-0.466
17 C12	-0.169	-0.164	46 C33	-0.129	-0.162
18 C13	0.093	-0.137	47 C34	-0.123	-0.169
19 C14	0.455	0.682	48 C35	-0.097	-0.166
20 H45	0.184	0.210	49 C36	-0.092	-0.146
21 H46	0.194	0.203	50 H52	0.162	0.252
22 O19	-0.416	-0.516	51 H53	0.152	0.237
23 O20	-0.416	-0.516	52 H57	0.150	0.239
24 C16	0.451	0.682	53 H54	0.187	0.269
25 N15	-0.536	-0.888	54 S32	1.260	1.552
26 C21	-0.121	-0.147	55 O39	-0.562	-0.538
27 C22	0.158	0.396	56 H40	-0.530	-0.536
28 C23	-0.101	-0.114	57 H41	-0.628	-0.579



Şekil 21. Poliimid (NTDA-DASDA) Monomerin DFT/ TD-DFT İçin Mulliken Korelasyon Grafiği

3.2.2.3. Titreşim Analizleri

3.2.2.3.1. C-H titreşimler

Aromatik yapıdaki C-H germe titreşimleri deneysel olarak 3243 cm^{-1} seviyelerinde gözlenmiştir. Teorik olarak bakıldığında aromatik halkadaki C23-H48, C12-H46 ve C11-H45 gruplarına ait 3245, 3150 ve 2950 frekanslarında DFT çalışmasında hesaplanmıştır. Alifatik organik gruplarda deneysel olarak, 3280 cm^{-1} bölgesinde C-H germe titreşimlerinin varlığını göstermektedir. Bu tür titreşimler, yer değiştirmenin etkisi ile fazla abartılmayacaktır. Buna göre, bu bileşikte, bantlar 3289 cm^{-1} gözlendi. Alifatik grup olarak yapıda mevcut C28 e bağlı olarak H50 teorik değeri 3289 cm^{-1} C-H gerilmeleri tespit edilmiştir. Monomere ait gerilme titreşimleri Tablo 10 da verilmiştir.

Tablo 10. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerine Ait Gerilme Titreşimleri

Sıra No.	Deneyisel frekans (cm ⁻¹)	Teorik dalga frekansı (cm ⁻¹)	TED
	FT-IR	DFT Skala	
1	3740	3744	vO42-H56(10)
2	3730	3731	vO41-H55(10)
3	3600	3606	vN2-H58(10)
4	3280	3289	vC21-H47(76), vC28-H50(21)
5	3245	3243	vC23-H48(99)
6	3150	3228	vC12-H46(96)
7	3100	3225	vC19-H51(37), vC33-H52(55)
8	3050	3218	vC26-H49(96)
9	2990	3212	vC34-H53(19), vC35-H57(45), vC36-H54(20)
10	2950	3209	vC11-H45(96)
11	2800	3207	vC9-H43(72), vC10-H44(27)
12	1760	1738	vC5-C7(64)
13	1730	1604	vO17-C1(32), vO18-C3(25)
14	1600	1629	vO19-C16(13), vO20-C14(13), vC11-C4(16), vC12-C13(12)
15	1580	1601	vC28-C29(35)
16	1570	1602	vC6-C10(12)
17	1540	1571	vC36-C35(15), vC34-C33(10), vC33-C30(16)
18	1535	1555	vC21-C26(22), vC25-C24(19), vC35-C34(10)
19	1520	1553	vC31-C36(10)
20	1490	1540	vC22-C23(11)
21	1420	1519	vC9-C8(23), vC10-C9(36)
22	1380	1392	vS27-O37(27), vS32-O39(13), vS27-O38(26) vS32-O40(13)
23	1310	1371	vC24-C23(11)
24	1280	1344	vC7-C8(10)
25	1240	1301	vC26-C25(12)
26	1200	1288	vC13-C7(17)
27	1170	1193	vC29-C25(10)
28	1130	1175	vC30-C28(18)
29	1120	1147	vC8-C16(13)
30	1050	1109	vN2-C3(10)
31	1010	1103	vN15-C22(12)
32	880	1025	vC4-C5(21)
33	800	984	vN2-C1(22)
34	750	903	vN15-C16(20)
35	740	880	vN15-C14(10)
36	710	819	vS32-O41(55)
37	690	817	vS27-O42(12)
38	680	391	vS27-C24(10)

Deneysel olarak düzlem-içi bükülme titreşimindeki karbon-hidrojen titreşimleri sırasıyla, 3280, 3245,3150, 3100, 3050, 2990, 2950, 2800 cm^{-1} 'de belirlenmiştir. DFT olarak 3289, 3243, 3228, 3225, 3218, 3212, 3209, 3207 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Deneysel veriler ile DFT sonuçlarının yakın gözlenmiştir. Tüm titreşimler, fonksiyonel grup titreşimlerinden etkilenen beklenen aralıklar içerisinde gözlemlendi. C-H düzlemi eğme titreşimlerini, normal olarak bölgede 1434-1261 cm^{-1} aralığında bulundu. Bu durumda, C-H düzlem dışı bükülme titreşimleri 976-914 cm^{-1} aralığında bulundu. Tüm bantlar öngörülebilir bölgede bulunur ve bantların çoğu FT-IR'de kuvvetli yoğunlukta gözlenmiştir. Yukarıdaki gözlemlerin bir sonucu olarak, güçlü absorpsiyon enerjisi nedeniyle, C-H bağının moleküler özelliğe aktif olarak katıldığı sonucuna varıldı. DFT deneysel veriler skalalı olarak biraz daha yüksek çıkmıştır. Ve monomere ait eğilme titreşimleri Tablo 11 de sıralanmıştır.

Tablo 11. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerine Ait Eğilme Titreşimleri

Sıra No.	Deneysel frekans(cm^{-1})	TED	DFT Skala
	FT-IR		
1	1490	1473	$\delta\text{H47-C21-C26(18)}$, $\delta\text{H48-C23-C24(24)}$, $\delta\text{H49-C26-C25(23)}$
2	1420	1450	$\delta\text{H52-C33-C34(33)}$, $\delta\text{H54-C36-C35(20)}$
3	1380	1434	$\delta\text{H53-C34-C35}$, $\delta\text{H57-C35-C36(29)}$
4	1310	1349	$\delta\text{H51-C29-C28(46)}$, $\delta\text{H43-C9-C10(15)}$, $\delta\text{H50-C28-C29(29)}$, $\delta\text{H44-C10-C9(39)}$
5	1240	1288	$\delta\text{H46-C12-C13(50)}$
6	1200	1261	$\delta\text{H45-C11-C12(47)}$, $\delta\text{C11-C4-C3(18)}$, $\delta\text{H58-N2-C3(81)}$, $\delta\text{C13-C7-C8(16)}$
7	1130	1103	$\delta\text{C22-C23-C24(11)}$
8	1050	1070	$\delta\text{C6-C10-C9(11)}$, $\delta\text{C4-C5-C7(12)}$, $\delta\text{C9-C8-C7(12)}$, $\delta\text{C10-C9-C8(11)}$, $\delta\text{C31-C36-C35(19)}$, $\delta\text{C26-C25-C24(11)}$, $\delta\text{C21-C26-C25(22)}$, $\delta\text{C25-C24-C23(14)}$, $\delta\text{C14-N15-C16(12)}$
9	1010	1009	$\delta\text{H55-O41-S32(51)}$, $\delta\text{H56-O42-S27(11)}$
10	880	857	$\delta\text{C30-C28-C29(12)}$
11	800	783	$\delta\text{C3-N2-C1(13)}$
12	710	684	$\delta\text{C35-C34-C33(16)}$, $\delta\text{O17-C1-N2(21)}$, $\delta\text{O18-C3-N2(23)}$, $\delta\text{C36-C35-C34(20)}$
13	690	593	$\delta\text{C5-C7-C8(17)}$

14	383	δ O40-S32-O39(11), δ S32-C31-C36(10), δ O38-S27-O37(10), δ S27-C24-C23(10), δ C7-C8-C16(17)
15	266	δ O37-S27-O42(10), δ C1-C6-C10(11), δ O42-S27-O38(12), δ O39-S32-O41(13), δ O41-S32-O40(17), δ C16-N15-C22(10)
16	53	δ C28-C29-C25(8), δ C29-C25-C26(19), δ N15-C22-C23(10)

3.2.2.3.2. C-O ve O-H grup titreşimleri

O17-C1, O18-C3 gruplarına ait titreşim değerleri verilmiştir. Hidroksil grubuna bağlı olan C-O titreşimi deneysel olarak 1730 cm^{-1} bölgede gözlemlenmiştir. DFT hesaplamasında ise $1604\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ frekanslarında tespit edilmiştir. Elde edilen değerler birbiriyle uyumludur.

Hidroksil grubu germe, düzlem içi bükülme ve düzlem dışı bükülme titreşimlerinden oluşur. Genellikle, hidroksil titreşimlerine sahip olacağı $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir. O42-H56, O41-H55 gruplarında, $3740\text{-}3730\text{ cm}^{-1}$ gözlenen OH gerilmesine, IR spektrumunda kuvvetli bir yoğunluğa yayvan özelliğe sahiptir. DFT hesaplamamızda $3744\text{ }3731\text{ cm}^{-1}$ değerlerinde uyumlu olarak hesaplanmıştır. Monomere ait burulma titreşimleri Tablo 12 de listelenmiştir.

Tablo 12. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerine Ait Burulma Titreşimleri

Sıra No.	Deneysel frekans (cm^{-1})	TED
	FT-IR	DFT Skala
1	950	τ H47-C21-C26-C25(47), τ H49-C26-C25-C24, τ C21-C26-C25-C24(12), τ H52-C33-C34-C35(10), τ H53-C34-C35-C36(39), τ H57-C35-C36-C31(25), τ H43-C9-C10-C6(44), τ H44-C10-C9-C8(33)
		976
2	910	τ H48-C23-C24-S27(69)
3	905	τ H50-C28-C30-C31(23), τ H54-C36-C35-C34(20)
4	900	τ H45-C11-C4-C5(20), τ H46-C12-C13-C7(30)
5	875	τ H51-C29-C28-C30(24)
6	560	τ C5-C7-C8-C9(11), τ C6-C10-C9-C8(12), τ C10-C9-C8-C7(12)
7	550	τ H56-O42-S27-C24(97), τ H55-O41-S32-C31(97)
8		τ C36-C35-C34-C33(11), τ C34-C33-C30-C28(16)

9	512	τ H58-N2-C3-C4(95)
10	315	τ C31-C36-C35-C34(11)
11	277	τ O41-S32-C31-C30(46), τ O42-S27-C24-C23(52)
12	159	τ C3-N2-C1-C6(13)
13	112	τ C16-N15-C22-C21(39)
14	97	τ C26-C25-C24-C23(10), τ N2-C1-C6-C5(40)
15	72	τ C7-C8-C16-N15(189), τ C8-C16-N15-C22(12)
16	34	τ C28-C29-C25-C24(14), τ C33-C30-C28-C29(12), τ C30-C28-C29-C25(23)

3.2.2.3.3. C-C titreşimleri

Karbon-karbon germe titreşimleri incelendiğinde aromatik yapı içerisinde C5-C7, C28-C29, C6-C10 1760, 1580 ve 1570 cm^{-1} deneysel değerler gözlenmiştir. DFT teorik sonuçları 1738, 1602 ve 1601 cm^{-1} değerlerinde uyumlu olarak hesaplanmıştır. İskelet germe titreşimler, tahmin edilen aralık içinde ortaya ve tüm vibrasyonlar bantlar güçlü ise FT-IR orta yoğunlukta görülmektedir. C-C'nin düzlem içi bükülme titreşimi δ C22-C23-C24(11) 1103 cm^{-1} , δ C6-C10-C9 (11) 1070 cm^{-1} 'in altında gözlenir. Mevcut molekülde, düzlem içi titreşimler τ C5-C7-C8-C9 (11) 569 cm^{-1} ve τ C36-C35-C34-33 (11) 528 cm^{-1} 'de bulunur. Gözlenen titreşimler beklenen bölgededir ve diğer titreşim modlarından etkilenmez. Düzlem dışı bükülme titreşimleri genellikle 700 cm^{-1} 'in altında gözlenir. C,C düzlemde ve düzlem dışı eğilme titreşimlerinde teorik olarak hesaplanmış ve deneysel ve teorik sonuçlar arasında iyi korelasyon gözlenmiştir. Ayrıntılı olarak atom gruplarına ait deneysel FT-IR sonuçları ve teorik sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 13 de vermiştir.

Tablo 13. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerine Ait Düzlem Dışı Eğilme Titreşimleri

Sıra No.	Deneysel frekans (cm^{-1})	TED	DFT Skala
	FT-IR		
1	880	914	ω C12-C7-C14-C13(14) ω C11-C5-C3-C4(12)
2	800	880	ω C29-C24-C26-C25(11)

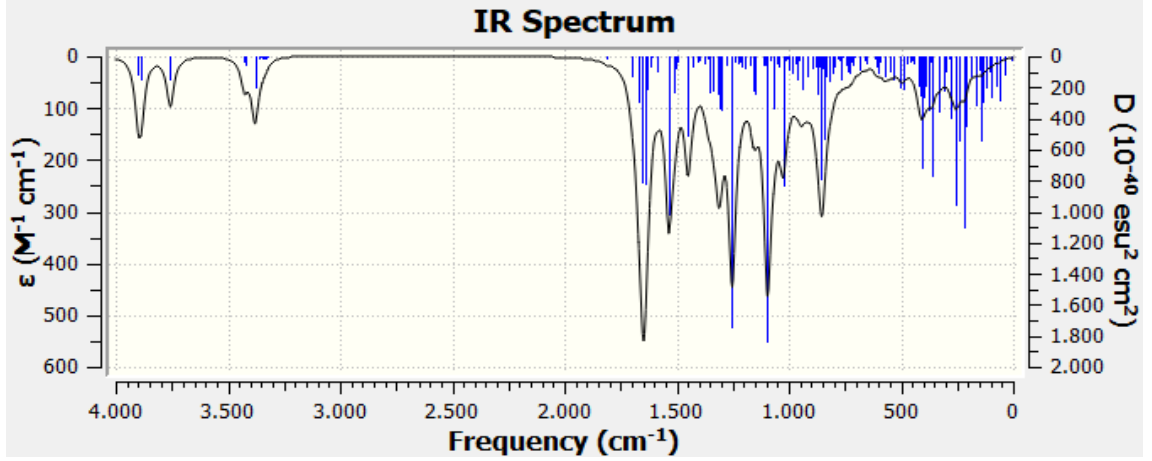
3	720	737	ωO20-N15-C13-C14(12) ωO19-N15-C8-C16(10)
4	680	682	ωO18-N2-C4-C3(14) ωO17-N2-C6-C1(13)
5	540	587	ωN15-C21-C23-C22(10) ωC9-C7-C16-C8(10)
6		470	ωS32-C30-C36-C31(11) ωC13-C5-C8-C7(19) ωC4-C6-C7-C5(18)
7		295	ωO37-C24-O42-S27(10)
8		244	ωO39-C31-O41-S32(27) ωS27-C23-C25-C24(12)
9		199	ωC1-C5-C10-C6(11) ωO38-C24-O37-S27(23) ωO40-C31-O39-S32(26) ωC14-C16-C22-N15()

3.2.2.3.4. N-H ve N-C titreşimler

Amino grubunu içeren bileşikler, N-H bağlarının gerilmesi, bükülmesi ve burulma temel modları gösterir. Diaminodifenil bileşiğimize ait N-H yapılarından bir simetrik bir asimetrik bir germe beklenir. Normal olarak, amin grubu titreşimindeki ikame edilmiş moleküldeki N-H bağları, FT-IR spektrumunun tüm titreşim düzeninde her zaman güvenilir bir yere yerleştirilir. vb. Sıklıkla, aromatik yapıya bağlı primer aminlerde, N-H germe frekansı, $3500-3100\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde meydana gelir vv. Molekülümüze ait, N-H bağları ve germe titreşim 3600 cm^{-1} de FT-IR spektrumu orta şiddette bulunmuştur. Molekülde bulunan frekans düşürücü, moleküller arası etkileşimlerdir. DFT hesaplamamızda 3606 cm^{-1} birbirilerine yakın değerler uyumlu olarak görülmektedir.

N-H makaslama (düzlem içi bükülme) titreşimlerinin karakteristik frekansı $1274-1218\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir. DFT hesaplamamızda 1261 cm^{-1} birbirilerine yakın değerler uyumlu olarak görülmektedir.

C3-N2 ve C22-N15 atom grubuna sahip C-N germe titreşimleri, $1050-1010\text{ cm}^{-1}$ aralığında deneysel olarak gözlenmiştir. Bu araştırmada, C3-N2 ve C22-C15 atom grubuna sahip C-N germe bantları 1109 cm^{-1} ve 1103 cm^{-1} aralığında uyumlu olarak DFT hesaplanmasında bulunmuştur.



Şekil 22. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Teorik Olarak Elde Edilen FT-IR Spektrumu

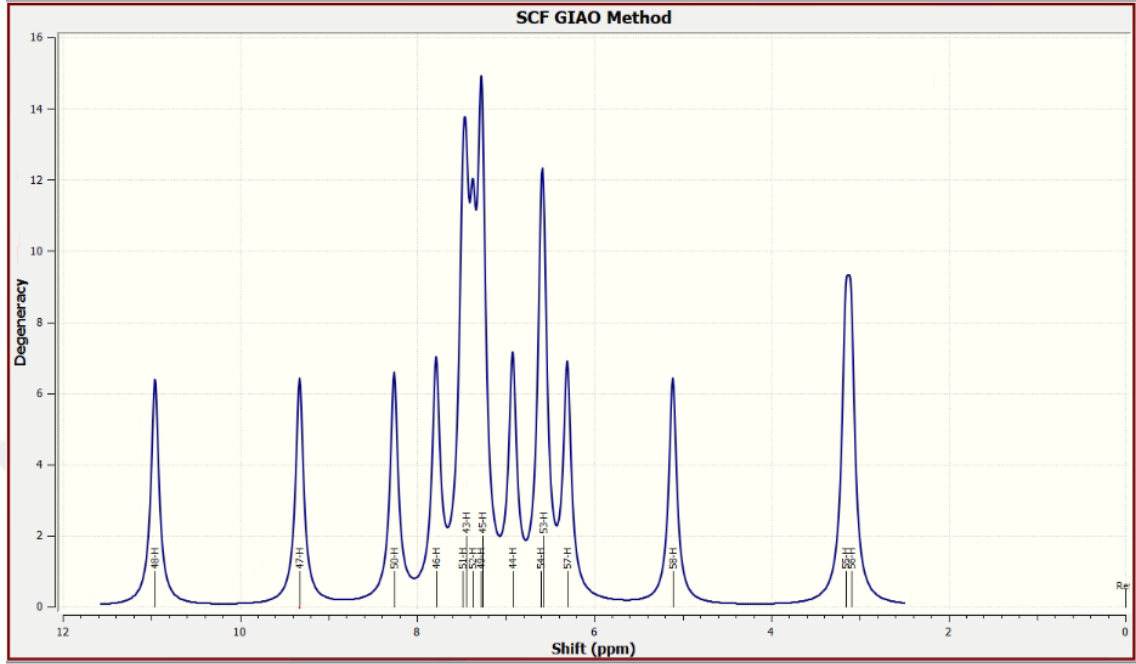
3.2.2.4. NMR Analizleri

NMR spektrumları bir organik moleküllerin NMR kimyasal kaymaları (δ), ilgilenilen moleküllerdeki protonların nükleer manyetik koruyucu tensörlerini tetrametil silandakilerden çıkartarak hesaplanır[75].

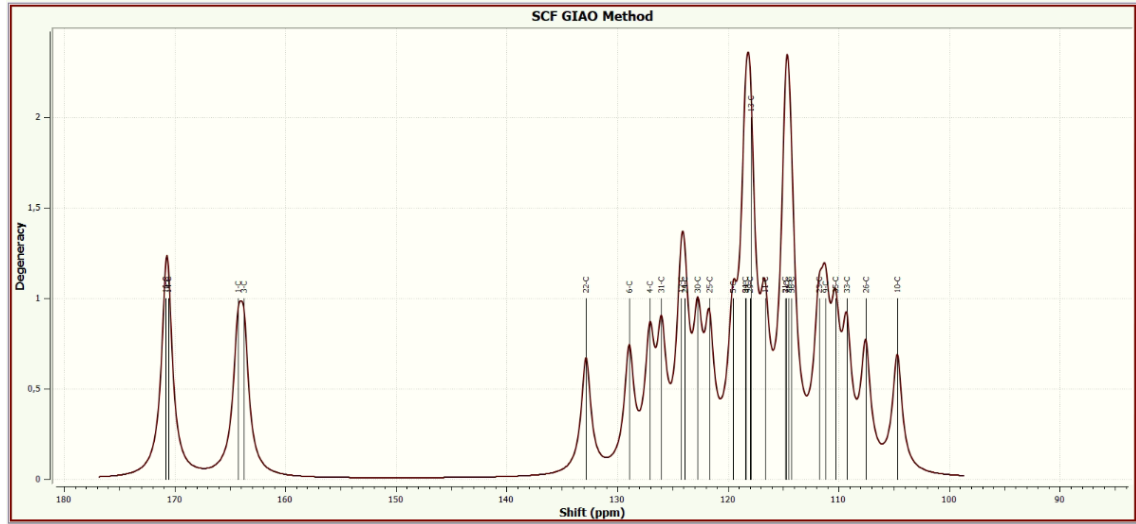
^{13}C ve ^1H NMR spektrumlarının analizi, başlıklı moleküllerin kimyasal kaymasına ilişkin DFT hesaplamaları, DFT / B3LYP / 6-311 / G (d, p) seviyelerinde bağımsız bir atomik orbital (GIAO) yöntemiyle ölçüldü. Dimetilsülfoksit (DMSO) açısından kimyasal kaymaların hesaplanmasında izotropik koruma değerleri kullanılmıştır. Poliimid (NTDA-DASDA) monomer ^1H -NMR spektrumları için deneysel ve hesaplanan kimyasal kaymalar, Tablo 15'te verilmiştir. Hesaplanan ^{13}C -NMR spektrumunda karbonil grubundaki karbonlar C=O 164-170 ppm, Aromatik halkadaki karbonlar ise 110-130 ppm C=C yapısındaki karbonlar ise 114-118 ppm civarında hesaplanmıştır.

^1H atomları için deneysel olarak gözlemlenen ve teorik olarak hesaplanan kimyasal kaymalar, Poliimid (NTDA-DASDA) monomer molekülü için oldukça düşük aralıktadır. Sülfon grubu içerisinde oksijene bağlı hidrojenler için 3.2-3.16 ppm, aromatik halkaya bağlı hidrojenler 6.30-7.78 ppm ve C=C çifte bağlı hidrojenler ise 8.26 ppm aralığında gözlenir. ^1H -NMR için DFT yöntemiyle elde edilen deneysel ve teorik kimyasal kaymalar arasındaki lineer korelasyon grafiği Şekil 25 'de gösterilmiştir. Proton kimyasal kaymaların korelasyon katsayısı 0,9279 olduğu görülmektedir. Teorik

kimyasal kayma değerlerinin, başlık bileşikleri için deneysel değerlerle iyi bir uyum içinde olduğu görülebilir.



Şekil 23. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Teorik Olarak Elde Edilen ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 24. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Teorik Olarak Elde Edilen ^{13}C -NMR Spektrumu

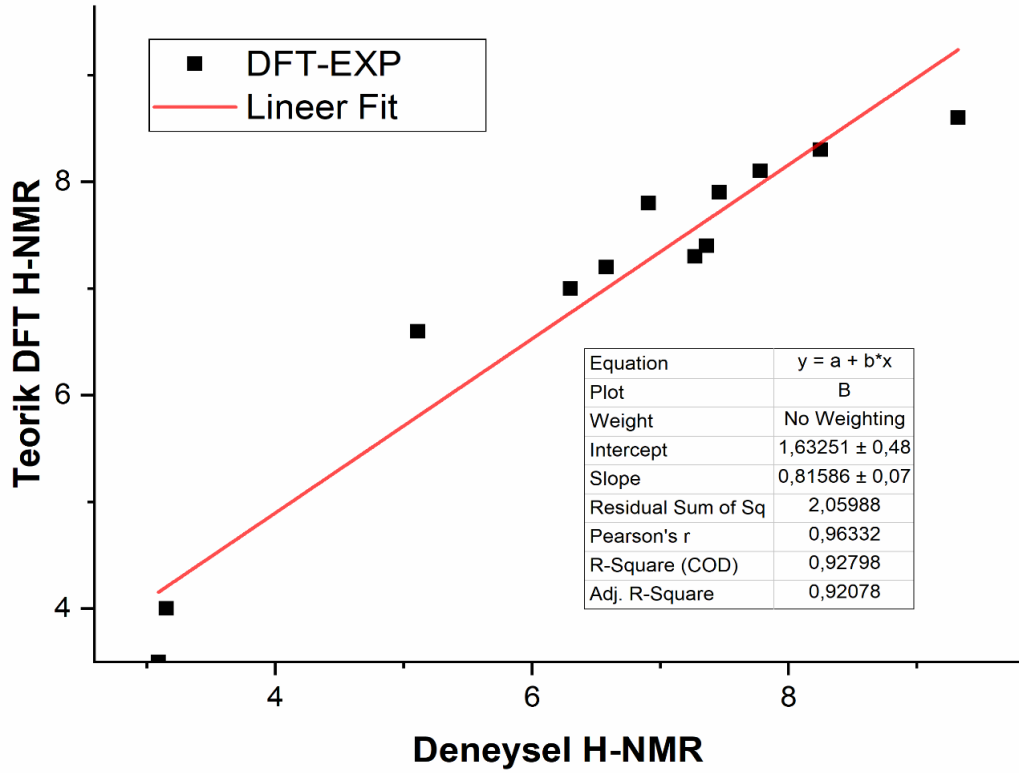
Tablo 14. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin ^{13}C -NMR DFT/TD-DFT (referans=TMS B3LYP/6-311+G(2d,p) GIAO) Kayma Değerleri

Atoms	Shift (ppm)	Atoms	Shift (ppm)
-------	-------------	-------	-------------

16	170.78	8	118.34
14	170.59	29,13	117.95
1	164.27	11	116.66
3	163.71	21	114.83
22	132.81	7	114.70
6	128.91	28	114.54
4	127.05	36	114.25
31	125.99	23	111.78
12	124.23	9	111.18
24	123.92	35	110.27
30	122.71	33	109.25
25	121.68	26	107.54
5	119.54	10	104.67
34	118.45		

Tablo 15. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin ¹H-NMR DFT/TD-DFT (referans= TMS B3LYP/6-311+G(2d,p) GIAO) Kayma Değerleri

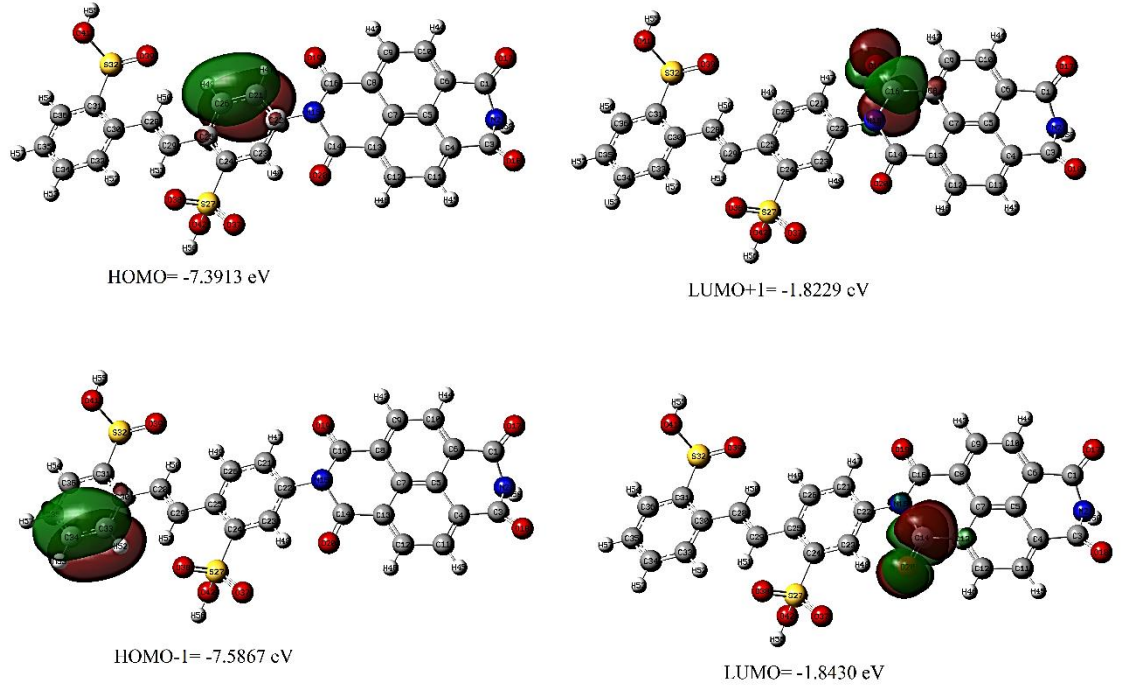
Atomlar	Shift (ppm)	Deneysel
48	9.32	8.6
47	8.25	8.3
50	7.78	8.1
46	7.46	7.9
51,43	7.36	7.4
52	7.27	7.3
49,45	6.91	7.8
44	6.58	7.2
54,53	6.30	7
57	5.11	6.6
58	3.15	4
55	3.09	3.5



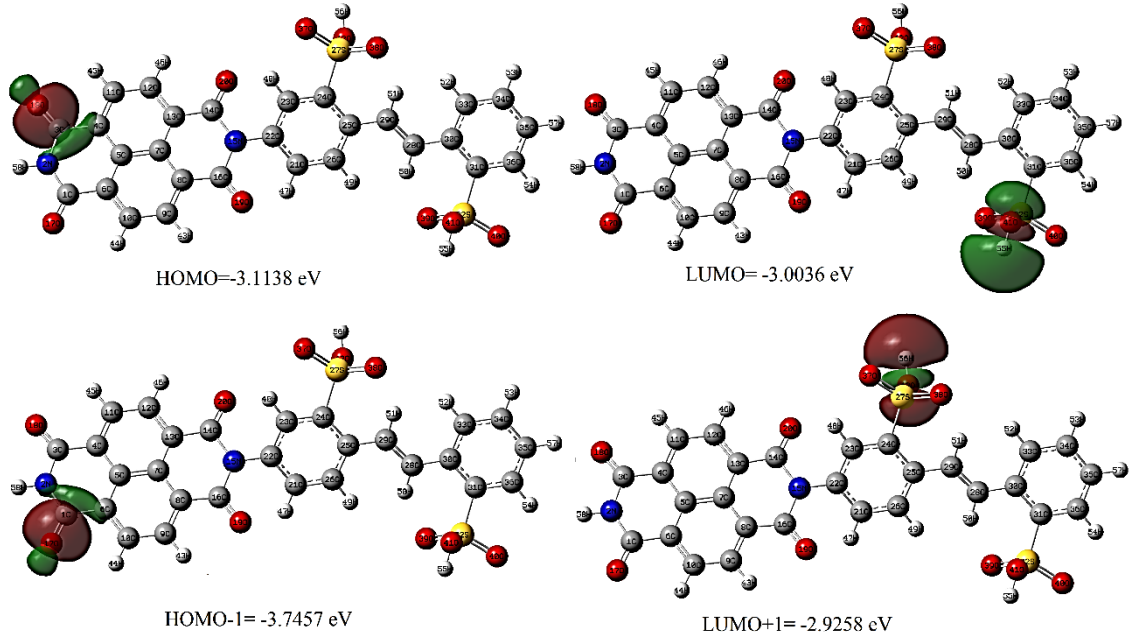
Şekil 25. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin H-NMR Deneyisel ve DFT Çalışması Korelasyon Grafiği

3.2.2.5. HOMO ve LUMO analizi

Bir moleküldeki orbitallerle ilgili temel elektronik parametreler en yüksek işgal edilen moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitaldir (LUMO) ve bunların enerji açığıdır. HOMO, bir elektron donörü olarak işlev görebilecek en dıştaki (en yüksek enerji) yörünge içeren elektronlardır. LUMO, elektronları kabul etmek için yeterli alana sahip olan ve elektron alıcısı olarak hareket edebilen en içteki (en düşük enerji) yörüngedir. Şekil 26 ve 27 sırasıyla DFT/TD-DFT nin HOMO ve LUMO yoğunluk çizimleridir.



Şekil 26. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerinin DFT HOMO ve LUMO'nun Yoğunluk Gösterimi



Şekil 27. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerinin TD-DFT HOMO ve LUMO'nun Yoğunluk Gösterimi

Şekillerden, moleküldeki LUMO'ların tüm moleküller üzerinde eşit bir şekilde dağılmadığı görülebilir. HOMO ve LUMO orbitalleri, yalnızca molekülün diğer türlerle etkileşime girme şeklini belirlemekle kalmaz, aynı zamanda enerji boşlukları (sınır

orbital boşluk) molekülün kimyasal reaktivitesini ve kinetik stabilitesini karakterize etmeye yardımcı olur. Küçük bir sınır yörünge boşluğu olan bir molekül daha polarize edilebilir ve genellikle yüksek bir kimyasal reaktivite, düşük kinetik stabilite ile ilişkilendirilir ve ayrıca yumuşak molekül olarak da adlandırılır. Tablo 16 kimyasal reaktivite endekslerini gösterir.

Poliimid (NTDA - DASDA) monomerine stabil ve sert olduğunu ve stabilite sahiptir. LUMO / HOMO aralığı olarak $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ (eV) DFT ile -5.5483 eV ve TD-DFT ile -0,1102 eV olarak hesaplanmıştır. Mevcut çalışmada, iyonizasyon potansiyeli (I), Poliimid (NTDA - DASDA) monomerin DFT/TD-DFT için sırasıyla 7.3913 ve 3.1138 au, olarak bulunmuştur. Elektronik kimyasal potansiyel (mutlak değerler) ne kadar yüksek olursa, bileşik o kadar az stabil veya daha reaktif olur. Tablo 16 da elektronik kimyasal potansiyeldeki eğilim μ Elektronegatiflik (χ) ve küresel elektrofil (ω) değerleri, sırasıyla sunulmuştur HOMO ve LUMO orbital enerjileri kullanılarak hesaplamalar da bu eşitlikler kullanılmıştır; iyonlaşma potansiyeli (I) ve elektron ilgisi (A) şu şekilde ifade edilebilir: $I = - E_{\text{HOMO}}$ ve $A = -E_{\text{LUMO}}$. Bu değerleri kullanarak elektronegatiflik gibi diğer kimyasal tanımlayıcıları hesaplayabiliriz. $\chi = I + A / 2$, kimyasal potansiyel $\mu = - \chi$, sertlik, $\eta = I - A / 2$, yumuşaklık $s = 1/2 \eta$ ve küresel, elektriksel göstergesi $\omega = \mu^2 / 2 \eta$ şeklindedir.

Tablo 16. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerine Ait Elektronegatiflik (χ) ve Küresel Elektrofil (ω) vb. Değerlerin Karşılaştırması

Moleküler parametreler	DFT(B3LYP / 6-31G (d, s)	DFT/TD-DFT
E_{HOMO} (eV)	-7.3913	-3.1138
E_{LUMO} (eV)	-1.8430	-3.0036
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	-5.5483	-0,1102
İyonlaşma potansiyeli, IP (eV)	7.3913	3.1138
Elektron ilgisi, EA (eV)	1.8430	3.0036
Elektronegatiflik, χ (eV)	4.6171	3.0587
Kimyasal potansiyel, μ (eV)	-4.6171	-3.0587
Kimyasal sertlik, η (eV)	2.7741	0.0551
Kimyasal yumuşaklık, s (eV ⁻¹)	0.1802	9.0744
Global elektrofiliklik indeksi, ω (eV)	3.8422	84.89

Küresel elektrofilite indeksi[76].Ve sistem çevreden ek bir elektronik şarj aldığında, enerjideki dengelemeyi ölçer. Elektrofiliklik, bir elektrofilin ek elektronik şarj alma kabiliyetini ve sistemin elektronik şarjı çevre ile değiştirme alışkanlığını içerir. Hem elektron transferi (kimyasal potansiyel) hem de stabilite (sertlik) hakkında bilgi içerir ve küresel kimyasal reaktivitenin daha iyi tanımlayıcısıdır.

3.2.2.6.Linear Olmayan Optik Özellikler (NLO)

Dipol moment, bir molekül içinde uygulanan bir elektrik alanı ile ilgili enerji ilk türevi olarak tanımlandığı bir önemli özelliği, temel olarak vb. Van der Waals tipi dipol-dipol kuvvetler olarak moleküller arası etkileşimler üzerinde çalışmak için kullanılan, dipol momentini büyüdükçe, güçlü moleküller arası çekim olacaktır.[75-77]

Tablo 17'te, hesaplanan parametreler, yukarıda tarif edilen elektronik dipol momentini (μ ($i = x, y, z$)) ve toplam dipol momentini verilmiştir.

Tablo 17. DFT B3LYP / 6-31G (d, s) Temel Set Kullanılarak Elektrik Hesaplanan Dipol Momentleri(Debye), (au) Polarisability, β Bileşenleri

Parametreler	DFT	Parametreler	DFT
μ_x	0.1962	β_{xxx}	-422.3667
μ_y	0.2051	β_{xxy}	192.8550
μ_z	0.1451	β_{xyy}	-59.3710
$\mu(D)$	0.3188	β_{yyy}	23.1395
α_{xx}	-236.7402	β_{xxz}	-67.6338
α_{yy}	-252.9574	β_{xyz}	-87.9635
α_{zz}	-268.0411	β_{yyz}	13.5490
α_{xy}	-20.2675	β_{xzz}	34.4375
α_{xz}	6.7086	β_{yzz}	-0.3079
α_{yz}	14.8068	β_{zzz}	-1.1016
α (au)	-252.5795	β (esu)	4.9×10^{-30}

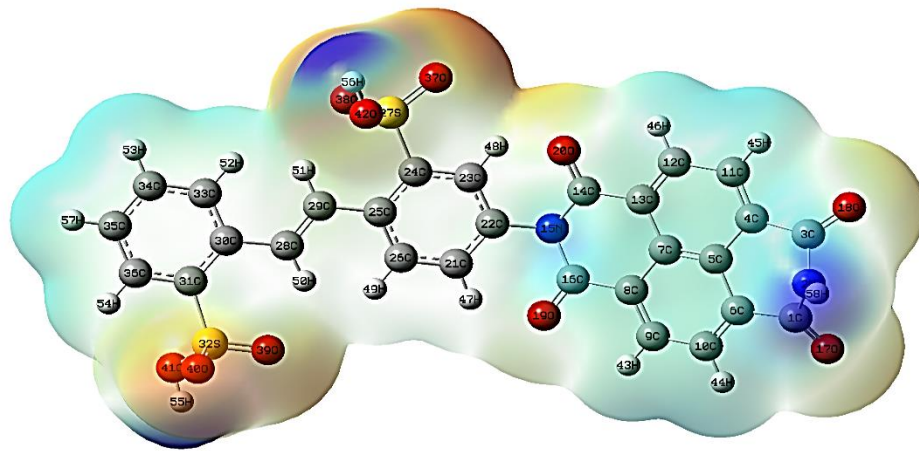
Daha yüksek dipol momentini, moleküler polarizasyon ve hiperpolarize edilebilirlik değerlerinin daha aktif Doğrusal Olmayan Optik (NLO) özellikleri için önemli olduğu bilinmektedir.

Molekül için hesaplanan dipol momentini Tablo 17'de verilmiştir. Tablo 17, hesaplanan dipol moment değeri (μ (Debye)) durumunda oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

Ortalama polarizasyon kabiliyeti (α (au)), polarizasyon kabiliyetinin anizotropisi (β (esu)) ve birinci dereceden hiperpolarizasyon kabiliyeti ($\mu_{(D)}$) olan bazı kuantum kimyasal tanımlayıcıları, birçok hesaplama çalışmasında NLO özelliklerini açıklamak için kullanılmıştır. NLO özellikleri, ortalama polarizasyon kabiliyetini, polarizasyon kabiliyetinin anizotropisini ve birinci dereceden hiperpolarizasyon kabiliyetini artırarak artar. Bu teorik araştırmalar, incelenen moleküllerin doğrusal olmayan davranışlarının mikroskobik kökenini anlamak için yapılmıştır. Bu çalışmada, mevcut bileşiklerin moleküler polarlığı, polarlığın anizotropisi ve moleküler birinci hiperpolarizasyonu araştırılmıştır.

3.2.2.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey (MESP)

Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi MESP, moleküllerin şekil, boyut ve elektrostatik potansiyel değerlerini gösterir ve Poliimid (NTDA - DASDA) monomer molekülü için çizilmiştir. Moleküler elektrostatik potansiyel (MESP) haritalaması, moleküler yapının fizikokimyasal özelliklerini araştırmada çok faydalıdır.[78] Molekülün negatif elektrostatik potansiyele sahip bir kısmı elektrofilik atağa hassastır. MESP haritasındaki kırmızı ve mavi bölgeler, negatif ve pozitif potansiyel bölgelere karşılık gelir ve sırasıyla elektron bakımından zengin ve elektron eksikliği olan bölgeleri ifade eder. Yeşil renk bölgesi ise nötr elektrostatik potansiyeli gösterir. Bu çalışmada, moleküler elektrostatik potansiyel (MESP) haritaları, Şekil 28'te gösterildiği gibi Poliimid (NTDA - DASDA) monomer için haritalandırılmıştır.



Şekil 28. Poliimid (NTDA-DASDA) Monomerin DFT Metodu ile Moleküler Elektrostatik Potansiyeli

Poliimid (NTDA-DASDA) monomer durumunda MESP haritası, azot atomlarının etrafında kırmızı renkle karakterize edilen negatif potansiyel bölgelerinin bulunduğunu göstermektedir. Poliimid (NTDA-DASDA) monomer molekülünün azot atomları etrafında nispeten daha büyük bir bölge en negatif potansiyel bölgeyi (koyu kırmızı) temsil eder ve elektrofilik etkileşim için müsaittir. Hidrojen atomu pozitif yükün maksimum kuvvetini taşır (koyu mavi). Aromatik halka bölgesinin çoğunun yeşil renkle temsil edildiği gibi neredeyse nötr bir potansiyel göstermektedir.

3.2.2.8. NBO Analizi

NBO analizi ile molekülün olası en doğru Lewis yapısı, tüm yörüngelere ait ayrıntılı elektron yoğunluğu hakkında araştırma sunar. NBO yöntemi hem molekül içi hem de moleküller arası etkileşme hakkında bilgi veren dolu ve boş orbital etkileşimlerin değerlendirilmesidir. [77, 79]

Bileşiğimize ait NBO analizinde donör-alıcı etkileşimlerini değerlendirmek için ikinci dereceden Fock matrisi yapıldı. Etkileşim sonucu, idealize Lewis yapısının lokalize NBO'sundan boş bir Lewis olmayan yörüngeye doluluk kaybıdır. Her donör (i) ve alıcı (j) için, $i \rightarrow j$ 'nin yer değiştirmesi ile bağlantılı stabilizasyon enerjisi $E(2)$ olarak tahmin edilmektedir.

NBO analizi, bağlar arasındaki molekül içi etkileşime bağlı olarak yük transferini veya yükün yerinden ayrılmasını açıklamak için yapılmıştır ve ayrıca moleküler sistemlerde yük aktarımı veya konjugatif etkileşimi araştırmak için uygun bir temel sağlar. Bazı elektron donörlerinin yörüngesini, alıcı yörüngesini ve ikinci dereceden mikro bozulma teorisinden kaynaklanan etkileşimli stabilizasyon enerjisini bildirmiştir. Stabilizasyon enerji değeri ne kadar büyükse, elektron vericileri ve elektron alıcıları arasındaki etkileşim o kadar yoğundur, yani elektron donörlerinden elektron alıcılarına daha fazla bağış verme eğilimi ve tüm sistemin konjugasyon derecesi o kadar fazladır.

Elektron yoğunluğunun işgal edilmiş Lewis tipi (bağ ya da yalnız çift) NBO orbitalleri ve resmi olarak kullanılmayan (bağlanma önleyici ya da Rydberg) Lewis NBO olmayan orbitaller arasında yer değiştirmesi, dengeleyici bir donör-alıcı etkileşimi anlamına gelir. NBO hesaplaması, bir alt sistemin doldurulmuş yörüngeleri ile başka bir alt

sistemin boş yörüngeleri arasındaki bir ikinci sıradaki etkileşimleri anlamak için teorik hesaplama kullanılmıştır. Bu sonuçlar delokalizasyon ve hiperkonjugasyon ölçümleridir. Analiz edilen sonuçlar Tablo 18 de verilmiştir. C22-C23 π bağının C21-C26 grubunda oluşturduğu π^* anti bağ enerjisi 18.96 kcal/mol, C22-C23 π bağının C24-C25 grubunda π^* anti bağ enerjisi 20.42 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerler aromatik halkadaki güçlü konjugasyonu göstermektedir. C31-S32 σ bağının S32-O39 grubundaki σ^* anti bağ enerjisi 5.09 kcal/mol, S32-O40 σ^* anti bağ enerjisi 4.20 kcal/mol şeklindedir.

Tablo 18. Poliimid (NTDA - DASDA) Monomerin Seçilmiş NBO Sonuçları, (TD-DFT B3LYP / 6-31G++ (d, p) Temel Set)

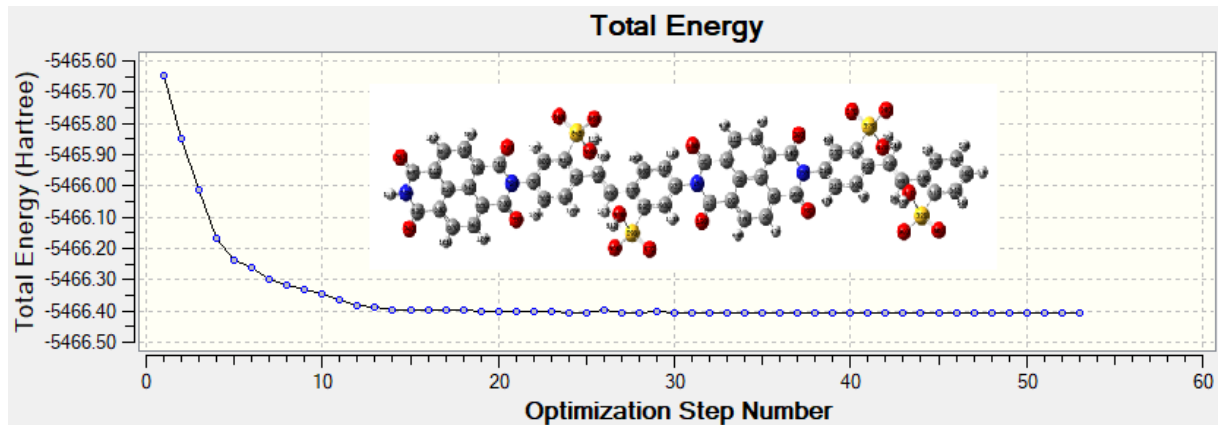
NBO(i)	Tip	ED/e	NBO(j)	Tip	ED/e	E(2) ^a (Kcal/mol)	E(j)-E(i) ^b (a.u.)	F(i,j) ^c (a.u)
C13-C14	σ	1.97917	C5-C7	σ^*	0.03135	2.15	1.25	0.046
			C7-C13	σ^*	1.98798	4.01	1.28	0.064
			C11-C12	σ^*	0.03167	1.47	1.33	0.040
			C12-C13	σ^*	0.01433	2.96	1.26	0.055
			C14-O20	σ^*	0.02294	1.02	1.22	0.032
			N15-C22	σ^*	0.00945	1.52	1.14	0.037
C14-N15	σ	1.98479	C12-C13	σ^*	0.02294	1.94	1.29	0.045
			N15-C22	σ^*	0.02532	1.64	1.16	0.039
			C16-O19	σ^*	0.00955	1.65	1.25	0.040
			C21-C22	σ^*	0.02317	1.91	1.31	0.045
C14-O20	σ	1.99512	C7-C13	σ^*	1.98798	1.12	1.62	0.038
			C13-C14	σ^*	0.05254	1.60	1.57	0.045
			N15-C16	σ^*	0.11679	0.75	1.36	0.029
	π	1.96379	C12-C13	π^*	0.32293	5.65	0.37	0.044
			C14-O20	π^*	0.29068	0.65	0.35	0.014
			C23-H48	σ^*	0.02798	1.14	0.87	0.028
N15-C16	σ	1.98467	C8-C9	σ^*	0.02290	1.92	1.28	0.044
			C14-O20	σ^*	0.00945	1.61	1.24	0.040
			N15-C22	σ^*	0.02532	1.65	1.16	0.039
			C22-C23	σ^*	0.38815	1.91	1.29	0.044
N15-C22	σ	1.98711	C8-C16	σ^*	0.05280	0.79	1.30	0.029

			C13-C14	σ^*	0.05254	0.83	1.31	0.030
			C14-N15	σ^*	0.11678	1.07	1.10	0.031
			N15-C16	σ^*	0.11679	1.04	1.09	0.031
			C21-C22	σ^*	0.02317	1.11	1.36	0.035
			C21-C26	σ^*	0.01533	0.83	1.44	0.031
			C22-C23	σ^*	0.02590	0.96	1.34	0.032
			C23-C24	σ^*	0.02126	0.87	1.44	0.032
C22-C23	σ	1.96706	N15-C16	σ^*	0.11679	2.02	0.96	0.040
			N15-C22	σ^*	0.02532	0.76	1.08	0.026
			C21-C22	σ^*	0.02317	3.18	1.23	0.056
			C21-H47	σ^*	0.01967	1.62	1.20	0.039
			C23-C24	σ^*	0.02126	3.91	1.30	0.064
			C23-H48	σ^*	0.02798	1.48	1.19	0.037
			C24-S27	σ^*	0.24124	3.84	0.76	0.051
	π	1.60469	C14-N15	σ^*	0.11678	0.73	0.51	0.019
			N15-C16	σ^*	0.11679	0.87	0.51	0.020
			C21-C26	π^*	0.27469	18.96	0.29	0.068
			C24-C25	π^*	0.47981	20.42	0.26	0.066
C31-S32	σ	1.96394	C30-C33	σ^*	0.02512	1.70	1.24	0.041
			C31-S32	σ^*	0.23752	0.62	0.76	0.021
			S32-O39	σ^*	0.19552	5.09	0.77	0.058
			S32-O40	σ^*	0.18169	4.20	0.78	0.053
			S32-O41	σ^*	0.44982	2.95	0.64	0.043
			C35-C36	σ^*	0.01840	2.44	1.26	0.050
			O41-H55	σ^*	0.00785	1.08	0.98	0.029
C31-C36	σ	1.97537	C28-C30	σ^*	0.02286	2.20	1.27	0.047
			C30-C31	σ^*	0.03096	5.50	1.28	0.075
			S32-O39	σ^*	0.19552	0.69	0.82	0.022
			C35-C36	σ^*	0.01840	2.86	1.31	0.055
			C35-H57	σ^*	0.01062	1.70	1.23	0.041
			C36-H54	σ^*	0.02046	1.69	1.23	0.041
S32-O39	σ	1.96040	C31-S32	σ^*	0.23752	2.18	0.86	0.041
			S32-O39	σ^*	0.19552	1.38	0.87	0.032
			S32-O40	σ^*	0.18169	5.61	0.88	0.065

			S32-O41	σ^*	0.44982	5.53	0.74	0.064
S32-O40	σ	1.96431	C30-C31	σ^*	0.03096	0.88	1.34	0.031
			C31-S32	σ^*	0.23752	1.74	0.87	0.037
			S32-O39	σ^*	0.19552	5.37	0.88	0.064
			S32-O40	σ^*	0.18169	1.16	0.89	0.030
			S32-O41	σ^*	0.44982	5.38	0.75	0.063
S32-O41	σ	1.96812	C30-C31	π^*	0.45789	1.18	0.71	0.029
			C31-S32	σ^*	0.23752	1.52	0.77	0.032
			S32-O39	σ^*	0.19552	4.76	0.77	0.056
			S32-O40	σ^*	19552	4.50	0.78	0.055
			S32-O41	σ^*	0.18169	3.39	0.64	0.047
C36-H54	σ	1.97881	C30-C31	σ^*	0.03096	3.99	1.06	0.058
			C31-C36	σ^*	0.02126	1.73	1.11	0.039
			C34-C35	σ^*	0.01655	2.58	1.10	0.048
			C35-C36	σ^*	0.01840	1.47	1.09	0.036
O41-H55	σ	1.98798	C31-S32	σ^*	0.23752	1.06	0.78	0.027

3.2.3. Poliimid (NTDA - DASDA) DFT Dimer Çalışması

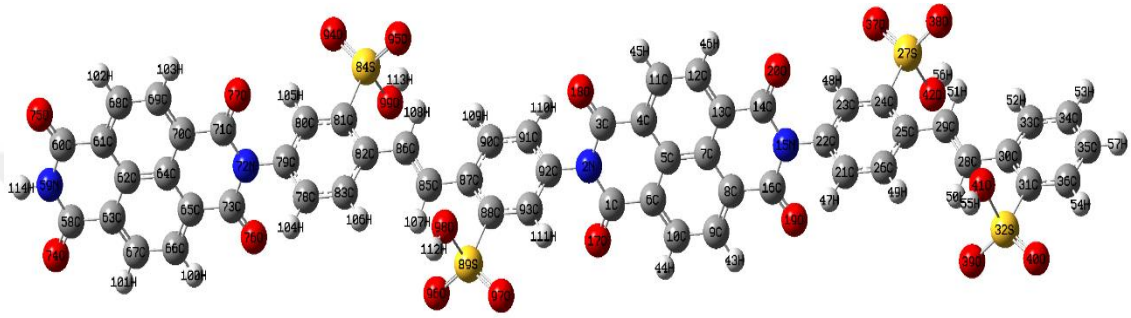
Poliimid (NTDA - DASDA) dimere ait optimize edilmiş temel durum yapısı ve total enerji dönüşümü Şekil 29 ve Şekil 30 da verilmiştir.



Şekil 29. Poliimid (NTDA - DASDA) Dimere Ait Total Enerji Dönüşümü

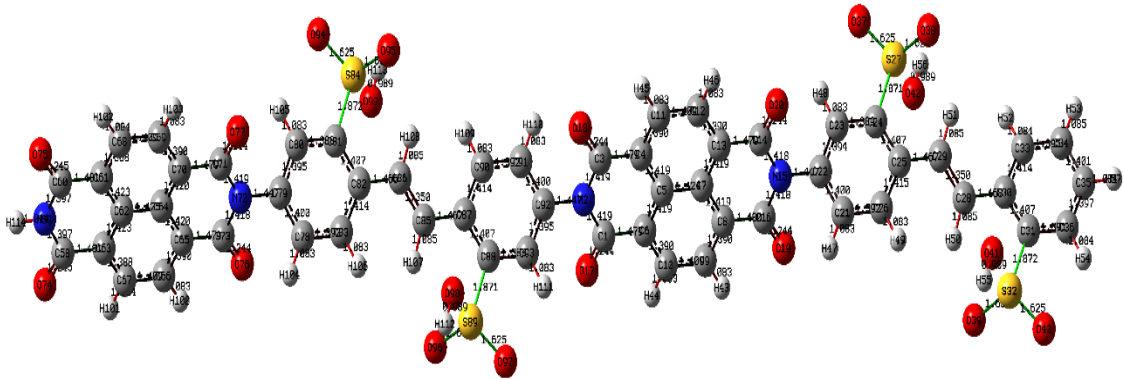
DFT metodunun B3LPY / 6-31G (d, p) temel seti ile hesaplanan monomer molekülünün optimize edilmiş bağ uzunluğu parametreleri Tablo 19 da listelenmiştir. Poliimid

(NTDA - DASDA) monomer bileşiğinin optimize edilmiş geometriden hesaplanan tüm değerler verilmiştir. Fenil halkarındaki bütün bağ uzunlukları ve bağ açıları normal aralıktadır. DFT için C- C bağ mesafeleri C58-C63 1.536 Å ve C63-C67 1.400 Å aralığında, C-N için ise bu değerler N59-C58 1.471, C71-N72 1.472 Å anhidrit ve sülfonik asit arasındaki azot atomuna aittir. Bu bağ polimer iskeletini oluşturmaktadır. Molekülün genel yapısı Şekil 30 da verilmiştir.



Şekil 30. Poliimid (NTDA - DASDA) Dimer Molekülünün Optimize Yapı Resmi

Anhidrit gruplarındaki C=O grupları DFT için O74-C58 1.258 Å, C16-O19 1.258 Å aralığında bulunmuştur, çift bağ karakteristiği olarak literatür ile uyumlu olarak çıkmıştır. Kükürt atomlarının oksijen (S-O) ile oluşturduğu bağ mesafeleri optimizasyon sonucu DFT için S84-O94 1.669, S84-O95 1.670, S84-O99 1.874 Å olarak bulunmuştur. Ve molekülün bağ uzunluk gösterimi Şekil 31 de verilmiştir.



Şekil 31. Poliimid (NTDA - DASDA) Dimerin Bağ Uzunlukları

Kükürt atomlarının karbon (S-C) ile oluşturduğu bağ mesafeleri optimizasyon sonucu DFT için C81-S84 1.778 Å, C31-S32 1.779 Å olarak bulunmuştur. Sülfon gruplarındaki O-H bağ uzunlukları DFT için O99-H113 0.959 Å ve O41-H55 0.959 Å aralığında uzanır.

Tablo 19. Poliimid (NTDA - DASDA) Dimer Molekülün Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Uzunlukları (Å)

Atom grupları	Bağ Uzunlukları DFT	Atom grupları	Bağ Uzunlukları DFT
1 O74-C58	1.25822	35 N59-C58	1.47152
2 C58-C63	1.53628	36 C60-O75	1.25833
3 C63-C67	1.40064	37 C60-C61	1.54014
4 H114-N59	0.99917	38 C61-C62	1.39807
5 N59-C60	1.47317	39 C62-C64	1.40111
6 C71-O77	1.25885	40 C71-N72	1.47237
7 N72-C73	1.47234	41 C73-O76	1.25760
8 N72-C79	1.46622	42 C80-H105	1.07045
9 C81-S84	1.77801	43 S84-O95	1.67069
10 S84-O94	1.66915	44 S84-O99	1.87446
11 O99-H113	0.95982	45 C88-S89	1.78074
12 C88-C87	1.40115	46 C88-C93	1.39928
13 S89-O97	1.66927	47 S89-O98	1.68083
14 S89-O96	1.67001	48 O98-H112	0.95982
15 C93-H111	1.07011	49 C91-H110	1.06896
16 C92-N2	1.47112	50 N2-C3	1.47365
17 C3-O18	1.25925	51 N2-C1	1.47264
18 C1-O17	1.25737	52 C1-C6	1.53822
19 C3-C4	1.53948	53 C4-C11	1.40195
20 C11-H45	1.07066	54 C10-H44	1.06970
21 N15-C14	1.47295	55 N15-C16	1.47299
22 N15-C22	1.47182	56 C14-O20	1.25690
23 C16-O19	1.25821	57 C24-S27	1.77990
24 S27-O37	1.66976	58 S27-O38	1.66997
25 S27-O42	1.86431	59 O42-H56	0.95982
26 C30-C31	1.40292	60 C36-C31	1.40341

27	C31-S32	1.77948	61	S32-O39	1.66967
28	S32-O40	1.66967	62	S32-O41	1.91856
29	O41-H55	0.95982	63	C36-H54	1.07002
30	C30-C33	1.40258	64	C33-H52	1.06994
31	C34-H53	1.06983	65	C33-C34	1.40272
32	C34-C35	1.40046	66	C35-C36	1.40142
33	C35-H57	1.07092	67	C7-C8	1.39975
34	C9-H43	1.07121	68	C12-H46	1.06992

Tüm C-C-C açıları 119° - 121° arasındadır. DFT için C29-C28-C30 119.337° ve C34-C33-C30 120.121° arasındadır. Bileşikteki N-C-C açısı 112° - 121° arasındadır. Molekülün elde edilen bağ açıları Tablo 20 de listelenmiştir.

Tablo 20. Poliimid (NTDA - DASDA) Dimer Molekülün Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Açıları ($^\circ$)

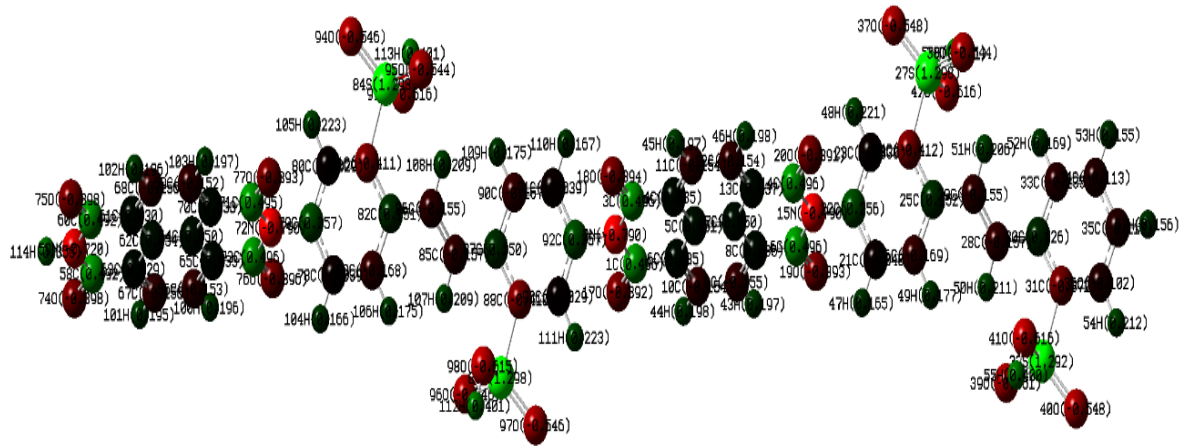
Atom grupları	Bağ Açıları DFT	Atom grupları	Bağ Açıları DFT
1 H114-N59-C60	109.22949	37 H114-N59-C58	109.08674
2 N59-C60-O75	119.26329	38 N59-C58-O74	119.48081
3 C58-N59-C60	111.98042	39 O74-C58-C63	119.34923
4 O75-C60-C61	119.52081	40 N59-C60-C61	121.21285
5 C60-C61-C62	120.23781	41 C63-C67-H101	120.01268
6 C70-C71-O77	119.33227	42 O77-C71-N72	119.35364
7 C71-N72-C73	112.02526	43 N72-C73-O76	119.40187
8 C71-N72-C79	109.07117	44 C73-N72-C79	108.94651
9 C80-C81-S84	120.23652	45 C82-C81-S84	119.47229
10 C81-S84-O94	109.33696	46 C81-S84-O95	109.47264
11 C81-S84-O99	67.99990	47 O95-S84-O94	109.46945
12 O94-S84-S99	115.96512	48 O95-S84-O99	132.51433
13 C87-C88-S89	120.09736	49 C93-C88-S89	119.93077
14 C88-S89-O97	109.37153	50 C88-S89-O96	109.58749
15 C88-S89-O98	71.59829	51 O97-S89-O96	109.39502
16 O97-S89-O96	129.81200	52 C88-C93-H111	120.02522
17 C93-C92-N2	119.34876	53 C91-92-93	119.97113
18 C91-C92-N2	120.67996	54 C1-N2-C3	111.67210

19	O17-C1-N2	119.32879	55	O18-C3-N2	119.53338
20	O17-C1-C6	119.48272	56	O18-C3-C4	119.43035
21	O20-C14-C13	119.49513	57	C8-C16-O19	119.52295
22	C8-C16-N15	120.92594	58	C13-C14-N15	121.12831
23	O20-C14-N15	119.37093	59	O19-C16-N15	119.37093
24	C16-N15-C22	109.77033	60	C14-N15-C22	109.44034
25	C23-C24-S27	120.24840	61	C25-C24-S27	119.53912
26	C24-S27-O37	109.54455	62	C24-S27-O38	109.46655
27	O37-S27-O38	109.37606	63	C30-C31-S32	120.03146
28	C36-C31-S32	120.00186	64	C31-S32-O40	109.42480
29	C31-S32-O39	109.41735	65	O40-S32-O39	109.51073
30	C30-C31-C36	119.96665	66	C31-C36-H54	120.01850
31	H54-C36-C35	119.90356	67	C36-C35-C34	119.99320
32	C36-C35-H57	120.04085	68	H57-C35-C34	119.96588
33	C35-C35-H53	120.05060	69	C35-C34-C33	119.98672
34	H53-C34-C33	119.96267	70	C34-C33-C30	120.12135
35	H52-C33-C30	120.07287	71	C29-C28-C30	119.33773
36	H50-C28-C29	120.27173	72	C30-C28-H50	120.39052

DFT için C71-N72-C73 112.025 ve N59-C60-C61 121.212 hesaplanmıştır. DFT poliimid (NTDA-DASDA) DFT için H-C-C açıları H53-C34-C33 119.962- H52-C33-C30 120.072 şeklindedir.

3.2.3.1. Poliimid (NTDA - DASDA) Dimer Molekülün Mulliken Atomik Yükleri

Mulliken atomu DFT metodunun B3LYP / 6-311G (d,p) temel setinde hesaplanmıştır. Elde edilen veriler Şekil 32 ve Tablo 21'de sunulmaktadır. Mulliken yükü dağılımı, DFT metodu için azot atomu N'nin, N59(-0.720), N15(-0.790) olduğunu gösterir.



Şekil 32. Poliimid (NTDA - DASDA) Dimerin Mulliken Atom Yükleri

Bazı C atomlarının pozitif, bazılarının negatif olduğu da gözlenmiştir. Bunlar C58(0.492) ve C66(-0.153) şeklinde hesaplanmıştır. O atomları ise negatiftir. O75 (-0.398), O74(-0.398) ve O77 DFT(-0.393) olarak hesaplanmıştır. S atomları da pozitiftir. S84 (1.298) ve S89 (1.298) şeklindedir. H atomları ise H114 (0.356) ve H107 (0.209) olarak hesaplanmıştır.

Tablo 21. Poliimid (NTDA - DASDA) Dimerin Optimize Mulliken Atom Yükleri

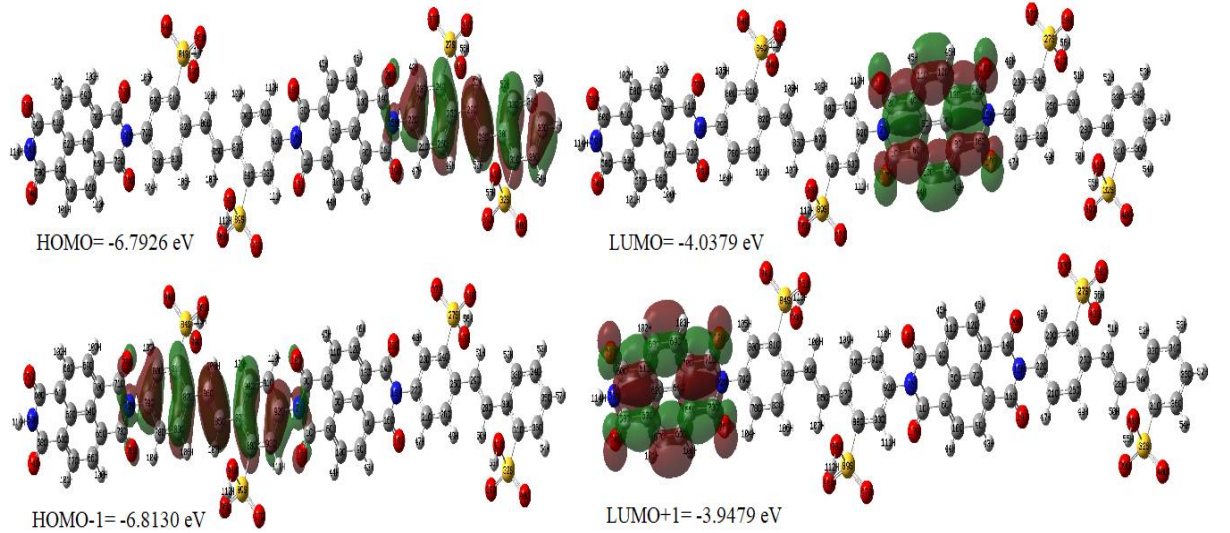
Atom grupları	DFT	Atom grupları	DFT
1 O74	-0.398	58 H114	0.356
2 C58	0.492	59 O75	-0.398
3 N59	-0.720	60 C64	0.050
4 C60	0.492	61 C65	0.033
5 C61	0.030	62 C66	-0.153
6 C62	0.054	63 C67	-0.156
7 C63	0.029	64 C68	-0.156
8 H100	0.196	65 C69	-0.152
9 H101	0.195	66 C70	0.033
10 H102	0.196	67 C71	0.495
11 H103	0.197	68 N72	-0.790
12 C73	0.496	69 O76	-0.396
13 O77	-0.393	70 C78	-0.039
14 C79	0.257	71 H104	0.166

15	C80	-0.029	72	H105	0.223
16	C81	-0.411	73	H106	0.175
17	C82	0.151	74	S84	1.298
18	C83	-0.168	75	O94	-0.546
19	H113	0.401	76	O95	-0.544
20	C86	-0.155	77	O99	0.616
21	C85	-0.157	78	H107	0.209
22	C87	0.150	79	H108	0.209
23	C88	-0.418	80	H109	0.175
24	C90	-0.167	81	H110	0.167
25	C91	-0.039	82	H111	0.223
26	C92	0.257	83	S89	1.298
27	C93	-0.029	84	C1	0.496
28	O96	-0.546	85	N2	0.790
29	O97	-0.546	86	C3	0.496
30	O98	-0.615	87	C4	0.035
31	H112	0.401	88	C5	0.051
32	O17	-0.392	89	C6	0.035
33	O18	-0.394	90	H43	0.197
34	C7	0.050	91	H44	0.198
35	C8	0.036	92	H45	0.197
36	C9	-0.155	93	H46	0.198
37	C10	-0.154	94	C14	0.496
38	C11	-0.154	95	N15	-0.790
39	C12	-0.154	96	C16	0.496
40	C13	0.037	97	O19	-0.393
41	O20	-0.391	98	H47	0.165
42	C21	-0.040	99	H48	0.177
43	C22	0.256	100	H49	0.221
44	C23	-0.030	101	S27	1.298
45	C24	-0.412	102	O37	-0.542
46	C25	0.152	103	O38	-0.544
47	C26	-0.169	104	O42	-0.616
48	H56	0.401	105	C29	0.155

49	C28	0.157	106	H50	0.211
50	H51	0.206	107	C35	-0.113
51	C30	0.126	108	C36	0.102
52	C31	-0.372	109	H52	0.169
53	C33	-0.135	110	H53	0.155
54	C34	-0.113	111	H54	0.212
55	H55	0.400	112	H57	0.156
56	S32	1.292	113	O39	-0.551
57	O40	-0.548	114	O41	-0.616

3.2.3.2. Poliimid (NTDA - DASDA) Dimer Molekülün HOMO ve LUMO Analizi

HOMO, bir elektron donörü olarak işlev görebilecek en dıştaki (en yüksek enerji) orbitaldeki elektronlardır. LUMO, elektronları kabul etmek için yeterli alana sahip olan ve elektron akseptör olarak hareket edebilen en içteki (en düşük enerji) orbitaldir. Şekil 33 DFT metodu ile Poliimid (NTDA - DASDA) dimer için HOMO ve LUMO'nun yoğunluk orbital gösterimidir.



Şekil 33. Poliimid (NTDA - DASDA) Dimer Molekülün DFT İçin HOMO, LUMO Haritaları

Bileşiğin E_{LUMO+1} ve E_{HOMO-1} grafikleride alınmıştır. Şekilden moleküle ait DFT metodu için $E_{HOMO} = -6.7926$ eV $E_{LUMO} = -4.0379$ eV değeri hesaplanmıştır. Diğer orbitalleri

için; $E_{\text{HOMO}-1} = -6.8130$ eV $E_{\text{LUMO}+1} = -3.9479$ eV değeri hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO orbitalleri, molekülün diğer türlerle etkileşime girme şeklini belirler. Aynı zamanda band boşluğu, kimyasal reaktivitesini ve kinetik stabilitesini karakterize etmeye yardımcı olur. Küçük bir sınır orbital boşluğu olan bir molekülün polarizasyon, sertlik, elektronegatiflik ve diğer reaktifite endekslerininide gösterir. Tablo 22 kimyasal reaktivite endekslerini gösterir.

Tablo 22. Poliimid (NTDA - DASDA) Dimer Molekülüne Ait Elektronegatiflik (χ) ve Küresel Elektrofil (ω) vb. Değerleri

Moleküler parametreler	DFT(B3LYP / 6-31G (d, s))
E_{HOMO} (eV)	-6.7926
E_{LUMO} (eV)	-4.0379
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	-2.7547
İyonlaşma potansiyeli, IP (eV)	6.7926
Elektron ilgisi, EA (eV)	4.0379
Elektronegatiflik, χ (eV)	5.4152
Kimyasal potansiyel, μ (eV)	-5.4152
Kimyasal sertlik, η (eV)	1.3773
Kimyasal yumuşaklık, s (eV ⁻¹)	0.3630
Global elektrofilitiklik indeksi, ω (eV)	10.6456

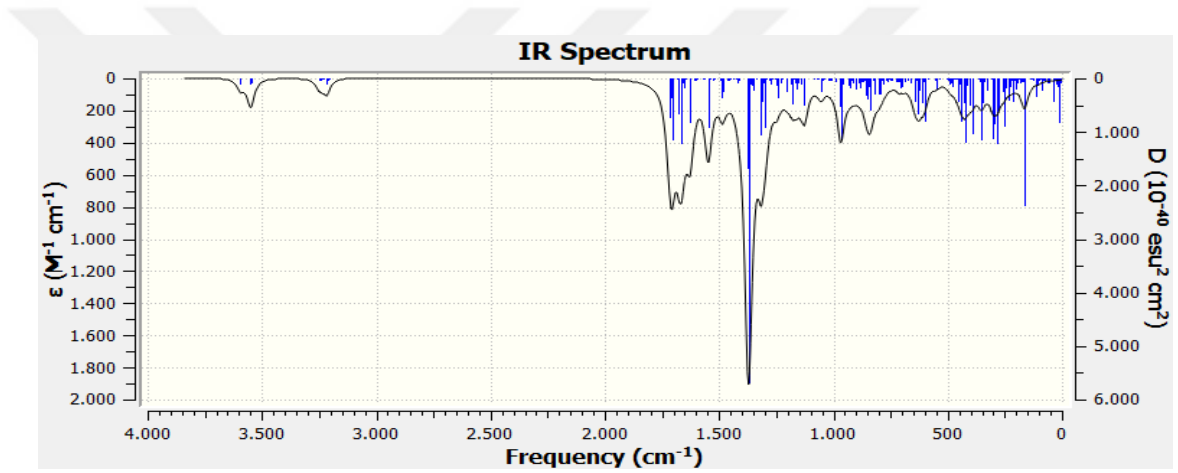
3.2.3.3. Lineer Olmayan Optik Özellikler (NLO)

Dipol momenti, bir molekül içinde uygulanan bir elektrik alanı ile ilgili enerji ilk türevi olarak tanımlandığı bir önemli özelliği, temel olarak vb. Van der Waals tipi dipol-dipol kuvvetler olarak moleküller arası etkileşimler üzerinde çalışmak için kullanılan, dipol momenti büyüdükçe, güçlü moleküller arası çekim olacaktır[80].

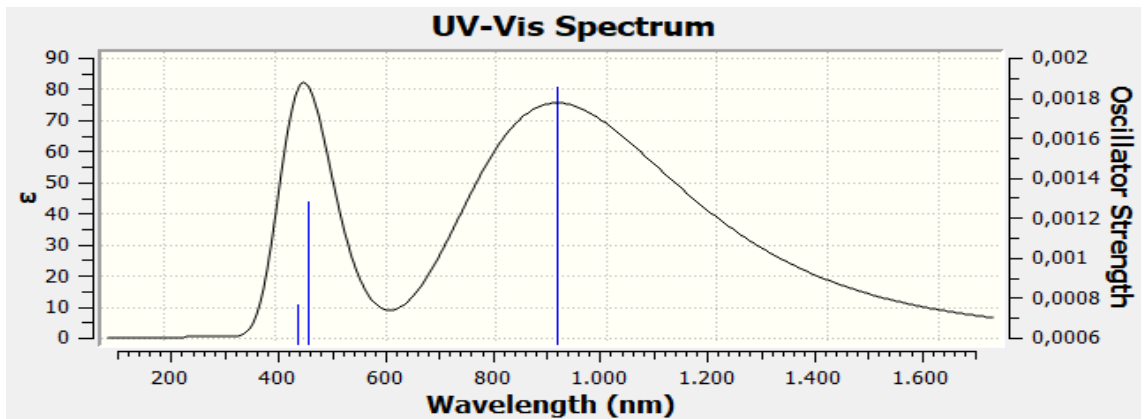
Tablo 23'te, hesaplanan parametreler, yukarıda tarif edilen elektronik dipol momenti (μ_i ($i = x, y, z$)) ve toplam dipol momenti verilmiştir.

Tablo 23. DFT B3LYP / 6-31G (d, s) Temel Set Kullanılarak Elektrik Hesaplanan Dipol Momentleri(Debye), (au) Polarisability, β Bileşenleri

Parametreler	DFT	Parametreler	DFT
μ_x	-0.7541	β_{xxx}	1720.0172
μ_y	0.2216	β_{xxy}	477.8660
μ_z	-0.4354	β_{xyy}	-243.0786
$\mu_{(D)}$	0.8985	β_{yyy}	4.2690
α_{xx}	-465.1810	β_{xxz}	-202.7597
α_{yy}	-556.8280	β_{xyz}	-39.8139
α_{zz}	-516.5841	β_{yyz}	-9.4070
α_{xy}	47.3078	β_{xzz}	159.6239
α_{xz}	-11.4855	β_{yzz}	-60.3079
α_{yz}	-43.4837	β_{zzz}	-2.1016
α (au)	-512.8817	β (esu)	1.7×10^{-32}



Şekil 34. Poliiimid (NTDA - DASDA) Dimerin Teorik Olarak Elde Edilen FT-IR Spektrumu

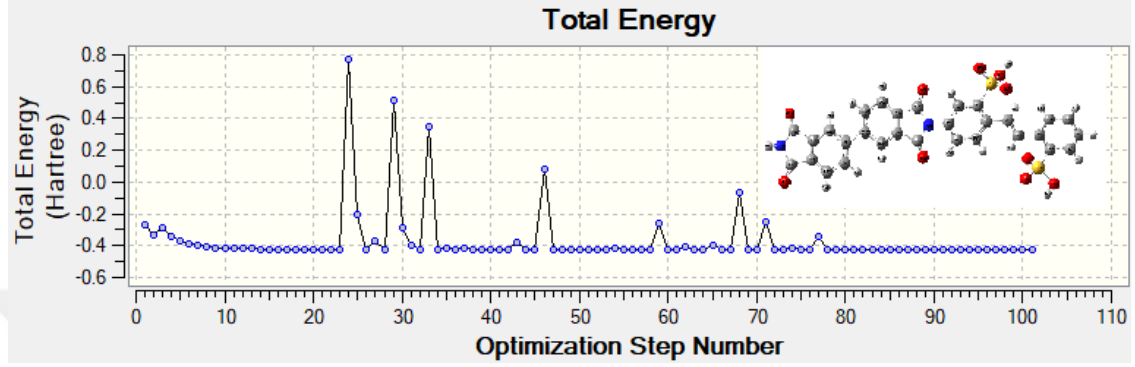


Şekil 35. Poliiimid (NTDA - DASDA) Monomerin Teorik Olarak Elde Edilen TD-DFT UV-VİS Spektrumu

3.2.4. Poliimid (BPDA - DASDA) Semi Empirical(SM) Çalışmalar

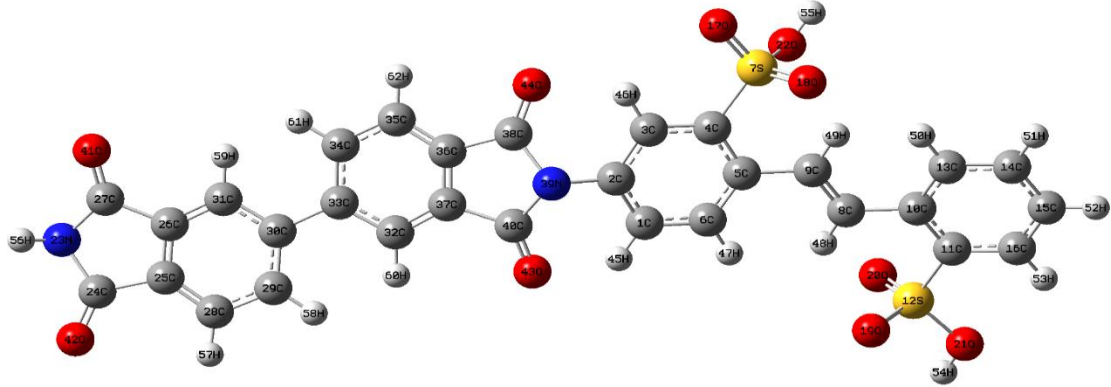
3.2.4.1. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin Geometri Optimizasyonu

Poliimid (BPDA - DASDA) monomerine ait optimize edilmiş temel durum yapısı ve total enerji dönüşümü Şekil 36 da verilmiştir.



Şekil 36. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin Ve Total Enerji Dönüşümü

SM metodunun PM6 (d, p) temel seti ile hesaplanan monomer molekülünün optimize edilmiş bağ uzunluğu parametreleri Tablo 24 de listelenmiştir. Poliimid (BPDA - DASDA) monomer bileşiğinin optimize edilmiş geometriden hesaplanan tüm değerler verilerek karşılaştırma yapılmıştır. Bu yapının minimum potansiyel enerjiye sahip olduğu anlamına gelir. Fenil halkarındaki bütün bağ uzunlukları ve bağ açıları normal aralıktadır. C- C bağ mesafeleri 1.328 Å ve 1.534 Å aralığında, C-N için ise bu değerler C2-N39 1.470 ve N39-C38 1.485 Å anhidrit ve sülfonik asit arasındaki azot atomuna aittir. Bu bağ polimer iskeletini oluşturmaktadır. Molekülün genel yapısı Şekil 37 de verilmektedir.



Şekil 37. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerinin Optimize Edilmiş Yapı Resmi

Anhidrit gruplarındaki C=O grupları SM metodu için C38-O44 1.25848 Å, C37-C40 1.53419 Å aralığında bulunmuştur, çift bağ karakteristiği olarak literatür ile uyumlu olarak çıkmıştır. Kükürt atomlarının oksijen (S-O) ile oluşturduğu bağ mesafeleri optimizasyon sonucu SM metodu için S12-O20 1.469, S12-O21 1.669 ve S12-O19 1.469 Å olarak bulunmuştur. Kükürt atomlarının karbon (S-C) ile oluşturduğu bağ mesafeleri optimizasyon sonucu SM metodu için C11-S12 1.780 Å ve C4-S7 1.780 Å olarak bulunmuştur. Sülfon gruplarındaki O-H bağ uzunlukları SM metodu için O21-H54 0.960 Å ve O22-H55 0.959 Å aralığında uzanır.

Tablo 24. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer Molekülün Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Uzunlukları (Å)

Atom grupları	Bağ Uzunlukları SM	Atom grupları	Bağ Uzunlukları SM
1 H52-C15	1.07019	35 C4-C5	1.40197
2 C15-C16	1.40144	36 C2-N39	1.47023
3 C16-H53	1.06999	37 N39-C38	1.48543
4 C16-C11	1.40127	38 C38-O44	1.25848
5 C11-S12	1.78013	39 C38-C36	1.53353
6 S12-O20	1.46950	40 C36-C37	1.32357
7 S12-O21	1.66973	41 C37-C40	1.53419
8 S12-O19	1.46952	42 C40-O43	1.25845
9 O21-H54	0.96005	43 C40-N39	1.48559
10 C11-C10	1.40114	44 C36-C35	1.34894
11 C15-C14	1.40161	45 C35-H62	1.06974
12 C14-H51	1.06993	46 C35-C34	1.40706
13 C14-C13	1.40150	47 C34-H61	1.06997
14 C13-H50	1.07000	48 C34-C33	1.41321
15 C13-C10	1.40122	49 C33-C32	1.40728
16 C10-C8	1.54010	50 C32-H60	1.07007
17 C8-H48	1.07030	51 C32-C37	1.34886
18 C8-C9	1.35539	52 C33-C30	1.54023
19 C9-H49	1.07001	53 C30-C31	1.40751
20 C9-C5	1.53988	54 C31-H59	1.07005
21 C5-C6	1.40112	55 C31-C26	1.34936

22	C6-H47	1.07027	56	C26-C25	1.32858
23	C6-C1	1.40045	57	C25-C28	1.34858
24	C1-H45	1.06990	58	C28-H57	1.06998
25	C1-C2	1.40101	59	C28-C29	1.40714
26	C2-C3	1.40230	60	C29-H58	1.06997
27	C3-H46	1.06998	61	C29-C30	1.06997
28	C3-C4	1.40262	62	C26-C27	1.53543
29	C4-S7	1.78035	63	C27-O41	1.25821
30	S7-O17	1.46983	64	C27-N23	1.48159
31	S7-O18	1.46983	65	N23-H56	0.99990
32	S7-O22	1.67008	66	N23-C24	1.48142
33	O22-H55	0.95984	67	C24-O42	1.25838
34	C24-C25	1.53526	68	C25-C26	1.32858

Aromatik halkadaki C-H uzunlukları SM metodu için C3-H46 1.069 Å ve C1-H45 1.069 Å aralığındadır.

Tüm C-C-C açıları 107° - 129° arasındadır. SM metodu için C24-C25-C26 107.860 ve C24-C25-C28 129.617 arasındadır. Bileşikteki N-C-C açıları 102°-117°'de arasındadır. SM metodu için C38-N39-C40 102.797 ve N39-C2-C3 117.546 şeklinde hesaplanmıştır. Ve moleküle ait bağ açıları parametreleri Tablo 25 de listelenmiştir.

Tablo 25. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer Molekülünün Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Açılı (°)

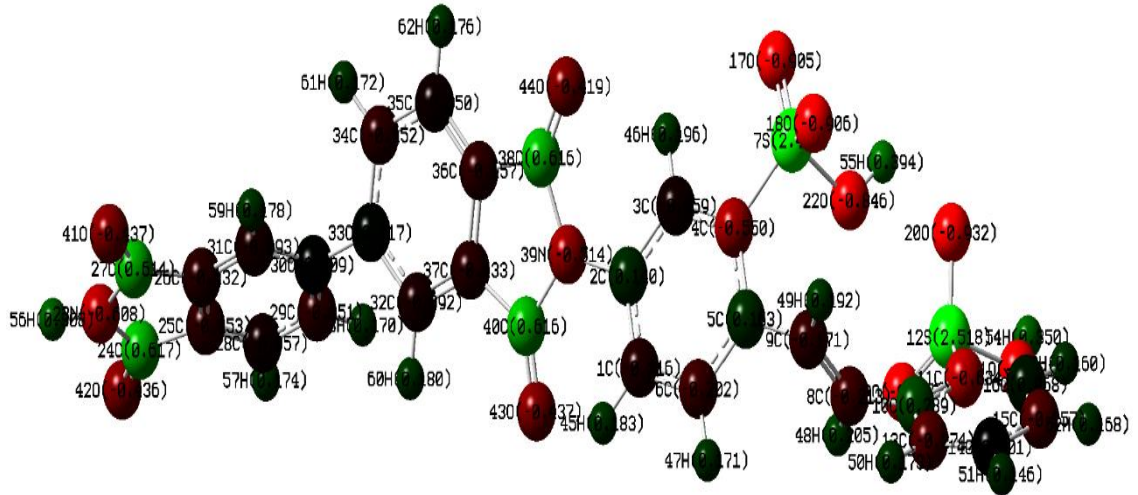
Atom grupları	Bağ Açılı SM	Atom grupları	Bağ Açılı SM		
1	H56-N23-C24	110.52812	52	O43-C40-C37	125.48449
2	H56-N23-C27	110.40841	53	C40-C37-C36	108.04697
3	N23-C24-O42	125.14942	54	C40-N39-C2	114.43005
4	N23-C27-O41	125.39773	55	N39-C2-C3	117.54615
5	C23-C24-C25	109.37398	56	N39-C2-C1	122.25203
6	C24-C25-C26	107.86009	57	C2-C3-H46	119.68866
7	C25-C26-C27	108.21973	58	C2-C3-C4	120.19763
8	C26-C27-O41	125.18639	59	H46-C3-C4	120.11220

9	O42-C24-C25	125.47642	60	C3-C4-C5	120.30642
10	C25-C26-C31	122.57777	61	C3-C4-S7	120.14973
11	C26-C25-C28	122.51238	62	C4-S7-O17	109.64595
12	C25-C28-H57	121.40711	63	C4-S7-O22	108.99148
13	H57-C28-C29	120.97718	64	C4-S7-O18	109.55836
14	C28-C29-H58	120.33577	65	S7-O22-H55	109.58235
15	H58-C29-C30	120.14355	66	O17-S7-O22	109.41164
16	C25-C28-C29	117.61520	67	O17-S7-O18	109.48437
17	C28-C29-C30	119.52018	68	O18-S7-O22	109.73491
18	C29-C30-C31	120.01050	69	S7-C4-C5	119.54310
19	C30-C31-H59	121.08977	70	C4-C5-C6	120.11895
20	C30-C31-C26	117.74955	71	C5-C6-H47	120.17616
21	C26-C31-H59	121.16057	72	C47-C6-C1	120.18307
22	C27-C26-C31	129.19648	73	C6-C1-H45	120.22949
23	C24-C25-C28	129.61775	74	H45-C1-C2	120.29957
24	C30-C33-C34	118.43429	75	C6-C1-C2	119.47044
25	C30-C33-C32	121.31520	76	C1-C2-C3	120.20147
26	C33-C32-H60	121.60964	77	C6-C5-C9	121.89352
27	C33-C32-C37	117.02951	78	C4-C5-C9	117.98735
28	H60-C32-C37	121.36083	79	C5-C9-H49	119.02084
29	C32-C36-C37	122.21860	80	C5-C9-C8	121.51567
30	C32-C37-C40	129.72811	81	H49-C9-C8	119.46347
31	C37-C36-C35	123.38490	82	C9-C8-H48	120.69812
32	C37-C36-C38	108.18638	83	H48-C8-C10	120.83274
33	C36-C35-H62	121.32793	84	C9-C8-C10	118.46891
34	H62-C35-C34	121.38979	85	C8-C10-C13	119.19364
35	C35-C34-H61	119.96105	86	C8-C10-C11	120.79584
36	H61-C34-C33	120.20847	87	C10-C13-H50	120.01670
37	C33-C34-C35	119.83048	88	C10-C13-C14	120.11113
38	C35-C36-C38	128.41954	89	H50-C13-C14	119.87212
39	C36-C38-O44	125.09453	90	C13-C14-H51	120.02324
40	C36-C38-N39	109.83024	91	C13-C14-C15	119.89163

41	O44-C38-N39	125.07386	92	H51-C14-C15	120.08513
42	C38-N39-C2	111.28423	93	C14-C15-H52	120.00999
43	C38-N39-C40	102.79721	94	C14-C25-C16	119.97954
44	N39-C40-O43	125.80927	95	H52-C15-C16	120.01048
45	C15-C16-H53	119.90144	96	H53-C16-C11	119.98529
46	C15-C16-C11	120.11269	97	C16-C11-C10	119.87166
47	C11-C10-C13	120.01048	98	C16-C11-S12	119.60270
48	C10-C11-S12	120.52549	99	C11-S12-O19	109.66978
49	C11-S12-O20	109.64665	100	C11-S12-O21	108.99761
50	O20-S12-O19	109.46893	101	C22-S12-O21	109.49057
51	C21-S12-O19	109.55308	102	S12-O21-H54	109.57920

3.2.4.2. Mulliken Atomik Yükleri (SM PM6)

Mulliken atomu, SM metodunun PM6 seti ile hesaplanan Poliimid (BPDA - DASDA) bileşiği için şarj eder. Mulliken yükü dağılımı elde edilen veriler Şekil 38 ve Tablo 26'da sunulmaktadır. Mulliken yükü dağılımı, SM metodu için amin grubu azot atomu N'nin N23(-0.608), N39(-0.514) olduğunu gösterir.



Şekil 38. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin Mulliken Atomik Yükleri (PM6)

Bazı C atomlarının pozitif, bazılarının negatif olduğu da gözlenmiştir. Bunlar C4 (-0.550) ve C27 (0.614) şeklinde hesaplanmıştır. Oksijen (O) atomları ise negatiftir. O41

(-0.437), O17 (-0.905) ve O43 (-0.437) hesaplanmıştır. S atomları ise S12 (2.518) ve S7 (2.482) şeklindedir.

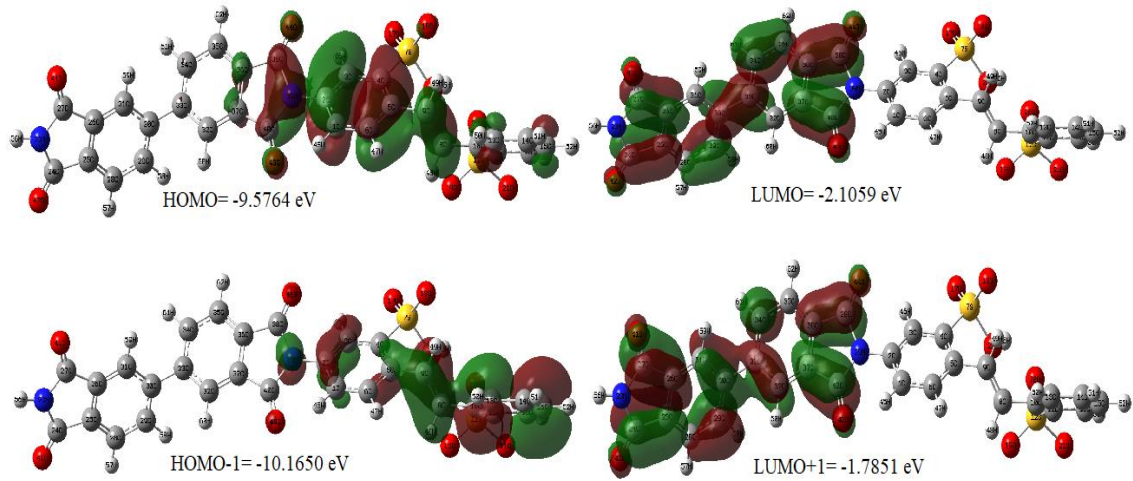
Tablo 26. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer Molekülün Mulliken Atomik Yükleri, SM Abinitio PM6 ile Hesaplanmıştır.

Atom grupları	SM	Atom grupları	SM
1 O41	-0.437	32 C4	-0.550
2 C27	0.614	33 C5	0.163
3 C26	-0.132	34 C6	-0.202
4 C25	-0.153	35 H45	0.183
5 C24	0.617	36 H46	0.196
6 O42	-0.436	37 H47	0.171
7 N23	-0.608	38 S7	2.482
8 H56	0.308	39 O17	-0.905
9 C28	-0.057	40 O18	-0.906
10 C29	-0.151	41 O22	-0.846
11 C30	0.009	42 H55	0.394
12 C31	-0.093	43 C9	-0.171
13 H57	0.174	44 C8	-0.213
14 H59	0.179	45 H49	0.192
15 H58	0.170	46 H48	0.205
16 C32	-0.092	47 C10	0.239
17 C33	0.017	48 C11	-0.634
18 C34	-0.152	49 S12	2.518
19 C35	-0.050	50 O19	-0.888
20 C36	-0.157	51 O20	-0.932
21 C37	-0.133	52 O21	-0.821
22 H60	0.180	53 H54	0.350
23 H61	0.172	54 C13	-0.274
24 H62	0.176	55 C14	0.001
25 C38	0.616	56 C15	-0.257
26 N39	-0.514	57 C16	0.068
27 C40	0.616	58 H50	0.173

28	O43	-0.437	59	H51	0.146
29	O44	-0.419	60	H52	0.168
30	C1	-0.116	61	H53	0.160
31	C2	0.140	62	C3	-0.059

3.2.4.3. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin HOMO ve LUMO(SM)

Bir moleküldeki orbitallerle ilgili temel elektronik parametreler en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitaldir (LUMO) ve bunların enerji açısından oluşmaktadır. HOMO, bir elektron donörü olarak işlev görebilecek en dıştaki (en yüksek enerji) orbitaldeki elektronlardır. LUMO, elektronları kabul etmek için yeterli alana sahip olan ve elektron akseptör olarak hareket edebilen en içteki (en düşük enerji) orbitaldir. Şekil 39 SM metodu ile Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin için HOMO ve LUMO'nun yoğunluk orbital gösterimidir.

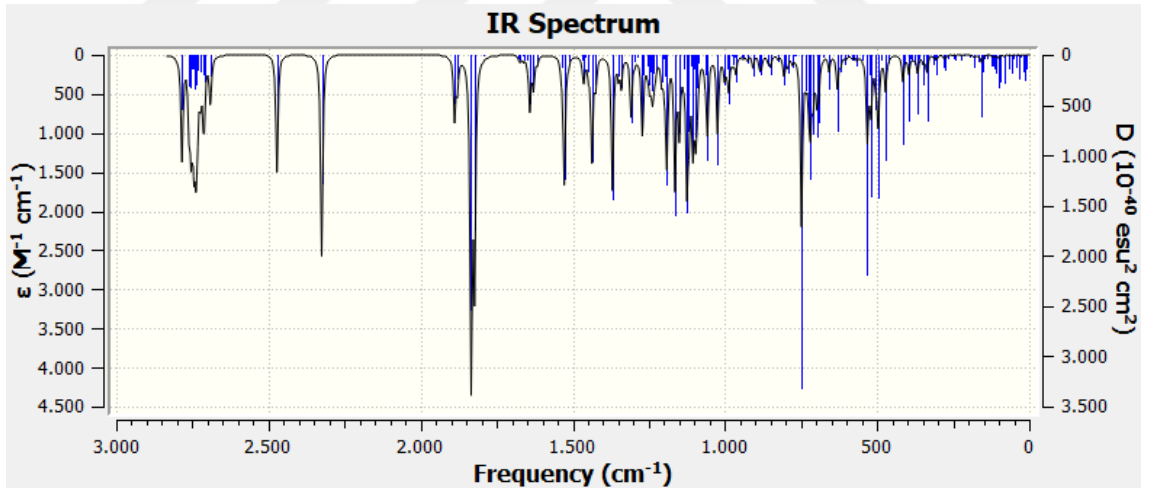


Şekil 39. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer İçin Ön Molekülün Atomik Orbital Bileşimi

Bunların yanı sıra E_{LUMO+1} ve E_{HOMO-1} grafikleride alınmıştır. Şekilden moleküle ait SM metodu için $E_{HOMO} = -9.5764$ eV, $E_{LUMO} = -2.1059$ eV değeri, hesaplanmıştır. Diğer orbitaller için; SM metodu için $E_{HOMO-1} = -10.1650$ eV $E_{LUMO+1} = -1.7851$ eV değeri hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO orbitalleri, molekülün diğer türlerle etkileşime girme şeklini belirler. Tablo 27 kimyasal reaktivite endekslerini gösterir.

Tablo 27. HOMO ve LUMO, enerji boşlukları ve ilgili (au) Moleküler Özellikleri

Moleküler parametreler	SM
E_{HOMO} (eV)	-9.5764
E_{LUMO} (eV)	-2.1059
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	-7.4705
İyonlaşma potansiyeli, IP (eV)	9.5764
Elektron ilgisi, EA (eV)	2.1059
Elektronegatiflik, χ (eV)	5.8412
Kimyasal potansiyel, μ (eV)	-5.8412
Kimyasal sertlik, η (eV)	7.4705
Kimyasal yumuşaklık, s (eV ⁻¹)	0.0667
Global elektrofiliklik indeksi, ω (eV)	2.2836

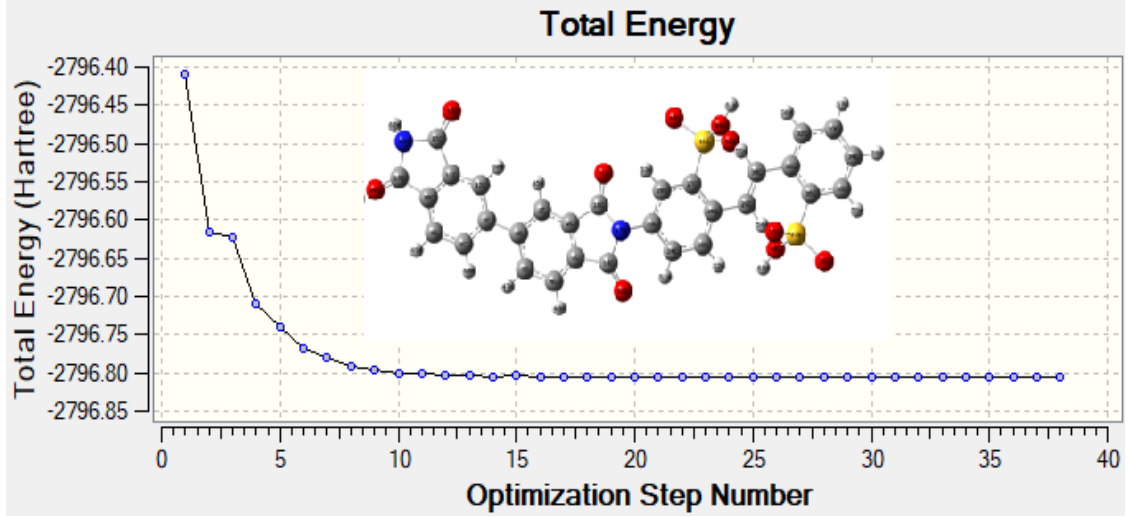


Şekil 40. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin Teorik Olarak Elde Edilen FT-IR Spektrumu

3.2.5. Poliimid (BPDA - DASDA) DFT Çalışmalar

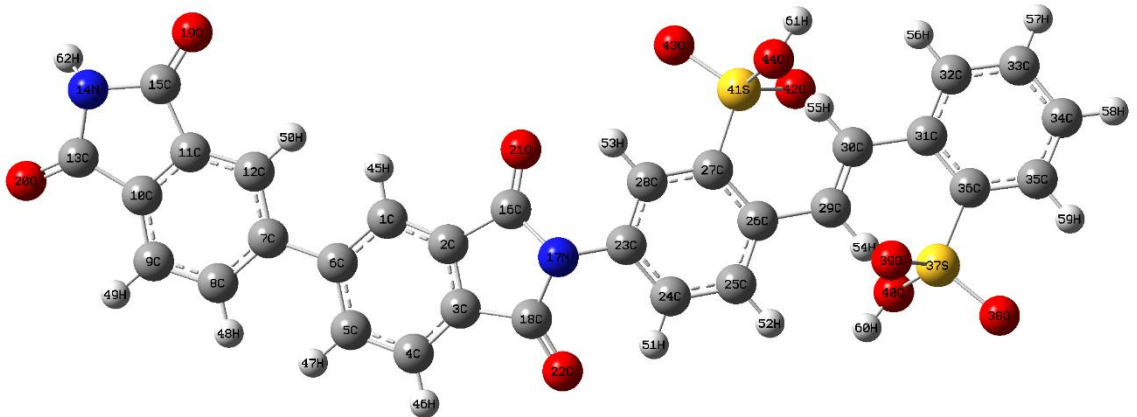
3.2.5.1. Geometri Optimizasyonu

Poliimid (BPDA - DASDA) monomerine ait optimize edilmiş temel durum yapısı ve total enerji dönüşümü Şekil 41' de verilmiştir.

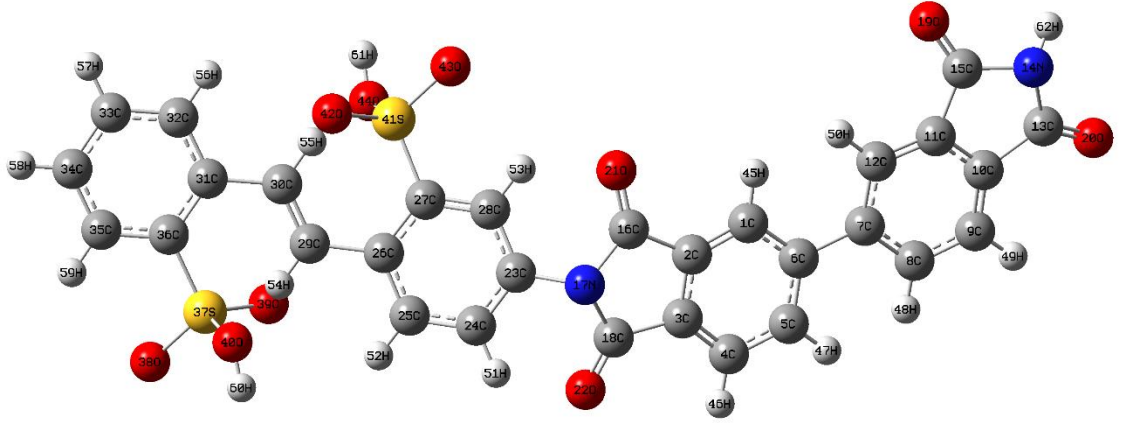


Şekil 41. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin Total Enerji Grafiği

DFT/ TD-DFT metodunun B3LPY / 6-31G (d, p) temel seti ile hesaplanan monomer molekülünün optimize edilmiş bağ uzunluğu parametreleri Tablo 28 de listelenmiştir. Poliimid (BPDA - DASDA) monomer bileşiğinin optimize edilmiş geometriden hesaplanan tüm değerler verilerek karşılaştırma yapılmıştır. Bu yapının minimum potansiyel enerjiye sahip olduğu anlamına gelir. Fenil halkarındaki bütün bağ uzunlukları ve bağ açıları normal aralıktadır. DFT ve TD-DFT için sırasıyla C- C bağ mesafeleri 1,366-1,543 Å ve 1,355-1,420 Å aralığında, C-N için ise bu değerler C23-N17 1.469, N17-C18 1.483 Å anhidrit ve sülfonik asit arasındaki azot atomuna aittir. Bu bağ polimer iskeletini oluşturmaktadır. Molekülün genel yapısı DFT VE TD-DFT için sırasıyla Şekil 42 ve Şekil 43 de verilmiştir.

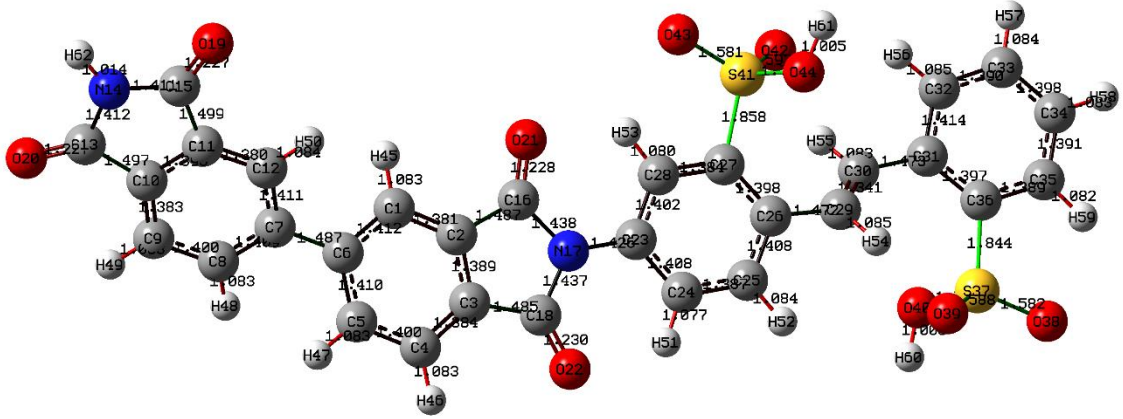


Şekil 42. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerinin DFT Metodu ile Optimize Edilmiş Yapı Resmi



Şekil 43. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin TD-DFT Metodu ile Optimize Yapı Resmi

Anhidrit gruplarındaki C=O grupları DFT ve TD-DFT için sırasıyla C16-O21 1.260,1.258 Å, C18-O22 1.257,1.258 Å aralığında bulunmuştur, çift bağ karakteristiği olarak literatür ile uyumlu olarak çıkmıştır. Kükürt atomlarının oksijen (S-O) ile oluşturduğu bağ mesafeleri optimizasyon sonucu DFT ve TD-DFT için sırasıyla S37-O38 1.670-1.669, S37-O39 1.670-1.669 S37-O40 1.670-1.670 Å olarak bulunmuştur. Şekil 44 molekülün bağ uzunlukları parametreleri gösterimidir.



Şekil 44. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer Molekülünün Bağ Uzunlukları

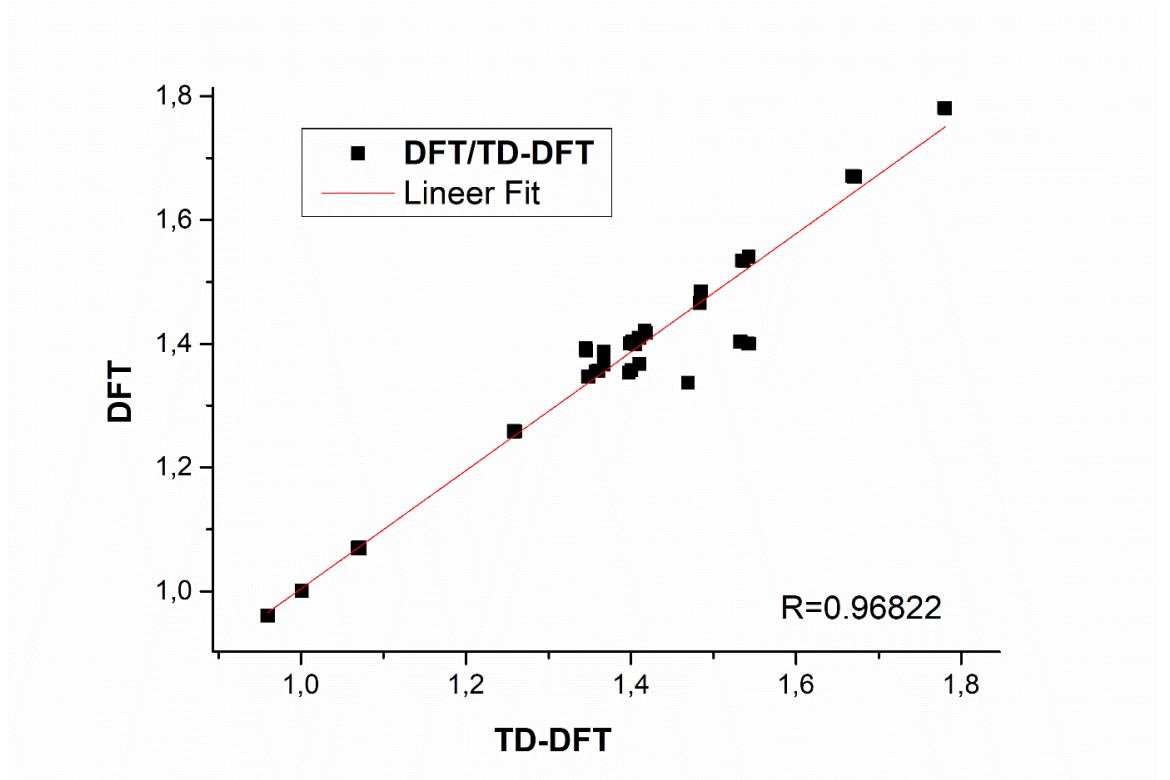
Kükürt atomlarının karbon (S-C) ile oluşturduğu bağ mesafeleri optimizasyon sonucu DFT ve TD-DFT için sırasıyla C36-S37 1.779-1.780 Å, C27-S41 1.780-1.780 Å olarak bulunmuştur. Sülfon gruplarındaki O-H bağ uzunlukları DFT ve TD-DFT için sırasıyla O40-H60 0.960-0.960 Å ve O44-H61 0.959-0.960 Å aralığında uzanır. Diğer parametreler Tablo 28 de listelenmiştir.

Tablo 28. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerine Ait Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Uzunlukları (Å)

Atom Grupları	Bağ Uzunlukları DFT	TD-DFT	Atom Grupları	Bağ Uzunlukları DFT	TD-DFT
1 H59-C35	1.06976	1.07005	35 C23-N17	1.46933	1.33692
2 C35-C34	1.40160	1.40358	36 N17-C18	1.48365	1.46631
3 C34-H58	1.07061	1.07054	37 C18-O22	1.25780	1.25880
4 C34-C33	1.40357	1.40076	38 C18-C3	1.53389	1.40237
5 C33-H57	1.07145	1.07015	39 C3-C2	1.36663	1.38678
6 C33-C32	1.40544	1.39930	40 C2-C16	1.53262	1.40297
7 C32-H56	1.07050	1.07107	41 C16-O21	1.26026	1.25835
8 C32-C31	1.40191	1.40112	42 C16-N17	1.48369	1.46564
9 C31-C36	1.40067	1.40145	43 C3-C4	1.34519	1.39261
10 C36-C35	1.40096	1.35727	44 C4-H46	1.06914	1.07042
11 C36-S37	1.77944	1.78083	45 C4-C5	1.41021	1.36727
12 S37-O38	1.67011	1.66999	46 C5-H47	1.06867	1.06967
13 S37-O39	1.67041	1.66994	47 C5-C6	1.41711	1.42079
14 S37-O40	1.67059	1.67020	48 C6-C1	1.40942	1.40988
15 O40-H60	0.96021	0.96031	49 C1-H45	1.07058	1.06959
16 C31-C30	1.54340	1.39953	50 C1-C2	1.34569	1.38863
17 C30-H55	1.07156	1.06842	51 C6-C7	1.54284	1.54082
18 C30-C29	1.35713	1.35552	52 C7-C8	1.41812	1.41738
19 C29-H54	1.07032	1.06981	53 C8-H48	1.06904	1.06908
20 C29-C26	1.54204	1.40056	54 C8-C9	1.40966	1.40949
21 C26-C25	1.39991	1.40040	55 C9-H49	1.07023	1.07059
22 C25-H52	1.07138	1.06966	56 C9-C10	1.34773	1.34670
23 C25-C24	1.39772	1.35343	57 C10-C11	1.36674	1.36586
24 C24-H51	1.06938	1.06970	58 C11-C12	1.34834	1.34673
25 C24-C23	1.39915	1.40046	59 C12-H50	1.06910	1.07020
26 C23-C28	1.40258	1.40236	60 C12-C7	1.41046	1.40900
27 C28-H53	1.06938	1.06989	61 C10-C13	1.53478	1.53405
28 C28-C27	1.36050	1.35607	62 C13-O20	1.25825	1.25748

29	C27-C26	1.40344	1.40024	63	C13-N14	1.48433	1.48441
30	C27-S41	1.78087	1.78037	64	N14-H62	1.00110	1.00039
31	S41-O42	1.67183	1.66994	65	N14-C15	1.48520	1.48489
32	S41-O43	1.67183	1.66910	66	C15-O19	1.25962	1.25829
33	S41-O44	1.66852	1.67086	67	C15-C11	1.53681	1.53359
34	O44-H61	0.95932	0.96035				

Aromatik halkadaki C-H uzunlukları DFT ve TD-DFT için sırasıyla C25-H52 1.071-1.069 Å, C4-H46 1.069-1.070 Å aralığındadır. Poliimid (BPDA - DASDA) DFT ve TD-DFT bağ uzunlukları korelasyon grafiği Şekil 45 de verilmiştir. Regrasyon değeri $R=0,96822$ bulunmuştur. Bu değer iki metod için uyumlu bir sonucu ifade etmektedir.



Şekil 45. Poliimid (BPDA - DASDA) DFT ve TD-DFT Bağ Uzunlukları Korelasyon Grafiği

Tüm C-C-C açıları 108° - 129° arasındadır. DFT ve TD-DFT için sırasıyla C16-C2-C3 108.002-110.110 ve C18-C3-C4 129.503-128.414 arasındadır. Bileşikteki N-C-C açısı 113°-120°'de arasındadır. Diğer parametreler Tablo 29 da listelenmiştir.

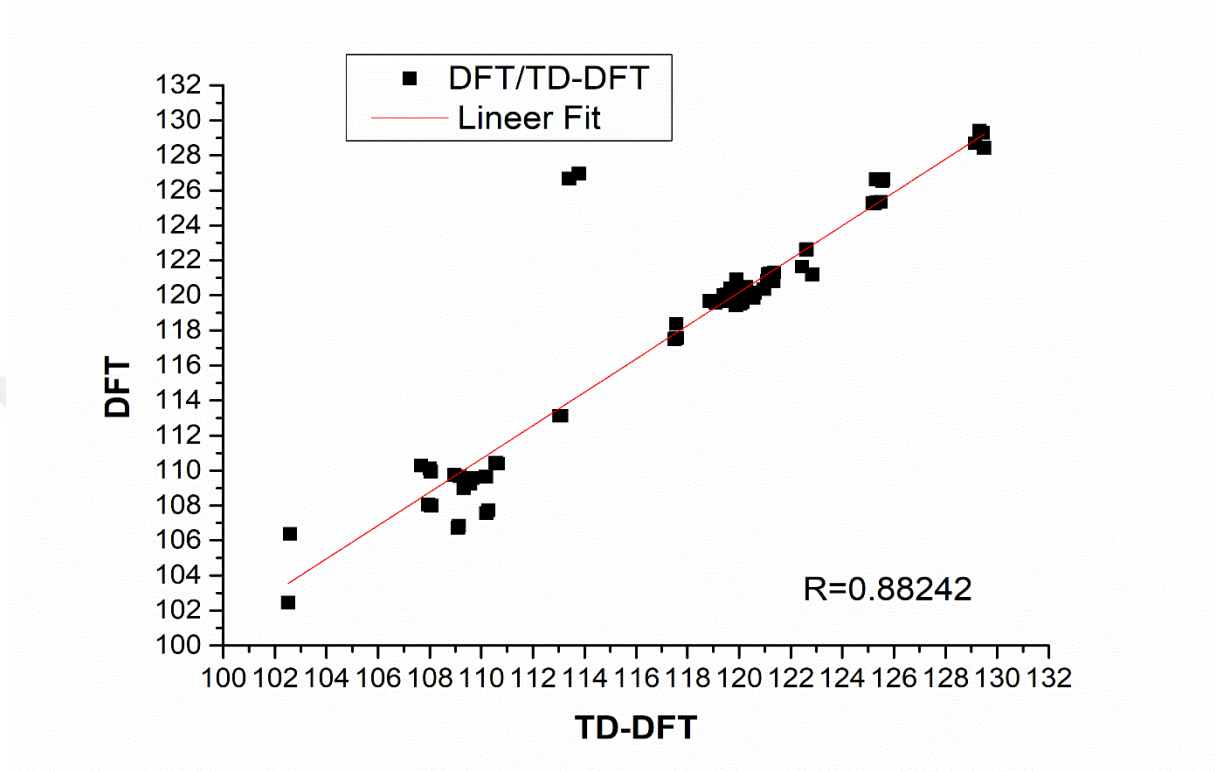
Tablo 29. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer Molekülün Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Açılıları (°)

Atom Grupları	Bağ Açılıları DFT	TD-DFT	Atom Grupları	Bağ Açılıları DFT	TD-DFT
1 H59-C35-C34	120.07697	119.84377	52 C28-C23-N17	120.13375	120.24484
2 C35-C34-H58	119.98729	119.98763	53 C23-N17-C16	113.78884	126.94675
3 H58-C34-C33	120.03340	120.01796	54 C23-N17-C18	113.39572	126.67388
4 C35-C34-C33	119.97920	119.99439	55 N17-C16-O21	125.31552	126.65583
5 C34-C33-H57	120.00544	120.15070	56 N17-C18-O22	125.31006	126.63316
6 H57-C33-C32	119.98319	120.29167	57 C18-N17-C16	102.59240	106.37906
7 C34-C33-C32	120.01135	119.55763	58 O22-C18-C3	125.56007	126.52892
8 C33-C32-H56	120.04682	120.25138	59 O21-C16-C2	125.58562	126.61823
9 C33-C32-C31	119.88162	119.43756	60 N17-C16-C2	109.09885	106.72585
10 H56-C32-C31	120.07149	120.31099	61 N17-C18-C3	109.12972	106.83778
11 C32-C31-C36	119.94655	120.09743	62 C18-C3-C2	108.04747	109.93751
12 C31-C35-C36	120.27968	120.46853	63 C16-C2-C3	108.00299	110.11055
13 H59-C35-C36	120.02199	119.72065	64 C3-C2-C1	122.84538	121.18998
14 C35-C36-S37	120.26375	119.88174	65 C18-C3-C4	129.50313	128.41463
15 C31-C36-S37	119.45638	119.64973	66 C16-C2-C1	129.14853	128.69940
16 O38-S37-O39	107.67121	110.27379	67 C2-C1-H45	121.13245	121.20109
17 O38-S37-O40	110.63415	110.37879	68 C2-C1-C6	117.49644	117.49479
18 O39-S37-O40	110.26555	107.72165	69 H45-C1-C6	121.36967	121.30399
19 C36-S37-O39	109.52666	109.55194	70 C1-C6-C5	119.67811	120.39937
20 C36-S37-O40	109.15686	109.65968	71 C6-C5-H47	120.04002	119.51935
21 C36-S37-O39	109.56548	109.23516	72 H47-C5-C4	120.05324	119.58561
22 S37-O40-H60	109.52150	109.53779	73 C6-C5-C4	119.90655	120.89500
23 C36-C31-C30	119.09294	119.55295	74 C5-C4-H46	121.33311	120.80666
24 C32-C31-C30	120.96030	120.34929	75 H46-C4-C3	121.09687	120.82619
25 C31-C30-C29	118.87357	119.68798	76 C5-C4-C3	117.56988	118.36714

26	C31-C30-H55	120.60312	120.14677	77	C4-C3-C2	122.44412	121.64784
27	H55-C30-C29	120.52320	120.16474	78	C1-C6-C7	120.35502	119.94286
28	C30-C29-H54	119.53013	119.87775	79	C5-C6-C7	119.96559	119.65777
29	H54-C29-C26	119.41886	120.00825	80	C7-C12-H50	121.20337	121.20314
30	C29-C26-C27	120.55926	119.83741	81	H50-C12-C11	121.21100	121.21418
31	C29-C26-C25	119.54849	120.04276	82	C7-C12-C11	117.58520	117.58268
32	C26-C27-S41	120.13811	119.61155	83	C12-C11-C10	122.61569	122.65130
33	C27-S41-O42	110.18175	109.65491	84	C11-C10-C9	122.61216	122.61039
34	C27-S41-O43	108.96018	109.75317	85	C10-C9-H49	121.25032	121.19760
35	C27-S41-O44	109.32456	108.98426	86	H49-C9-C8	121.19332	121.25356
36	O43-S41-O44	110.56638	110.43499	87	C10-C9-C8	117.55636	117.54883
37	O43-S41-O42	110.19737	107.56176	88	C9-C8-H48	120.13155	120.07254
38	S41-O44-H61	109.65312	109.55506	89	H48-C8-C7	119.98201	120.08751
39	C26-C27-C28	120.27951	119.96493	90	C9-C8-C7	119.88633	119.83994
40	C27-C28-H53	119.77305	120.08304	91	C11-C10-C13	108.06581	107.98573
41	C27-C28-C23	120.55656	119.83781	92	C10-C11-C15	107.93796	108.06089
42	H53-C28-C23	119.66987	120.07909	93	C12-C11-C15	129.44105	129.28129
43	C28-C23-C24	119.90016	120.06772	94	C9-C10-C13	129.31665	129.39705
44	C23-C24-H51	120.14262	119.93577	95	C10-C13-O20	125.32762	125.31903
45	H51-C24-C25	120.32023	120.04049	96	C10-C13-N14	109.43655	109.42809
46	C23-C24-C25	119.53681	120.02357	97	O20-C13-N14	125.23481	125.25231
47	C24-C25-H52	120.14261	120.03059	98	C13-N14-H62	113.10252	113.11434
48	H52-C25-C26	120.15043	120.02445	99	C13-N14-C15	102.51121	102.45630
49	C24-C25-C26	119.70611	119.94480	100	H62-N14-C15	113.04236	113.11420
50	C25-C26-C27	119.89132	120.11927	101	C11-C15-O19	125.49594	125.34146
51	C24-C23-N17	119.96314	119.68664	102	O19-C15-N14	125.17923	125.24974

DFT ve TD-DFT için sırasıyla C28-C23-N17 120.133-120.244 ve C23-N17-C18 113.395-126.673 hesaplanmıştır. DFT ve TD-DFT değerleri arasında çok küçük farklar vardır. Poliimid (BPDA - DASDA) DFT ve TD-DFT bağ açıları korelasyon grafiği Şekil 46 da verilmiştir Regrasyon değeri R=0,88242 bulunmuştur. Regrasyon değeri 0.9

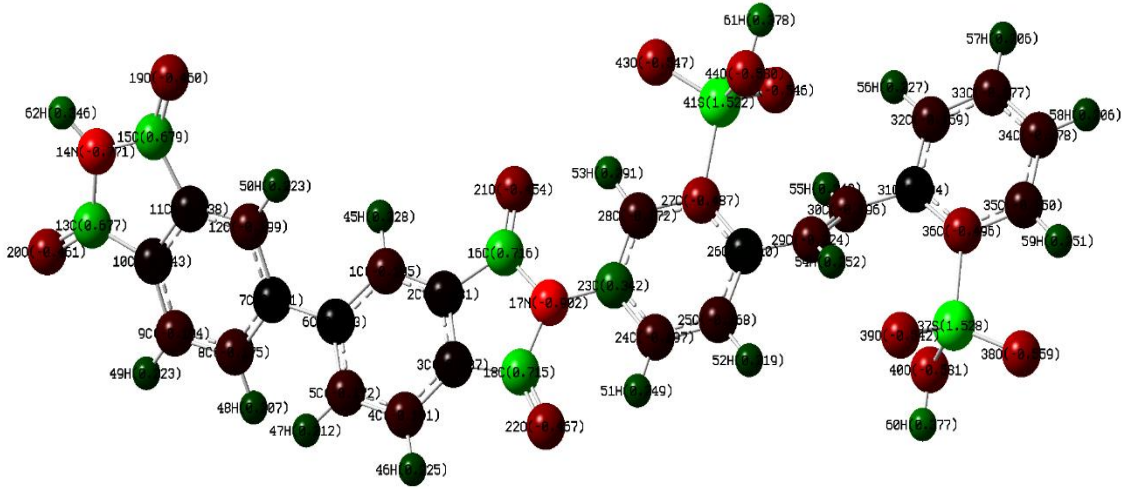
dan küçük çıkmıştır ancak yine de bu değer iki metod için uyumlu bir sonucu ifade etmektedir.



Şekil 46. Poliimid (BPDA - DASDA) DFT ve TD-DFT Bağ Açılımları Korelasyon Grafiği

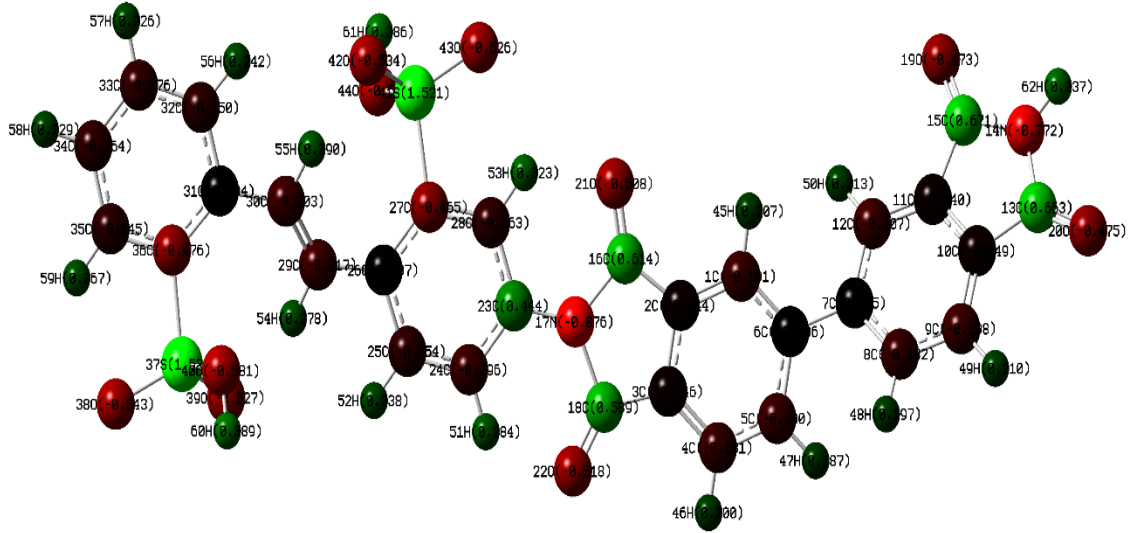
3.2.5.2. Mulliken Atomik Yükleri

Mulliken atomu DFT ve TD-DFT metodlarının B3LYP / 6-311G (d,p) temel setinde hesaplanmıştır. Elde edilen veriler sırasıyla Şekil 47,48 ve Tablo 30'da sunulmaktadır. Mulliken yükü dağılımı, DFT/TD-DFT metodu için sırasıyla amin grubu azot atomu N'nin, N17 DFT(-0.902) TD-DFT(-0.876), N14 DFT(-0.771) TD-DFT(-0.772) olduğunu gösterir.



Şekil 47. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerinin DFT Metodu İçin Mulliken Atom Yükleri

Bazı C atomlarının pozitif, bazılarının negatif olduğu da gözlenmiştir. Bunlar C34 DFT(-0.178) TD-DFT(-0.164) ve C18 DFT(0.715) TD-DFT(0.589) şeklinde hesaplanmıştır. O atomları ise negatiftir. O44 DFT(-0.580) TD-DFT(-0.582), O38 DFT(-0.559) TD-DFT(-0.543) ve O43 DFT(-0.547) TD-DFT(-0.526) hesaplanmıştır.



Şekil 48. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin TD-DFT Metodu İçin Mulliken Atom Yükleri

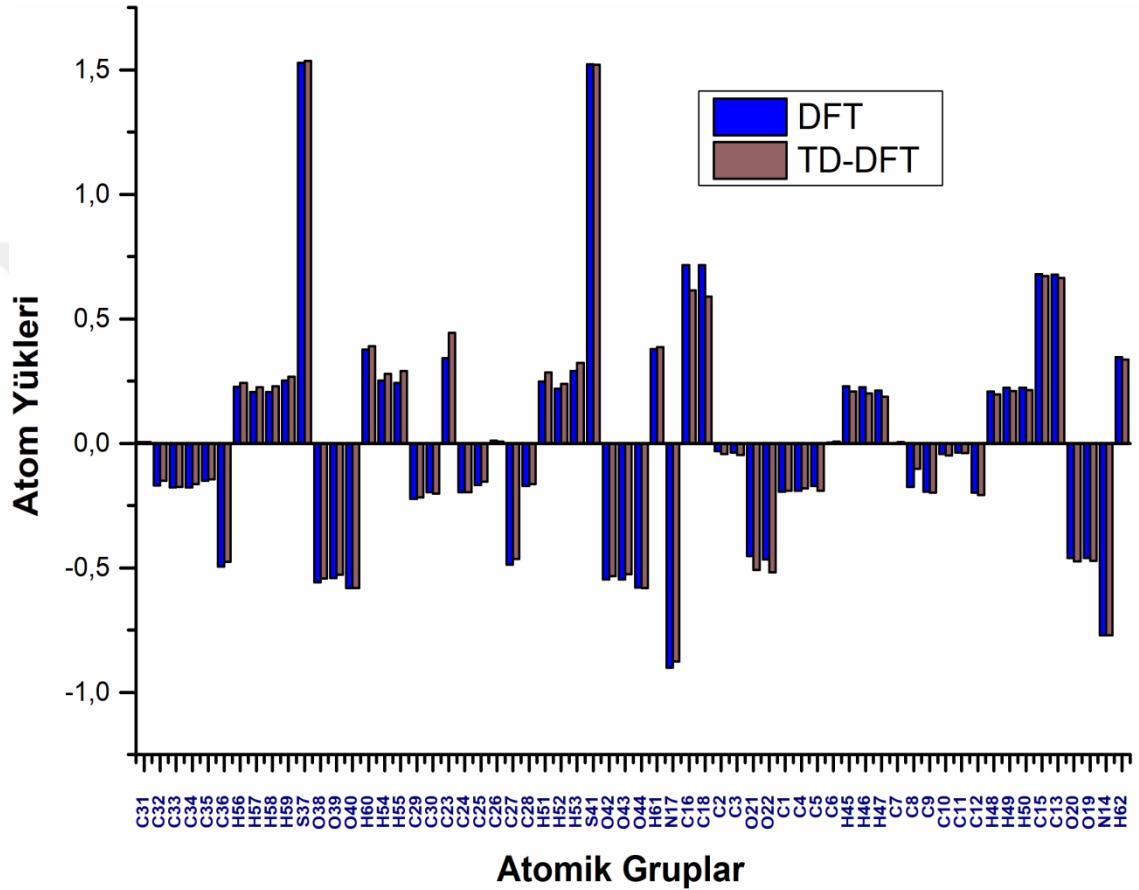
S atomları ise S37 DFT(1.528) TD-DFT(1.535) ve S37 DFT(1.528) TD-DFT(1.535) şeklindedir. DFT ve TD-DFT değerleri uyumlu çıkmıştır. Molekülün mulliken yük parametreleri Tablo 30 da listelenmiştir. Poliimid (BPDA - DASDA)monomerinin DFT/TD-DFT mulliken korelasyon grafiği Şekil 49 da verilmiştir. R=0,99522

bulunmuştur. Regrasyon değeri 0,9 dan büyük çıkmıştır ancak yine de bu değer iki metod için uyumlu bir sonucu ifade etmektedir.

Tablo 30. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerinin Optimize Mulliken Atom Yükleri

Atom grupları	DFT	TD-DFT	Atom grupları	DFT	TD-DFT
1 C31	0.004	0.004	32 O44	-0.580	-0.582
2 C32	-0.169	-0.150	33 H61	0.378	0.386
3 C33	-0.177	-0.176	34 N17	-0.902	-0.876
4 C34	-0.178	-0.164	35 C16	0.716	0.614
5 C35	-0.150	-0.145	36 C18	0.715	0.589
6 C36	-0.496	-0.476	37 C2	-0.031	-0.044
7 H56	0.227	0.242	38 C3	-0.037	-0.046
8 H57	0.206	0.226	39 O21	-0.454	-0.508
9 H58	0.206	0.229	40 O22	-0.467	-0.518
10 H59	0.251	0.267	41 C1	-0.195	-0.191
11 S37	1.528	1.535	42 C4	-0.191	-0.181
12 O38	-0.559	-0.543	43 C5	-0.172	-0.190
13 O39	-0.542	-0.527	44 C6	0.003	0.006
14 O40	-0.581	-0.581	45 H45	0.228	0.207
15 H60	0.377	0.389	46 H46	0.225	0.200
16 H54	0.252	0.278	47 H47	0.212	0.187
17 H55	0.243	0.290	48 C7	0.001	0.005
18 C29	-0.224	-0.217	49 C8	-0.175	-0.102
19 C30	-0.196	-0.203	50 C9	-0.194	-0.198
20 C23	0.342	0.444	51 C10	-0.043	-0.049
21 C24	-0.197	-0.196	52 C11	-0.038	-0.040
22 C25	-0.168	-0.154	53 C12	-0.199	-0.207
23 C26	0.010	0.007	54 H48	0.207	0.197
24 C27	-0.487	-0.465	55 H49	0.223	0.210
25 C28	-0.172	-0.163	56 H50	0.223	0.213
26 H51	0.249	0.284	57 C15	0.679	0.671

27	H52	0.219	0.238	58	C13	0.677	0.663
28	H53	0.291	0.323	59	O20	-0.461	-0.475
29	S41	1.522	1.521	60	O19	-0.460	-0.473
30	O42	-0.546	-0.534	61	N14	-0.771	-0.772
31	O43	-0.547	-0.526	62	H62	0.346	0.337



Şekil 49. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer DFT/TD-DFT Mulliken Korelasyon Grafiği

3.2.5.3. Titreşim Analizleri

3.2.5.3.1. C-H titreşimler

Aromatik yapıdaki C-H germe titreşimleri deneysel olarak 3200 cm^{-1} seviyelerinde gözlenmiştir. Teorik olarak bakıldığında aromatik halkadaki C24-H51, C28-H53 ve C34-H58 gruplarına ait 3157, 3121 ve 3104 frekanslarında DFT çalışmasında hesaplanmıştır. Monomere ait gerilme titreşimleri Tablo 31 de listelenmiştir.

Tablo 31. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerine Ait Gerilme Titreşimleri

Sıra No.	Deneysel frekans (cm ⁻¹)	Teorik frekansı (cm ⁻¹)	Dalga TED
	FT-IR	DFT Skala	
1	3250	3274	ν O40-H60(100), ν O44-H61(100)
2	3200	3157	ν C24-H51(99)
3	3150	3121	ν C28-H53(100)
4	3100	3104	ν C34-H58(28), ν C35-H59(65), ν C4-H46(67), ν C5-H47(28)
5	3000	3096	ν C8-H48(25), ν C9-H49(70), ν C33-H57(34), ν C1-H45(88), ν C12-H50(10)
6	2960	3083	ν C30-H55(14), ν C32-H56(36), ν C25-H52(97), ν C29-H54(90)
7	1710	1744	ν O19-C15(42), ν O20-C13(39), ν O21-C16(44), ν O22-C18(34)
8	1610	1633	ν C30-C29(59)
9	1570	1584	ν C1-C2(18), ν C12-C11(25)
10	1560	1577	ν C10-C9(10), ν C25-C24(20), ν C4-C3(32), ν C32-C33(30), ν C11-C10(11), ν C8-C7(11)
11	1490	1526	ν C34-C35(24), ν C36-C31(16), ν C33-C34(12)
12	1450	1495	ν C26-C27(17), ν C23-C28(22), ν C2-C3(12)
13	1400	1403	ν C28-C27(19)
14	1290	1305	ν C6-C5(18)
15	1280	1292	ν C35-C36(12), ν N17-C23(18), ν C7-C6(13)
16	1215	1222	ν N14-C15(14), ν C29-C26(15)
17	1125	1185	ν C5-C4(13), ν C3-C18(14), ν C31-C30(12)
18	1070	1147	ν C9-C8(24)
19	1010	1091	ν C24-C23(10), ν S37-O38(31), ν S37-O39(20)
20	920	1056	ν S41-O43(30), ν S41-O42(15)
21	900	1005	ν N17-C16(15), ν N17-C18(11), ν N14-C13(30)
22	760	743	ν C13-C10(19)
23	650	694	ν S37-O40(23), ν S41-O44(11)
24		277	ν S37-C36(13)

Deneysel olarak düzlem-içi bükülme titreşimindeki karbon-hidrojen titreşimleri sırasıyla 3200, 3150, 3100, 3000, 2960 cm^{-1} 'de belirlenmiştir. DFT olarak 3157, 3121, 3104, 3096, 3083 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Deneysel veriler ile DFT sonuçlarının yakın gözlenmiştir. Tüm titreşimler, fonksiyonel grup titreşimlerinden etkilenen beklenen aralıklar içerisinde gözlemlendi. C-H düzlemi eğme titreşimlerini, normal olarak bölgede 1633-1479 cm^{-1} aralığında bulundu. Bu durumda, C-H düzlem dışı bükülme titreşimleri 1046-946 cm^{-1} 'de bulunur. Tüm bantlar öngörülebilir bölgede bulunur ve bantların çoğu FT-IR'de kuvvetli yoğunlukta gözlenmiştir. Yukarıdaki gözlemlerin bir sonucu olarak, güçlü absorpsiyon enerjisi nedeniyle, C-H bağının moleküler özelliğe aktif olarak katıldığı sonucuna varıldı. DFT deneysel veriler skalalı olarak biraz yüksek çıkmıştır. Ve monomere ait eğilme titreşimleri Tablo 32 de listelenmiştir

Tablo 32. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerine Ait Eğilme Titreşimleri

Sıra No.	Deneysel frekans (cm^{-1})	TED	
	FT-IR	DFT Skala	
1	1710	1726	$\delta\text{C16-N17-C18(10)}$
2	1610	1633	$\delta\text{H54-C29-C30(11)}$, $\delta\text{H55-C30-C31(15)}$
3	1510	1526	$\delta\text{H58-C34-C35(13)}$, $\delta\text{C32-C33-C34(10)}$
4	1495	1495	$\delta\text{C25-C24-C23(14)}$
5	1450	1479	$\delta\text{H51-C24-C25(15)}$, $\delta\text{H52-C25-C26(24)}$, $\delta\text{H53-C28-C27(17)}$, $\delta\text{H56-C32-C33(28)}$, $\delta\text{H57-C33-C34(10)}$, $\delta\text{H59-C35-C36(18)}$, $\delta\text{H45-C1-C2(12)}$, $\delta\text{H46-C4-C5(10)}$, $\delta\text{H47-C5-C4(13)}$
6	1400	1453	$\delta\text{H48-C8-C9(14)}$, $\delta\text{H49-C9-C10(13)}$, $\delta\text{H50-C12-C11(13)}$
7	1310	1315	$\delta\text{H62-N14-C15(77)}$
8	1200	1222	$\delta\text{C15-N14-C13(15)}$, $\delta\text{C26-C27-C28(10)}$
9	1070	1171	$\delta\text{C35-C36-C31(10)}$, $\delta\text{H61-O44-S41(50)}$, $\delta\text{H60-O40-S37(63)}$
10	1060	1099	$\delta\text{C1-C2-C3(11)}$, $\delta\text{C12-C11-C10(18)}$, $\delta\text{C10-C9-C8(11)}$
11	1010	1037	$\delta\text{C34-C35-C36(15)}$, $\delta\text{C23-C28-C27(11)}$
12	800	823	$\delta\text{N14-C13-C10(13)}$, $\delta\text{C33-C34-C35(12)}$
13	690	731	$\delta\text{O21-C16-C2(13)}$, $\delta\text{O22-C18-C3(11)}$, $\delta\text{C2-C3-C4(15)}$
14	600	655	$\delta\text{O19-C15-N14(12)}$, $\delta\text{O20-C13-N14(13)}$
15		564	$\delta\text{C7-C6-C5(13)}$, $\delta\text{C8-C7-C6(10)}$, $\delta\text{C36-C31-C30(16)}$, $\delta\text{C29-C26-C27(17)}$
16		471	$\delta\text{O39-S37-O38(16)}$, $\delta\text{O43-S41-O42(30)}$

17	371	δ O38-S37-O40(15), δ O44-S41-O43(12), δ O42-S41-O44(29)
18	295	δ S37-C36-C35(18), δ O40-S37-O39(13), δ C18-N17-C23(10), δ C4-C3-C18(21)
19	216	δ C13-C10-C11(10)
20	76	δ N17-C23-C28(17)
21	59	δ S41-C27-C28(11), δ C30-C29-C26(10)
22	45	δ C31-C30-C29(10)

3.2.5.3.2. C-O ve O-H grup titreşimleri

Hidroksil grubuna bağlı olan C-O titreşimi deneysel olarak 1710 cm^{-1} bölgede gözlemlenmiştir. DFT hesaplamalarında ise 1744 cm^{-1} olarak tespit edilmiştir. Elde edilen değerler birbiriyle uyumludur.

Hidroksil grubu germe, düzlem içi bükülme ve düzlem dışı bükülme titreşimlerinden oluşur. Genellikle, hidroksil titreşimlerine sahip olacağı 3500-3200 cm^{-1} aralığında gözlenir. Bu molekülde, 3250 cm^{-1} gözlenen OH gerilmesine, IR spektrumunda kuvvetli bir yoğunluğa yayvan özelliğe sahiptir. HF ve DFT hesaplarımızda 3724 cm^{-1} değerlerinde uyumlu olarak hesaplanmıştır. Monomere ait burulma titreşimleri Tablo 33 de sıralanmıştır.

Tablo 33. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerine Ait Burulma Titreşimleri

Sıra No.	Deneysel frekans (cm^{-1})	Teorik Dalga frekansı (cm^{-1})	TED
	FT-IR	DFT Skala	
1	1050	1046	τ H51-C24-C25-C26(48), τ H53-C28-C27-S41(54), τ H52-C25-C26-C27(15), τ C25-C24-C23-C28(18), τ C24-C23-C28-C27(10)
2	1010	1028	τ H56-C32-C33-C34(15), τ H57-C33-C34-C35(18), τ H58-C34-C35-C36(14), τ H59-C35-C36-S37(18), τ C32-C33-C34-C35(12)
3	960	987	τ H54-C29-C30-C31(45), τ H55-C30-C31-C32(36), τ H46-C4-C3-C2(25), τ H47-C5-C4-C3(20), τ H48-C8-C9-C10(14), τ H49-C9-C10-C11(19)
4	920	935	τ H50-C12-C11-C10(39), τ H45-C1-C2-C16(33), τ C12-C11-C10-C9(10)
5	700	790	τ C6-C5-C4-C3(10), τ C15-N14-C13-C10(11), τ C33-C3-C35-C36(11), τ C34-C35-C36-C31(15)
6	600	696	τ C10-C9-C8-C7(24), τ H62-N14-C15-C11(92)

7	436	τ C1-C2-C3-C18(30), τ C4-C3-C18-N17(12), τ C11-C10-C9-C8(20)
8	295	τ H60-O40-S37-C36(12)
9	166	τ N14-C13-C10-C9(20), τ H61-O44-S41-C27(20)
10	111	τ O40-S37-C36-C31(10), τ C35-C36-C31-C30(13)
11	69	τ O44-S41-C27-C26(22)
12	59	τ C3-C18-N17-C23(10), τ C30-C29-C26-C25(13)
13	38	τ C18-N17-C23-C24(12), τ C8-C7-C6-C5(19), τ C36-C31-C30-C29(12), τ C9-C8-C7-C6(10)
14	24	τ C7-C6-C5-C4(10), τ C31-C30-C29-C26(17)

3.2.5.3.3. C-C titreşimleri

Karbon-karbon germe titreşimleri incelendiğinde aromatik yapı içerisinde C30-C29, C1-C2, 1610 ve 1570 cm^{-1} deneysel değerler gözlenmiştir. DFT teorik sonuçları 1633-1584 cm^{-1} değerlerinde uyumlu olarak hesaplanmıştır. İskelet germe titreşimler, tahmin edilen aralık içinde ortaya ve tüm vibrasyonlar bantlar güçlü ise FT-IR orta yoğunlukta görülmektedir. C-C'nin düzlem içi bükülme titreşimi δ C25-C24-C23 (14) 1495 cm^{-1} , δ C1-C2-C3 (11) 1099 cm^{-1} 'in altında gözlenir.

Mevcut molekülde, düzlem içi titreşimler τ C6-C5-C4-C3 (10) 790 cm^{-1} ve τ C10-C9-C8-C7 (24) 696 cm^{-1} 'de bulunur. Gözlenen titreşimler beklenen bölgededir ve diğer titreşim modlarından etkilenmez. Düzlem dışı bükülme titreşimleri genellikle 700 cm^{-1} 'in altında gözlenir. C,C düzlemde ve düzlem dışı eğilme titreşimlerinde teorik olarak hesaplanmış ve deneysel ve teorik sonuçlar arasında iyi korelasyon gözlenmiştir. Ayrıntılı olarak atom gruplarına ait düzlem dışı eğilme titreşimleri deneysel FT-IR sonuçları ve teorik sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 34 de verilmiştir.

Tablo 34. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerine Ait Düzlem Dışı Eğilme Titreşimleri

Sıra No.	Deneysel frekans (cm^{-1})	Teorik frekans (cm^{-1})	Dalga TED
	FT-IR	DFT Skala	
1	800	805	ω O20-N14-C10-C13(13), ω O19-N14-C11-C15(21), ω C13-C9-C11-C10(12)
2	790	790	ω O22-N17-C3-C18(20), ω O21-N17-C2-C16(23), ω C2-C18-C4-

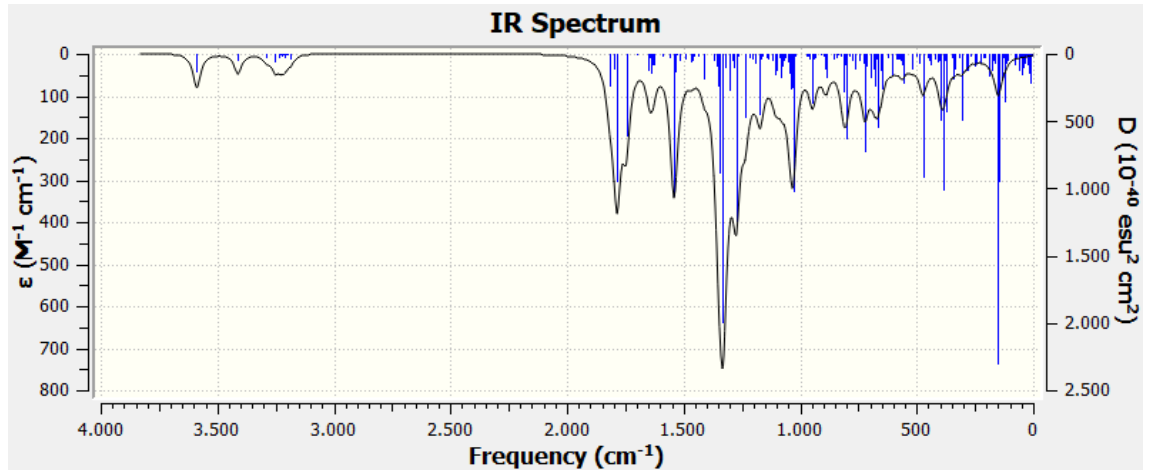
			C3(15)
3	600	624	ω N17-C24-C28-C23(18)
4		497	ω S37-C31-C35-C36(13)
5		382	ω O39-C36-O38-S37(14), ω O42-C27-O44-S41(11), ω O38-C36-O40-S37(14)
6		158	ω C16-C18-C23-N17(15) ω C29-C25-C27-C26(), ω O43-C27-O42-S41(), ω S41-C26-C28-C27()

3.2.5.3.4. N-H ve N-C titreşimler

Amino grubunu içeren bileşikler, N-H bağlarının gerilmesi, bükülmesi ve burulma temel modları gösterir. Diaminodifenil bileşiğimize ait N-H yapılarından bir simetrik bir asimetrik bir germe beklenir. Normal olarak, amin grubu titreşimindeki ikame edilmiş moleküldeki N-H bağları, FT-IR spektrumunun tüm titreşim düzeninde her zaman güvenilir bir yere yerleştirilir. vb. Sıklıkla, aromatik yapıya bağlı primer aminlerde, N-H germe frekansı, $3500-3100\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde meydana gelir.

N-H makaslama (düzlem içi bükülme) titreşimlerinin karakteristik frekansı $1274-1218\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenir.

C23-N17 atom grubuna sahip C-N germe titreşimleri, 1280 cm^{-1} bölgesinde deneysel olarak gözlenmiştir. Bu çalışmada, N17-C23, N17-C16, atom grubuna sahip C-N germe bantları 1292 cm^{-1} ve 1005 cm^{-1} aralığında uyumlu olarak DFT hesaplanmasında bulunmuştur.



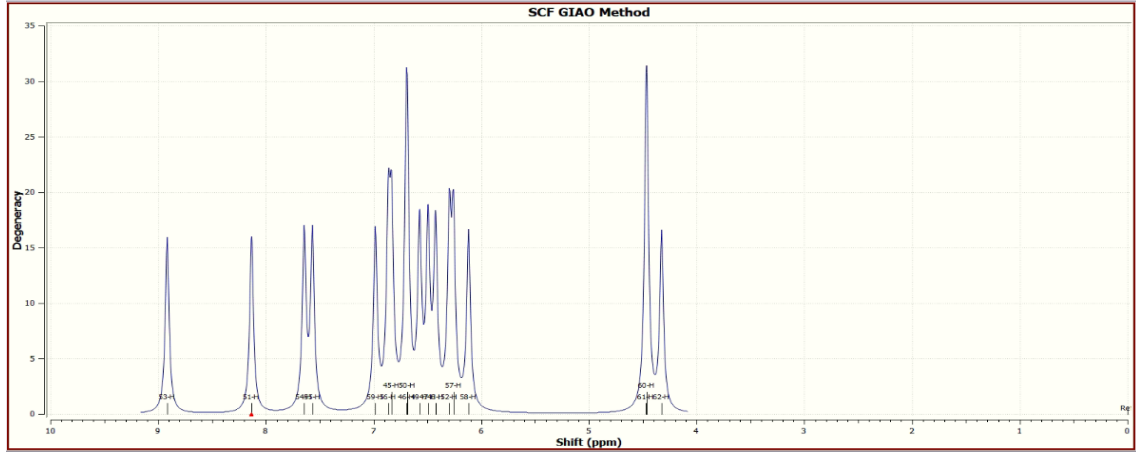
Şekil 50. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin Teorik Olarak Elde Edilen FT-IR Spektrumu

3.2.5.4. NMR Analizleri

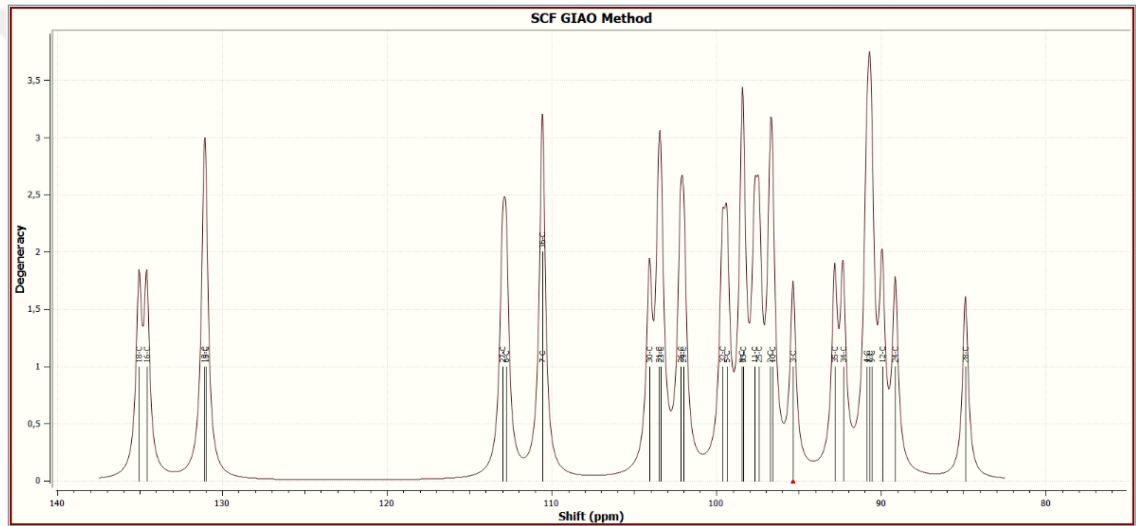
NMR spektrumları bir organik moleküllerin NMR kimyasal kaymaları (δ), ilgilenilen moleküllerdeki protonların nükleer manyetik koruyucu tensörlerini tetrametil silandakilerden çıkartarak hesaplanır.

^{13}C ve ^1H NMR spektrumlarının analizi, başlıklı moleküllerin kimyasal kaymasına ilişkin DFT hesaplamaları, DFT / B3LYP / 6-311 / G (d, p) seviyelerinde bağımsız bir atomik orbital (GIAO) yöntemiyle ölçüldü. Dimetilsülfoksit (DMSO) açısından kimyasal kaymaların hesaplanmasında izotropik koruma değerleri kullanılmıştır. Poliimid (BPDA -DASDA) monomer ^1H -NMR spektrumları için deneysel ve hesaplanan kimyasal kaymalar, Tablo 36'da verilmiştir. Hesaplanan ^{13}C -NMR spektrumunda karbonil grubundaki karbonlar C=O 131.00-135.05 ppm, Aromatik halkadaki karbonlar ise 90-112.76 ppm C=C yapısındaki karbonlar ise 101.98 ppm civarında hesaplanmıştır.

^1H atomları için deneysel olarak gözlemlenen ve teorik olarak hesaplanan kimyasal kaymalar, Poliimid (BPDA - DASDA) monomer molekülü için oldukça düşük aralıktadır. Sülfon grubu içerisinde oksijene bağlı hidrojenler için 4.46-4.47 ppm, aromatik halkaya bağlı hidrojenler 6.12-8.13 ppm ve C=C çifte bağlı hidrojenler ise 7.56-7.64 ppm aralığında gözlenir. ^1H -NMR için DFT yöntemiyle elde edilen deneysel ve teorik kimyasal kaymalar arasındaki lineer korelasyon grafiği Şekil 53 'de gösterilmiştir. Proton kimyasal kaymaların korelasyon katsayısı 0,9382 olduğu görülmektedir. Teorik kimyasal kayma değerlerinin, başlık bileşikleri için deneysel değerlerle iyi bir uyum içinde olduğu görülebilir.



Şekil 51. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin Teorik Olarak Elde Edilen ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 52. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin Teorik Olarak Elde Edilen ^{13}C -NMR Spektrumu

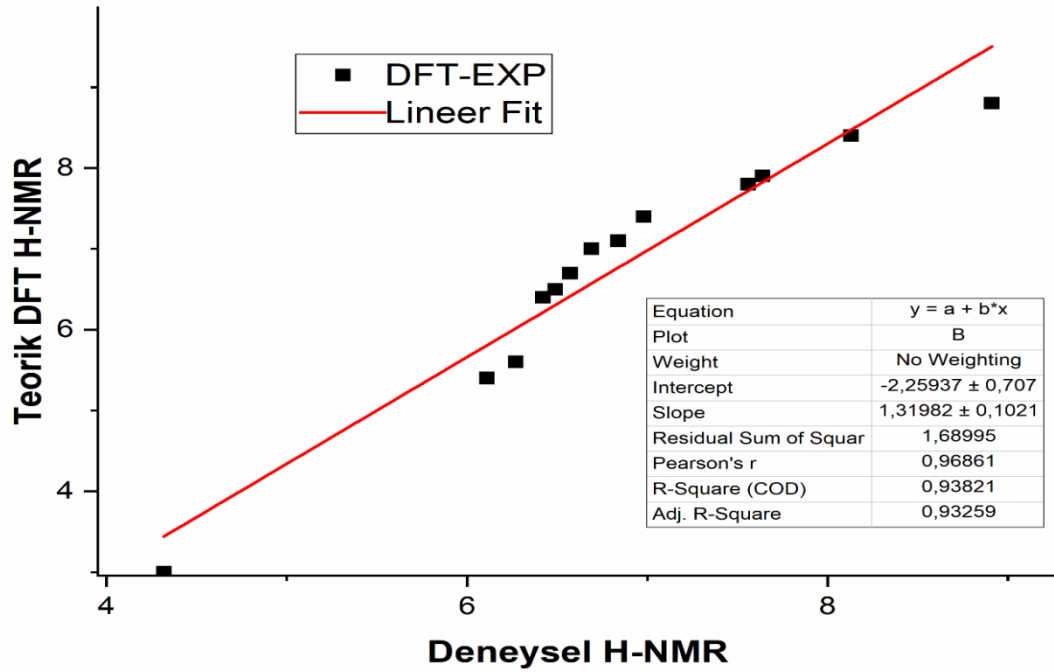
Tablo 35. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin ^{13}C -NMR DFT/TD-DFT (referans=TMS B3LYP/6-311+G(2d,p) GIAO) Kayma Değerleri

Atoms	Shift (ppm)	Atoms	Shift(ppm)
18	135.05	33	98.38
16	134.57	11	97.67
13	131.10	25	97.42
15	131.00	2	96.73
27	112.97	10	96.61
6	112.76	3	95.35

7,36	110.56	35	92.82
30	104.07	34	92.31
31	103.50	4	90.89
23	103.36	1	90.72
26	102.18	9	90.58
29	101.98	12	89.94
32	99.63	24	89.14
5	99.36	28	84.88
8	98.45		

Tablo 36. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin ¹H-NMR DFT/TD-DFT (referans= TMS B3LYP/6-311+G(2d,p) GIAO) Kayma Değerleri

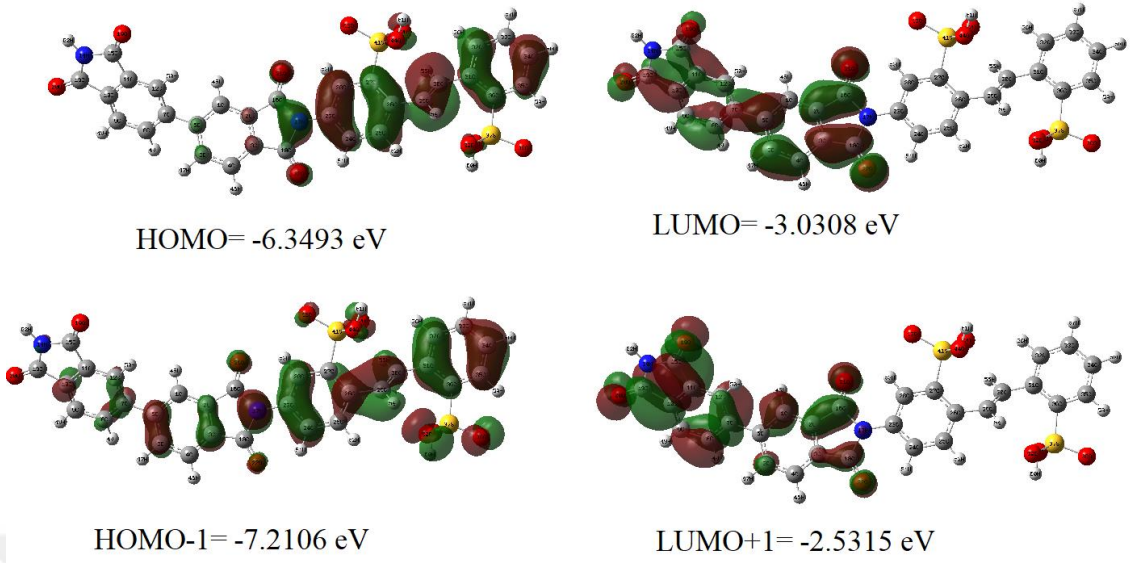
Atoms	Shift (ppm)	Deneysel
53	8.91	8,8
51	8.13	8,4
54	7.64	7,9
55	7.56	7,8
59	6.98	7,4
56,45	6.84	7,1
46,50	6.69	7
49	6.57	6,7
47	6.49	6,5
48	6.42	6,4
52,57	6.27	5,6
58	6.11	5,4
61,60	4.46	3,3(yayvan)
62	4.32	3



Şekil 53. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin Teorik ve Deneysel H-NMR Korelasyon Grafiği

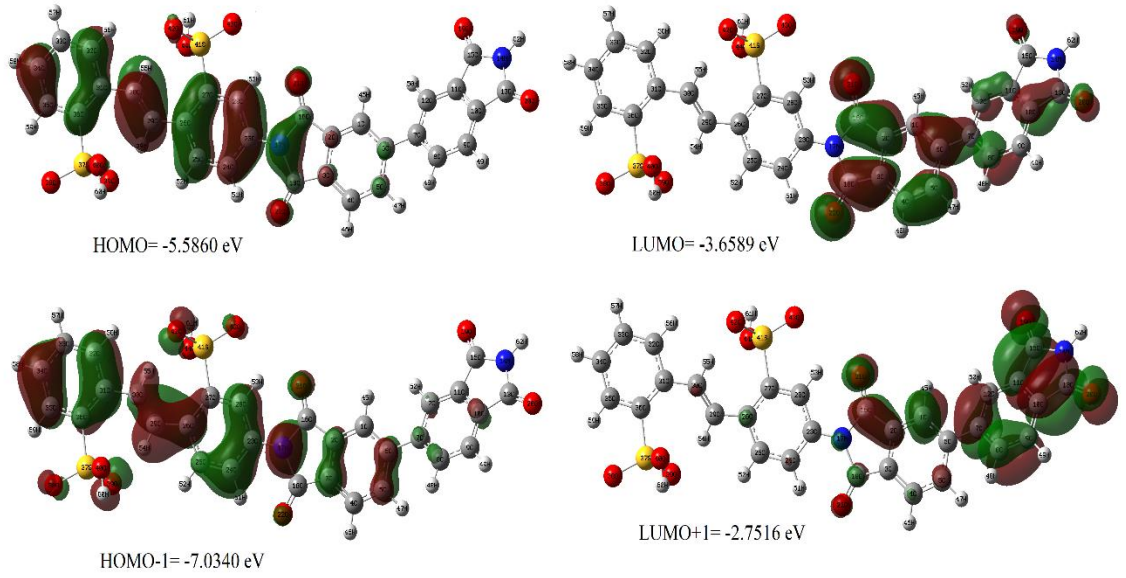
3.2.5.5. HOMO ve LUMO Analizi

Bir moleküldeki orbitallerle ilgili temel elektronik parametreler en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitaldir (LUMO) ve bunların enerji açığından oluşmaktadır. HOMO, bir elektron donörü olarak işlev görebilecek en dıştaki (en yüksek enerji) orbitaldeki elektronlardır. LUMO, elektronları kabul etmek için yeterli alana sahip olan ve elektron akseptör olarak hareket edebilen en içteki (en düşük enerji) orbitaldir. Şekil 54 ve 55 DFT ve TD-DFT metodu ile Poliimid (BPDA - DASDA) monomer için HOMO ve LUMO'nun yoğunluk orbital gösterimidir.



Şekil 54. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer Molekülün DFT İçin HOMO, LUMO Haritaları

Ayrıca bileşiğin E_{LUMO+1} ve E_{HOMO-1} grafikleride alınmıştır. Şekilden moleküle ait DFT metodu için $E_{HOMO} = -6.3493$ eV- $E_{LUMO} = -3.0308$ eV değeri, TD-DFT metodu için $E_{HOMO} = -5.5860$ eV- $E_{LUMO} = -3.6589$ eV değeri hesaplanmıştır. Diğer orbitallerin DFT metodu için $E_{HOMO-1} = -7.2106$ eV- $E_{LUMO+1} = -2.5315$ eV değeri, TD-DFT metodu için $E_{HOMO-1} = -7.0340$ eV- $E_{LUMO+1} = -2.7516$ eV değeri hesaplanmıştır. HOMO ve LUMO orbitalleri, molekülün diğer türlerle etkileşime girme şeklini belirler.



Şekil 55. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer Molekülün TD-DFT İçin HOMO, LUMO Haritaları

Aynı zamanda band boşluğu, kimyasal reaktivitesini ve kinetik stabilitesini karakterize etmeye yardımcı olur[81]. Küçük bir sınır orbital boşluğu olan bir molekülün polarizasyon, sertlik, elektronegatiflik ve diğer reaktif endekslerini de gösterir. Tablo 37 kimyasal reaktivite endekslerini gösterir.

Tablo 37. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer Molekülün HOMO, LUMO, enerji Boşlukları (HOMO – LUMO) ve İlgili Moleküler Özelliklerinin Karşılaştırılması

Moleküler parametreler	DFT (B3LYP / 6-31G (d, s))	TD DFT
E_{HOMO} (eV)	-6.3493	-5.5860
E_{LUMO} (eV)	-3.0308	-3.6589
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	-3.3185	-1.9271
İyonlaşma potansiyeli, IP (eV)	6.3493	5.5860
Elektron ilgisi, EA (eV)	3.0308	3.6589
Elektronegatiflik, χ (eV)	4.6901	4.6224
Kimyasal potansiyel, μ (eV)	-4.6901	-4.6224
Kimyasal sertlik, η (eV)	1.6592	0.9635
Kimyasal yumuşaklık, s (eV ⁻¹)	0.3013	0.5189
Global elektrofiliklik indeksi, ω (eV)	6.6288	11.0880

3.2.5.6. Lineer Olmayan Optik Özellikler (NLO)

Dipol moment, bir molekül içinde uygulanan bir elektrik alanı ile ilgili enerji ilk türevi olarak tanımlandığı bir önemli özelliği, temel olarak vb. Van der Waals tipi dipol-dipol kuvvetler olarak moleküller arası etkileşimler üzerinde çalışmak için kullanılan, dipol momenti büyüdükçe, güçlü moleküller arası çekim olacaktır.[78]

Tablo 5'te, hesaplanan parametreler, yukarıda tarif edilen elektronik dipol momenti (μ) ($i = x, y, z$) ve toplam dipol momenti verilmiştir.

Tablo 38. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomer DFT B3LYP / 6-31G (d, s) Temel Set Kullanılarak Elektrik Hesaplanan Dipol Momentleri(Debye), (α) Polarizability, β Bileşenleri

Parametreler	DFT	Parametreler	DFT
μ_x	-3.0994	β_{xxx}	209.9921
μ_y	-2.1855	β_{xxy}	244.6021
μ_z	-0.9141	β_{xyy}	32.4578
$\mu_{(D)}$	3.9010	β_{yyy}	-5.8212
α_{xx}	-259.9945	β_{xxz}	-14.4331
α_{yy}	-255.8617	β_{xyz}	58.2275
α_{zz}	-273.1904	β_{yyz}	-16.1532
α_{xy}	42.2720	β_{xzz}	11.4582
α_{xz}	-5.6870	β_{yzz}	-3.3079
α_{yz}	10.9289	β_{zzz}	-0.1016
α (au)	-263,0155	β (esu)	$3,4 \times 10^{-31}$

Daha yüksek dipol momenti, moleküler polarizasyon ve hiperpolarize edilebilirlik değerlerinin daha aktif Doğrusal Olmayan Optik (NLO) özellikleri için önemli olduğu bilinmektedir.

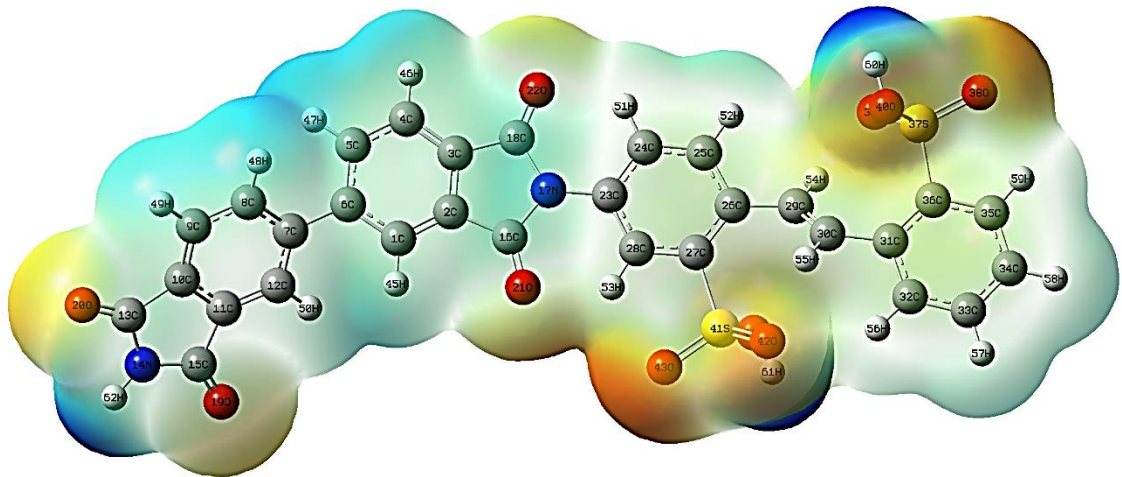
Molekül için hesaplanan dipol momenti Tablo 38'de verilmiştir. Tablo 38, hesaplanan dipol moment değerinin (μ (Debye)) durumunda oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

Ortalama polarizasyon kabiliyeti ($\mu_{(D)}$), polarizasyon kabiliyetinin anizotropisi (β (esu)) ve birinci dereceden hiperpolarizasyon kabiliyeti (α (au)) olan bazı kuantum kimyasal tanımlayıcıları, birçok hesaplama çalışmasında NLO özelliklerini açıklamak için kullanılmıştır. NLO özellikleri, ortalama polarizasyon kabiliyetini, polarizasyon kabiliyetinin anizotropisini ve birinci dereceden hiperpolarizasyon kabiliyetini artırarak artar. Bu teorik araştırmalar, incelenen moleküllerin doğrusal olmayan davranışlarının

mikroskopik kökenini anlamak için yapılmıştır. Bu çalışmada, mevcut bileşiklerin moleküler polarlığı, polarlığın anizotropisi ve moleküler birinci hiperpolarizasyonu araştırılmıştır.

3.2.5.7. Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey (MESP)

Moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi MESP, molekülerin şekil, boyut ve elektrostatik potansiyel değerlerini gösterir ve Poliimid (BPDA - DASDA) monomer molekülü için çizilmiştir. Moleküler elektrostatik potansiyel (MESP) haritalaması, moleküler yapının fizikokimyasal özelliklerini araştırmada çok faydalıdır.[78, 82] Molekülün negatif elektrostatik potansiyele sahip bir kısmı elektrofilik atağa hassastır. MESP haritasındaki kırmızı ve mavi bölgeler, negatif ve pozitif potansiyel bölgelere karşılık gelir ve sırasıyla elektron bakımından zengin ve elektron eksikliği olan bölgeleri ifade eder. Yeşil renk bölgesi ise nötr elektrostatik potansiyeli gösterir. Bu çalışmada, moleküler elektrostatik potansiyel (MESP) haritaları, Şekil 56 da gösterildiği gibi Poliimid (BPDA - DASDA) monomer için haritalandırılmıştır. Poliimid (BPDA - DASDA) monomer durumunda MESP haritası, azot atomlarının etrafında kırmızı renkle karakterize edilen negatif potansiyel bölgelerinin bulunduğunu göstermektedir. Poliimid (BPDA - DASDA) monomer molekülünün azot atomları etrafında nispeten daha büyük bir bölge en negatif potansiyel bölgeyi (koyu kırmızı) temsil eder ve elektrofilik etkileşim için müsaittir. Hidrojen atomu pozitif yükün maksimum kuvvetini taşır (koyu mavi). Aromatik halka bölgesinin çoğunun yeşil renkle temsil edildiği gibi neredeyse nötr bir potansiyel göstermektedir.



Şekil 56. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin DFT Metodu İle Moleküler Elektrostatik Potansiyeli

3.2.5.8. NBO analizi

NBO analizi ile molekülün olası en doğru Lewis yapısı, tüm yörüngelere ait ayrıntılı elektron yoğunluğu hakkında araştırma sunar. NBO yöntemi hem molekül içi hem de moleküller arası etkileşme hakkında bilgi veren dolu ve boş orbital etkileşimlerin değerlendirilmesidir.

Bileşiğimize ait NBO analizinde donör-alıcı etkileşimlerini değerlendirmek için ikinci dereceden Fock matrisi yapıldı. Etkileşim sonucu, idealize Lewis yapısının lokalize NBO'sundan boş bir Lewis olmayan yörüngeye doluluk kaybıdır. Her donör (i) ve alıcı (j) için, $i \rightarrow j$ 'nin yer değiştirmesi ile bağlantılı stabilizasyon enerjisi $E(2)$ olarak tahmin edilmektedir.

NBO analizi, bağlar arasındaki molekül içi etkileşime bağlı olarak yük transferini veya yükün yerinden ayrılmasını açıklamak için yapılmıştır ve ayrıca moleküler sistemlerde yük aktarımı veya konjugatif etkileşimi araştırmak için uygun bir temel sağlar. Bazı elektron donörlerinin yörüngesini, alıcı yörüngesini ve ikinci dereceden mikro bozulma teorisinden kaynaklanan etkileşimli stabilizasyon enerjisini bildirmiştir. Stabilizasyon enerji değeri ne kadar büyükse, elektron vericileri ve elektron alıcıları arasındaki etkileşim o kadar yoğundur, yani elektron donörlerinden elektron alıcılarına daha fazla bağış verme eğilimi ve tüm sistemin konjugasyon derecesi o kadar fazladır.

Elektron yoğunluğunun işgal edilmiş Lewis tipi (bağ ya da yalnız çift) NBO orbitalleri ve resmi olarak kullanılmayan (bağlanma önleyici ya da Rydberg) Lewis NBO olmayan orbitaller arasında yer değiştirmesi, dengeleyici bir donör-alıcı etkileşimi anlamına gelir[75,80]. NBO hesaplaması, bir alt sistemin doldurulmuş yörüngeleri ile başka bir alt sistemin boş yörüngeleri arasındaki bir ikinci sıradaki etkileşimleri anlamak için teorik hesaplama kullanılmıştır. Bu sonuçlar delokalizasyon ve hiperkonjugasyon ölçümleridir. Analiz edilen sonuçlar Tablo 39 da verilmiştir. C23-C24 π bağının C27-C28 grubunda oluşturduğu π^* anti bağ enerjisi 20.08 kcal/mol, C23-C24 π bağının C25-C26 grubunda π^* anti bağ enerjisi 23.01 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerler aromatik halkadaki güçlü konjugasyonu göstermektedir. S37-O39 σ bağının S37-O39 grubundaki σ^* anti bağ enerjisi 1.45 kcal/mol ve S37-O40 grubundaki σ^* anti bağ enerjisi 5.61 kcal/mol şeklindedir.

Tablo 39. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin Seçilmiş NBO Sonuçları, (TD-DFT B3LYP / 6-31G++ (d, p) Temel Set)

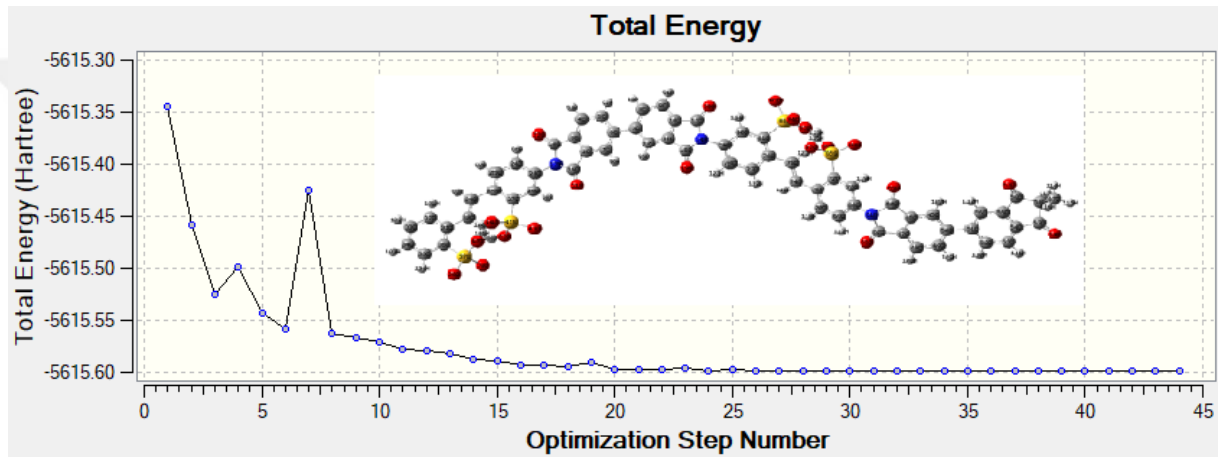
NBO(i)	Tip	ED/e	NBO(j)	Tip	ED//e	E(2) ^a (Kcal/mol)	E(j)-E(i) ^b (a.u.)	F(i,j) ^c (a.u.)
C10-C11	σ	1.96393	C9-C10	σ^*	0.33523	4.59	1.30	0.069
			C9-H49	σ^*	0.01274	2.07	1.18	0.044
			C10-C13	σ^*	0.07435	1.30	1.14	0.035
			C11-C12	σ^*	0.02281	5.00	1.31	0.072
			C11-C15	σ^*	0.07622	1.22	1.13	0.033
			C12-H50	σ^*	0.01373	2.06	1.18	0.044
			C13-N14	σ^*	0.09802	0.76	1.08	0.026
			C13-O20	σ^*	0.01012	3.09	1.23	0.055
			N14-C15	σ^*	0.09611	0.72	1.08	0.025
			C15-O19	σ^*	0.01010	2.97	1.23	0.054
C10-C13	σ	1.97801	C8-C9	σ^*	0.01387	1.28	1.25	0.036
			C9-C10	σ^*	0.02384	3.25	1.27	0.057
			C10-C11	σ^*	0.02944	2.30	1.25	0.048
			C11-C12	σ^*	0.02281	3.02	1.28	0.056
			C13-O20	σ^*	0.01012	0.69	1.20	0.026
			N14-H62	σ^*	0.01412	2.56	1.08	0.047
N14-C15	σ	1.98983	C11-C12	σ^*	0.02281	2.38	1.40	0.052
			C13-N14	σ^*	0.09802	0.66	1.17	0.025
			C13-O20	σ^*	0.01012	2.87	1.32	0.055
			N14-H62	σ^*	0.01412	0.68	1.21	0.026
N14-H62	σ	1.99033	C10-C13	σ^*	0.07435	1.21	1.10	0.033
			C11-C15	σ^*	0.07622	1.26	1.09	0.034
C16-N17	σ	1.98373	C1-C2	σ^*	0.02354	3.48	1.29	0.060
			N17-C23	σ^*	0.02308	2.01	1.20	0.044
			C18-O22	σ^*	0.01206	2.02	1.20	0.044
			C23-C24	σ^*	0.02346	2.58	1.28	0.051
C16-O21	σ	1.99599	C2-C3	σ^*	0.03167	0.57	1.60	0.027
			C2-C16	σ^*	0.05526	1.86	1.59	0.049
C16-O21	π	1.96172	C2-C3	π^*	0.44377	6.28	0.37	0.048
C23-C24	σ	1.97354	C16-N17	σ^*	0.12352	3.14	0.94	0.050

			N17-C23	σ^*	0.02308	1.74	1.15	0.040
			C23-C28	σ^*	0.02628	3.08	1.20	0.054
			C24-C25	σ^*	0.01550	2.89	1.32	0.055
			C24-H51	σ^*	0.02778	1.12	1.20	0.033
			C25-H52	σ^*	0.01151	1.97	1.17	0.043
			C28-H53	σ^*	0.04148	1.36	1.18	0.036
C23-C24	π	1.59966	C25-C26	π^*	0.39241	23.01	0.27	0.071
			C27-C28	π^*	0.34826	20.08	0.27	0.066
C23-C28	σ	1.96403	N17-C18	σ^*	0.13515	3.18	0.90	0.049
			N17-C23	σ^*	0.02308	1.36	1.14	0.035
			C23-C24	σ^*	0.02346	2.97	1.21	0.054
			C24-H51	σ^*	0.02778	1.52	1.19	0.038
			C27-C28	σ^*	0.02042	3.71	1.30	0.062
			C27-S41	σ^*	0.25660	3.68	0.74	0.049
			C28-H53	σ^*	0.04148	1.33	1.18	0.035
S37-O38	σ	1.96551	C31-C36	σ^*	0.03473	0.96	1.34	0.032
			C36-S37	σ^*	0.24482	1.62	0.87	0.035
			S37-O38	σ^*	0.17616	1.18	0.88	0.030
			S37-O39	σ^*	0.19702	5.16	0.88	0.063
			S37-O40	σ^*	0.44230	5.34	0.74	0.063
S37-O39	σ	1.96019	C36-S37	σ^*	0.24482	2.19	0.85	0.041
			S37-O38	σ^*	0.17616	5.62	0.87	0.065
			S37-O39	σ^*	0.19702	1.45	0.87	0.033
			S37-O40	σ^*	0.44230	5.61	0.73	0.064
S37-O40	σ	1.96890	C35-C36	π^*	0.37384	0.98	0.71	0.026
			C36-S37	σ^*	0.24482	1.46	0.76	0.032
			S37-O38	σ^*	0.17616	4.28	0.78	0.054
			S37-O39	σ^*	0.19702	4.78	0.77	0.057
			S37-O40	σ^*	0.44230	3.31	0.64	0.046
O40-H60	σ	1.98836	C36-S37	σ^*	0.24482	1.02	0.77	0.027
S41-O43	σ	1.96529	C26-C27	σ^*	0.03580	0.85	1.33	0.030
			C27-S41	σ^*	0.25660	1.60	0.86	0.035
			S41-O42	σ^*	0.19945	5.07	0.88	0.062
			S41-O43	σ^*	0.16968	1.13	0.89	0.029

3.2.6. Poliimid (BPDA - DASDA) Dimer DFT Çalışması

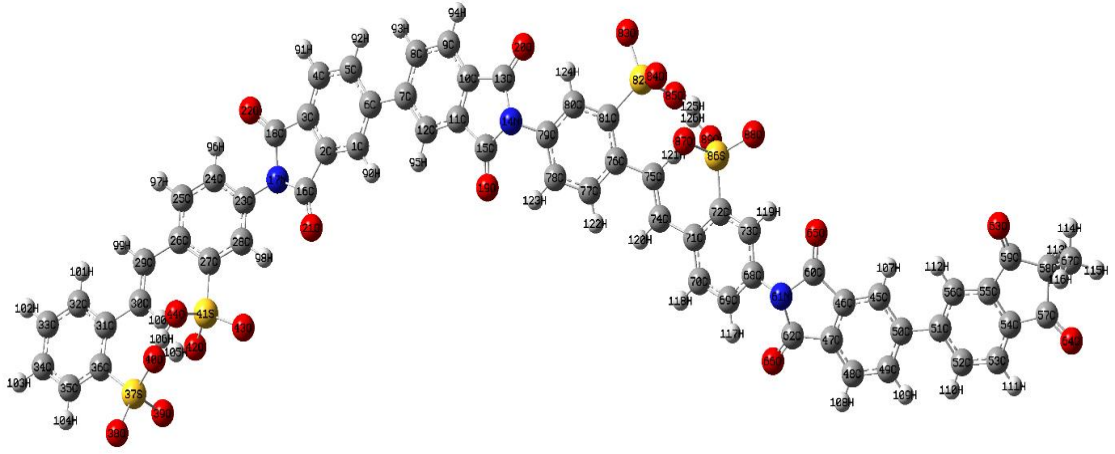
3.2.6.1. Poliimid (BPDA - DASDA) Dimer Geometri Optimizasyonu

Poliimid (BPDA - DASDA) dimere ait optimize edilmiş temel durum yapısı ve total enerji dönüşümü Şekil 57 ve Şekil 58 de verilmiştir.



Şekil 57. Poliimid (BPDA - DASDA) Dimerin Total Enerji Dönüşümü

DFT metodunun B3LPY / 6-31G (d, p) temel seti ile hesaplanan dimer molekülünün optimize edilmiş bağ uzunluğu parametreleri Tablo 40 da listelenmiştir. Fenil halkarındaki bütün bağ uzunlukları ve bağ açıları normal aralıktadır. DFT metodu için C- C bağ mesafeleri 1.358-1.543 Å aralığında, C-N için ise bu değerler C23-N17 1.471 ve N17-C16 1.489 Å değerleri anhidrit ve sülfonik asit arasındaki azot atomuna aittir. Bu bağ polimer iskeletini oluşturmaktadır.



Şekil 58. Poliimid (BPDA - DASDA) Dimerin Optimize Edilmiş Yapı Resmi

Anhidrit gruplarındaki C=O grupları DFT metodu için C18-O22 1.258 Å ve C16-O21 1.257 Å aralığında bulunmuştur, çift bağ karakteristiği olarak literatür ile uyumlu olarak çıkmıştır. Kükürt atomlarının oksijen (S-O) ile oluşturduğu bağ mesafeleri optimizasyon sonucu DFT metodu için S37-O38 1.671 Å, S37-O39 1.668 Å ve S37-O40 1.669 Å olarak bulunmuştur. Kükürt atomlarının karbon (S-C) ile oluşturduğu bağ mesafeleri optimizasyon sonucu DFT metodu için S37-C36 1.779 Å ve C72-S86 1.778 Å olarak bulunmuştur. Sülfon gruplarındaki O-H bağ uzunlukları DFT metodu için O40-H106 1.511 Å ve O89-H125 0.733 Å aralığında uzanır.

Tablo 40. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerine Ait Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Uzunlukları (Å)

Atom grupları	Bağ Uzunlukları DFT	Atom grupları	Bağ Uzunlukları DFT
1 S37-O38	1.67111	35 C16-O21	1.25757
2 S37-O39	1.66820	36 C16-C2	1.54103
3 S37-O40	1.66975	37 C2-C3	1.36756
4 S37-C36	1.77953	38 C3-C18	1.52689
5 O40-H106	1.51123	39 O20-C13	1.25848
6 C35-C36	1.36036	40 C13-N14	1.48184
7 C35-H104	1.07132	41 N14-C15	1.48709
8 C35-C34	1.40365	42 C15-O19	1.25929
9 C35-H103	1.07021	43 N14-C79	1.47135
10 C27-S41	1.78094	44 C80-C81	1.35817
11 S41-O43	1.67106	45 C76-C81	1.40444

12	S41-O44	1.67062	46	H124-C80	1.07033
13	S41-O42	1.66775	47	C81-S82	1.77957
14	O44-H105	0.81717	48	S82-O83	1.67053
15	C27-C28	1.36770	49	S82-O84	1.66921
16	C28-H98	1.07077	50	O84-H126	1.71254
17	C28-C23	1.40911	51	S82-O85	1.67027
18	C23-N17	1.47191	52	C71-C72	1.40985
19	C23-C24	1.39697	53	C72-C73	1.36471
20	N17-C16	1.48951	54	C73-H119	1.06937
21	N17-C18	1.48121	55	C72-S86	1.77880
22	C18-O22	1.25850	56	S86-O87	1.66829
23	S86-O88	1.67164	57	O89-H125	0.73316
24	S86-O89	1.66981	58	C68-N61	1.47169
25	N61-C50	1.48882	59	N61-C62	1.48067
26	C62-O66	1.25725	60	C60-O65	1.25869
27	C60-C46	1.53970	61	C46-C47	1.36608
28	C47-C62	1.52869	62	C47-C48	1.34389
29	C48-H108	1.07084	63	C46-C45	1.35107
30	C45-H107	1.07070	64	C48-C49	1.40729
31	C49-H109	1.07000	65	C55-C59	1.54178
32	C55-C54	1.38041	66	C54-C57	1.53670
33	C57-O64	1.25792	67	C59-O63	1.25891
34	C59-C58	1.54375	68	C58-C57	1.53941

Aromatik halkadaki C-H uzunlukları ise C49-H109 1.070 Å, C45-H107 1.070 Å aralığındadır.

DFT metodu için tüm C-C-C açıları 108° - 126° arasındadır. C46-C47-C62 108.307 ve C55-C59-O63 126.087 arasındadır. Bileşikteki N-C-C açısı 102°-122°'de arasındadır. Tablo 41 bağ uzunlukları parametrelerini vermektedir.

Tablo 41. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerine Ait Teorik Olarak Elde Edilen Bağ Açılıları(°)

Atom grupları	Bağ Açılıları DFT	Atom grupları	Bağ DFT	Açılıları
---------------	-------------------	---------------	---------	-----------

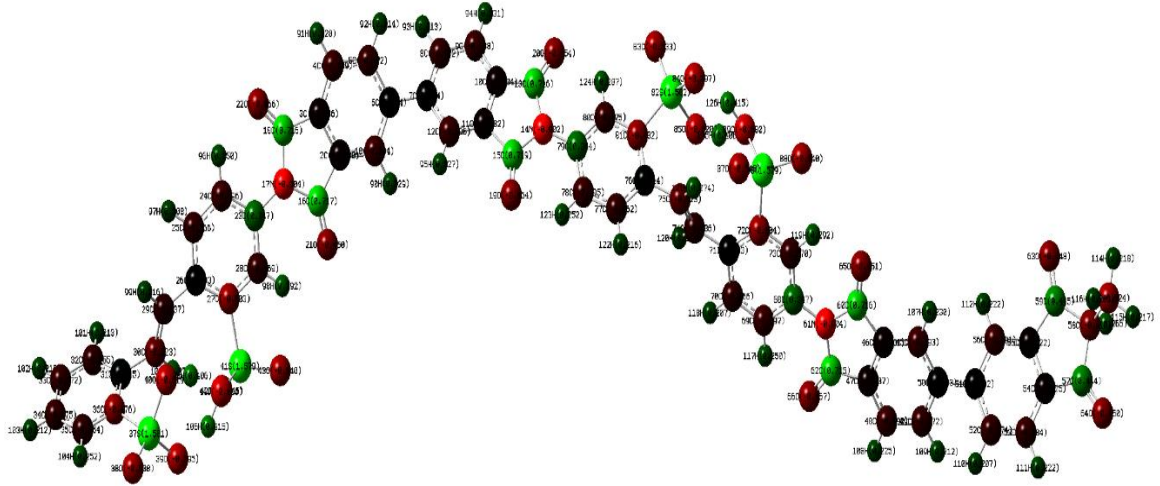
1	O38-S37-O39	110.21461	37	C36-S37-O39	109.74547
2	O38-S37-O40	110.47447	38	C35-C36-C31	120.40114
3	O39-S37-O40	107.72282	39	H104-C35-C36	119.80966
4	C36-S37-O40	109.44666	40	H104-C35-C34	119.78130
5	C36-S37-O38	109.21738	41	C35-C34-C33	120.04563
6	C31-C30-H100	120.39622	42	H100-C30-C29	120.46199
7	C26-C27-S41	119.42324	43	C28-C27S41	120.39570
8	O43-S41-O44	107.67914	44	O43-S41-O42	110.42022
9	O42-S41-O44	110.25226	45	C27-C28-H98	120.03758
10	C23-N17-C16	116.08603	46	C23-N17-C18	112.05389
11	N17-C18-O22	125.16467	47	N17-C16-O21	125.60115
12	O21-C16-C2	125.59129	48	O22-C18-C3	125.32891
13	C2-C3-C18	108.28246	49	H90-C1-C2	121.40921
14	H91-C4-C3	121.21168	50	O19-C15-C11	125.44971
15	O19-C15-N14	125.42982	51	O20-C13-N14	125.40692
16	O20-C13-C10	125.34705	52	C13-C10-C11	108.20948
17	C13-N14-C79	113.70102	53	C15-N14-C79	114.53126
18	H123-C78-C79	120.27511	54	H124-C78-C80	119.89577
19	C80-C81-S82	119.45681	55	C76-C81-S82	120.39174
20	C81-S82-O83	109.23243	56	C81-S82-O84	109.56119
21	C81-S82-O85	109.60472	57	O83-S82-O84	110.28448
22	O84-S82-O85	107.85636	58	O83-S82-O85	110.28286
23	H121-C75-C74	120.72625	59	C71-C72-S86	120.23638
24	C73-C72-S86	119.59995	60	O88-S86-O87	110.53904
25	O88-S86-O89	107.69908	61	O89-S86-O87	110.16187
26	C71-C72-C73	120.16249	62	C69-C68-N61	118.08052
27	C73-C69-N61	122.05207	63	N61-C62-O66	125.19385
28	O65- C60-N61	125.55362	64	O65-C60-C46	125.62891
29	O66-C62-C47	125.41900	65	C60-N61-C62	102.28542
30	C46-C47-C62	108.30789	66	C45-C46-C47	122.35413
31	H107-C45-C46	121.38314	67	O64-C57-C54	125.91973
32	O64-C57-C58	126.07644	68	C55-C59-O63	126.08784

33	O63-C59-C58	125.99860	69	C54-C55-C56	121.67885
34	H113-C58-C57	109.95909	70	H113-C58-C67	108.38111
35	C78-C79-C80	119.95845	71	C76-C77-C78	119.70150
36	H123-C78-C79	120.27511	72	H123-C78-C77	120.42479

DFT metodu için C60-N61-C62 102.285 ve C73-C69-N61 122.052 hesaplanmıştır. Dimerdeki O-S-O açıları 107° - 110° arasındadır. O39-S37-O40 107.722 ve O38-S37-O40 110.474 olarak hesaplanmıştır. C-S-O açıları C36-S37-O39 109.745 şeklinde hesaplanmıştır.

3.2.6.2. Mulliken Atomik Yükleri

Mulliken atomik yüklerin hesaplanması, Poliimid (BPDA - DASDA) dimer molekülü için; Mulliken atomu DFT metodunun B3LYP / 6-31G (d,p) temel setinde hesaplanmıştır. Elde edilen veriler Şekil 59 ve Tablo 42'de sunulmaktadır.



Şekil 59. Poliimid (BPDA - DASDA) Dimerin Mulliken Atom Yükleri Fotosu

Mulliken yükü dağılımı, azot atomu N'nin, N61 -0.904, N17 -0.904 olduğunu gösterir. Bazı C atomlarının pozitif, bazılarının negatif olduğu da gözlenmiştir. Bunlar C30 (-0.323) ve C31(0.015) şeklinde hesaplanmıştır. Oksijen (O) atomları ise negatiftir. O38 -0.538, O39 -0.595 olarak hesaplanmıştır. S atomları ise S37 (1.591) ve S41 (1.579) şeklindedir.

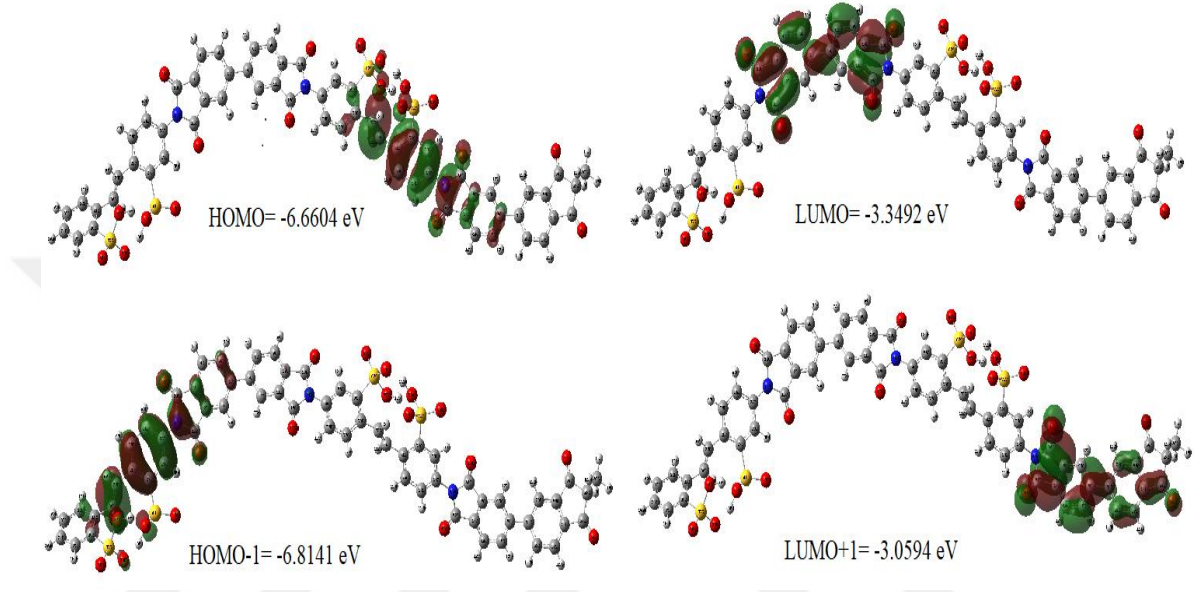
Tablo 42.Poliimid (BPDA - DASDA) Dimer Optimize Mulliken Atom Yükleri

Atom grupları	DFT	Atom grupları	DFT
1 C30	-0.323	60 H101	0.213
2 C31	0.015	61 H102	0.210
3 C32	-0.155	62 H103	0.212
4 C33	-0.172	63 H104	0.252
5 C34	-0.175	64 C29	-0.137
6 C35	-0.154	65 H99	0.216
7 C36	-0.476	66 H100	0.275
8 S37	1.591	67 H105	0.406
9 O38	-0.538	68 H96	0.250
10 O39	-0.595	69 H97	0.208
11 O40	-0.619	70 H98	0.292
12 C23	0.347	71 S41	1.579
13 C24	-0.196	72 O42	-0.545
14 C25	-0.166	73 O43	-0.540
15 C26	0.003	74 O44	-0.600
16 C27	-0.503	75 H106	0.415
17 C28	-0.109	76 O21	-0.450
18 C16	0.717	77 O22	-0.466
19 N17	-0.904	78 H90	0.229
20 C18	0.716	79 H91	0.228
21 C1	-0.194	80 H92	0.224
22 C2	-0.030	81 C7	0.004
23 C3	-0.036	82 C8	-0.172
24 C4	-0.189	83 C9	-0.188
25 C5	-0.172	84 C10	-0.034
26 C6	0.006	85 C11	-0.032
27 H93	0.213	86 C12	-0.106

28	H94	0.231	87	C13	0.716
29	H95	0.227	88	N14	-0.902
30	C76	0.014	89	C15	0.719
31	C77	-0.162	90	H122	0.216
32	C78	-0.195	91	H123	0.252
33	C79	0.344	92	H124	0.267
34	C80	-0.175	93	C75	-0.323
35	C81	-0.492	94	C74	-0.136
36	S82	1.582	95	H120	0.215
37	O83	-0.533	96	H121	0.274
38	O84	-0.597	97	H117	0.250
39	O85	-0.620	98	H118	0.207
40	C68	0.347	99	H119	0.292
41	C69	-0.197	100	C60	0.716
42	C70	-0.166	101	N61	-0.904
43	C71	0.003	102	C62	0.715
44	C72	-0.504	103	O65	-0.451
45	C73	-0.170	104	O66	-0.467
46	C45	-0.193	105	H107	0.230
47	C46	-0.031	106	H108	0.225
48	C47	-0.037	107	H109	0.212
49	C48	-0.190	108	C54	-0.025
50	C49	-0.172	109	C55	-0.022
51	C50	0.003	110	C56	-0.191
52	C51	0.002	111	H110	0.207
53	C52	-0.174	112	H111	0.222
54	C53	-0.184	113	H112	0.222
55	C57	0.444	114	O63	-0.448
56	C58	-0.410	115	O64	-0.450
57	C59	0.445	116	H113	0.265
58	C67	-0.524	117	H114	0.218
59	H116	0.203	118	H115	0.217

3.2.6.3. HOMO ve LUMO Analizleri

Şekil 60 DFT metodu ile Poliimid (BPDA - DASDA) dimer için HOMO ve LUMO'nun yoğunluk orbital gösterimidir.



Şekil 60. Poliimid (BPDA - DASDA) Dimer Molekülün DFT İçin HOMO, LUMO Haritaları

Ayrıca bileşiğin E_{LUMO+1} ve E_{HOMO-1} grafikleride alınmıştır. Şekilden moleküle ait DFT metodu için $E_{HOMO} = -6.6604$ eV $E_{LUMO} = -3.3492$ eV değeri hesaplanmıştır. Diğer orbitaller için; DFT metodu için $E_{HOMO-1} = -6.8141$ eV $E_{LUMO+1} = -3.0594$ eV değeri hesaplanmıştır. Ve Tablo 43 kimyasal reaktivite endekslerini gösterir.

Tablo 43. BPDA - DASDA) Dimer Molekülüne Ait Elektronegatiflik (χ) ve Küresel Elektrofil (ω) vb. Değerleri

Moleküler parametreler	DFT(B3LYP / 6-31G (d, s))
E_{HOMO} (eV)	-6.6604
E_{LUMO} (eV)	-3.3492
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV)	-3.3112
İyonlaşma potansiyeli, IP (eV)	6.6604
Elektron ilgisi, EA (eV)	3.3492
Elektronegatiflik, χ (eV)	5.0048
Kimyasal potansiyel, μ (eV)	-5.0048

Kimyasal sertlik, η (eV)	1.6556
Kimyasal yumuşaklık, s (eV ⁻¹)	0.3020
Global elektrofiliklik indeksi, ω (eV)	7.5646

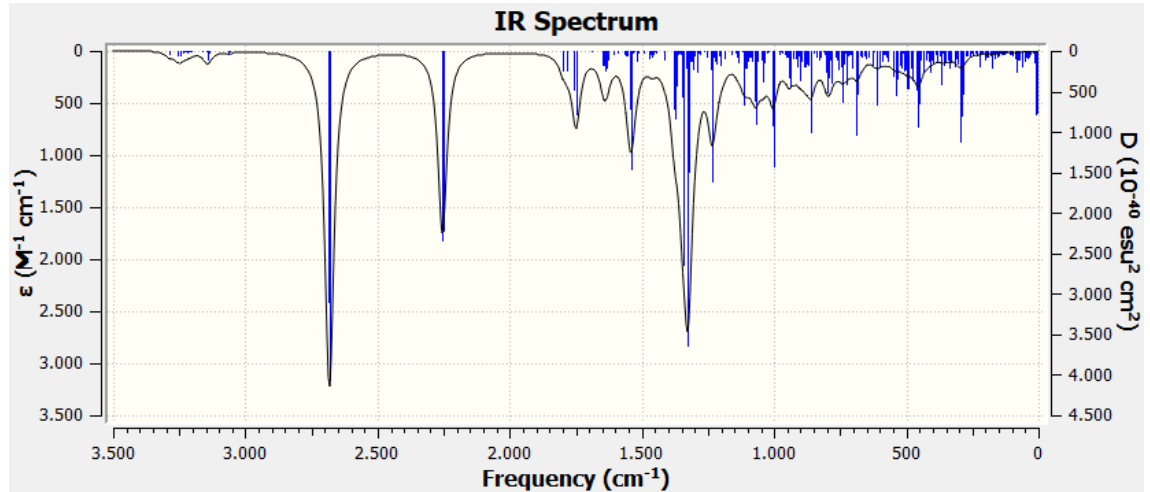
3.2.6.4. Lineer Olmayan Optik Özellikler (NLO)

Dipol moment, bir molekül içinde uygulanan bir elektrik alanı ile ilgili enerji ilk türevi olarak tanımlandığı bir önemli özelliği, temel olarak vb. Van der Waals tipi dipol-dipol kuvvetler olarak moleküller arası etkileşimler üzerinde çalışmak için kullanılan, dipol momentini büyüdükçe, güçlü moleküller arası çekim olacaktır.

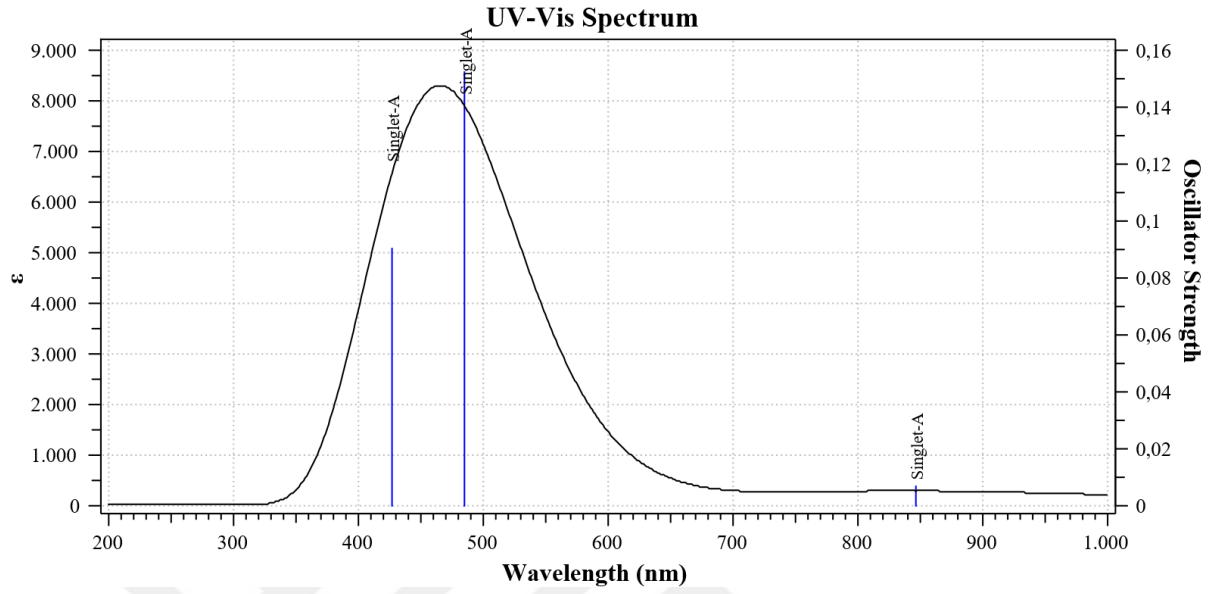
Tablo 44'te hesaplanan parametreler, yukarıda tarif edilen elektronik dipol momentini (μ ($i = x, y, z$)) ve toplam dipol momentini verilmiştir.

Tablo 44. DFT B3LYP / 6-31G (d, s) Temel Set Kullanılarak Elektrik Hesaplanan Dipol Momentleri(Debye), (au) Polarisability, β Bileşenleri

Parametreler	DFT	Parametreler	DFT
μ_x	6.8345	β_{xxx}	3373.0817
μ_y	0.3157	β_{xxy}	-246.8421
μ_z	4.4565	β_{xyy}	-124.0118
$\mu(D)$	8.1652	β_{yyy}	94.6027
α_{xx}	-394.6594	β_{xxz}	1061.9546
α_{yy}	-557.5822	β_{xyz}	-16.5239
α_{zz}	-562.7621	β_{yyz}	61.9923
α_{xy}	197.0794	β_{xzz}	-66.9466
α_{xz}	0.2198	β_{yzz}	-5.3079
α_{yz}	-5.3258	β_{zzz}	-3.1016
α (au)	-505.0012	β (esu)	3.3×10^{-31}



Şekil 61. Poliimid (BPDA - DASDA) Dimerin Teorik Olarak Elde Edilen FT-IR Spektrumu



Şekil 62. Poliimid (BPDA - DASDA) Monomerin TD-DFT UV Spektrumu

4. SONUÇ

Yapılan çalışmada poli kondenzasyon kullanılarak sentezlenen poliiimidlerin teorik analizi gerçekleştirilmiştir. Yüksek performanslı polimer elektrolit membran yakıt hücresi için yüksek iletkenliğe ve iyi stabiliteye sahip olan proton değişim membranı olarak kullanılmaya uygundur. Yakıt hücresi membranları üzerinde etkili olan poliiimid, SPI, kopoliimid membranlarının tasarımını içermektedir. Poliiimid bazlı yakıt hücre membranları ticari Nafion membranına göre çeşitli avantajlara sahip olsa da, hala bazı dezavantajlar vardır. Modifiye edilmiş poliiimid yakıt hücre membranlarının pratik kullanımını engelleyen en önemli problem, su dengesinin olmamasıdır.

Çalışma konusu olan poliiimidler son zamanlardaki literatür raporları, silika, titanya, seramik ve karbon nanofiller içeren poliiimid kompozit membranlarına uygunluğa sahiptir. Bu membranlar yakıt hücresi operasyonu için iyi sonuçlar göstermektedir. Katkı maddeleri yakıt hücresi performansını sadece optimum su alımında değil, aynı zamanda gözenek yapısını ayarlayarak ek proton taşıma yolu sunar. Bununla birlikte, poliiimid kompozit membranlar üzerinde yapılan araştırmalar hala yetersizdir. Poliiimid yakıt hücre membranlarının geleceği sadece yeni yapısal tasarımlara dayanmakla kalmaz, aynı zamanda kompozit membran çalışmaları gerektirmektedir. Sentezlenen SPDI lar PEMFC nin Nafion gibi güçlü membranlara rakip olabilir. Bu araştırma teorik analizi ve deneysel karşılaştırması içermektedir.

Sonuç olarak elde edilmiş poliiimidlerin başlangıç maddeleri kolay ve ucuz temin edilebileceği, proton iletme kapasitesinin bulunabileceği veya artırılabilirliği gibi özellikleri dikkate alındığında membran olarak kullanılabilir potansiyelleri mevcuttur. Aromatik poliiimidler termal, mekanik ve elektriksel özelliklerinin ve kimyasal dirençlerinin çok iyi olmasından dolayı yüksek performans polimerleri sınıfına dahil edilmektedirler. Bu polimerlerin en önemli dezavantajı çözünürlüklerinin az olmasıdır. Geleceğin enerji kaynağı olacak olan yakıt pilleri için elde edilmesi planlanan polimer membranların ülkemiz ekonomisine önemli katkı sağlayacağı tahmin edilmektedir.

Sentezlenen poliiimidler oligomerik yapıdadır. Teorik çalışmalar monomer-dimer üzerinde çalışılarak polimer zinciri hakkında bilgi alınmıştır. Polimer zincirlerinde tekrarlanan monomer sayısı çok fazla olduğundan gerek bilgisayar kapasitesi gerek

bilgisayar kullanım zamanı bakımından uygun değildir. Monomer birimleri 58 ve 62 atomdan oluşmaktadır. Dimer olarak bakıldığında ise 120 civarında her iki molekülü kapsar. Mevcut olan program ve bilgisayar gücü daha fazlasını çalıştırmakta ama çok zaman gerektirmektedir. Daha önce polimer üzerinde yapılan DFT çalışmaları tekrarlanan birimlerin çok az bir miktarda HOMO ve LUMO enerjilerine etki etmektedir. 0.10-0.20 eV civarındaki bu değişiklik göz önüne alınarak polimer zinciri için oluşumu ve geçerli sonuçlar öngörülebilir.

Polimer ağırlıklı DFT çalışmalarının tamamında bu çalışma düzeni öngörülmektedir. DFT çalışmaları ile deneysel çalışmaları iyi bir uyum sergilemektedir. Monomer-dimer polimerin modeli olarak değerlendirilir. Yapıda tekrarlanan bağ çeşitleri incelenerek uzun zincirdeki bağ karakterizasyonu tespit edilir. Kondenzasyon tipi bir polimerizasyonla elde edilen poliimitlere ait geometrik optimizasyonların monomerik ve oligomerik orbital enerji seviyeleri, HOMO, LUMO, naturel bağ analizleri (NBO) harmonik hareket sonucu oluşan titreşim frekans değerleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Polimer modelleme hızlı büyüyen bir alandır. Öncelikli olarak uzmanlık alanı olmaya devam etmektedir, çünkü tercih edilen yöntemler ve mevcut yöntemlerin kısıtlamaları hala değişmektedir, bu nedenle araştırmacının sürekli olarak yeni gelişmelerden haberdar kalması gerekmektedir. Alternatif yöntemlerin zorluğundan dolayı grup katkısı ve QSPR yöntemleri alanın temelini oluşturmuştur. Bununla birlikte, mezoskala ve diğer yığın simülasyonları daha yaygın hale gelmektedir. Araştırmacılara önce hangi özelliklerin hesaplanması gerektiğini düşünmeleri ve daha sonra bu özellikler için mevcut olan yöntemleri ve yazılım paketlerini keşfetmeleri önerilir.

5. KAYNAKLAR

1. Daud, W.R.W., et al., *PEM fuel cell system control: A review*. Renewable Energy, 2017. **113**: p. 620-638.
2. Wu, H.-W., *A review of recent development: Transport and performance modeling of PEM fuel cells*. Applied Energy, 2016. **165**: p. 81-106.
3. Park, S., J.-W. Lee, and B.N. Popov, *A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(7): p. 5850-5865.
4. Arshad, A., et al., *Energy and exergy analysis of fuel cells: A review*. Thermal Science and Engineering Progress, 2019. **9**: p. 308-321.
5. Araya, S.S., et al., *A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(46): p. 21310-21344.
6. Chen, H., et al., *Mechanism analysis of starvation in PEMFC based on external characteristics*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(11): p. 5437-5446.
7. Guerrero Moreno, N., et al., *Approaches to polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and their cost*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **52**: p. 897-906.
8. Ramadhani, F., et al., *Optimization strategies for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) application: A literature survey*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **76**: p. 460-484.
9. Wu, J. and X. Liu, *Recent Development of SOFC Metallic Interconnect*. Journal of Materials Science & Technology, 2010. **26**(4): p. 293-305.
10. *AFC Energy to build Surrey fuel cell microgrid*. Fuel Cells Bulletin, 2017. **2017**(7): p. 1.
11. *AFC Energy making progress on fuel cell system at Southern Oil*. Fuel Cells Bulletin, 2018. **2018**(12): p. 6.
12. Zhang, Y., et al., *Coagulation performance and mechanism of polyaluminum ferric chloride (PAFC) coagulant synthesized using blast furnace dust*. Separation and Purification Technology, 2015. **154**: p. 345-350.
13. Zhang, Y., et al., *Synthesis, purification and characterization of polyaluminum ferric chloride (PAFC) with high (Al+Fe)b content*. Separation and Purification Technology, 2015. **146**: p. 311-316.
14. Antolini, E., *The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: A review of recent improvements*. Applied Energy, 2011. **88**(12): p. 4274-4293.
15. Wee, J.-H., *Carbon dioxide emission reduction using molten carbonate fuel cell systems*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **32**: p. 178-191.
16. Kim, D.J., M.J. Jo, and S.Y. Nam, *A review of polymer-nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **21**: p. 36-52.
17. Neburchilov, V., et al., *A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells*. Journal of Power Sources, 2007. **169**(2): p. 221-238.
18. Damo, U.M., et al., *Solid oxide fuel cell hybrid system: A detailed review of an environmentally clean and efficient source of energy*. Energy, 2019. **168**: p. 235-246.

19. Ashok, R.S., Y.B. Shtessel, and M. Ghanes, *Sliding Mode Control of Hydrogen Fuel Cell and Ultracapacitor Based Electric Power System: Electric Vehicle Application*. IFAC-PapersOnLine, 2017. **50**(1): p. 14794-14799.
20. Shen, Z., et al., *Efficient purification and chemical energy recovery from urine by using a denitrifying fuel cell*. Water Research, 2019. **152**: p. 117-125.
21. Yue, M., et al., *Review on health-conscious energy management strategies for fuel cell hybrid electric vehicles: Degradation models and strategies*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(13): p. 6844-6861.
22. Cheng, X., et al., *A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation*. Journal of Power Sources, 2007. **165**(2): p. 739-756.
23. Goñi-Urtiaga, A., D. Presvytes, and K. Scott, *Solid acids as electrolyte materials for proton exchange membrane (PEM) electrolysis: Review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(4): p. 3358-3372.
24. Zhang, L., et al., *Recent advances in proton exchange membranes for fuel cell applications*. Chemical Engineering Journal, 2012. **204-206**: p. 87-97.
25. Omrani, R. and B. Shabani, *Review of gas diffusion layer for proton exchange membrane-based technologies with a focus on unitised regenerative fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(7): p. 3834-3860.
26. Lipkowitz, K.B. and T.R. Cundari, *Reviews in Computational Chemistry* 25. 2007: p. 6-451.
27. Tsipis, A.C., *DFT flavor of coordination chemistry*. Coordination Chemistry Reviews, 2014. **272**: p. 1-29.
28. Albert, R. and W.M. Malone, *Semi-empirical calculation of reactivity ratios*. 1973. **42**(1): p. 245-255.
29. Williams, C.I., M.A. Whitehead, and B.J. Jean-Claude, *A semi-empirical and ab initio study of diazoazole cycloaddition reactions with ethyne, ynamine, and cyanoethyne*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 1999. **491**(1): p. 103-121.
30. Hobza, P., et al., *Ability of empirical potentials (AMBER, CHARMM, CVFF, OPLS, Polte) and semi-empirical quantum chemical methods (AMI, MNDO/M, PM3) to describe H-bonding in DNA base pairs; comparison with ab initio results*. Chemical Physics Letters, 1996. **257**(1): p. 31-35.
31. Posada, F., P. Malfreyt, and J.L. Gardette, *Hydrogen abstraction from poly(propylene) and poly(propylene oxide) by hydroxyl radicals: a computational quantum semi-empirical study*. Computational and Theoretical Polymer Science, 2001. **11**(2): p. 95-104.
32. Meng, Z., A. Dölle, and W. Robert Carper, *Gas phase model of an ionic liquid: semi-empirical and ab initio bonding and molecular structure*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2002. **585**(1): p. 119-128.
33. Figeys, H.P. and P. Dedieu, *An improved semi-empirical Hückel-method for the study of physico-chemical properties of aromatic systems*. Theoretica chimica acta, 1967. **9**(1): p. 82-91.
34. Kupka, T., *β -Lactam antibiotics. Spectroscopy and molecular orbital (MO) calculations: Part I: IR studies of complexation in penicillin-transition metal ion systems and semi-empirical PM3 calculations on simple model compounds*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1997. **53**(14): p. 2649-2658.

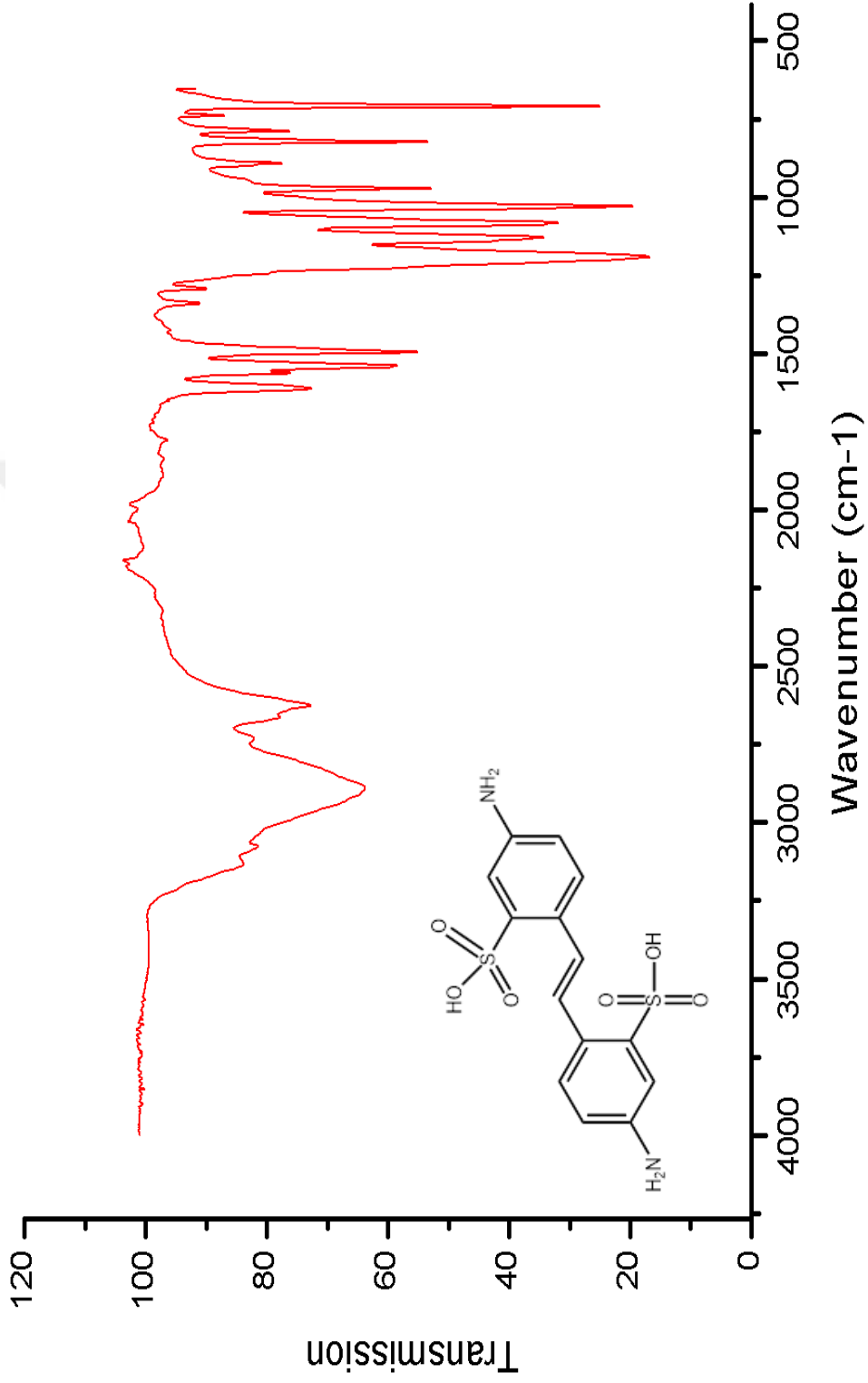
35. Wu, W., S.-j. Zhong, and S. Shaik, *VBDF(s): a Hückel-type semi-empirical valence bond method scaled to density functional energies. Application to linear polyenes*. Chemical Physics Letters, 1998. **292**(1): p. 7-14.
36. Cundari, T.R., J. Deng, and W. Fu, *PM3(tm) parameterization using genetic algorithms*. International Journal of Quantum Chemistry, 2000. **77**(1): p. 421-432.
37. Young, D.C., *Computational Chemistry a Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. John Wiley & Sons, Inc., 2001: p. 307-318.
38. Petke, J.D., J.L. Whitten, and A.W. Douglas, *Gaussian Lobe Function Expansions of Hartree–Fock Solutions for the Second-Row Atoms*. The Journal of Chemical Physics, 1969. **51**(1): p. 256-262.
39. Tinland, B., *An AB initio SCF LCAO MO study of the electronic structure of ammonia*. Chemical Physics Letters, 1968. **2**(7): p. 433-434.
40. Kansız, S. and N. Dege, *Synthesis, crystallographic structure, DFT calculations and Hirshfeld surface analysis of a fumarate bridged Co(II) coordination polymer*. Journal of Molecular Structure, 2018. **1173**: p. 42-51.
41. Chumakov, Y., et al., *Quantum chemical studies of spin crossover polymers: Periodic DFT approach*. Polyhedron, 2009. **28**(9): p. 1955-1957.
42. Liu, Y. and H. Liu, *Development of 3D polymer DFT and its application to molecular transport through a surfactant-covered interface*. 2018. **64**(1): p. 238-249.
43. Kim, J., et al., *Kohn–Sham approach for fast hybrid density functional calculations in real-space numerical grid methods*. Computer Physics Communications, 2018. **230**: p. 21-26.
44. Nardo, V.M., et al., *SERS and DFT study of indigo adsorbed on silver nanostructured surface*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018. **205**: p. 465-469.
45. Rezanian, J., et al., *Synthesis and DFT calculations of some 2-aminothiazoles*. Journal of Molecular Structure, 2018. **1157**: p. 300-305.
46. Farag, A.M. and A.M. Fahim, *Synthesis, biological evaluation and DFT calculation of novel pyrazole and pyrimidine derivatives*. Journal of Molecular Structure, 2019. **1179**: p. 304-314.
47. Möhle, K. and H.-J. Hofmann, *Stability Order of Basic Peptide Conformations Reflected by Density Functional Theory*. Molecular modeling annual, 1998. **4**(2): p. 53-60.
48. Wu, J., *Density functional theory for chemical engineering: From capillarity to soft materials*. AIChE Journal, 2006. **52**(3): p. 1169-1193.
49. Scharoch, P. and M. Winiarski, *An efficient method of DFT/LDA band-gap correction*. Computer Physics Communications, 2013. **184**(12): p. 2680-2683.
50. Rai, D.P., et al., *A comparative study of a Heusler alloy Co₂FeGe using LSDA and LSDA+U*. Physica B: Condensed Matter, 2012. **407**(18): p. 3689-3693.
51. Touia, A., M. Ameri, and I. Ameri, *Synthesis, crystal structure and physical properties of the thulium filled skutterudite TmFe₄P₁₂ under the effect of the pressure: LDA and LSDA calculation*. Optik, 2015. **126**(21): p. 3253-3259.
52. Gallego-Planas, N. and M.A. Whitehead, *The molecular structure of pentasil and pentagerma [I.I.I] propellanes from relativistic self-interaction corrected density functional theory with Vosko–Wilk and Nusair correlation: the LSD–SIC–*

- VWN-R theory. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 1997. **391**(1): p. 51-60.
53. Gupta, V.P., *Chapter 5 - Density Functional Theory (DFT) and Time Dependent DFT (TDDFT)*, in *Principles and Applications of Quantum Chemistry*, V.P. Gupta, Editor. 2016, Academic Press: Boston. p. 155-194.
 54. •, A.K.-K.T.P., M.G.P.H.R. •, and M.K. Shukla, *Handbook of Computational Chemistry*. 2012: p. 3-2565.
 55. Cui, M., et al., *An ab initio study of C40, C40+, C40H4, Nb+@C40, Nb+C39 and Nb+@C40H4 clusters*. Chemical Physics Letters, 1999. **309**(5): p. 344-350.
 56. Magalhães, A.L., *Gaussian-Type Orbitals versus Slater-Type Orbitals: A Comparison*. Journal of Chemical Education, 2014. **91**(12): p. 2124-2127.
 57. Zhao, H., et al., *The binding of calcium ion with different groups of superplasticizers studied by three DFT methods, B3LYP, M06-2X and M06*. Computational Materials Science, 2018. **152**: p. 43-50.
 58. El Ibrahim, B., et al., *Theoretical evaluation of some α -amino acids for corrosion inhibition of copper in acidic medium: DFT calculations, Monte Carlo simulations and QSPR studies*. Journal of King Saud University - Science, 2018.
 59. Van den Akker, H.E.A., *Lattice Boltzmann simulations for multi-scale chemical engineering*. Current Opinion in Chemical Engineering, 2018. **21**: p. 67-75.
 60. Sasanuma, Y., *Intramolecular Interactions of Polyethers and Polysulfides, Investigated by NMR, Ab Initio Molecular Orbital Calculations, and Rotational Isomeric State Scheme: An Advanced Analysis of NMR Data*, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. 2003, Academic Press. p. 213-280.
 61. Pochylski, M., et al., *Molecular orientation in binary liquid mixtures from excess Cotton-Mouton constant*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **224**: p. 146-150.
 62. Woźniak, Z. and M.S. Kaczmarek, *Molecular parameters describing intermolecular interactions in the electrooptical Kerr effect*. Journal of Molecular Liquids, 2007. **130**(1): p. 108-111.
 63. Boyle, L.L., *On the Cotton-Mouton effect of a liquid*. Chemical Physics Letters, 1967. **1**(9): p. 404-406.
 64. Gómez, E.d.V., L.B. Avale, and M.C. Gimenez, *Percolation of hydrogen atoms adsorbed on Cu(100) surfaces: DFT, Monte Carlo and finite size scaling techniques*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(14): p. 7083-7094.
 65. Martin-Bragado, I., et al., *Kinetic Monte Carlo simulation for semiconductor processing: A review*. Progress in Materials Science, 2018. **92**: p. 1-32.
 66. Duan, X., et al., *Monte Carlo study on a complex of cationic polymers and anionic lipid monolayer*. Polymer, 2016. **104**: p. 138-148.
 67. Professor Jonathan Hirst, U.o.N., Nottingham, UK, *Simulating Enzyme Reactivity Computational Methods in Enzyme Catalysis*. 2017: p. 4-558.
 68. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*. 2017: p. 5-661.
 69. Qiao, J. and W. Zhao, *Efficient technique for ab-initio calculation of magnetocrystalline anisotropy energy*. Computer Physics Communications, 2019. **238**: p. 203-213.

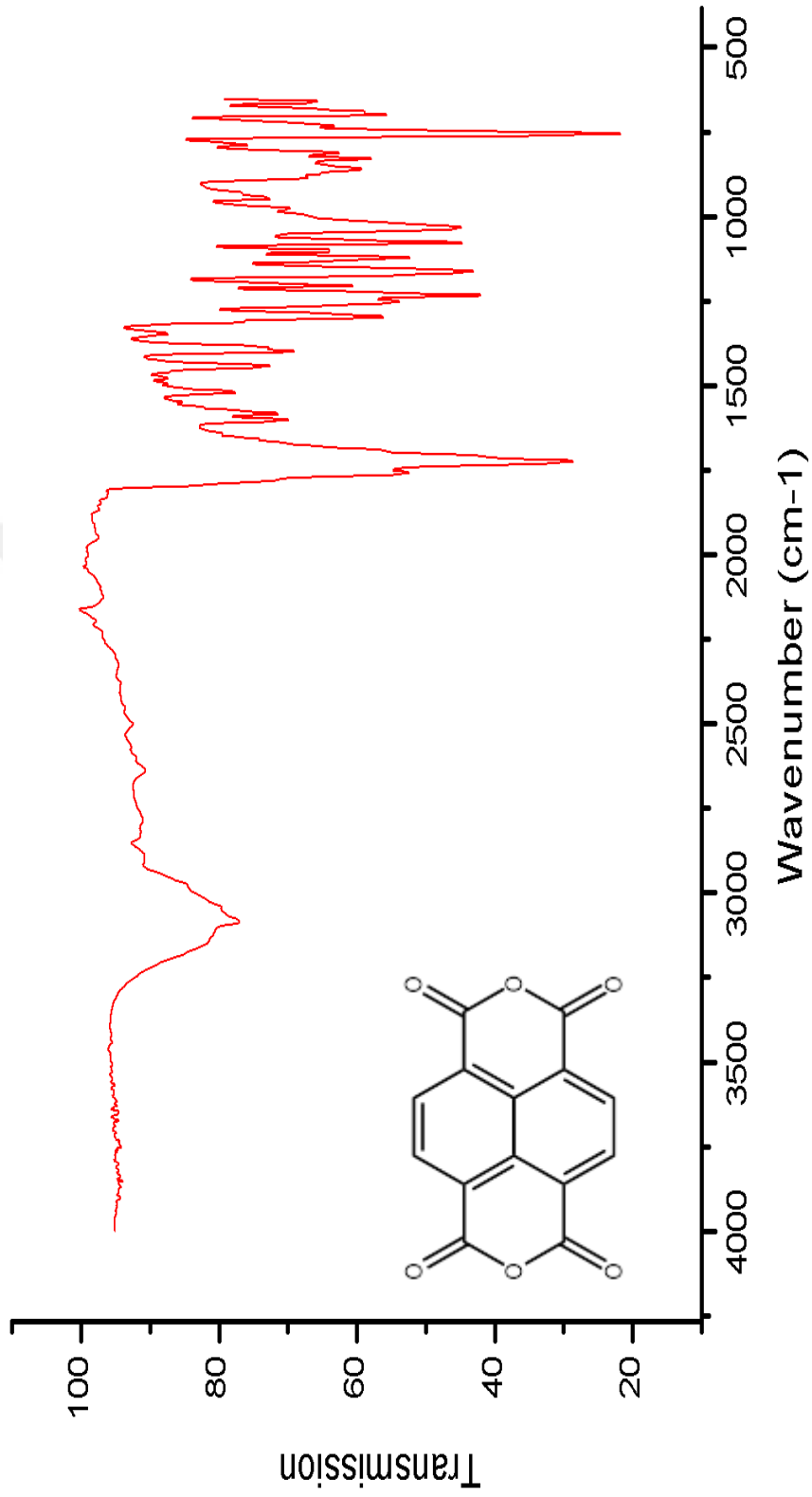
70. Pokluda, J., et al., *Ab initio calculations of mechanical properties: Methods and applications*. Progress in Materials Science, 2015. **73**: p. 127-158.
71. Chen, Z., et al., *Multiscale modeling and simulations of responsive polymers*. Current Opinion in Chemical Engineering, 2019. **23**: p. 21-33.
72. Tashiro, K. and M. Gakhutishvili, *Crystal structure of cellulose-iodine complex*. Polymer, 2019.
73. Lu, S., et al., *Monitoring the glass transition temperature of polymeric composites with carbon nanotube buckypaper sensor*. Polymer Testing, 2017. **57**: p. 12-16.
74. Jorge, S., J.J. Freire, and A. Rey, *On the use of the gaussian chain as a monte carlo simulation model for the equilibrium properties of polymer solutions*. 1997. **6**(1): p. 271-286.
75. Bhuvaneshwari, R., et al., *Molecular structure, vibrational spectroscopic (FT-IR, FT-Raman), NBO, HOMO and LUMO analysis of morpholinium oxalate by density functional method*. Journal of Molecular Structure, 2018. **1173**: p. 188-195.
76. Suvitha, A., S. Periandy, and P. Gayathri, *NBO, HOMO–LUMO, UV, NLO, NMR and vibrational analysis of veratrole using FT-IR, FT-Raman, FT-NMR spectra and HF–DFT computational methods*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. **138**: p. 357-369.
77. Doust Mohammadi, M. and M. Hamzehloo, *The adsorption of bromomethane onto the exterior surface of aluminum nitride, boron nitride, carbon, and silicon carbide nanotubes: A PBC-DFT, NBO, and QTAIM study*. Computational and Theoretical Chemistry, 2018. **1144**: p. 26-37.
78. Binoy, J., M.K. Marchewka, and V.S. Jayakumar, *The ‘partial resonance’ of the ring in the NLO crystal melaminium formate: Study using vibrational spectra, DFT, HOMO–LUMO and MESP mapping*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013. **104**: p. 97-109.
79. Safia, H., et al., *Density functional theories study of the interactions between host β -Cyclodextrin and guest 8-Anilino-naphthalene-1-sulfonate: Molecular structure, HOMO, LUMO, NBO, QTAIM and NMR analyses*. Journal of Molecular Liquids, 2019. **280**: p. 218-229.
80. Sharma, K., et al., *Spectroscopic behavior, FMO, NLO and NBO analysis of two novel aryl boronic acid derivatives: Experimental and theoretical insights*. Journal of Molecular Structure, 2019. **1181**: p. 474-487.
81. Priya, M.K., et al., *Molecular Structure, Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, ^{13}C and ^1H NMR) Analysis, HOMO-LUMO Energies, Mulliken, MEP and Thermal Properties of New Chalcone Derivative by DFT Calculation*. Materials Today: Proceedings, 2019. **8**: p. 37-46.
82. Arivazhagan, M., et al., *The spectroscopic (FT-IR, FT-Raman), MESP, first order hyperpolarizability, NBO analysis, HOMO and LUMO analysis of 1,5-dimethyl naphthalene by density functional method*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014. **131**: p. 636-646.

6. EK ŞEKİLLER

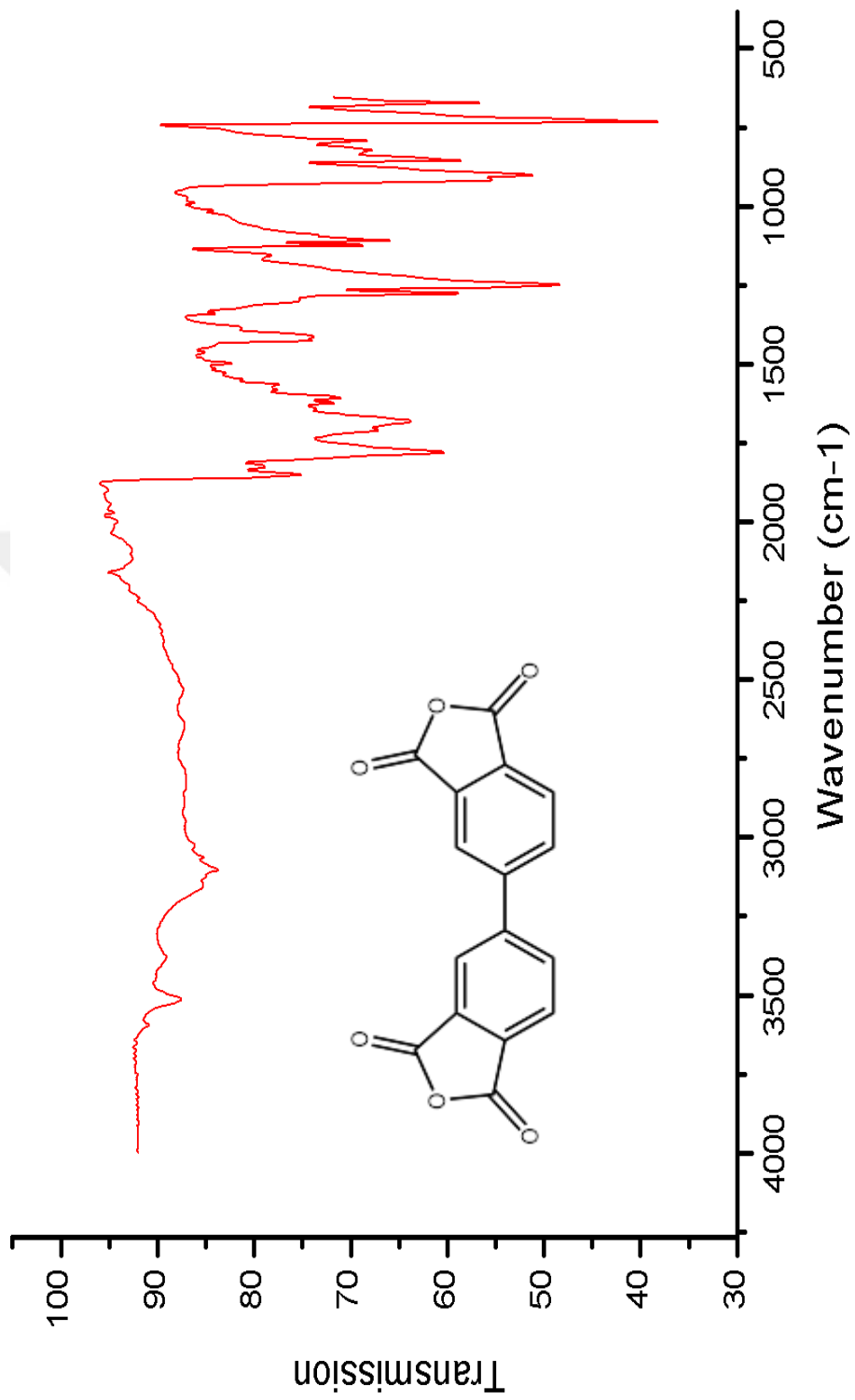




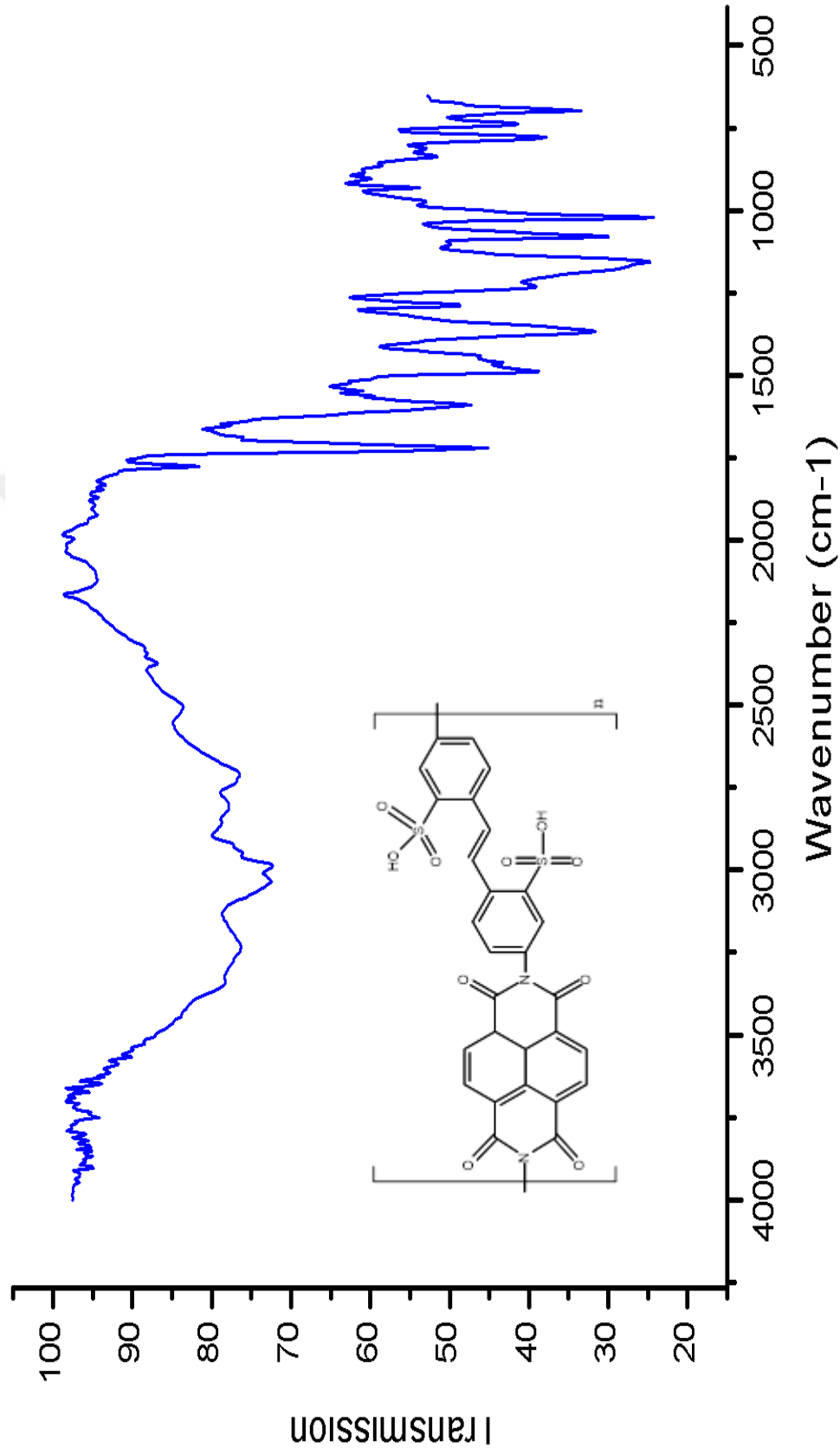
Ek Şekil 1. 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisülfonik Asit FT-IR Spektrumu



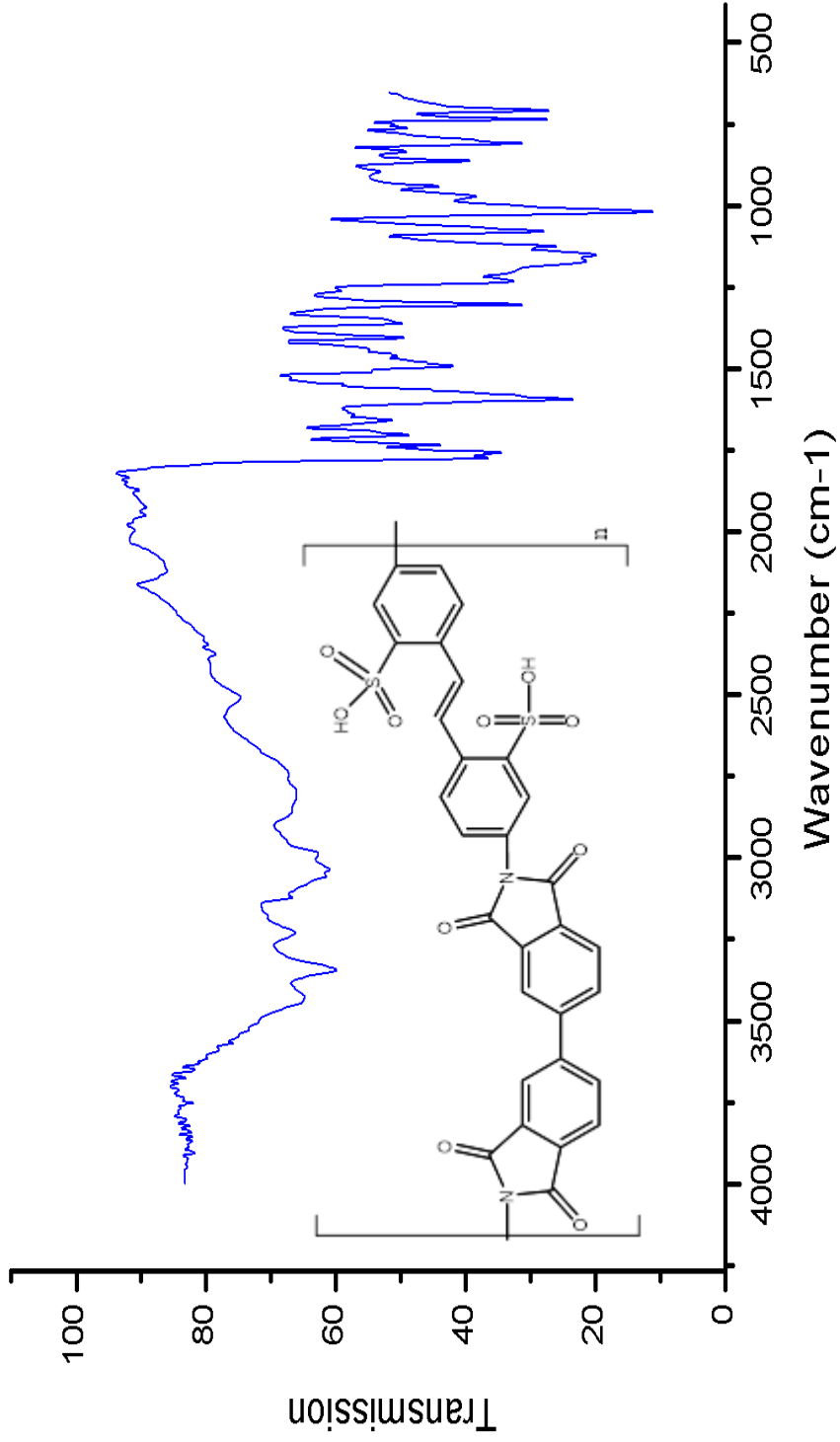
Ek Şekil 2. 1,4,5,8-Naftalentetrakarboksilik Dianhidrit FT-IR Spektrumu



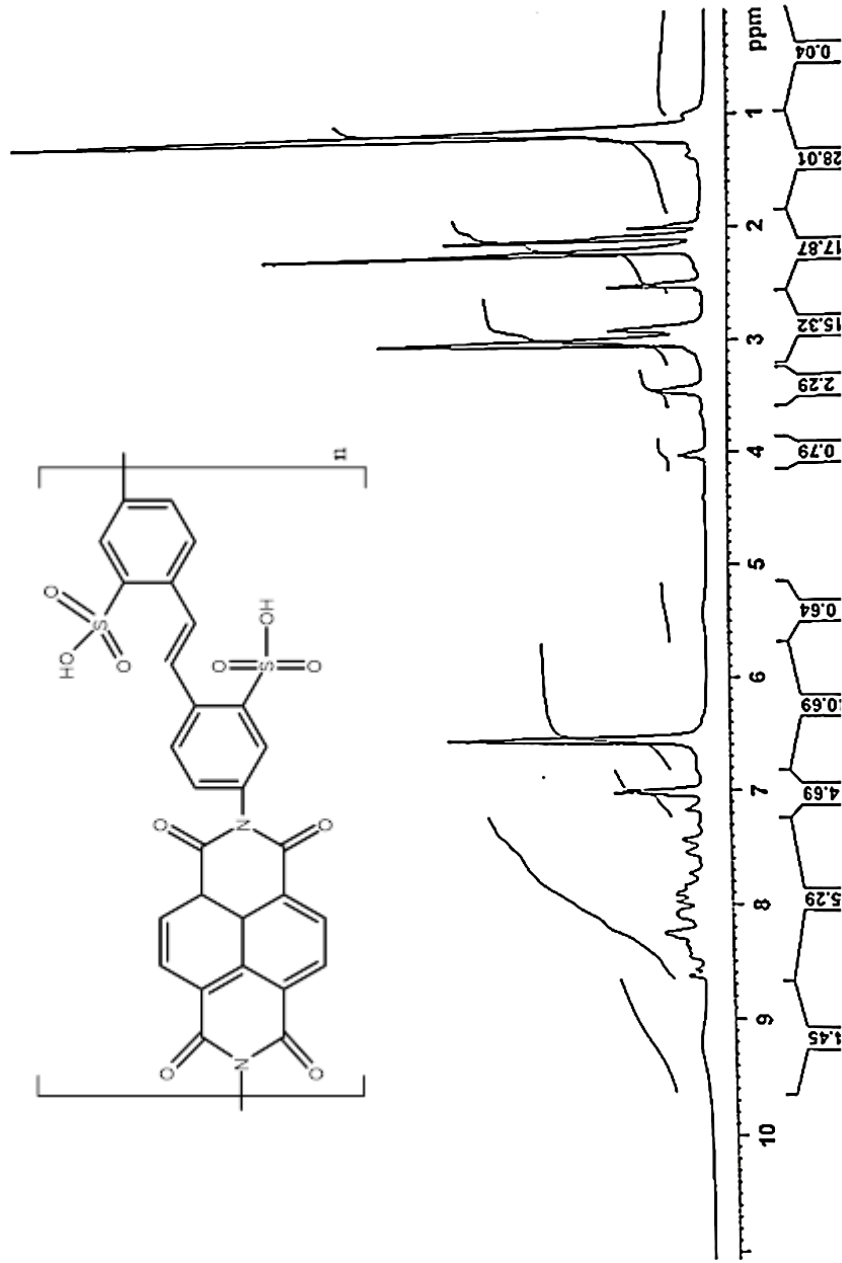
Ek Şekil 3. 3,3',4,4'-Bifeniltetrakarboxilik Dianhidrit FT-IR Spektrumu



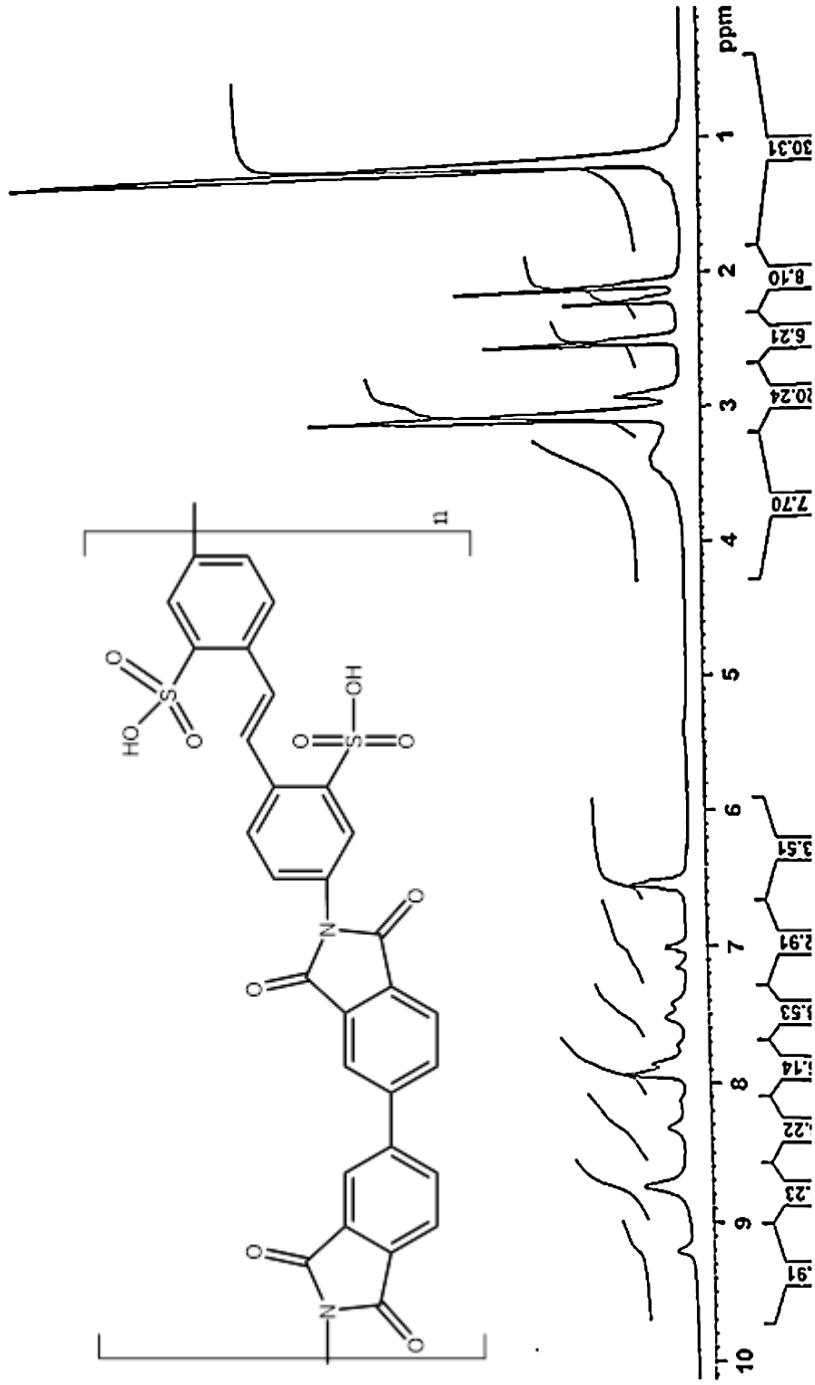
Ek Şekil 4. 1,4,5,8-Naftalentetrakarboksilik Dianhidrit ile Polimid SPI-1 FT-IR Spektrumu



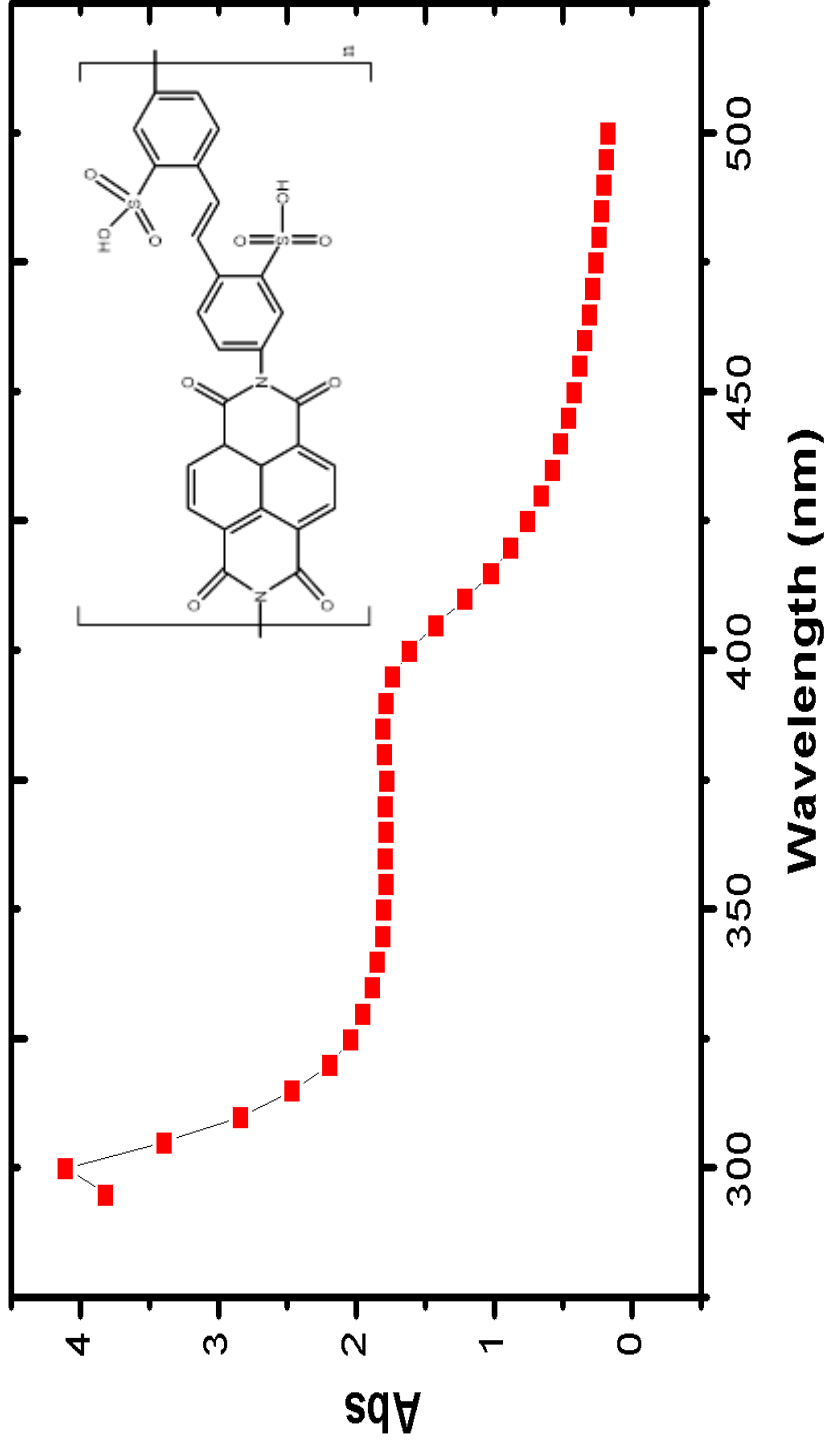
Ek Şekil 5. 3,3',4,4'-Bifeniltetrakarboksilik Dianhidrit ile Poilimid SPI-2 FT-IR Spektrumu



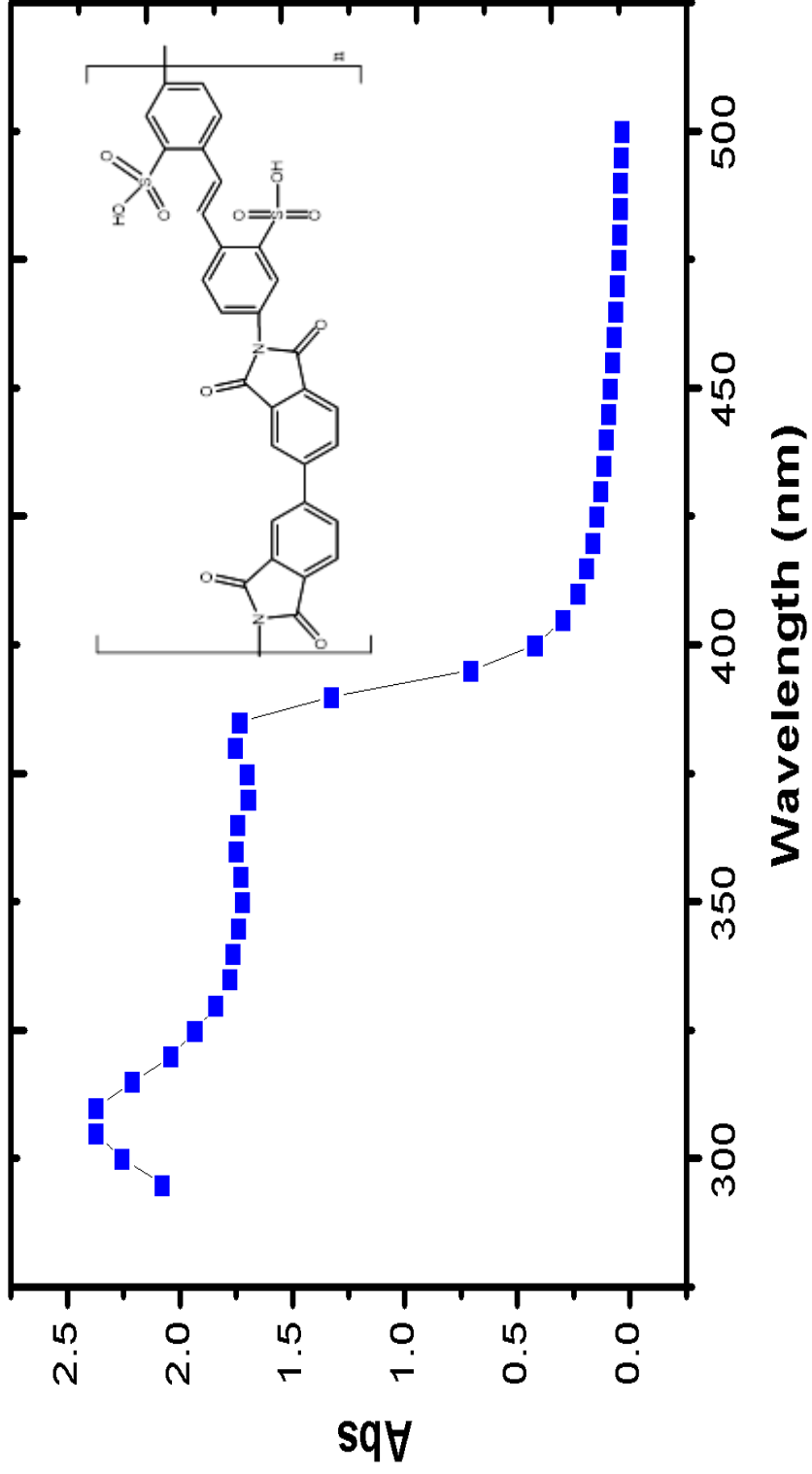
Ek Şekil 6. 1,4,5,8-Naftalentetrakarboksilik Dianhidrit ile Polimid SPI-1 ¹H-NMR Spektrumu



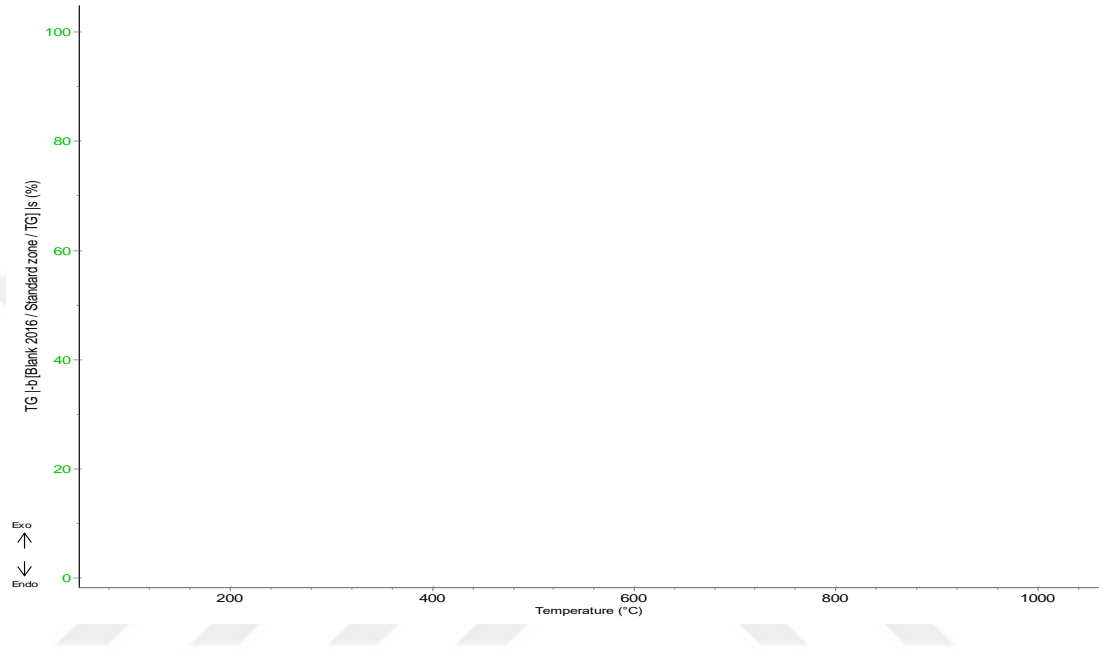
Ek Şekil 7. 3,3',4,4'-Bifeniltetrakarboksilik Dianhidrit ile Poilimid SPI-2 ¹H-NMR Spektrumu



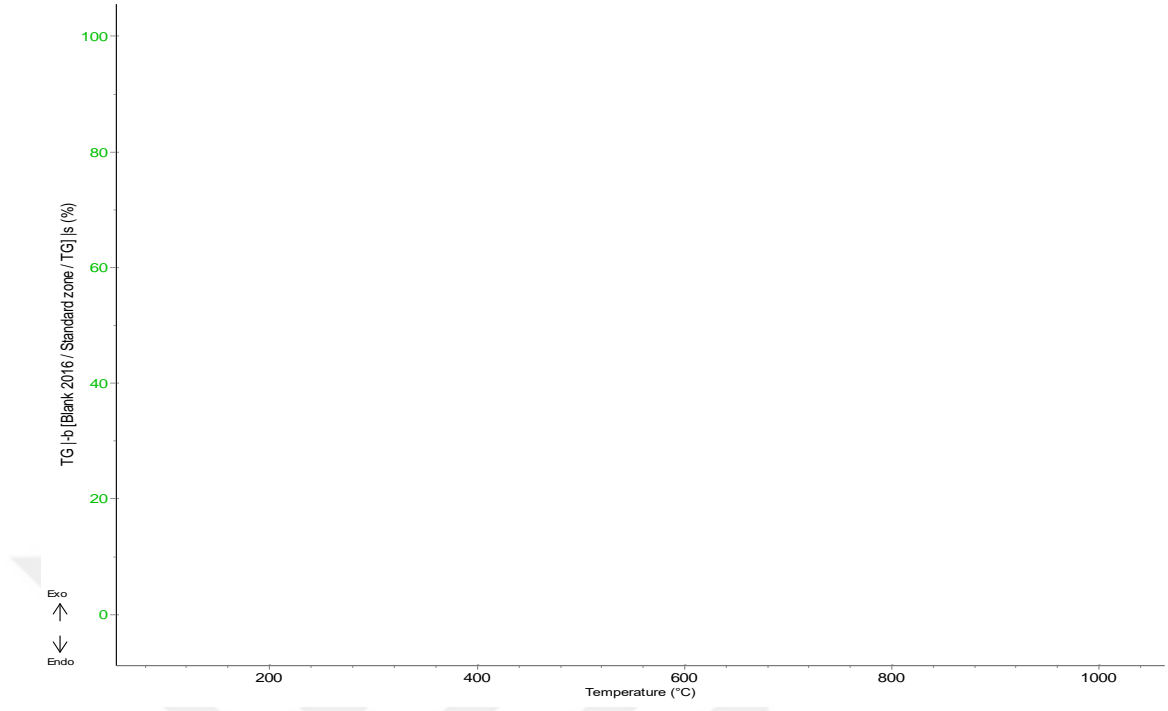
Ek Şekil 8. 1,4,5,8-Naftalentetrakarboksilik Dianhidrit ile Poilimid SPI-1 UV-VIS Spektrumu



Ek Şekil 9. 3,3',4,4'-Bifeniltetrakarboxilik Dianhidrit ile Polimid SPI-2 UV-VIS Spektrumu



Şekil 10. Poliimid (NTDA – DASDA) in TGA Grafiği



Şekil 12. Poliimid (BPDA – DASDA) in TGA Grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : GÜNEŞ ULUÇAY NEMLİ

Doğum Tarihi : 14.02.1992

Doğum Yeri : KARS

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Öğrenim Durumu :

Lise : 2005-2010 Kars Cumhuriyet Lisesi

Lisans : 2010-2014 Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans : 2015-2019 Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı

1. Ümit YILDIKO, İsmail ÇAKMAK, Güneş ULUÇAY NEMLİ, “Synthesis And Characterization Polyimide (BPDA - DASDA) Via Condensation Polymerization Technique And Density Functional Theory (DFT) Analysis” International Turkic World Congress on Science and Engineering, 17-18 June 2019, Niğde - Turkey

