

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

BAZI SÜLFONLANMIŞ POLİİMİDLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, DFT HESAPLAMALARI VE AIM ANALİZİ

Aslıhan Aycan TANRIVERDİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO

OCAK-2022
KARS



**T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**BAZI SÜLFONLANMIŞ POLİİMİDLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, DFT HESAPLAMALARI VE AIM ANALİZİ**

**Aslıhan Aycan TANRIVERDİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO**

**OCAK -2022
KARS**

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek lisans öğrencisi Aslıhan Aycan TANRIVERDİ'nin Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı “BAZI SÜLFONLANMIŞ POLİİMİDLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, DFT HESAPLAMALARI VE AIM ANALİZİ” adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Öğretim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy ile kabul edilmiştir.

.. / .. / 20..

Adı ve Soyadı

İmza

Başkan :

Üye :

Üye :

Üye :

Üye :

Doktora savunmasında;
5 jüri üyesi Yüksek
lisans savunmasında
3 jüri üyesi
bulunmalıdır.

Dikkat:
Çıktı almadan önce
siliniz.

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .. / .. / 20.. gün ve ...
... / sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. 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

Aslıhan Aycan TANRIVERDİ

Tarih

ÖZET

(Yüksek Lisans Tezi)

BAZI SÜLFONLANMIŞ POLİİMİDLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, DFT HESAPLAMALARI VE AIM ANALİZİ

Aslıhan Aycan TANRIVERDİ

Kafkas Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO

Yüksek performanslara sahip polimerler olan poliimidler bir çok uygulama alanında ve malzeme yapımında kullanılmaktadır. Çalışmalarımızla ve denemelerimizle kendimizi geliştirme aşamasında olduğumuz konu olan poliimidlerin, özellikle de fonksiyonelleştirilmiş poliimidlerin incelenmesi literatür ve bilim camiası için anlamlı olacaktır. Burada, sentezlenen iki farklı özgün diamine, iki farklı dianhidritler (BPDA ve PTCDA) ve ayrıca sülfonik asitleri yapısında barındıran DSD kullanılarak poliamik asitin termal çözelti imidizasyonu yöntemiyle iki farklı üstün özelliklere sahip SPI'lar sentezlenmiştir. Sentezlenen SPI'ların çeşitli spektroskopik karakterizasyonları (¹H-NMR, FT-IR, UV-VİS, DSC ve TGA/DTA) ve çeşitli çözücülerde çözünürlük testleri gerçekleştirilmiştir. Son zamanlarda popüler olan hesaplamalı kimya'nın en önemli uygulamalarından moleküler modelleme ile moleküllerin üç boyutlu yapılarını ve tepkimelerini bulmak ve göstermek için kullanılan DFT çalışmaları ve AIM analizleri SPI'ların oligomer birimlerine uygulanmış ve quantum kimyasal hesaplamaları yapılmış ve literatüre kazandırılmak üzere sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Sülfonlanmış poliimidler, Poliamik asit, Sentez, Karakterizasyon, DFT, AIM, Hidrasyon.

2022, 142 Sayfa

ABSTRAT

(M. Sc. Thesis)

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION, DFT CALCULATIONS AND AIM ANALYSIS OF SOME SULFONATED POLYIMIDES

Aslıhan Aycan TANRIVERDİ

Kafkas University

Graduate School of Applied and Natural Sciences

Department of Chemistry

Supervisor Asistant Professor Ümit YILDIKO

Polyimides, which are polymers with high performance, are used in many application areas and material production. The examination of polyimides, especially functionalized polyimides, which we are in the process of improving ourselves with our studies and trials, will be meaningful for the literature and scientific community. Herein, A-B-C type SPIs with two different superior properties were synthesized by thermal solution imidization method of polyamic acid using two different unique diamines synthesized, two different dianhydrides (BPDA and PTCDA) and also DSD containing sulfonic acids in its structure. Various spectroscopic characterizations of synthesized SPIs ($^1\text{H-NMR}$, FT-IR, UV-VIS, DSC and TGA/DTA) and solubility tests in various solvents were performed. Quantum chemical calculations have been made by molecular modeling, one of the most important applications of computational chemistry, which has been popular recently, and presented to the literature (DFT studies and AIM analyzes used to find and demonstrate the three-dimensional structures and reactions of molecules were applied to the oligomer units of SPIs.).

Key Words: Sulfonated polyimides, Polyamic acid, Synthesis, Characterization, DFT, AIM, Hydration.

2022, 142 pages

ÖNSÖZ

Bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, yüksek lisans öğrenimim boyunca her konuda desteğini gördüğüm, beni özenle yetiştiren değerli tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO'ya, verdiğim kararın ilk gününden bu yana deneysel ve teorik her türlü imkanın kapılarını açan Sayın Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK hocama, teşvik ve deneyimleri ile yardımlarını esirgemeyen, yüksek lisans eğitimim süresince her türlü maddi ve manevi destekleri ile göstermiş olduğu sabırdan dolayı Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ'e çok teşekkür ederim. Ayrıca öğrenim hayatım boyunca arkamda duran, bana destek veren, aldığım kararlara her daim saygı gösteren çok değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

İmza

Aslıhan Aycan TANRIVERDİ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	IV
ABSTRAT.....	V
ÖNSÖZ.....	VI
İÇİNDEKİLER	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ	XIII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.1.1. Poliimidler	1
1.1.2. Sülfonlanmış Poliimidlerin çeşitli karakterizasyonları (¹ H-NMR, FT-IR, UV-Vis, DSC, TGA/DTA)	29
1.1.3. Hesaplamalı Kimya.....	33
1.1.4. Molekül içi atom analizi (AIM analizi)	36
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	47
2.1. Kullanılan kimyasal maddeler	47
2.2. Kullanılan cihazlar	48
2.2.1. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı	48
2.2.2. Vakum etüvü.....	48
2.2.3. FT-IR analiz cihazı	48
2.2.4. NMR spektrofotometre	48
2.2.5. UV-Vis spektroskopisi	48
2.2.6 DSC analiz cihazı.....	48
2.2.7. TGA/DTA analiz cihazı.....	49
2.3. Diaminlerin sentezi.....	49

2.3.1. DA1 ve DA2 Sentezi	49
2.4. Poliimidlerin Sentezi	50
2.4.1. BPDA ve DA1 ile A-B-C Tip Poilimid Sentezi (SPI1)	50
2.4.2. SPI1'in Çözünürlük Testi	53
2.4.3. PTCDA ve DA2 ile A-B-C Tip Poilimid Sentezi (SPI2)	54
2.4.4. SPI2'in Çözünürlük Testi	57
2.5. Poliimidlerin yapısal, yüzeysel ve termal özelliklerinin karakterizasyonu	57
2.6. Poliimidlerin teorik analizleri	58
2.6.1. Poliimidlerin DFT analizleri	58
2.6.2. Poliimidlerin AIM analizleri	58
3. BULGULAR	59
3.1. Poliimidlerin ¹ H-NMR analizi sonuçları	59
3.2. Poliimidlerin FT-IR analizi sonuçları	61
3.3. Poliimidlerin UV-Vis analizi sonuçları	62
3.4. Poliimidlerin DSC analizi sonuçları	64
3.5. Poliimidlerin TGA/DTA analizi sonuçları	65
3.6. Poliimidlerin teorik analiz değerlendirmeleri	68
3.6.1 Poliimidlerin DFT analiz sonuçları	68
3.6.2. Poliimidlerin AIM analizi sonuçları	90
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	104
5. KAYNAKLAR	105
6. EKLER	117
ÖZGEÇMİŞ	122

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1. a) İmid fonksiyonel grubu, b)lineer poliimid yapısı, c) siklik poliimid yapısı....	1
Şekil 2. İmidin oluşma mekanizması	2
Şekil 3. İmide ait heterosiklik bağlar	2
Şekil 4. 4-Aminoftalik asit ile poliimid sentezi	3
Şekil 5. Kapton'un kimyasal yapısı	3
Şekil 6. ULTEM'in kimysal yapısı.....	3
Şekil 7. Monomerlerin kimyasal yapılarına göre poliimidlerin sınıflandırılması	5
Şekil 8. Poliimid yapılarının genel sınıflandırılması	5
Şekil 9. Klasik iki aşamalı poliimid sentezi.....	6
Şekil 10. İki basamaklı klasik poliimid sentezi	7
Şekil 11. İki basamaklı poliimid sentez şeması	8
Şekil 12.Amik asit oluşum mekanizması.....	8
Şekil 13. Amik asit oluşumunda gerçekleşebilecek yan reaksiyon	9
Şekil 14. Yaygın kullanılan ticari diaminler ve dianhidritler	10
Şekil 15. Poliamik asit oluşum mekanizması	11
Şekil 16. Termal imidizasyon mekanizmaları	12
Şekil 17. Poliamik asit'in çeşitli imidizasyon yöntemleriyle imidleştirilmesi	14
Şekil 18. Kimyasal imidizasyon için önerilmiş reaksiyon mekanizması.....	16
Şekil 19. Kimyasal imidizasyon mekanizması (a) ve izoimid oluşumu (b)	16
Şekil 20. Çözelti imidizasyonu ile poliimid sentezi	17
Şekil 21. Poliimid filmlerde ısı işlemin optik özelliklere etkisi	20
Şekil 22. Poliimid reçine ve film yapısı.....	20
Şekil 23. a) Kuvvetli ışınlar ile modifikasyon, b) Kuvvetli kimyasallar ile modifikasyon ve yüzey yapısının değişimi, c) Kuvvetli kimyasallar ile modifikasyon	23
Şekil 24. Aşılama ile modifikasyon "PI membranlara enzim immobilizasyonu	24
Şekil 25. Yüksek performanslı poliimidin uygulamaları: (a) esnek ışık yayan diyotlar (F-LED'ler), (b)CIGS güneş pili, (c) CdTe güneş pili, (d) esnek ince film transistörler (F-TFT), (e) esnek baskılı devre kartları (FPCB'ler), (f) esnek ekranlar (TFT-LCD'ler), (g) aktif matris organik ışık yayan diyot (AMOLED'ler) ve (h) giyilebilir sensörler	25

Şekil 26. Yüksek performanslı poliimidin uygulama alanlarına örnekler	25
Şekil 27. Poliimidlerin uygulamaları	26
Şekil 28. (A)Sülfonlanmış poliimid (SPI) bazlı Nanofiber Çerçeve'nin (NfF) şematik gösterimi: İç proton iletkenliğinin değerlendirilmesi ve yakıt hücreleri için kompozit membranlara uygulanması. (B) Elektrospun SPI nanofiber içeren SPI kompozit membranların hazırlanması prosedürü	29
Şekil 29. Etan içinde C-C interatomik yüzeyi içeren düzlem için yük yoğunluğu ve gradyan vektör alanının kontur haritası. Bu düzlem ikiye bölünür ve C-C bağ yoluna diktir. Çekirdekleri içeren düzleme dik olan ana eksenli konturların eliptik yapısı not edilebilir	41
Şekil 30. EDNPAPC dimerinin moleküler grafiği.....	46
Şekil 31. DA1 ve DA2 sentezi	50
Şekil 32. Sentez için ekipman kurulumu	51
Şekil 33. Etil asetat'a döküldükten sonra lif benzeri yapının üstten görünümü (SPI1)..	52
Şekil 34. SPI1 süzme işlemi	52
Şekil 35. SPI1 sentezi	53
Şekil 36. 10 farklı çözücünde SPI1'in çözünürlük testi.....	54
Şekil 37. Etil asetat'a döküldükten sonra lif benzeri yapının üstten görünümü (SPI2)..	55
Şekil 38. SPI2 süzme işlemi	55
Şekil 39. SPI2 sentezi	56
Şekil 40. 15 saat boyunca 60 °C'de kurutma işlemi (SPI1 ve SPI2 için)	56
Şekil 41. 10 farklı çözücünde SPI2'in çözünürlük testi.....	57
Şekil 42. SPI1'in ¹ H-NMR spektrumu	60
Şekil 43. SPI2'nin ¹ H-NMR spektrumu	60
Şekil 44. SPI1'in FT-IR spektrumu	61
Şekil 45. SPI2'nin FT-IR spektrumu	62
Şekil 46. SPI1'in UV-VİS spektrumu.....	63
Şekil 47. SPI2'nin UV-VİS spektrumu.....	64
Şekil 48. SPI1 ve SPI2'nin DSC eğrileri	65
Şekil 49. SPI1'in TGA/DTA eğrileri	67
Şekil 50. SPI2'nin TGA/DTA eğrileri	67
Şekil 51. SPI1'in uzaydaki görünümü (Geometri optimizasyon).....	70

Şekil 52. SPI1'in uzaydaki görünümü (Mulliken yükler).....	72
Şekil 53. SPI1'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin A) B3LYP/6-311G B)B3PW91/6-311G (d,p) temel setlerinde HOMO-LUMO görüntüleri.....	76
Şekil 54. SPI1'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin moleküler elektrostatik potansiyel haritaları.....	78
Şekil 55. SPI2'nin uzaydaki görünümü (Geometri optimizasyon).....	82
Şekil 56. SPI2'in uzaydaki görünümü (Mulliken yükler).....	83
Şekil 57. SPI2'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin A) B3LYP/6-311G B) B3PW91/6-311G (d,p) temel setlerinde HOMO-LUMO görüntüleri	86
Şekil 58. SPI2'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin moleküler elektrostatik potansiyel haritaları.....	88
Şekil 59. SPI1'in bir yapısal biriminin optimize edilmiş (B3LYP/6-311G) yapısı.....	91
Şekil 60. SPI1'in iki yapısal biriminin optimize edilmiş (B3LYP/6-311G) yapısının farklı yönlerden görüntüleri	92
Şekil 61. 1 Su molekülü seviyesinde hidratlı SPI1'in bir yapısal birimi	94
Şekil 62. 2 Su molekülü seviyesinde hidratlı SPI1'in bir yapısal birimi	95
Şekil 63. 3 Su molekülü seviyesinde hidratlı SPI1'in bir yapısal birimi.....	95
Şekil 64. SPI2'in bir yapısal biriminin optimize edilmiş (B3LYP/6-311G) yapısı.....	97
Şekil 65. SPI2'in iki yapısal biriminin optimize edilmiş (B3LYP/6-311G) yapısının farklı yönlerden görüntüleri	99
Şekil 66. 1 Su molekülü seviyesinde hidratlı SPI2'in bir yapısal birimi	101
Şekil 67. 2 Su molekülü seviyesinde hidratlı SPI2'in bir yapısal birimi	102
Şekil 68. 3 Su molekülü seviyesinde hidratlı SPI2'in bir yapısal birimi	102
Ek Şekil 1. SPI1'in ¹ H-NMR spektrumu.....	117
Ek Şekil 2. SPI2'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	117
Ek Şekil 3. SPI1'in FT-IR spektrumu	118
Ek Şekil 4. SPI2'nin FT-IR spektrumu	118
Ek Şekil 5. SPI1'in UV-VİS spektrumu.....	119
Ek Şekil 6. SPI2'nin UV-VİS spektrumu.....	119
Ek Şekil 7. SPI1'in DSC eğrisi	120
Ek Şekil 8. SPI2'nin DSC eğrisi	120

Ek Şekil 9. SPI1'in TGA/DTA eğrisi.....	121
Ek Şekil 10. SPI2'nin TGA/DTA eğrisi.....	121



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1. Poliimidlere ait bazı özellikler	4
Tablo 2. Poliamik asit oluşumu sırasında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar	11
Tablo 3. Poliimid geçirgenlik termal olarak değişimi ve Poliimid kapasitans (C) ve geçirgenlik (ϵ) değerlerinin buhar yükleme durumuna bağlılığı	21
Tablo 4. Poliimid elektriksel iletkenliğinin (σ) tabaka formasyon tipine bağımlılığı	21
Tablo 5. Poliimidlerin endüstrideki başlıca uygulamaları	26
Tablo 6. Geometrik parametreler - temas mesafesi, açı; topolojik parametreler - elektron yoğunluğu (ρ_{BCP}), elektron yoğunluğunun Laplasiyanı ($\nabla^2 \rho_{BCP}$); enerjik parametreler - elektron kinetik enerji yoğunluğu (G_{BCP}), elektron potansiyel enerjisi (V_{BCP}), toplam yerel enerji yoğunluğu (E_{BCP}); BCP'de etkileşim enerjisi (E_{int}); eliptiklik (ϵ)	47
Tablo 7. SPI1'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$)	70
Tablo 8. SPI1'in bir yapısal birimi ve iki yapısal biriminin DFT çalışmasında, dipol momentler (Debye), (au) polarize edilebilirlik, β bileşenleri ve β toplam değeri	73
Tablo 9. HOMO, LUMO, enerji boşlukları (HOMO-LUMO) ve ilgili SPI1'in bir yapısal birim ve iki yapısal biriminin özelliklerinin karşılaştırılması	75
Tablo 10. SPI1'in bir yapısal biriminin doğal bağ analizinde σ - σ^* ve π - π^* geçişleri	79
Tablo 11. SPI2'nin bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$)	81
Tablo 12. SPI2'nin bir yapısal birimi ve iki yapısal biriminin DFT çalışmasında, dipol momentler (Debye), (au) polarize edilebilirlik, β bileşenleri ve β toplam değeri	84
Tablo 13. HOMO, LUMO, enerji boşlukları (HOMO-LUMO) ve ilgili SPI2'nin bir yapısal birim ve iki yapısal biriminin özelliklerinin karşılaştırılması	87
Tablo 14. SPI2'in bir yapısal biriminin doğal bağ analizinde σ - σ^* ve π - π^* geçişleri	89
Tablo 15. SPI1'in bir yapısal birimi için parametreler; elektron yoğunluğu (ρ_{BCP}), laplacian elektron yoğunluğu ($\nabla^2 \rho_{BCP}$), elektron kinetik enerji yoğunluğu (G_{BCP}), elektron potansiyel enerji yoğunluğu (V_{BCP}), toplam elektron enerji yoğunluğu (H_{BCP}); Eliptiklik (δ) (tümü a.u. içinde)	91
Tablo 16. SPI1'in iki yapısal birimi için parametreler; elektron yoğunluğu (ρ_{BCP}), laplacian elektron yoğunluğu ($\nabla^2 \rho_{BCP}$), elektron kinetik enerji yoğunluğu (G_{BCP}), elektron	

potansiyel enerji yoğunluğu (V_{BCP}), toplam elektron enerji yoğunluğu (H_{BCP}); Eliptiklik (δ) (tümü a.u. içinde).....	92
Tablo 17. Hidrasyon durumlarında SPI1'in bir yapısal birimi için parametreler; elektron yoğunluğu (ρ_{BCP}), laplacian elektron yoğunluğu ($\nabla^2 \rho_{BCP}$), elektron kinetik enerji yoğunluğu (G_{BCP}), elektron potansiyel enerji yoğunluğu (V_{BCP}), toplam elektron enerji yoğunluğu (H_{BCP}); Eliptiklik (δ) (tümü a.u. içinde).....	95
Tablo 18. SPI2'nin bir yapısal birimi için parametreler; elektron yoğunluğu (ρ_{BCP}), laplacian elektron yoğunluğu ($\nabla^2 \rho_{BCP}$), elektron kinetik enerji yoğunluğu (G_{BCP}), elektron potansiyel enerji yoğunluğu (V_{BCP}), toplam elektron enerji yoğunluğu (H_{BCP}); Eliptiklik (δ) (tümü a.u. içinde).....	97
Tablo 19. SPI2'nin bir yapısal birimi için parametreler; elektron yoğunluğu (ρ_{BCP}), laplacian elektron yoğunluğu ($\nabla^2 \rho_{BCP}$), elektron kinetik enerji yoğunluğu (G_{BCP}), elektron potansiyel enerji yoğunluğu (V_{BCP}), toplam elektron enerji yoğunluğu (H_{BCP}); Eliptiklik (δ) (tümü a.u. içinde).....	99
Tablo 20. Hidrasyon durumlarında SPI2'nin bir yapısal birimi için parametreler; elektron yoğunluğu (ρ_{BCP}), laplacian elektron yoğunluğu ($\nabla^2 \rho_{BCP}$), elektron kinetik enerji yoğunluğu (G_{BCP}), elektron potansiyel enerji yoğunluğu (V_{BCP}), toplam elektron enerji yoğunluğu (H_{BCP}); Eliptiklik (δ) (tümü a.u. içinde).....	102

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

α_b	: Bağ yolu açısı
α_e	: Bağ açısı
β	: Hiperpolarize edilebilirlik
δ	: Kimyasal kayma
δ	: Eliptiklik
ε	: Bağ eliptikliği
ε	: Geçirgenlik
$\lambda_1 I$	: Negatif eğrilik 1
$\lambda_2 I$	: Negatif eğrilik 2
μ	: Elektrik dipol moment
μ	: Kimyasal potansiyel
η	: Kimyasal sertlik
χ	: Elektronegatiflik
ω	: Elektrofilitiklik indeksi
ν	: Titreşim
ψ	: Dalga Fonksiyonu
ρ	: Elektron yoğunluğu
$\rho(r)$	: Elektron yoğunluğu
ρ_{BCP}	: Elektron yoğunluğu
ρ_b	: Bağ kritik noktadaki elektron yoğunluğu
$\nabla^2 \rho_b$	: Laplasyan
$\nabla^2 \rho_{(BCP)}$	: Elektron yoğunluğunun laplasiyanı
Δ	: Enerji Boşluğu
$\Delta\alpha$	: Geleneksel bağ açıları ile bağ yolu açıları arasındaki fark
$\Delta\alpha$	: Polarize edilebilirlik
Δr_A	: Alıcı atom ile alıcı atom yarıçapı arasındaki fark
Δr_D	: Donör H atomu ile donör atom yarıçapı arasındaki fark
AIM	: Molekül içi atom
ASTM	: Amerikan Test ve Malzemeler Derneği
BCP	: Bağ kritik noktası

BPDA	: 3,3',4,4'-bifeniltetrakarboksilik dianhidrit
BPDA-PPD	: 3,4,3',4'-bifeniltetrakarboksilik dianhidrit – <i>p</i> -fenilen diamin
B3LYP	: Becke, 3 parametrelili, Lee–Yang–Parr
B3PW91	Becke 3 parametrelili, Perdew-Wang 1991
CHCl ₃	: Kloroform
CH ₂ Cl ₂	: Diklorometan
C	: Poliimid kapasitansı
CHP	: Sikloheksil pirrolidon
CP	: Kritik nokta
DA1 (Kod)	: <i>N</i> ¹ -(4-aminofenil)- <i>N</i> ¹ -(2-(feniltiyo)fenil)benzen-1,4-diamin
DA2 (Kod)	: 2-(bis(4-aminofenil)amino)butan-1-ol
DDC	: <i>N-N</i> -disikloheksil karbon imid
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi
DMAc	: Dimetilasetamit
DMFC	: Doğrudan metanol yakıt hücreleri
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DSC	: Diferansiyel tarama kalorimetrisi
DSD	: 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisülfonik asit
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
E	: Enerji
E (2)	: Bozulma enerjisi
<i>E</i> _{BCP}	: Enerji yoğunluğu
EDNPAPC	: Etil 3,5-dimetil-4-[3-(2-nitro-fenil)-akriloil]-1H-pirol-2-karboksilat
<i>E</i> _{int}	: Etkileşim enerjisi
E (r)	: Toplam elektronik enerji yoğunluğu
EtOH	: Etanol
FT-IR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometre
<i>G</i> _{BCP}	: Kinetik enerji yoğunluğu
GCRD	: Küresel kimyasal reaktivite tanımlayıcı
H	: Hamilton Operatörü
¹ H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
IR	: İnfrared
LP	: Yalnız çift
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
MD	: Moleküler dinamik
MEA	: Membran elektrot düzeneği
MED	: Bağ yolları
MEP	: Moleküler elektrostatik potansiyel
Mnova	: MestRaNova
NBO	: Doğal bağ analizi
NCP	: Negatif kritik nokta
NMP	: N-metilpirolidon
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
NLO	: Doğrusal olmayan optik
N_{BCP}	: Bağ kritik noktaların sayısı
N_{CCP}	: Kafes kritik noktaların sayısı
N_{NCP}	: Nükleer kritik noktaların sayısı
N_{RCP}	: Halka kritik noktaların sayısı
ODCB	: Orto diklorobenzen
PAA	: Poliamik asit
Pd/C	: Paladyum/Karbon
PEFC	: Polimer elektrolit yakıt hücreleri
PEM	: Polimer elektrolit membran
PEMFC	: Proton değişim membranı yakıt hücreleri
PFSI	: Perflorosülfonik iyonomer
PI	: Poliimid
PTCDA	: Perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrit
QTAİM	: Molekül içi atomların kuantum teorisi
r	: Yarıçap
r_0^A	: Alıcı atom
r_0^D	: Donör H atomu
R_b	: Bağ yolu uzunluğu

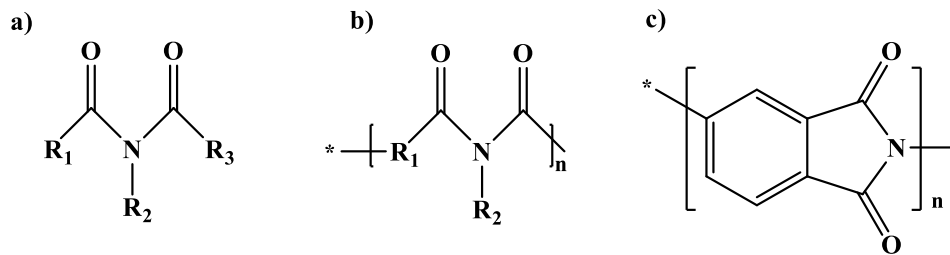
RCP	: Halka kritik noktası
R _e	: Bağ uzunluğu
S	: Kimyasal yumuşaklık
SO ₃ H	: Sulfonik asit
SPAES	: Sulfonlanmış poliarilenetersulfon
SPI	: Sulfonlanmış poliimidler
SPI1 (Kod)	: BPDA ve DA1 ile A-B-C Tip Poilimid
SPI2 (Kod)	: PTCDA ve DA2 ile A-B-C Tip Poilimid
T _g	: Camı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik analiz
THF	: Tetrahidrofur
TMS	: Tetrametil silan
UV-Vis	: Ultraviyole-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi
V _{BCP}	: Potansiyel enerji yoğunluğu

1. GENEL BİLGİLER

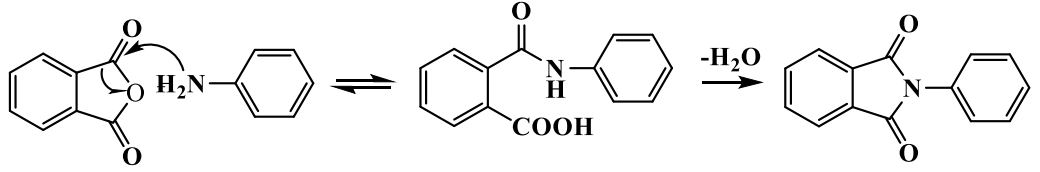
1.1. Giriş

1.1.1. Poliimidler

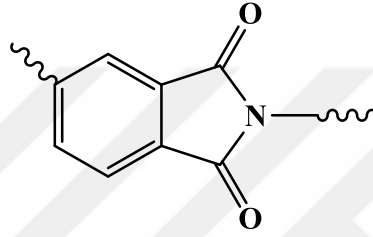
İyi bir potansiyele sahip polimerler olan poliimidler (PI) bir çok alanda malzeme yapımında kullanılmaktadır [1]. PI'lar, yüksek performanslı polimerler arasında en çok çalışılan sınıfı temsil ederler [2]. PI'lar 2000 yılı verilerine göre yüksek performanslı polimerler arasında %2'lik (3,982,000kg) bir üretim hacmine sahip ve ticari açıdan floropolimerlerden sonra ikinci sırayı alan (% 24 ya da 1065 Milyon dolar) yüksek performanslı polimerdir [3]. Üstün özellikleri nedeniyle ve yüksek yüzey alanına sahip modüller şeklinde paketlenmesinden, ince ve kusursuz olmasından ve ayrıca düşük maliyetli oluşundan dolayı daha çok membran polimerleri olarak bilinmektedir [4]. PI'lar, çözücü ortamında bir dianhidrit ve bir diaminin ya da türevlerinin reaksiyonundan oluşan poli(amik asit) (PAA) ve PAA'nın kondenzasyonu sonucu sentezlenmektedir [5, 6]. Ayrıca ikiden fazla monomer kullanılması durumunda kopolimidler oluşmaktadır. Ana zincirinde imid grubuna (-CONCO-) sahiptir ve zincir üzerinde tekrarlayan heterosiklik imid bağları içerirler (Şekil 1) [7]. Ana zinciri üzerindeki heterosiklik imid kısmı PI'ya sertlik verir. PI'ların mükemmel özelliklerinin bu heterosiklik sistem ve bunun sağladığı molekül içi etkileşimler tarafından verildiğine inanılmaktadır. Buna ek olarak, yapılarında bulunan gruplara göre değişik renkler alırlar ve gökkuşağı polimerleri olarak bilinirler. Renkleri genellikle sarıdan bal rengine, kırmızıya kadar çeşitlilik gösterir. Renklenmenin asıl sebebi yük transfer kompleksinin var oluşundan kaynaklanmaktadır. PI'lar, imid bağı taşıyan monomerlerden sentezlenip aşağıda gösterilen lineer ve siklik formlarda olurlar [7] (Şekil 2 ve Şekil 3).



Şekil 1. a) İmid fonksiyonel grubu, b)lineer poliimid yapısı, c) siklik poliimid yapısı [7]



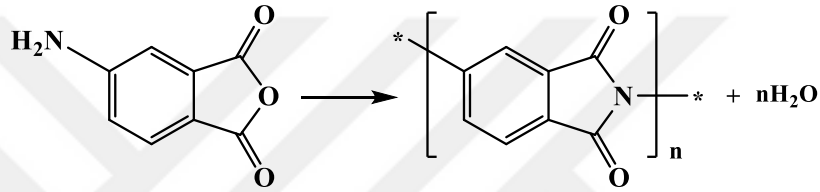
Şekil 2. İmidin oluşma mekanizması [8]



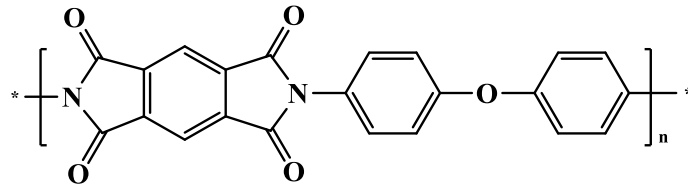
Şekil 3. İmide ait heterosiklik bağlar [9]

İlk aromatik PI 1908 yılında Bogert ve Renshaw tarafından 4- aminoftalik asit kullanılarak (Yapısında bulunan aromatik grupların cinsi, sayısı ve aromatik halkalar arası köprü gruplarının elektron affinitesi PI'ların karakteristik özelliklerini belirlemektedir.) [10] ve yüksek molekül ağırlıklı bir PI (Şekil 4) 1950'lerin sonlarına doğru Edward ve Robinson tarafından üretilmiştir [11]. Ticari ismi Kapton (Şekil 5) olan ilk PI DuPont firması tarafından 1965 yılında 4,4'-oksidianilin ile piromellitik anhidritin kondensasyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Kapton® -269 ile 400 derece arasında kararlı olan oldukça dayanıklı bir polimer olup bugün elektronik devrelerde, uzay araçlarında ve uzay kıyafetlerinde ve daha birçok uygulamada kullanım alanı mevcuttur [12]. Tarihsel ve ticari açıdan önemli bir başka PI ise ilk defa 1974 yılında General Electric tarafından patenti alınan polieterimid (ticari adı ULTEM, Şekil 6) ve türevleridir. Polimidlerin üretiminde birçok yöntem bulunmasına rağmen bu yöntemlerin bir çoğunda elde edilen çözünmez özelliğe sahip PI olduğu için yüksek çözünürlüklü, film, toz veya kaplama biçiminde ürünler elde edilmesini sağlayan poli(amik asit) üzerinden iki adımlı sentez yöntemi en çok kullanılandır. Bu malzemeler film, köpük, kompozit, kaplama

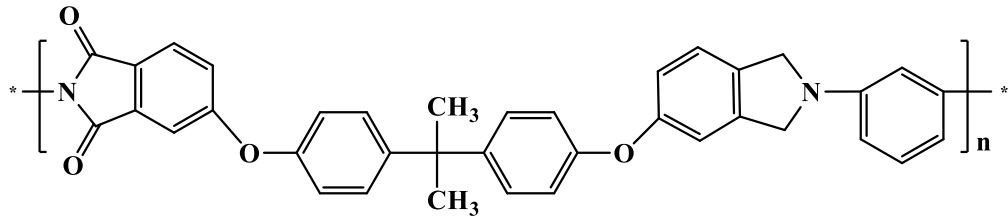
malzemesi ve yığın plastik olarak kullanılmaktadır [13]. Çalışma kapsamında sentezlenecek olan fonksiyonel PI'ların termal özellikleri, biyo-uyumluluk özellikleri ve biyo-aktif yüzeyleri ayarlanabilir ve pek çok biyomedikal alanda kullanılmaktadır. PI yapılarına istenilen yeni özelliklerin sağlanması için kuvvetli elektromanyetik ışınlar ile muamele, yüzeyden polimerleştirme, yüzeyde polimerleştirme, Klık kimyası gibi güncel yöntemler ile fonksiyonelleştirme işlemleri yapılmaktadır. Ana polimer zinciri üzerindeki imid grupları ile birlikte daha az dayanıklı gruplar yer alırsa polimerin ısı kararlılığı düşer fakat daha çözünür ve işlenebilir hale gelir. PI'lara ait bazı özellikler aşağıda Tablo 1'de verilmiştir [14, 15].



Şekil 4. 4-Aminoftalik asit ile poliimid sentezi [10]



Şekil 5. Kapton'un kimyasal yapısı [12]



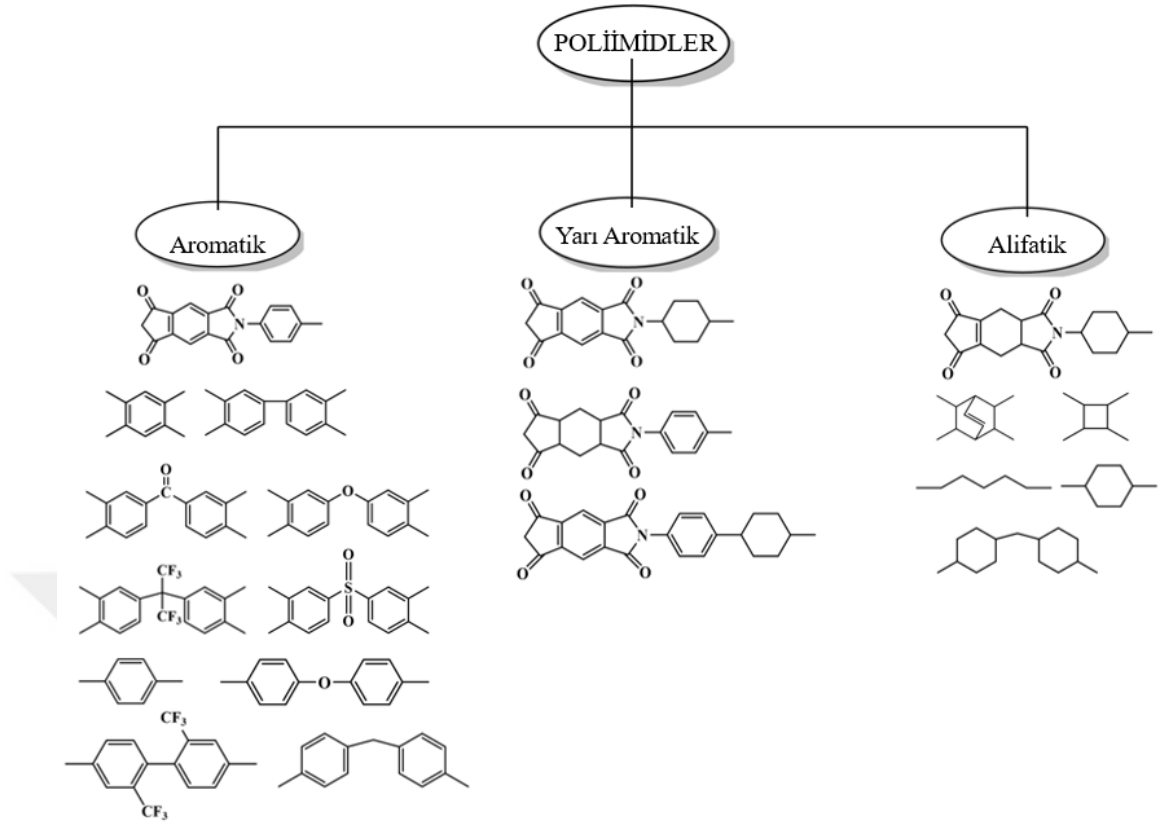
Şekil 6. ULTEM'in kimyasal yapısı [13]

Tablo 1. Poliimidlere ait bazı özellikler [14, 15]

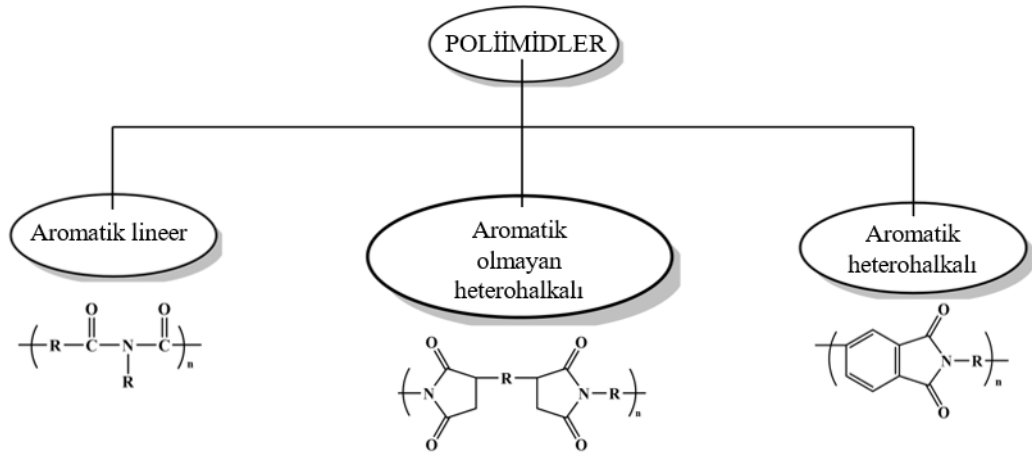
Yoğunluk (g/dL)	Kırılma İndisi	Çözünürlük	Kristalinite	Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)	%Uzama	Gerilim Dayanımı (Mpa)	Dielektrik Sabit (KHz)	Dielektrik Dayanımı V/μm
1.41-1.47	1.7-1.8	Derişik H ₂ SO ₄ 'te çözünmez veya dumanlı HNO ₃ 'te bozunur.	Kristalle- nebilir.	280-385	70 25°C	172 25°C	3.1-3.7 23°C	180-270 23°C
					60 300°C	69 300°C	2.8-3.2 200°C	180-230 200°C
					120 500°C	28 500°C		

1.1.1.1. Poliimidlerin sınıflandırılması

PI'lar, işlenebilme ya da polimer zincirine göre sınıflandırılabilir. PI'lar, işlenebilirliklerine göre termoplastik ve termoset PI'lar olarak sınıflandırılabilirler. Termoplastik PI'lar, standart yöntemlerle işlenebilirler. Termoset poliimidler genellikle katılma ya da kondensasyon polimerizasyonu sonucu elde edilen ve işleme sırasında erime noktasına ulaşmadan dekompoze olan polimerlerdir ve yüksek sıcaklığa dayanıklıdır. PI'larda en çok kullanılan sınıflandırma ise polimer zincirine, hidrokarbon çeşidine ve diğer fonksiyonel grupların varlığına bağlı olarak, aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Şekil 7 ve Şekil 8) [16-18].



Şekil 7. Monomerlerin kimyasal yapılarına göre poliimidlerin sınıflandırılması [16, 17]



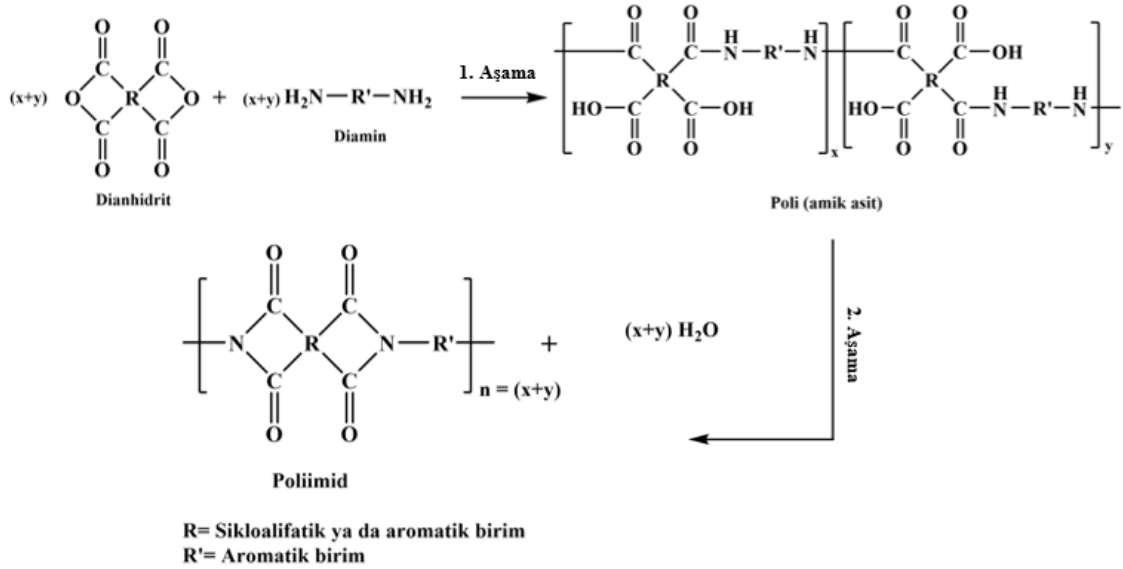
Şekil 8. Poliimid yapılarının genel sınıflandırılması [18]

Aromatik monomerlerden sentezlenmiş PI'lar genelde çözünmez olup, işlenmeleri oldukça zordur. Aromatik PI'lar yüksek termal ve mekanik dayanımlarını, yüksek dielektrik sabitlerini yük transfer kompleksi ile sağlarlar. Ayrıca aromatik PI'lar, renksiz görünüm olan uygulamalarda kullanılmaz, görünür bölgede şiddetli ışık absorblar. Kullanım alanlarına bağlı olarak, yapısal olarak da çeşitliliğe sahiptir. Yine Alifatik PI'lar, aromatik PI'larla karşılaştırıldığında yüksek çözünürlüklerinden dolayı işlenmeleri daha kolay ve daha şeffaftırlar. Ayrıca tamamen alifatik PI'lar düşük dielektrik sabitlerine sahiptirler [18].

1.1.1.2. Poliimidlerin sentezi

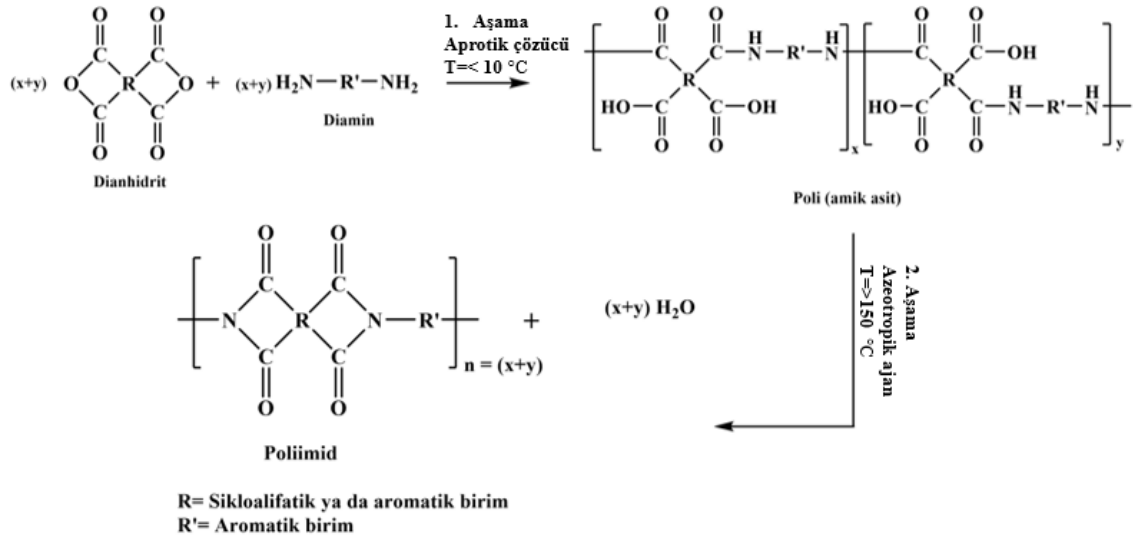
1.1.1.2.1. Klasik iki basamaklı poliimid sentezi

Dupont firmasının öncülük ettiği bir çözünebilir aromatik diamin ile bir dianhidritin reaksiyonundan oluşan aromatik PI'ların sentezlenmesinde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. İki aşamalı sentez yöntemi Şekil 9'da şematik olarak gösterilmiştir. Kararlı bir ürünün elde edilmesiyle verim % 80-90 civarındadır. Bu sentezde genellikle polar aprotik çözümler kullanılır [19].

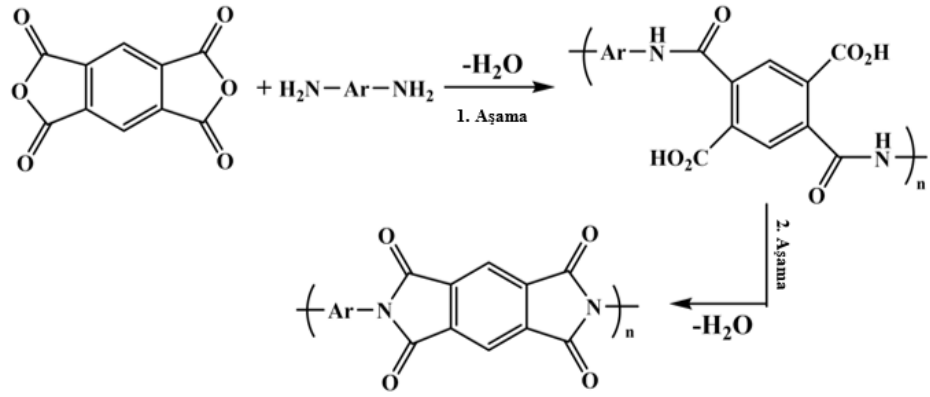


Şekil 9. Klasik iki aşamalı poliimid sentezi [19]

İlk aşama da aromatik diamin, N-metilpirolidon (NMP), dimetilasetamit (DMAc) ya da dimetilsülfoksit (DMSO) gibi polar aprotik solventler içerisinde çözülür. Bu çözelti içerisine tetrakarboksilik dianhidrit yavaş yavaş ilave edilerek oda sıcaklığında poli(amik asit) (anhidrit grubu üzerindeki karbonil grubuna diğer monomer grubu üzerindeki amin grubunun saldırısı sonucunda bir nükleofilik aromatik sübstitüsyon tepkimesi) elde edilir ve 24 saat ya da daha kısa sürede yüksek moleküler ağırlıklı izomerik poli(amik asit) oluşumu gerçekleşmiş olur (Karboksilat grubuna bir proton transferi gerçekleşir). Reaksiyonun ikinci aşaması elde edilen poli(amik asit)'in siklodehidratasyonu (halka kapanması) ile ortaya çıkan reaksiyondur (Sıcaklığın artırılmasıyla asit grubu üzerindeki -OH yapısı ve amin grubu üzerindeki proton atomlarının kopmasıyla bir su eliminasyonu gerçekleşir). İmidizasyon reaksiyonu termal (kütile), kimyasal veya çözelti imidizasyonu ile gerçekleştirilir. Tüm bu tepkimeler bir denge tepkimesi şeklinde gerçekleşir (Şekil 10 ve Şekil 11) [20, 21].



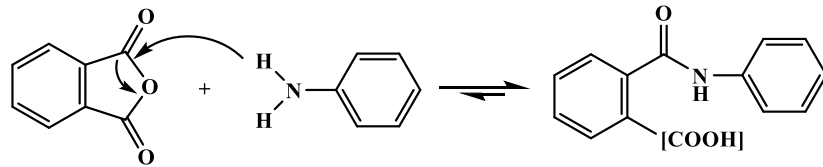
Şekil 10. İki basamaklı klasik poliimid sentezi [20]



Şekil 11. İki basamaklı poliimid sentez şeması [21]

1.1.1.2.2. Poliamik asit oluşumu

Poliamik asit dianhidrid ve diaminin dipolar aprotik çözücünde ortam koşullarında tepkimesi ile oluşur. Reaksiyon mekanizması, Şekil 12’de gösterildiği üzere anhidrid grubundaki karbonil karbonuna diamindeki amino grubunun nükleofilik saldırısını ve anhidrid halkasının amik asit grubu oluşturmak üzere açılmasıyla oluşmaktadır [22].



Şekil 12.Amik asit oluşum mekanizması [22]

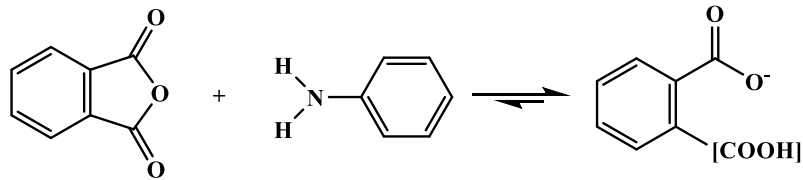
Poliamik asit oluşumu bir denge reaksiyonudur. Ekzotermik olduğundan düşük sıcaklıklarda gerçekleştirmek daha iyi verim vermektedir. En uygun sıcaklık aralığının 10-20oC olduğu oluşan poliamik asitlerin molekül ağırlıkları karşılaştırılarak belirtilmiştir. Reaksiyon hızı, amino grubundaki azot atomunun elektron verme eğilimine ve karbonil grupların elektron ilgisine bağlıdır. Ancak diaminlerin reaktivitesi elektron ilgisinden daha çok bazikliği ile uyum göstermektedir. Dianhidritin elektrofilik karakteri

ne kadar artarsa, nükleofilik saldırıya meyili o kadar artar. Poliamik asit ile bazik çözücü ortamı arasındaki güçlü asit-baz etkileşimi reaksiyonun en önemli itici güçlerinden biri olduğundan, polaritesi yüksek ve yüksek bazik çözücülerde reaksiyon hızı daha fazladır. Poli(amik asit) oluşum oranı, monomerlerin elektron affinitesine, bazikliğine, kullanılan çözücüye ve reaksiyon sıcaklığına bağlıdır.

Reaksiyon mekanizması ana, ters ve yan reaksiyonları içerir. Poliamik asit eldesindeki yan reaksiyonlardan biri Şekil 13’de gösterilmektedir. Yan reaksiyonlardan biri poliamik asitin ters yönde reaksiyon ile tekrar dianhidrit ve diamine dönüşmesidir. Yan reaksiyonlardan diğeri dianhidridin ortamda bulunan su ile reaksiyona girip ortodikarboksilik asit oluşturmalarıdır. Oluşan ortodikarboksilik asit reaksiyon boyunca reaksiyona girmeden kalarak, molekül ağırlığını düşürür. Bu reaksiyonun diğeri bir etkisi de ortamda bulunan dianhidriti azalttığından dengenin tekrar oluşması için reaksiyonun sola kaymasına ve poliamik asitin bozunup dianhidrit ve diamine dönüşmesine neden olmasıdır.

Bunların önlenmesi için;

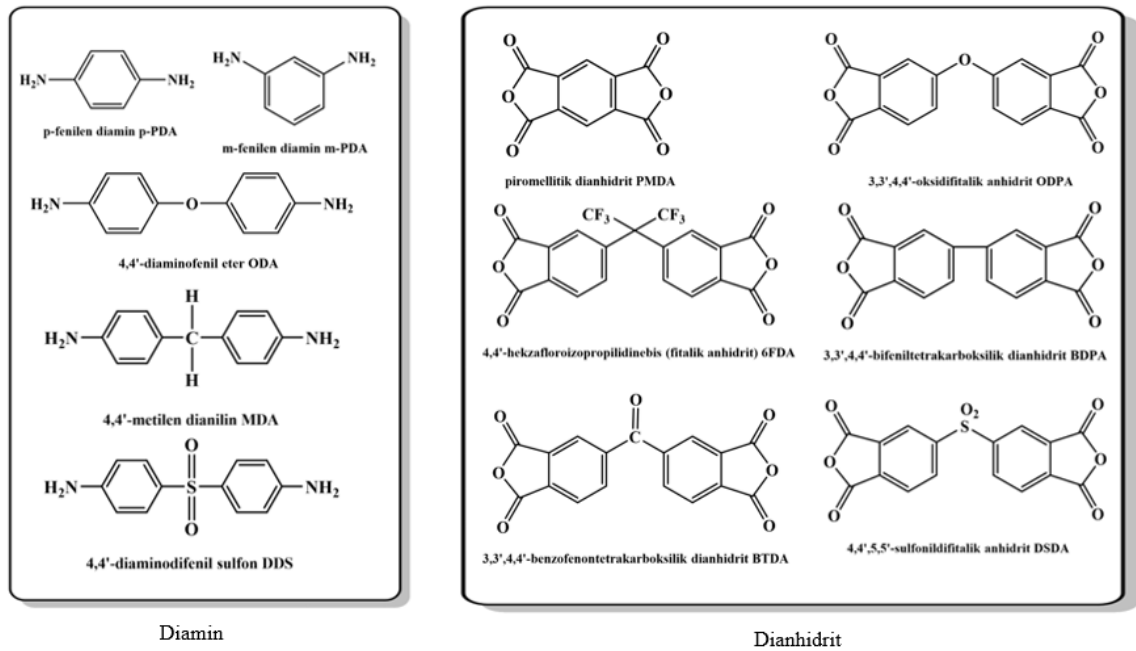
- Mümkün olduğu kadar saf çözücü ve monomer kullanılması gerekir.
- Ortamda bulunabilecek su miktarı ne kadar azaltılsa azaltılsın, oluşan poliamik asitin az bir kısmı ortam koşullarında imidizasyon reaksiyonuna girerek açığa çıkan su ile ortamda bulunan dianhidritin, ortodikarboksilik asite dönüşmesini engellemek için, reaksiyon boyunca ortamda fazla dianhidridin bulunmamalıdır.
- Dianhidritlerin diamin ile reaksiyonu su ile olandan daha hızlı olduğundan, diamin çözeltisine dianhidrit katısı yavaş yavaş eklenmeli, dianhidridin sudan ziyade diamin ile reaksiyona girmesi sağlanarak yan reaksiyon oluşumu engellenmelidir [23].



Şekil 13. Amik asit oluşumunda gerçekleşebilecek yan reaksiyon [23]

Yüksek molekül ağırlıklı poliamik asit elde etmek için ana zincir büyüme reaksiyonu dışındaki reaksiyonlar mümkün olduğu kadar sınırlandırılmalıdır.

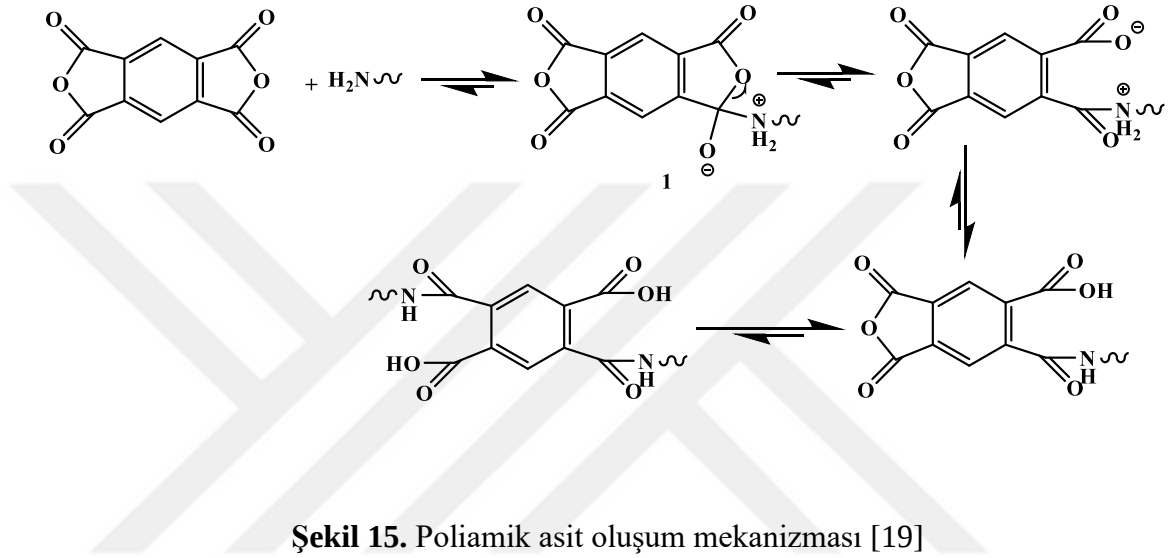
Klasik iki aşamalı poli(amik asit) reaksiyonunda sikloalifatik yada aromatik dianhidrit ile uygun bir diamin kullanılır. En çok kullanılan ticari diaminler ve dianhidritler Şekil 14’de gösterilmiştir [24].



Şekil 14. Yaygın kullanılan ticari diaminler ve dianhidritler [24]

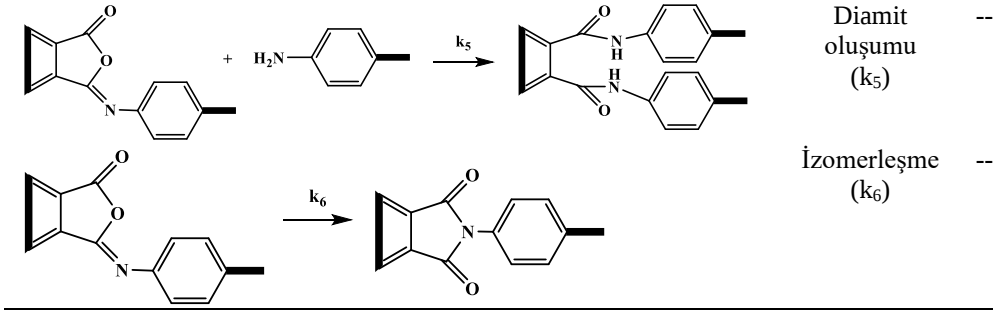
Poli(amik asit)’in reaksiyon şeması Şekil 15’de verilmiştir. Poliamik asit oluşumu sırasında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar Tablo 2’de gösterilmektedir. Reaksiyon, amin grubunun nükleofilik olarak anhidritin karbonil karbonuna saldırması ve komşu karboksilat grubunu uzaklaştırması ile meydana gelir. Bu bir denge reaksiyonu olduğu için, karboksilik asit protonunun komşu karboksilamid grubuna transferini engellemek için polar aprotik çözücüler kullanılmaktadır. Bu, yüksek molekül ağırlıklı poli(amik asit) elde edilmesinde reaksiyon dengesinin poli(amik asit) oluşumu yönünde kaymasını sağlamaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı lineer poli(amik asit) elde etmek için:

- a) Monomerler stokiyometrik olarak bire bir kullanılmalıdır.
- b) Monomerler difonksiyonel olmalıdır.
- c) Monomer çok yüksek saflıkta olmalıdır > %99,9
- d) Reaksiyon zamanı yüksek dönüşüme yetecek uzunlukta olmalıdır.
- e) Yan reaksiyonlar minimum olmalı ya da hiç olmamalıdır [19][25].



Tablo 2. Poliamik asit oluşumu sırasında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar [25]

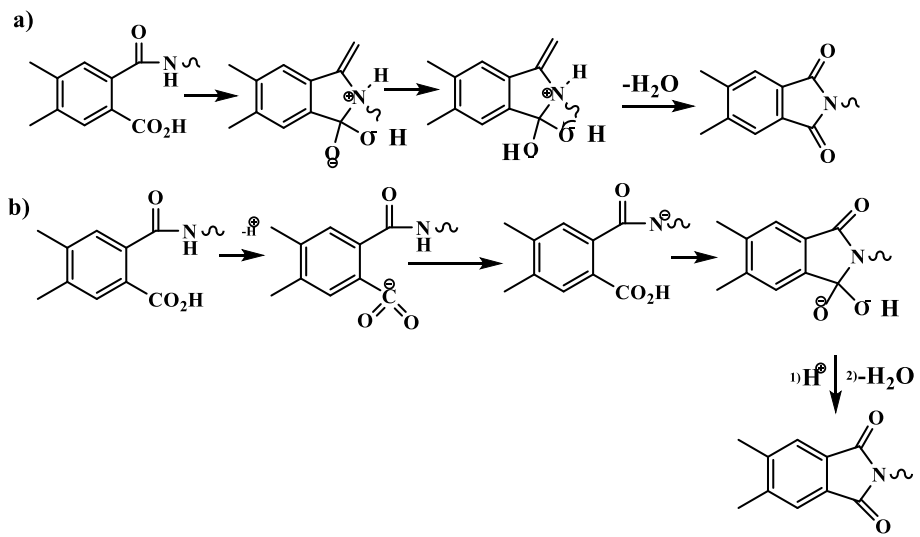
Poliamik asit oluşumu ile ilgili reaksiyonlar	Reaksiyon tipi	Hız sabiti
	Çoğalma (k ₁)	0.1-0.5
	Ayrışma (k ₁)	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁶
	Kendiliğinden İmidizasyon (k ₂)	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁹
	Hidroliz (k ₃)	10 ⁻¹ -10 ⁻²
	İzoimid oluşumu (k ₄)	--



1.1.1.2.2.1. Poliamik asitin termal kütle imidizasyonu

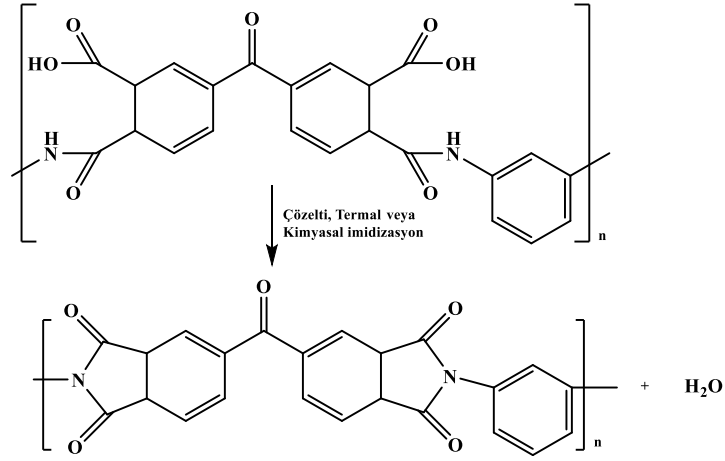
Termal (ısıl) ya da kütle (yığın) reaksiyonunda, poliamik asit bir yüzey üzerine (Genellikle cam) ince film şeklinde dökülerek, kontrollü olarak 300-350 °C sıcaklıklara kadar ısıtılıp dehidrasyon yolu ile C-N halkasının kapatılması sağlanarak PI'ya çevrilir. Termal siklo dehidrasyon metodu olarak bilinir. Arasındaki temel fark amik asit protonunun hangi aşamada ayrılacağı olan termal imidizasyon, iki ayrı mekanizmada gerçekleşebilir (Şekil 16).

- 1) Önce halka kapanması olur ve ardından su çıkışıyla amik asit protonu ayrılır.
- 2) Önce asit protonu ayrılır ve ardından amit protonu karboksilat grubu tarafından koparılır. Daha da nükleofil olan protonsuz amit azotu kolaylıkla asit karboniline saldırır ve halka bu aşamada kapanır [26].



Şekil 16. Termal imidizasyon mekanizmaları [26]

Kapton filmlerinin üretiminde de bu teknik kullanılmaktadır. Bu yöntemle elde edilen PI'lar erimez, çözünmez ve dolayısıyla işlenmez oldukları için genellikle poliamik asit aşamasında kalıplanır ya da istenen şekil verildikten sonra termal imidizasyon işlemine tabi tutulurlar. Poli(amik asit)'in içerisindeki çözücünün çıkmasına olanak sağlayacak şekilde film, kaplama ve fiber elde edilmesi için uygun olan bu yöntem, çözücünün buharlaşırken film ya da kaplamada boşluklar oluşturmaması ve de imidizasyon sırasındaki büzölmeler nedeniyle oluşan strese bağlı kırılğan film oluşumunun önüne geçmek için adım adım ısıtma uygulanmaktadır. Bu adımlarda ısıtma sırası ile 80, 100, 200 ve 300 °C'lerde birer saatlik ısıtma periyotları olacak şekilde film halinde dökölmüş poliamik asit çözeltilisinin ısıtılmasıyla meydana gelir. Düşük sıcaklıklarda çözücünün buharlaşması sağlanırken tam imidizasyona olanak sağlayacak şekilde adım adım ısıtma işlemine devam edilir (Şekil 17). İmidleşme arttıkça polimerin Tg değeri artar (İmidizasyon işlemi ilk başlarda çözücü varlığı ve zincir hareketliliğini arttıran kısa zincir boyutundan dolayı hızlıdır. İmidizasyon derecesi ilerledikçe, polimerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) artar.) ve imidleşme için uygun zincir konformasyonlarının oluşumunu engeller. Bu nedenle tam imidleşme için polimerin Tg değerinin üzerine ısıtılması gerekmektedir. Tg sıcaklığı üzerinde gerekli konformasyonları sağlayacak zincir hareketliliğine ulaşılmış olur. Zincirler Tg değerinin üzerinde serbest bir şekilde hareket ederken, bu sıcaklıkta tüm su ve çözücü kalıntıları rahatça film içerisinden uzaklaşabilmektedir. Bu yöntemle hazırlanmış PI'lar çözünmezdir. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen çapraz bağlanma reaksiyonlarıdır. Serbest amin gruplarının hem diamit bağları oluşturmaları hem de imid karbonil grupları ile imin bağları oluşturmalarıdır. Bir diğer yan reaksiyon ise izoimid oluşumdur. Ancak izoimidlerin yüksek sıcaklıklarda PI'ya dönüştükleri bilinmektedir [27].



Şekil 17. Poliamik asit'in çeşitli imidizasyon yöntemleriyle imidleştirilmesi [27]

NMR çalışmaları son ürünün yaklaşık %10'unda halka kapanması reaksiyonunun olmadığını göstermiştir. Tipik poli(amik asit)/NMP sistemi için oda sıcaklığından 350 °C'ye kadar olan adımlarda uçucu maddelerin buharlaşma davranışı (I) Ortam sıcaklığından 150 °C civarlarına kadar çoğunlukla çözücü buharlaşması, (II) 150 °C – 250 °C arasındaki sıcaklık bölgesinde imidizasyon meydana geldiği için suyun buharlaşmasının maksimum olması ve (III) 250 °C ve üstündeki bölgelerde çözücünün tamamen uzaklaşması ve imidizasyonun tamamlanması şeklindedir. Polimer filmi içerisindeki maksimum gerilmelerin ve çekmelerin nedeni en kritik sıcaklık bölgesi olan 150 °C ile 250 °C aralığında çözücü uzaklaşması ve maksimum imidizasyonun eş zamanlı oluşmasıdır. Poli(amik asit)lerin doğrudan ısı ile cure işlemi, ticari uygulamalar pratik bir imidizasyon yöntemidir. Bu yöntemin maliyeti yüksektir; fakat yüksek verimlilik ve kolay kontrol edilebilir şartlar altında çalışma gibi avantajlar sağlar [28].

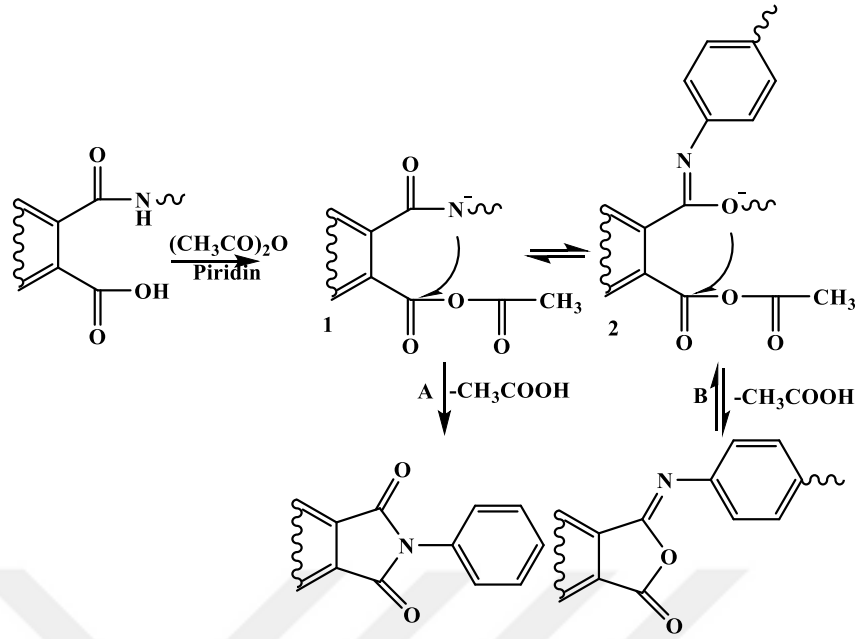
1.1.1.2.2. Poliamik asitin kimyasal imidizasyonu

Poli (amik asit)'in kimyasal imidizasyon yöntemi çözünebilir ve fonksiyonelleştirilebilir PI'ları düşük sıcaklıklarda (20-50 °C) sentezlemek amacıyla geliştirilmiş olup imidizasyon asit anhidritlerinin dehidratasyon ajanı yardımıyla bir baz katalizörü (bir tersiyer amin katalizörü) ile birlikte poliamik asite eklenmesiyle imidizasyon meydana gelir (Şekil 18) [29]. Termal imidizasyonun aksine geri dönüşümlü değildir. Halka kapanma reaksiyonunda nem çekici olarak kullanılan reaktifler asetik anhidrit, n-bütirik

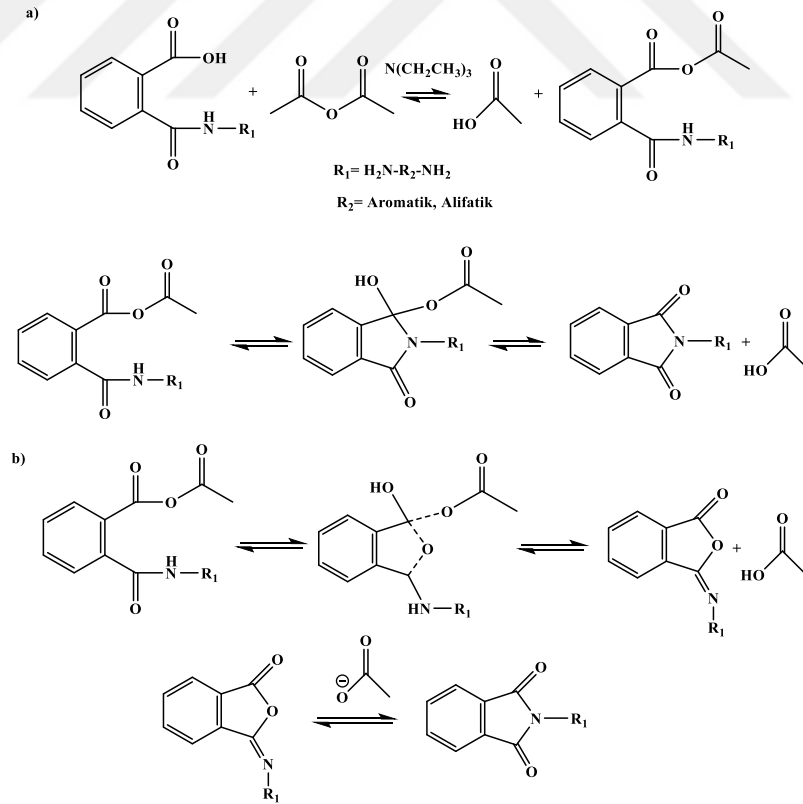
anhidrit, propiyonik anhidrit ve benzoik anhidrit, asetil klorit, *N-N*-disiklohegzil karbon imid (DDC) ile önemli katalizörler olan trialkil aminler, piridin, metil piridin, lutidin, *N*-metil morfolin'in eşit oranda karıştırılması ile kazanılır. Genelde tercih edilen katalizör/nem çekici ise trietil amin/asetik anhidrit karışımıdır. Böylece poliamik asit amonyum tuzları oluşmaktadır. Poli(amik asit) amonyum tuzları polielektrolit formunda olan kuaternize bir yapıdır. Bu tuzlar oluştuktan sonra geri dönüşümlü olarak dianhidrit yapısına dönmek zordur ve imid verimliliğini düşürür. Bu nedenle trietil amin kullanımı bu tuzların oluşumunu engellemek için elverişlidir. Kimyasal reaktiflerin seçimine göre reaksiyon ürünleri, bir PI ya da izoimid olabilir (Şekil 19). Asetat grubunun varlığı amit oksijeninin saldırısını kolaylaştırıp izoimid oluşumunu arttırmaktadır. Burada poli izo imid yapıları üzerinden rahatlıkla PI yapıları elde edilebilir. Kimyasal imidizasyon yöntemi termodinamik kontrollü bir sistem olup üç basamakta gerçekleşir. Genel prosedürde asetik anhidrit ve trialkil amin birleşerek bir kuaterner amid yapısı elde edilir.

- 1) Bu yapı poliamik asit üzerine bağlanarak birinci basamağı oluşturur.
- 2) İkinci basamakta çözünürlüğü yüksek poli izo imid yapısı yüklü olarak elde edilir.
- 3) Son basamakta ise asetik asit eliminasyonu ile PI basamağı gerçekleşir.

Bu yöntem geri dönüşümün düşük olması, verimin düşük olması ve fazlaca kimyasal gerektirmesinden, kimyasalların depolanması ve kullanımındaki zorluklardan dolayı çok fazla kullanılmamaktadır. Ancak düşük reaksiyon sıcaklıklarında çalışılmasından dolayı çapraz bağların olmaması ve daha fazla çözünür PI oluşumunun az enerji gereksinimi ile sağlanması bu tekniği avantajlı kılar [30].



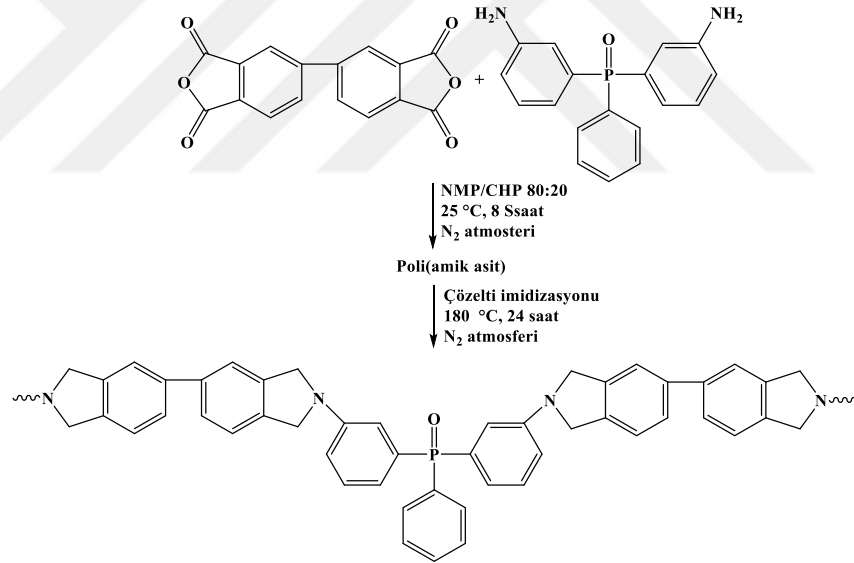
Şekil 18. Kimyasal imidizasyon için önerilmiş reaksiyon mekanizması [29]



Şekil 19. Kimyasal imidizasyon mekanizması (a) ve izoimid oluşumu (b) [30]

1.1.1.2.1.3. Poliamik asitin termal çözelti imidizasyonu

Termal çözelti imidizasyon tekniği, iki aşamalı sentez yöntemi olmakla birlikte, imidizasyonun aynı reaktörde olması açısından termal imidizasyon kimyasal imidizasyondan farklılık gösterir. Bu yöntemle, imidizasyon prosesi süresince çözeltide kalabilen, lineer, termoplastik ve tamamen imidleşmiş çözünebilen PI'lar elde edilmektedir. Sentezin birinci aşaması olan poli(amik asit) sentezi termal ve kimyasal imidizasyon yöntemlerinden farklı değildir. Çözücü sistemi olarak polar aprotik çözücüler (NMP, DMAc, ve DMSO gibi) ve azeotropik çözücüler (orto diklorobenzen (ODCB), sikloheksil pirrolidon (CHP), toluen, ksilen) kullanılmaktadır. Kullanılan ikili çözücü sistemindeki azeotropik çözücü oranı % 15-20' dir. Sentezin ikinci aşaması olan imidizasyon, aynı reaktörde 140–190 °C sıcaklıkta 24 saat tutularak gerçekleştirilmektedir (Şekil 20) [31].



Şekil 20. Çözelti imidizasyonu ile poliimid sentezi [31]

İmidizasyon esnasında çıkan su, azeotropik çözücü yardımıyla taşınmakta ve bir DeanStark tuzağında toplanmaktadır. Reaksiyon sonunda elde edilen PI çözelti halinde saklanabildiği gibi, uygun bir çözücünden çöktürülerek elde edilen lifli-toz polimer

vakumda kurutularak saklanabilmektedir. Reaksiyon 140-190 °C sıcaklıklar arasında gerçekleştirildiği için termal imidizasyonda gözlenen çapraz bağlanma ve diğer yan reaksiyonlar bu yöntemde görülmez ve dolayısıyla elde edilen PI genellikle çözünür, işlenebilir bir yapıdadır. Poliamik asidin çözelti imidizasyonunda gerekli zincir hareketliliği çözücü ortamı tarafından sağlanır. Örnek verilecek olursa, yan grup olarak naftalin içeren bir poli(amik asit) çözeltisinde, azeotropik ajan olarak toluen kullanılmış ve poliimidleştirilmiştir. Yapılan kinetik çalışma sonucunda reaksiyonun başlarında viskozitenin düştüğü ve reaksiyon süresi uzadıkça giderek viskozitenin arttığı görülmüştür. Böylece reaksiyonun başında poli (amik asit)'in diamin ve dianhidrite ayrıştığı belirlenmiştir. Bu yöntem reaksiyonun başında oluşması beklenen PI oligomerlerinin çökmemesi ve bundan dolayı yüksek molekül ağırlıklı PI'lar sağlandığı için avantajlıdır [31].

1.1.1.3. Poliimidlerin genel özellikleri

PI'lar, genel olarak kimyasal, mekanik ve termal ve kararlılıkları ile birlikte bakteri ve mikrobiyolojik kontaminasyona dayanıklılıkları, yüksek asiditeye dayanımları, kuvvetli alkalilere dayanımları, gibi birçok özelliği barındırmaktadır. Boyutsal kararlılıkları yüksek, gaz geçirgenliği düşüktür ve seçici gaz membranları olarak kullanılabilir. Özellikle bakır, platin, altın gibi metal yüzeylerine karşı yüksek adezyon sergilerler. Bu genel özellikleri PI'ların birçok uygulamada aktif rol aldığını göstermektedir. Örnek olarak biyo-inertlik özelliği ile seçici geçirgen lens üretiminde kullanılabilir. PI'ların ana özelliği termal kararlılıklarının yüksek olması ve yüksek teknoloji plastikleri arasında önemli bir yere sahip olmasıdır [32].

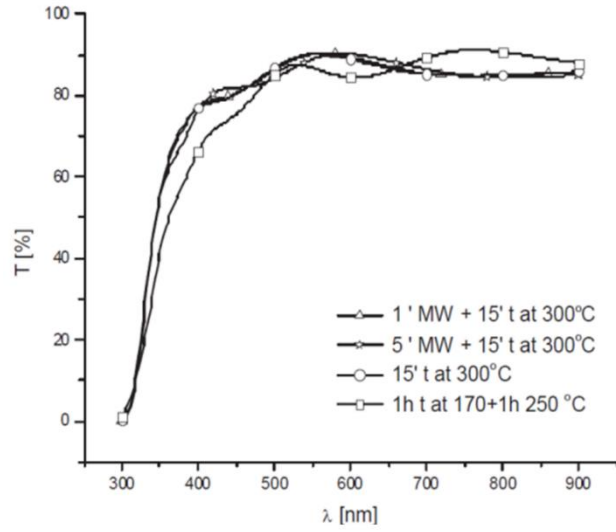
1.1.1.3.1. Poliimidlerin Termal Özellikleri

PI'ların lineer, alifatik ve aromatik yapılarına göre termal özellikleri farklılık gösterir. Lineer PI'lar genellikle düşük sıcaklığa dayanıklıdır ve termal kararlılıkları 250 °C civarındadır. Alifatik hetero halkalı PI'lar ise termal kararlılıkları 450-500 °C (maleimid ya da bismaleimid yapıları) civarındadır. Aromatik hetero halkalı PI'lar ise monomer

birimlerinin sertlik oranlarına bağılı olarak yüksek termal kararlılığa sahiptir (600 °C). PI'ların termal dayanımını etkileyen ana unsur yapıya bağlanan anhidrit grubudur. Ayrıca polimer yapısına bağlanmış olan pendant üniteler ve polimer uç grupları ile molekül kütlesi değişiklik gösterir. Diaminde bulunan ara grupların aromatik katkısından ve zincir istiflenme yoğunluğunu etkilediğinden termal kararlılığı da etkiler. Termal kararlılığı molekül kütlesi de etkilemektedir. Molekül kütesinin artması durumunda PI'nın termal kararlılığı da artar. PI'ların termal özellikleri incelenirken genellikle tek bir kütle kaybı görülür. Bu PI'nın oksidatif termal dekompozisyon yapısından dolayıdır. Diferansiyel termal analizde geniş ve çok belirgin olan bir egzotermik pik görülmektedir. Yine PI'ların termal analizlerinde genellikle keskin bir Tg geçişi vardır. Bu Tg geçişleri anhidrit ve amin gruplarına bağılı olarak değişmektedir. Tg değerleri yaklaşık 150-360 °C civarında gözlenmektedir. PI yapısına lineer ve esnek grupların bağlanması durumunda Tg değerinde düşüş gözlenmiştir. Buna ek olarak, polimer serbest hacmini arttıracak nitelikte nanopartikül katkılar veya pendant hacimli gruplar ile PI'ların Tg değerlerinde belirgin düşmeler olabilir. Hibrit malzeme geliştirme prosesinde katkı maddesi ve PI arasında kuvvetli kovalent bağlar kurulduğu için PI Tg değerlerinde belirgin yükselmeler mevcuttur [33-35].

1.1.1.3.2. Poliimidlerin optik özellikleri

Kimyasal direnç ve dielektrik özellikleriyle geniş bir spektral aralık elde etmek için mikro ve optoelektronik için ara madde, yüksek ışık geçirgenliği, koruyucu filmler, kapsüllü tabakalar gibi uygulamalar için ilgi çekici bir malzemedir. Farklı koşullar altında oluşturulan bir dizi PI spektrumu sunulmaktadır. Günümüzde üretilen optik özellikli PI'lar Tg değerleri ile birlikte Şekil 21'de verilmiştir [18, 36].



Şekil 21. Poliimid filmlerde ısıtılmanın optik özelliklere etkisi [36]

PI filmleri için koşulların, geniş bir spektrum aralığında λ 420- 900 nm [37] aralığında geçirgenlik değerlerini (% 80-92) önemli derecede etkilemediği görülmektedir. Bu tür filmlerin aktif matris ışık yayan diyotlar, esnek ışık yayan diyotlar, optoelektronik cihazlar, esnek güneş filmleri ve esnek devre elemanları gibi alanlarda kullanıldığı bilinmektedir. Örnek PI reçine ve film yapısı Şekil 22’de sunulmuştur.



Şekil 22. Poliimid reçine ve film yapısı [114]

1.1.1.3.3. Poliimidlerin Elektriksel Özellikleri

PI film katmanlarının argon atmosferinde vakum altında damıtılması esnasında gerçekleşen yoğunlaşma, elektriksel geçirgenliğinin gözeneklerinin üzerindeki etkisini ve birleşimini arttırılabilir. Ayrıca, imidizasyon reaksiyonunun yüksek sıcaklıklarda ilerlemesiyle dielektrik sabitinin yükselen imidizasyon derecesinin düşmesi sentez görünümündeki iyileşmeyi sağlar [38]. PI filmlerinin farklı kompozisyonunda kapasitesi, elektriksel iletkenlik, dielektrik sabiti, kalınlık, enerji iyileştirmesi veya alt katmanların durumu, PI ya da nano boyutlu karbon parçacıklarla iç içe geçmiş kompozit katmanları ile ilgili veriler Tablo 3 ve 4’de listelenmiştir.

Tablo 3. Poliimid geçirgenlik termal olarak değişimi ve Poliimid kapasitans (C) ve geçirgenlik (ϵ) değerlerinin buhar yükleme durumuna bağlılığı [38]

Kalınlık d(μ m)	Isıl işlem °C	Geçirgenlik ϵ
0.1	1 st 170 °C + 1 st 250 °C	3.0-3.2
0.1	1 st 170 °C + 1 st 350 °C	2.8
0.22	1 st 170 °C + 1 st 250 °C	3.1-3.3
0.22	1 st 170 °C + 1 st 350 °C	2.9
Vakum kalınlığı 500 nm	Kapasite pF	Geçirgenlik ϵ
Döngülü	9	3.2
Doğrusal	11	3.4

Tablo 4. Poliimid elektriksel iletkenliğinin (σ) tabaka formasyon tipine bağlılığı [38]

Tabaka tipi	İletkenlik (σ) ohm ⁻¹ m ⁻¹
Argonsuz 10 ⁻⁴ Pa	1.9 x 10 ⁻⁸
Argonlu 10 ⁻² Pa	0.7 x 10 ⁻¹⁴
v/v %5 Karbon	2.0 x 10 ⁻⁵
v/v %1.4 Karbon	4.0 x 10 ⁻¹

1.1.1.3.4. Poliimidlerin Biyo-medikal Özellikleri

Polimidler, elektrot bölgeleri ve ara bağlantı telleri için yüzey ve yalıtım malzemeleri olarak en yaygın kullanılan malzeme sınıfındadır. Bundan dolayı, tıbbi cihaz endüstrisinin dikkatini çekmiş, özellikle aktif implantların kaplanması ve yalıtılması için

PI'lara odaklanılmıştır. Tüm sinir implantları, tıbbi bir cihaz olması için vücuda zarar vermemeli ve çoğu durumda yıllarca devam eden belirli bir ömür boyunca sabit ve fonksiyonel olmalıdır. PI'dan yapılmış cihazlar, iyi yüzey ve yapısal biyouyumluluk gösterir. Kronik in vitro ve in vivo çalışmalarda aylarca biyolojik olarak kullanışlı ve fonksiyonel oldukları kanıtlanmıştır. En sık kullanılan PI, DuPont'un PI2611 veya UBE'nin U-Varnish-S ticari markası altında ticari olarak temin edilebilen ve biyomateriyal olarak 3,4,3',4'-bifeniltetrakarboksilik dianhidrit-*p*-fenilen diamin (BPDA-PPD)'dir. Bununla birlikte gelişmiş mikroteknoloji, bu aktif implantların gelişimi için yeni fırsatlar sunmaktadır [39].

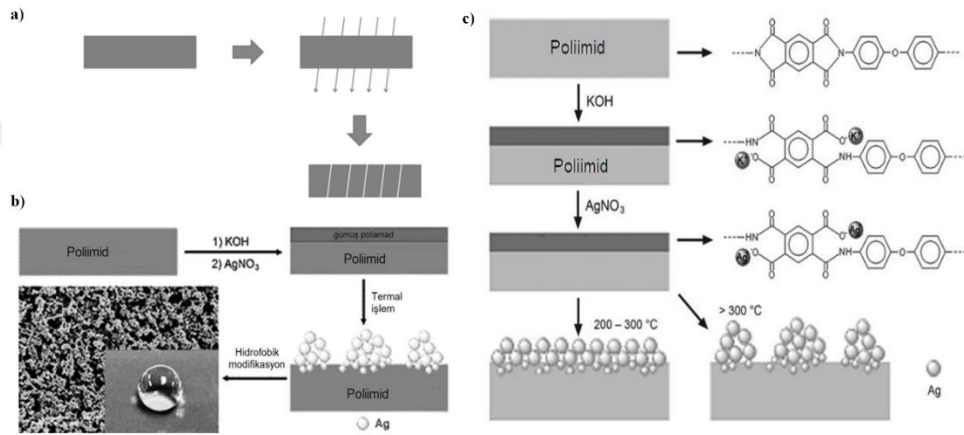
1.1.1.3.5. Poliimidlerin Mekanik Özellikleri

PI'ların sahip oldukları zincirler arasındaki donör akseptör iletişimleri ve aren-aren, hidrofobik etkileşimler gibi kuvvetli ikincil etkileşimler nedeniyle sık istiflenmiş bir zincir yapısı mevcuttur. Bu yoğun sık zincir istifi PI zincirlerinin uzaysal geometride bir düzen oluşturmalarını sağlar ve zincir evinimlerini yasaklar [40, 41]. Bu nedenle PI zincirlerinin yapıları sert, rijit ve mekanik dayanımları yüksektir. Elyaf ve film formunda esnek, fakat mekanik darbelere karşı çok dirençli bir davranış göstermektedir. Bu özelliklerinden dolayı endüstriyel alanlarda hoparlör yapılarında ve esnek yazıcı devrelerinde yaygın bir kullanım seçeneğine sahiptir [42, 43]. Ayrıca PI'ların mekanik dayanımlarını arttırmak için profilite kil türleri, bentonit, kaolinin katkılanması veya PI zincirlerinin çarpaz bağlanması, aşırı dallandırma gibi teknikler de günümüzde çokça kullanılmaktadır. Ancak bu tip katkı maddelerinin yapıya dahil olması PI'ların mekanik dayanımı değerini yükselmektedir, fakat kopma uzaması değerlerinin düşmesine sebep olmaktadır [44].

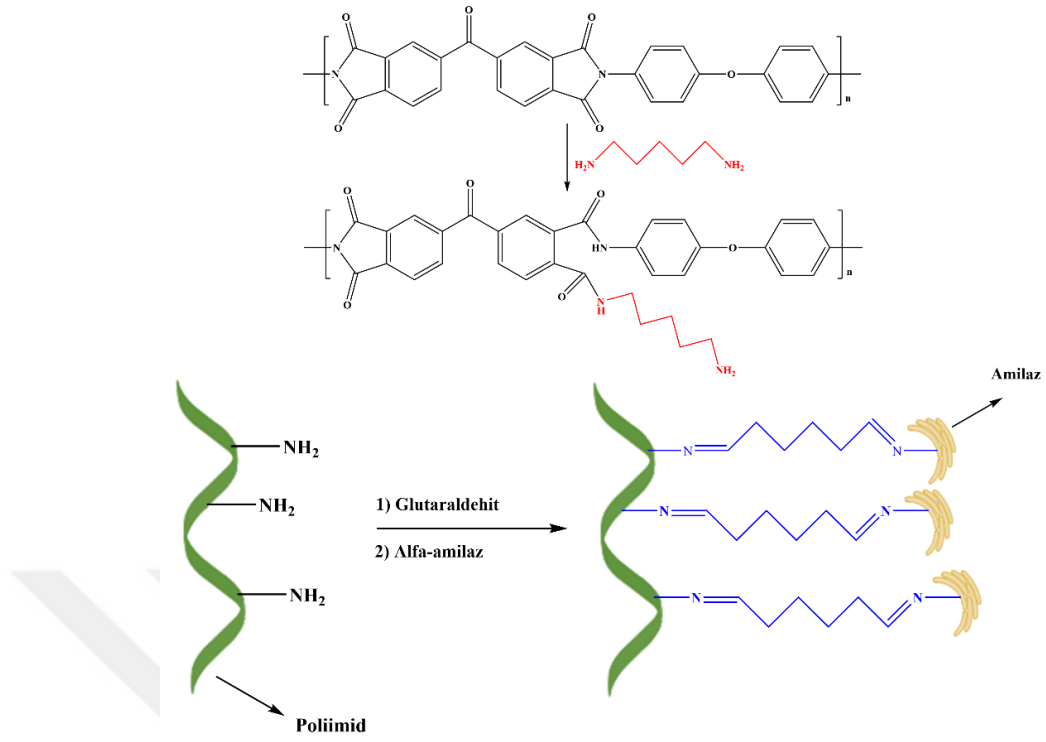
1.1.1.3.6. Poliimidlerin Fonksiyonelleştirilme özelliği

PI'lar gerek endüstriyel olarak gerekse akademik çalışmalarda yaygın kullanım alanlarına sahip olmalarına rağmen bazı dezavantajları da vardır. Bunların başında bazı uygulamalar için yüksek T_g değeri göstermeleri ve çözünürlüklerinin düşük olmasıdır. Bu problemlerin çözülebilmesi için PI filmlerin modifiye edilmesi gerekli görülebilir. Ayrıca

bazı biyomedikal uygulamalarda PI filmlerin yüzey özelliklerinin yenilenmesi gerekebilir. Özellikle kendi kendini temizleyen bir film yüzeyi arzu edilirse veya yüzeyi kir tutmayan bir film yüzeyi arzu edilirse bir takım modifikasyonlar uygun görülebilir. Modifikasyonlar ile yüzeye bağlanacak olan hidrofilik veya hidrofobik gruplar ile istenilen özellikler gerçekleştirilebilir. Buna ek olarak PI yapısında antibakteriyel bir yüzey oluşturulmak için antibakteriyel gruplar PI yüzeyine bağlanılabilir. PI film yapıları membran, sensör ve selektif ayırma uygulamalarında PI yapıların kullanılması sırasında yüksek yüzey alanı ya da yüzey pürüzlülüğü gerekli olabilir. Bu durumda yüzey modifikasyonu çok önemlidir. PI yapılarında yüzey modifikasyonları; çapraz bağlama ile modifikasyon, aşılama ile modifikasyon, kuvvetli kimyasallar ile modifikasyon, kuvvetli ışınlar ile modifikasyon, kontrollü polimerizasyon teknikleri ile modifikasyon, küçük grup modifikasyonları gibi yöntemler ile gruplandırılabilirler. Bu yöntemlere örnek olarak birkaç sentez mekanizması aşağıda sunulmuştur (Şekil 23 ve Şekil 24) [45, 46].



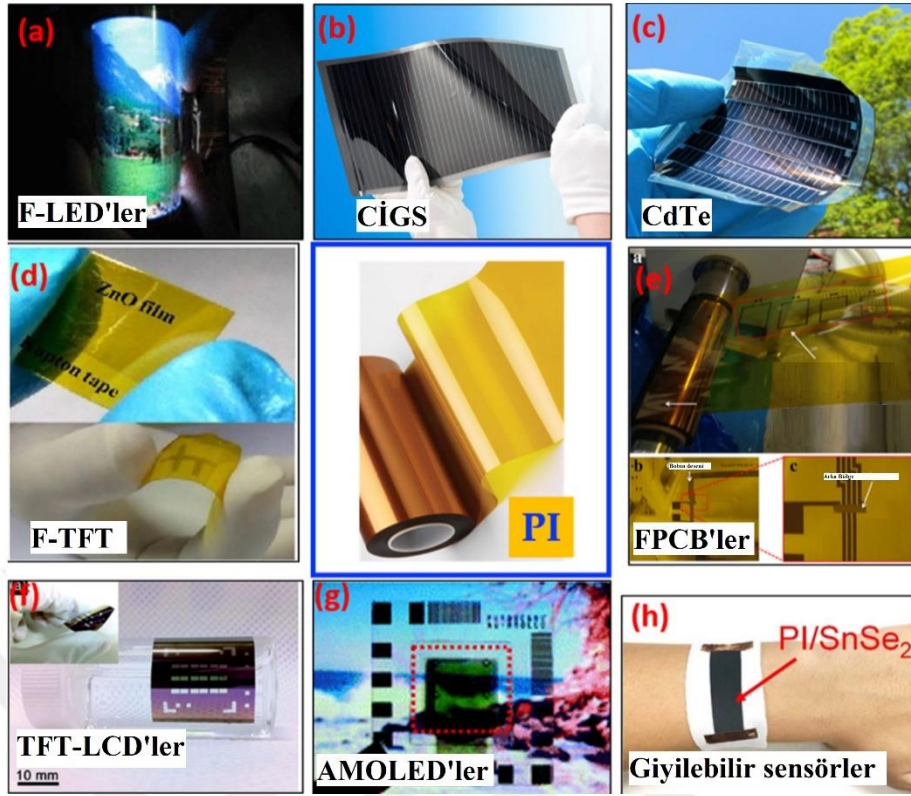
Şekil 23. a) Kuvvetli ışınlar ile modifikasyon, b) Kuvvetli kimyasallar ile modifikasyon ve yüzey yapısının değişimi, c) Kuvvetli kimyasallar ile modifikasyon [45]



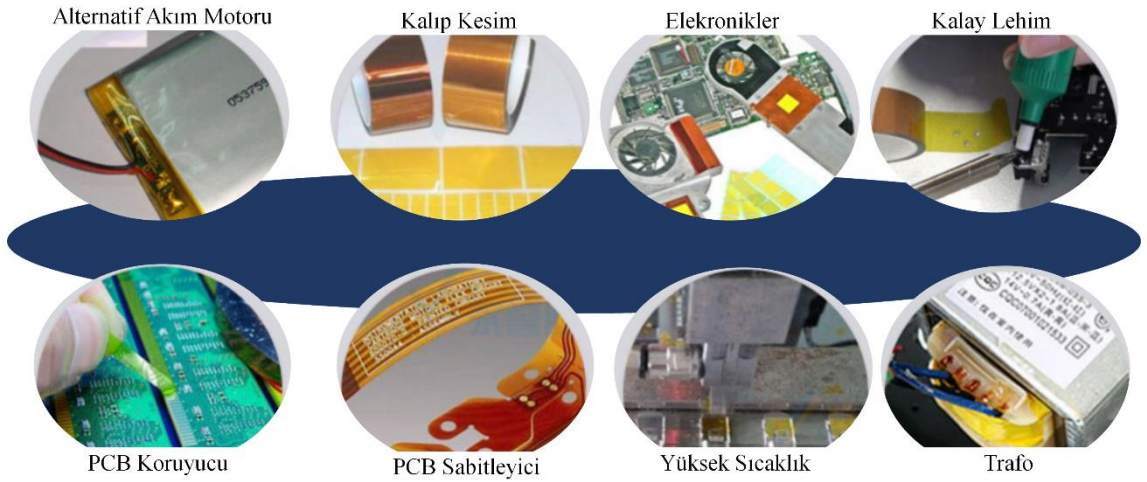
Şekil 24. Aşılama ile modifikasyon “PI membranlara enzim immobilizasyonu [46]

1.1.1.4. Poliimidlerin uygulama alanları

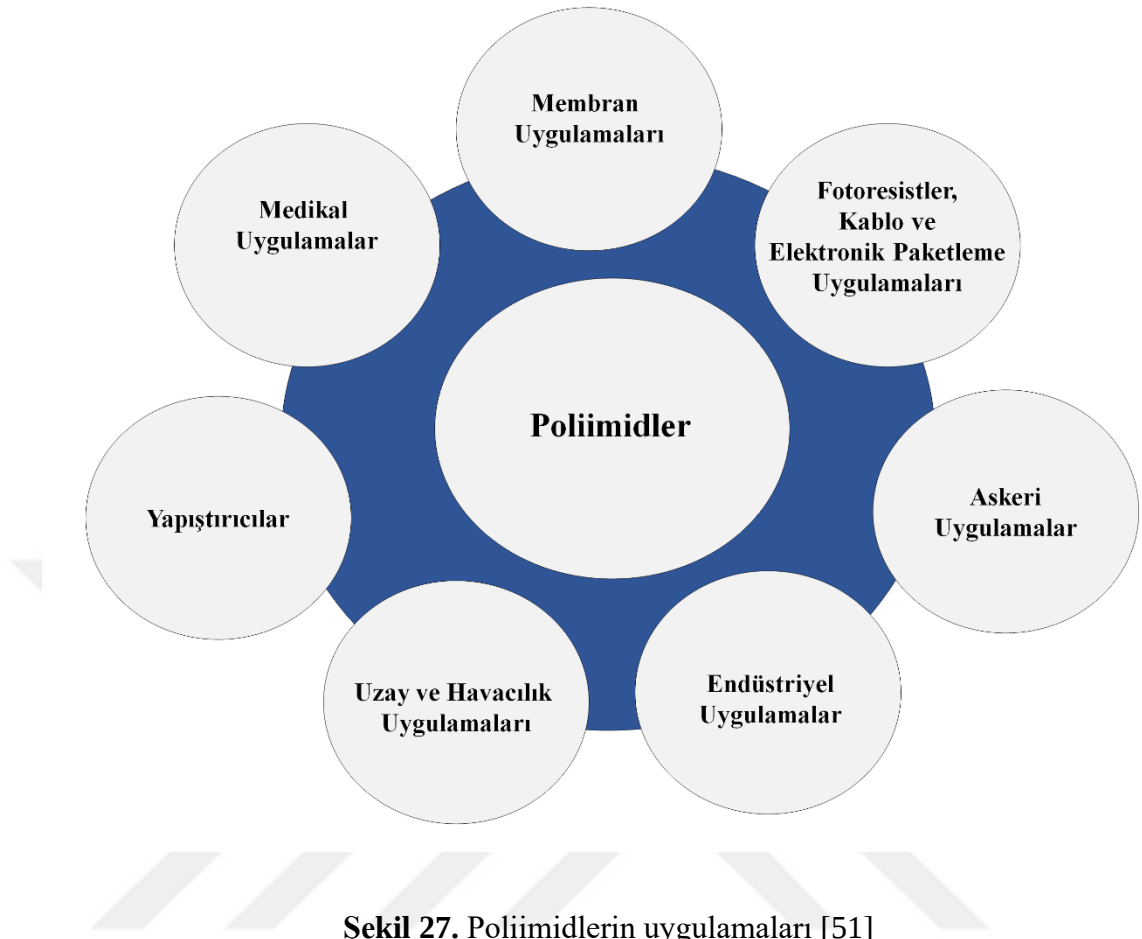
PI’lar sahip oldukları üstün özelliklerden dolayı gaz ayırma membranları, elektronik paketleme malzemeleri, otomotiv, yüksek performanslı polimerik yapıştırıcılar, yakıt pilleri için membran olarak ve ayrıca uzay ve havacılık sektöründe kritik uygulama alanları bulmuştur [47]. PI’lar teknolojik olarak oldukça büyük öneme sahiptir ve bu önemin en büyük belirtisi PI’lar üzerine on binlerce makale ve patentin olmasıdır. Çok sayıda çokuluslu büyük polimer üreticileri, üretici ya da son kullanıcı olarak ya da aynı zamanda her iki şekilde de PI’larla aktif şekilde ilgilidirler. Du Pont, IBM, Shell, BP, ICI, General Electric, Ciba Geigy, Hitachi, RollsRoyce, BASF, Upjohn, Dow Chemical, Bayer bu şirketlerden sadece bir kısmıdır [48]. PI’ların uygulamaları (Şekil 25 ve Şekil 26’da örnekler gösterilmektedir.) genel olarak Şekil 27’de özetlenmiş ve endüstriyel uygulamaları ise Tablo 5’de listelenmiştir.



Şekil 25. Yüksek performanslı poliimidinin uygulamaları: (a) esnek ışık yayan diyotlar (F-LED'ler), (b) CIGS güneş pili, (c) CdTe güneş pili, (d) esnek ince film transistörler (F-TFT), (e) esnek baskılı devre kartları (FPCB'ler), (f) esnek ekranlar (TFT-LCD'ler), (g) aktif matris organik ışık yayan diyot (AMOLED'ler) ve (h) giyilebilir sensörler [49]



Şekil 26. Yüksek performanslı poliimidinin uygulama alanlarına örnekler [50]



Tablo 5. Poliimidlerin endüstrideki başlıca uygulamaları [51]

Endüstri kolu	Uygulama
Elektronik	Esnek devreler
	Esnek bağlantı elemanları
	Çip taşıyıcıları
	Devreler için yapıştırıcı
	Yüksek yoğunluklu bağlantı uygulamaları
	Işığa duyarlı poliimidler

Uçak	Kablo izolasyonu Motor sarımları Elektrik anahtarları Yapısal yapıştırıcı Yapısal kompozitler Köpük izolasyonu Rulman Sürgüler Flanşlı rulman Baskı pulları İtici diskler Kapatma halkaları
Otomobil	Elektrik anahtarları
Tıp	Kalp pili Lens implantları
Makine	Aşındırıcı kesme tekerlekleri
Gaz saflaştırma	Membranlar
Havacılık	Roketler Uzay aracı (Kompozit, yapıştırıcı ve kaplama)
Askeri	Kompozit, yapıştırıcı ve kaplama
Üretim	Kompresör valf sistemleri içindeki diskler

1.1.1.5. Sülfonlanmış poliimidler

Yüksek sıcaklıkta çalışan, düşük maliyetli ve kararlı membranın yeni varyasyonlarının üretilmesi arzu edilmiştir. Alifatik polimer zincirleri yakıt hücrelerinde karşılaşılan yüksek derecede oksidatif ortamda kararlı değildir bu yüzden alternatif membranların çoğu aromatik polimerlerden seçilmiştir. Aromatik polimerlerin proton iletken olmalarını sağlamak amacıyla katkılı veya fonksiyonel hali uygundur. Genel olarak tercih edilen yöntem sülfonik asidin aşılınmasıyla fonksiyonelleştirmektir. Alternatif malzeme olarak yüksek performanslı polimer arayışı ana hedeftir. Bu hedefte birçok sülfonlanmış hidrokarbon polimerler araştırılmıştır. Araştırmalar sonucunda sülfonlanmış poliarilenetersülfon (SPAES) ve sülfonlanmış poliimidler (SPI) özellikle proton değişim membranı yakıt hücreleri (PEMFC) uygulaması için umut vaadeden membranlar olarak belirlenmiştir [52]. SPAES yüksek kimyasal ve termal kararlılık, monomer varlığı, iyi bir mekanik mukavemete sahiptir, fakat yüksek sülfonasyon derecesinde yüksek SPAES derecesi daha fazla polimer elektrolit yakıt hücreleri (PEFC) veya doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC) uygulamasını sınırlayan dezavantaja da sahiptir [53]. SPI'ların ise PI

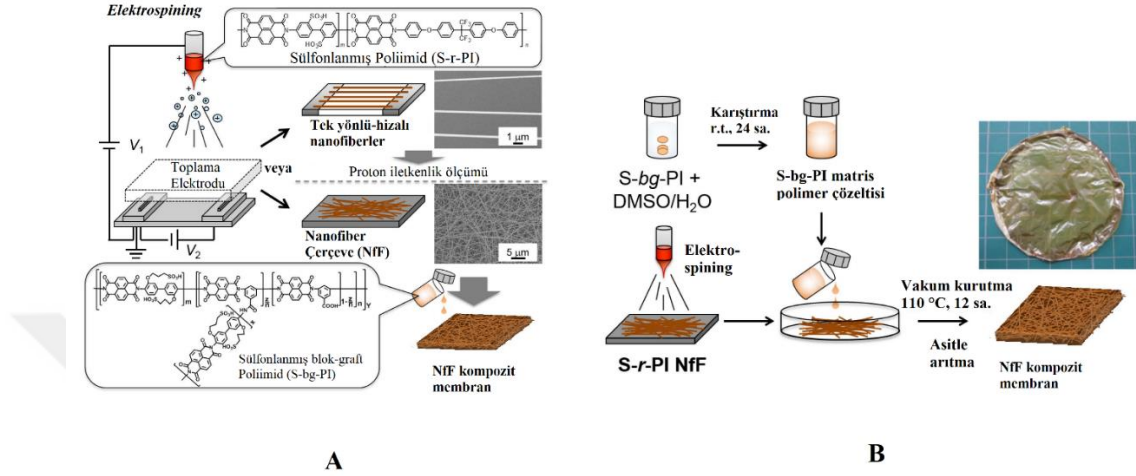
(Hidrasyon koşulu sırasında elektrolit ile doldurulmuş olmasına rağmen inerttir, şişmez, elektronik cihazlarda çokça kullanılmaktadır, metanole geçirgen değildir ve ısıya dayanıklıdır (-269 ile +400 °C)) ile benzerliğinden dolayı yüksek kimyasal, mekanik ve termal dayanıma sahiptir. Ayrıca, SPI'lar film oluşturma yetenekleri ve düşük yakıt geçişi gibi özellikleri ile tanınmaktadır [54]. Bu nedenle Nafion'a olası alternatif membranlar SPI'ların polimer elektrolit membran (PEM) olarak kullanımı için iyi bir aday olduğu öngörülmektedir. Sülfonik asit grubunun varlığı SPI'lara hidrofilik özellik katar. Bu durumda SPI'lar Nafion'un yerini alabilmektedir [55]. Yakıt hücresi çalışma koşulları altında hidroliz eğilimleri olması ve 130 °C'de 200 saatlik testten sonra makro moleküllerin ortalama uzunluğunda dört kat azalmaya neden olması SPI esaslı membranların dezavantajlarından biridir. Bu durum membranın mekanik özelliklerini bozulmasına neden olur [56]. SPI'ların diğer dezavantajları ise;

(I) yakıt hücresi çalışma koşulları altında zayıf dayanımlıdır ve proton iletkenliğinin hidrolitik ve oksidatif bozunma duyarlılığına, neme şiddetle bağımlı olmasıdır (SPI'lar genellikle PFSA'lara kıyasla çok daha higroskopik olduğundan ve daha fazla su emdiğinden mekanik dayanıklılık, sık nem değişikliklerinin söz konusu olduğu pratik yakıt hücresi çalışma koşullarında bir sorun olabilir.),

(II) hidrokarbon membranlar perflorosülfonik iyonomer (PFSI) bağlayıcı arasındaki farklı yüzeyler tipik olarak düşük uyumluluğa neden olarak membran elektrot düzeneği (MEA) kararsız ara yüzeyler oluşturmaktadır [57].

Aşındırıcı çözücüler SPI üretimini ve çeşitliliği sınırlar. Bundan ötürü, SPI'ları hazırlamak için tahriş edici olmayan, düşük zehirliliğe sahip bir çözücü seçmek uygun olacaktır. SPI ince filmlerde yüksek proton iletkenliğinin temel nedenini belirlemek için, bükülmüş ve düzlemsel ana zincire sahip dört SPI detaylarıyla incelenmiştir. Bu dezavantajları engellemek, substratın bileşimini bozmadan materyallerin yüzey özelliklerini düzenlemenin etkili bir yolu ile performansı yükseltmek ve maliyeti düşürmek ve SPI'ların yüzey modifikasyonunu sağlamak amacıyla bilim adamları birçok çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalar SPI yakıt hücrelerinin farklı uygulama alanlarında yer alabilmesini deneysel ve teorik olarak sunmuşlardır. Örneğin, değişen kimyasal yapılı SPI'lar, nanofiber çerçeveli SPI'lar (Şekil 28), Nafion® çok katmanlı membranla kombinlenen SPI'lar, Protik iyonik sıvılı kompozit SPI membranlar, DMFC'ler için

sülfonlanmış mezoporöz silika nanopartiküllerine dayanan yeni nanokompozit membranlar için modifiye SPI'lar gibi yepyeni malzemeleri çeşitli yöntemlerle sentezlediler [58].



Şekil 28. (A) Sülfonlanmış poliiimid (SPI) bazlı Nanofiber Çerçeve'nin (NfF) şematik gösterimi: İç proton iletkenliğinin değerlendirilmesi ve yakıt hücreleri için kompozit membranlara uygulanması. (B) Elektropun SPI nanofiber içeren SPI kompozit membranların hazırlanması prosedürü [58]

1.1.2. Sülfonlanmış Poliiimidlerin çeşitli karakterizasyonları (¹H-NMR, FT-IR, UV-Vis, DSC, TGA/DTA)

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımanın ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Elektromanyetik ışıma, uzayda çok büyük hızla hareket eden bir enerji türüdür. Elektromanyetik ışımanın en çok karşılaşılan türleri, gözle algıladığımız görünür ışık ve ısı şeklinde algıladığımız infrared ışınlarıdır. Elektromanyetik ışıma, hem dalga hem de tanecik özelliğine sahiptir. İnterferans (girişim) ve difraksiyon (kırınım) davranışları dalga özelliğiyle açıklanır. Bir metal yüzeyinden ışıma ile elektronların koparılması (fotoelektrik olay), ışıma enerjisinin bir madde tarafından absorpsiyonu (soğurulması) ve emisyonu (yayılması) olayları ışımanın tanecik özelliği (foton) ile açıklanır [59].

Spektroskopik yöntemler

- Ultraviyole-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis)
- İnfrared (IR) spektroskopisi
- Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi

UV-Vis spektroskopisi çözelti içindeki madde miktarını çözülden geçen veya çözeltinin tuttuğu ışık miktarından faydalanan ölçme işlemine fotometri, bu tip ölçümde kullanılan cihazlara da fotometre denir. Fotometrik ölçümde, renksiz çözeltilerin konsantrasyonu da ölçülebilir. Analiz edilen örnek üzerine ışık demetinin bir kısmını filtreler kullanarak ayıran ve gönderen aletler kolorimetre veya fotometre olarak adlandırılırken, yarıklar ya da prizmalar aracılığı ile bu seçiciliği yapan aletler spektrofotometre olarak adlandırılırlar. Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi adı verilir. Bir spektrofotometre düzeneği, başlıca ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi (monokromatör), dedektörden oluşur; dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici veya bir galvanometre ile ölçülür [60].

İnfrared (IR) spektroskopisinde, molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içinde olduklarından, molekülün öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açılarının periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri doğar. Moleküllerde ortaya çıkan titreşimler, gerilme ve eğilme hareketlerini oluşturur. $\nu = 0$ titreşim düzeyinde bulunan ve ν frekansı ile titreşmekte olan bir molekülü $\nu = 1$ ile belirlenen titreşim düzeyine çıkarmak için, yani titreşim enerjisini arttırmak için bu molekülü titreşim frekansına eşit frekansa sahip bir ile etkileştirmek gerekir. Moleküllerde titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri gerçekleştirecek fotonlar, elektromanyetik ışımanın infrared bölgesinde yer alırlar. Moleküller için infrared absorpsiyon spektrumları tanımlanmıştır [61]. Moleküllerin infrared absorpsiyon bandlarında iki bölge tanımlanır. İnfrared bölgesinin $4000-1000 \text{ cm}^{-1}$ arasında kalan kısmı fonksiyonel grup bölgesidir; $< 1000 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi parmak izi bölgesidir. İnfrared bölgesinin parmak izi bölgesinde gözlenen bandların tümü incelenen moleküle özgüdür. Moleküllerin infrared spektrumları yardımıyla yapılarının aydınlatılması bu yöntemin en yaygın olarak

kullanıldığı alandır. Bilinmeyen maddelerin infrared spektrumları, şüphelenilen maddelerin aynı koşullarda çekilen spektrumları ile veya katologlarda bulunan spektrumlarla karşılaştırılır. Bunun için kullanılan cihazlar, infrared absorpsiyon spektrofotometreleridir. İnfrared absorpsiyon spektrofotometrelerinde ışık kaynağı olarak, elektrik akımı yardımı ile ısıtıldıkları zaman siyah cisim ışıması yapan ve yüksek sıcaklıklarda bozunmayan katılar kullanılır. İnfrared ışınlarının şiddetinin ölçülmesi, foton dedektörleri veya ısısal dedektörlerle yapılır [62].

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisinde, atomu oluşturan yüklü taneciklerden elektronlar, kendi etraflarında dönerler yani bir “spin” hareketi yaparlar. Atom çekirdeklerinin çoğu da “spin” hareketi yaparlar. Atom çekirdeklerinde proton ve nötron sayıları çift sayılı ise (He, C, O gibi) bu çekirdeklerin net spini yoktur. Çekirdekteki nötron ve proton sayıları tek sayılı ise yani nötron ve proton sayılarının toplamı çift sayılı ise çekirdeğin net spini tam sayıdır. Çekirdekteki nötron veya proton sayısı tek sayılı ise spini yarımlı değer alır. Kendi eksenini etrafında dönen yüklü bir parçacık, dairesel bir elektrik alanı oluşturur ve bu akım bir manyetik alan yaratır. Spin hareketi yapan yüklü bir tanecik, küçük bir mıknatıs gibi davranır ve dolayısıyla dıştan uygulanan bir manyetik alandan etkilenir. Manyetik alan içinde tutulan yüklü bir taneciğin oluşturduğu manyetik dipol, bu alan içinde Lamor dönmesi hareketini yapar. Manyetik alan etkisinde olan ve spin hareketi yapan ve net spini olan çekirdek $h\nu$ enerjisine sahip bir ışıma ile etkileşirse, bu ışımamın frekansı Lamor hareketinin frekansına eşit olduğu zaman rezonans koşulu sağlanmış olur ve ışık absorplanır. Manyetik alan içinde tutulan bir çekirdeğin elektromanyetik ışımayı önemli ölçüde absorplaması için, örnek içerisindeki bolluğu çok olmalı ve büyük bir manyetik moment değerine sahip olmalıdır. Bu iki özelliği bir arada taşıyan çekirdekler ^1H , ^{19}F , ^{31}P ’dir [63].

Uygun bir radyo dalgası fotonu ile etkileştiğinde proton manyetik rezonansa gireceğinden ^1H -NMR yöntemiyle bir örnekte hidrojen atomu olup olmadığını anlamak ve varsa ne kadar hidrojen atomu olduğunu ölçmek mümkündür. Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin uygulanan radyo dalgası fotonu ile farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesine kimyasal kayma denir. Kimyasal kayma değerlerini birbirleri ile

karşılaştırabilmek ve tablo haline getirebilmek için incelenen örnekle beraber bir karşılaştırma maddesinin de kullanılması gerekir. Sulu olmayan çözeltilerde kullanılan karşılaştırma maddesi tetrametil silandır (TMS). Bu madde, örnek çözeltisine %5 oranında eklenir. Sulu çözeltilerde karşılaştırma maddesi olarak 2,2-dimetil-2-silapentan-5- sulfonik asit sodyum tuzu kullanılır. TMS'nin proton rezonansına ait pikin kimyasal kayma değeri sıfır kabul edilir ve öteki piklerin kimyasal kayma değerleri TMS'ninkine göre verilir. Bu tür kimyasal ölçeğe δ ölçeği adı verilir. Bir başka ölçek olan τ ölçeğinde TMS'nin kimyasal kayma değeri 10 olarak alınır. ^1H -NMR, ^{19}F -NMR, ^{31}P -NMR spektrometreleri tasarlanmış ve bunlarla çeşitli maddelerin NMR spektrumları elde edilmiştir [64]. Nükleer manyetik rezonans spektrometreleri, numune sabit frekansta bir elektromanyetik enerjiyle ısıtılırken, manyetik alan şiddeti sürekli olarak değiştirilecek şekilde tasarlanabilir. Taramalı spektrometre ve pulslu spektrometre gibi NMR spektrometreler vardır. NMR spektrumları, daha çok saf haldeki bileşiklerin nitel analizinde ve yapılarının belirlenmesinde kullanılır. ^1H NMR için, 20-50 mg ağırlığında örnek 0,5 mL çözücüde çözülerek 15 cm uzunluğunda ve 0,5 cm çapında bir tüp içinde manyetik alana yerleştirilir. Nitel analizde kimyasal kayma değerleri tablolaradaki değerlerle karşılaştırılır. NMR spektroskopisi ile nicel analiz de gerçekleştirilebilir. Ancak bu amaçla kullanılırken yöntemin duyarlılığı çok azdır [65].

ASTM'nin (Amerikan Test ve Malzemeler Derneği, standart E473-04) tanımına göre, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), “Madde ve referans kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulurken bir madde ve bir referans malzeme içindeki ısı akış hızı farkının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir”. Isı miktarını doğrudan ölçmek için bir ısı akış ölçer yoktur. Bu nedenle, numuneye giren veya numuneden çıkan ısıyı ölçmek için dolaylı araçlara ihtiyaç vardır. Bu numuneye ek olarak bir referansımız varsa yapılabilir ve aralarındaki sıcaklık farkı sürekli izlenir. Kararlı durumda, bu sıcaklık farkı, numunenin ısı kapasitesi ve numuneye giren veya çıkan ısı ile orantılıdır. İki tip DSC tekniği geliştirilmiştir. Bu teknikler; ısı akışı (flux) ve güç kompanzasyonudur [66].

TGA/DTA, bir polimerin kütleindeki değişimin kontrollü bir atmosferde sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir termal analiz tekniği olarak tanımlanabilir. Ticari olarak temin edilebilen TGA'lar için sıcaklık 1000 °C veya daha fazlasına kadar

yükseltilebilir. İnert (azot, argon veya helyum), oksitleyici (hava, oksijen) veya indirgeyici gazlar (gaz oluşturu) gibi farklı temizleme gazı türleri kullanılabilir. Az miktarda örneğin 5 mg'dan az numune bu teknikle analiz edilebilir. Isıtma hızı genellikle 5-20 °C/dk aralığında kullanılırken, daha düşük hız, herhangi bir örtüşen termal olayı ayırt etmek için daha iyidir. TGA ekipmanında numune kontrollü bir fırına yerleştirilir ve fırının sıcaklığı milivoltmetre aracılığıyla bir termokupl ile izlenir. Bu arada terazi sürekli kütle tayinine izin verir. Sonunda, analizin sonucu olarak sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak bir kütle grafiği elde edilir. Bu eğri, kütle değişimine karşı sıcaklık verileri ile ölçülen numunede meydana gelen kimyasal fiziksel olaylar arasındaki ilişkiyi sunar [67].

1.1.3. Hesaplamalı Kimya

Hesaplamalı kimya'nın en önemli uygulamalarından moleküler modelleme hesaplamalı kimya'nın moleküllerin üç boyutlu yapılarını ve tepkimelerini bulmak ve göstermek için kullanılan en önemli uygulamalarından birisi olmuştur. Hem kuantum kimyasında hesapsal yöntemleri geliştiren hem de yoğunluk fonksiyonel teorisi ile yaptıkları çalışmalar sayesinde John A. Pople ve Walter Kohn 1998 Nobel Kimya Ödülünü almaya hak kazanmışlardır [68-70]. Moleküler modelleme yöntemleri ile bir molekülün; atomik pozisyonları, moleküler yüzeyleri ve enerjileri matematiksel olarak hesaplanır. Moleküler modelleme, hesaplanması çok zor olan kimyasal hesaplamaları, kolay ve hızlı bir şekilde yapabilme imkanı ile zaman ve maddi kaynaklar konusunda tasarrufa yardımcı olmaktadır. Hızlı ve kolay data elde edilmektedir ve fizikokimyasal açıdan karşılaşılan problemlerde yeni çözümler getirmektedir [71]. Molekülün spektroskopik özelliklerinin analizini ve deneysel sonuçlarla desteklenmesini, aynı zamanda sentezlenememiş bileşiklerin analizine ve laboratuvar ortamında sentezlenebilmesine rehberlik eder. Buna ek olarak, deneysel yollarla mekanizmasını sağlıklı takip edemediğiniz sentezlerin mekanizmalarını önerir. Hesaplamalarda en başta, moleküler model oluşturulur ve o molekülün yapısı programa aktarılır. Programda, yapının bağ uzunlukları, bağ ve dihedral açıları vb. değerlendirilir ve sistemin enerjisinin minimum pozisyona getirilerek geometri optimizasyonu gerçekleştirilir. Ardından bileşiğin ya da sentezin özelliklerinin sonuçlarına ulaşılır [72]. Bir yapının, optimizasyon dengesi, geçiş durumu, tepkime

entalpisi, tepkime enerjisi, titreşim frekansları, aktivasyon enerji bariyeri, atomik yükleri, uv-nmr verileri, homo, lumo enerjileri moleküler modelleme ile teorik şekilde hesaplanabilir. Teorik hesaplamalarda beklenen değerlere ulaşmak, deneyseldekine göre kolaydır. Deneysel çalışmaları açıklığa kavuşturmak ve yön vermek için sıklıkla kullanılmaktadır. Son yıllarda da yaygınlığı giderek artan teorik sonuçlar, deneysel sonuçlarla uyum sağlamak ve bu sayede güvenilir verilere erişilebilmektedir. Moleküler biyoloji, biyokimya, ilaç tasarımı, polimer ve mühendislik malzemelerinin sentezi, endüstriyel ve araştırma alanlarında çokça kullanılmaktadır. Schrödinger denkleminin sıradışı yaklaşımlarla çözülmesiyle değişik programlar geliştirilmiştir. Schrödinger denkleminin değişik yaklaşımlarla çözülmesi sonucu bulunan 3 temel program moleküler mekanik, moleküler dinamik ve kuantum mekaniğidir [73]. Burada kuantum mekaniği konusuna kısaca değinilecektir .

1.1.3.1. Kuantum mekaniği

Moleküler enerji ve yapı kuantum mekaniği kuralları kullanılarak yapılır. Çekirdekten ve elektrondan oluşan moleküllerde kuantum mekaniği yöntemleri yüksek oranda doğru sonuçlar vermektedir. Kuantum prensiplerini kullanan hesaplamalar moleküler mekanik yöntemlerine göre daha karmaşık hesaplamalardır. Elektronik yapı tayin yöntemleri 1920'li yıllarda kullanılan denklem 1 Schrödinger tarafından bulunmuştur.

$$H \psi = E \psi \quad H = K.E. + V \quad (1)$$

ψ : Dalga Fonksiyonu

H : Hamilton Operatörü

E : Enerji

Tüm parçacıklar arasındaki elektrostatik etkileşimleri ve enerjilerini Hamilton operatörü gösterir. Hidrojen atomu ile ilgili Schrödinger denklemi tam anlamıyla çözümlenmiştir. Bu çözümler bizim çok aşina olduğumuz atomik orbitallerdir (s, p, d, ..). Çok elektronlu atomlar ve moleküller için bu denklem uygundur. Bir takım yaklaşımlar ile çözümlerini bulmak mümkündür [74]. Bu denklemini daha basit işlemek için üç temel yaklaşım

mevcuttur: Ab-Initio Yöntemler, Yarı Deneysel Yöntemler ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisidir. Burada yoğunluk fonksiyonel teorisi ele alınacaktır.

1.1.3.1.1. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT)

DFT, malzemelerin elektronik yapısını hesaplamak ve özelliklerinin kuantum mekaniğinin temel yasalarından nicel bir şekilde anlaşılmasını sağlamak için başarılı bir teoridir. Uygulanabilirliği atomlardan, moleküllerden ve katılardan çekirdeğe, kuantum ve klasik sıvılara kadar uzanır. Orijinal formülasyonunda DFT, bir sistemin temel durum özelliklerini sağlar ve çok çeşitli moleküler özellikleri tahmin eder: moleküler yapılar, titreşim frekansları, atomizasyon enerjileri, iyonizasyon enerjileri, elektrik ve manyetik özellikler, reaksiyon yolları, vb. Artık birçok farklı durumla başa çıkmak için genelleştirilmiştir: spinpolarize sistemler, çekirdekler ve elektron deliği damlacıkları gibi çok bileşenli sistemler, elektronik eşleştirme mekanizmalı süper iletkenler, zamana bağlı fenomenler ve uyarılmış durumlar, moleküler dinamikler (MD), vb. DFT, daha önce bahsedildiği gibi esasen yorumlanamayan ve deneysel olarak incelenemeyen dalga fonksiyonu yerine enerji ve moleküler özellikleri belirlemek için merkezi miktar olarak fiziksel olarak gözlemlenebilir elektron yoğunluğunu $n(r)$ kullanarak dalga fonksiyonuna dayalı yöntemlerden farklıdır. Dalga fonksiyonuna göre elektron yoğunluğunu kullanmanın önemli bir avantajı, problemin boyutunda önemli bir azalmadır. Sistemde kaç elektron olursa olsun, elektron yoğunluğu her zaman üç boyutludur. Bu, DFT'nin çok daha büyük sistemlere, hatta yüzlerce, binlerce atoma sahip biyomoleküllere ve polimerik bileşiklere bile uygulanmasını sağlar. Kısmen bu nedenle DFT, yoğun madde fiziğinde en yaygın kullanılan elektronik yapı yöntemi haline gelmiştir [75].

Adsorpsiyona uygulanan DFT, klasik bir istatistiksel mekanik tekniktir. Şu anda hesaplamalar modelleme için faydalı olabilir, ancak bilinmeyen yüzeylerle analiz için şüphelidir. DFT bu nedenle belirli varsayımlar verilen adsorpsiyon modellemesini hesaplama yöntemleridir. Bu varsayımlar genellikle yüzey atomları ve adsorbat molekülleri arasındaki alan bazında çekimleri ve adsorbat molekülleri arasındaki çekimleri içerir. Etkileşim potansiyelleri ve yüzey aralıkları varsayılmıştır. Adsorbat moleküllerinin konfigürasyonu, sistemin toplam serbest enerjisinde bir minimum verecek şekilde ayarlanır. DFT'de konfigürasyondaki bu ayarlama, öncelikle yüzeyden uzaklığın

bir fonksiyonu olarak sayı yoğunluğunu ayarlayarak gerçekleştirilir. Literatürde DFT'nin nasıl çalıştığına dair tam bir açıklama bulmak zordur, bu nedenle aşağıda tekniği açıklamak için bir girişimde bulunulacaktır. DFT hesaplamalarında bir araya getirilmesi gereken birkaç kısım vardır, bu nedenle burada incelenen bölümler, nihayet derlenene kadar ilgili değilmiş gibi görünebilir. Çeşitli DFT teorilerinin varsayımlarından biri, yaklaşık bir tek katmanlı mesafe bozulma sabitine sahip bir “dış potansiyel”in var olduğudur. Bu, ayırıcı potansiyel teorisinin kullandığı varsayımın aynısıdır. Aynı zamanda Brunauer'un [76] deBoer-Zwicker teorisine atıfta bulunarak sert bir şekilde eleştirdiği varsayımdır. Bu, işe yarıyor gibi görünen ama gerçekte ne potansiyel ne de uzaklık azalma sabiti için hiçbir temeli olmayan bir varsayımdır. Nedeni ne olursa olsun yüzey çalışması daha çok fazlalığın bozunmasına bağlıdır. Bu varsayımın işe yaramasının nedeni, bir “dış potansiyel” veya açıklanamayan başka bir potansiyel değil, daha çok basit moleküller arası kuvvetler varsayan kuantum mekaniksel χ teorisinin türetilmesinde gösterilmektedir [77].

1.1.4. Molekül içi atom analizi (AIM analizi)

Kimyadaki çok az fikir, moleküllerin kimyasal bağlarla bir arada tutulan atomlardan oluştuğu görüşü kadar başarılı olmuştur. Bu nedenle, AIM kavramına çok çalışma yapılmıştır. Parr ve Yang'a göre [78]. AIM bir noumenondur, yani yalnızca hayali bir kavram veya entelektüel bir sezginin nesnesidir ve bu nedenle, yararlılığına rağmen, ne bir moleküldeki bir atomu deneyle doğrudan gözlemleyebilir, ne de ölçüm yapamaz. Bir AIM'nin onu açıkça tanımlamak için yeterli özelliği, bir atomu tanımlamak için kullanılan alternatif bir fiziksel gözlemlenebilir, kısmi atom yükü veya elektron yoğunluğudur. X-ışını kristalografisinde, elektron yoğunluğu doğrudan ölçülür ve küresel simetrik nötr atomlara kıyasla deneysel olarak tanımlanabilir. AIM'nin geniş bir dizi farklı tanımı içinde, bir atomu tanımlamak için iki ana yöntem grubu tanımlanabilir. İlki, atom merkezli temel fonksiyonlar temelinde bir atomik yoğunluğu tanımlar. Bunların en ünlüsü Mulliken tekniğidir. Mulliken popülasyon analizinde elektron yoğunluğu atomlar arasında eşit olarak dağıtılır. Başka bir yöntemde, Bader ve arkadaşları [79] elektronları bir moleküldeki atomlar arasında bölmek için alternatif bir yol benimsemişlerdir. Molekül içi atomların kuantum teorisi (QTAİM) olarak bilinen bu teori, belki de tüm

popülasyon analizi yöntemlerinin teorik olarak en sağlamıdır, çünkü temel sete veya entegrasyon gridlerine değil, yalnızca elektron yoğunluğunun özelliklerine dayanır. Değerlerin belirlenmesini matematiksel bir problem olarak ele alır ve bazı temel soruları cevaplayabilir, yani: Bir molekül içindeki atom nasıl tanımlanır? Elektronları bir molekül içinde dağıtmanın doğal bir yolu var mı? Moleküler hacim içindeki atomik boşluğu tanımlamak veya bir moleküldeki atomları ayıran çizgiler çizmek mümkün müdür? Kimyanın gelişimi, atomlara ve fonksiyonel gruplara atfedilen bazı özelliklerin bir molekülden diğerine aktarılabilir olduğu gözlemine çok şey borçludur. Bu gözlemler, moleküllerin termodinamik ve spektroskopik özelliklerine dayanır ve grup toplama şemaları için bir temel sağlar. Ancak soru, bu ampirik aktarılabilirliğin elektronik temeli hakkında ortaya çıkmaktadır. Bu soruların cevabı, elektron yoğunluğu $\rho(r)$ ve enerji yoğunlukları gibi kuantum gözlemlenebilirlerine dayanan QTAİM tarafından da sağlanmıştır. QTAİM'deki bir atom, yerleştirilmiş üç boyutlu bir uzayda elektron yoğunluğunu ve momentumu diğer atomlarla paylaşabilen uygun bir açık sistem olarak tanımlanır. Açık bir sistemin kuantum tanımı, moleküler yapı hipoteziyle uyumludur; buna göre bir molekül, her biri karakteristik özelliklere sahip olan ve bir bağ ağı ile bağlanan bir atomlar topluluğudur. Bu bölümde, oldukça ilgili olan matematiksel teorisini geliştirmek yerine, QTAİM'in bazı temel kavramlarını uygulamaları açısından yapısal sorunlara kadar anlamaya çalışacağız [80].

1.1.4.1. Kritik Noktalar

Bir kritik noktada (CP'de), Hessian'ın özdeğerlerinin tümü gerçektir ve genellikle sıfır değildir. CP'ler derecelerine (ω) ve imzalarına (σ) göre sınıflandırılır ve (ω , σ) olarak sembolize edilir. Sıra, sıfır olmayan eğriliklerin sayısıdır (Hessian'ın öz değerleri) ve maksimum değeri 3 olabilir. İmza (σ), eğriliklerin işaretlerinin cebirsel toplamıdır; Üç eğriliğin (λ) her biri, $\pm$ pozitif bir eğrilik veya negatif olmasına bağlı olarak katkıda bulunur. $\omega < 3$ olan bir CP matematiksel olarak kararsızdır. Böyle bir CP'nin varlığı, yoğunluğun topolojisinde bir değişikliği ve dolayısıyla moleküler yapıda bir değişikliği gösterir. Kararlı bir sistem için, $\omega = 3$ 'tür. Bu tür sistemler için, (3, -3) ve (3,3) arasında (ω , σ) değerlerine sahip dört tür CP tanımlanabilir.

Bunlar aşağıdaki gibidir:

(3, -3) —Tüm üç özdeğer, $r(r)$ 'nin yerel maksimum olduğunu gösteren negatiftir. Bu, çekirdeklerin özelliğidir. CP, bu nedenle NCP olarak adlandırılır.

(3, -1) —Bir özdeğer pozitif ve ikisi negatiftir; CP, iki dikey yönden maksimum ve üçüncü yönden minimumdur. Bu nokta, MED yolunun minimumuna karşılık gelir.

Elektron yoğunluğu bu noktada bir kimyasal bağ yönünde minimum bir değere sahiptir, ancak diğer iki yönde maksimuma sahiptir. Bu nokta bağ kritik noktası (BCP) olarak adlandırılır ve r_b ile gösterilir.

(3,1) —İki özdeğer pozitif ve biri negatiftir. Bu durumda CP, iki dikey yönde minimum, üçüncü yönde maksimumdur. Böyle bir durum, sıklık bileşiklerde halkanın merkezinde bulunur. Bu nedenle CP, halka kritik nokta (RCP) olarak adlandırılır. Bu noktadaki elektron yoğunluğu, halkanın düzlemine dik bir yönden maksimum ve diğer tüm yönlerden minimumdur.

Yukarıda tarif edilen CP'lerin her bir tipi, kimyasal yapının bir elementi ile tanımlanır ve bir molekül veya kristalde bir arada bulunabilen CP'lerin toplam sayısı ve tipleri, sıkı bir topolojik ilişkiyi takip eder. N_{NCP} , N_{BCP} , N_{RCP} ve N_{CCP} nükleer, bağ, halka ve kafes CP'lerinin sayısını temsil ediyorsa izole edilmiş moleküller için

$$N_{NCP} - N_{BCP} + N_{RCP} - N_{CCP} = 1 \quad (2)$$

ve sonsuz kristaller için

$$N_{NCP} - N_{BCP} + N_{RCP} - N_{CCP} = 0 \quad (3)$$

Bu iki denklemin (Denklem 2 ve Denklem 3) ihlali, bir CP'nin kaçırıldığı ve eksik CP'nin aranması gerektiği anlamına gelir [80].

1.1.4.2. Kimyasal Bağın Topolojik Karakterizasyonu

Daha önce açıklandığı gibi bağ yolunun basitçe bir kimyasal bağ ile eşitlenemeyeceğini vurgulamak önemlidir. QTAİM, top ve çubuk modeli kavramlarının veya atomik ve örtüşme katkılarının orbital eşdeğerlerinin farklı bir kavramla değiştirilmesini gerektirir, yani iki atom, bir atomlar arası yüzeyi paylaşıyorlarsa ve sonuç olarak bir bağ yolu ile bağlanırlarsa bağlanır. Tüm bağ yolları ağı, molekülün yapısını tanımlar. Bir bağ yolu, çekirdek arası eksen ile çakışabilir veya çakışmayabilir. Tesadüf ise, hem bağ uzunluğu hem de bağ yolu eşittir. Aksi takdirde, bağ yolu kavislidir ve bağ yolunun uzunluğu bağ uzunluğunu aşacaktır. Bu nedenle, oksiran durumunda, iki karbon atomunu bağlayan bağ yolu, bağ uzunluğundan daha büyüktür. Bu, moleküldeki önemli halka suşunun göstergesidir. Kimyasal bağların özellikleri BCP'lerdeki elektron ve enerji yoğunluklarının özelliklerine göre sınıflandırılır. BCP'deki (ρ_b) elektron yoğunluğu, bağ sırası, bağ yarıçapı, Laplacian $\nabla^2 \rho_b$, bağ yolu açısı, bağ eliptikliği ve BCP'deki enerji yoğunlukları gibi kimyasal bağları karakterize etmek için kullanılan çeşitli parametreler vardır. Bunlar şimdi daha ayrıntılı olarak ele alınacaktır [80].

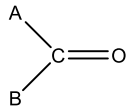
1.1.4.3. Bir Atomun Bağ Yarıçapı (r_b) ve Bağ Yolu Uzunluğu

MED yolu olarak da adlandırılan bağ yolu, iki çekirdeği birbirine bağlayan hattır ve bu yolda uzanan BCP'nin bağ varlığı, bir bağ oluşturma temel koşuludur. BCP'nin bir atomun çekirdeğine olan mesafesi (örneğin A), $\rho_b(A)$ olarak belirtilen bağlı yarıçapını belirler. Bağ yolunun çekirdek arası eksenle çakıştığı durumlarda, iki ilişkili bağ yarıçapının (bağ yolu uzunluğu olarak adlandırılır) toplamı bağ uzunluğuna eşittir.

Eğimli bağ yollarında, bağ yolu uzunluğu R_b , karşılık gelen çekirdek arası ayrımı veya bağ uzunluğu R_e 'yi aşar. Simetri tarafından dikte edilmediği sürece, ve bu nedenle $R_b > R_e$ gibi tümünde bağ yolu çekirdek içi eksenle çakışmaz. Eğri bağ yolları, küçük halka bileşiklerinde olduğu gibi bir tür suşun mevcut olduğu sistemlerde - hidrokarbonlar ve oksiran gibi diğerleri bulunan sistemlerde bir tür suşun mevcut olduğu sistemlerde mevcuttur. Bükülmüş bağ yollarının varlığı oldukça sıktır ve bükülme derecesi moleküllerdeki yapısal etkilerin anlaşılmasında yararlı bir parametredir. Bununla birlikte, bağ yollarının eğriliğinin etkisini anlamak için daha sık kullanılan bir kavram bağ yolu açısıdır [80].

1.1.4.4. Bağ Yolu Açıları

Bir çekirdekte iki bağın yer aldığı açının geometrik yapısı olan bağ açılarının (α_e) aksine, bağ yolu açısı (α_b) çekirdekte iki bağ yolunun kapsadığı açının sınır değeridir. $\Delta\alpha = \alpha_b - \alpha_e$ farkı, nükleer çerçeve tarafından empoze edilen geometrik kısıtlamalardan uzakta yük yoğunluğunun gevşeme derecesinin bir ölçüsünü sağlar. Bu nedenle $\Delta\alpha > 0$, bir moleküldeki bağların, α_e bağ açılarının önerdiğinden daha az gergin olduğunu gösterir. Geleneksel bağ açıları ile bağ yolu açıları ($\Delta\alpha$) arasındaki fark, sterik ve elektronik etkileşimlerin bir kombinasyonundan kaynaklanıyor olabilir. Pozitif bir $\Delta\alpha$ değeri, bağ açısını oluşturanlar arasında dış atomlar arasındaki çekici bir etkileşimi gösterebilirken, negatif bir $\Delta\alpha$ değeri, bu atomlar arasındaki itici bir etkileşimi gösterebilir. Pozitif $\Delta\alpha$ genellikle, uç atomlar arasındaki itmenin küçük olacağı büyük α_b 'lerle bulunur ve negatif $\Delta\alpha$, uç atomları birbirine yaklaştırmaya eğiliminde olan küçük bağ yolu açılarıyla bulunur. Bağ yolu açıları ile atomların elektronegatifliği arasında doğrudan bir bağlantı Wiberg ve Laidig [81] ve Wiberg ve Breneman [82] tarafından da öne sürülmüştür. Bu nedenle, çeşitli metil türevleri CH_3X 'de, X'in daha elektronegatif olduğu ve X'in daha az elektronegatif olduğu durumlarda büyük pozitif değer olduğu durumlarda HCX açısı için büyük $\Delta\alpha$ negatif değerleri bulunur. Aynı şekilde, karbonil türevleri durumunda,



A ve B, H, F, Cl, OH, NH_2 ve CH_3 gruplarının kombinasyonlarıdır. Daha elektronegatif atomun karşısındaki açı daha büyük bağ açısına sahiptir.

1.1.4.5. Bağ Eliptikliği

Bağ eliptikliği ϵ , yükün belirli bir düzlemde tercihli olarak biriktirilme derecesinin ve ayrıca bir bağ yolunun yük dağılımının eksenel simetriden sapmasının bir ölçüsüdür.

$$\epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (4)$$

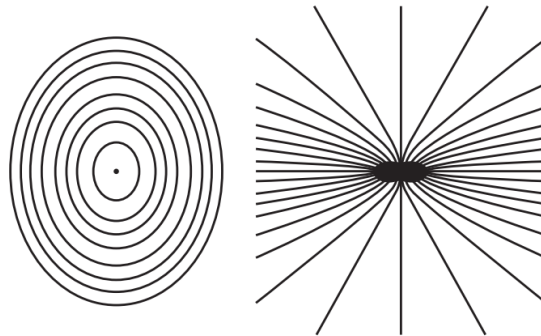
Olarak tanımlanır.

λ_1 ve λ_2 ($|\lambda_1| > |\lambda_2|$) BCP (r_b)’de elektron yoğunluğunun ρ iki negatif eğriliğidir. BCP’deki elektron yoğunluğu ρ_b ’nin büyüklüğü bağın gücünü verirken, ε ile belirlenen elektron yoğunluğu dağılımının anizotropisi, farklı bağ türlerinin, örneğin σ veya bir π -bağının varlığına işaret edebilir.

$\lambda_1 = \lambda_2$ ise, λ_1 ve λ_2 ile ilişkili eksenlerin simetrik olarak eşdeğer olduğu etandaki bir C-C bağında olduğu gibi, o zaman

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 = 0 \quad (5)$$

ve bağ eksenine dik düzlemde bir ρ gösterimi, BCP (r_b)’de merkezlenmiş dairesel konturlar alacaktır. Bu durumda bağ, silindirik simetriye sahiptir. Tek ve üçlü bağların silindirik simetriye sahip olduğu bulunmuştur, ancak ikinci durumda ρ_b çok daha yüksektir. $|\lambda_1| > |\lambda_2|$ ise; $\varepsilon \neq 0$, etilen içindeki CC bağı durumunda olduğu gibi. Bu durumda, bağ eksenine dik düzlemdeki elektron yoğunluğunun konturu eliptiktir. λ_1 ve λ_2 ile ilişkili özvektörler, bağ yoluna dik olan benzersiz bir ortogonal eksen çiftini tanımlar. Elipsin küçük eksen λ_1 ile ilişkili eksen boyunca ve ana eksen λ_2 ile ilişkili eksen boyunca uzanır (Şekil 29). Eliptiklik, bir çift bağa kadar bağlanmanın π karakterinin bir ölçüsü olarak alınır ve bir çift bağ için maksimum değeri alır (bağ sayısı 2). Daha sonra azalır ve bağlanma sayısı 3’de yine 0’dır. Etan içindeki C-C bağı için sıfır iken benzende 0.23 ve etilen içinde 0.45’dir. Çift bağdaki ε değeri 0.4-0.6 civarındadır.



Şekil 29. Etan içinde C-C interatomik yüzeyi içeren düzlem için yük yoğunluğu ve gradyan vektör alanının kontur haritası. Bu düzlem ikiye bölünür ve C-C bağ yoluna

diktir. Çekirdekleri içeren düzleme dik olan ana eksenli konturların eliptik yapısı not edilebilir [83]

1.1.4.6. Moleküldeki Atom Enerjisi

1.1.4.6.1. BCP’lerde ve Kimyasal Bağlamada Enerji Yoğunlukları

Bir moleküldeki atomlar birbirine bağlandığında, bağ yolları, yani MED’in bağlantı noktalarını birleştiren yollar, Ehrenfest, Hellmann-Feynman ve virial teoremler tarafından belirlenen tüm fiziksel gereksinimleri karşılar. Elektron yoğunluğuna uygulanan Ehrenfest kuvveti, iki atomun atomik havzalarını birbirine çeken çekici bir kuvveti deneyimlemesini sağlar.

Bir molekülde bağ oluşumu, iki rakip süreçten kaynaklanır: (1) elektron yoğunluğunun bağ yoluna dikey olarak sıkıştırılması ve (2) bağ yolu boyunca genişlemesi. Bu süreçlerdeki yoğunluktaki gerilmeler BCP’deki Laplacian $\nabla^2 \rho$ ile belirlenebilir. Bu nedenle, potansiyel enerjinin azaldığı etkileşimli yüzeyler bölgesindeki kapalı etkileşimler, $\nabla^2 \rho_b < 0$ ile karakterize edilirken, kinetik enerjinin baskın olduğu yerler $\nabla^2 \rho_b > 0$ ile karakterize edilir. $\nabla^2 \rho_b < 0$ olduğunda ve büyüklük olarak büyük olduğunda, kovalent veya polar etkileşimlerde olduğu gibi, çekirdek arası bölgede büyük bir elektronik yük konsantrasyonu vardır. Bu tür etkileşimlere, paylaşılan etkileşimler de denir. $\nabla^2 \rho_b > 0$ olduğunda, ancak r_b nispeten düşük bir değere sahip olduğunda, etkileşimler, yükün atomlar arası yüzeyden uzağa çekirdeklerden her birine doğru büzülmesiyle karakterize edilir. Böyle bir durum, iyonik bağlar veya van der Waals etkileşimleri gibi kapalı kabuklu sistemlerde bulunur.

Cremer ve Kraka [84], kinetik ve potansiyel enerjileri eşit temelde karşılaştırmak için, 2: 1 oranında oldukları virial teorem yerine, toplam elektronik enerji yoğunluğunun $[E(r) = G(r) + V(r)]$ BCP’de,

$$E_{BCP} = G_{BCP} + V_{BCP} \quad (6)$$

E (r)'nin kovalent bağlarda olduğu gibi önemli elektron paylaşımını içeren tüm etkileşimler için negatif değerlere sahip olduğu bulunmuştur; E (r)'nin büyüklüğü ne kadar büyükse, kovalent karakter de o kadar büyük olur [80].

1.1.4.6.2. Uygulamalar

Organik kimya alanında, atomlar ve moleküller modeli, moleküler yapısal analiz, kimyasal reaksiyon çalışmaları, hidrojen bağları ve van der Waals moleküller arası bağların oluşumunda uygulamalar bulmuştur. QTAİM'de tanımlanan atomik özellikler, katı hal fiziği ve X-ışını kristalografisinden ilaç tasarımı ve biyokimyaya kadar çeşitli alanlardaki moleküller ve malzemelerdeki fenomeni tanımlamak ve tahmin etmek için kullanışlıdır [80].

1.1.4.6.3. Hidrojen Bağı ve Zayıf Etkileşimler

Hidrojen bağları, kimyasal reaksiyonları, süper moleküler yapıları, moleküler yapıları ve yaşam süreçlerini yöneten kimya ve biyokimya alanlarında çok yönlü bir öneme sahiptir. Moleküller arası ve moleküller arası hidrojen bağları iki kategoriye ayrılır: (1) klasik veya geleneksel hidrojen bağları ve (2) hidrojen köprülerinde yer alan atomların doğasına bağlı olarak geleneksel olmayan veya uygunsuz hidrojen bağları. Geleneksel olmayan hidrojen bağları ayrıca üç kategoriye ayrılır: (1) C-H grubu olarak hidrojen bağı vericisinin doğasının geleneksel olmadığı kişiler, (2) hidrojen bağı alıcısının doğası, bir C atomu veya bir π sistemi olarak geleneksel değildir, (3) hem verici hem de kabul eden geleneksel olmayan gruplardır. Hidrojen bağlarının varlığı ve zayıf etkileşimler, geometrik ve topolojik parametreler kullanılarak tespit edilebilir ve analiz edilebilir. Üç harfin sırasıyla donör, proton ve alıcıyı gösterdiği D—H $\cdots$ A tipi H-bağının varlığı için geometrik kriter aşağıdaki gibidir:

1. Proton ile alıcı A arasındaki mesafe van der Waals yarıçaplarının toplamından daha azdır;
2. D—H $\cdots$ A açısı 90° 'dan büyük; ve

3. Verici D-proton H bağı uzunluğunun bir uzaması gerçekleşir.

Yukarıdaki kriterler sıklıkla yetersiz kabul edildiğinden [80], QTAİM'e dayanan Koch ve Popelier kriterleri [85] kullanılarak bir hidrojen bağının varlığı daha da desteklenebilir. Bu kriterlerin öne çıkan noktaları şunlardır:

1. "Proton (H) ve alıcı (A)" teması için BCP'nin varlığı, hidrojen bağı etkileşiminin varlığının bir kanıtıdır

2. BCP'deki elektron yoğunluğu ($\rho_{H\cdots A}$) değeri 0.002–0.040 au aralığında olmalıdır. Rozas ve ark. [86], ilişkileri kullanarak yerel kinetik enerji yoğunluğu G_{BCP} ve yerel potansiyel enerji yoğunluğu V_{BCP} 'yi değerlendirerek BCP'deki yük yoğunluğu parametrelerini elektronların yerel enerji yoğunluğu E_{BCP} ile ilişkilendirmek mümkündür.

$$G_{BCP} = (3/10)(3\pi^2)^{2/3} \rho_{BCP}^{5/3} + (1/6) \nabla^2 \rho_{BCP} \quad (7)$$

$$V_{BCP} = (1/4) \nabla^2 \rho_{BCP} - 2 G_{BCP} \quad (8)$$

$$E_{BCP} = G_{BCP} + V_{BCP} \quad (9)$$

$E_{BCP} < 0$ 'ın orta ila güçlü bir hidrojen bağı, $E_{BCP} > 0$ 'ın zayıf bir H-bağı veya van der Waals etkileşimlerini gösterdiği öne sürülmüştür.

3. H-bağının doğası, BCP $\nabla^2 \rho_{BCP}$ 'deki elektron yoğunluğunun Laplasian değerinin bilinmesiyle belirlenebilir.

Bu nedenle güçlü H-bağları, $\nabla^2 \rho_{BCP} < 0$ ile karakterize edilir ve orta ve zayıf H-bağları, $\nabla^2 \rho_{BCP} > 0$ ile karakterize edilir.

Genel olarak aşağıdaki koşullar karşılanır:

Güçlü H-bağı $\nabla^2 \rho_{BCP} < 0, E_{BCP} < 0$

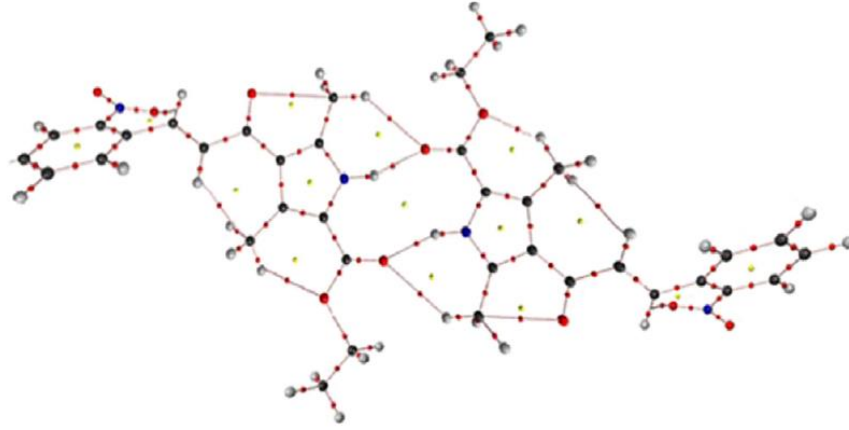
Orta H-bağı $\nabla^2 \rho_{BCP} > 0, E_{BCP} < 0$

Zayıf H-bağı $\nabla^2 \rho_{BCP} > 0, E_{BCP} > 0$

ve zayıf etkileşimler (van der Waals etkileşimleri) $\nabla^2 \rho_{BCP} > 0, E_{BCP} > 0$. Güçlü H-bağları kovalent iken, orta bağlar doğada kısmen kovalenttir. Zayıf H-bağları esas olarak elektrostatiktir.

4. H-bağı için bir başka kriter, hidrojen ve alıcı atomların karşılıklı nüfuz etmesiyle ilgilidir. Gerekli ve yeterli bir koşul olarak kabul edilen bu kriter, donör H atomu (r_0^D) ve alıcı atom (r_0^A)'nın bağlı olmayan yarıçaplarını karşılık gelen bağlanma yarıçapları ile karşılaştırır. Bağlanmayan yarıçap (r), katılan atomların gaz fazı van der Waals yarıçapına eşit olarak alınır. Bağlanma yarıçapı, çekirdek ile BCP arasındaki mesafedir. $\Delta r_D = (r_0^D - r_D)$ ve $\Delta r_A = (r_0^A - r_A)$ ise, tipik bir H-bağında, $\Delta r_D > \Delta r_A$ ve $\Delta r_D + \Delta r_A > 0$ pozitif iç içe geçmeyi gösterir. Bu koşullardan biri veya her ikisi ihlal edilirse, etkileşimler esasen doğası gereği van der Waals'tır.

Zayıf moleküler etkileşimlerin bir örneği olarak, Hem monomerin hem de dimerin moleküler geometrileri, B3LYP/6-31G (d, p) seviyesinde moleküler orbital hesaplamalarla optimize edilmiş ve dimerin moleküler grafiği (Şekil 30) AIMAll programı kullanılarak çizilmiştir. Dimerdeki etkileşen atomların bağları için geometrik ve topolojik parametreler Tablo 6'da verilmiştir. Bu parametreler bazında ve Koch ve Popelier kriteri kullanılarak O7...H69 ve O50...H26'nın zayıf hidrojen bağları olduğu, O68...C58, O25...C15, O8...H36, O51...H79, O17...C11, O60...C54, C12...H38, C55...H81, O7...H76, O50...H33 zayıf etkileşimlerdir. Moleküler grafikte görselleştirilen çeşitli etkileşim türleri, geometrik, topolojik ve enerjik parametrelere göre sınıflandırılmıştır.



Şekil 30. EDNPAPC dimerinin moleküler grafiği [80]

Espinosa vd. [87] H—O kontakta hidrojen bağ enerjisi (E) ve potansiyel enerji yoğunluğu (V_{BCP}) arasında orantılılık önerdi: $E = \frac{1}{2}(V_{BCP})$. AIM hesaplamalarına göre, dimerin bağlanma enerjisi tüm moleküller arası etkileşimlerin enerjilerinin toplamıdır ve bu 15.22 kcal/mol olarak hesaplanır. Her iki heteronükleer moleküller arası hidrojen bağının (N—H $\cdots$ O) dimerinin moleküller arası hidrojen bağ enerjisi 12.11 kcal/mol olarak hesaplanır.

BCP'deki eliptiklik (ϵ), bir bağın π karakterini izlemek için hassas bir indekstir. Dimerin bağ eliptikliğinin analizi, iki (N—H $\cdots$ O=C) moleküller arası hidrojen bağının N ve O atomları ile ilişkili bağlarda π -elektron delokalizasyonunun etkisini araştırmak için gerçekleştirildi. Bu hidrojen bağları 10 üyeli halka oluşturur. Bu halkadaki bağ O7—C6, C6—C2, C2—C3, C3—C4, C4—C5, C5—C46, C46—C47, C47—C48 ve C48—N44 için ϵ değerleri 0.1007–0.2875 aralığındadır (Tablolar 6). Bu ϵ değerleri, literatürde aromatik bağlar için önerilenlere karşılık gelir. Bu, moleküller arası hidrojen bağlarının, N—H bağları dışında rezonans destekli hidrojen bağları olduğunu doğrular, çünkü hem N hem de O atomları bir π -konjuge çift bağ sistemi ile birbirine bağlıdır [80].

Tablo 6. Geometrik parametreler - temas mesafesi, açı; topolojik parametreler - elektron yoğunluğu (ρ_{BCP}), elektron yoğunluğunun Laplasiyanı ($\nabla^2 \rho_{BCP}$); enerjik parametreler - elektron kinetik enerji yoğunluğu (G_{BCP}), elektron potansiyel enerjisi (V_{BCP}), toplam yerel enerji yoğunluğu (E_{BCP}); BCP’de etkileşim enerjisi (E_{int}); eliptiklik (ϵ) [80]

Etkileşimler	Bağ uzunluğu	ρ_{BCP}	$\nabla^2 \rho_{BCP}$	G_{BCP}	V_{BCP}	E_{BCP}	Eliptiklik (ϵ)	E_{int}
N1 H26...O50	1.9085	0.02535	0.08172	0.01987	-0.0193	0.00056	0.02186	-6.0579
N44 H69...O7	1.9087	0.02534	0.0817	0.01986	-0.0193	0.00056	0.02186	-6.0563
H82 C58...O68	2.7165	0.01697	0.06804	0.01463	-0.0123	0.00238	1.20767	-3.8437
H35 C15...O25	2.7167	0.01697	0.06805	0.01463	-0.0123	0.00238	1.20767	-3.8437
C12 H36...O8	2.3072	0.01466	0.05067	0.0117	-0.0107	0.00097	0.13234	-3.3683
C55 H7...O5	2.3072	0.01466	0.05067	0.0117	-0.0107	0.00097	0.13234	-3.3678
O17...C11	2.8812	0.01174	0.04709	0.01029	-0.0088	0.00148	0.27250	-2.7656
O60...C54	2.8812	0.01174	0.04709	0.01029	-0.0088	0.00148	0.27250	-2.7655
C14 H38...C12	2.5519	0.01023	0.04262	0.00825	-0.0058	0.00241	1.40142	-1.8338
C57 H81...C55	2.5519	0.01022	0.04262	0.00825	-0.0058	0.00241	1.40142	-1.8337
C11 H33...O50	2.5861	0.0076	0.02658	0.0058	-0.005	0.00085	0.16687	-1.554
C54 H76...O7	2.5862	0.0076	0.02657	0.0058	-0.005	0.00085	0.16687	-1.5537

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan kimyasal maddeler

2-(feniltiyo) anilin ($\geq$ % 98.0, Sigma-Aldrich), 2-amino-1-bütanol (% 98 Sigma-Aldrich), 4-fluronitrobenzen (% 99, Sigma-Aldrich), sezyumflorür (% 99, Sigma-Aldrich), dimetil sülfoksit (DMSO) (Merck), etanol (EtOH) (% 99.8, Sigma-Aldrich), asetik asit (% 100, Merck), Pd/C (%10) (Sigma-Aldrich), hidrazin monohidrat (Sigma-Aldrich), dietil eter/petrol eteri (1:1) (Sigma-Aldrich), 4,4'-diamino-2,2'-stilbendisülfonik asit (DSD) (Sigma-Aldrich), *m*-Krezol (% 99, Sigma-Aldrich), trietilamin (% 99.5, Sigma-Aldrich), perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrit (PTCDA) (% 97, Sigma-Aldrich), 3,3',4,4'-bifeniltetrakarboksilik dianhidrit (BPDA) (% 97, Sigma-Aldrich), benzoik asit (Merck), etil asetat (Sigma-Aldrich), aseton (Sigma-Aldrich). *N-N*-dimetilformamit (DMF) (Sigma-Aldrich), *N*-metil-2-pirolidon (NMP) (Sigma-Aldrich), dimetilasetamid (Dmac) ($\geq$ % 99.0, Sigma-Aldrich), kloroform (CHCl₃) (Sigma-Aldrich), diklorometan CH₂Cl₂) (Sigma-Aldrich), toluene (% 99.8, Sigma-Aldrich) ve tetrahidrofuran (THF) (Sigma-Aldrich).

2.2. Kullanılan cihazlar

2.2.1. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı

Heidolph MR 3001 model ısıtıcılı magnetik karıştırıcı sentez reaksiyonlarında sıcaklık değerini ve karıştırma hızını ayarlamak amacı ile kullanıldı.

2.2.2. Vakum etüvü

VT 6025 model Heraeus Vacutherm fırınında, elde edilen başlatıcıları ve polimerleri sabit sıcaklık ve basınç altında kurutmada kullanıldı.

2.2.3. FT-IR analiz cihazı

Kafkas Üniversitesi'nde analiz yapıldı. Bruker Compact: ALPHA II modeli bir FT-IR spektrofotometresi kimyasal analizler için kullanıldı.

2.2.4. NMR spektrofotometre

Atatürk Üniversitesi'nde analizi yapıldı. Cihaz ^1H -NMR BrukerAvance III HD 600.134 Mhz modeli olup, Organik bileşiklerin vs. yapı aydınlatmalarında kullanıldı.

2.2.5. UV-Vis spektroskopisi

Kafkas Üniversitesi'nde analiz yapıldı. UV-Görünür analizi polimerlerin çözücüdeki konsantrasyonuna bağlı, dalga boyu ve absorbansının ölçümü için, ekransız (küvet okuyuculu model), skanlt yazılımı ve bilgisayarsız bir Multiskan Sky mikropilaka spektrofotometresi ile gerçekleştirildi.

2.2.6 DSC analiz cihazı

Adıyaman Üniversitesi'nde analiz yapıldı. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının tespitinde kullanıldı.

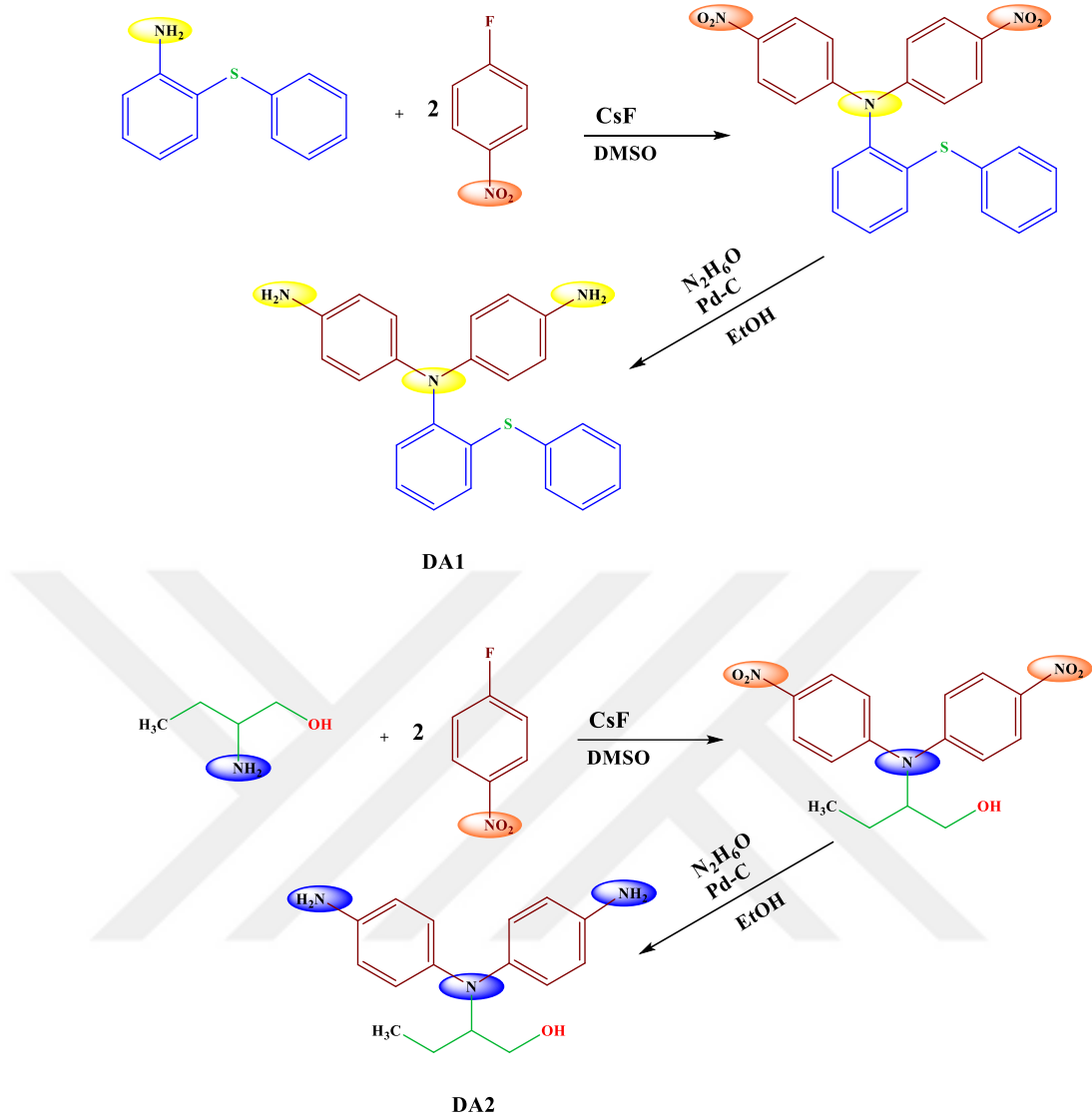
2.2.7. TGA/DTA analiz cihazı

Dicle Üniversitesi'nde analiz yapıldı. Polimerlerin termal analiz ölçümleri, termal bozunmayı belirlemek için bir Setaram Labsys Evo (TGA/DTG 1600) kullanılarak nitrojen altında gerçekleştirildi.

2.3. Diaminlerin sentezi

2.3.1. DA1 ve DA2 Sentezi

Üç boyunlu 250 mL'lik iki ayrı cam balona farklı zamanlarda 2-(feniltiyo) anilin 12 g (30 mmol) ve 2-amino-1-bütanol 2.67 g (30 mmol) koyuldu. Ayrı ayrı balonlara 4-fluronitrobenzen 16.92 g (60 mmol) ve sezyumflorür 17.4 g (60 mmol), 50 mL DMSO de çözülerek argon atmosferinde 110 ° C'de 12 saat boyunca karıştırıldı. Balon ve muhteviyatı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 400 mL etanol içinde çöktürüldü. Sarı renkteki çökelek Gouch hunisi yardımıyla süzülerek vakumda kurutuldu ve asetik asit ile kristallendirildi. Daha sonra bu iki reaksiyon sonucu oluşan 10 mmol (4,1 g) 2-Feniltiyo anilin ve 10 mmol (4,1 g) 2-(Bis(4-Nitrofenil)Amino)Butan-1-ol yine Üç boyunlu 250 mL'lik iki ayrı cam balona koyuldu. Ardından her balona ayrı ayrı 0,1 g Pd/C (%10) konularak üzerine 80 mL EtOH ilave edildi. Balonlar ve muhteviyatı kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra 30 mmol (1,16 g) hidrazinmonohidratın 20 mL etil alkol içindeki çözeltisi damla damla ilave edildi ve 18 saat süre ile geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Pd/C(%10) süzgeç kâğıdı yardımı ile süzülerek alındı. Çözücü döner-buharlaştırıcıda vakum altında uçuruldu. Dietil eter/Petrol eteri(1:1) çöktürüldü ve karışım 3 nolu gözenek büyüklüğüne sahip krozede süzüldü ve vakum etüvünde 40 °C' de kurutuldu [113] (Şekil 31) . DA1 için Verim 3.52 g (% 67). DA2 için Verim 3.47 g (% 66).



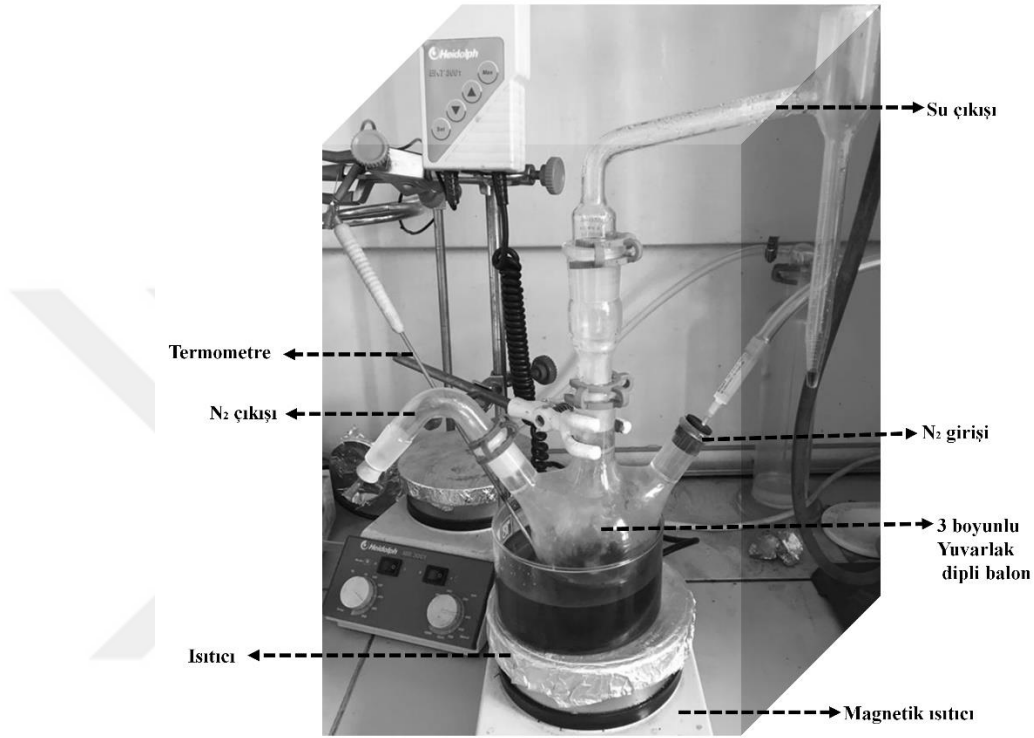
Şekil 31. DA1 ve DA2 sentezi

2.4. Poliimidlerin Sentezi

2.4.1. BPDA ve DA1 ile A-B-C Tip Poilimid Sentezi (SPI1)

250 mL'lik tamamen kurutulmuş bir balona 0.22 g (0.6 mmol) 4,4'-diamino-2,2'-stilbendisülfonik asit, 0.246 g (0.6 mmol) N^1 -(4-aminofenil)- N^1 -(2-(feniltiyo)fenil)benzen-1,4-diamin, 6 mL *m*-Krezol ve 0.4 mL trietilamin sırayla azot

akışı altında ilave edildi. 4,4'-diamino-2,2'-stilbendisülfonik asit ve N^1 -(4-aminofenil)- N^1 -(2-(feniltiyo)fenil)benzen-1,4-diamin tamamen çözündükten sonra, 0.352 g (1.2 mmol) BPDA, ve 0.173 g benzoik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında birkaç dakika karıştırıldı ve daha sonra 80 ° C'de 4 saat ısıtıldı ve amik asit elde edildi. Ardından oluşan amik asit 180 ° C'de 24 saat ısıtıldı (Şekil 32).



Şekil 32. Sentez için ekipman kurulumu

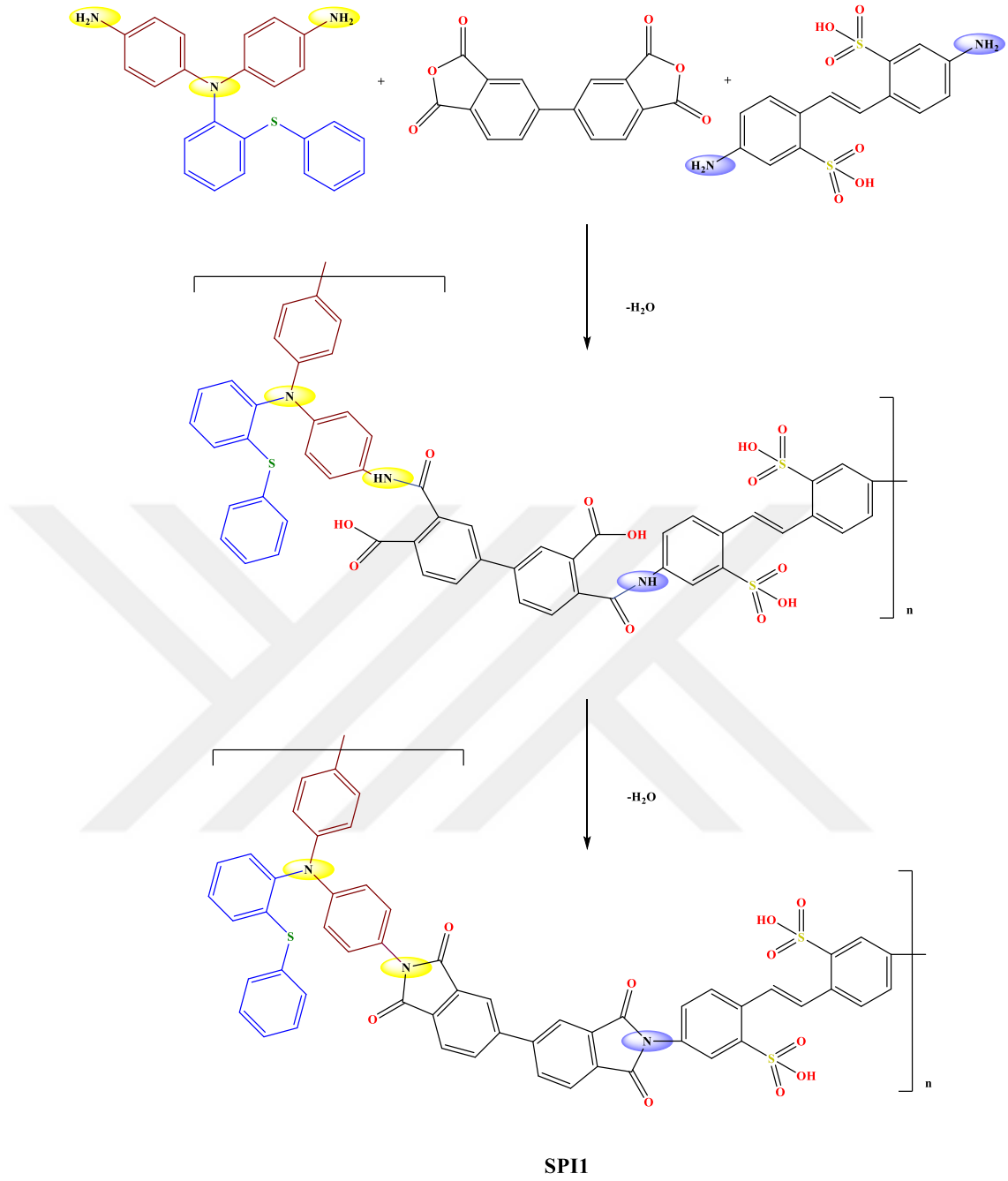
Soğutmadan önce, ilave bir 10 mL yüksek derecede yapışkan çözeltiyi seyreltmek için *m*-Krezol ilave edildi ve daha sonra çözelti, etil asetata döküldü (Şekil 33). Çöktürülmüş poliimid süzme yoluyla toplandı (Şekil 34), aseton ile yıkandı ve 15 saat boyunca 60 ° C'de vakum etüvü içinde kurutuldu [31] (Şekil 35 ve Şekil 40). SPII için verim (% 85)'dir.



Şekil 33. Etil asetat'a döküldükten sonra lif benzeri yapının üstten görünümü (SPI1)



Şekil 34. SPI1 süzme işlemi

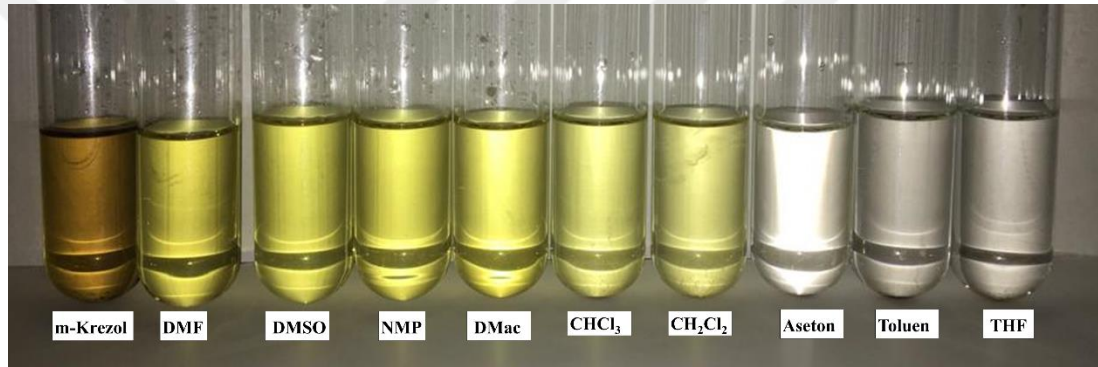


Şekil 35. SPI1 sentezi

2.4.2. SPI1'in Çözünürlük Testi

İyi çözünürlük, yaygın organik çözücülerde elde edilen SPI'ların endüstriyel uygulamaları için anahtar parametrelerden biridir, çünkü çözelti dökümünden kolayca

esnek ve sert filmler hazırlamak çok önemlidir [88]. SPI1 oda sıcaklığında *m*-Krezol, DMF, DMSO, NMP, Dmac, CHCl₃, CH₂Cl₂, Acetone, Toluene ve THF gibi yaygın organik çözücülerde çözünmüştür. Çözünürlük davranışı, ağırlıkça % 2'lik bir konsantrasyonda çözücü/çözünen oranı alınarak belirlendi. SPI1'in ayrıntılı çözünürlüğü ve fotoğrafı Şekil 36'da gösterilmiştir. Numuneler oda sıcaklığında analiz edilmiştir. Az miktarda SPI1'in aseton, toluen ve THF'de çözünmedi. SPI1'in CHCl₃, CH₂Cl₂'de az çözündüğü, fakat NMP, DMac, DMF ve DMSO'da çok kolay çözündüğü gözlemlendi. Bu, daha fazla CH₃ grubunun daha iyi çözünürlük getireceği anlamına gelmektedir. Son olarak, sentez aşamasında zaten kullanıldığı için *m*-Krezol, SPI1 örneğini çok kolay çözdü.

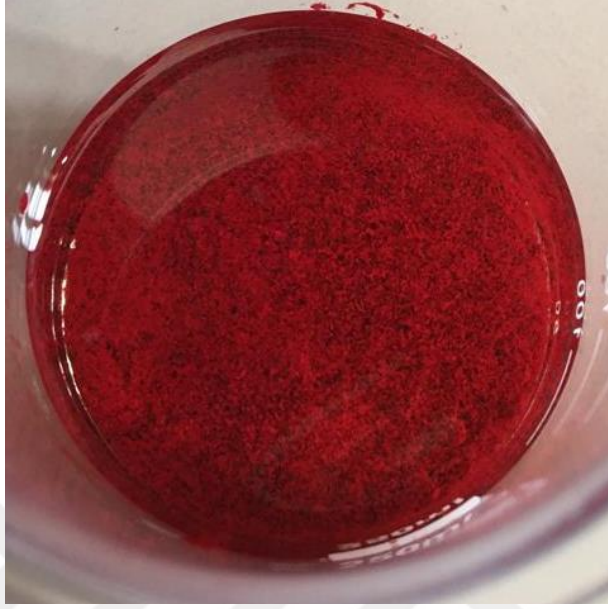


Şekil 36. 10 farklı çözücüde SPI1'in çözünürlük testi

2.4.3. PTCDA ve DA2 ile A-B-C Tip Polimid Sentezi (SPI2)

250 mL'lik tamamen kurutulmuş bir balona 0.22 g (0.6 mmol) 4,4'-diamino-2,2'-stilbendisülfonik asit, 0.162 g (0.6 mmol) (S)-2-(bis(4-aminofenil)metil)butan-1-ol, 6 mL *m*-Krezol ve 0.4 mL trietilamin sırayla azot akışı altında ilave edildi. 4,4'-diamino-2,2'-stilbendisülfonik asit ve (S)-2-(bis(4-aminofenil)metil)butan-1-ol tamamen çözündükten sonra, 0.470 g (1.2 mmol) PTCDA, ve 0.173 g benzoik asit ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında birkaç dakika karıştırıldı ve daha sonra 80 ° C'de 4 saat ısıtıldı ve amik asit elde edildi. Ardından oluşan amik asit 180 ° C'de 24 saat ısıtıldı. Soğutmadan önce, ilave bir 10 mL yüksek derecede yapışkan çözeltiyi seyreltmek için *m*-Krezol ilave edildi ve daha sonra çözelti, etil asetata döküldü (Şekil 37). Çöktürülmüş poliimid süzme yoluyla

toplandı (Şekil 38), aseton ile yıkandı ve 15 saat boyunca 60 ° C’de vakum içinde kurutuldu [31] (Şekil 39 ve Şekil 40). SPI2 için verim (% 87)’dir



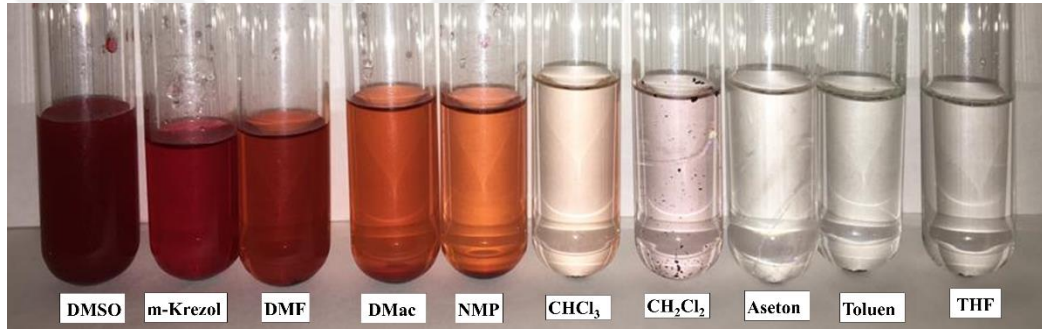
Şekil 37. Etil asetat’a döküldükten sonra lif benzeri yapının üstten görünümü (SPI2)



Şekil 38. SPI2 süzme işlemi

2.4.4. SPI2'in Çözünürlük Testi

SPI2, oda sıcaklığında m-Krezol, DMF, DMSO, NMP, Dmac, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Acetone, Toluene ve THF gibi yaygın organik çözücülerde çözünmüştür. Çözünürlük davranışı, ağırlıkça %2'lik bir konsantrasyonda çözücü/çözünen oranı alınarak belirlendi. SPI2'nin ayrıntılı çözünürlüğü ve fotoğrafı Şekil 41'de gösterilmiştir. Numuneler oda sıcaklığında analiz edilmiştir. Az miktarda SPI2 aseton, toluen ve THF'de çözünmedi. SPI2 CHCl_3 'de çok az çözünürken, CH_2Cl_2 'de molekül parçacıklar halinde çözücüde asılı kaldı. Aynı zamanda, SPI2'de NMP, DMac, DMF ve DMSO'da çok iyi çözündü. Bu, daha fazla CH_3 grubunun daha iyi çözünürlük getireceği anlamına gelmektedir. Son olarak, sentez aşamasında zaten kullanıldığı için m-Krezol, SPI2 örneğini çok kolay çözdü.



Şekil 41. 10 farklı çözücüde SPI2'in çözünürlük testi

2.5. Poliimidlerin yapısal, yüzeysel ve termal özelliklerinin karakterizasyonu

Proton Nükleer Manyetik Rezonans (^1H -NMR) spektroskopisi SPI1 ve SPI2'nin nitel analizi ve yapıları belirlemek için yapıldı. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) analizi SPI1 ve SPI2'nin ısı analizi için gerçekleştirildi. Termogravimetrik Analiz (TGA) SPI1 ve SPI2'nin sıcaklık artışı ile termal ve gravimetrik değişimleri belirlemek için kullanıldı. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi sentezlenen bileşiklerin IR spektrumu ile SPI1 ve SPI2'nin kısmen yapı aydınlatılmasında ve kimyasal bileşiminin daha fazla incelenmesinde kullanıldı. Ultraviyole-Görünür ışık (UV-Vis) spektroskopisi, SPI1 ve SPI2'nin dalga boyu ve konsantrasyona göre çözelti içindeki madde miktarını ölçmek için gerçekleştirildi.

2.6. Poliimidlerin teorik analizleri

2.6.1. Poliimidlerin DFT analizleri

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), kimyasal türlerin doğal reaktivitesini nicel olarak tanımlayan küresel ve yerel indeksleri hesaplamak için yeterli teorik bilgiyi sağlar. DFT yöntemi ve polarizasyon fonksiyonuna sahip temel set, kuantum kimyasal hesaplamaları, molekülün geometrik ve elektronik yapılarının gerçekçi üstün kaliteli tanımlamalarını sağladığından genişletilmiş π -konjuge karakter molekülünün oligomerlerinin düzlemsel olmayan geometrisi için en iyi seçimdir. Teorik araştırma, bir yapısal birimin ve üç yapısal birimin bilinen ve bilinmeyen özelliklerinin mikroskobik açıklamalarını verebilir. SPI1 ve SPI2'nin kuantum kimyasal hesaplamaları Gaussian 09W programı kullanılarak DFT çalışması ile incelendi. Bir yapısal birim ve iki yapısal birimin geometri optimizasyonları B3LYP ve B3PW91 yönteminde 6-311G temel seti ve 6-311G (d,p) ile gerçekleştirildi. Ardından LOG ve chk dosyaları yardımıyla SPI1 ve SPI2'nin geometri optimizasyonları, HOMO-LUMO, mulliken yükleri, dipol momentleri, moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritaları ve son olarak doğrusal olmayan optik bağların hesaplamaları gerçekleştirildi ve görüntüleri alındı.

2.6.2. Poliimidlerin AIM analizleri

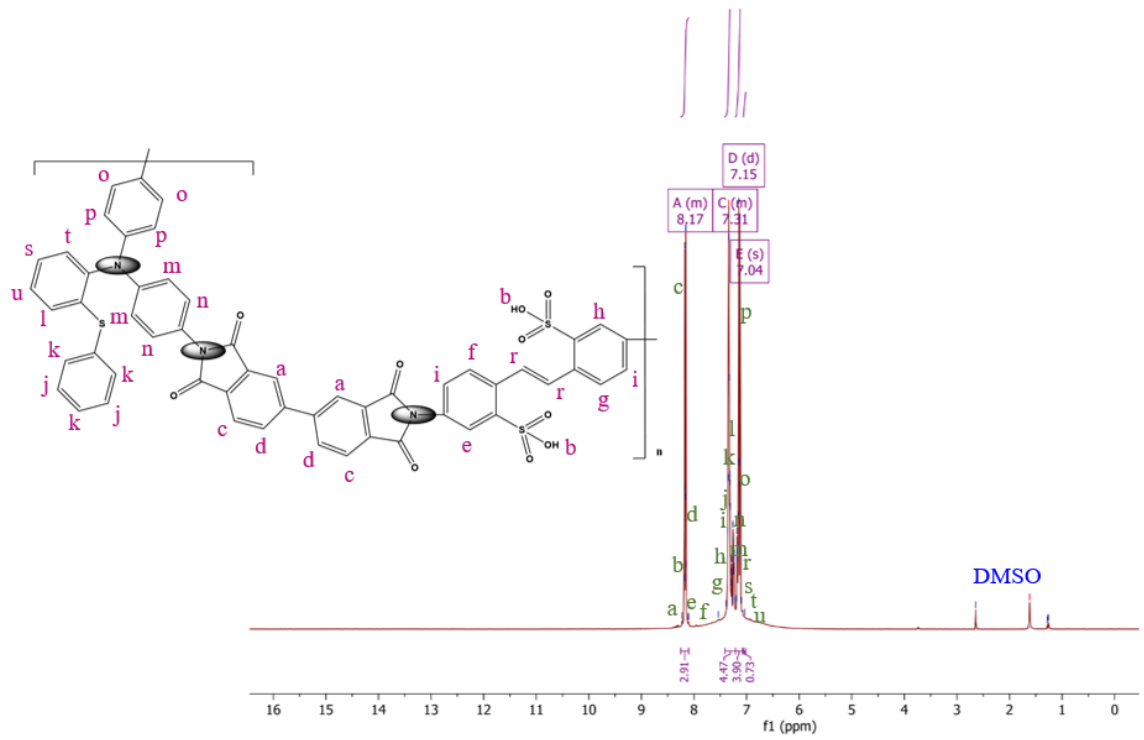
DFT hesaplamaları sonucu elde edilen SPI1 ve SPI2'ye ait .chk dosyaları Gaussian 9W programından chkpoint file dosya türüne dönüştürüldü ve bir yapısal birim SPI1 ve SPI2'yi içeren dosyası aynı şekilde AIMAll programına aktarıldı. QTAİM çalışması ρ_{BCP} , $\nabla^2 \rho_{BCP}$, G_{BCP} , V_{BCP} , H_{BCP} ve δ parametreleri kullanılarak her seferinde su molekülü sayısı artırılarak hesaplandı ve görüntüleri alındı. İki yapısal birim SPI1 ve SPI2'nin ise su molekülü eklenmeden hesaplanması yapıldı ve görüntüleri alındı.

3. BULGULAR

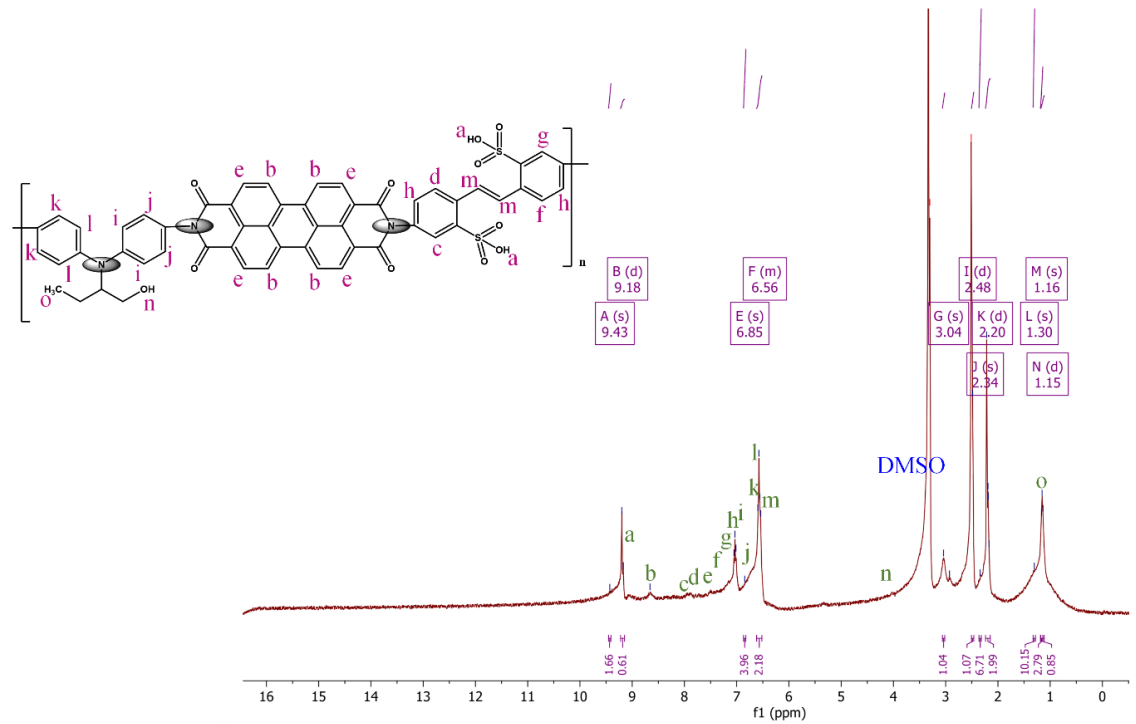
3.1. Poliimidlerin ^1H -NMR analizi sonuçları

^1H -NMR kimyasal kaymaları (δ), moleküllerdeki protonların nükleer manyetik koruyucu tensörleri aracılığıyla hesaplanır. ^1H -NMR spektrumlarının analizi, DMSO ile ilişkili kimyasal kaymaları hesaplamak için izotropik koruma değerleri kullanılır. H atomları için deneysel olarak gözlemlenen ve teorik olarak hesaplanan kimyasal kaymalar, yapısal birim PI için çok düşük bir aralıktadır. Teorik kimyasal kayma değerlerinin polimer için deneysel değerlerle iyi bir uyum içinde olduğu görülebilir [89]. NMR analizi, imid polimer zincirinin [90] oluşumunu doğrular. SPI1'nin ^1H -NMR spektrumu karakteristik sinyaller gösterir (Şekil 42). ^1H -NMR j değerleri analizden elde edilen datalar kullanılarak MestRaNova (Mnova) programında hesaplanmıştır. Hesaplanan j değerlerine bakıldığında: ^1H -NMR (400 MHz, kloroform-*d*) δ 8.25 – 8.10 (m, 3H), 7.41 – 7.21 (m, 4H), 7.21 – 7.08 (m, 4H), 7.04 (s, 1H) şeklinde hesaplandığı görülmektedir. Ayrıca 0.82-3.65 ppm bölgesindeki rezonans zirveleri, etilen, SO_3H ve ayrıca SPI1'in protonlarına karşılık gelir. Aromatik protonlar, 6.55-6.63 ppm arasında sinyaller gösterir.

SPI2'nin ^1H -NMR spektrumu karakteristik sinyaller gösterir (Şekil 43). ^1H -NMR j değerleri analizden elde edilen datalar kullanılarak MestRaNova (Mnova) programında hesaplanmıştır. Hesaplanan j değerlerine bakıldığında: ^1H -NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 9.43 (s, 2H), 9.18 (d, $J = 11.8$ Hz, 1H), 6.85 (s, 4H), 6.62 – 6.52 (m, 2H), 3.04 (s, 1H), 2.48 (s, 1H), 2.34 (s, 7H), 2.20 (d, $J = 10.2$ Hz, 2H), 1.30 (s, 10H), 1.16 (s, 3H), 1.15 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H) şeklinde hesaplandığı görülmektedir. Ayrıca, 0.83-3.77 ppm bölgesindeki rezonans zirveleri, etilen, SO_3H ve ayrıca SPI2'nin protonlarına karşılık gelir. Aromatik protonlar, 6.52-6.61 ppm arasında sinyaller gösterir.



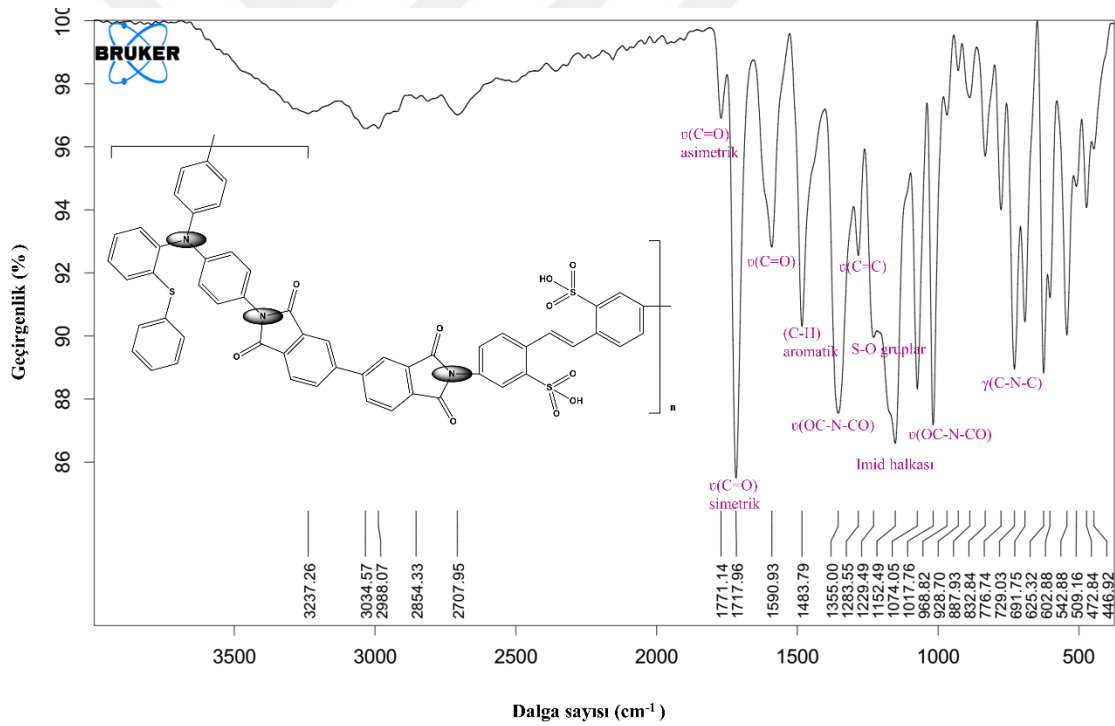
Şekil 42. SPI1'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 43. SPI2'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

3.2. Poliimidlerin FT-IR analizi sonuçları

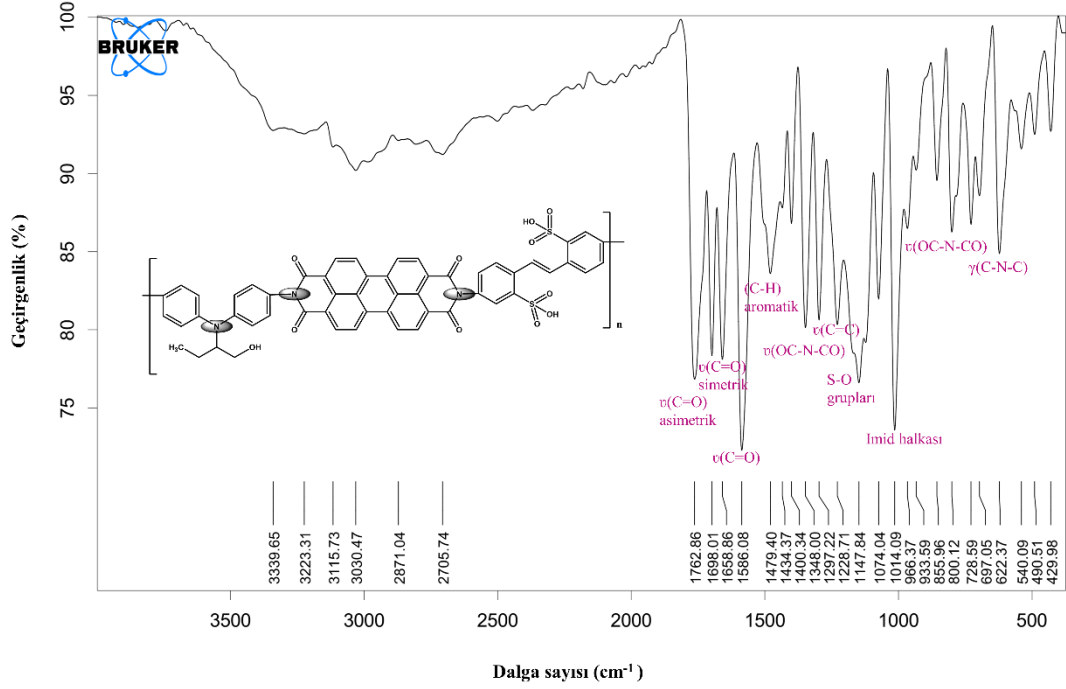
Polimer zincirlerindeki daha fazla işlevsellik, FT-IR analizi ile doğrulanabilir. Belirli reaksiyonlar veya işlemler sırasında işlevsellikteki değişikliği, FT-IR'deki tepelerin kaybolması veya görünmesi izleyebilir [91]. SPI'ların tam imidizasyonunun kimyasal stabiliteleri nedeniyle analiz edilmesi zordur, yani SPI'lar çoğu çözücünde çözünmez. Bu nedenle, imidizasyon işleminin tamamlandığı FT-IR kullanılarak doğrulandı. SPI1 için spektrumda, 1771 cm^{-1} 'lik küçük bir tepe (C=O asimetrik gerilme) ve 1717 cm^{-1} 'lik büyük bir tepe (C=O simetrik gerilme) ortaya çıktı. 1483 cm^{-1} 'de (aromatik CH), 1355 cm^{-1} (aromatığın CC gerilmesi), 1229 cm^{-1} (p-ikameli benzenin C=C gerilmesi), 1152 cm^{-1} (SO grupları) sülfonatlı SPI grupları, 1074 cm^{-1} (imidin CN gerilmesi) gösterdi (Şekil 44).



Şekil 44. SPI1'in FT-IR spektrumu

SPI2 için spektrumda, 1762 cm^{-1} 'lik küçük bir tepe (C=O asimetrik gerilme) ve 1698 cm^{-1} 'lik büyük bir tepe (C=O simetrik gerilme) ortaya çıktı. 1479 cm^{-1} 'de (aromatik CH),

1297 cm^{-1} (aromatiğin CC gerilmesi), 1228 cm^{-1} (p-ikameli benzenin C=C gerilmesi), 1348 cm^{-1} (imidin CN gerilmesi), 1147 cm^{-1} (SO grupları) sülfonatlı SPI grupları gösterdi, 1014 cm^{-1} 'de diğer tepeler imidizasyonu gösteren tam bir imid halkası deformasyonu ortaya çıktı (Şekil 45).

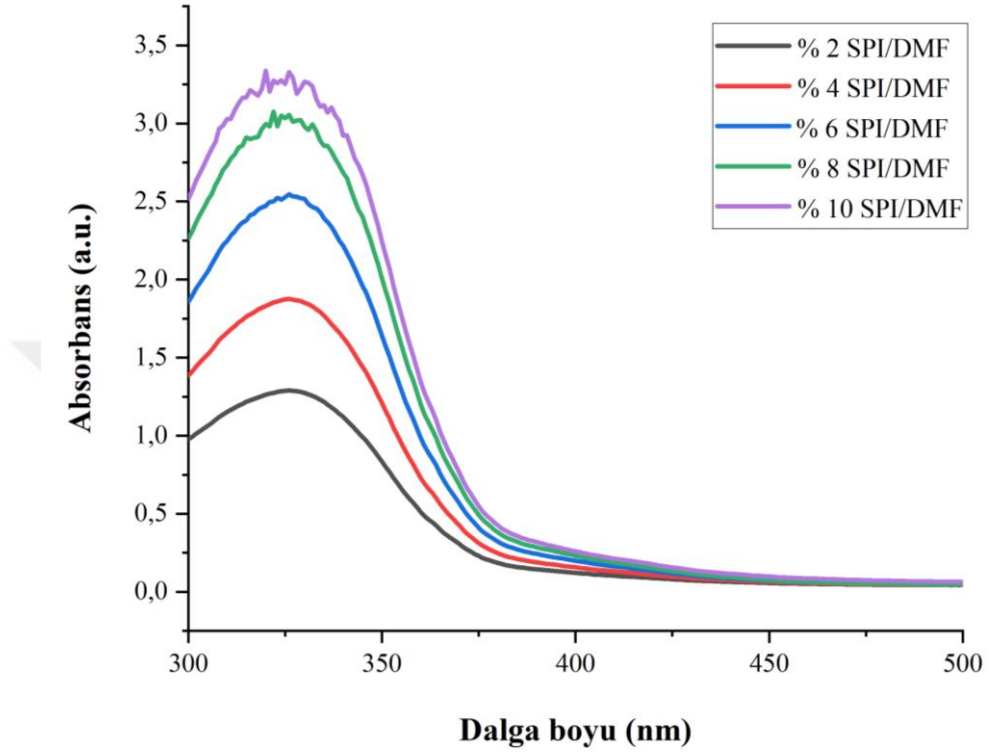


Şekil 45. SPI2'nin FT-IR spektrumu

3.3. Poliimidlerin UV-Vis analizi sonuçları

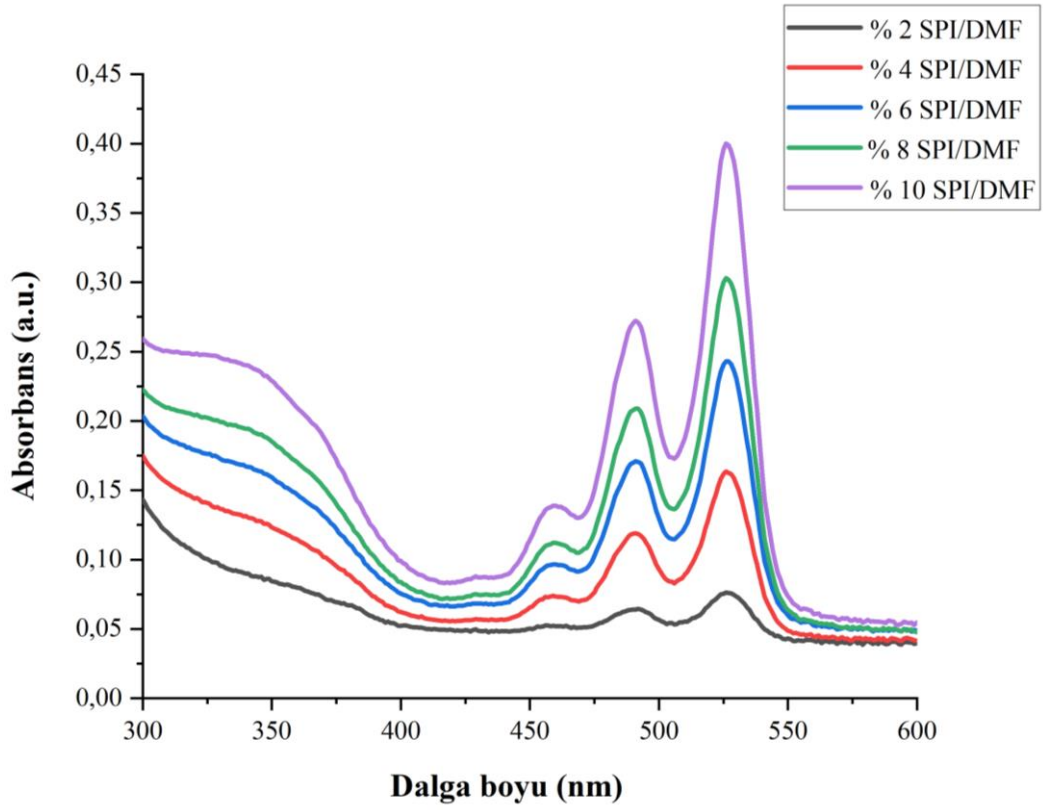
UV-Vis, polimer yapısı hakkında bilgi sağlar. Elde edilen veriler PI oluşumunda önemlidir ve yapı aydınlatmasında netlik sağlar [92]. SPI, DMF içinde çözülür. Ölçüm solüsyonda yapılır. SPI'nin optik özellikleri UV-vis ile incelenmektedir. SPI'ların UV-vis absorpsiyonu, aromatik halkalar ve nitrojen atomları arasındaki konjugasyondan kaynaklanan bir p - p * geçişine atanabilen DMF çözeltilerinde 290-400 nm'de güçlü absorpsiyon sergilemiştir [93]. UV-Vis absorpsiyon spektrum analizi, DMF'deki SPI1 ve SPI2'nin ayrı ayrı beş farklı konsantrasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 46 ve Şekil 47'deki spektrumlar, 1 ml solüsyonun 0.02 ml SPI + 0.98 ml DMF, 0.04 ml SPI + 0.96 ml DMF, 0.06 ml SPI + 0.94 ml DMF, 0.08 ml SPI + 0.92 ml DMF ve son olarak 0.10

ml SPI + 0.90 ml DMF olarak beş versiyonu uygulanarak elde edildi. SPI1'in UV-Vis absorpsiyonunda çözelti halinde 300-380 nm'de beşli absorbans gösterdi. Şekil 46'da DMF'deki farklı SPI1 konsantrasyonlarının UV-vis absorpsiyonu gösterilmiştir.



Şekil 46. SPI1'in UV-VİS spektrumu

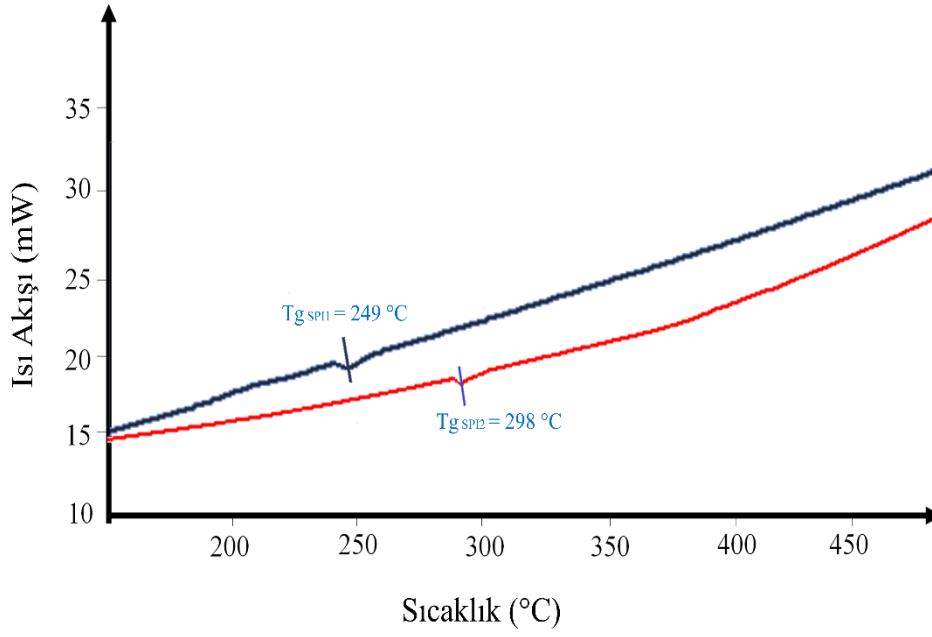
SPI2'nin UV-vis absorpsiyonu da çözelti halinde 300-550 nm'de beşli absorbans gösterdi. Şekil 47'de DMF'deki farklı SPI2 konsantrasyonlarının UV-vis absorpsiyonunu gösterilmiştir.



Şekil 47. SPI2'nin UV-VİS spektrumu

3.4. Poliimidlerin DSC analizi sonuçları

Bilindiği üzere DSC, tersinmez ısı akışı, entalpi gevşemesi, kristalleşme, termal bozunma, termal kütleme, solvent buharlaşması vb. bilgileri içermelidir. PAA'nın camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üzerinde, PAA kauçuksu haldedir ancak camsı halde başarılı bir şekilde PI'ya dönüştürülebilmektedir. Bu yeniden vitrifikasyon, geçiş sırasında ısı akışının ekzotermik bir kayması olarak meydana gelecek olan ısı kapasitesindeki değişikliği üretmelidir [94]. Burada camsı geçiş sıcaklığı, ısı kapasitesinde kademeli bir değişim olarak görünse de bu çalışmada endotermik bir artış eğrisi olarak gözlenmiştir. Şekil 48, SPI1 ve SPI2'nin DSC termogramının sonuçlarını göstermektedir. Ayrıca, ters ısı akışındaki ısı akışının değişimi, 249 °C ve 298 °C civarlarında meydana gelen SPI1 ve SPI2'nin T_g 'lerine dayanmaktadır.



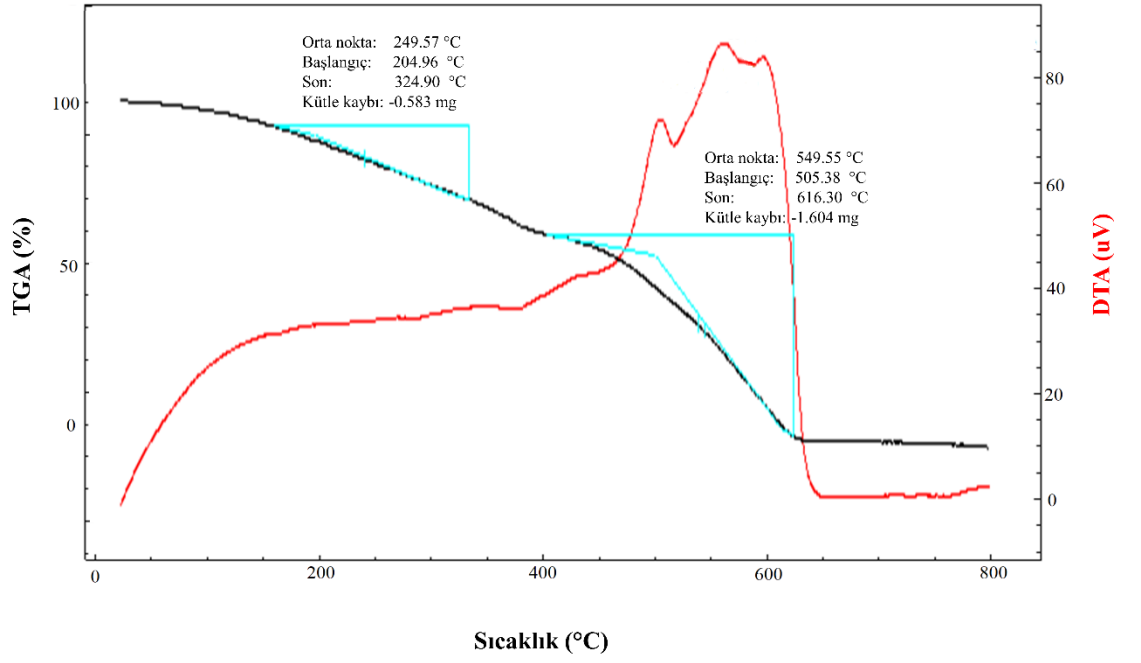
Şekil 48. SPI1 ve SPI2'nin DSC eğrileri

3.5. Poliimidlerin TGA/DTA analizi sonuçları

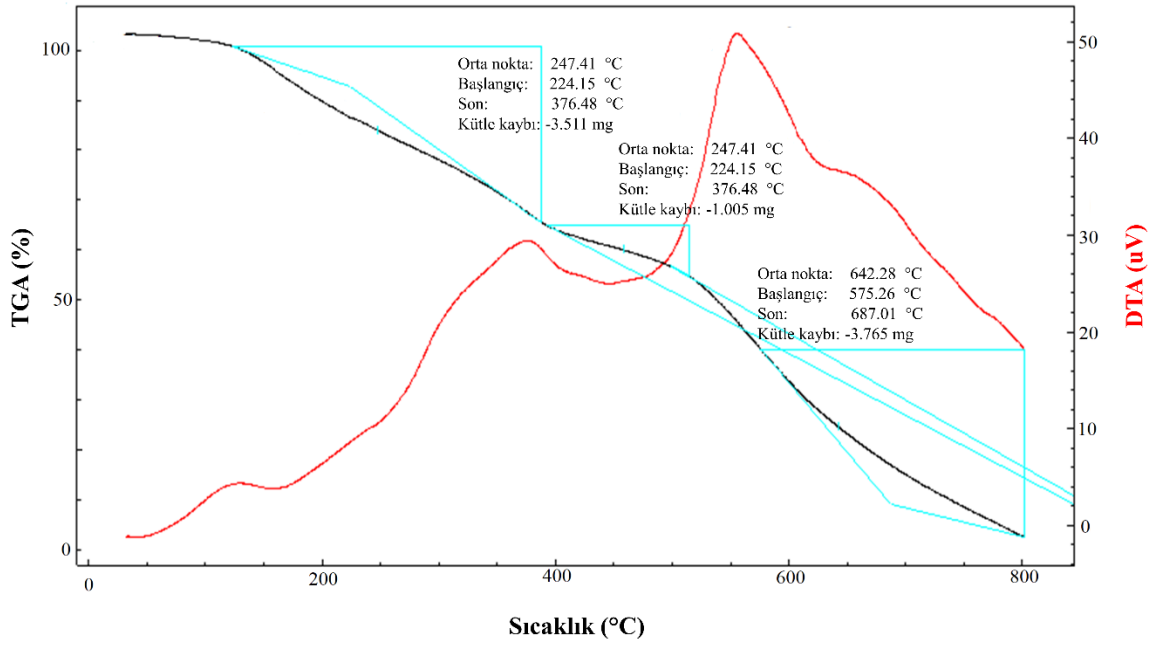
Genel olarak SPI'lar için yapılan termal analizlerde elde edilen sonuçlar birbirini desteklemektedir. Sıcaklık değerleri ve bozunma aşamaları, SPI'ları tam olarak temsil eder. Sülfonatlı polimerlerin Termogravimetrik analiz (TGA) termogramlarına göre birkaç farklı bozunma aşamasını gösteren çalışmalarda, Abu-Orabi ve ark. Yaklaşık 100 °C'deki ilk ağırlık kaybının, kopolimerler içindeki yüksek oranda higroskopik sülfonik asit grupları tarafından emilen su moleküllerinin buharlaşmasından kaynaklandığını kaydetti. 300 °C civarında gözlemlenen ilk bozunma aşamasının aromatik sülfonil gruplarının bozunmasına tekabül ettiğini belirtmişlerdir. İkinci ağırlık kaybı aşamasının 450 °C'den daha yüksek bir sıcaklıkta gözlemlendiği ve kopolimer omurgasının bozulması ile ilişkili olduğu sonucuna varmışlardır [95]. Sülfonatlı polimerlerin TGA termogramlarına göre üç farklı ağırlık kaybının gözlemlendiği çalışmalarda Lee ve ark. 100 °C civarındaki ağırlık kaybının, yüksek oranda higroskopik sülfonil grupları nedeniyle PI filmlerde kalan nem kaybının kaybindan kaynaklandığını kaydetti. 300 °C civarındaki ikinci bozunma aşaması, aromatik sülfonil gruplarının bozunmasına karşılık geldi. Üçüncü adım, PI omurgasının ayrışmasını gösterir. Genel olarak, tüm poliimidler, PI'ların özelliği olan mükemmel termal stabilite (yaklaşık 500 °C) göstermiştir [96].

Sülfonatlı polimerlerin TGA termogramlarına göre iki aşamalı bozunma profilinin gözlemlendiği çalışmalarda Chen ve ark. 150 °C'nin üzerinde, 400 °C'den daha az ağırlık kaybının sülfonik asit gruplarının bölünmesinden kaynaklandığını ve 470 °C'den fazla ağırlık kaybının polimer omurgasının ayrışmasından kaynaklandığını kaydetti [97]. Yin ve ark. Çalışmalarındaki SPI membranlarının çoğu, alifatik yan zincir ve sülfonik asit grubunun ayrışmasından kaynaklanan 240-250 °C'ye kadar benzer termal stabilite göstermiştir. Polimer omurgasının ayrışması yaklaşık 510-530 °C'de meydana geldi [98].

PTCDA çok kararlı bir bileşiktir ve aromatik PI'lar yüksek termal kararlılıkları nedeniyle özel bileşiklerdir. SPI'lar, birkaç farklı bozunma adımı sergiledikleri için termal olarak daha az kararlıdır. Polimer stabilitesi ile ilgili olarak, TGA genellikle bozunmanın başlangıcı olarak görülebilen ilk kütle kaybının sıcaklığını nitelendirmek için kullanılır. Bozunma adımını tam olarak göstermek için Diferansiyel Termal Analizi (DTA) yapılır. DTA eğrisine girildiğinde maksimum bozunma hızı ve buna karşılık gelen ağırlık kaybı görülür. Literatürdeki N₂ akış hızının birçok TGA analizinde farklı olduğu gözlemlenmiştir. Rikukawa ve et al. yaptıkları çalışmada, nitrojen akışı altında 10°C dk⁻¹ ısıtma hızında TGA ile SPI'lar araştırılmıştır [99]. Yine bir başka çalışmada, Genies ve ark. hem 5 °C dak⁻¹ ısıtma hızında nitrojen altında bir TG209 NETZSCH üzerinde hem de 1°C dak⁻¹ ısıtma hızında akan nitrojen içinde bir Setaram TGA92 üzerinde termogravimetrik veriler elde edildi [100]. Bu nedenle bu çalışmada TGA-DTG eğrisi değerlendirilmiştir. Termogravimetrik veriler nitrojen altında 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında alınmıştır. SPI1 ve SPI2'nin TGA-DTA termogramları birkaç farklı bozunma aşaması sergiledi. Termogramlar, TGA ve DTA analizörü tarafından sağlanan ayrıntılı verilerle Şekil 49 ve Şekil 50'de gösterilmektedir. SPI1 ve SPI2 için eğrilerde, 150 °C'den önceki ilk ağırlık kaybı, yüksek oranda higroskopik SO₃ grupları tarafından emilen (az miktarda) su eliminasyonuna karşılık gelir. Diğer ağırlık kaybı, kalıntı *m*-Kresol çözücünün ortadan kaldırılmasına karşılık gelir. Bozunmanın başlaması ve önemli bir adım, sülfonik grupların ayrışmasıdır, bu da kükürt monoksit ve kükürt dioksit gazlarının 400 °C'ye kadar atılmasına yol açar. Bozunmanın son aşaması, 500 °C'nin üzerindeki polimer omurgasına karşılık gelir.



Şekil 49. SPI1'in TGA/DTA eğrileri



Şekil 50. SPI2'nin TGA/DTA eğrileri

Bu sonuçlarda, sentezlenen SPI'lar, amaçlanan çalışma sıcaklığından daha yüksek termal stabiliteye sahip olduğundan, yüksek sıcaklıklarda hızlı proton transferi sergileyen polimer elektrolit membranlara olan ihtiyacı karşılayacaktır.

3.6. Poliimidlerin teorik analiz değerlendirmeleri

3.6.1 Poliimidlerin DFT analiz sonuçları

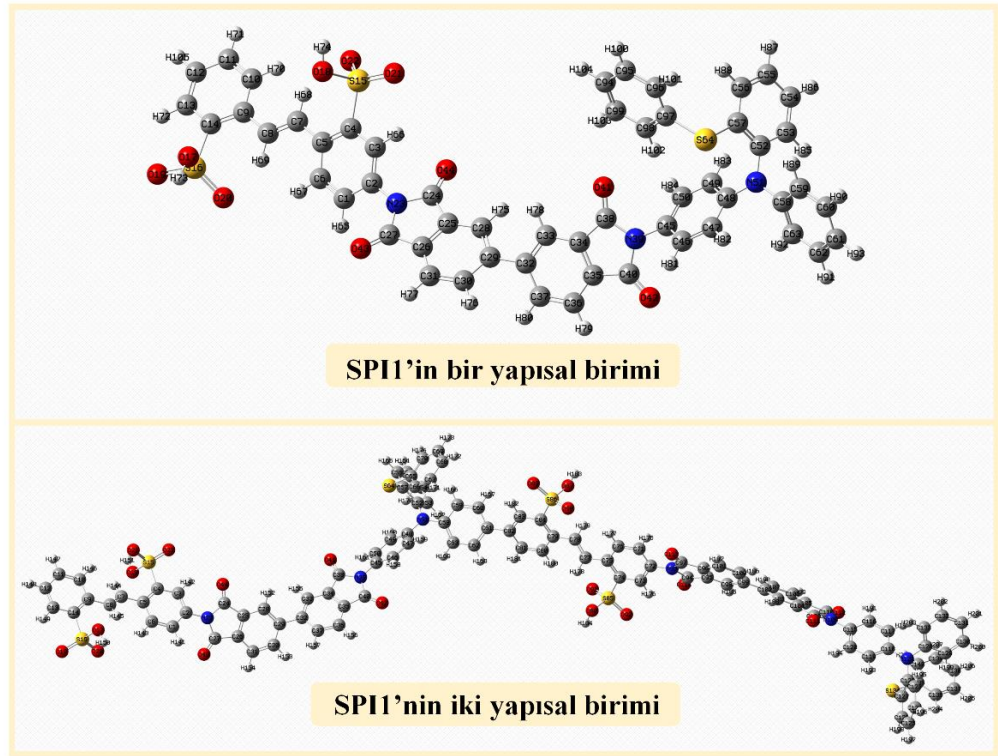
Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), kimyasal türlerin doğal reaktivitesini nicel olarak tanımlayan küresel ve yerel indeksleri hesaplamak için yeterli bir teorik bilgi sağlar. DFT yöntemi ve polarizasyon fonksiyonuna sahip temel set, genişletilmiş π -konjuge karakter molekülünün oligomerlerinin düzlemsel olmayan geometrisi için en iyi seçim olmuştur. Bu nedenle, bir yapısal birimden iki yapısal birime kadar doğrusal olmayan optik (NLO) özelliklerin trende uygun özelliklerine odaklanıldı. Kuantum kimyasal hesaplamaları, molekülün geometrik ve elektronik yapılarının gerçekçi ve üstün kalitede tanımlanmasını sağladığından, burada teorik inceleme, SPI'ların bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin özelliklerinin mikroskobik değerlendirmelerini vermektedir. Bir yapısal birimin ve iki yapısal birimin geometri optimizasyonları B3LYP / 6-311G ve B3PW91 / 6-311G (d,p) seviyesinde gerçekleştirilmiştir. Düzlemsel olmayan bileşiğin oligomerinin elektron korelasyonunun etkilerini dikkate almak ve polarizasyon fonksiyonunu ve temel setini kullanmak önemlidir. Bu nedenle, DFT bu çalışmada büyük önem taşımaktadır.

3.6.1.1. SPI1'in DFT analiz sonuçları

3.6.1.1.1. SPI1'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin geometri optimizasyonu

Molekülün simetrik bir yapıya sahip olup olmadığı araştırılmalıdır. Bir karbon atomunun ikamesi tahmin edilebilir simetrik geometrisinin değişmesi karbon bağına bağlıdır. Moleküllerin optimize edilmiş geometrileri, belirtilen atomların omurgadan dışarı çıktığını ortaya çıkarabilir [101, 102]. Burada, kondenzasyon polimerizasyonuna dayalı

olarak, 6-311G ve 6-311G (d,p) temel setleri ile SPII'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin optimize edilmiş temel hal yapısı ve toplam enerji dönüşümü hesaplanmış ve B3LYP ve B3PW91 yöntemi ile hesaplanan bileşiklerin optimize edilmiş bağ uzunluğu ve bağ açısı, Şekil 51'de gösterilen atom numaralandırma şemasına uygun olarak da Tablo 7'de listelenmiştir. Burada, bir yapısal birimin ve iki yapısal birimin optimize edilmiş geometrisinden tüm değerler verilerek gerçekleştirilmiştir. Bu, yapının minimum potansiyel enerjiye sahip olduğu anlamına gelir. Sülfonik asit bileşiğinin bağ uzunlukları ve kükürt bileşiklerinin bir yapısal birim için sırasıyla 1.793-1.890 Å ve iki yapısal birim için 1.795 - 1.885 Å olduğu bulundu. Fenil halkalarındaki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları normal aralıktadır. C-C bağ uzunlukları bir yapısal birim ve iki yapısal birim için 1.383 - 1.465 Å aralığında ve C-N için 2 ayrı fenil grubundaki nitrojen atomlarının değerleri 1.416 - 1.430 Å aralığındadır. Bir yapısal birim ve iki yapısal birim için C-H bağ uzunlukları 1.075 - 1.083 Å arasında, C-O bölgesindeki bağ uzunlukları 1.204 - 1.236 Å'dur. C-C-C açıları 108.7° ile 124.8° arasında, C-N-C açıları 109.6° ile 119.5° arasında, S-C-C açıları 100.9° ile 119.4° arasında ve son olarak C-S-O açıları 95.64° ile 102.3° arasındadır. Ayrıca bir yapısal birim ve iki yapısal birim için C-N-C-C, O=C-N-C, O=S-C=C, C=C-C-S, C-C=C-H, C-C=C-C dihedral açıları 114.9 ° ve 179.9 ° aralığındadır.



Şekil 51. SPI1'in uzaydaki görünümü (Geometri optimizasyon)

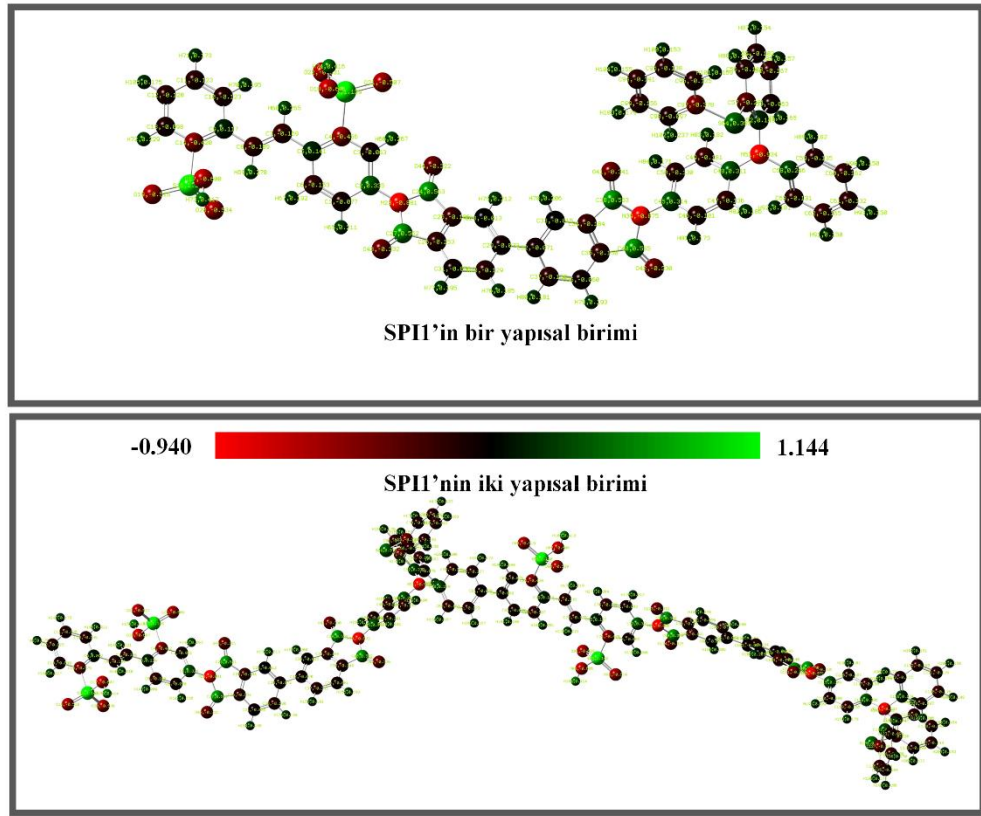
Tablo 7. SPI1'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları (Å)					Bağ açıları (°)				
Atom Grupları	Bir Y.B. ^a	Bir Y.B. ^b	İki Y.B. ^a	İki Y.B. ^b	Atom Grupları	Bir Y.B. ^a	Bir Y.B. ^b	İki Y.B. ^a	İki Y.B. ^b
C2-N23	1.423	1.430	1.424	1.422	C24-N23-C27	110.5	109.6	110.6	111.2
C38-N39	1.417	1.423	1.421	1.416	C38-N39-C40	111.1	109.7	110.9	111.3
C48-N51	1.419	1.413	1.426	1.419	C48-N51-C52	118.3	119.1	119.3	119.5
C1-C2	1.404	1.404	1.403	1.396	C14-S16-O17	96.21	98.50	96.09	102.1
C10=C11	1.391	1.386	1.392	1.388	C4-S15-O18	95.78	98.60	95.64	102.3
C30=C31	1.399	1.394	1.399	1.394	C57-S64-C97	101.9	102.8	100.9	102.8
C97-C98	1.397	1.398	1.383	1.486	C13-C14-S16	113.3	119.3	114.1	119.4
C5-C7	1.463	1.464	1.465	1.467	C1-C2=C3	119.1	118.2	119.2	119.5
C45=C50	1.396	1.401	1.398	1.395	C5-C7=C8	124.8	125.5	124.0	124.3
C60-C61	1.397	1.393	1.408	1.403	C58-C59=C60	120.3	120.3	120.6	120.6
C25=C26	1.397	1.384	1.397	1.389	C96=C97-C98	120.5	119.8	108.8	108.7
C4-S15	1.890	1.800	1.885	1.803	O44=C24-C25	128.5	126.6	128.5	128.3
C14-S16	1.889	1.798	1.883	1.800	O43=C27-N23	125.5	126.9	125.5	125.8
C57-S64	1.862	1.793	1.857	1.795	O21=S15=O22	119.0	118.6	119.6	121.0
C24=O44	1.232	1.204	1.232	1.205	S16-O17-H73	107.3	107.2	107.3	107.0
C27=O43	1.234	1.205	1.234	1.204	C45-C46-H81	119.9	120.2	120.0	120.0
C38=O41	1.236	1.206	1.234	1.204	H104-C94-C95	119.9	120.0	120.3	120.3
C40=O42	1.234	1.206	1.235	1.205	C2-N23-C24-C25	179.5	178.4	179.8	179.7
C3-H66	1.078	1.075	1.078	1.077	O41=C38-N39-C40	179.2	179.1	179.1	179.5
C10-H70	1.080	1.081	1.080	1.082	O22=S15-C4-C3	140.4	114.9	140.1	119.3
C59-H89	1.080	1.083	1.079	1.082	C99-C98-C97-S64	177.0	177.0	179.6	179.8
O17-H73	0.984	0.969	0.984	0.968	C13-C12-C11-H71	179.6	179.9	178.8	179.0
O18-H74	0.984	0.969	0.983	0.969	C31=C30-C29-C32	179.9	179.6	179.6	179.8

^a B3LYP/6-311G, ^b B3PW91/6-311G(d,p), Y.B.=Yapısal birim

3.6.1.1.2. SPI1'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin mulliken atomik yükleri

Mulliken atomik yüklerin hesaplanması, kuantum mekaniksel hesaplamaların moleküler sistemlere uygulanmasında önemli bir rol oynar [103, 104]. Burada, kondenzasyon polimerizasyonuna dayalı olarak, 6-311G ve 6-311G (d,p) temel setleri ile SPI1'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin optimize edilmiş temel hal yapısı ve toplam enerji dönüşümü hesaplanmış ve B3LYP ve B3PW91 yöntemi ile hesaplanan bileşiklerin elektron dağılımını mümkün olduğunca geniş bir şekilde tanımlamak için farklı yöntemlerin karşılaştırılmasının yanında temel set seçimi ve seçimdeki değişikliklerle hesaplanan yüklerin duyarlılığını değerlendirmek amaçlandı. Temel fonksiyonlarda tanımlandığı gibi her bir atomun elektron popülasyonu belirlenerek hesaplanan Mulliken yükleri kuantum mekaniği yöntemiyle belirlenmiştir. Farklı seviyelerde ve aynı temel sette hesaplanan mulliken yüklerinin uzaydaki görünümü Şekil 52'de gösterilmiştir. Sülfür (S) atomları için Mulliken yük dağılımı, S15 için bir yapısal birim (1.14) ve ik yapısal birim (1.12), S16 için bir yapısal birim (1.16) ve iki yapısal birim (1.13). Oksijen (O) atomu için; bir yapısal birim O41-O42-O43-O44, (-0.58) - (- 0.61) - (-0.36) - (-0.34) ve iki yapısal birim O41-O42-O43-O44, (-0.48) - (- 0.51) - (- 0.37) - (- 0.38) mulliken yüklerine sahipti. Hem oksijen hem de nitrojen atomlarına bağlı C atomunun yük değeri, bir yapısal birim (0.54) ve iki yapısal birim (0.54). Sonuçta, bazı C atomlarının pozitif, bazılarının ise negatif yüklü olduğunu ortaya çıktı.



Şekil 52. SPI1'in uzaydaki görünümü (Mulliken yükler)

3.6.1.1.3. SPI1'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin dipol moment hesaplamaları

Pi-elektron konjuge moleküllerinde elektron verici ve alıcı gruplar tarafından indüklenen asimetrik polarizasyon gösteren moleküller, optik sinyal işleme ve optik hesaplamada doğrusal olmayan optik (NLO) uygulamalar için iyi adaylardır. Bir molekülün iyi bir NLO olarak davranması için kriterler, birinci hiperpolarize edilebilirliğin (β) büyük bir değerine sahip olmalıdır [105]. Bu çalışmada, SPI1'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin NLO davranışı, B3LYP / 6-311G ve B3PW91 / 6-311G (d, p) temel setleri kullanılarak β , elektrik dipol moment (μ) ve polarize edilebilirlik ($\Delta\alpha$) belirlenerek incelenmiştir. Hesaplanan değerler Tablo 8'de listelenmiştir. Toplam birinci statik β 'nin, statik dipol momentinin (μ) ve ortalama polarize edilebilirliğin ($\Delta\alpha$) x, y, z bileşenleri cinsinden büyüklüğü Denklem 9, Denklem 10 ve Denklem 11'de [106] verilmiştir.

$$\beta_{\text{top}} = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2} \quad (9)$$

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (10)$$

$$\Delta\alpha = 2^{-1/2} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6\alpha_{xx}^2]^{1/2} \quad (11)$$

Gaz fazı bileşiği için bir yapısal birim ve iki yapısal birim parametreleri μ (D) = 1.1399, 4.5424, 6.5019, ve 6.0111, α (au) = 784.78, 690.30, 1703.6 ve 1200.5, β (esu) = 9.4×10^{-35} , 1.5×10^{-34} , 1.6×10^{-35} ve 2.4×10^{-35} olarak bulundu. Bu moleküller için elde edilen verilerden teorik olarak yüksek polarite değerlerinin lineer olmayan optik malzemeler için iyi adaylar olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 8. SPI1'in bir yapısal birimi ve iki yapısal biriminin DFT çalışmasında, dipol momentler (Debye), (au) polarize edilebilirlik, β bileşenleri ve β toplam değeri

Para- metreler	Bir yapısal birim/ B3LYP	Bir yapısal birim/ B3PW91	İki yapısal birim/ B3LYP	İki yapısal birim/ B3PW91	Para- metreler	Bir yapısal birim / B3LYP	Bir yapısal birim / B3PW91	İki yapısal birim/ B3LYP	İki yapısal birim/ B3PW91
μ_x	0.7914	4.0912	6.4989	5.5649	β_{xxx}	271.74	-615.31	6723.6	4222.6
μ_y	-0.4976	-1.9454	0.1467	0.2642	β_{xxy}	1001.8	79.472	1001.2	-1811.1
μ_z	0.6522	0.3340	-0.1348	2.2575	β_{xyy}	61.775	-31.281	1115.7	332.20
$\mu(D)$	1.1399	4.5424	6.5019	6.0111	β_{yyy}	-16.514	-11.931	385.93	-64.098
α_{xx}	-452.28	-398.00	-730.16	-687.89	β_{xxz}	-248.48	-100.34	1144.6	435.43
α_{yy}	-398.01	-391.20	-819.28	-848.50	β_{xyz}	12.342	137.99	354.39	45.820
α_{zz}	-428.69	-430.32	-880.45	-817.10	β_{yyz}	82.897	22.247	-38.882	68.288
α_{xy}	-28.698	16.311	-23.278	16.797	β_{xzz}	-51.555	33.923	-355.96	-438.21
α_{xz}	-10.534	2.4934	64.862	2.8389	β_{yzz}	18.551	51.486	2.9914	123.73
α_{yz}	-2.7762	-7.7584	-23.511	-22.708	β_{zzz}	17.868	6.8689	-8.4399	-18.617
$\alpha(\text{au})$	784.78	690.30	1703.6	1200.5	$\beta(\text{esu})$	9.4×10^{-35}	1.5×10^{-34}	1.6×10^{-35}	2.4×10^{-35}

3.6.1.1.4. SPI1'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin HOMO LUMO enerjilerinin hesaplamaları

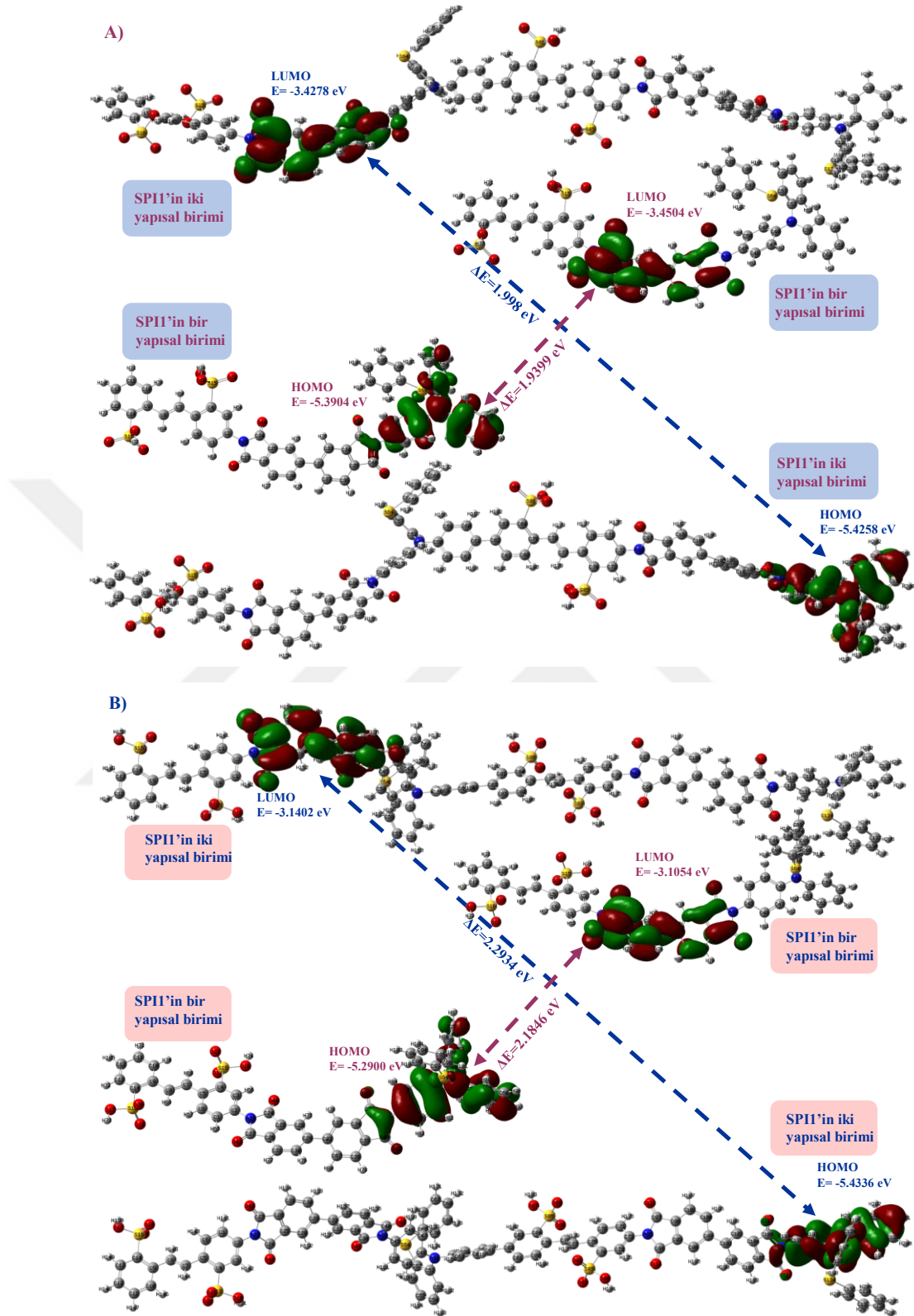
HOMO ve LUMO, ana yörüngelerde yer alan kimyasal reaksiyonlardır. HOMO ve LUMO enerji özellikleri sırasıyla elektron verme ve alma kapasitesini tanımlar. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı, bir molekülün kinetik kararlılığını, kimyasal reaktivitesini, optik polarize edilebilirliğini ve kimyasal sertliğini-yumuşaklığını

belirlemeye yardımcı olur. Daha reaktif elektronların konumu, sınır elektron yoğunluğu aracılığıyla tahmin edilebilir ve konjuge sistemlerdeki çeşitli reaksiyonları tanımlamak için kullanılabilir. Büyütülmüş kristalin bağlanma şeması, sınır yörüngesinin yüzeyleri tarafından tanındı. Pozitif faz kırmızı ile gösterilirken yeşil renk negatif fazı temsil eder. E_{HOMO} (en yüksek dolu moleküler orbital) ve E_{LUMO} (en düşük boş moleküler orbital) değerlerini gösterir. Molekülün reaktivliği, HOMO ve LUMO'nun büyüklüğü arasındaki enerjinin ayrılmasıyla elde edilebilir. Molekülün yüksek verimli elektriksel aktivitesini temsil eder ve ayrıca daha düşük bir enerji boşluğunu gösterir. Tablo 9, HOMO ve LUMO değerlerini vermektedir. HOMO ve LUMO orbitalleri, molekülün diğer türlerle etkileşimini belirtir. HOMO-LUMO enerjilerinin kararlılığı, kimyasal sertlik (η) olarak tanımlanan bir parametre için bir molekülün kimyasal kararlılığının algılanmasına da yardımcı olur. Büyük HOMO-LUMO enerji boşluklarına sahip moleküller, sert moleküller, küçük HOMO-LUMO enerji boşluklarına sahip moleküller yumuşak moleküller olarak kabul edilir. Tablo 9, incelenen sertlik (η), elektronegatiflik (χ) ve elektrofiliklik indeksi (ω) gibi kimyasal potansiyel (μ), yumuşaklık (S), küresel kimyasal reaktivite tanımlayıcı (GCRD) verilerini gösterir. GCRD değerleri kalıcılık ve kimyasal reaktivitenin belirlenmesinde oldukça kullanışlıdır ve ölçülebilir yapı-özellik, yapı-aktivite/toksisite analizlerinde aromatiklik ve sertlik ilişkisi ile birlikte kullanılmaktadır [107, 108]. Bu çalışmada moleküller için HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1'in hacim yörüngesi Şekil 53'de gösterilmiştir. Tablo 9'dan SPI1'in bir yapısal birimi için (B3LYP/6-311G) HOMO -5.3904 eV - LUMO -3.4504 eV değeri ve iki yapısal birimi için HOMO -5.4258 eV - LUMO -3.4278 eV hesaplanmıştır. SPI1'in bir yapısal birimi için (B3PW91/6-311G (d,p)) HOMO -5.2900 eV - LUMO -3.1054 eV değeri ve iki yapısal birimi için HOMO -5.4336 eV - LUMO -3.1402 eV hesaplanmıştır. Bir yapısal birim ve iki yapısal birimin arasındaki Enerji Boşluğu (Δ) $|E_{HOMO} - E_{LUMO}|$ değerleri sırasıyla 1.9399 eV, 2.1846 eV, 1.998 eV ve 2.2934 eV'dir. Bu, her iki molekülün de kararlı bir şekilde var olduğunu gösterir. İki yapısal birimdekş tüm moleküler orbitaller, bir yapısal birimdeki orbitallerinin lineer bir kombinasyonu olarak ifade edilebilir. Benzer atomik orbital bileşime sahip moleküler orbitalleri nedeniyle, bir birimli ve iki birimli oligomerler hemen hemen aynı enerji seviyelerine sahiptir. Molekül büyüdükçe, HOMO seviyesi çok az düştü ve çok az olan LUMO seviyesi arttı. Kuantum kimyası hesaplamaları, gaz halindeki tek bir molekül içindir. Bu nedenle, moleküller arası

etkileşimlerin varlığında kaydedilen deneysel değerlerden sapma olabilir. GRCD verileri; İyonlaşma potansiyeli (I) olarak E_{HOMO} ve elektron afinitesi (A) olarak E_{LUMO} , η , μ , S, χ değerleri kullanılarak hesaplanmış ve veriler incelenen moleküllerin çok kararlı olduğunu doğrulamıştır. Tablo 9’da HOMO, LUMO, enerji boşlukları ve ilgili birimlerin özellikleri kıyaslandı.

Tablo 9. HOMO, LUMO, enerji boşlukları (HOMO-LUMO) ve ilgili SPI1’in bir yapısal birim ve iki yapısal biriminin özelliklerinin karşılaştırılması

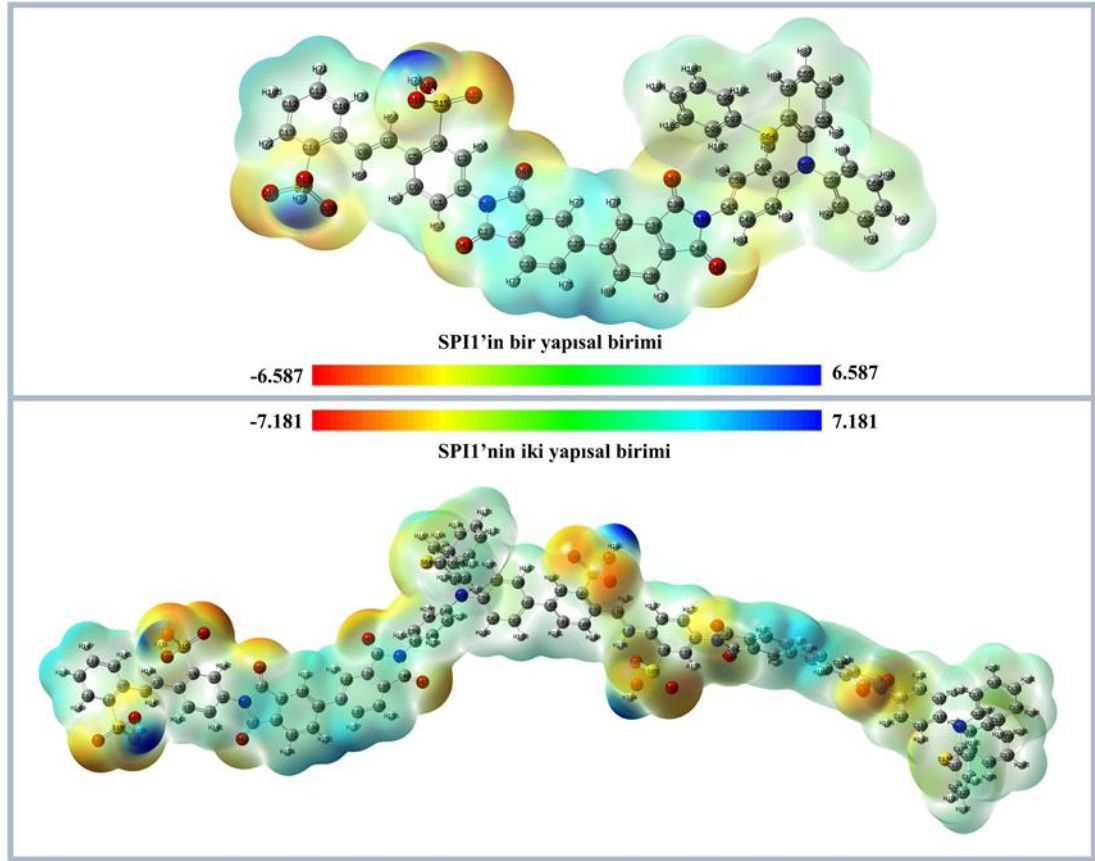
Moleküllerin Enerjisi	Bir yapısal birim/ B3LYP	Bir yapısal birim/ B3PW91	İki yapısal birim/ B3LYP	İki yapısal birim/ B3PW91
E_{LUMO}	-3.4504	-3.1054	-3.4278	-3.1402
E_{HOMO}	-5.3904	-5.2900	-5.4258	-5.4336
$E_{\text{LUMO}+1}$	-3.0961	-2.6722	-3.3813	-3.1038
$E_{\text{HOMO}-1}$	-6.2277	-6.0160	-5.5640	-5.5270
Enerji Boşluğu (Δ)= $ E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} $	1.9399	2.1846	1.998	2.2934
İyonlaşma Potansiyeli ($I = -E_{\text{HOMO}}$)	5.3904	5.2900	5.4258	5.4336
Elektron ilgisi ($A = -E_{\text{LUMO}}$)	3.4504	3.4504	3.4278	3.1402
kimyasal sertlik ($\eta = (I - A)/2$)	0.9699	1.0923	0.999	1.1467
kimyasal yumuşaklık ($s = 1/2 \eta$)	0.4849	0.5461	0.4995	0.5733
Kimyasal potansiyel ($\mu = -(I + A)/2$)	-4.4204	-4.1977	-4.4268	-4.2869
Elektronegatiflik ($\chi = (I + A)/2$)	2.2252	2.0527	2.2139	2.0701
Elektrofilik indeksi ($\omega = \mu^2/2 \eta$)	10.0726	8.0658	9.8080	8.0132



Şekil 53. SPII'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin A) B3LYP / 6-311G B) B3PW91 / 6-311G (d,p) temel setlerinde HOMO-LUMO görüntüleri

3.6.1.1.5. SPI1'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin MEP analiz sonuçları

Molekül çevresindeki alanda belirli bir r (x, y, z) noktasında moleküler elektrostatik potansiyel $V(r)$, elektrik yükünden elde edilen molekülün elektronları ile pozitif bir birim (r 'de bulunan yük) arasındaki enerjinin etkileşimine dayanarak açıklanır. Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), elektrofilik ve nükleofilik atakların ve ayrıca hidrojen-bağ etkileşimlerinin konumlarını değerlendirmek için çok yararlıdır. Elektronik yoğunluk ile ilgilidir. MEP'in önemi, moleküler boyut, şekil ve pozitif, negatif ve nötr elektrostatik potansiyel bölgelerini renk sınıflandırması açısından aynı anda göstermesi ve fizyokimyasal özellikleri ile moleküler yapının araştırılmasında çok kullanışlı olmasıdır. Yüzeydeki elektrostatik potansiyelin farklı değerleri farklı renklerle temsil edilir. Potansiyel düzeyine göre; kırmızı < turuncu < sarı < yeşil < mavi. Bu haritaların renk kodu -0.03827 a.u. (en koyu kırmızı) ile 0.03827 a.u. (en koyu mavi). Burada mavi en güçlü çekimi, kırmızı ise en güçlü itmeyi gösterir. MEP haritasından da görülebileceği gibi, negatif potansiyele sahip bölgeler elektronegatif atom (oksijen atomları) üzerinde, pozitif potansiyele sahip bölgeler ise hidrojen atomları üzerindedir. Negatif bölgeler genellikle sadece elektronegatif atom çifti ile ilişkilidir [109]. Burada MEP, elektrofilik ve nükleofilik saldırılar için SPI1'in bir yapısal birimi ve iki yapısal biriminin üzerindeki duyarlı reaktif bölgeleri bulmak için B3LYP / 6-311G ve B3PW91 / 6-311G (d,p)' de optimize edilmiş geometride ölçülmüştür. MEP haritasında (Şekil 54) ligandlardaki hidrojen atomu pozitif yükün en yüksek gücünü koyu mavi renk ile taşır ($6.587, 7.181 e^{-2}$) Pozitif bölgede maksimum karbon ve hidrojen atomu bulundu, bu da nükleofilik saldırı için uygun bir alan olduğunu göstermektedir. Negatif (kırmızı) bölgeleri elektrofilik reaktiviteyi temsil eder ($-6.587, -7.181 e^{-2}$). Aromatik halka bölgesinin çoğunluğu yeşil renk anlamına gelir ve neredeyse nötrdür. Bu sonuçlara göre MEP haritası, negatif potansiyel bölgelerin oksijen atomları üzerinde olduğu gibi, hidrojen atomlarının etrafındaki pozitif potansiyel bölgelerinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 54. SPI1'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin moleküler elektrostatik potansiyel haritaları

3.6.1.1.6. SPI1'in bir yapısal biriminin NBO analiz sonuçları

Doğal bağ analizi (NBO), yalnız hidrojen çifti arasında gerçekleşen donör-alıcı yük yer değiştirmesi olarak $D-H \cdots A$ sistemindeki hidrojen bağına açıklamada çok yararlı bir araç olmuştur. NBO analizine göre, O atomlarının yalnız çifti (LP) orbitalleri ile antibağ $\sigma^*(O-H)$ orbitalleri arasındaki H-bağ etkileşimleri için önemli yük transfer enerjileri meydana gelir [110]. Molekül içi ve moleküller arası bağlanma analizinin araştırılması, NBO analizi ile etkin bir şekilde gerçekleştirilebilir ve yük transferi veya hiper konjugatif etkileşimlerin incelenmesi için destekleyici bir yöntem sağlar. Hiperkonjugasyon etkileşiminin enerjileri, ikinci derece pertürbasyon yaklaşımından çıkarılır. İkinci derece bozulmadan kaynaklanan yapışma ve anti-bağ etkileşimleri, bozulma enerjilerini $E(2)$ ile ifade eden NBO yaklaşımı ile nicel olarak $E(2)$ 'nin değeri ne kadar büyük olursa,

elektron donörleri ve elektron alıcıları arasındaki etkileşim o kadar yoğun olur, yani elektron donörlerinden elektron alıcılarına verme eğilimi o kadar büyük ve tüm sistemin konjugasyonu o kadar fazladır [111]. Burada, SPII'in bir yapısal biriminin DFT / B3LYP / 6-311G temel seti altında Fock matris yönteminin ikinci mertebe pertürbasyon teorisi kullanılarak nötr bant yörünge enerjileri hesaplanmıştır. Molekül için doğal bağ analizi Tablo 10'da sunuldu. E (2) enerji 62.79 kcal mol⁻¹ geçişinde $\sigma \rightarrow \sigma^*$ C1-C2 ve C1-C6 arası geçiş, E (2) enerji 10.58 kcal mol⁻¹ geçişinde $\sigma \rightarrow \sigma^*$ N51-C58 ve N51-C52 arası geçiş, E (2) enerji 10.14 kcal mol⁻¹ $\sigma \rightarrow \sigma^*$ N51-C52 ve C48-N51 arası geçiş vardır. E (2) enerji 33.22 kcal mol⁻¹ $\pi \rightarrow \pi^*$ C 1-C6 ve C2-N23 arası geçiş, E (2) enerji 29.86 kcal mol⁻¹ $\pi \rightarrow \pi^*$ C7-C8 ve C9-C14 arası geçiş, E (2) enerji 29.34 kcal mol⁻¹ $\pi \rightarrow \pi^*$ C 49-C50 ve N39-C45 arası geçiş mevcuttur. E (2) enerjisi 187.79 kcal mol⁻¹ LP (1) $\rightarrow \pi^*$ 'in O19 ve S16-O17 arasında geçiş, E (2) enerjisi 48.75 kcal mol⁻¹ LP (3) $\rightarrow \sigma^*$ 'in C3 ve C2-N23 arasında geçiş ve son olarak, E (2) enerjisi 131.01 kcal mol⁻¹ LP (1) $\rightarrow$ LP (1)'in N51 ve C48 arasında geçiş görülmüştür.

Tablo 10. SPII'in bir yapısal biriminin doğal bağ analizinde σ - σ^* ve π - π^* geçişleri

Verici NBO (i)		Alıcı NBO (j)		E (2) kcal mol ⁻¹	E(j)-E(i) a. u.	F(i,j) a. u.
C 1 - C 2	σ	C 1 - C 6	σ^*	62.79	1.28	0.054
C 1 - C 2	σ	C 2 - C 3	σ^*	5.70	1.24	0.075
C 1 - C 2	σ	C 2 - N 23	σ^*	5.68	1.30	0.077
C 1 - C 2	σ	N 23 - C 24	σ^*	7.00	0.96	0.075
C 1 - C 6	σ	C 1 - C 2	σ^*	3.08	1.24	0.055
C 1 - C 6	σ	C 2 - N 23	σ^*	3.57	1.29	0.061
C 1 - C 6	σ	C 5 - C 6	σ^*	3.23	1.25	0.057
C 1 - C 6	σ	C 5 - C 7	σ^*	3.30	1.35	0.060
C 1 - C 6	π	C 2 - N 23	π^*	33.22	0.23	0.089
C 1 - C 6	π	C 4 - C 5	π^*	23.80	0.26	0.074
C 1 - H 65	σ	C 2 - C 3	σ^*	4.74	1.05	0.063
C 1 - H 65	σ	C 5 - C 6	σ^*	4.18	1.06	0.060
C 2 - C 3	σ	C 1 - C 2	σ^*	5.57	1.25	0.075
C 2 - C 3	σ	C 2 - N 23	σ^*	5.39	1.30	0.075
C 2 - C 3	σ	C 3 - C 4	σ^*	4.03	1.26	0.064
C 2 - C 3	σ	C 4 - S 15	σ^*	4.94	0.79	0.058
C 2 - C 3	σ	N 23 - C 27	σ^*	6.81	0.96	0.074
C 2 - N 23	π	C 1 - C 6	π^*	5.21	0.41	0.042
C 2 - N 23	π	C 24 - O 44	π^*	18.84	0.35	0.073
C 2 - N 23	π	C 27 - O 43	π^*	18.63	0.35	0.073
C 4 - C 5	σ	C 5 - C 7	σ^*	6.79	1.38	0.086
C 4 - C 5	π	C 1 - C 6	π^*	14.66	0.31	0.061
C 4 - C 5	π	C 7 - C 8	π^*	18.26	0.33	0.073
C 4 - C 5	π	S 15 - O 21	π^*	3.29	0.47	0.037
C 4 - C 5	π	S 15 - O 22	π^*	3.27	0.47	0.037
C 7 - C 8	σ	C 4 - C 5	σ^*	4.82	1.26	0.070
C 7 - C 8	σ	C 5 - C 7	σ^*	6.48	1.36	0.084
C 7 - C 8	π	C 4 - C 5	π^*	27.96	0.27	0.083
C 7 - C 8	π	C 9 - C 14	π^*	29.86	0.27	0.086
C 9 - C 14	π	C 7 - C 8	π^*	16.91	0.33	0.070

C 9 - C 14	π	C 12 - C 13	π^*	23.40	0.30	0.075
C 10 - C 11	π	C 9 - C 14	π^*	26.62	0.26	0.078
C 10 - C 11	π	C 12 - C 13	π^*	19.37	0.27	0.066
C 12 - C 13	π	C 9 - C 14	π^*	16.73	0.27	0.062
C 12 - C 13	π	C 10 - C 11	π^*	20.76	0.28	0.070
C 32 - C 37	π	C 33 - C 34	π^*	18.83	0.28	0.066
C 32 - C 37	π	C 35 - C 36	π^*	20.08	0.28	0.068
C 33 - C 34	π	C 38 - O 41	π^*	18.72	0.26	0.063
C 35 - C 36	π	C 33 - C 34	π^*	21.36	0.29	0.071
C 35 - C 36	π	C 40 - O 42	π^*	18.61	0.26	0.064
N 39 - C 45	π	C 38 - O 41	π^*	19.43	0.34	0.074
N 39 - C 45	π	C 40 - O 42	π^*	19.12	0.34	0.073
C 46 - C 47	π	N 39 - C 45	π^*	28.89	0.24	0.086
C 49 - C 50	π	N 39 - C 45	π^*	29.34	0.25	0.089
C 50 - H 84	π	C 98 - H 102	π^*	17.49	1.01	0.119
N 51 - C 52	σ	C 48 - N 51	σ^*	10.14	1.49	0.110
N 51 - C 58	σ	N 51 - C 52	σ^*	10.58	1.48	0.112
C 94 - C 99	π	C 95 - C 96	π^*	19.95	0.28	0.067
C 94 - C 99	π	C 97 - C 98	π^*	24.98	0.27	0.073
C 3	LP (1)	C 2 - N 23	π^*	187.79	0.10	0.132
C 3	LP (1)	C 4 - C 5	π^*	72.68	0.13	0.101
O 19	LP(3)	S 16 - O 17	σ^*	48.75	0.26	0.105
O 20	LP(3)	S 16 - O 17	σ^*	48.83	0.26	0.098
C 26	LP (1)	C 27 - O 43	π^*	68.58	0.11	0.098
C 29	LP*(1)	C 25 - C 28	π^*	67.92	0.14	0.106
C 29	LP*(1)	C 30 - C 31	π^*	64.24	0.13	0.103
C 29	LP*(1)	C 32 - C 37	π^*	70.50	0.14	0.107
O 42	LP (2)	N 39 - C 40	σ^*	35.85	0.55	0.127
N 51	LP (1)	C 48	LP (1)	131.01	0.16	0.157

3.6.1.2. SPI2'nin DFT analiz sonuçları

3.6.1.2.1. SPI2'nin bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin geometri optimizasyonu

Burada, kondenzasyon polimerizasyonuna dayalı olarak, 6-311G ve 6-311G (d,p) temel setleri ile SPI2'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin optimize edilmiş temel hal yapısı ve toplam enerji dönüşümü hesaplanmış ve B3LYP ve B3PW91 yöntemi ile hesaplanan bileşiklerin optimize edilmiş bağ uzunluğu ve bağ açısı, Şekil 55'de gösterilen atom numaralandırma şemasına uygun olarak da listelenmiştir. Burada, bir yapısal birimin ve iki yapısal birimin optimize edilmiş geometrisinden tüm değerler verilerek gerçekleştirilmiştir. Bu, yapının minimum potansiyel enerjiye sahip olduğu anlamına gelir. Sülfonik asit bileşiğinin bağ uzunlukları ve kükürt bileşiklerinin bir yapısal birim için 1.463-1.889 Å ve iki yapısal birim için 1.456-1.886 Å olduğu bulundu. C-C bağ uzunlukları bir yapısal birim ve iki yapısal birim için 1.385 - 1.471 Å aralığında ve C-N için 2 ayrı fenil grubundaki nitrojen atomlarının değerleri 1.408 - 1.489 Å aralığındadır.

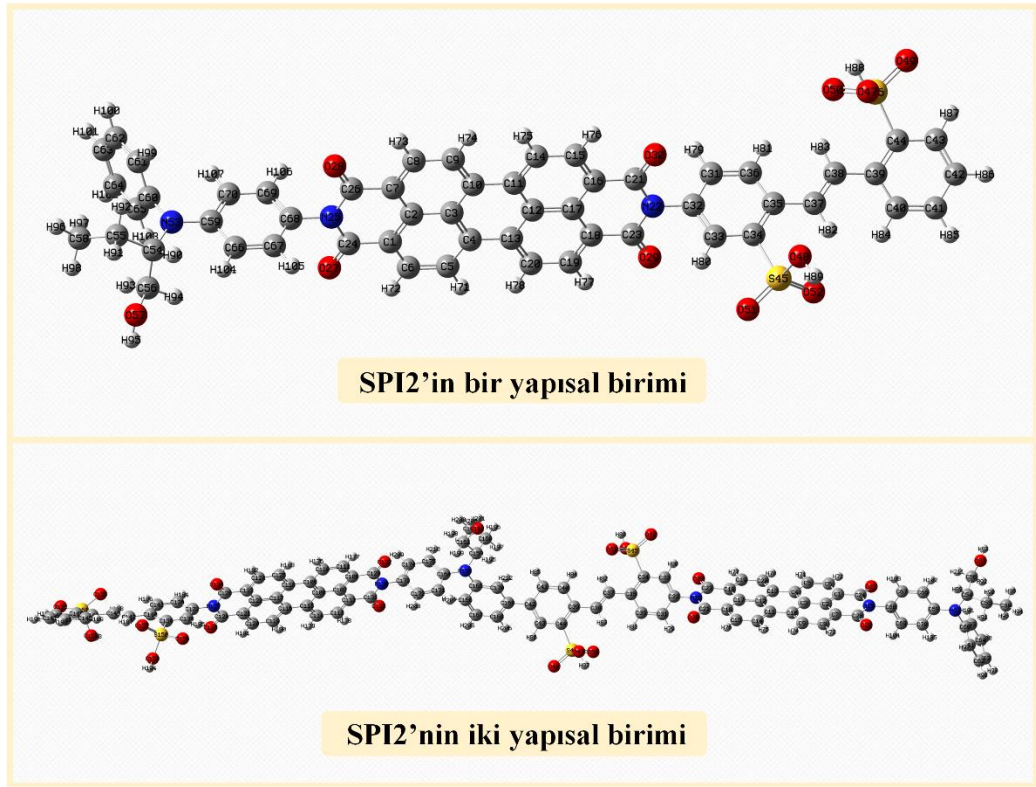
Bir yapısal birim ve iki yapısal birim için C-H bağ uzunlukları 1.078 - 1.084 Å arasında, C-O bölgesindeki bağ uzunlukları 1.213 - 1.245 Å'dır. C-C-C açıları 114.4° ile 120.2° arasında, C-N-C açıları 117.5° ile 124.7° arasında, S-C-C açıları 109.2° ile 121.5° arasında ve son olarak C-S-O açıları 95.97° ile 102.1° arasındadır. Ayrıca bir yapısal birim ve iki yapısal birim için C-N-C-C, O=C-N-C, O=S-C=C, C=C-C-S, C-C=C-H, C-C=C-C dihedral açıları 102.0 ° ve 179.9 ° aralığındadır.

Tablo 7 ve Tablo 11'de görüldüğü gibi bir yapısal birimin ve iki yapısal birimin moleküler yapıları büyümüş olmasına rağmen, moleküller yüksek kimyasal reaktiviteye sahip olmak istedikleri için hesaplanan değerleri arasında pek bir fark yoktur.

Tablo 11. SPI2'nin bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin teorik olarak elde edilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

Bağ uzunlukları (Å)					Bağ açıları (°)				
Atom Grupları	Bir Y.B. ^a	Bir Y.B. ^b	İki Y.B. ^a	İki Y.B. ^b	Atom Grupları	Bir Y.B. ^a	Bir Y.B. ^b	İki Y.B. ^a	İki Y.B. ^b
C32-N22	1.445	1.442	1.446	1.442	C32-N22-C23	117.7	117.5	117.9	117.5
C26-N25	1.411	1.408	1.411	1.408	C24-N25-C26	124.0	124.7	124.0	124.7
C54-N53	1.489	1.477	1.489	1.478	C59-N53-C60	119.2	118.8	119.1	118.9
C1=C2	1.417	1.413	1.417	1.413	C44-S46=O49	108.9	109.6	109.4	109.4
C10-C11	1.470	1.469	1.471	1.469	C34-S45-O48	95.97	101.5	96.25	102.1
C31-C32	1.397	1.387	1.397	1.390	C34-S45=C51	109.2	109.7	113.5	109.5
C69-C70	1.389	1.385	1.389	1.385	C39=C44-S46	121.5	121.1	120.8	118.5
C5-C7	1.464	1.393	1.397	1.393	C2-C3=C4	119.1	119.1	119.1	119.1
C40-C41	1.391	1.387	1.389	1.385	C1=C2-C3	120.1	120.2	120.1	120.2
C61=C62	1.397	1.393	1.397	1.393	C62-C63=C64	119.7	119.7	119.7	119.7
C19-C20	1.397	1.395	1.397	1.395	C34=C35-C36	114.4	115.7	114.7	116.5
C34-S45	1.888	1.807	1.882	1.801	O30=C21-C16	122.7	122.8	122.6	122.8
C44-S46	1.889	1.806	1.886	1.802	O29=C23-N22	120.3	120.7	120.4	120.7
O52=S45	1.628	1.463	1.622	1.456	O51=S45=O52	119.0	121.0	119.3	121.0
C24=O27	1.245	1.213	1.245	1.213	S46-O47-H88	107.3	106.1	107.3	106.9
C26=O28	1.245	1.213	1.245	1.213	C1-C6-H72	118.5	118.6	118.5	118.6
C23=O29	1.245	1.212	1.245	1.212	H102-C64=C63	120.0	120.0	120.1	120.0
C21=O30	1.245	1.213	1.245	1.214	C32-N22-C23-C18	179.5	179.8	179.3	179.0
C9-H74	1.078	1.081	1.078	1.081	O27=C24-N25-C26	179.9	179.8	179.8	179.8
C64-H102	1.081	1.084	1.081	1.084	O51=S45-C34=C35	176.5	176.9	141.7	102.0
C61-H99	1.080	1.083	1.080	1.083	C42=C43-C44-S46	179.2	176.6	179.6	178.3
O48-H89	0.984	0.968	0.984	0.969	C4-C5=C6-H72	179.9	179.9	179.9	179.9
O47-H88	0.984	0.968	0.984	0.968	C8-C9=C10-C11	179.9	179.9	179.9	179.5

^a B3LYP/6-311G, ^b B3PW91/6-311G(d,p), Y.B.=Yapısal birim

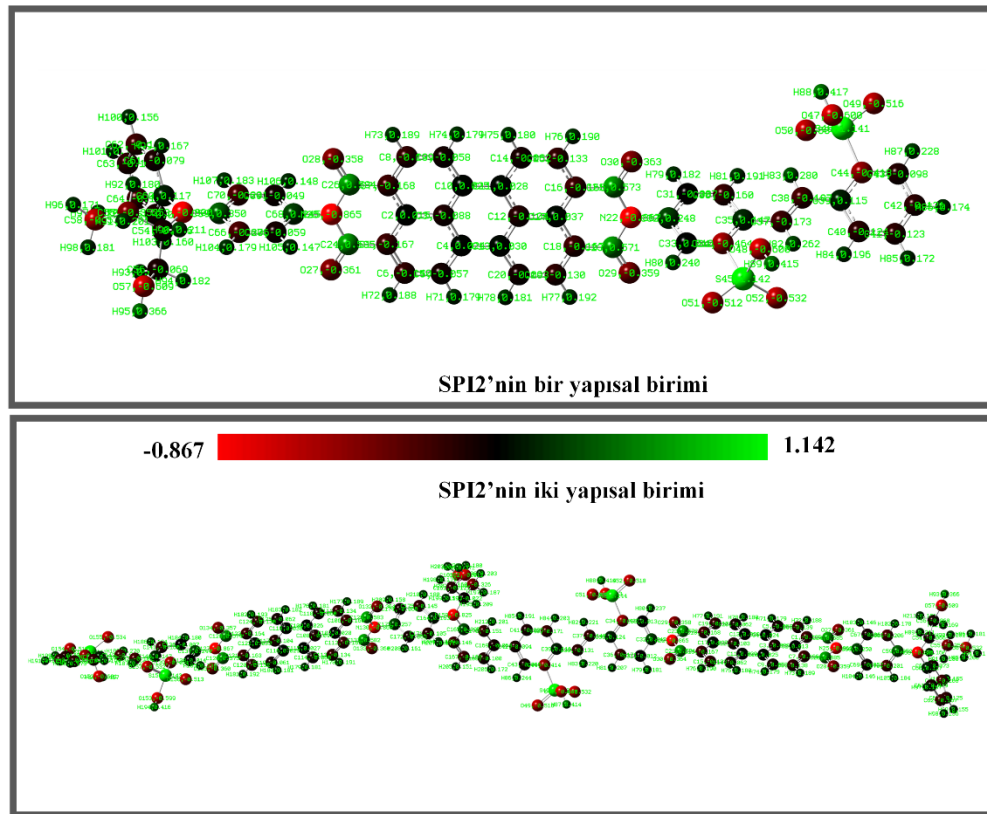


Şekil 55. SPI2'nin uzaydaki görünümü (Geometri optimizasyon)

3.6.1.2.2. SPI2'nin bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin mulliken atomik yükleri

Burada, kondenzasyon polimerizasyonuna dayalı olarak, 6-311G ve 6-311G (d,p) temel setleri ile SPI2'nin bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin optimize edilmiş temel hal yapısı ve toplam enerji dönüşümü hesaplanmış ve B3LYP ve B3PW91 yöntemi ile hesaplanan bileşiklerin elektron dağılımını mümkün olduğunca geniş bir şekilde tanımlamak için farklı yöntemlerin karşılaştırılmasının yanında temel set seçimi ve seçimdeki değişikliklerle hesaplanan yüklerin duyarlılığını değerlendirmek amaçlandı. Temel fonksiyonlarda tanımlandığı gibi her bir atomun elektron popülasyonu belirlenerek hesaplanan Mulliken yükleri kuantum mekaniği yöntemiyle belirlenmiştir. Farklı seviyelerde ve aynı temel sette hesaplanan mulliken yüklerinin uzaydaki görünümü Şekil 56'da gösterilmiştir. Sülfür (S) atomları için Mulliken yük dağılımı, S45 için bir yapısal

birim (1.19) ve ik yapısal birim (1.17), S46 için bir yapısal birim (1.18) ve iki yapısal birim (1.15). Oksijen (O) atomu için; bir yapısal birim O27-O28-O29-O30 (-0.55) - (-0.59) - (-0.35) - (-0.32) ve iki yapısal birim O27-O28-O29-O30 (-0.50) - (-0.53) - (-0.36) - (-0.34) mulliken yüklerine sahipti. Hem oksijen hem de nitrojen atomlarına bağlı C atomunun yük değeri, bir yapısal birim (0.52) ve iki yapısal birim (0.52) Sonuç, bazı C atomlarının pozitif, bazılarının ise negatif yüklü olduğunu ortaya çıkardı.



Şekil 56. SPI2'in uzaydaki görünümü (Mulliken yükler)

3.6.1.2.3. SPI2'nin bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin dipol moment hesaplamaları

Bu çalışmada, SPI2'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin NLO davranışı, B3LYP / 6-311G ve B3PW91 / 6-311G(d, p) temel setleri kullanılarak β , elektrik dipol

momenti (μ) ve polarize edilebilirlik ($\Delta\alpha$) belirlenerek incelenmiştir. Hesaplanan değerler Tablo 12’de listelenmiştir. Gaz fazı bileşiği için monomer ve trimer parametreleri μ (D) = 5.0675, 5.9227, 2.3351 ve 4.3284, α (au) = 651.24, 622.92, 1582.5 ve 1556.8, β (esu) = 1.3×10^{-34} , 1.4×10^{-34} , 1.2×10^{-35} ve 1.3×10^{-35} olarak bulundu. Bu moleküller için elde edilen verilerden teorik olarak yüksek polarite değerlerinin lineer olmayan optik malzemeler için iyi adaylar olduğu anlaşılmaktadır.

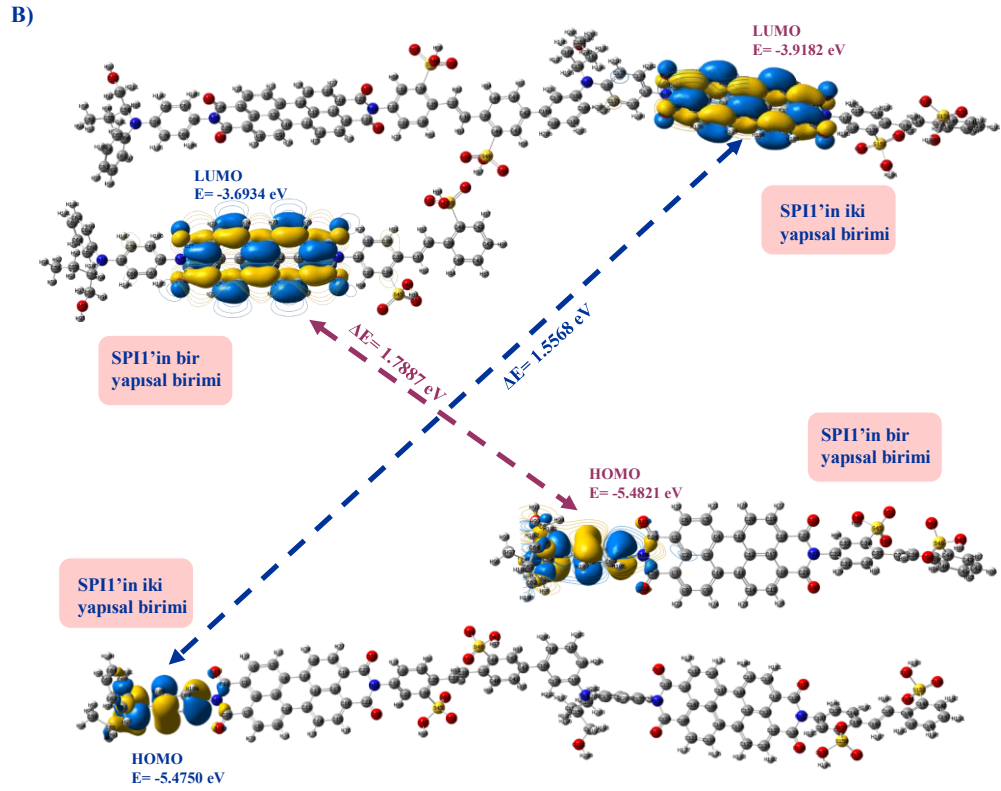
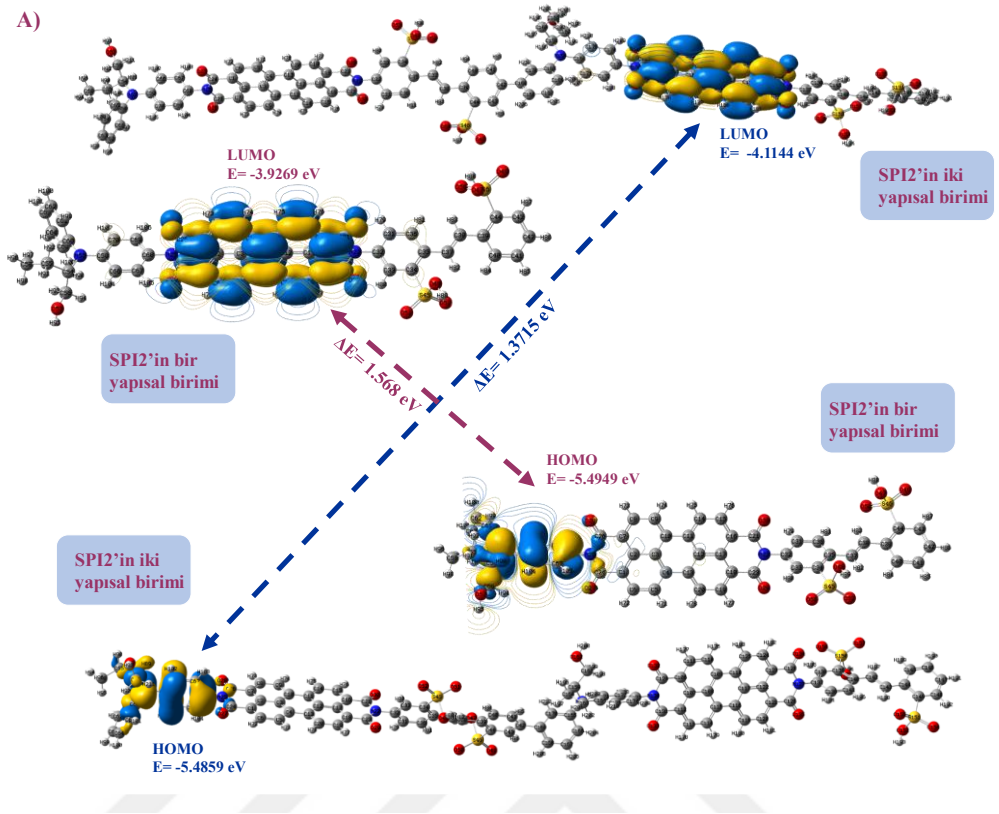
Tablo 12. SPI2’nin bir yapısal birimi ve iki yapısal biriminin DFT çalışmasında, dipol momentler (Debye), (au) polarize edilebilirlik, β bileşenleri ve β toplam değeri

Para- metreler	Bir yapısal birim/ B3LYP	Bir yapısal birim/ B3PW91	İki yapısal birim/ B3LYP	İki yapısal birim/ B3PW91	Para- metreler	Bir yapısal birim / B3LYP	Bir yapısal birim / B3PW91	İki yapısal birim/ B3LYP	İki yapısal birim/ B3PW91
μ_x	-5.0256	4.6868	2.2552	2.0666	β_{xxx}	-65.434	-330.33	7161.0	6721.0
μ_y	-0.1100	-2.4105	0.5181	-3.5514	β_{xyx}	-483.07	-601.95	-1117.6	-906.38
μ_z	-0.6405	2.7022	-0.3140	1.3608	β_{yyx}	-471.44	16.422	466.66	513.13
$\mu(D)$	5.0675	5.9227	2.3351	4.3284	β_{yxx}	-1.3914	37.844	1.4656	-63.125
α_{xx}	-374.54	-358.38	-660.60	-660.92	β_{xzz}	-269.53	287.71	-1175.6	-1756.9
α_{yy}	-438.04	-396.54	-838.75	-856.42	β_{xyx}	23.647	-183.92	-102.54	418.34
α_{zz}	-422.41	-417.94	-874.78	-817.91	β_{yxx}	63.816	-27.684	-49.739	52.433
α_{xy}	-25.206	26.411	37.095	-5.6258	β_{xzz}	-25.655	87.305	-4.2446	-316.46
α_{xz}	39.634	-72.245	-45.951	-31.8206	β_{yzz}	-8.5329	4.9859	66.614	-62.945
α_{yz}	5.9624	6.7444	16.334	-3.7655	β_{zzz}	24.252	-16.928	69.444	92.325
$\alpha(a.u)$	651.24	622.92	1582.5	1556.8	$\beta(esu)$	1.3×10^{-34}	1.4×10^{-34}	1.2×10^{-35}	1.3×10^{-35}

3.6.1.2.4. SPI2’nin bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin HOMO-LUMO enerjilerinin hesaplamaları

Bu çalışmada moleküller için HOMO, LUMO, HOMO-1 ve LUMO+1’in hacim yörüngesi şekil 57’de gösterilmiştir. Tablo 13’den SPI2’in bir yapısal birimi için (B3LYP/6-311G) HOMO -5.4949 eV - LUMO -3.9269 eV değeri ve iki yapısal birimi için HOMO -5.4859 eV - LUMO -4.1144 eV hesaplanmıştır. SPI2’nin bir yapısal birimi için (B3PW91/6-311G (d,p)) HOMO -5.4821 eV - LUMO -3.6934 eV değeri ve iki yapısal birimi için HOMO -5.4750 eV - LUMO -3.9182 eV hesaplanmıştır. Bir yapısal birim ve iki yapısal birimin arasındaki Enerji Boşluğu (Δ) $|E_{HOMO} - E_{LUMO}|$ değerleri sırasıyla 1.568 eV, 1.7887 eV, 1.3715 eV ve 1.5568 eV’dir. Bu, her iki molekülün de kararlı bir şekilde var olduğunu gösterir. İki yapısal birimdekş tüm moleküler orbitaller, bir yapısal birimdeki orbitallerinin lineer bir kombinasyonu olarak ifade edilebilir. Benzer atomik orbital bileşime sahip moleküler orbitalleri nedeniyle, bir birimli ve iki birimli

oligomerler hemen hemen aynı enerji seviyelerine sahiptir. Molekül büyüdükçe, HOMO seviyesi çok az düştü ve çok az olan LUMO seviyesi arttı. Kuantum kimyası hesaplamaları, gaz halindeki tek bir molekül içindir. Bu nedenle, moleküller arası etkileşimlerin varlığında kaydedilen deneysel değerlerden sapma olabilir. GRCD verileri; İyonlaşma potansiyeli (I) olarak E_{HOMO} ve elektron afinitesi (A) olarak E_{LUMO} , η , μ , S , χ değerleri kullanılarak hesaplanmış ve veriler incelenen moleküllerin çok kararlı olduğunu doğrulamıştır. Tablo 13'de HOMO, LUMO, enerji boşlukları ve ilgili birimlerin özellikleri kıyaslandı. Molekül büyüdükçe bazı özellik değerlerinin arttığı, bazılarının ise azaldığı görüldü. HOMO, LUMO ve enerji aralığının düşük değeri, incelenen moleküllerin polimer zincirlerindeki artış aynı elektronik ortama katkı sağladığından HOMO-LUMO enerji değerleri birbirine yakındır. Ayrıca, bir molekülün elektrofilik indeksi, bir bileşiğin biyomoleküllerle bağlanma becerisi hakkında bilgi verir. İlgili moleküllerin elektrofiliklik indeksi değerleri olan kıyaslama, iki yapısal birimin bir yapısal birimden daha üstün bir biyomolekül bağlama kapasitesine sahip olduğu ve bir elektrofilik tür olarak işlev görebildiği kanıtlanmıştır. Bununla birlikte, kimyasal potansiyelin düşük değeri, araştırılan moleküllerin yüksek oranda polarize olabilen yumuşak moleküller olduğu anlamına gelir.



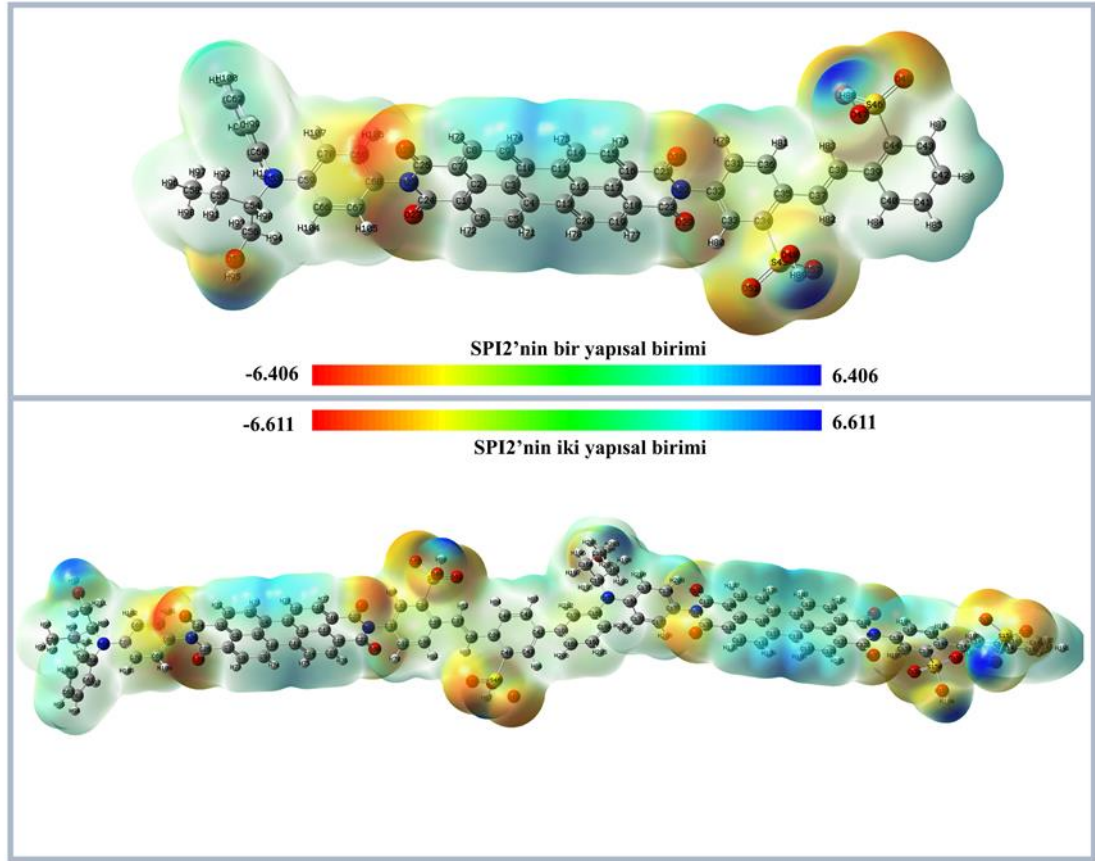
Şekil 57. SPI2'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin A) B3LYP/6-311G B) B3PW91/6-311G (d,p) temel setlerinde HOMO-LUMO görüntüleri

Tablo 13. HOMO, LUMO, enerji boşlukları (HOMO-LUMO) ve ilgili SPI2'nin bir yapısal birim ve iki yapısal biriminin özelliklerinin karşılaştırılması

Moleküllerin Enerjisi	Bir yapısal birim/ B3LYP	Bir yapısal birim/ B3PW91	İki yapısal birim/ B3LYP	İki yapısal birim/ B3PW91
E _{LUMO}	-3.9269	-3.6934	-4.1144	-3.9182
E _{HOMO}	-5.4949	-5.4821	-5.4859	-5.4750
E _{LUMO+1}	-3.0267	-2.2969	-3.8820	-3.6858
E _{HOMO-1}	-6.4138	-6.2261	-5.6040	-5.5697
Enerji Boşluğu (Δ) E _{HOMO} - E _{LUMO}	1.568	1.7887	1.3715	1.5568
İyonlaşma Potansiyeli (I = -E _{HOMO})	5.4949	5.4821	5.4859	5.4750
Elektron ilgisi (A = -E _{LUMO})	3.9269	3.6934	4.1144	3.9182
kimyasal sertlik ($\eta = (I - A)/2$)	0.784	0.8943	0.6857	0.7784
kimyasal yumuşaklık ($s = 1/2 \eta$)	0.392	0.4471	0.3428	0.3892
Kimyasal potansiyel ($\mu = -(I + A)/2$)	-4.7109	-4.5877	-4.8001	-4.6966
Elektronegatiflik ($\chi = (I + A)/2$)	2.4634	2.3467	2.5572	2.4591
Elektrofilik indeksi ($\omega = \mu^2/2 \eta$)	14.1533	11.7665	16.7997	14.1688

3.6.1.2.5. SPI2'nin bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin MEP analiz sonuçları

Burada MEP, elektrofilik ve nükleofilik saldırılar için SPI2'in bir yapısal birimi ve iki yapısal biriminin üzerindeki duyarlı reaktif bölgeleri bulmak için B3LYP / 6-311G ve B3PW91 / 6-311G (d,p)'de optimize edilmiş geometride ölçülmüştür. MEP haritasında (Şekil 58) ligandlardaki hidrojen atomu pozitif yükün en yüksek gücünü koyu mavi renk ile taşır (6.406 ve 6.611 e⁻²). Pozitif bölgede maksimum karbon ve hidrojen atomu bulundu, bu da nükleofilik saldırı için uygun bir alan olduğunu göstermektedir. Negatif (kırmızı) bölgeleri (-6.406 ve -6.611 e⁻²) elektrofilik reaktiviteyi temsil eder. Aromatik halka bölgesinin çoğunluğu yeşil renk anlamına gelir ve neredeyse nötrdür. Bu sonuçlara göre MEP haritası, negatif potansiyel bölgelerin oksijen atomları üzerinde olduğu gibi, hidrojen atomlarının etrafındaki pozitif potansiyel bölgelerinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 58. SPI2'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin moleküler elektrostatik potansiyel haritaları

3.6.1.2.6. SPI2'nin bir yapısal biriminin NBO analiz sonuçları

Bu analizde, SPI2'nin bir yapısal biriminin DFT / B3LYP / 6-311G temel seti altında Fock matris yönteminin ikinci merteye pertürbasyon teorisi kullanılarak nötr bant yörünge enerjileri hesaplanmıştır. Molekül için doğal bağ analizi Tablo 14'de sunuldu. Molekül için doğal bağ analizinde; E (2) enerji 20.25 kcal mol⁻¹ geçişinde $\sigma \rightarrow \sigma^*$ C1-C6 ve C4-C5 arası geçiş, E (2) enerji 5.06 kcal mol⁻¹ geçişinde $\sigma \rightarrow \sigma^*$ C1-C6 ve C1-C2 arası geçiş, E (2) enerji 4.72 kcal mol⁻¹ $\sigma \rightarrow \sigma^*$ C1-C2 ve C2-C7 arası geçiş vardır. E (2) enerji 26.64 kcal mol⁻¹ $\pi \rightarrow \pi^*$ C 40-C41 ve C39-C44 arası geçiş, E (2) enerji 24.55 kcal mol⁻¹ $\pi \rightarrow \pi^*$ C59-C66 ve C67-C68 arası geçiş, E (2) enerji 23.52 kcal mol⁻¹ $\pi \rightarrow \pi^*$ C 69-C70 ve C59-C66 arası geçiş mevcuttur. E (2) enerjisi 69.00 kcal mol⁻¹ LP (1) $\rightarrow \pi^*$ 'ın C12 ve C13-C20 arasında geçiş, E (2) enerjisi 63.70 kcal mol⁻¹ LP*(1) $\rightarrow \pi^*$ 'ın C17 ve

C18-C19 arasında geçiş, E (2) enerjisi 33.64 kcal mol⁻¹ LP (2) → π^* 'ın O29 ve N22-C23 arasında geçiş ve son olarak, E (2) enerjisi 48.70 kcal mol⁻¹ LP (3) → π^* 'ın O49 ve S46-O47 arasında geçiş görülmüştür.

Tablo 14. SPI2'in bir yapısal biriminin doğal bağ analizinde σ - σ^* ve π - π^* geçişleri

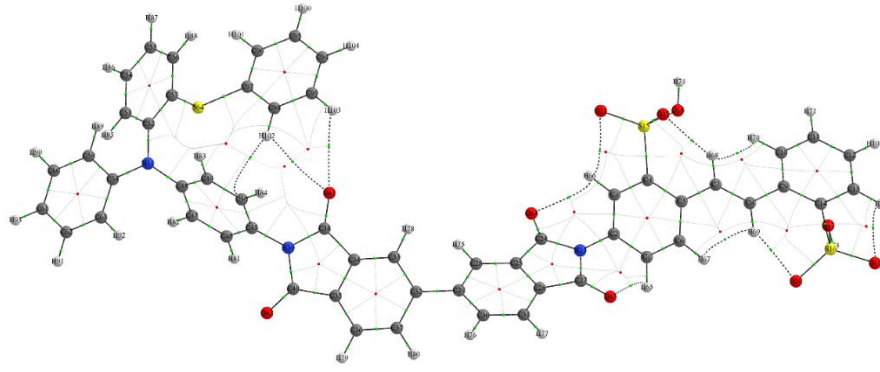
DONOR NBO (i)		ACCEPTOR NBO (j)		E (2) kcal mol ⁻¹	E(j)-E(i) a. u.	F(i,j) a. u.
C 1 - C 2	σ	C 2 - C 7	σ^*	4.72	1.26	0.069
C 1 - C 2	σ	C 7 - C 8	σ^*	3.02	1.26	0.055
C 1 - C 6	σ	C 1 - C 2	σ^*	5.06	1.27	0.071
C 1 - C 6	σ	C 2 - C 7	σ^*	3.28	1.27	0.058
C 1 - C 6	σ	C 4 - C 5	σ^*	20.25	0.28	0.067
C 1 - C 6	π	C 24 - O 27	π^*	16.32	0.26	0.060
C 1 - C 24	σ	C 1 - C 2	σ^*	2.71	1.21	0.051
C 1 - C 24	σ	C 2 - C 3	σ^*	3.81	1.18	0.060
C 3 - C 4	σ	C 2 - C 3	σ^*	4.01	1.22	0.062
C 3 - C 4	σ	C 3 - C 10	σ^*	4.08	1.23	0.063
C 3 - C 4	σ	C 4 - C 5	σ^*	3.63	1.22	0.059
C 3 - C 4	σ	C 4 - C 13	σ^*	3.73	1.21	0.060
C 3 - C 4	σ	C 13 - C 20	σ^*	3.12	1.21	0.055
C 4 - C 5	π	C 1 - C 6	π^*	20.59	0.28	0.069
C 4 - C 5	π	C 13 - C 20	π^*	18.30	0.27	0.063
C 7 - C 8	π	C 9 - C 10	π^*	20.25	0.28	0.067
C 7 - C 8	π	C 26 - O 28	π^*	16.22	0.26	0.060
C 9 - C 10	π	C 7 - C 8	π^*	20.57	0.28	0.069
C 9 - C 10	π	C 11 - C 14	π^*	18.34	0.27	0.064
C 9 - H 74	σ	C 3 - C 10	σ^*	4.73	1.06	0.063
C 9 - H 74	σ	C 7 - C 8	σ^*	4.14	1.08	0.060
C 11 - C 14	π	C 9 - C 10	π^*	17.01	0.28	0.062
C 11 - C 14	π	C 15 - C 16	π^*	22.34	0.28	0.071
C 13 - C 20	π	C 4 - C 5	π^*	17.04	0.28	0.062
C 13 - C 20	π	C 18 - C 19	π^*	22.37	0.28	0.071
C 15 - C 16	π	C 11 - C 14	π^*	18.72	0.28	0.065
C 15 - C 16	π	C 21 - O 30	π^*	18.27	0.25	0.062
C 32 - C 33	π	C 31 - C 36	π^*	17.69	0.29	0.066
C 32 - C 33	π	C 34 - C 35	π^*	18.58	0.28	0.066
C 34 - C 35	π	C 31 - C 36	π^*	15.07	0.30	0.062
C 34 - C 35	π	C 32 - C 33	π^*	21.44	0.29	0.072
C 34 - C 35	π	C 37 - C 38	π^*	18.36	0.33	0.073
C 40 - C 41	π	C 39 - C 44	π^*	26.64	0.26	0.078
C 40 - C 41	π	C 42 - C 43	π^*	19.32	0.27	0.065
C 42 - C 43	π	C 39 - C 44	π^*	16.70	0.27	0.062
C 42 - C 43	π	C 40 - C 41	π^*	20.80	0.28	0.070
C 59 - C 66	π	C 67 - C 68	π^*	24.55	0.28	0.075
C 59 - C 66	π	C 69 - C 70	π^*	16.75	0.29	0.063
C 69 - C 70	π	C 59 - C 66	π^*	23.52	0.27	0.075
C 69 - C 70	π	C 67 - C 68	π^*	17.58	0.27	0.064
C 3	LP (1)	C 4 - C 5	π^*	68.66	0.13	0.104
C 3	LP (1)	C 9 - C 10	π^*	68.24	0.13	0.104
C 12	LP (1)	C 11 - C 14	π^*	68.68	0.13	0.105
C 12	LP (1)	C 13 - C 20	π^*	69.00	0.13	0.105
C 17	LP*(1)	C 15 - C 16	π^*	63.55	0.14	0.104
C 17	LP*(1)	C 18 - C 19	π^*	63.70	0.14	0.104
O 28	LP (2)	C 7 - C 26	π^*	19.14	0.65	0.102
O 28	LP (2)	N 25 - C 26	π^*	32.21	0.59	0.124
O 29	LP (2)	C 18 - C 23	π^*	18.48	0.66	0.101
O 29	LP (2)	N 22 - C 23	π^*	33.64	0.58	0.126
O 49	LP (3)	S 46 - O 47	π^*	48.70	0.26	0.105

3.6.2. Poliimidlerin AIM analizi sonuçları

(Molekül içindeki atom) AIM analizi AIMAll programı kullanılarak yapıldı. Güçlü bir araç, moleküllerdeki atomların AIM'i kimyasal bağları karakterize eder. Bu teoride kimyasal bağlara bağlı atomlar arasındaki her zaman bir CP ve bağ yolu (BP) eşlik eder. Her BCP, kimyasal bağın biçimini tam olarak tanımlayan, iyi yapılması gereken kimyasal bilgileri içerir. parametreler; BCP'deki bir kimyasal bağ nitelemek için kullandıkları elektronik enerji yoğunluğu (H_{BCP}), kinetik enerji yoğunluğu (G_{BCP}), potansiyel enerji yoğunluğu (V_{BCP}), elektron yoğunluğu (ρ_{BCP}) ve elektron yoğunluğunun laplacian'ı ($\nabla^2 \rho_{BCP}$) [80, 112].

3.6.2.1. SPI1'in bir yapısal biriminin ve iki yapısal biriminin AIM analizi sonuçları

AIM teorisi kapsamında, H-bağına katılan herhangi bir kimyasal bağ, BCP ile tanımlanır. Her BCP'de hesaplanan parametreler, iki komşu atom arasındaki etkileşimin özelliğini tanımlar. Burada, SPI1'in bir yapısal birimi içindeki moleküller arası etkileşimleri araştırmak için AIM analizi gerçekleştirildi. Şekil 59, SPI1'in bir yapısal birimindeki tüm BCP'lerin moleküler şemasını göstermektedir. Tablo 15, BCP'lerde bilgisayarlı tüm topolojik parametreleri yeniden gruplandırır. Bu parametrelerin değerlendirilmesi sonucunda etkileşim enerjileri; $E_{int} = V_{BCP}/2$ bağıntısına göre hesaplandığı görülebilir [112]. Geometrik ve topolojik parametrelere dayanarak yalnızca bir hidrojen bağının var olduğu sonucuna varılabilir. Ayrıca, kalan BCP'ler zayıflıklarını gösterir ve moleküller arası etkileşimlerin ($H \cdots H$ ve $C \cdots H$) elektrostatik etkisini kabul eder. Örneğin, Tablo 15'de görüldüğü gibi, $H \cdots H$ bağları +0.011003 ile +0.011077 aralığında elektron yoğunluğu değerlerine sahip ve $C \cdots H$ bağları +0.005623 ile +0.273239 aralığında elektron yoğunluğu değerlerine sahiptir. BCP yollarındaki tüm atomik mesafeler, Van der Waals, karşılık gelen atomların yarıçaplarının toplamından daha büyüktür. Bu bulgular, bileşiğin Van der Waals tipinin moleküller arası etkileşimlerden kaynaklandığını ifade eder.

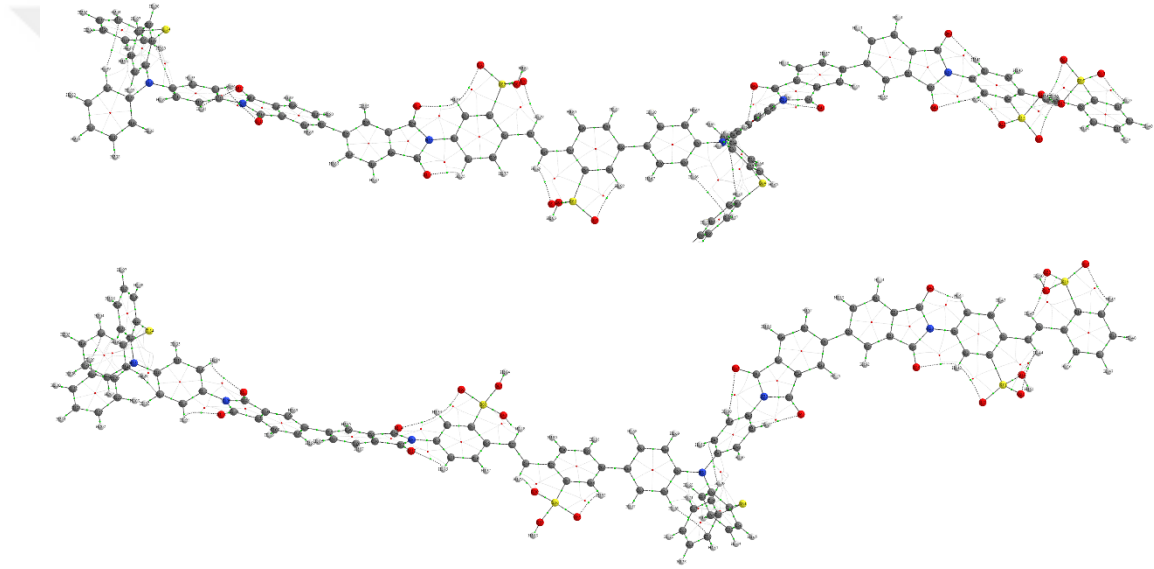


Şekil 59. SPI1'in bir yapısal biriminin optimize edilmiş (B3LYP/6-311G) yapısı

Tablo 15. SPI1'in bir yapısal birimi için parametreler; elektron yoğunluğu (ρ_{BCP}), laplacian elektron yoğunluğu ($\nabla^2 \rho_{BCP}$), elektron kinetik enerji yoğunluğu (G_{BCP}), elektron potansiyel enerji yoğunluğu (V_{BCP}), toplam elektron enerji yoğunluğu (H_{BCP}); Eliptiklik (δ) (tümü a.u. içinde)

Molecule	Temas	ρ_{BCP}	$\nabla^2 \rho_{BCP}$	G_{BCP}	V_{BCP}	H_{BCP}	$\delta(O,H)$
SPI1'in bir yapısal birimi	H67 - H69	+0.011077	+0.043629	+0.008647	-0.006387	-0.002260	+0.984678
	C3 - H66	+0.273239	-0.851981	+0.035295	-0.283586	+0.248291	+0.006347
	C6 - H67	+0.270024	-0.820470	+0.039276	-0.283669	+0.244393	+0.006553
	C8 - H69	+0.272204	-0.827293	+0.039627	-0.286077	+0.246450	+0.005844
	C13 - H72	+0.270903	-0.832680	+0.036582	-0.281333	+0.244752	+0.003597
	C7 - H68	+0.272486	-0.829279	+0.039700	-0.286719	+0.247019	+0.005567
	C12 - H105	+0.268601	-0.813161	+0.039605	-0.282501	+0.242896	+0.006071
	H68 - H70	+0.011003	+0.043722	+0.008670	-0.006410	-0.002260	+1.105323
	C1 - H65	+0.273194	-0.844001	+0.037810	-0.286621	+0.248811	+0.004644
	O43 - H65	+0.013420	+0.049513	+0.010792	-0.009206	-0.001586	+0.512846
	C33 - H78	+0.268938	-0.816051	+0.038310	-0.280633	+0.242323	+0.004024
	C37 - H80	+0.268421	-0.808631	+0.040178	-0.282514	+0.242336	+0.005161
	C36 - H79	+0.269122	-0.820033	+0.037781	-0.280569	+0.242789	+0.001834
	C61 - H93	+0.266211	-0.795308	+0.041755	-0.282336	+0.240582	+0.007289
	C50 - H102	+0.005623	+0.016193	+0.003304	-0.002560	-0.000744	+1.341368
	C59 - H89	+0.267523	-0.801780	+0.041322	-0.283088	+0.241767	+0.009575
	C10 - H70	+0.269645	-0.817276	+0.039470	-0.283259	+0.243789	+0.005951
	C11 - H71	+0.268706	-0.814472	+0.039166	-0.281950	+0.242784	+0.000360
	C28 - H75	+0.269385	-0.819650	+0.037939	-0.280791	+0.242852	+0.003779
	C30 - H76	+0.268886	-0.812017	+0.039832	-0.282669	+0.242836	+0.004864
	C31 - H77	+0.269299	-0.821513	+0.037614	-0.280606	+0.242992	+0.001542
	C46 - H81	+0.269090	-0.815754	+0.039844	-0.283627	+0.243783	+0.005011
	C47 - H82	+0.269013	-0.811905	+0.040782	-0.284539	+0.243758	+0.011170
	C49 - H83	+0.268589	-0.808001	+0.041342	-0.284683	+0.243342	+0.012050
	C50 - H84	+0.268815	-0.813145	+0.040177	-0.283640	+0.243463	+0.005446
	C53 - H85	+0.267347	-0.803392	+0.040252	-0.281353	+0.241100	+0.006023
	C54 - H86	+0.266890	-0.800975	+0.040857	-0.281957	+0.241101	+0.004329
	C55 - H87	+0.266870	-0.800731	+0.040801	-0.281784	+0.240983	+0.004260
	C56 - H88	+0.268533	-0.810547	+0.040124	-0.282885	+0.242761	+0.006523
	C60 - H90	+0.266528	-0.798677	+0.040959	-0.281587	+0.240628	+0.002873
	C62 - H91	+0.266417	-0.797880	+0.040993	-0.281457	+0.240464	+0.003020
	C63 - H92	+0.267509	-0.800761	+0.041559	-0.283309	+0.241750	+0.010452
	C98 - H102	+0.270697	-0.825191	+0.038684	-0.283666	+0.244982	+0.004788
	C99 - H103	+0.268160	-0.809701	+0.039426	-0.281278	+0.241852	+0.003359
	C96 - H101	+0.267830	-0.806271	+0.040350	-0.282268	+0.241918	+0.006332
	C94 - H104	+0.266659	-0.799080	+0.040928	-0.281626	+0.240698	+0.002252
	C95 - H100	+0.266324	-0.796679	+0.041122	-0.281415	+0.240292	+0.004285

SPII'in iki yapısal birimi içindeki moleküller arası etkileşimleri de araştırıldı. Şekil 60, SPII'in iki yapısal asimetrik birimindeki tüm BCP'lerin moleküler şemasını göstermektedir. Tablo 16, BCP'lerde bilgisayarlı tüm topolojik parametreleri yeniden gruplandırır. Geometrik ve topolojik parametrelere dayanarak yalnızca bir hidrojen bağının var olduğu sonucuna varılabilir. Ayrıca, kalan BCP'ler zayıflıklarını gösterir ve moleküller arası etkileşimlerin ($C \cdots H$ ve $O \cdots H$) elektrostatik etkisini kabul eder. Örneğin, Tablo... 'da görüldüğü gibi, $C \cdots H$ bağları +0.273013 ile +0.002555 aralığında elektron yoğunluğu değerlerine sahip ve $O \cdots H$ bağları +0.013908 ile +0.270175 aralığında elektron yoğunluğu değerlerine sahiptir.



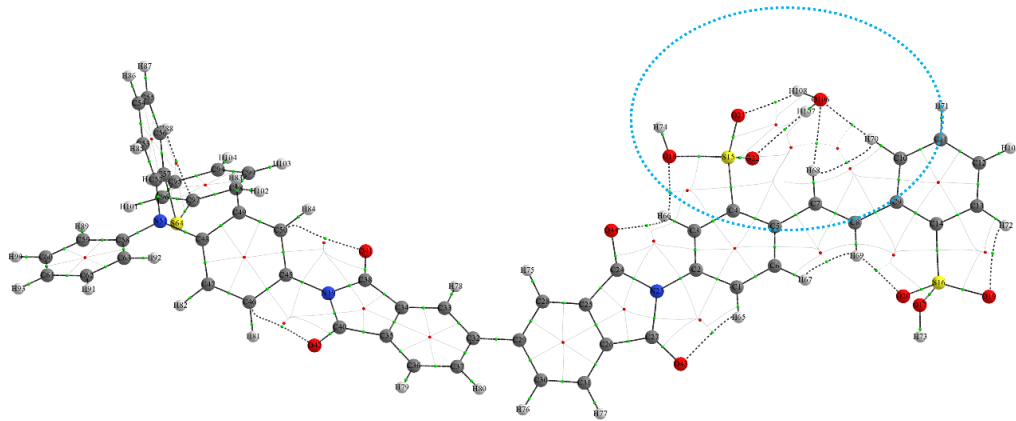
Şekil 60. SPII'in iki yapısal biriminin optimize edilmiş (B3LYP/6-311G) yapısının farklı yönlerden görüntüleri

Tablo 16. SPII'in iki yapısal birimi için parametreler; elektron yoğunluğu (ρ_{BCP}), laplacian elektron yoğunluğu ($\nabla^2 \rho_{BCP}$), elektron kinetik enerji yoğunluğu (G_{BCP}), elektron potansiyel enerji yoğunluğu (V_{BCP}), toplam elektron enerji yoğunluğu (H_{BCP}); Eliptiklik (δ) (tümü a.u. içinde)

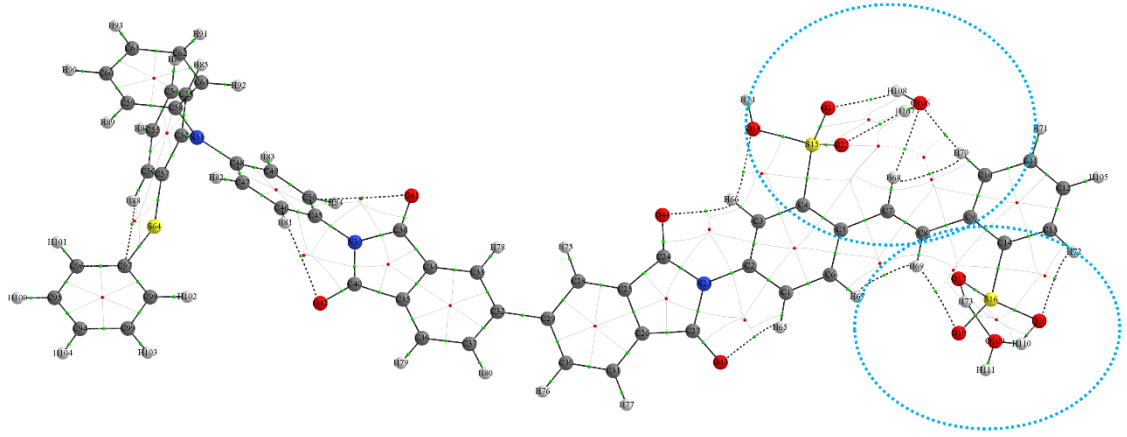
Molecule	Temas	ρ_{BCP}	$\nabla^2 \rho_{BCP}$	G_{BCP}	V_{BCP}	H_p	$\delta(O,H)$
SPI1'in iki yapısal birimi	C28 - H152	+0.269385	-0.819734	+0.037886	-0.280705	+0.242819	+0.003740
	C33 - H155	+0.268993	-0.816615	+0.038192	-0.280538	+0.242346	+0.004026
	C62 - H168	+0.267109	-0.799666	+0.041320	-0.282556	+0.241236	+0.005134
	C56 - H165	+0.269036	-0.814773	+0.039562	-0.282817	+0.243255	+0.005832
	C47 - H170	+0.002555	+0.008365	+0.001604	-0.001117	-0.000487	+0.509636
	C70 - H166	+0.004683	+0.013160	+0.002710	-0.002130	-0.000580	+0.834958
	C98 - H185	+0.269385	-0.819128	+0.038169	-0.281120	+0.242951	+0.003854
	C116 - H191	+0.270175	-0.821688	+0.039848	-0.285118	+0.245270	+0.005955
	O112 - H191	+0.010826	+0.039554	+0.008690	-0.007492	-0.001198	+1.127744
	O113 - H175	+0.013908	+0.051509	+0.011212	-0.009547	-0.001665	+0.452150
	C120 - H194	+0.270332	-0.823027	+0.039706	-0.285169	+0.245463	+0.005452
	C136 - H199	+0.004686	+0.013083	+0.002701	-0.002132	-0.000569	+0.653072
	C117 - H208	+0.002612	+0.008100	+0.001572	-0.001119	-0.000453	+0.206203
	C1 - H141	+0.272956	-0.842517	+0.037835	-0.286300	+0.248465	+0.004121
	C3 - H142	+0.273013	-0.850452	+0.035344	-0.283302	+0.247957	+0.006208
	C6 - H143	+0.269898	-0.820575	+0.038543	-0.282229	+0.243686	+0.007826
	C7 - H144	+0.270843	-0.820672	+0.039794	-0.284755	+0.244962	+0.006829
	C8 - H145	+0.270616	-0.819214	+0.039846	-0.284496	+0.244650	+0.006777
	C10 - H146	+0.269587	-0.817663	+0.038769	-0.281954	+0.243185	+0.007048
	C11 - H147	+0.268655	-0.814175	+0.039178	-0.281899	+0.242722	+0.000448
	C12 - H148	+0.268554	-0.812773	+0.039641	-0.282474	+0.242834	+0.006200
	C13 - H149	+0.270724	-0.831557	+0.036640	-0.281169	+0.244529	+0.003708
	C30 - H153	+0.268838	-0.811597	+0.039889	-0.282678	+0.242789	+0.004906
	C31 - H154	+0.269279	-0.821351	+0.037628	-0.280595	+0.242966	+0.001556
	C37 - H157	+0.268456	-0.808782	+0.040200	-0.282595	+0.242395	+0.005217
	C36 - H156	+0.269102	-0.819842	+0.037814	-0.280589	+0.242775	+0.001885
	C46 - H158	+0.270137	-0.821894	+0.039716	-0.284906	+0.245190	+0.005679
	C47 - H159	+0.268405	-0.807266	+0.041183	-0.284181	+0.242999	+0.011302
	C49 - H160	+0.268252	-0.806719	+0.041182	-0.284045	+0.242862	+0.010902
	C50 - H161	+0.270305	-0.823207	+0.039580	-0.284962	+0.245382	+0.005576
	C53 - H162	+0.267617	-0.804225	+0.040376	-0.281809	+0.241433	+0.006825
	C55 - H164	+0.267088	-0.802141	+0.040709	-0.281953	+0.241244	+0.004726
	C54 - H163	+0.267226	-0.803567	+0.040448	-0.281787	+0.241339	+0.002852
	C59 - H166	+0.269063	-0.812353	+0.040335	-0.283759	+0.243423	+0.008673
	C60 - H167	+0.267510	-0.802494	+0.040950	-0.282523	+0.241573	+0.004718
	C63 - H169	+0.268434	-0.807390	+0.041025	-0.283897	+0.242872	+0.010120
	C66 - H170	+0.268237	-0.808795	+0.040115	-0.282430	+0.242314	+0.006697
	C67 - H171	+0.266884	-0.800808	+0.040660	-0.281522	+0.240862	+0.003363
	C68 - H172	+0.267149	-0.802375	+0.040618	-0.281829	+0.241211	+0.003475
	C69 - H173	+0.266612	-0.798778	+0.040810	-0.281315	+0.240505	+0.003730
	C70 - H174	+0.267687	-0.804714	+0.040543	-0.282264	+0.241721	+0.007173
	C71 - H175	+0.273261	-0.844307	+0.037826	-0.286729	+0.248903	+0.004349
	C73 - H176	+0.273206	-0.851646	+0.035340	-0.283592	+0.248252	+0.006401
	O92 - H176	+0.013375	+0.049474	+0.010860	-0.009352	-0.001508	+1.774012
	C76 - H177	+0.269974	-0.820515	+0.038881	-0.282891	+0.244010	+0.007593
	C77 - H178	+0.271481	-0.824055	+0.040113	-0.286239	+0.246126	+0.007063
	C78 - H179	+0.271312	-0.823164	+0.040071	-0.285933	+0.245862	+0.005661
	C80 - H180	+0.269392	-0.816373	+0.039095	-0.282284	+0.243188	+0.006321
	C81 - H181	+0.268919	-0.812574	+0.040012	-0.283168	+0.243156	+0.002944
	C83 - H182	+0.270908	-0.829202	+0.037444	-0.282189	+0.244745	+0.006391
	C100 - H186	+0.269085	-0.813292	+0.039759	-0.282841	+0.243082	+0.004708
	C101 - H187	+0.269341	-0.821840	+0.037579	-0.280618	+0.243039	+0.001546
	C101 - H187	+0.269341	-0.821840	+0.037579	-0.280618	+0.243039	+0.001546
	C103 - H188	+0.268945	-0.815575	+0.038553	-0.281000	+0.242447	+0.004150
	C106 - H189	+0.269194	-0.820566	+0.037742	-0.280625	+0.242883	+0.001904
	C107 - H190	+0.268612	-0.809894	+0.040081	-0.282635	+0.242554	+0.005002
	C117 - H192	+0.268366	-0.807091	+0.041164	-0.284100	+0.242936	+0.011753
	C119 - H193	+0.268085	-0.805287	+0.041382	-0.284086	+0.242704	+0.011438
	C123 - H195	+0.267900	-0.805577	+0.040442	-0.282278	+0.241836	+0.007451
	C124 - H196	+0.267018	-0.802137	+0.040602	-0.281739	+0.241137	+0.002737
	C126 - H198	+0.268799	-0.812906	+0.039793	-0.282812	+0.243019	+0.005944
	C129 - H199	+0.268351	-0.807849	+0.040443	-0.282849	+0.242406	+0.007693
	C130 - H200	+0.266583	-0.798892	+0.040987	-0.281697	+0.240710	+0.003161
	C131 - H201	+0.266292	-0.796055	+0.041562	-0.282138	+0.240576	+0.006052
	C132 - H202	+0.266427	-0.797794	+0.041039	-0.281526	+0.240487	+0.003431
	C133 - H203	+0.267502	-0.801796	+0.041172	-0.282793	+0.241621	+0.008722
	C136 - H204	+0.267763	-0.805210	+0.040512	-0.282326	+0.241814	+0.007237
	C137 - H205	+0.266355	-0.796982	+0.041021	-0.281288	+0.240267	+0.003889
	C138 - H206	+0.266616	-0.798603	+0.041118	-0.281888	+0.240769	+0.003875
	C139 - H207	+0.266746	-0.799834	+0.040777	-0.281512	+0.240735	+0.003442
	C140 - H208	+0.268480	-0.810816	+0.039652	-0.282009	+0.242356	+0.006584

3.6.2.1. SPI1'in bir yapısal biriminin hidrasyon durumu AIM analizi sonuçları

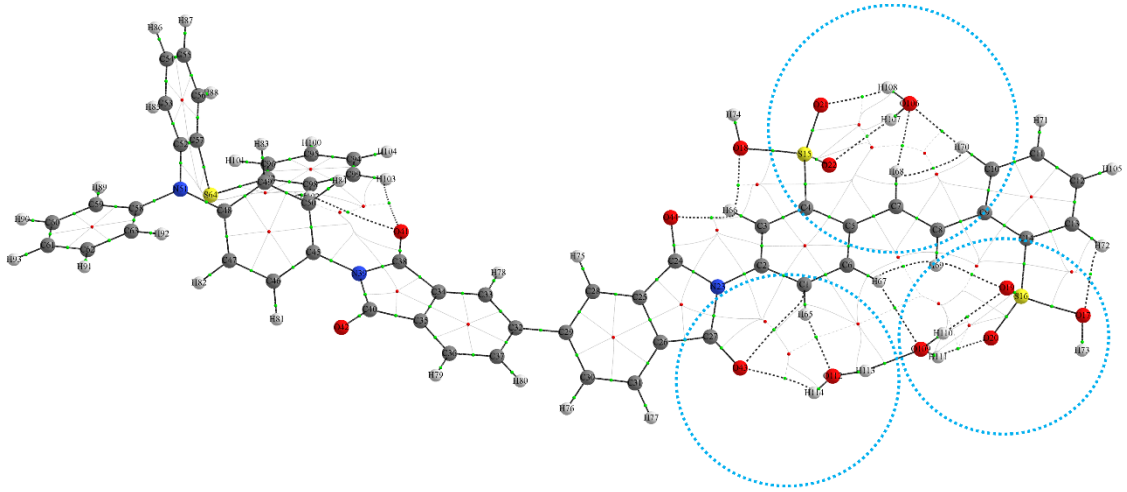
Fonksiyonelleştirilmiş SPI1'in bir yapısal biriminin hidratlı moleküler grafikleri Şekil 61, Şekil 62 ve Şekil 63'de gösterilmektedir. OH grubunun asidik protonunun BCP'sindeki parametreler, çeşitli hidrasyon durumlarında SPI1'in bir yapısal birimi için analiz edildi ve Tablo 17'de rapor edildi. Su molekülü eklendiğinde, asidik O-H'nin kovalent karakterini korudu ve hidrojen atomunu korudu ve sülfonat grubunun oksijeni ile ayrılmadı. Bununla birlikte, 1, 2 ve 3 su molekülü eklendiğinde, her üç durumda da asidik hidrojenin ayrılması meydana geldi. Bununla birlikte, sülfonat grubunun oksijeni ve üretilen hidronyum iyonu arasındaki güçlü hidrojen bağı kadar, proton transferi yapıldı. V_{BCP} , H_{BCP} ve $\nabla^2 \rho_{BCP}$ değerleri, O-H'nin HB enerjisinin ve kovalent karakterinin su moleküllerinin sayısındaki artışla azaldığını göstermiştir. Su moleküllerinin artışıyla birlikte SPI1'in bir yapısal biriminin H_{BCP} değeri +0.496051'den -0,002746 a.u.'ya düşürüldü ve ayrıca $\nabla^2 \rho_{BCP}$ değeri de +0,061530'den -1.903610 a.u.'ya düşürüldü. Su moleküllerinin sayısı arttıkça hidrojen bağ enerjisi (E_{HB}) azalır. Sonuç olarak, üstün hidrasyon durumlarında proton transferi daha kolay oldu. Ek olarak, nitrojen atomları hidronyum iyonunu stabilize etti ve su molekülleri tarafından hidrojen bağının (HB) oluşturulmasını uygun şekilde hidrojen transferini kolaylaştırdı. Ayrıca sülfonat grubunun oksijen atomu ile hidrojen atomlu su molekülleri arasındaki hidrojen bağları incelenmiştir. Eylemler, farklı hidrasyon durumlarında zayıf ve güçlü etkileşimli su moleküllerinin sülfonat grubu etrafında emildiğini açıklığa kavuşturmuştur.



Şekil 61. 1 Su molekülü seviyesinde hidratlı SPI1'in bir yapısal birimi



Şekil 62. 2 Su molekülü seviyesinde hidratlı SPI1'in bir yapısal birimi



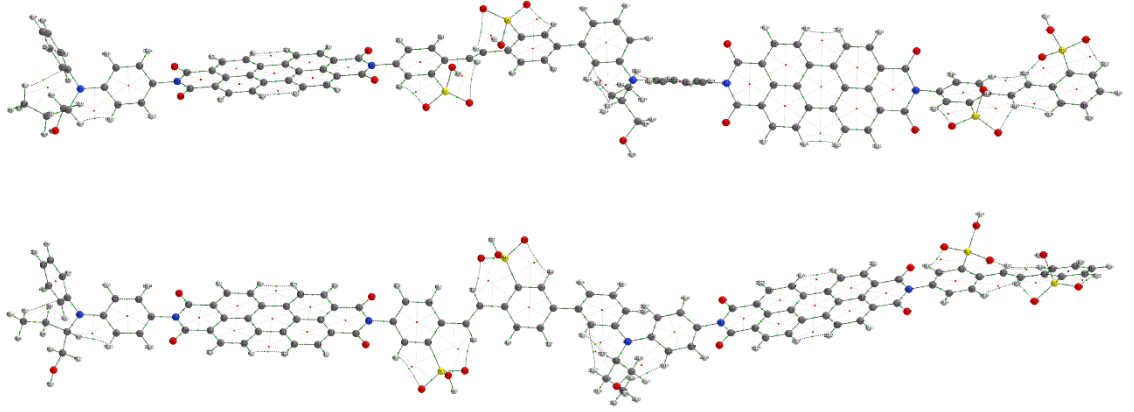
Şekil 63. 3 Su molekülü seviyesinde hidratlı SPI1'in bir yapısal birimi

Tablo 17. Hidrasyon durumlarında SPI1'in bir yapısal birimi için parametreler; elektron yoğunluğu (ρ_{BCP}), laplacian elektron yoğunluğu ($\nabla^2 \rho_{BCP}$), elektron kinetik enerji yoğunluğu (G_{BCP}), elektron potansiyel enerji yoğunluğu (V_{BCP}), toplam elektron enerji yoğunluğu (H_{BCP}); Eliptiklik (δ) (tümü a.u. içinde)

n Su	Temas	ρ_{BCP}	$\nabla^2 \rho_{BCP}$	G_{BCP}	V_{BCP}	H_{BCP}	$\delta(O,H)$
0	H67 - H69	+0.011077	+0.043629	+0.008647	-0.006387	-0.002260	+0.984678
	O20 - H69	+0.017306	+0.061530	+0.013842	-0.012301	-0.001541	+0.079098
	O44 - H66	+0.013276	+0.049578	+0.010754	-0.009113	-0.001641	+0.646620
	H68 - H70	+0.011003	+0.043722	+0.008670	-0.006410	-0.002260	+1.105323
	O21 - H66	+0.013810	+0.050716	+0.011138	-0.009596	-0.001541	+1.341980
	O19 - H72	+0.013811	+0.050387	+0.011094	-0.009591	-0.001503	+1.120898
	O22 - H68	+0.016466	+0.058279	+0.013077	-0.011584	-0.001493	+0.094108
	O41 - H103	+0.003014	+0.012248	+0.002434	-0.001805	-0.000628	+0.184309
	O17 - H73	+0.326462	-1.709151	+0.068651	-0.564589	+0.495938	+0.025625
	O18 - H74	+0.326600	-1.709206	+0.068750	-0.564801	+0.496051	+0.025615
1	O41 - H102	+0.002621	+0.010663	+0.002046	-0.001426	-0.000620	+1.166760
	H67 - H69	+0.012395	+0.049145	+0.009776	-0.007265	-0.002511	+0.772038
	O20 - H69	+0.016698	+0.059867	+0.013417	-0.011868	-0.001549	+0.092746
	O44 - H66	+0.014083	+0.053061	+0.011481	-0.009697	-0.001784	+0.561315
	O18 - H66	+0.017359	+0.069934	+0.014990	-0.012496	-0.002494	+0.325075
	H68 - H70	+0.009786	+0.040386	+0.007961	-0.005825	-0.002136	+2.446134
	O22 - H107	+0.015851	+0.058573	+0.013172	-0.011702	-0.001471	+0.130848
	H68 - O106	+0.012495	+0.037560	+0.008768	-0.008146	-0.000622	+0.152168
	O17 - H73	+0.326612	-1.705033	+0.068971	-0.564201	+0.495230	+0.025531
	O18 - H74	+0.325180	-1.745790	+0.066462	-0.569371	+0.502909	+0.026281
2	H70 - O106	+0.022908	+0.084107	+0.019373	-0.017719	-0.001654	+0.100554
	O21 - H108	+0.019061	+0.071720	+0.016305	-0.014680	-0.001625	+0.055450
	O106 - H107	+0.335879	-1.857371	+0.068846	-0.602035	+0.533189	+0.023828
	O106 - H108	+0.334585	-1.866757	+0.068082	-0.602852	+0.534771	+0.024137
	O19 - H69	+0.014997	+0.053009	+0.011836	-0.010419	-0.001417	+0.229714
	H70 - O106	+0.023322	+0.085238	+0.019704	-0.018099	-0.001605	+0.098535
	H68 - O106	+0.011697	+0.034921	+0.008137	-0.007544	-0.000593	+0.174543
	O20 - H72	+0.014164	+0.051349	+0.011339	-0.009840	-0.001498	+0.735720
	O18 - H66	+0.017260	+0.069819	+0.014937	-0.012419	-0.002518	+0.350081
	H67 - H69	+0.012688	+0.049698	+0.009891	-0.007357	-0.002534	+0.662971
3	S16 - O20	+0.190454	-0.108999	+0.116917	-0.261085	+0.144167	+0.002584
	O21 - H108	+0.017891	+0.066601	+0.015105	-0.013559	-0.001546	+0.070818
	O22 - H107	+0.017508	+0.065737	+0.014820	-0.013207	-0.001614	+0.097181
	O43 - H65	+0.013746	+0.050881	+0.011073	-0.009425	-0.001648	+0.464575
	H68 - H70	+0.009662	+0.039907	+0.007868	-0.005759	-0.002109	+2.594323
	O17 - H73	+0.283706	-1.480646	+0.064551	-0.499264	+0.434713	+0.024676
	O20 - H110	+0.029753	+0.109939	+0.026696	-0.025908	-0.000788	+0.012897
	O106 - H108	+0.334983	-1.860093	+0.068493	-0.602009	+0.533516	+0.023989
	O18 - H74	+0.325093	-1.745532	+0.066431	-0.569246	+0.502814	+0.026387
	O106 - H107	+0.335517	-1.864629	+0.068499	-0.603154	+0.534656	+0.023954
3	H73 - O109	+0.057622	+0.171222	+0.052232	-0.061659	+0.009427	+0.059151
	O109 - H110	+0.322174	-1.877437	+0.063887	-0.597133	+0.533246	+0.023705
	H67 - H69	+0.012305	+0.048801	+0.009766	-0.007331	-0.002434	+0.882063
	H68 - H70	+0.009759	+0.040264	+0.007940	-0.005814	-0.002126	+2.593423
	H70 - O106	+0.024226	+0.089172	+0.020675	-0.019058	-0.001618	+0.097399
	H68 - O106	+0.012458	+0.037745	+0.008787	-0.008138	-0.000649	+0.155943
	O17 - H72	+0.016105	+0.068652	+0.014417	-0.011671	-0.002746	+0.310624
	O18 - H66	+0.016766	+0.067255	+0.014402	-0.011990	-0.002412	+0.352318
	O21 - H108	+0.018193	+0.068057	+0.015439	-0.013863	-0.001576	+0.073336
	O43 - H114	+0.008560	+0.035108	+0.007393	-0.006008	-0.001384	+0.346657
3	C27 - O43	+0.377449	-0.639482	+0.424904	-1.009678	+0.584774	+0.043285
	O41 - H103	+0.003019	+0.012285	+0.002441	-0.001811	-0.000630	+0.189797
	H67 - O109	+0.013971	+0.045315	+0.010354	-0.009380	-0.000975	+0.069497
	O19 - H110	+0.014907	+0.054510	+0.012203	-0.010779	-0.001424	+0.105150
	O112 - H114	+0.340669	-1.822424	+0.073047	-0.601699	+0.528653	+0.021543
	O109 - H113	+0.038047	+0.143425	+0.036836	-0.037815	+0.000979	+0.092978
	O17 - H73	+0.325799	-1.749654	+0.066566	-0.570546	+0.503980	+0.026072
	O18 - H74	+0.325104	-1.744672	+0.066450	-0.569068	+0.502618	+0.026392
	O106 - H107	+0.334814	-1.858778	+0.068431	-0.601557	+0.533126	+0.023741
	O106 - H108	+0.334839	-1.868029	+0.068129	-0.603265	+0.535136	+0.024027
3	O20 - H111	+0.022659	+0.085207	+0.019726	-0.018151	-0.001576	+0.030460
	O109 - H110	+0.335520	-1.903610	+0.067014	-0.609930	+0.542916	+0.022459
	O109 - H111	+0.331622	-1.895467	+0.066357	-0.606582	+0.540224	+0.022902
	H65 - O112	+0.023518	+0.080493	+0.018938	-0.017753	-0.001185	+0.059867
	O112 - H113	+0.321337	-1.822152	+0.066031	-0.587599	+0.521569	+0.022831

Molecule	Temas	ρ_{BCP}	$\nabla^2 \rho_{BCP}$	G_{BCP}	V_{BCP}	H_{BCP}	$\delta(O,H)$
SPI2'in bir birimli yapısı	C6 - H72	+0.271081	-0.832055	+0.037001	-0.282016	+0.245015	+0.000611
	C8 - H73	+0.271080	-0.832114	+0.036969	-0.281967	+0.244998	+0.000611
	C9 - H74	+0.269896	-0.816230	+0.041494	-0.287046	+0.245552	+0.004542
	C5 - H71	+0.269939	-0.816515	+0.041483	-0.287095	+0.245612	+0.004553
	C14 - H75	+0.270037	-0.816933	+0.041562	-0.287356	+0.245795	+0.005927
	C15 - H76	+0.271070	-0.832176	+0.036936	-0.281916	+0.244980	+0.001467
	C20 - H78	+0.270067	-0.817157	+0.041532	-0.287353	+0.245821	+0.005844
	H71 - H78	+0.013168	+0.050110	+0.010037	-0.007546	-0.002491	+0.599114
	C19 - H77	+0.271146	-0.832926	+0.036812	-0.281856	+0.245044	+0.001547
	C38 - H83	+0.272182	-0.827325	+0.039577	-0.285984	+0.246408	+0.005762
	C42 - H86	+0.268574	-0.812959	+0.039630	-0.282500	+0.242870	+0.006085
	C33 - H80	+0.272011	-0.843099	+0.035701	-0.282178	+0.246476	+0.003613
	C43 - H87	+0.270882	-0.832528	+0.036589	-0.281310	+0.244721	+0.003607
	C58 - H96	+0.257019	-0.724065	+0.046569	-0.274154	+0.227585	+0.011428
	C60 - H97	+0.009019	+0.028127	+0.005898	-0.004763	-0.001134	+0.501675
	N53 - C60	+0.254998	-0.537343	+0.109456	-0.353247	+0.243791	+0.063518
	C58 - H97	+0.260361	-0.741481	+0.046393	-0.278157	+0.231764	+0.011259
	C70 - H107	+0.269114	-0.808474	+0.042530	-0.287179	+0.244649	+0.015815
	C58 - H98	+0.258586	-0.731494	+0.046535	-0.275943	+0.229408	+0.011234
	C31 - H79	+0.270844	-0.829901	+0.038208	-0.283892	+0.245684	+0.002191
	C36 - H81	+0.269937	-0.819747	+0.039481	-0.283898	+0.244418	+0.007072
	C37 - H82	+0.272586	-0.829805	+0.039756	-0.286963	+0.247207	+0.005502
	C40 - H84	+0.269656	-0.817421	+0.039384	-0.283123	+0.243739	+0.005993
	C41 - H85	+0.268690	-0.814362	+0.039174	-0.281939	+0.242765	+0.000369
	C54 - H90	+0.268664	-0.788889	+0.042340	-0.281903	+0.239563	+0.028086
	C66 - H104	+0.268459	-0.802550	+0.043966	-0.288570	+0.244604	+0.018019
	C55 - H91	+0.261906	-0.750923	+0.044578	-0.276887	+0.232309	+0.013202
	C55 - H92	+0.259617	-0.735649	+0.046112	-0.276137	+0.230025	+0.016980
	C56 - H93	+0.264046	-0.762997	+0.042270	-0.275289	+0.233019	+0.040089
	C56 - H94	+0.265010	-0.769002	+0.041733	-0.275716	+0.233983	+0.039781
	C61 - H99	+0.267693	-0.805125	+0.040375	-0.282031	+0.241656	+0.004403
	C62 - H100	+0.266808	-0.800231	+0.040805	-0.281668	+0.240863	+0.003273
	C63 - H101	+0.266796	-0.800060	+0.040860	-0.281736	+0.240875	+0.002889
	C64 - H102	+0.266688	-0.799382	+0.040880	-0.281605	+0.240725	+0.003461
	C65 - H103	+0.266985	-0.800409	+0.040759	-0.281621	+0.240862	+0.004414
	C67 - H105	+0.267145	-0.803792	+0.040462	-0.281871	+0.241409	+0.002774
	C69 - H106	+0.267146	-0.803924	+0.040432	-0.281844	+0.241413	+0.002705

SPI2'nin iki yapısal birimi içindeki moleküller arası etkileşimleride araştırıldı. Şekil 65, SPI2'nin iki yapısal asimetrik birimindeki tüm BCP'lerin moleküler şemasını göstermektedir. Tablo 19, BCP'lerde bilgisayarlı tüm topolojik parametreleri yeniden gruplandırır. Geometrik ve topolojik parametrelere dayanarak yalnızca bir hidrojen bağının var olduğu sonucuna varılabilir. Ayrıca, kalan BCP'ler zayıflıklarını gösterir ve moleküller arası etkileşimlerin (C ... H ve O ... H) elektrostatik etkisini kabul eder. Örneğin, Tablo 19'da görüldüğü gibi, C ... H bağları +0.009031 ile +0.272576 aralığında elektron yoğunluğu değerlerine sahip ve O ... H bağları +0.010897 ile +0.341658 aralığında elektron yoğunluğu değerlerine sahiptir.



Şekil 65. SPI2'in iki yapısal biriminin optimize edilmiş (B3LYP/6-311G) yapısının farklı yönlerden görüntüleri

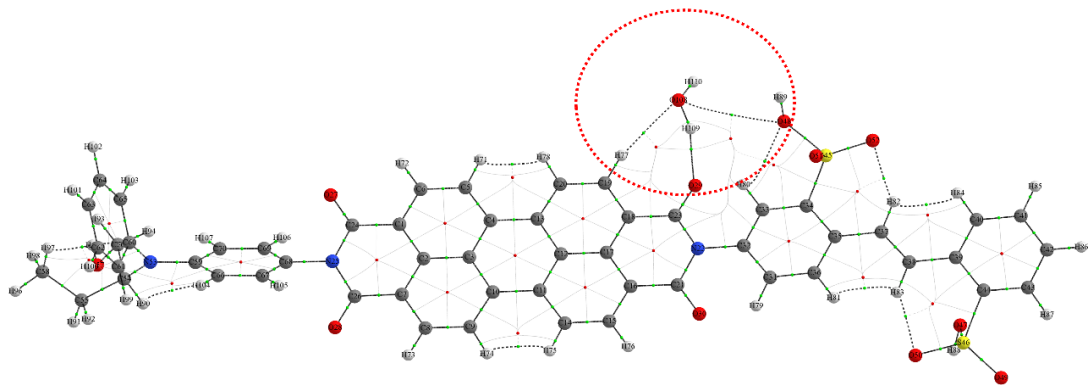
Tablo 19. SPI2'nin bir yapısal birimi için parametreler; elektron yoğunluğu (ρ_{BCP}), laplacian elektron yoğunluğu ($\nabla^2 \rho_{BCP}$), elektron kinetik enerji yoğunluğu (G_{BCP}), elektron potansiyel enerji yoğunluğu (V_{BCP}), toplam elektron enerji yoğunluğu (H_{BCP}); Eliptiklik (δ) (tümü a.u. içinde)

Molecule	Temas	ρ_{BCP}	$\nabla^2 \rho_{BCP}$	G_{BCP}	V_{BCP}	H_{BCP}	$\delta(O,H)$
C60 - H95		+0.009031	+0.028161	+0.005905	-0.004769	-0.001136	+0.478659
C5 - H71		+0.269923	-0.816370	+0.041512	-0.287116	+0.245604	+0.004634
C6 - H72		+0.271047	-0.831823	+0.037014	-0.281983	+0.244969	+0.000646
C20 - H78		+0.270054	-0.817051	+0.041560	-0.287382	+0.245823	+0.005807
C19 - H77		+0.271141	-0.832824	+0.036845	-0.281896	+0.245051	+0.001479
C38 - H83		+0.271065	-0.822096	+0.039844	-0.285212	+0.245368	+0.005778
O51 - H82		+0.010897	+0.039766	+0.008620	-0.007298	-0.001322	+0.057243
C67 - H103		+0.266980	-0.802782	+0.040484	-0.281663	+0.241179	+0.002817
C8 - H73		+0.271068	-0.832021	+0.036981	-0.281968	+0.244987	+0.000648
C14 - H75		+0.270025	-0.816841	+0.041573	-0.287357	+0.245784	+0.005880
C9 - H74		+0.269913	-0.816313	+0.041513	-0.287104	+0.245591	+0.004610
C15 - H76		+0.271072	-0.832185	+0.036937	-0.281920	+0.244983	+0.001420
H74 - H75		+0.013176	+0.050128	+0.010041	-0.007551	-0.002490	+0.595930
C31 - H79		+0.270757	-0.829220	+0.038289	-0.283882	+0.245594	+0.002322
C33 - H80		+0.271980	-0.842715	+0.035792	-0.282262	+0.246470	+0.004177
C36 - H81		+0.269832	-0.819753	+0.038826	-0.282590	+0.243764	+0.008421
C37 - H82		+0.270913	-0.820654	+0.040067	-0.285297	+0.245230	+0.007412
C40 - H84		+0.269427	-0.816709	+0.038999	-0.282174	+0.243176	+0.006709
C41 - H85		+0.268976	-0.812746	+0.039879	-0.282945	+0.243066	+0.002729
C43 - H86		+0.270973	-0.830516	+0.037157	-0.281943	+0.244786	+0.006265
O49 - H86		+0.013497	+0.049064	+0.010845	-0.009424	-0.001421	+1.401150
O48 - H88		+0.326699	-1.705742	+0.068998	-0.564432	+0.495434	+0.025457
C54 - H89		+0.268704	-0.789140	+0.042350	-0.281985	+0.239635	+0.028049
C55 - H90		+0.261929	-0.751053	+0.044570	-0.276903	+0.232333	+0.013149
C55 - H91		+0.259600	-0.735570	+0.046112	-0.276117	+0.230005	+0.016999
C56 - H92		+0.264126	-0.763492	+0.042275	-0.275422	+0.233148	+0.040129
O57 - H93		+0.341658	-1.800333	+0.073385	-0.596852	+0.523468	+0.026388
C58 - H94		+0.257004	-0.723972	+0.046575	-0.274142	+0.227567	+0.011435
C58 - H95		+0.260314	-0.741190	+0.046386	-0.278070	+0.231684	+0.011271
C69 - H104		+0.266945	-0.802623	+0.040482	-0.281619	+0.241137	+0.002761
C58 - H96		+0.258514	-0.731042	+0.046503	-0.275766	+0.229263	+0.011223
C61 - H97		+0.267695	-0.805119	+0.040385	-0.282049	+0.241664	+0.004405
C62 - H98		+0.266789	-0.800098	+0.040812	-0.281649	+0.240837	+0.003284
C63 - H99		+0.266796	-0.800064	+0.040865	-0.281747	+0.240881	+0.002888
C64 - H100		+0.266686	-0.799365	+0.040878	-0.281597	+0.240719	+0.003461
C65 - H101		+0.266994	-0.800477	+0.040751	-0.281622	+0.240870	+0.004415
C66 - H102		+0.268465	-0.802621	+0.043983	-0.288620	+0.244638	+0.017913
C70 - H105		+0.269141	-0.808648	+0.042536	-0.287233	+0.244698	+0.015697
C171 - H207		+0.267944	-0.807581	+0.040048	-0.281992	+0.241944	+0.006414
C141 - H186		+0.269979	-0.820237	+0.039321	-0.283702	+0.244380	+0.007105
C172 - H208		+0.267787	-0.800809	+0.039965	-0.281953	+0.241988	+0.004180
C142 - H187		+0.272377	-0.828419	+0.039686	-0.286477	+0.246791	+0.005779
C147 - H191		+0.268623	-0.813348	+0.039580	-0.282497	+0.242917	+0.005962
C159 - H195		+0.264632	-0.762988	+0.042180	-0.275108	+0.232927	+0.029711
C161 - H198		+0.266260	-0.775755	+0.042141	-0.278220	+0.236079	+0.035770
C170 - H212		+0.268615	-0.800636	+0.044212	-0.288583	+0.244371	+0.017242
C174 - H209		+0.267621	-0.806669	+0.040161	-0.281989	+0.241828	+0.004180
C175 - H210		+0.269117	-0.812682	+0.040817	-0.284803	+0.243987	+0.007720
C110 - H176		+0.270101	-0.817577	+0.041423	-0.287241	+0.245818	+0.004922
C125 - H183		+0.270171	-0.817978	+0.041436	-0.287367	+0.245931	+0.005401
C111 - H177		+0.271069	-0.832163	+0.036942	-0.281925	+0.244983	+0.000993
C113 - H178		+0.271111	-0.832582	+0.036872	-0.281889	+0.245017	+0.001017
C114 - H179		+0.270097	-0.817564	+0.041421	-0.287233	+0.245812	+0.004882
C119 - H180		+0.270151	-0.817821	+0.041453	-0.287360	+0.245908	+0.005466
C120 - H181		+0.271136	-0.832819	+0.036841	-0.281888	+0.245046	+0.001350
C124 - H182		+0.271207	-0.833498	+0.036742	-0.281858	+0.245116	+0.001411
C136 - H184		+0.270479	-0.827635	+0.038265	-0.283438	+0.245173	+0.001948
C138 - H185		+0.271745	-0.841324	+0.035750	-0.281831	+0.246081	+0.003633
C143 - H188		+0.272576	-0.829825	+0.039656	-0.286768	+0.247112	+0.005332
C145 - H189		+0.269728	-0.817755	+0.039522	-0.283482	+0.243960	+0.005673
C146 - H190		+0.268733	-0.814662	+0.039157	-0.281979	+0.242822	+0.000305
C148 - H192		+0.270914	-0.832740	+0.036578	-0.281340	+0.244763	+0.003623
C160 - H196		+0.261659	-0.749393	+0.044083	-0.275514	+0.231431	+0.012531
C160 - H197		+0.259716	-0.735200	+0.046545	-0.276890	+0.230345	+0.016200
C163 - H203		+0.256785	-0.721024	+0.047204	-0.274664	+0.227460	+0.010401
C163 - H201		+0.257623	-0.727675	+0.046138	-0.274195	+0.228057	+0.008645
C170 - H197		+0.008833	+0.031173	+0.006416	-0.005040	-0.001377	+0.321754
C161 - H199		+0.266257	-0.776923	+0.041364	-0.276958	+0.235595	+0.036157
O162 - H200		+0.341835	-1.813154	+0.072724	-0.598736	+0.526012	+0.027197
C163 - H202		+0.258314	-0.729992	+0.046414	-0.275326	+0.228912	+0.009237
C166 - H204		+0.268582	-0.806395	+0.041775	-0.285149	+0.243374	+0.012159
C167 - H205		+0.266949	-0.802066	+0.040567	-0.281650	+0.241083	+0.002097
C168 - H206		+0.266675	-0.795054	+0.042294	-0.283352	+0.241058	+0.012170
C56 - H211		+0.264912	-0.768489	+0.041725	-0.275573	+0.233848	+0.039824

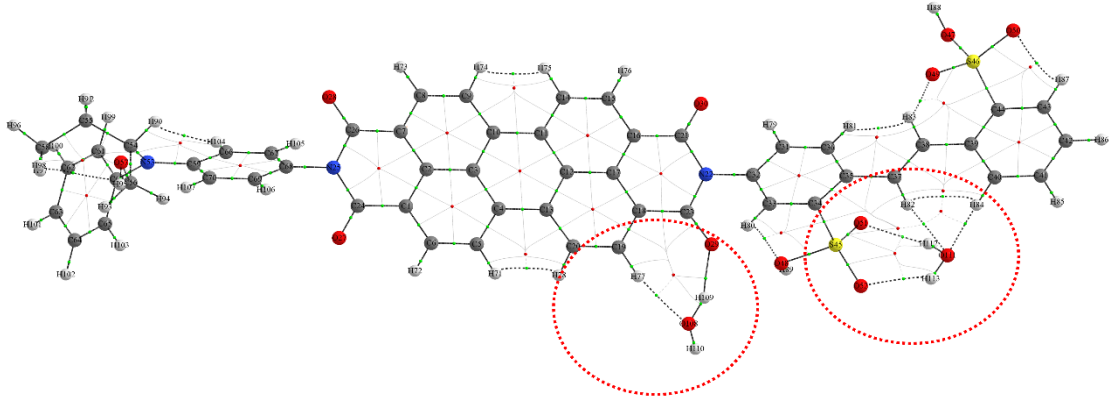
SPI2'in
iki
birimli
yapısı

3.6.2.2. SPI2'in bir yapısal biriminin hidrasyon durumu AIM analizi sonuçları

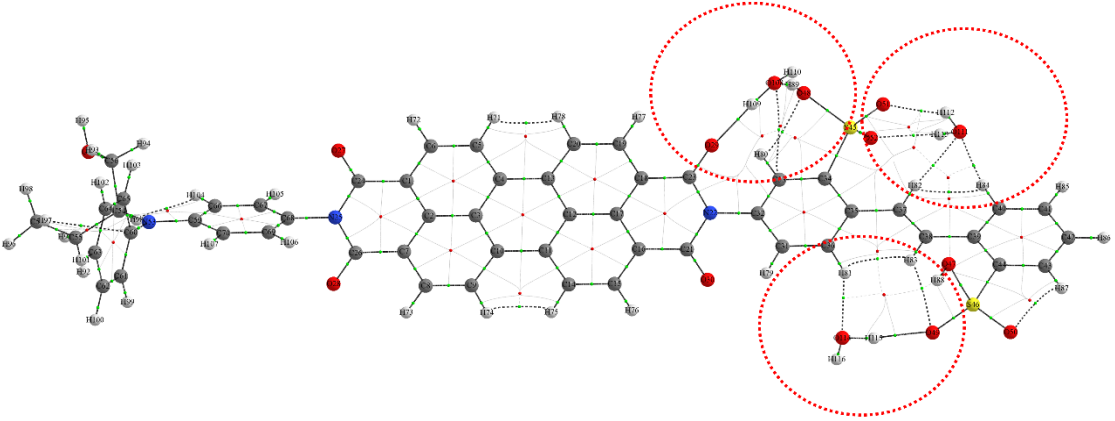
Fonksiyonelleştirilmiş SPI2'in bir yapısal biriminin hidratlı moleküler grafikleri Şekil 66, Şekil 67 ve Şekil 68'de gösterilmektedir. OH grubunun asidik protonunun BCP'sindeki parametreler, çeşitli hidrasyon durumlarında SPI2'in bir yapısal birimi için analiz edildi ve Tablo 20'de rapor edildi. Su molekülü eklendiğinde, asidik O-H'nin kovalent karakterini korudu ve hidrojen atomunu korudu ve sülfonat grubunun oksijeni ile ayrılmadı. Bununla birlikte, 1, 2 ve 3 su molekülü eklendiğinde, her üç durumda da asidik hidrojenin ayrılması meydana geldi. Bununla birlikte, sülfonat grubunun oksijeni ve üretilen hidronyum iyonu arasındaki güçlü hidrojen bağı kadar, proton transferi yapıldı. V_{BCP} , H_{BCP} ve $\nabla^2 \rho_{BCP}$ değerleri, O-H'nin HB enerjisinin ve kovalent karakterinin su moleküllerinin sayısındaki artışla azaldığını göstermiştir. Su moleküllerinin artışıyla birlikte SPI1'in bir yapısal biriminin H_{BCP} değeri +0.496074'den -0,002500 a.u.'ya düşürüldü ve ayrıca $\nabla^2 \rho_{BCP}$ değeri de +0,061394'den -1.849548 a.u.'ya düşürüldü. Su moleküllerinin sayısı arttıkça hidrojen bağ enerjisi (E_{HB}) azalır. Sonuç olarak, üstün hidrasyon durumlarında proton transferi daha kolay oldu. Ek olarak, nitrojen atomları hidronyum iyonunu stabilize etti ve su molekülleri tarafından hidrojen bağının (HB) oluşturulmasını uygun şekilde hidrojen transferini kolaylaştırdı. Ayrıca sülfonat grubunun oksijen atomu ile hidrojen atomlu su molekülleri arasındaki hidrojen bağları incelenmiştir. Eylemler, farklı hidrasyon durumlarında zayıf ve güçlü etkileşimli su moleküllerinin sülfonat grubu etrafında emildiğini açıklığa kavuşturmuştur.



Şekil 66. 1 Su molekülü seviyesinde hidratlı SPI2'in bir yapısal birimi



Şekil 67. 2 Su molekülü seviyesinde hidratlı SPI2'in bir yapısal birimi



Şekil 68. 3 Su molekülü seviyesinde hidratlı SPI2'in bir yapısal birimi

Tablo 20. Hidrasyon durumlarında SPI2'nin bir yapısal birimi için parametreler; elektron yoğunluğu (ρ_{BCP}), laplacian elektron yoğunluğu ($\nabla^2 \rho_{BCP}$), elektron kinetik enerji yoğunluğu (G_{BCP}), elektron potansiyel enerji yoğunluğu (V_{BCP}), toplam elektron enerji yoğunluğu (H_{BCP}); Eliptiklik (δ) (tümü a.u. içinde)

n Su	Temas	ρ_{BCP}	$\nabla^2 \rho_{BCP}$	G_{BCP}	V_{BCP}	H_{BCP}	$\delta(O,H)$
	H71 - H78	+0.013168	+0.050110	+0.010037	-0.007546	-0.002491	+0.599114
	O52 - H82	+0.016325	+0.057755	+0.012954	-0.011469	-0.001485	+0.097072
	H81 - H83	+0.011094	+0.043596	+0.008642	-0.006385	-0.002257	+0.956955

0	O50 - H83	+0.017287	+0.061394	+0.013814	-0.012279	-0.001535	+0.079308
	O49 - H87	+0.013802	+0.050351	+0.011086	-0.009584	-0.001502	+1.120773
	O51 - H80	+0.013838	+0.050534	+0.011107	-0.009581	-0.001526	+1.195843
	H90 - H104	+0.015759	+0.059657	+0.012342	-0.009769	-0.002572	+0.427100
	H74 - H75	+0.013148	+0.050023	+0.010019	-0.007533	-0.002486	+0.599434
	H82 - H84	+0.011038	+0.044022	+0.008730	-0.006454	-0.002276	+1.136950
	O47 - H88	+0.326486	-1.709736	+0.068640	-0.564714	+0.496074	+0.025633
	O48 - H89	+0.326611	-1.708023	+0.068804	-0.564615	+0.495810	+0.025648
1	H74 - H75	+0.013187	+0.050222	+0.010058	-0.007560	-0.002498	+0.596146
	O29 - H109	+0.033230	+0.137143	+0.032988	-0.031691	-0.001297	+0.043645
	O52 - H82	+0.021251	+0.079419	+0.017966	-0.016076	-0.001889	+0.028400
	H81 - H83	+0.011971	+0.046934	+0.009319	-0.006905	-0.002414	+0.773785
	O50 - H83	+0.022430	+0.084594	+0.019200	-0.017251	-0.001949	+0.039953
	O48 - H80	+0.013938	+0.057399	+0.012307	-0.010265	-0.002043	+0.771964
	H71 - H78	+0.013120	+0.049998	+0.010008	-0.007518	-0.002491	+0.607623
	H77 - O108	+0.008586	+0.028726	+0.006305	-0.005429	-0.000876	+0.168853
	H82 - H84	+0.011578	+0.045247	+0.008982	-0.006652	-0.002330	+0.823553
	O47 - H88	+0.325872	-1.694832	+0.068850	-0.561407	+0.492558	+0.025799
	O48 - H89	+0.325574	-1.718626	+0.067745	-0.565146	+0.497402	+0.025941
	H90 - H104	+0.015001	+0.056869	+0.011760	-0.009302	-0.002458	+0.464323
	O48 - O108	+0.001375	+0.007329	+0.001324	-0.000816	-0.000508	+0.245072
	O108 - H109	+0.327689	-1.831341	+0.067528	-0.592890	+0.525363	+0.026418
	O108 - H110	+0.343960	-1.804201	+0.075457	-0.601965	+0.526508	+0.024188
2	H74 - H75	+0.013254	+0.050454	+0.010108	-0.007602	-0.002505	+0.594852
	H71 - H78	+0.013191	+0.050193	+0.010055	-0.007562	-0.002493	+0.607254
	O29 - H109	+0.030058	+0.122640	+0.028865	-0.027070	-0.001795	+0.032367
	H82 - O111	+0.012500	+0.037658	+0.008786	-0.008157	-0.000629	+0.148003
	H81 - H83	+0.012361	+0.049239	+0.009795	-0.007280	-0.002515	+0.804444
	O49 - H83	+0.016253	+0.058213	+0.013024	-0.011495	-0.001529	+0.102908
	O51 - H112	+0.018490	+0.069139	+0.015698	-0.014112	-0.001586	+0.069882
	O48 - H80	+0.016408	+0.070557	+0.014784	-0.011929	-0.002855	+0.341793
	O50 - H87	+0.013644	+0.049814	+0.010970	-0.009487	-0.001483	+1.214752
	O52 - H113	+0.016350	+0.060924	+0.013697	-0.012162	-0.001534	+0.107432
	H90 - H104	+0.015852	+0.060034	+0.012418	-0.009828	-0.002590	+0.418034
	H77 - O108	+0.020005	+0.071328	+0.016310	-0.014788	-0.001522	+0.075557
	H82 - H84	+0.009677	+0.040046	+0.007891	-0.005770	-0.002121	+2.649766
	O47 - H88	+0.326638	-1.705602	+0.068968	-0.564336	+0.495368	+0.025499
	O48 - H89	+0.325904	-1.749159	+0.066706	-0.570702	+0.503996	+0.026091
	O57 - H95	+0.341652	-1.800694	+0.073362	-0.596898	+0.523536	+0.026378
	O108 - H109	+0.329627	-1.866454	+0.067136	-0.600886	+0.533750	+0.025927
	O108 - H110	+0.342685	-1.810948	+0.074206	-0.601148	+0.526943	+0.023711
3	H84 - O111	+0.023056	+0.084823	+0.019547	-0.017888	-0.001659	+0.101021
	O111 - H112	+0.334681	-1.859600	+0.068423	-0.601745	+0.533323	+0.024043
	O111 - H113	+0.336069	-1.867147	+0.068530	-0.603846	+0.535317	+0.023992
	H74 - H75	+0.013163	+0.050142	+0.010039	-0.007542	-0.002497	+0.601591
	H71 - H78	+0.013186	+0.050232	+0.010058	-0.007558	-0.002500	+0.598526
	O29 - H109	+0.035317	+0.143791	+0.035286	-0.034625	-0.000661	+0.032483
	H82 - O111	+0.012483	+0.037626	+0.008783	-0.008160	-0.000623	+0.166381
	H84 - O111	+0.024334	+0.089089	+0.020672	-0.019073	-0.001600	+0.094357
	H81 - H83	+0.011479	+0.045558	+0.009082	-0.006774	-0.002308	+1.144887
	O49 - H83	+0.013001	+0.045494	+0.010143	-0.008912	-0.001231	+0.223854
	O48 - H80	+0.016279	+0.059266	+0.013129	-0.011442	-0.001687	+0.489558
	O50 - H87	+0.013599	+0.049729	+0.010959	-0.009485	-0.001473	+1.356488
	O51 - H112	+0.019981	+0.074271	+0.017041	-0.015515	-0.001526	+0.077754
	O52 - H113	+0.019380	+0.072514	+0.016512	-0.014896	-0.001616	+0.061205
	H81 - O114	+0.019620	+0.066486	+0.015399	-0.014177	-0.001222	+0.054954
	H82 - H84	+0.010359	+0.042382	+0.008371	-0.006146	-0.002225	+1.940887
	O47 - H88	+0.326047	-1.710834	+0.068301	-0.564310	+0.496009	+0.025666
	H89 - O108	+0.073571	+0.184018	+0.063880	-0.081756	+0.017876	+0.067120
3	O48 - H89	+0.266007	-1.296925	+0.067405	-0.459041	+0.391636	+0.023892
	H90 - H104	+0.015765	+0.059713	+0.012349	-0.009770	-0.002579	+0.424240
	O57 - H95	+0.341640	-1.801005	+0.073338	-0.596926	+0.523589	+0.026382
	O108 - H109	+0.319915	-1.927920	+0.061173	-0.604325	+0.543153	+0.022285
	O108 - H110	+0.342799	-1.982935	+0.068055	-0.631844	+0.563789	+0.021135
	O111 - H112	+0.333114	-1.849456	+0.068417	-0.599199	+0.530781	+0.023452
	O111 - H113	+0.333754	-1.861479	+0.068005	-0.601380	+0.533375	+0.023410
	O49 - H115	+0.033066	+0.134800	+0.032675	-0.031651	-0.001025	+0.066785
	O114 - H115	+0.328465	-1.849548	+0.067607	-0.597601	+0.529994	+0.025638
	O114 - H116	+0.341793	-1.810210	+0.073657	-0.599867	+0.526210	+0.024110

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

CsF ve DMSO varlığında iki farklı dinitro, Pd/C (%10) ve EtOH varlığında % 67 ve %66 verimle DA1 ve DA2 sentezlendi. Ardından, poliamik asitin termal çözelti imidizasyonu yöntemiyle iki farklı yüksek performans özelliklerine sahip A-B-C tip SPI1 ve SPI2 sentezlendi. Sentezlenen SPI1 ve SPI2'ye ^1H -NMR, FT-IR, UV-VİS, DSC ve TGA/DTA analizleriyle ve çeşitli çözücülerde çözünürlük testleri yapıldı. Oda sıcaklığında çözünürlükleri test edilen SPI1 ve SPI2'nin her ikisi de aseton, toluen ve THF'de çözünmedi. SPI1'in CHCl_3 , CH_2Cl_2 'de az çözündüğü, SPI2 CHCl_3 'de çok az çözünürken, CH_2Cl_2 'de molekül parçacıklar halinde çözücüde asılı kaldığı gözlemlendi. Her ikisinin de m-Krezol, NMP, DMac, DMF ve DMSO'da çok iyi çözündüğü görüldü. ^1H -NMR sonuçlarına göre yaklaşık değerler ele alındığında iki PI için de 0.80-3.80 ppm aralığındaki rezonans zirveleri, etilen, SO_3H ve ayrıca SPI1'nin protonlarına karşılık gelmiştir. Aromatik protonlar, 6.50-6.65 ppm arasında sinyaller göstermiştir. FT-IR sonuçlarına bakıldığında, iki PI için yaklaşık $1760\text{-}1775\text{ cm}^{-1}$ 'lik küçük bir tepe C=O asimetrik gerilme ve $1695\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ 'lik büyük bir tepe C=O simetrik gerilme ortaya çıktı. $1475\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik CH, $1295\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatiğin CC gerilmesi, $1225\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$ aralığında p-ikameli benzenin C=C gerilmesi, $1145\text{-}1155\text{ cm}^{-1}$ aralığında SO grupları, $1070\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ aralığında ise imidin CN gerilmesi gözlemlendi. SPI1'nin UV-Vis absorpsiyonunda çözelti halinde $300\text{-}380\text{ nm}$ 'de absorbands gösterirken, SPI2'nin $300\text{-}550\text{ nm}$ 'de absorbands gösterdi. DSC termogramının sonuçlarına göre SPI1 ve SPI2'nin Tg'leri sırasıyla $249\text{ }^\circ\text{C}$ ve $298\text{ }^\circ\text{C}$ civarlarındadır. TGA-DTG termogramları ise birkaç farklı bozunma aşaması sergiledi. Termogramlara göre bozunmanın başlaması ve önemli bir adımdı ve sülfonik grupların ayrışmasıydı. Bu da kükürt monoksit ve kükürt dioksit gazlarının $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar atılmasına yol açtı. Bozunmanın son aşaması, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki polimer omurgasına karşılık geldiği görüldü.

Quantum kimyası hesaplamaları değerlendirildiğinde, SPI1 ve SPI2'nin farklı birim oligomlerine ayrı ayrı B3LYP/ 6-311G ve B3PW91 / 6-311G (d,p) temel setlerinde DFT çalışmaları (Geometri optimizasyonu, muliken atomik yükleri, dipol moment hesaplamaları, HOMO-LUMO enerjilerinin hesaplamaları, MEP analizi, NBO analizi) gerçekleştirildi. Her iki polimere ait farklı oligomerlerin bulunan hesaplamalı kimya

değerleri kıyaslandığında çok büyük farklılıklar olmadığı yorumu yapılabilmektedir. Diğer bir teorik modelleme olan AIM analizi SPI1 ve SPI2'nin yine aynı şekilde farklı sayıda birimlerine uygulanarak değerlendirildi. Bu teoride kimyasal bağlara bağlı atomlar arasındaki her zaman bir kritik nokta (BCP) ve bağ yolu (BP) eşliğinde ve BCP'deki elektronik enerji yoğunluğu (H_{BCP}), kinetik enerji yoğunluğu (G_{BCP}), potansiyel enerji yoğunluğu (V_{BCP}), elektron yoğunluğu (ρ_{BCP}) ve elektron yoğunluğunun Laplacian'ı ($\nabla^2 \rho_{BCP}$) parametreleri kullanıldı. Moleküller arası etkileşimlerin (H ... H ve C ... H) elektrostatik etkisi kabul edildi. SPI1 ve SPI2'nin bir yapısal biriminin hidratlı moleküler, OH grubunun asidik protonunun BCP'sinde çeşitli hidrasyon durumlarında analiz edildi. Su molekülü eklendiğinde, asidik O-H'nin kovalent karakterini korudu ve hidrojen atomunu korudu ve sülfonat grubunun oksijeni ile ayrılmadı. Bununla birlikte, 1, 2 ve 3 su molekülü eklendiğinde, her üç durumda da asidik hidrojenin ayrılması meydana geldi. Sonuç olarak, üstün hidrasyon durumlarında proton transferi daha kolay oldu. Bu değerlendirmeler doğrultusunda, sentezlenen SPI'ların proton transfer ve su tutma potansiyellerinin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

5. KAYNAKLAR

- [1] McKeen, L., 6 - Polyimides, in The Effect of Sterilization on Plastics and Elastomers (Third Edition), L. McKeen, Editor. 2012, William Andrew Publishing: Boston. 169-182.
- [2] Ha, C.-S. and A.S. Mathews, Polyimides and High Performance Organic Polymers, in Advanced Functional Materials, H.-G. Woo and H. Li, Editors. 2011, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. 1-36.
- [3] Wróblewska, A.A., et al. (2019). Towards High-performance Materials Based on Carbohydrate-Derived Polyamide Blends. *Polymers*, 11,
- [4] Warsinger, D.M., et al. (2018). A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. *Progress in Polymer Science*, 81, 209-237
- [5] Volksen, W., Condensation polyimides: Synthesis, solution behavior, and imidization characteristics, in High Performance Polymers, P.M. Hergenrother, Editor. 1994, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. 111-164.

- [6] Shinji, C., et al. (2006). Design, synthesis, and evaluation of cyclic amide/imide-bearing hydroxamic acid derivatives as class-selective histone deacetylase (HDAC) inhibitors. *Bioorg Med Chem*, 14, 7625-51
- [7] Molina, F.T. (2005) Synthesis Of Novel Polyimides For The Testing Of Structure Processing and Property Relations When Used To Form High Temperature Polymer Matrices. MSc Thesis, Texas A&M University, Texas, USA.
- [8] Meador, M.A.B. and S.L. Vivod, Polyimide Synthesis, in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, S. Kobayashi and K. Müllen, Editors. 2021, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. 1-11.
- [9] Gandelman, M. and E.N. Jacobsen (2005). Highly Enantioselective Catalytic Conjugate Addition of N-Heterocycles to α,β -Unsaturated Ketones and Imides. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 2393-2397
- [10] Bogert, M.T. and R.R. Renshaw (1908). 4-AMINO-0-PHTHALIC ACID AND SOME OF ITS DERIVATIVES.1. *Journal of the American Chemical Society*, 30, 1135-1144
- [11] Edwards, W.M. Robinson, I.M. (1955) Polyimides of pyromellitic acid. US Patent 2 710 853, June 14.
- [12] http://www2.dupont.com/Kapton/en_US/assets/downloads/pdf/summaryofprop.pdf (25.10.2012).
- [13] Wirth, J.G., Heath, D.R. (1974) Process For Making Polyetherimides. US Patents 3 787 364, Jan 22.
- [14] Tesoro, G. (1993). Polyimides and other high temperature polymers, Marc J. M. Abadie and Bernard Sillion, Eds., Elsevier, Amsterdam, 1991. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31, 593-593
- [15] Sang, J., Synthesis and characterizations of poly(imide rotaxanes). 1996, The University of Akron: Ann Arbor. 179.
- [16] Çakmakçı, E. (2013) Yeni Yüksek Performanslı Poliimidlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul
- [17] Helgadottir, A., et al. (2008). The same sequence variant on 9p21 associates with myocardial infarction, abdominal aortic aneurysm and intracranial aneurysm. *Nature Genetics*, 40, 217-224

- [18] Mathews, A.S., I. Kim, and C.-S. Ha (2007). Synthesis, characterization, and properties of fully aliphatic polyimides and their derivatives for microelectronics and optoelectronics applications. *Macromolecular Research*, 15, 114-128
- [19] GÜNDÜZ, N., 2001, Synthesis and Characterization at Sulfonated Polyimides as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells PhD Thesis, Blacksburg, Virginia 4-307
- [20] Dunson, L.D. (2000) Synthesis and Characterization of Thermosetting Polyimide68 Oligomers for Microelectronics Packaging. PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA
- [21] Chen, T.-A., A.K.Y. Jen, and Y. Cai (1996). Two-Step Synthesis of Side-Chain Aromatic Polyimides for Second-Order Nonlinear Optics. *Macromolecules*, 29, 535-539
- [22] OKUMUŞ, E., KELLEY, D., BAÇ, N., 2002, Polyimide-zeolite beta mixed-matrix membranes for gas separation, North American Membrane Society, NAMS, 56, 107-118
- [23] GHOSH, M.K., AND MITTAL, K.L., 1996, Polyimides: Fundamentals and Applications, Marcel Dekker, New York
- [24] DUNSON L.D., 2000, Synthesis and Characterization of Thermosetting Polyimide Oligomers for Microelectronics Packaging, PhD Thesis, Blacksburg, Virginia, 6-46
- [25] Frost, L.W. and I. Kesse (1964). Spontaneous degradation of aromatic polypromellitic acids. *Journal of Applied Polymer Science*, 8, 1039-1051
- [26] Harris, F.W. (1990) Polyimides, Wilson, D., Stenzenberger, H.D., Hergenrother, P. M. Editors.; Blackie & Son Ltd., Glasgow and London, England
- [27] Tyan, H.-L., Y.-C. Liu, and K.-H. Wei (1999). Enhancement of imidization of poly(amic acid) through forming poly(amic acid)/organoclay nanocomposites. *Polymer*, 40, 4877-4886
- [28] Newkome, G.R. and C.D. Shreiner (2008). Poly(amidoamine), polypropylenimine, and related dendrimers and dendrons possessing different 1→2 branching motifs: An overview of the divergent procedures. *Polymer*, 49, 1-173

- [29] WANG,S., 2000, Phosphorus-Containing Polymers, Their Blends and Hybrid Nanocomposites with Poly(hydroxy ether), Metal Chlorides and Silica Colloids, PhD Thesis, Blacksburg, Virginia, 25-50
- [30] Cornelius, C. J. (2000) Physical and Gas Permeation Properties of a Series of Novel Hybrid Inorganic-Organic Composites Based on a Synthesized Fluorinated Polyimide. PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA
- [31] GÜÇLÜ, H., 1996, Aromatik Poliimid ve Poliamidler Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 22-34
- [32] Liaw, D.-J., C.-Y. Hsu, and B.-Y. Liaw (2001). Synthesis and characterization of new highly organosoluble poly(ether imide)s derived from 1,1-bis[4-(4-dicarboxyphenoxy)phenyl]-4-tert-butylcyclohexane dianhydride. *Polymer*, 42, 7993-7998
- [33] Ma, X., M.A. Abdulhamid, and I. Pinnau (2017). Design and Synthesis of Polyimides Based on Carbocyclic Pseudo-Tröger's Base-Derived Dianhydrides for Membrane Gas Separation Applications. *Macromolecules*, 50, 5850-5857
- [34] Liu, J.-g., et al. (2008). Optically Transparent Sulfur-Containing Polyimide–TiO₂ Nanocomposite Films with High Refractive Index and Negative Pattern Formation from Poly(amic acid)–TiO₂ Nanocomposite Film. *Chemistry of Materials*, 20, 273-281
- [35] Liou, G.-S., S.-H. Hsiao, and H.-W. Chen (2006). Novel high-Tg poly(amine-imide)s bearing pendent N-phenylcarbazole units: synthesis and photophysical, electrochemical and electrochromic properties. *Journal of Materials Chemistry*, 16, 1831-1842
- [36] Mathews, A.S., I. Kim, and C.-S. Ha (2006). Fully aliphatic polyimides from adamantane-based diamines for enhanced thermal stability, solubility, transparency, and low dielectric constant. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 3316-3326
- [37] Zhang, Q., G. Chen, and S. Zhang (2007). Synthesis and properties of novel soluble polyimides having a spirobisindane-linked dianhydride unit. *Polymer*, 48, 2250-2256

- [38] Hasegawa, M. (2017). Development of Solution-Processable, Optically Transparent Polyimides with Ultra-Low Linear Coefficients of Thermal Expansion. *Polymers (Basel)*, 9,
- [39] García-Estrada, P., et al. (2021). Polymeric Implants for the Treatment of Intraocular Eye Diseases: Trends in Biodegradable and Non-Biodegradable Materials. *Pharmaceutics*, 13
- [40] Nishikawa, M.T.C., et al. (1994). Synthesis of a Novel Organic-Solvent-Soluble Polyimide and Its Application to Alignment Film for Liquid Crystal Displays. 33,
- [41] Oishi, Y., et al. (2003). Synthesis of Fluorine-Containing Wholly Alicyclic Polyimides by *In Situ* Silylation Method. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 16, 263-266
- [42] Pereira, R., et al. (2017). Twisting the ethano-Tröger's base: the bisamide. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 15, 628-633
- [43] Popovici, D., et al. (2016). Semi-alicyclic polyimide precursors: structural, optical and biointerface evaluations. *Polymer Bulletin*, 73, 331-344
- [44] Wang, H.-g., et al. (2014). Tailored Aromatic Carbonyl Derivative Polyimides for High-Power and Long-Cycle Sodium-Organic Batteries. *Advanced Energy Materials*, 4, 1301651
- [45] Zhao, Y., et al. (2006). Superhydrophobic modification of polyimide films based on gold-coated porous silver nanostructures and self-assembled monolayers. *Journal of Materials Chemistry*, 16, 4504-4509
- [46] Saeki, D., et al. (2013). Development of antibacterial polyamide reverse osmosis membrane modified with a covalently immobilized enzyme. *Journal of Membrane Science*, 428, 403-409
- [47] Kızılkaya, C. (2010) Fosfin Oksit İçeren Yeni Poliimid Silika Hibrit Malzemelerin Gaz Ayırma Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye
- [48] Barikani, M. (2002). POLYIMIDES DERIVED FROM DIISOCYANATES. *IRANIAN POLYMER JOURNAL (ENGLISH)*, 11, 215-236
- [49] Ma, P., et al. (2019). A review on high temperature resistant polyimide films: Heterocyclic structures and nanocomposites. *Composites Communications*, 16, 84-93

- [50] <https://www.aerchs.com/heat-resistant-kapton-polyimide-tape-used-for-high-temperature-application.html> (Açık erişim: 07.12.2021)
- [51] Miracle, D.B.D.S.L.A.S.M.I.H.C., ASM handbook. Volume 21, Volume 21. 2001, Material Park, Ohio: ASM International.
- [52] Akbarian-Feizi, L., S. Mehdipour-Ataei, and H. Yeganeh (2010). Survey of sulfonated polyimide membrane as a good candidate for nafion substitution in fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 9385-9397
- [53] Bi, H., et al. (2010). Preparation and properties of cross-linked sulfonated poly(arylene ether sulfone)/sulfonated polyimide blend membranes for fuel cell application. *Journal of Membrane Science*, 350, 109-116
- [54] Liaqat, K., et al. (2018). Synthesis and characterization of novel sulfonated polyimide with varying chemical structure for fuel cell applications. *Solid State Ionics*, 319, 141-147
- [55] Lee, S., et al. (2015). Synthesis and characterization of crosslink-free highly sulfonated multi-block poly(arylene ether sulfone) multi-block membranes for fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 1833-1836
- [56] Miyatake, K., N. Asano, and M. Watanabe (2003). Synthesis and properties of novel sulfonated polyimides containing 1,5-naphthylene moieties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41, 3901-3907
- [57] Huang, X., et al. (2006). Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and PEM fuel cell durability. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44, 2346-2357
- [58] Ito, G., M. Tanaka, and H. Kawakami (2018). Sulfonated polyimide nanofiber framework: Evaluation of intrinsic proton conductivity and application to composite membranes for fuel cells. *Solid State Ionics*, 317, 244-255
- [59] Stoner, J. Oliver , Graybeal, . Jack D. , Hurst, . George Samuel and Chu, . Steven (2021, March 29). spectroscopy. *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/spectroscopy>
- [60] Kaur, G., H. Singh, and J. Singh, Chapter 2 - UV-vis spectrophotometry for environmental and industrial analysis, in *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, Inamuddin, R. Boddula, and A.M. Asiri, Editors. 2021, Elsevier. p. 49-68.

- [61] Cameron, J.M., et al., Chapter 10 - Vibrational spectroscopic analysis and quantification of proteins in human blood plasma and serum, in *Vibrational Spectroscopy in Protein Research*, Y. Ozaki, et al., Editors. 2020, Academic Press. p. 269-314.
- [62] Csernaton, F., et al. (2013). Application of FT-IR Spectroscopy for Fingerprinting Bioactive Molecules in a Nutraceutical PROMEN, comparatively with Plantingredients. *Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Food Science and Technology*; Vol 70, No 1 (2013): Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Food Science and Technology,
- [63] Oliveira, I.S., et al., 2 - Basic Concepts on Nuclear Magnetic Resonance, in *NMR Quantum Information Processing*, I.S. Oliveira, et al., Editors. 2007, Elsevier Science B.V.: Amsterdam. p. 33-91.
- [64] Sanders, J.A., CHAPTER 10 - Magnetic Resonance Spectroscopy, in *Functional Brain Imaging*, W.W. Orrison, et al., Editors. 1995, Mosby. p. 419-467.
- [65] Chapter 1 - Introduction, in *Pergamon Materials Series*, K.J.D. MacKenzie and M.E. Smith, Editors. 2002, Pergamon. 3-19.
- [66] Menczel, J.D. and W.S. Kohl, 3 - Differential scanning calorimetry (DSC) in fiber research, in *Thermal Analysis of Textiles and Fibers*, M. Jaffe and J.D. Menczel, Editors. 2020, Woodhead Publishing. 17-69.
- [67] Kodal, M., et al., Chapter Eleven - Thermal Properties (DSC, TMA, TGA, DTA) of Rubber Nanocomposites Containing Carbon Nanofillers, in *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*, S. Yarangalla, et al., Editors. 2019, Elsevier. 325-366.
- [68] Zangwill, A. (2014). The education of Walter Kohn and the creation of density functional theory. *Archive for History of Exact Sciences*, 68, 775-848
- [69] Nobel Media A.B., The Nobel Prize in Chemistry 1998 [online], Web adresi: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/summary/>, 2015
- [70] Kohn, W. (1999). "Nobel Lecture: Electronic structure of matter- wave functions and density functionals", *Reviews of Modern Physics*, 71, 1253-1265
- [71] Kumar, A. and K.Y.J. Zhang (2018). *Advances in the Development of Shape Similarity Methods and Their Application in Drug Discovery*. 6,

- [72] Cumming, J.G., et al. (2013). Chemical predictive modelling to improve compound quality. *Nature Reviews Drug Discovery*, 12, 948-962
- [73] Cova, T.F.G.G. and A.A.C.C. Pais (2019). Deep Learning for Deep Chemistry: Optimizing the Prediction of Chemical Patterns. 7,
- [74] Kunstatter, G. and J. Ziprick (2021). Quantum mechanics does not allow violation of the pigeon counting principle. *Physics Letters A*, 415, 127642
- [75] 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. 155-194.
- [76] Brunauer, S. (1945). The Adsorption of Gases and Vapors. *Physical Adsorption*, 1,
- [77] Condon, J.B., Chapter 7 - Density functional theory (DFT), in *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption (Second Edition)*, J.B. Condon, Editor. 2020, Elsevier. 335-360.
- [78] Parr, R.G. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. in *Horizons of Quantum Chemistry*. 1980. Dordrecht: Springer Netherlands.
- [79] Bader, R.F.W. and T.T. Nguyen-Dang, Quantum Theory of Atoms in Molecules—Dalton Revisited, in *Advances in Quantum Chemistry*, P.-O. Löwdin, Editor. 1981, Academic Press. 63-124.
- [80] Gupta, V.P., 11 - Topological Analysis of Electron Density—Quantum Theory of Atoms in Molecules, in *Principles and Applications of Quantum Chemistry*, V.P. Gupta, Editor. 2016, Academic Press: Boston. 359-384.
- [81] Wiberg, K.B. and K.E. Laidig (1987). Barriers to rotation adjacent to double bonds. 3. The carbon-oxygen barrier in formic acid, methyl formate, acetic acid, and methyl acetate. The origin of ester and amide resonance. *Journal of the American Chemical Society*, 109, 5935-5943
- [82] Wiberg, K.B. and C.M. Breneman (1990). Substituent effects. 1. Methyl derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 112, 8765-8775
- [83] Bader, R.F.W. (1991). A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chemical Reviews*, 91, 893-928
- [84] Cremer, D. and E. Kraka (1984). Chemical Bonds without Bonding Electron Density — Does the Difference Electron-Density Analysis Suffice for a

Description of the Chemical Bond? *Angewandte Chemie International Edition in English*, 23, 627-628

- [85] Koch, U. and P.L.A. Popelier (1995). Characterization of C-H-O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density. *The Journal of Physical Chemistry*, 99, 9747-9754
- [86] Rozas, I., I. Alkorta, and J. Elguero (2000). Behavior of Ylides Containing N, O, and C Atoms as Hydrogen Bond Acceptors. *Journal of the American Chemical Society*, 122, 11154-11161
- [87] Espinosa, E., E. Molins, and C. Lecomte (1998). Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chemical Physics Letters*, 285, 170-173
- [88] Zhang, D., et al. (2020). Effects of sulfonate incorporation and structural isomerism on physical and gas transport properties of soluble sulfonated polyimides. *Polymer*, 191, 122263
- [89] Utracki, L.A., 2 - Characterization methods for high temperature polymer blends, in *High Temperature Polymer Blends*, M.T. DeMeuse, Editor. 2014, Woodhead Publishing. 14-69
- [90] Utracki, L.A., 3 - Characterization of high temperature polymer blends for specific applications: fuel cells and aerospace applications, in *High Temperature Polymer Blends*, M.T. DeMeuse, Editor. 2014, Woodhead Publishing. p. 70-129.
- [91] Brader, M.L., Chapter 5 - UV-absorbance, fluorescence and FT-IR spectroscopy in biopharmaceutical development, in *Biophysical Characterization of Proteins in Developing Biopharmaceuticals (Second Edition)*, D.J. Houde and S.A. Berkowitz, Editors. 2020, Elsevier. 97-121
- [92] Passos, M.L.C., et al., Spectrophotometry | Organic Compounds☆, in *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)*, P. Worsfold, et al., Editors. 2019, Academic Press: Oxford. 236-243
- [93] Wang, C., et al. (2015). Highly transparent polyimides derived from 2-phenyl-4,6-bis(4-aminophenoxy)pyrimidine and 1,3-bis(5-amino-2-pyridinoxy)benzene: preparation, characterization, and optical properties. *RSC Advances*, 5, 103246-103254

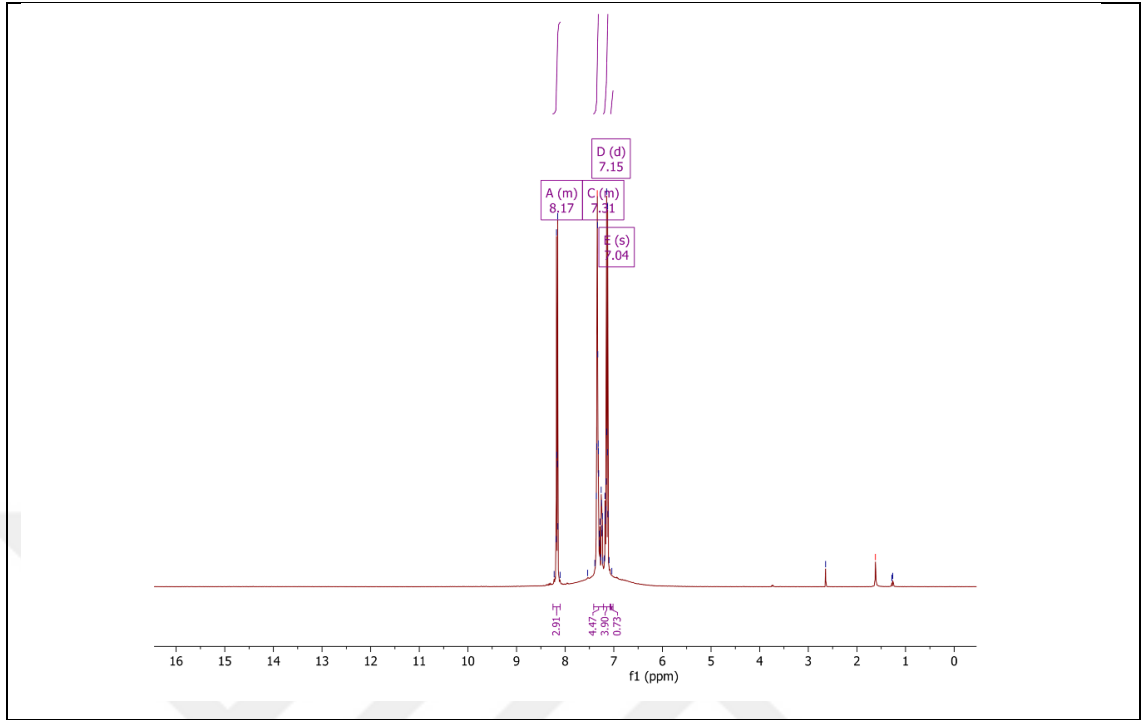
- [94] Wunderlich, B. (2000). Teaching Thermal Analysis of Polymeric Materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 59, 7-19
- [95] Abu-Orabi, F.M., et al. (2017). Sulfonated polyimide copolymers based on 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonic acid and 3,5,3',5'-tetramethylbenzidine with enhanced solubility. *Polymer Bulletin*, 74, 895-909
- [96] Lee, C., et al. (2004). Structure–property correlations of sulfonated polyimides. II. Effect of substituent groups on membrane properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42, 3621-3630
- [97] Chen, X., et al. (2010). Effects of tetracarboxylic dianhydrides on the properties of sulfonated polyimides. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48, 905-915
- [98] Yin, Y., et al. (2011). Sulfonated polyimides with flexible aliphatic side chains for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 367, 211-219
- [99] Rikukawa, M. and K. Sanui (2000). Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. *Progress in Polymer Science*, 25, 1463-1502
- [100] Genies, C., et al. (2001). Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes. *Polymer*, 42, 359-373
- [101] Rad, A.S., et al. (2021). DFT calculations towards the geometry optimization, electronic structure, infrared spectroscopy and UV–vis analyses of Favipiravir adsorption on the first-row transition metals doped fullerenes; a new strategy for COVID-19 therapy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 247, 119082
- [102] Erdoğan, M. and G. Serdaroğlu (2021). New Hybrid (E)-4-((pyren-1-ylmethylene)amino)-N-(thiazol-2-yl)benzenesulfonamide as a Potential Drug Candidate: Spectroscopy, TD-DFT, NBO, FMO, and MEP Studies**. *ChemistrySelect*, 6, 9369-9381
- [103] Yeşildağ, A., et al. (2021). Synthesis of benzidine-based conjugated organic materials bearing donor-acceptor groups: DFT studies and photovoltaic applications. *Journal of Molecular Structure*, 131939
- [104] Arivazhagan, M., et al. (2015). Vibrational spectroscopic (FTIR and FT-Raman), first-order hyperpolarizability, HOMO, LUMO, NBO, Mulliken charge analyses

- of 2-ethylimidazole based on Hartree-Fock and DFT calculations. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 134, 493-501
- [105] Doneux, T., et al. (2006). Experimental and Density Functional Theory Study of the Vibrational Properties of 2-Mercaptobenzimidazole in Interaction with Gold. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110, 11346-11352
- [106] Włodarska, M. and B. Mossety-Leszczak (2021). DFT Studies of Selected Epoxies with Mesogenic Units-Impact of Molecular Structure on Electro-Optical Response. *International journal of molecular sciences*, 22, 3424
- [107] Erdoğan, M. (2021). A novel dibenzosuberenone bridged D-A- π -A type dye: Photophysical and photovoltaic investigations. *Journal of Molecular Structure*, 1232, 130056
- [108] Buvaneswari, M., et al. (2021). Synthesis, growth, structural, spectroscopic, optical, thermal, DFT, HOMO-LUMO, MEP, NBO analysis and thermodynamic properties of vanillin isonicotinic hydrazide single crystal. 1243, 130856
- [109] Raissi, H., Z. Khoshbin, and F. Mollania (2014). The analysis of structural and electronic properties for assessment of intramolecular hydrogen bond (IMHB) interaction: a comprehensive study into the effect of substitution on intramolecular hydrogen bond of 4-nitropyridine-3-thiol in ground and electronic excited state. *Structural Chemistry*, 25, 515-538
- [110] Trabelsi, S., et al. (2021). Intermolecular interactions in an equimolar methanol-water mixture: Neutron scattering, DFT, NBO, AIM, and MD investigations. *Journal of Molecular Liquids*, 118131
- [111] Xavier, R.J. and E. Gobinath (2012). Experimental and theoretical spectroscopic studies, HOMO-LUMO, NBO and NLMO analysis of 3,5-dibromo-2,6-dimethoxy pyridine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 215-222
- [112] Abdolmaleki, A., K. Eskandari, and M.R. Molavian (2016). Sulfonated or phosphonated membranes? DFT investigation of proton exchange in poly(oxadiazole) membranes. *Polymer*, 87, 181-193
- [113] Khalid, N., et al. (2019). New Blue Light Emissive Polyazomethine(S) Containing Bromo-Triphenyl Units: Synthesis and Photophysics. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 58, 419-426

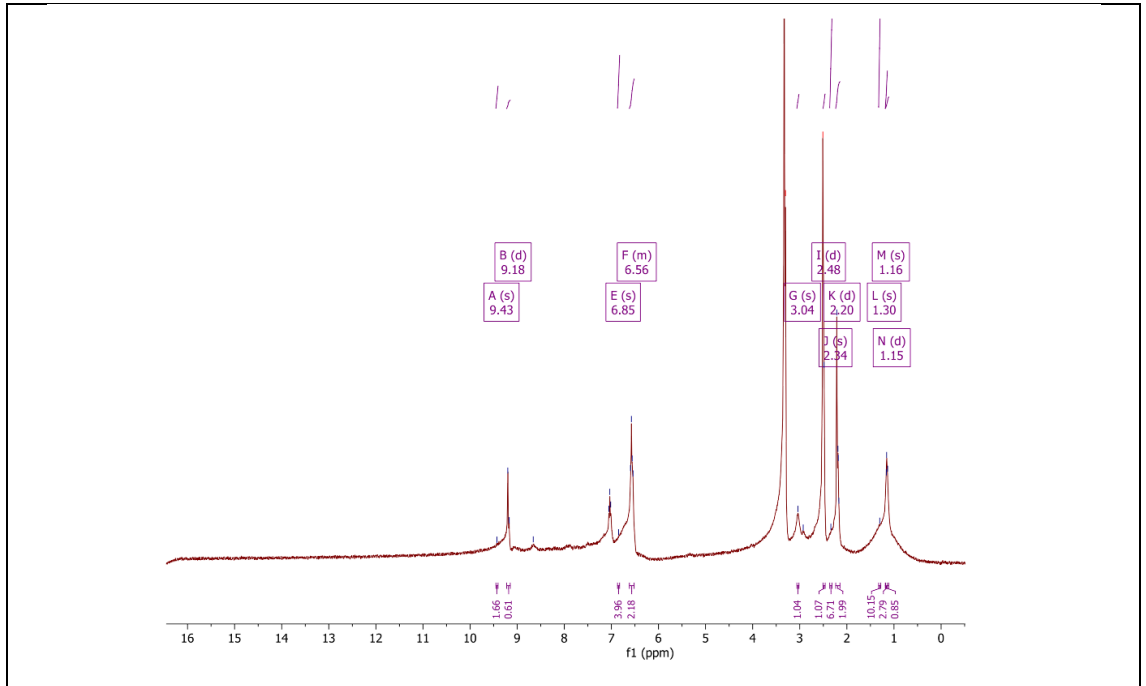
- [114] TÜRKER .M., 2019, Fonksiyonel Poliimidlerin Hazirlanmasi ve Fizikokimyasal zelliklerinin Optimize Edilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü niversitesi, 12



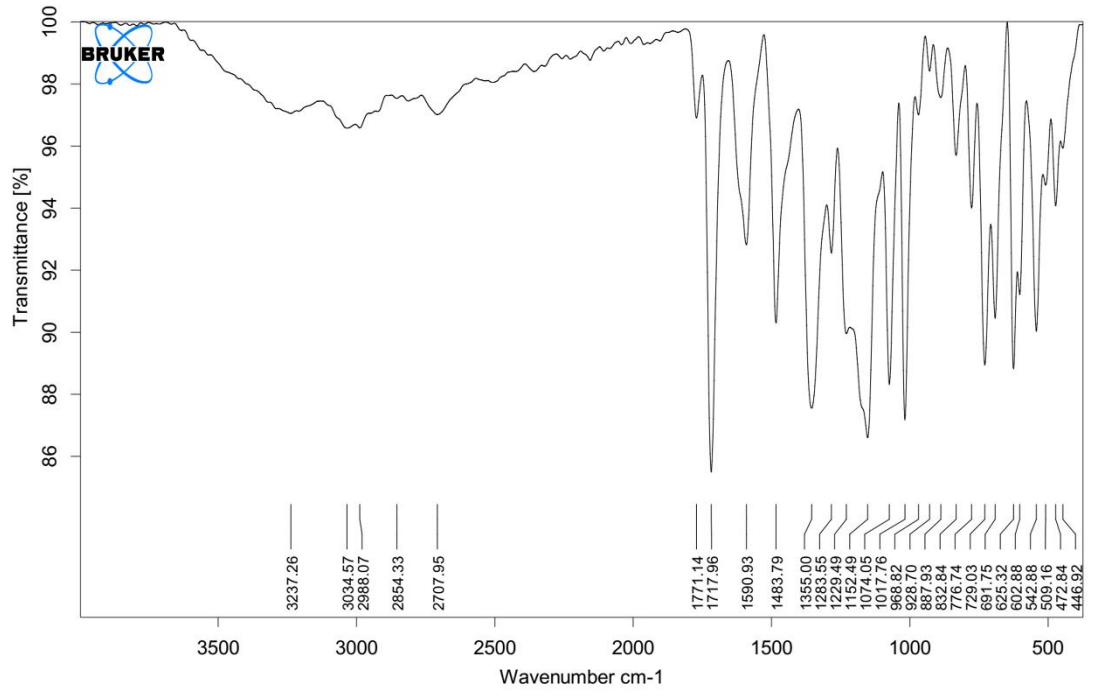
6. EKLER



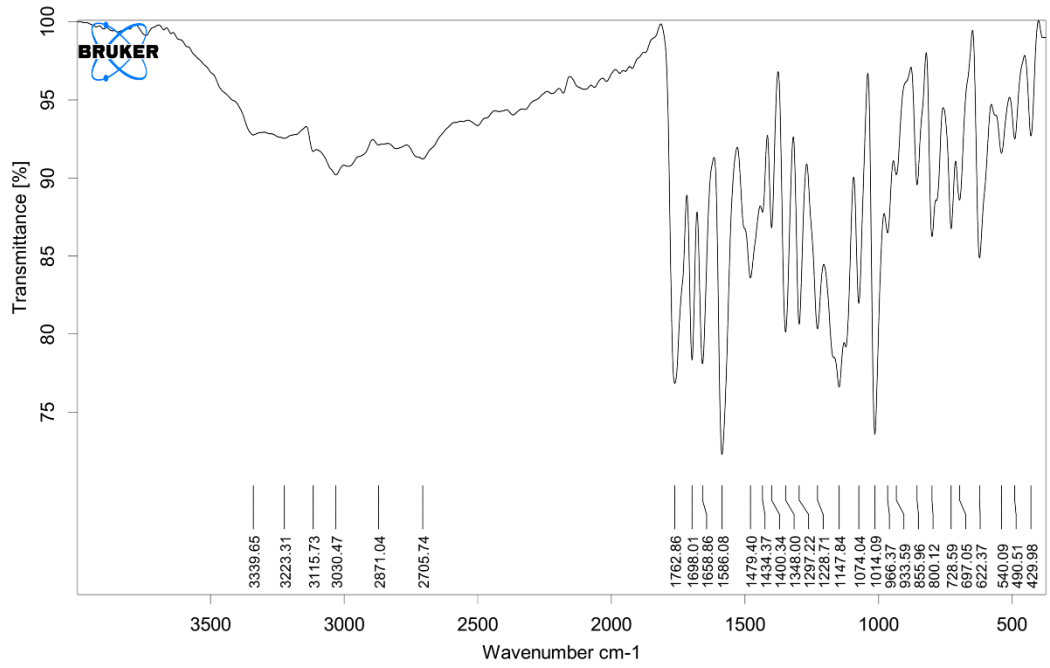
Ek Şekil 1. SPI1'in ¹H-NMR spektrumu.



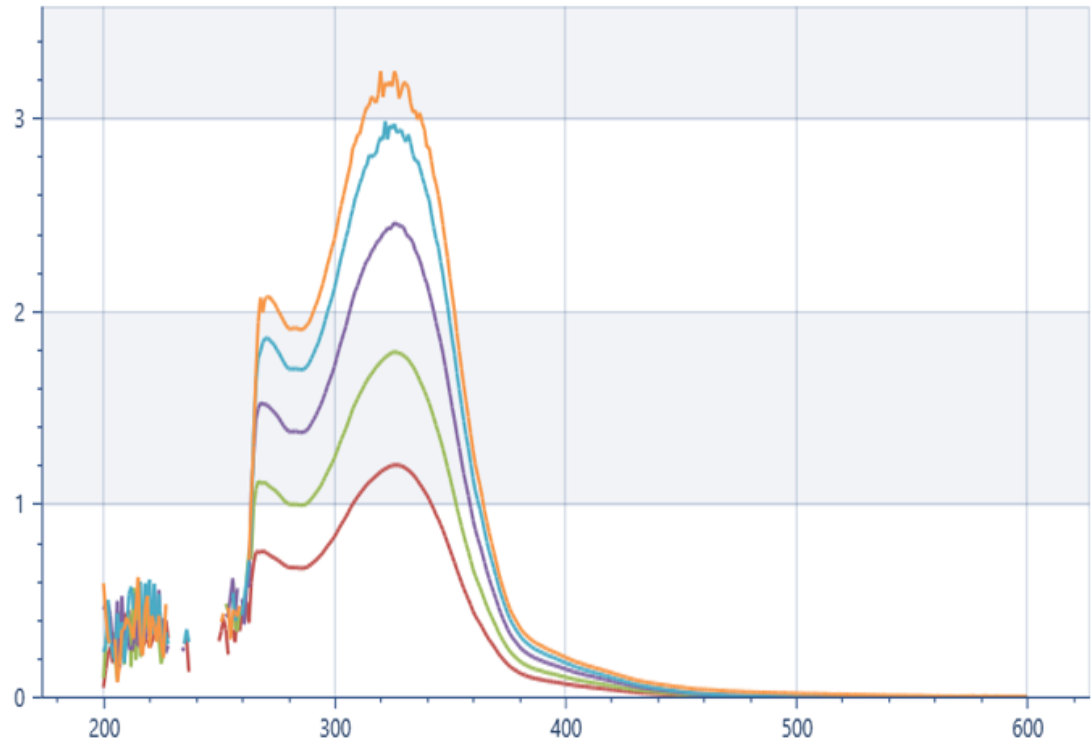
Ek Şekil 2. SPI2'nin ¹H-NMR spektrumu



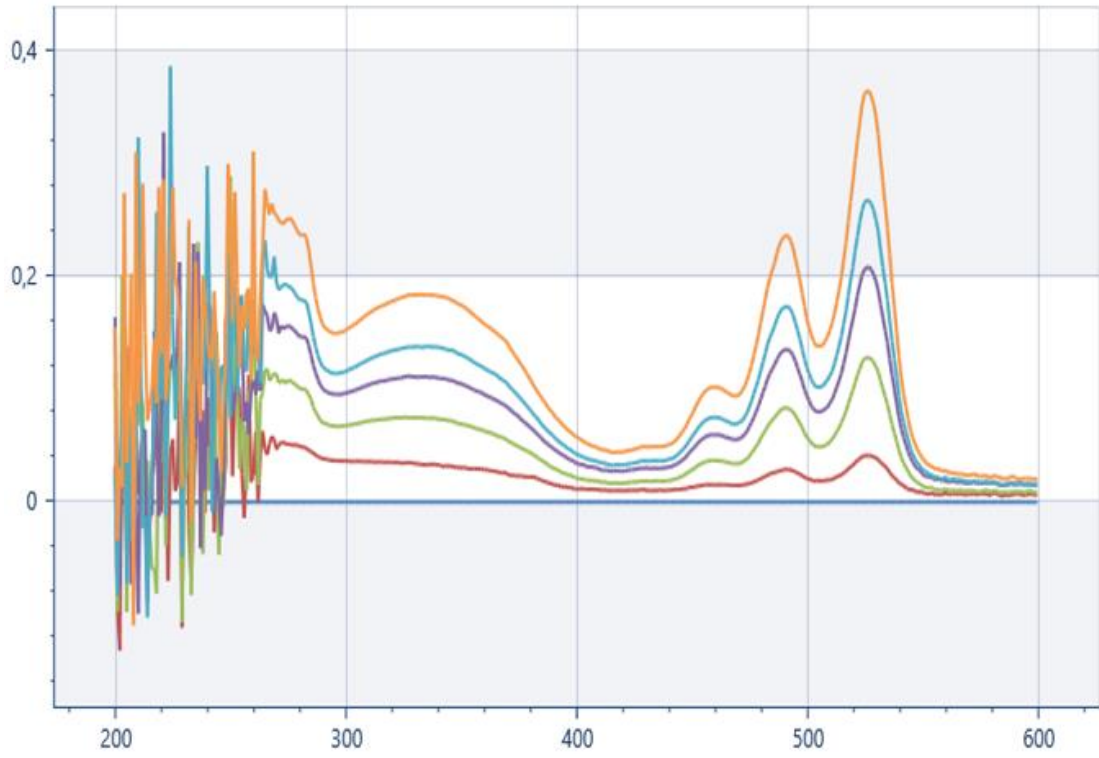
Ek Şekil 3. SPI1'in FT-IR spektrumu



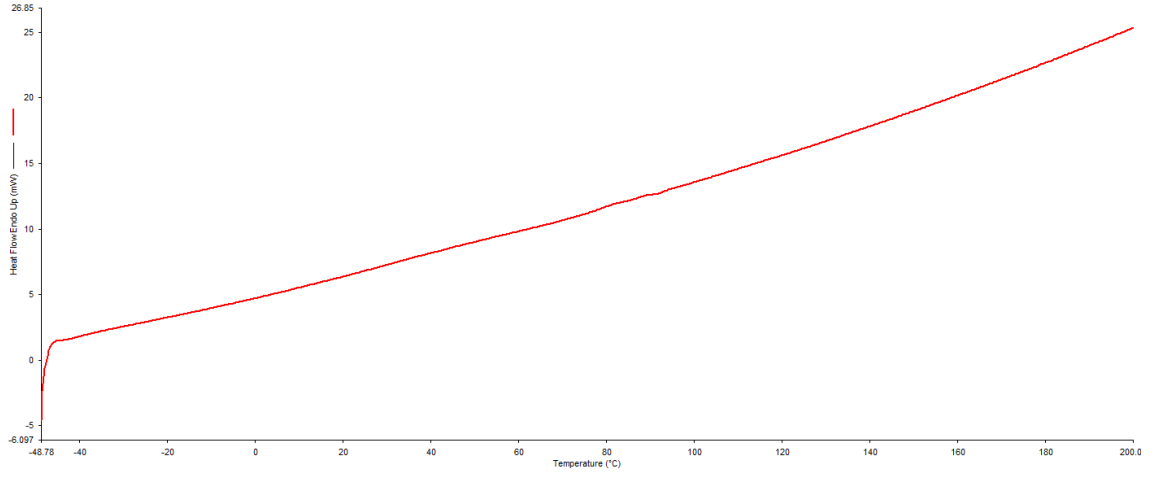
Ek Şekil 4. SPI2'nin FT-IR spektrumu



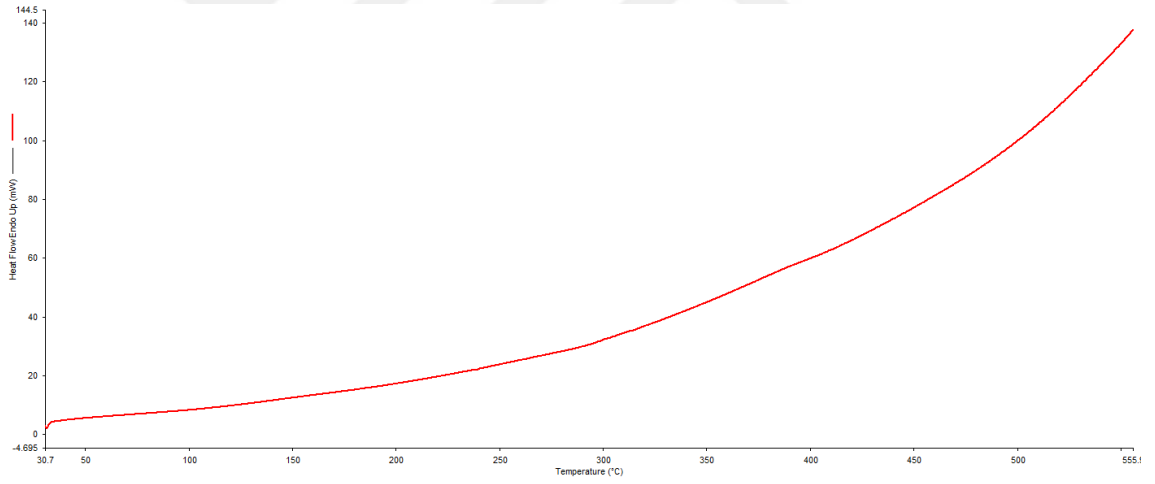
Ek Şekil 5. SPI1'in UV-VİS spektrumu



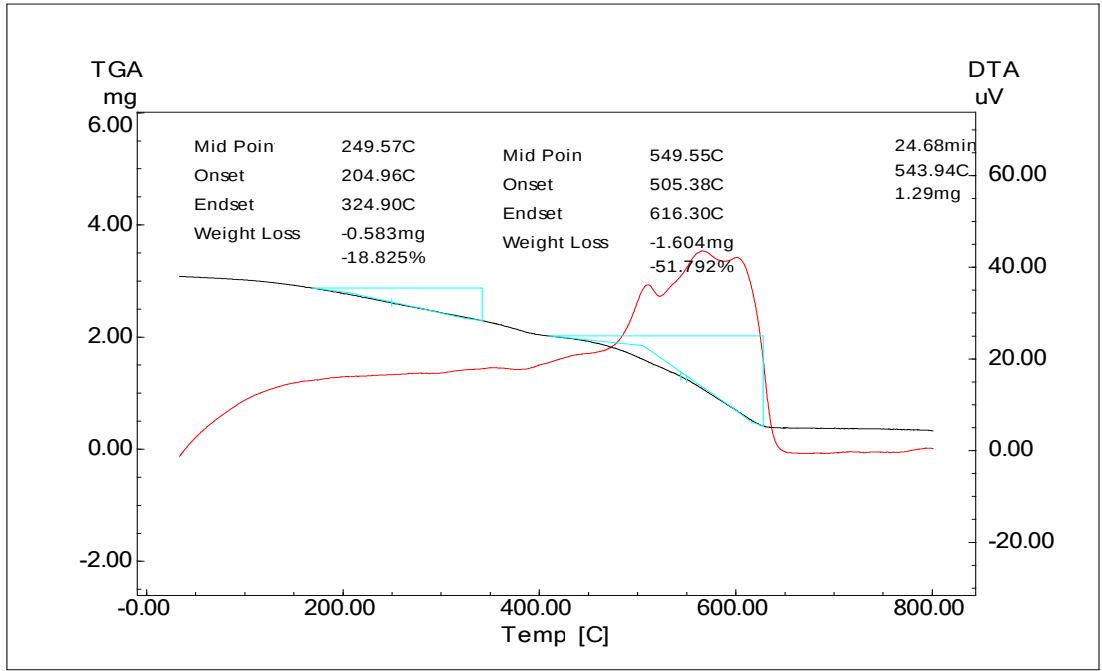
Ek Şekil 6. SPI2'nin UV-VİS spektrumu



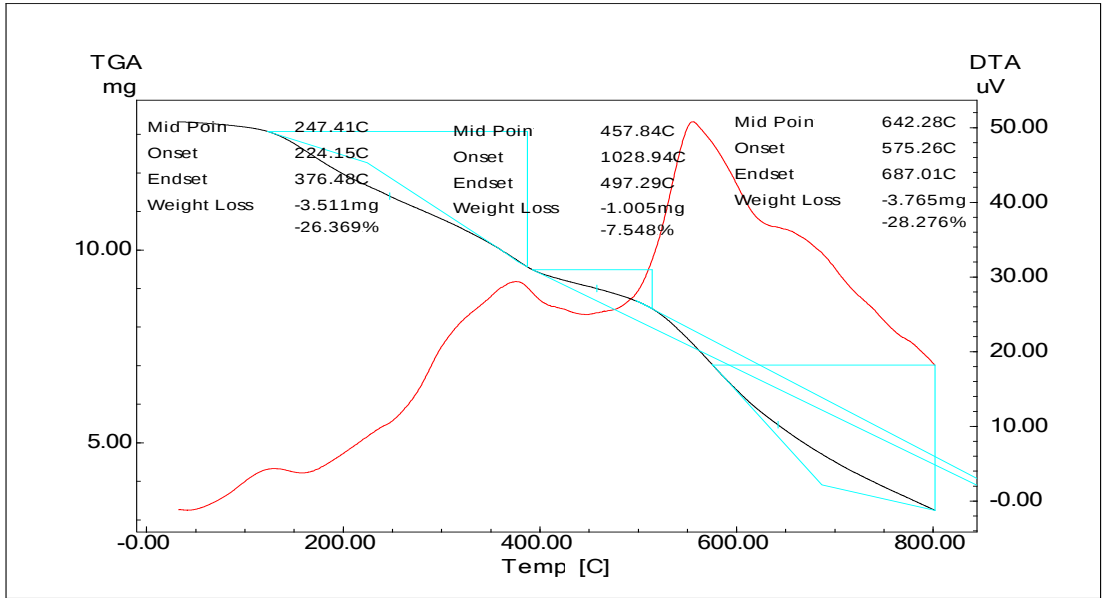
Ek Şekil 7. SPI1'in DSC eğrisi



Ek Şekil 8. SPI2'nin DSC eğrisi



Ek Şekil 9. SPI1'in TGA/DTA eğrisi.



Ek Şekil 10. SPI2'nin TGA/DTA eğrisi.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Aslıhan Aycan Tanrıverdi
Doğum Yeri ve Tarihi :
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (e-posta) :

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Kars Selim Anadolu Lisesi / Fen / 2006-2010
Lisans : Yalova Üni. / Polimer Mühendisliği (%30 İng.)
2011-2017
Yüksek Lisans : Kafkas Üni./ Fen Bilimleri Enst. / Kimya / Fizikokimya
2020-2022

Yayınları (SCI ve diğer) :

1. A. A. Tanrıverdi, U. Yildiko, I Cakmak, *New Type Sulfonated Polyimide Membrane Fuel Cells and Applications*. Journal of the Institute of Science and Technology, 2020 Volume 10, Issue 4, 2714 - 2729. <https://doi.org/10.21597/jist.731572>
2. U. Yildiko, A. C. Ata, A. A. Tanrıverdi, I. Cakmak, *Investigation of novel diethanolamine dithiocarbamate agent for RAFT polymerization: DFT computational study of the oligomer molecules*. Bulletin of Materials Science, 2021, 44, 186. <https://doi.org/10.1007/s12034-021-02450-1>
3. A. C. Ata, U. Yildiko, I. Cakmak, A. A. Tanrıverdi, *Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol-g-polystyrene copolymers via MADIX polymerization technique*. Iranian Polymer Journal, 2021, 30, 885-895. <https://doi.org/10.1007/s13726-021-00940-x>

4. U. Yildiko, A. C. Ata, I. Cakmak, A. A. Tanriverdi, *The polyethylene glycol xanthate-mediated synthesis of block copolymers via novel MADIX agents containing azo initiator: Effect of PEG chain length on molecular properties*. Polymer Bulletin, 2021. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03813-8>
5. U. Yildiko, F. Turkan, A. A. Tanriverdi, A. C. Ata, M. N. Atalar, I. Cakmak, *Synthesis, enzymes inhibitory properties and characterization of 2- (bis (4-aminophenyl) methyl) butan-1-ol compound: Quantum simulations, and in-silico molecular docking studies*. Journal of the Indian Chemical Society, 2021, <https://doi.org/100206.10.1016/j.jics.2021.100206>
6. Altun, K.; Yildiko, Ü.; Tanriverdi, A. A.; Çakmak İ., *International Journal of Chemistry and Technology*, 2021, 5 (2), 147-155. <https://doi.org/10.32571/ijct.1004065>
7. A. T. Tekes, A. C. Ata, A. A. Tanriverdi, I. Cakmak, *In-Silico Molecular Docking Studies of THBF Compound: TD-DFT Simulations and Drug Design*, Journal of the Institute of Science and Technology, 2021, 11 (4), 2955-2966. <https://doi.org/10.21597/jist.953803>
8. Yildiko, U.; Tanriverdi, A. A., *Synthesis and characterization of pyromellitic dianhydride based sulfonated polyimide: Survey of structure properties with DFT and QTAIM*, Journal of Polymer Research, 2022, 29 (19). <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02872-9>