

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI POLİMERLERİN ZİNCİR UZUNLUĞUNA BAĞLI OLARAK
SPEKTRAL VE KUANTUM KİMYASAL ÖZELLİKLERİ**

Tuğçe AKIN

**Danışman
Prof. Dr. Fatih UCUN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2019**



©2019 [Tuğçe AKIN]

TEZ ONAYI

Tuğçe AKIN tarafından hazırlanan "Bazı Polimerlerin Zincir Uzunluğuna Bağlı Olarak Spektral ve Kuantum Kimyasal Özellikleri" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Prof. Dr. Fatih UCUN
Süleyman Demirel Üniversitesi



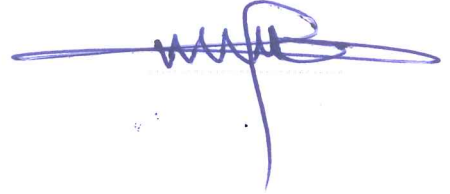
Jüri Üyesi

Doç. Dr. Ahmet TOKATLI
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Yusuf SERT
Yozgat Bozok Üniversitesi



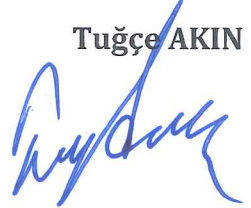
Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Şule Sultan UĞUR

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Tuğçe AKIN



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Spektroskopi.....	2
2.1.1. Spektrum bölgeleri	3
2.1.1.1. Radyo frekans bölgesi	3
2.1.1.2. Mikrodalga bölgesi	3
2.1.1.3. Kırmızıaltı (infra-red) bölgesi	3
2.1.1.4. Görünür ve ultra-viyole bölgesi.....	4
2.1.1.5. X-ışınlar bölgesi	4
2.1.1.6. γ -ışınları bölgesi.....	4
2.2. Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi	4
2.3. Raman Spektroskopisi.....	5
2.4. Kırmızıaltı (IR) Spektroskopisi	6
2.4.1. Çok atomlu moleküllerin titreşim türleri.....	10
2.4.1.1. Gerilme titreşimi	11
2.4.1.2. Açık bükülme titreşimi	11
2.4.1.3. Burulma titreşimi.....	11
2.4.1.4. Düzlem dışı açı bükülme titreşimi.....	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM	12
3.1. Ab-İnitio Yöntemleri.....	13
3.1.1. Hartree Fock öz uyumlu alan (HF-SCF) yöntemi	14
3.2. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) Yöntemi	16
3.2.1. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu	17
3.3. Temel Setler	18
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE SONUÇLAR	20
4.1. Teorik Hesaplar	20
4.2. Sonuçlar	21
4.2.1. Polipropilen	21
4.2.2. Polietilen	27
4.2.3. Poliasetilen.....	31
5. TARTIŞMA.....	35
KAYNAKLAR	36
ÖZGEÇMİŞ.....	40

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI POLİMERLERİN ZİNCİR UZUNLUĞUNA BAĞLI OLARAK SPEKTRAL VE KUANTUM KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Tuğçe AKIN

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatih UCUN

Polimerler, çok sayıda tekrar eden birimden oluşan zincirlerdir. Bu çalışmada polipropilen, polietilen ve poliasetilen polimer moleküllerinin, zincir uzunluğuna (n) bağlı olarak kimyasal reaktivliği ya da kararlılığı, global reaktivlik parametreleri ve bazı spektral sonuçlar yardımıyla incelenmiştir. Bu maksatla, molekülün optimizasyonları B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde yapıldıktan sonra global reaktivlik parametreleri yani; E_{HOMO} , E_{LUMO} , $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ enerji farkı, iyonlaşma enerjisi, elektron ilgisi, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, sertlik, yumuşaklık, elektrofilisite ve nükleofilisite indeks değerleri ve spektral sonuçlar yani; IR, 1H NMR - ^{13}C NMR spektrumları ile moleküllerin reaktivlikleri yorumlandı. Molekülün reaktivliğinin zincir uzunluğuna bağlı olarak arttığı, fakat polipropilen ve polietilen için $n=10$ ve poliasetilen için $n=18$ 'den sonra hemen hemen sabit kaldığı görüldü. Poliasetilen için daha büyük zincir uzunluğu çıkması onun doymamış bir molekül olmasına atfedildi. Bulunmuş bu zincir uzunluklarının bu moleküllerin kimyasal özelliklerinin teorik olarak araştırılmasında yeterli olduğu kanaatine varıldı.

Anahtar Kelimeler: Polipropilen, Poliasetilen, Polietilen, Zincir uzunluğu, Global parametreler, Spektrum, DFT, HF.

2019, 40 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

SPECTRAL AND QUANTUM CHEMICAL PROPERTIES OF SOME POLYMERS DEPENDİNG ON NUMBER OF CHAIN

Tuğçe AKIN

Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Fatih UCUN

Polymers are composed of a large number of repeating units, forming a chain. In the present study, the chemical reactivity or stabilities of polypropylene, polyethylene and polyacetylene polymer molecules were investigated depending on the number of unit (n) via global reactivity parameters and some spectral results, In this context, after the geometry optimizations of the molecules were carried out at B3LYP/6-311++G(d,p) level, their global reactivity parameters such as E_{HOMO} , E_{LUMO} , energy gap between E_{LUMO} and E_{HOMO} , ionization potential, electron affinity, electronegativity, chemical potential, hardness, softness, electrophilicity and nucleophilicity, and their spectral results such as IR, 1H NMR - ^{13}C NMR have been calculated and, commented. It was seen that their activities increase with the increasing number of unit (n) but, become nearly constant after n=10 for polypropylene and for polyethylene and n=18 for polyacetylene. The bigger unit number for polyacetylene was attributed to that it is an unsaturated molecule. We have concluded that these obtained unit numbers are theoretically enough to investigate the chemical properties of these polymers.

Keywords: Polypropylene, Polyacetylene, Polyethylene, Chain number, Global Parameters, Spectrum, DFT, HF.

2019, 40 pages

TEŞEKKÜR

Tez alıőmam boyunca her trl desteğini aldığım, karőılaőtıęım zorluklarda bilgi ve tecrbelerini bana aktaran, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Fatih UCUN'a ve çalıőmamda bilgilerinden yararlandığım, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Ahmet Tokatlı'ya teőekkürlerimi sunarım. Ayrıca katkılarından dolayı bütün fizik bölümündeki hocalarıma teşekkür ederim.

Bu süreçte ve hayatımın diğer zorluklarında da beni yalnız bırakmayan maddi ve manevi her türlü desteğini gördüğüm canım aileme sevgi ve saygılarımı sunarım.

Tuğçe AKIN
ISPARTA, 2019

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Enerji düzeyleri geçişlerinde soğurma ve yayma	2
Şekil 2.2. Elektromagnetik dalga	2
Şekil 2.3. Çekirdeğin presesyon hareketi	5
Şekil 2.4. Saf titreşim, saf dönme, titreşim - dönme olaylarının spektrumunda gösterimi.....	5
Şekil 2.5. Raigleh, Stokes ve Antistokes saçılmaları	6
Şekil 2.6. Basit harmonik hareket yapan iki atomlu bir molekül için titreşim enerji seviyeleri.....	9
Şekil 2.7. İki atomlu molekülde anharmonik durumda titreşim enerji düzeyleri	10
Şekil 3.1. Kuantum kimyasal yöntemler	13
Şekil 4.1. Polipropilen için zincir sayısına (n) bağlı olarak bazı global reaktiflik parametrelerinin değişimi.....	22
Şekil 4.2. Polipropilenin B3LYP/6-311++G (d, p) seviyesinde hesaplanmış optimize moleküler yapısı (n = 10 için)	23
Şekil 4.3. Polipropilen zincir uzunluğuna (n) bağlı olarak hesaplanmış IR, ¹ H NMR - ¹³ C NMR spektrumları	26
Şekil 4.4. Polietilen için zincir sayısına (n) bağlı olarak bazı global reaktiflik parametrelerinin değişimi.....	27
Şekil 4.5. Optimize edilmiş polietilen.....	27
Şekil 4.6. Polietilen zincir uzunluğuna (n) bağlı olarak hesaplanmış IR, ¹ H NMR - ¹³ C NMR spektrumları	30
Şekil 4.7. Poliasetilen için zincir sayısına (n) bağlı olarak bazı global reaktiflik parametrelerinin değişimi.....	31
Şekil 4.8. Optimize edilmiş poliasetilen	31
Şekil 4.9. Poliasetilen zincir uzunluğuna (n) bağlı olarak hesaplanmış IR, ¹ H NMR - ¹³ C NMR spektrumları	34

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 4.1. Polipropilen için B3LYP/6-311++G (d,p) seviyesinde hesaplanmış zincir sayısına (n) bağlı olarak global reaktiflik parametreleri.....	24
Çizelge 4.2. Polietilen için B3LYP/6-311++G (d,p) seviyesinde hesaplanmış zincir sayısına (n) bağlı olarak global reaktiflik parametreleri.....	28
Çizelge 4.3. Poliasetilen için B3LYP/6-311++G (d,p) seviyesinde hesaplanmış zincir sayısına (n) bağlı olarak global reaktiflik parametreleri.....	32



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Elektron İlgisi
B3LYP	Becke tipi 3 parametrelili Lee Yang Parr modeli
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
$D_{ayr.}$	Molekülün Ayrışma Enerjisi
E	Enerji
E_{HOMO}	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital Enerjisi
E_{LUMO}	En Düşük Boş Moleküler Orbital Enerjisi
H	Hamiltonien Operatör
h	Planck Sabiti
HF	Hartre-Fock
I	İyonlaşma Enerjisi
k	Dalga sayısı, yay sabiti
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
S	Global Yumuşaklık
TMS	Tetrametilsilan
W	Dalgalanma
w	Elektrofilisiti İndeks
χ	Elektronegatiflik
χ_e	Anharmoniklik Sabiti
η	Global Sertlik
μ	Kimyasal Potansiyel
ϵ	Nükleofilisiti İndeks
ΔE	Enerji Farkı
δ	Açı bükülme titreşimleri
τ	Burulma
π	Düzlem Dışı Bükülme
ω	Açısal Frekans
$\bar{\omega}_e$	Dalga Sayısı
$\bar{\omega}_{tit.}$	Titreşim Frekansı

1. GİRİŞ

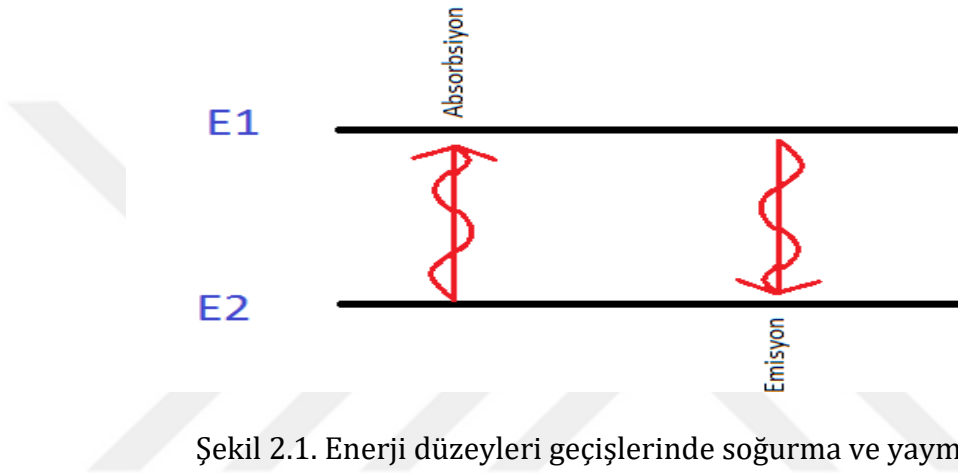
Polimerler bir zincir oluşturacak biçimde çok sayıda tekrarlanan birimlerden oluşur. Hem doğal hem de sentetik olarak oluşturulabilirler. Doğal olarak oluşan polimerler arasında proteinler, nişastalar, selüloz ve lateksler bulunur. Sentetik polimerler, büyük ölçekte ticari olarak üretilirler ve geniş bir özellik yelpazesine ve kullanımın alanına sahiptirler. Yaygın olarak plastik denilen malzemelerin hepsi sentetik polimerlerdir. Polietilen, belki de en basit polimerdir ve tekrarlanan CH_2 birimlerinin oluşturduğu zincir yapıdadır. Etilen ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) ekleme polimerizasyonu ile üretilir. Bu polimerin yüksek elektrik iletkenliğinin keşfi, mikro elektronikte (organik yarıiletkenler) organik bileşiklerin kullanımına ilgiyi yoğunlaştırmıştır. Bu keşif, 2000 yılında kimyada Nobel Ödülü getirmiştir (Heeger, 2001). Poliasetilen, bir alken molekülüdür ve bu nedenle, doymamış karbon-karbon bağlarının özelliklerine sahiptir. Bu gibi yapıların, kapalı bir duruma gelmesi için aktivasyon enerjisi çok yüksektir. Zincir molekül, en az bir melez sp^2 karbon atomunu değiştirmek için ikiden fazla hidrojen atomuna ihtiyaç duyar. Kimyasal olarak kararsız olduğundan, poliasetilen kullanılarak daha kararlı veya belirgin uygulamalara has özelliklere sahip iletken organik polimerlerin üretimi üzerine çok sayıda sentetik çalışma yapılmıştır (Skotheim, 1986; Skotheim, 1997; Skotheim, 2007). Polipropilen, propilenin ($\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$) ekleme polimerizasyonu ile üretilir. Moleküler yapısı polietileninkine benzer ancak zincirin karbon atomları bir metil grubuna ($-\text{CH}_3$) sahiptir. Polipropilen, polietilenden biraz daha kırılımandır, ancak $40\text{ }^\circ\text{C}$ daha yüksek bir sıcaklıkta yumuşar. Çok çeşitli uygulamalarda kullanılan termoplastik bir polimerdir. Metil grubunun varlığı, mekanik özellikleri ve ısıl direnci artırırken, kimyasal direnci azaltır.

Polimerler, zincir davranışlarıyla baskın olan özelliklere sahip uzun zincir molekülüdür. Fiziksel özellikleri, polimer zincirinin boyutuna veya uzunluğuna bağlıdır. Örneğin, zincir uzunluğu arttıkça erime ve kaynama sıcaklıkları artar. Bu çalışmada; polimer molekülleri olan polipropilen, polietilen ve poliasetilen moleküler reaktifliği veya kararlılığı, sınır molekül orbital enerji değerleri (E_{HOMO} ve E_{LUMO}) ve bazı spektral sonuçların analiziyle araştırılıp yorumlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

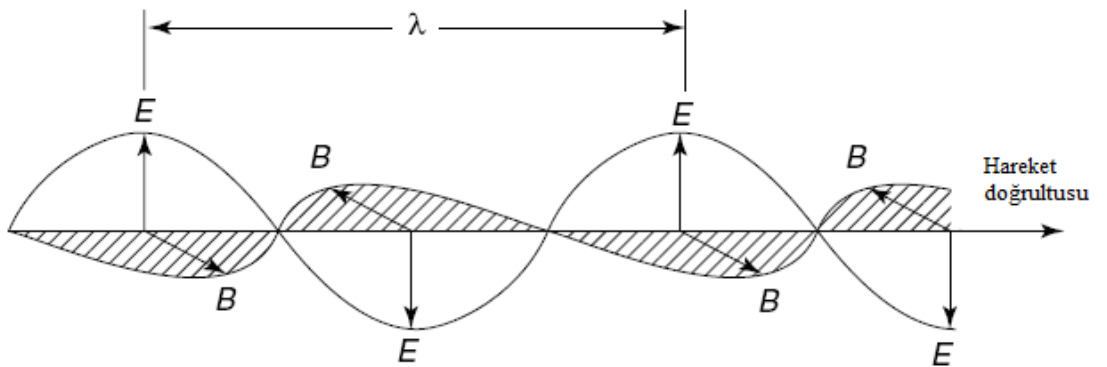
2.1. Spektroskopi

Spektroskopi, bir atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğer enerji düzeyine geçişleri sırasında soğurulan (absorbsiyon) veya yayılan (emisyon) elektromanyetik ışımının tespit edilerek ölçülmesi ve yorumlanmasıdır (Altınışik, 2004). Soğurma ve yayma Şekil 2.1'deki gibi gösterilebilir.



Şekil 2.1. Enerji düzeyleri geçişlerinde soğurma ve yayma

Elektromanyetik dalga, Şekil 2.2'deki gibi yayılma eksenine ve birbirlerine dik açılarda olan aynı fazda yayılan manyetik ve elektrik alanlar varlığıdır.



Şekil 2.2. Elektromanyetik dalga (Banwell ve McCash, 1996)

Elektromanyetik ışımaya tanecik ve dalga olarak davranır. Elektromanyetik ışımının dalga boyu, hız, frekans ve genlik gibi özellikleri klasik sinüs dalgası modeliyle incelenebilir. Ancak ışın enerjisinin soğurulması ve yayılması ile

ilgili olayların açıklanmasında dalga modeli yeterli olmamıştır. Bunun için tanecik modeli geliştirilmiştir. Metal bir yüzeyden ışığa ile elektronların koparılması (fotoelektrik olay), ışığa enerjisinin bir madde tarafından soğrulması ve yayımlanması olayları ışığın tanecik özelliği yani foton ile açıklanır (Altınışık, 2004).

2.1.1. Spektrum bölgeleri

Elektromanyetik dalganın sahip olduğu enerjiye, dalga boyuna, frekansa ve dalga sayısına göre spektrum bölgeleri tanımlanmıştır.

2.1.1.1. Radyo frekans bölgesi

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopileri bu bölgede incelenir. 3×10^6 - 3×10^{10} Hz frekansları arasında, 10 m - 1 cm dalga boyunda ve 0,001 - 10 joule/mol aralıklarına denk gelir. Enerji değişimi bir çekirdeğin ya da elektronun spininin terslenmesinden gelir.

2.1.1.2. Mikrodalga bölgesi

3×10^{10} - 3×10^{12} Hz frekansları arasında, 1 cm - 100 μ m dalga boyunda ve 10^3 - 10^5 joule/mol aralıklarına denk gelir. Dönme spektroskopisi bu bölgede incelenir.

2.1.1.3. Kırmızıaltı (infra-red) bölgesi

3×10^{12} - 3×10^{14} Hz frekansları arasında, 100 μ m - 1 μ m dalga boyunda ve 10^3 - 10^5 joule/mol aralıklarına denk gelir. Titreşim spektroskopisi bu bölgeye düşer. Kimyacılar için en değerli spektroskopik bölgedir. Titreşim hareketi esnasında dipol moment değişimi olması gerekir.

2.1.1.4. Görünür ve ultra-viyole bölgesi

3×10^{14} - 3×10^{16} Hz frekansları arasında, 1 μm - 10 nm dalga boyunda ve 10^5 - 10^7 joule/mol aralıklarına denk gelir. Atom veya moleküllerde dış kabuktaki elektronların uyarılmasıyla ortaya çıkan elektronik geçişlerle bu bölgede incelenir (Akar, 2011).

2.1.1.5. X- ışınları bölgesi

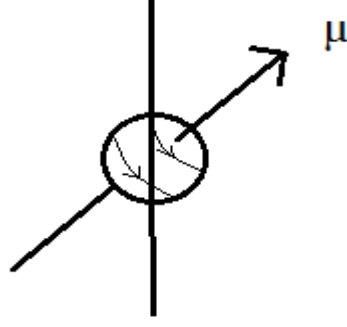
3×10^{16} - 3×10^{18} Hz frekansları arasında, 10 nm - 100 pm dalga boyunda ve 10^7 - 10^9 joule/mol aralıklarına denk gelir. İç elektronları içeren enerji değişimlerin incelendiği bölgedir.

2.1.1.6. γ -ışını bölgesi

3×10^{18} - 3×10^{20} Hz frekansları arasında, 100 pm - 1 pm dalga boyunda ve 10^9 - 10^{11} joule/mol aralıklarına denk gelir. Çekirdek içi geçişleri inceler.

2.2. Nükleer Magnetik Rezonans

NMR'ın çalışması, atom numarası veya kütle numarası tek sayı olan atomların çekirdeklerinin dış bir manyetik alanın etkisi altındayken uygun radyo frekansındaki bir foton ile rezonansa gelmesi ile olur. Bir molekülün proton ve karbon NMR spektrumları incelendiği zaman elde edilen bilgiler daha detaylıdır. Çekirdek kendi etrafında döndüğü için pozitif yükte bu eksen etrafında bulunan dairesel yörüngede hareket eder. Bu yükün hareketi, elektrik akımını oluşturur. Elektrik akımı, çevresinde bir manyetik alan oluşturur. Ekseni etrafında dönen çekirdekte yüklü olmasından dolayı bir manyetik alan oluşturur (Balcı, 1999). Böylece çekirdekte Şekil 2.3'de gibi mıknatıs gibi davranır. Çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanın momenti ise μ ile gösterilir.



Şekil 2.3. Çekirdeğin presesyon hareketi

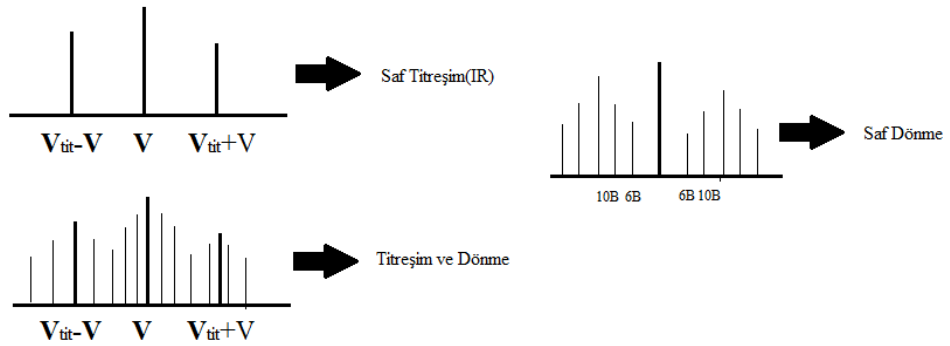
Bir çekirdeğin açısal momentum ile manyetik momenti arasındaki bağıntı;

$$\mu = \gamma L \quad (2.1)$$

dır. Burada μ manyetik moment, γ jiromanyetik moment ve L açısal momentumdur.

2.3. Raman Spektroskopisi

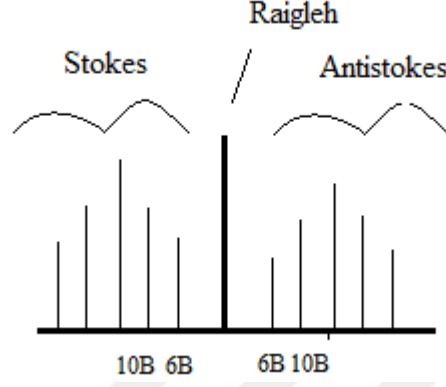
Moleküllerin saf dönme ve titreşim dönme geçişlerinin incelendiği spektroskopi dalıdır. Olaylar spektroskopide Şekil 2.4'deki gibi gözükürler.



Şekil 2.4. Saf titreşim, saf dönme, titreşim - dönme olaylarının spektrumda gösterimi

Bir titreşim türünün Ramanda gözlenebilmesi için geçiş süresince molekülün kutuplanma yatkinliğinin değişmesi gerekir. Kutuplanma yatkinliği bağ uzunluğuyla ters orantılı bir büyüklüktür. Raman, saçılma geçişlerinin

incelendiği daldır. Bir ışın madde üzerine düştüğünde Şekil 2.5'deki gibi bir kısmı aynı frekansta (Raigleh), bir kısmı daha düşük frekansta (Stokes) ve bir kısmıda daha yüksek frekansta (Antistokes) olmak üzere saçılır.



Şekil 2.5. Raigleh, Stokes ve Antistokes saçılmaları

Dipol ile elektriklenme bağıntısı arasındaki ilişki;

$$\mu = \alpha \epsilon \quad (2.2)$$

Burada μ dipol moment, α polarlanma ve ϵ elektriklenmeyi temsil eder. Ve enerji;

$$\epsilon_J = B J(J + 1) \quad (2.3)$$

ile verilir.

2.4. Kırmızıaltı Spektroskopisi (IR)

İnfrared spektropisi veya titreşim spektroskopisi diye de adlandırabiliriz. Moleküle gönderilen kızılötesi ışınların molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurular. Çünkü elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili değildir. Ancak atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların genliğini arttırır. Moleküldeki titreşim ve dönme düzeyleri arasında bir geçişe imkan verebilir. İnfrared ışını soğurulması

için bir molekülün dönme veya titreşim hareketi sonunda dipol momentinde net bir değişme olması gerekmektedir. Bağ uzunluğunda veya bağ açılarında meydana gelen değişme, dipol momentin değişimine sebep olur. Eşit iki atom (homo nükleer) moleküllerinde titreşim ve dönme esnasında dipol momentinde net bir değişme olmayacağı için infrared bölgede soğurma olmaz (Rıdvan, 2011).

IR ile, organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi ve iki organik bileşiğin aynı olup olmadığının anlaşılmasında kullanılır. İnfrared, dalga sayısı, dalga boyu ve frekansa göre 3'e ayrılır.

Uzak İnfrared: Ağır atomların titreşimleri incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönüş hareketleri de incelenebilir.

Orta İnfrared: Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerin gözlemlendiği bölgedir.

Yakın İnfrared: Molekül titreşimlerinin üst ton ve harmoniklerin gözlemlendiği bölgedir.

İki atomlu moleküllerin titreşimini incelemek için harmonik yaklaşım modelinden yararlanır. İki atom bir arada bulunduğu ikisinde pozitif yüklü çekirdekleri ve negatif yüklü elektron bulutları arasında bir itme meydana gelir. Bir yandan da bir atomun çekirdeği ile diğerinin elektronları arasında bir çekme oluşur. Bu kuvvetlerin denge haline gelip ve sistem toplam enerjisi minimum olduğu ortalama çekirdekler arası uzaklıkta atomlar bağ yapıp birleşerek molekül oluşturur. Bu bağın uzayıp sıkışması da bir yaya benzetilip Hooke kanuna benzediği söylenir. Kütle yay sisteminin enerji ifadesi $\frac{1}{2}kx^2$ ile verilir. Bu ifade Schrödinger dalga denkleminde yerine yazılır. Şekil 2.6'da gösterilen bu durumda titreşim enerji düzeyleri;

$$E_v = \hbar\omega\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (2.4)$$

elde edilir. Burada ω ;

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.5)$$

dır. k yay sabiti, μ ise indirgenmiş kütedir. Ve;

$$\mu = \frac{m_1.m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.6)$$

şeklindedir. Spektroskopik birim cm^{-1} çevrilirse harmonik titreşkenin kuantumlu enerji değerleri;

$$\varepsilon_v = \frac{E_v}{hc} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\bar{\omega}_{tit.} \quad \text{cm}^{-1} \quad (2.7)$$

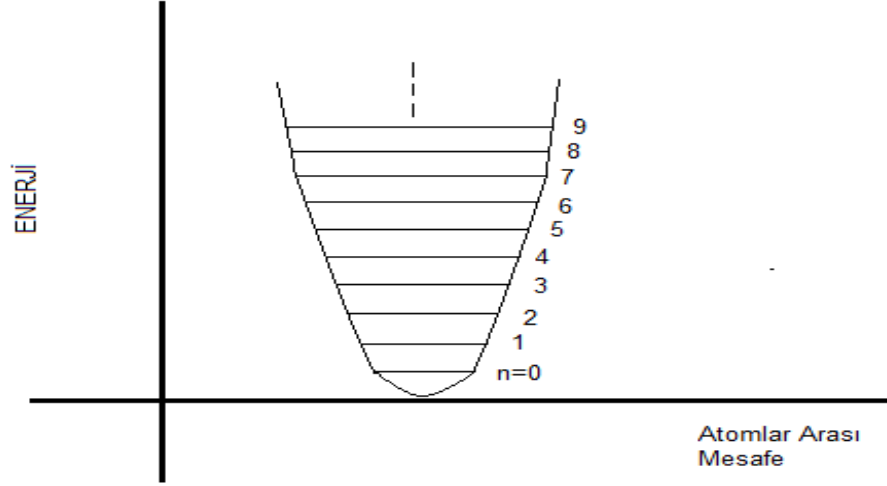
olur. Burada $\bar{\omega}_{tit.}$ titreşim frekansı, ν ise titreşim kuantum sayısıdır.

$$\nu = 0 \text{ ise } \varepsilon_0 = \frac{1}{2}\bar{\omega}_{tit.} \quad (2.8)$$

$$\nu = 1 \text{ ise } \varepsilon_1 = \frac{3}{2}\bar{\omega}_{tit.} \quad (2.9)$$

$$\nu = 2 \text{ ise } \varepsilon_2 = \frac{5}{2}\bar{\omega}_{tit.} \quad (2.10)$$

bulunabilir.



Şekil 2.6. Basit harmonik hareket yapan iki atomlu bir molekül için titreşim enerji seviyeleri

Fakat gerçek bir molekülün titreşim hareketi harmonik olaya uymamaktadır. Her molekülün bir ayrışma enerjisi olacağından belli bir enerjiden sonra bağlar Şekil 2.7'de olduğu gibi kopacaktır ve molekül atomlara ayrışacaktır. Bu yüzden gerçek moleküllerin titreşim hareketi incelenirken anharmonik yaklaşımı kullanırız. Bunun için Morse potansiyeli referans alınır.

$$V(x) = hcD_{ayr}(1 - \exp(-ax))^2 \quad (2.11)$$

$$a = \left(\frac{k}{2hcD_{ayr}}\right)^{1/2} \quad (2.12)$$

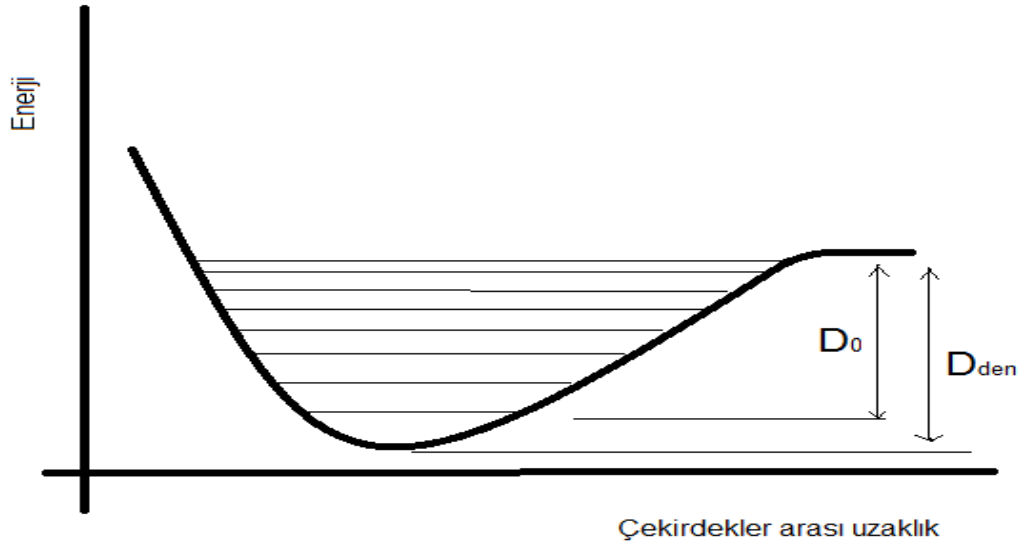
şeklindedir. D_{ayr} . molekülün ayrışma enerjisi, a ise moleküle bağlı bir sabittir ve sistemin enerjisi;

$$\varepsilon_t = \left(v + \frac{1}{2}\right)\bar{\omega}_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\omega}_e x_e + \dots \quad cm^{-1} \quad (2.13)$$

dir. Burada;

$$\omega\chi_e = \frac{\alpha^2 \hbar}{2\mu} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.14)$$

olmaktadır. Burada $\bar{\omega}_e$ dalga sayısı cinsinden ifade edilen titreşim frekansı ve χ_e anharmoniklik sabitidir, χ_e her zaman küçüktür ($\approx 0,01$) ve bu nedenle enerji düzeyleri v artıkça birbirine yaklaşır.



Şekil 2.7. İki atomlu molekülde anharmonik durumda titreşim enerji düzeyleri

2.4.1. Çok atomlu moleküllerin titreşim türleri

N tane atomun uzaydaki yerini tespit etmek için 3 boyuta ihtiyaç vardır. N atomlu bir molekülün 3N tane serbestlik derecesi vardır. Bunlardan 3 tanesi dönme, 3 tanesi öteleme serbestlik derecesine aittir. N atom sayısı olmak üzere, doğrusal (linear) olmayan moleküllerde 3N-6 serbestlik derecesi vardır. Doğrusal (linear) moleküllerde ise 3N-5'tir. N atomlu molekülün (N-1) tane bağ gerilmesi, 2N-4 (linear), 2N-5 (linear olmayan) tane açı bükülme titreşimi bulunur.

Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi esnasında yapabileceği 4 temel titreşim hareketleri vardır.

2.4.1.1. Gerilme titreşimi

Moleküldeki atom ya da atomların bağ eksenini boyunca hareket etmesiyle, atomlar arasındaki mesafenin uzayıp kısılmasıdır. Tüm bağların aynı anda uzaması veya kısılması durumuna simetrik gerilme hareketi denir ve " ν_s " ile gösterilir. Biri yada bir kaç uzarken diğerlerinin kısılması ya da tam tersi olan biri ya da bir kaçının kısılması diğerlerinin uzaması durumuna asimetrik gerilme hareketi denir ve " ν_{as} " ile gösterilir.

2.4.1.2. Açık bükülme titreşimi

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişmesi ile oluşan titreşim hareketidir. Atomların yer değiştirme vektörleri bağ doğrultularına diktir. " δ " ile gösterilir. Kendi içerisinde 4'e ayrılır. Bunlar makaslanma, sallanma, kıvrılma ve dalgalanmadır.

2.4.1.3. Burulma titreşimi

İki düzlem arasındaki açının bir bağ ya da açıyı bozacak şekilde değişimine neden olan titreşim hareketidir ve τ ile ifade edilir.

2.4.1.4. Düzlem dışı açık bükülme titreşimi

Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görüldüğü ve hareketin biçimsel özelliğinden dolayı şemsiye titreşimi de denir. Düzlem dışı açık bükülmesi, atomların hareketi ile bir düzlemin yok edilmesi hareketidir ve " γ " ile sembolize edilir (Gans, 1971; Bishop, 1973; Gündüz, 2002; Willock, 2009; Özen, 2011).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada Gaussian 09W yazılım paketi ve Gauss View 5 moleküler görselleştirme programı kullanıldı. Geometrik optimizasyonlar, büyük moleküler yapılar için daha doğru bilgi almada neredeyse en iyi yaklaşım olarak uygulanan, yoğunluk fonksiyonel kuramı (DFT) yöntemiyle B3LYP/6-311++G (d,p) seviyesinde yapıldı. IR spektrumları yine aynı seviyede ve NMR spektrumları ise HF/6-31G(d) seviyelerinde hesaplandı. NMR spektrumlarında tetrametilsilan (TMS) referans molekül olarak kullanıldı.

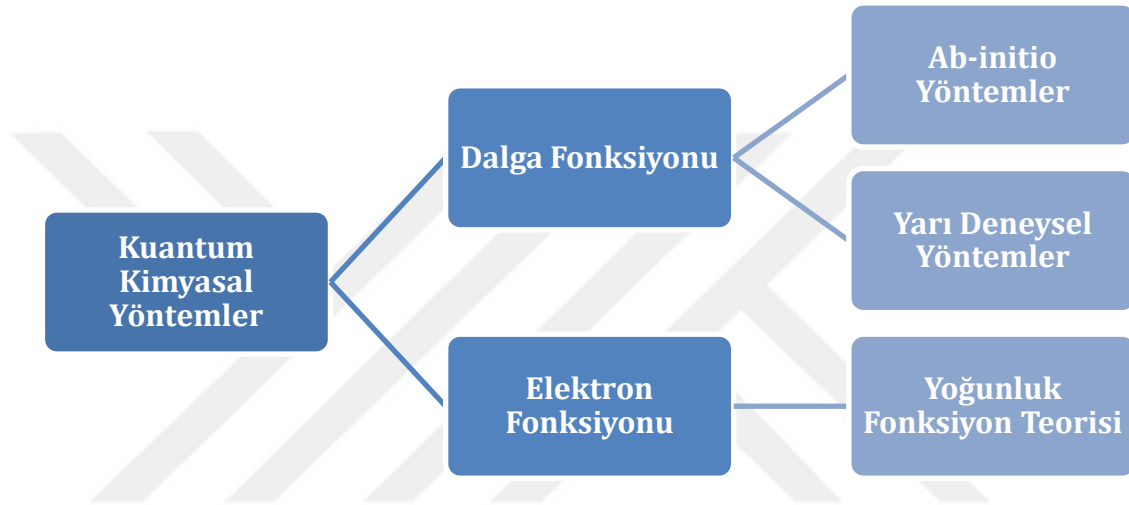
Gaussian 09W moleküler mekanik, ab initio yöntemleri ve yarı denel içeren oldukça kapsamlı bir programdır. Bu üç yöntem, çok sayıda teori ve temel set seçeneğine sahiptir. Gaussian 09W programı ile atom ve moleküllerin enerjileri hesaplanabilir, geometrik optimizasyonları yapılabilir ve enerjiye bağlı olan titreşim frekansları, kuvvet sabitleri ve dipol momentleri hesaplanabilir. Program, potansiyel enerji yüzeyinde dolaşarak minimumlar, geçiş halleri ve tepkime güzergâhını tarayabilir. Molekül dalga fonksiyonunun kararlılığını test edebilir. Ayrıca IR ve Raman spektrumları, termokimyasal özellikleri, bağ ve tepkime enerjileri, molekül orbitalleri, atom yükleri, çok kutuplu momentler, NMR ve manyetik duyarlılık titreşimsel şiddetleri, elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjileri, kutuplanabilirlik ve hiperkutuplanma, elektrostatik potansiyel ve elektron yoğunluğu gibi pek çok özelliğin atomlar ve moleküller için hesaplanmasına olanak tanır. Tüm bu özellikler gaz fazında, çözelti içinde ve kristal yapılarında hesaplanabilir. Hesaplamalarda atom veya molekülün temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir (Eren, 2014).

Gauss View 5 Gaussian paket programını görselleştirmek için hazırlanmış bir grafik ara yüzdür. Gauss view molekülleri görsel hale getirir onları istediğimiz gibi döndürmemize, hareket ettirmemize ve moleküllerde değişiklik yapmamıza olanak sağlar. Ayrıca karmaşık hesaplamalar için dahi kolaylıkla giriş dosyaları hazırlamamızı sağlar. Gaussian programı tarafından hesaplanan sonuçları grafiksel olarak incelememize olanak sağlar. Bu sonuçlar; optimize edilmiş moleküler yapılar, moleküler orbitaller, elektrostatik potansiyel yüzeyi, atomik

yükler, IR, Raman, NMR, VCD spektrumları, titreşim frekanslarına bağlı normal mod animasyonları gibi sıralanabilir (Eren, 2014).

3.1. Ab-initio Yöntemler

Kuantum kimyasal yöntemler, moleküler yapı ve enerji tayinini kuantum mekaniği kurallarıyla yaptığı yöntemlerdir. Kuantum kimyasal yöntemler 3'e ayrılır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Kuantum Kimyasal Yöntemler

Bu yöntemde denklemler kuantum teorisine dayalı türetilmiştir ve deneysel veri içermez. Schrödinger denkleminin oluştuğu diferansiyel denklem çözümüne bazı seviyelerde yaklaştırma yapılarak denklem çözülmeye çalışılır. Çok iyi nitel sonuçlar verebilir ve doğruluk sistematik arttırılabilir. Hesaplamalarda dalga fonksiyonları ve yük yoğunluğu açıkça ortaya çıkmaz fakat Hamiltonyen elemanları ve üst üste binme (overlap) matrisleri, ilk-ilkeler yöntemlerine ait sonuçların rahatlıkla türetilebileceği baz setleri olarak adlandırılan basit parametrik fonksiyonlar şeklinde sunulmaktadır (Öner 2012). Hartree-Fock (HF) en temel ab initio yöntemidir.

3.1.1. Hartree Fock öz uyumlu alan yöntemi

Hartree-Fock metodu, kapalı kabuk elektronlarını tek bir Slater determinantı ile göstermektedir. Molekül orbitalleri, bir elektronun, her bir elektronun ortalama potansiyel enerji alanında hareket etmesi eşitliğinin çözümünden elde edilmektedir. Bu bağımsız tanecik modeli, elektronların hareketi arasındaki korelasyonu yok saymaktadır. Büyük temel setlerde bile elektron korelasyonunun tam olarak tanımlanamaması Hartree-Fock teorisinin en büyük eksikliğidir. Bu sınırlama Hartree-Fock teorisine hesaplanan enerjilerin gerçek değerinden daha yüksek olmasına neden olmaktadır (Kınal, 2013).

HF yaklaşımında sistemi açıklamak için gerekli olan dalga fonksiyonu bağımsız parçacık modeline göre yazılır. Bu modelde moleküler orbitallerden elde edilen dalga fonksiyonu, hidrojen atomlarının bir kombinasyonu olarak ele alınır. Böylelikle çok elektronlu bir molekülün dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır (Orville ve Thomas, 1974; Köksal ve Gümüş, 1999; Kazici, 2013).

Çok elektronlu bir molekül için dalga fonksiyonu

$$\psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\right) = \psi\left(\vec{r}_1\right) \psi\left(\vec{r}_2\right) \dots \psi\left(\vec{r}_N\right) = \prod_{i=1}^N \psi_i\left(\vec{r}_i\right) \quad (3.1)$$

şeklinde yazılır. Burada yaklaşık dalga fonksiyonu, hidrojen atomunun farklı enerji seviyelerine karşılık gelen atomik orbitaller türünden verilmiştir. İki elektrona sahip helyum (He) atomu için Hartree Fock yaklaşımını inceleyelim.

He atomu için dalga fonksiyonu;

$$\psi\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2\right) = \psi\left(\vec{r}_1\right) \psi\left(\vec{r}_2\right) \quad (3.2)$$

şeklinde yazılır. Bundan ikinci elektron için yük yoğunluğu ise;

$$\rho(\vec{r}) = \int \psi^*(\vec{r}_2) \psi(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \quad (3.3)$$

olur. HF yaklaşımında atom veya moleküldeki her elektronun kendisi dışındaki çekirdek ve elektronların oluşturmuş olduğu bir etkin potansiyel altında hareket ettiği kabul edilir. Bundan dolayı elektronların kendi kendilerine uyguladığı etkin potansiyeli;

$$V_1^{etkin}(\vec{r}_1) = \int d\vec{r}_2 \psi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi(\vec{r}_2) \quad (3.4)$$

biçimindedir. Etkin potansiyeli elde ettikten sonra bir elektron için Hamiltonyen;

$$H_1^{(0)}(\vec{r}_1) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Z_1 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \quad (3.5)$$

olur. Atomik birime göre $\hbar = 1$, $m=1$, $e=1$, ve $k_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$ alınır, Denk. (3.5)

fiziksel bir sabite bağlı kalmadan;

$$H_1^{(0)}(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z_1}{r_1} \quad (3.6)$$

şeklinde yazılır. Etkin Hamiltonien Denk. (3.4) ve (3.6) toplamı olarak;

$$H_1^{(etkin)}(\vec{r}_1) = H_1^{(0)}(\vec{r}_1) + V_1^{(etkin)}(\vec{r}_1) \quad (3.7)$$

$$H_1^{(etkin)}(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z_1}{r_1} + \int d\vec{r}_2 \psi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi(\vec{r}_2) \quad (3.8)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (3.8) için Schrödinger dalga denklemi;

$$H_1^{(etkin)}(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_1) = \varepsilon_1 \psi(\vec{r}_1) \quad (3.9)$$

olur. Denklem (3.9), helyum atomundaki bir elektron için elde edilen Hartree Fock denklemidir. Helyum atomunun enerji değerini bulabilmek için varyasyon metodu kullanılır. Varyasyon metodu, bir sistemin kararlı olduğu taban durum enerjisini, enerjiyi minimize ederek bulmayı amaçlar (McQuarrie, 1983; Kazici, 2013).

Helyum atomu için varyasyon metodu kullanılarak enerji ifadesi;

$$E = \iint \psi^*(\vec{r}_1) \psi^*(\vec{r}_2) H \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.10)$$

olur. Denklem (3.8) de bulunan, Denk. (3.10)'da yerine yazılırsa;

$$E = \left\{ \begin{aligned} & \int d\vec{r}_1 \psi^*(\vec{r}_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right) \psi(\vec{r}_1) + \int d\vec{r}_2 \psi^*(\vec{r}_2) \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} \right) \psi(\vec{r}_2) \\ & + \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi^*(\vec{r}_1) \psi^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \end{aligned} \right. \quad (3.11)$$

elde edilir. Sonuçtaki ilk iki integral enerji, üçüncü integral ise Coulomb integralleridir.

3.2. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) Yöntemi

Atom, molekül ve katıların elektronik yapı taban durumu özelliklerini hesaplamada en yaygın kullanılan yaklaşımdır. Kuantum mekanik yasalarını kullanarak bir malzemenin doğasını nicel olarak incelemeyi amaçlar. Temel

değişken olarak, çok-elektron dalga fonksiyonu yerine tek-elektron yoğunluğu kabul edilir. Verilen yoğunluk ifadesi, N dalga fonksiyonunun $3N$ tane koordinatının değil de sadece üç tane uzaysal koordinatın fonksiyonudur. Böylece DFT, büyük sistemleri bile hesaplama kolaylığı taşımaktadır. Elektronlar arasındaki etkileşim terimlerini daha hassas olarak modellemek mümkündür. Taban durumu enerjisi, elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyoneli şeklinde yazılabilir. Enerji fonksiyoneli etkileşmeyen bir elektron sistemi üzerinden tanımlanarak tek-parçacık Schrödinger denklemlerini türetilir (Öner, 2012).

Hartree-Fock teorisi, sistemdeki çekirdek ve elektronlar ile ayrı ayrı etkileşimde bulunan tek bir elektronu baz alırken DFT tüm elektron sistemini tek bir yoğunluk fonksiyonu ile temsil eder. DFT, bir taban durumu teorisi olmakla birlikte uyarılmış sistemleri açıklamada başarılı değildir lakin farklı yaklaşımlar ile uyarılmış durumlara veya zamana bağlı potansiyellere uygulanabilmektedir. Ayrıca manyetik katılar ve açık kabuklu sistemler için de uygun bir yaklaşımdır. Hesaplamalar için Yerel Yoğunluk Yaklaşımında (LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımında (GGA) sırası ikisini de kullanabilmektedir (Öner, 2012).

3.2.1 B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu

DFT teorisi değiş-tokuş korelasyon enerjisi için iyi sonuçlar verir fakat kinetik enerji için etkili değildir. HF ise bu durum tam tersidir. Bu sebeple tam enerji hesabı için, yalnız HF ya da DFT yerine, bu modellerin her ikisinde enerji ifadeleri toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmış ve karma modeller ortaya konulmuştur. Bu modeller ile HF ve DFT modellerine kıyasla moleküller için hesaplanan bağ uzunlukları, toplam enerji ve iyonizasyon enerjileri gibi birçok nicelik için daha iyi sonuçlar elde edilmektedir (Kazici, 2013).

Kinetik enerji fonksiyonelleri (H28, TF27,...), Değiş tokuş enerji fonksiyonelleri (F30, D30,...), Korelasyon enerji fonksiyonelleri (LYP,VWN,...) gibi enerji fonksiyonelleri sık karşılaşılan fonksiyonellerdir. Becke, korelasyon ve değiş tokuş enerjisi (E_{Karma}^{xc}) için karma model çıkarmıştır ve model karma enerji;

$$E_{Karma}^{xc} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (3.12)$$

şeklinde verir. Bu denklemdaki c'ler deneysel verilerden türetilmiş sabitlerdir (Becke, 1993).

3.3. Temel Setler

Teorik hesaplamalarda bir sistemdeki atomik orbitalleri matematiksel olarak temel setler ile ifade edebiliriz. Standart temel setler, orbitalleri oluşturmak için gaussian fonksiyonlarının doğrusal bileşimini kullanır. Moleküler orbital, atomik orbitallerinin doğrusal toplamı ile elde edilir. Gaussian 09 programı, içerdiği fonksiyon türü ve sayısına göre sınıflandırılabilen birçok temel seti yapısında bulundurur (Ditchfield vd., 1971; Dirlik, 2013).

Temel setler fonksiyonların sayısına ve türüne göre STO-3G, 6-31G, 6-31G*, 6-31+G*..... gibi çeşitli sembollerle gösterilir. Temel settteki temel fonksiyon sayısı ne kadar fazla ise yapılan hesaplamalar o kadar doğruya yakın sonuçlar olur. 6-31G, split valans temel settir. Bu temel set 3 farklı temel fonksiyonun doğrusal bileşimi oluşturur. Birinci temel fonksiyonu 6 tane s-tipi atomik gaussian fonksiyonları, ikinci temel fonksiyonun 3 tane sp-tipi atomik gaussian fonksiyonları, üçüncü temel fonksiyonun ise 1 tane sp-tipi atomik gaussian fonksiyonlarından oluştuğunu belirtir. Polarize temel setler yukarıda bir atomun temel hali için gerekli olan temel fonksiyonlar dışındaki orbitalleri hesaba katar. Bu temel setler karbon atomlarına d-fonksiyonlarını, hidrojen atomlarına p-fonksiyonlarını, geçiş metallerine f-fonksiyonlarını ekler. Örneğin, 6-31G(d) temel seti ağır atomlara (C, N, O....) d-fonksiyonlarının eklendiğini belirtir ve "6-31G*" sembolüyle de gösterilir. Diffuse fonksiyonları içeren temel

setler, elektronların nispeten çekirdekten uzak olduğu (uyarılmış haller gibi) sistemler için kullanılır. Örneğin, 6-31+G* [6-31G(d)] temel seti 6-31G* temel setine hidrojen dışındaki ağır atomlar için diffuse fonksiyonların eklendiğini belirtir ve "+" işareti ilavesiyle belirtilir. Hem ağır atomlar hem de hidrojen atomları için "++" işareti ile verilir. Ayrıca temel fonksiyon sayısı arttırılarak daha büyük temel setler elde edilebilir (Ditchfield vd., 1971; Dirlik, 2013).



4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE SONUÇLAR

4.1. Teorik Hesaplamalar

En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) adlandırılan sınır orbitaller, en önemli orbitallerdir. HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark molekülün sertlik ve yumaşaklığını belirlemede yardımcı olur.

Kuramsal yoğunluk fonksiyonel teorisinde, global sertlik (η), elektronegatiflik (χ) ve kimyasal potansiyel (μ) gibi kimyasal reaktivite indeksleri, sabit dış potansiyelde $[V(r)]$ elektron sayısına (N) göre elektron enerjisinin (E) türevleri olarak tanımlanır. Bu teori çerçevesinde, bahsedilen kimyasal özellikler;

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V(r)} \quad (4.1)$$

$$\eta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V(r)} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{V(r)} \quad (4.2)$$

N elektron sayısı, E elektron enerjisi olmak üzere Denk. (4.1) ve (4.2) ile verilir (Parr ve Chattaraj, 1991; Chermette, 1999).

Koopmans teoremine göre, en yüksek dolu moleküler orbital enerjisinin (E_{HOMO}) negatifi ve en düşük boş moleküler orbital enerjisinin (E_{LUMO}) negatifi sırasıyla, iyonlaşma enerjisine (I) ve elektron ilgisine (A) karşılık gelir. Yani;

$$I = -E_{\text{HOMO}} \text{ ve } A = -E_{\text{LUMO}} \quad (4.3)$$

dir (Koopmans, 1933). Bu teoremin bir sonucu olarak elektronegatiflik, kimyasal potansiyel ve global sertlik ise;

$$\chi = -\mu = \frac{I+A}{2} \quad (4.4)$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (4.5)$$

İle ifade edilebilir (Islam ve Ghosh, 2011).

Global yumuşaklık (S), global sertliğin (η) tersi;

$$S = \frac{1}{\eta} = - \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V(r)} \quad (4.6)$$

olarak tanımlanır (Yang ve Parr, 1985).

Parr tarafından bulunmuş global elektrofilisite indeks (w);

$$w = \frac{\mu^2}{2\eta} = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (4.7)$$

ile verilir (Parr vd., 1999). Bu indeks bazında bir kimyasal bileşiğin elektrofilisite indeksi, onun elektronegatifliği ve kimyasal sertliğine bağlıdır. Nükleofilisite indeks (ε), elektrofilisite indeksinin tersi olarak;

$$\varepsilon = \frac{1}{w} \quad (4.8)$$

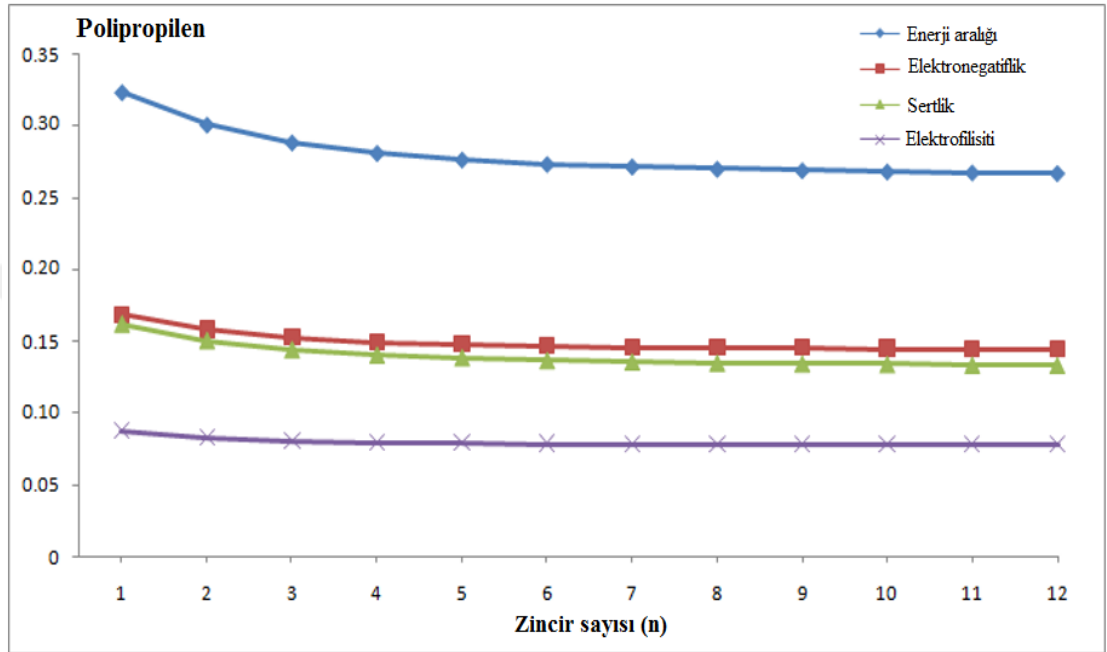
ile ifade edilir (Chattaraj vd., 2006).

4. 2. Sonuçlar

4.2.1. Polipropilen

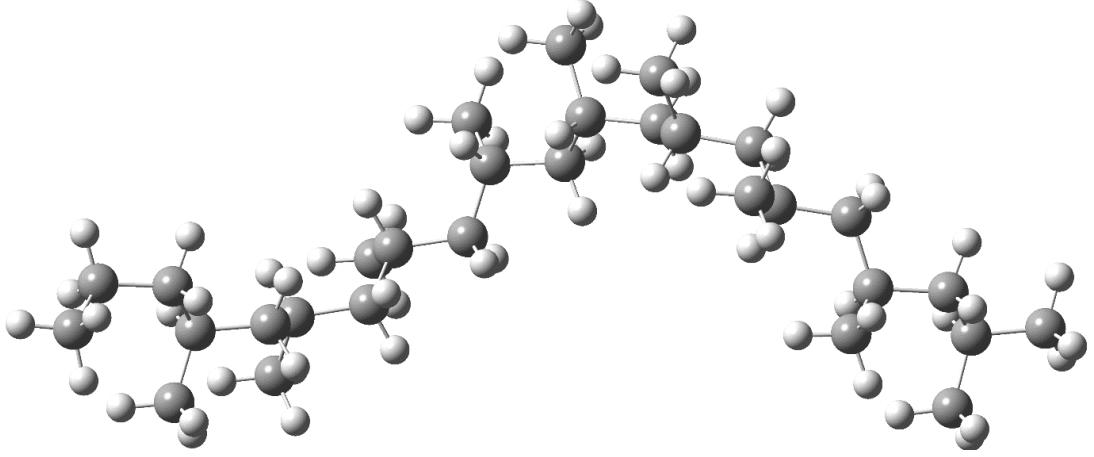
Geometrik optimizasyonlar B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde yapıldıktan sonra molekülün global reaktivite parametreleri ve IR spektrumları yine aynı seviyede, NMR spektrumları ise HF/6-31G(d) seviyesinde hesaplandı. NMR spektrumlarında tetrametilsilan (TMS) referans molekül olarak kullanıldı. Geometrik optimizasyon sonuçları ışığında polipropilen polimer molekülü için

zincir sayısına (n) bağı global reaktiflik parametreleri; E_{HOMO} , E_{LUMO} , $E_{LUMO}-E_{HOMO}$ enerji farkı (ΔE), iyonlaşma enerjisi (I), elektron ilgisi (A), kimyasal potansiyel (μ), elektronegatiflik (χ), sertlik (η), yumuşaklık (S), elektrofilisite indeks (ω) ve nükleofilisite indeks (ε) değerleri Çizelge 4.1'de, onların bir kısmı için değişim grafikleri Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Polipropilen için zincir sayısına (n) bağı olarak bazı global reaktiflik parametrelerinin değişimi

B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanmış polipropilenin optimize moleküler yapısı (n = 10 için) Şekil 4.2'de verilmiştir. Bulunan bu spiral form yapı, literatürdeki kristal yapı sonuçlarıyla uyumludur (Hahn vd., 2001; van der Burgt, 2002).



Şekil 4.2. Polipropilenin B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanmış optimize moleküler yapısı (n = 10 için)

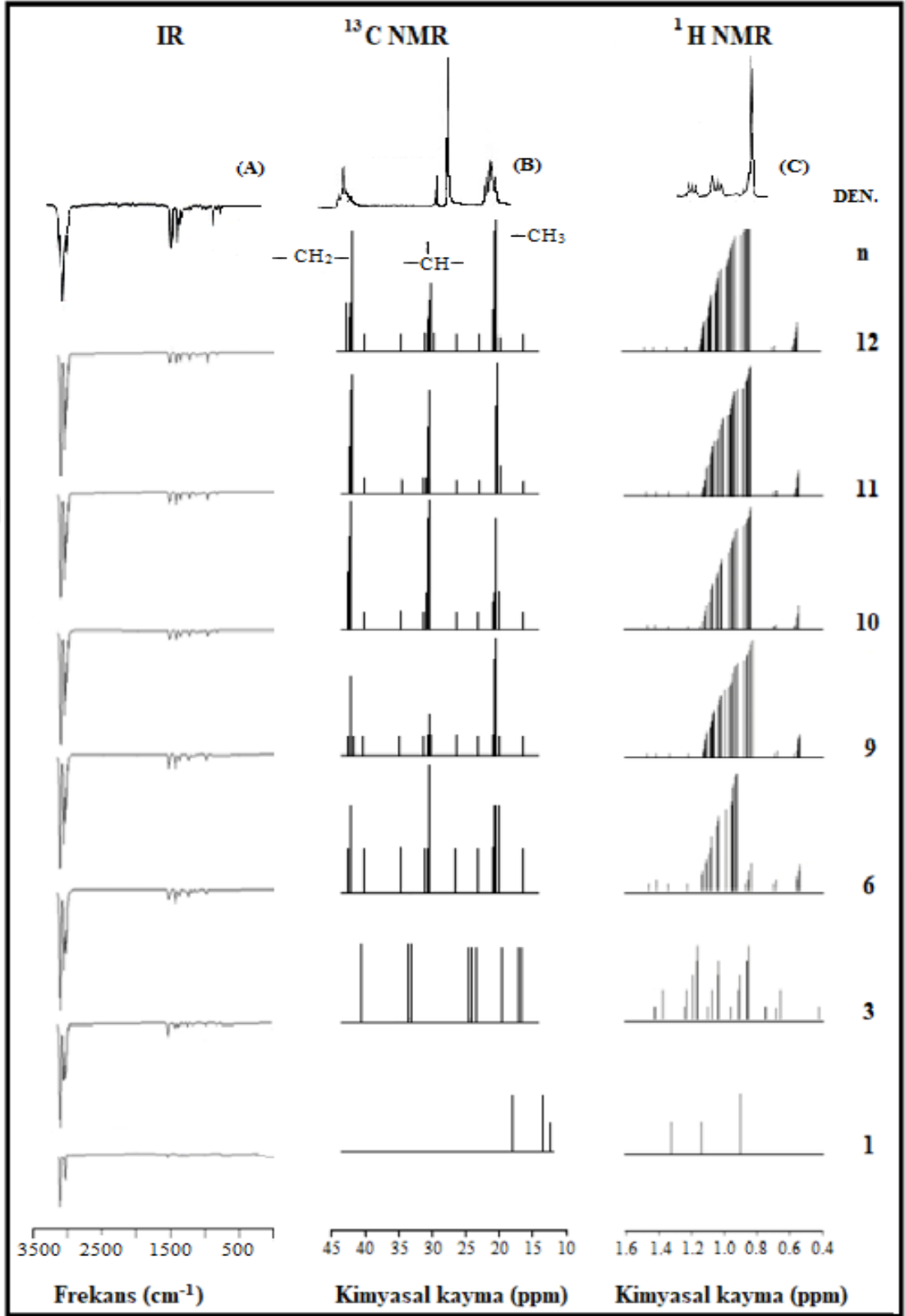
HOMO enerjisi bir molekülün elektron verme kabiliyetini, LUMO enerjisi elektron alma kabiliyetini gösterir. ΔE , önemli bir parametre olup bir molekülün reaktifliğinin fonksiyonudur. Yumuşaklık ise elektron alma kabiliyetinin, sertlik molekülün polarize olma kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Sertlik ve yumuşaklık, bir molekülün reaktif davranışı hakkında önemli bilgi verir. Bu nedenle düşük enerji aralığına sahip bir molekül, daha kolay polarize olabilen ve genellikle yüksek bir kimyasal tepkime veren düşük kinetik kararlılık yumuşak molekül olarak adlandırılırken, bunun tersi özelliklere sahip molekül ise sert molekül olarak adlandırılır (Yang ve Parr, 1985; Asiri vd., 2016).

Çizelge 4.1. Polipropilen için B3LYP/6-311++G (d,p) seviyesinde hesaplanmış zincir sayısına (n) bağlı olarak global reaktivlik parametreleri

n	E_{HOMO}	E_{LUMO}	Enerji farkı (ΔE)	İyonlaşma enerjisi (I)	Elektron ilgisi (A)	Kimyasal potansiyel (μ)	Elektronega- tifiklik (χ)	Sertlik (η)	Yumuşak- lık (S)	Eektro- filisiti (ω)	Nükleo- filisiti (ϵ)
1	-0,33026	-0,00671	0,32355	0,33026	0,00671	-0,16848	0,16848	0,16177	6,18142	0,08773	11,3986
2	-0,30876	-0,00785	0,30091	0,30876	0,00785	-0,15830	0,15830	0,15045	6,64650	0,08327	12,0091
3	-0,29712	-0,00863	0,28849	0,29712	0,00863	-0,15287	0,15287	0,14424	6,93264	0,08100	12,3456
4	-0,29021	-0,00911	0,28110	0,29021	0,00911	-0,14966	0,14966	0,14055	7,11490	0,07968	12,5502
5	-0,28613	-0,00958	0,27655	0,28613	0,00958	-0,14785	0,14785	0,13877	7,23196	0,07904	12,6518
6	-0,28344	-0,01003	0,27341	0,28344	0,01003	-0,14673	0,14673	0,13670	7,31528	0,07874	12,7000
7	-0,28208	-0,01036	0,27172	0,28208	0,01036	-0,14622	0,14622	0,13586	7,36051	0,07868	12,7097
8	-0,28071	-0,01064	0,27007	0,28071	0,01064	-0,14567	0,14567	0,13503	7,40576	0,07857	12,7275
9	-0,27978	-0,01072	0,26906	0,27978	0,01072	-0,14525	0,14525	0,13453	7,43328	0,07841	12,7534
10	-0,27914	-0,01091	0,26823	0,27914	0,01091	-0,14502	0,14502	0,13411	7,45656	0,07840	12,7551
11	-0,27862	-0,01106	0,26756	0,27862	0,01106	-0,14484	0,14484	0,13378	7,47495	0,07840	12,7551
12	-0,27815	-0,01112	0,26703	0,27815	0,01112	-0,14463	0,14463	0,13351	7,49007	0,07833	12,7665

Şekil 4.1'deki grafikten ve Çizelge 4.1'deki değerlerden, molekülümüz için zincir uzunluğu (n) arttıkça, ΔE 'nin azaldığı görülmektedir. O halde, artan zincir uzunluğuyla molekülün kimyasal aktifliği de artmaktadır diyebiliriz. Benzer şekilde sertlik azalır veya yumuşaklık artar. Ancak $n=10$ 'dan sonra tüm bu değerler hemen hemen sabit kalmaktadır. Bu nedenle, bulunan bu zincir uzunluğunun, teorik olarak bu polimerin kimyasal özelliklerini araştırmada yeterli olduğunu söyleyebiliriz. Bu yorum, Şekil 4.3'de verilen teorik IR, ^1H NMR - ^{13}C NMR spektrumları ile de doğrulanabilir. Görüldüğü gibi $n=10$ 'dan sonra spektrumlarda bir değişim olmamaktadır (Akın, vd., 2018).

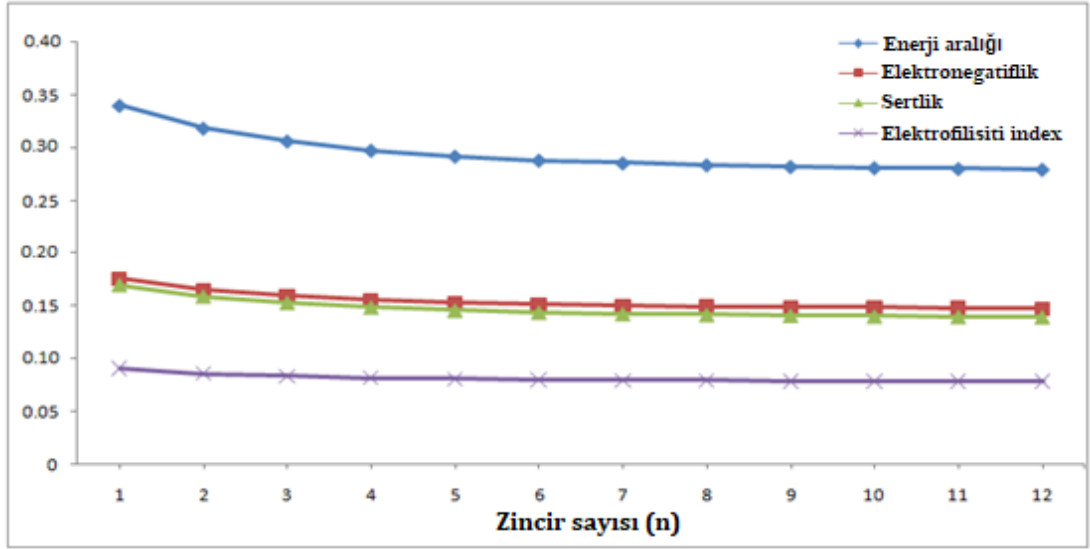
Elektronegatiflik, bir molekülün elektron çekme eğilimini gösteren dolayısıyla molekülün kimyasal aktifliğinin verimliliği açısından önemli bir parametredir. Şekil 4.1'den görüleceği üzere molekülümüzün elektronegatifliği zincir uzunluğunun artmasıyla azalır ve $n=4$ 'den sonra sabit kalmaktadır. Sanderson'un elektronegatiflik eşitleme ilkesine göre iki sistem arasındaki elektron transferi, elektronegatiflik değerleri birbirine eşit oluncaya kadar devam eder. İyonlaşma enerjisi, atomların ve moleküllerin kimyasal tepkimelerinin temel bir tanımlayıcısıdır. Yüksek iyonlaşma enerjisi, yüksek kararlılığı veya kimyasal durgunluğu gösterirken, küçük iyonizasyon enerjisi moleküllerin yüksek reaktifliğini gösterir (Chakraborty, 2010). Elektrofilisite indeks, bir molekülün elektron kabul etme eğilimini gösteren önemli bir parametredir. Nükleofilisite indeks ise elektrofilisite indeksin formüsel olarak tersidir. Çizelge 4.1'den de görüldüğü üzere molekülümüz için elektrofilisite indeks ve iyonlaşma enerji değerleri artan zincir uzunluğu ile azalır (nükleofilisite indeks değerleri artar) ve $n=10$ 'dan sonra neredeyse sabit kalırlar.



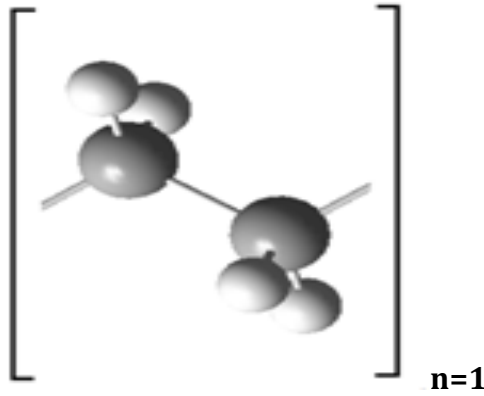
Şekil 4.3. Polipropilen zincir uzunluğuna (n) bağlı olarak hesaplanmış IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları (a) (Wangvd, 2017), (b) (Firme vd., 2005) ve (c) (Vincenzo ve Cipullo, 2001)

4.2.2. Polietilen

Geometri optimizasyonlar yine, B3LYP/6-311++G(d, p) seviyesinde yapıldıktan sonra global reaktiflik parametreleri ve spektral sonuçları hesaplanmış ve yorumlanmıştır. Global reaktiflik parametreleri değerleri Çizelge 4.2'de, onların bir kısmı için değişim grafikleri Şekil 4.4'de verilmiştir. Global reaktif parametreleri ve spektrumların hesaplanmasında, Şekil 4.5'de verilen polietilene ilave birimlerden elde edilmiş elde edilen doğrusal optimize yapılar kullanılmıştır.



Şekil 4.4. Polietilen için zincir sayısına (n) bağlı olarak bazı global reaktiflik parametrelerinin değişimi



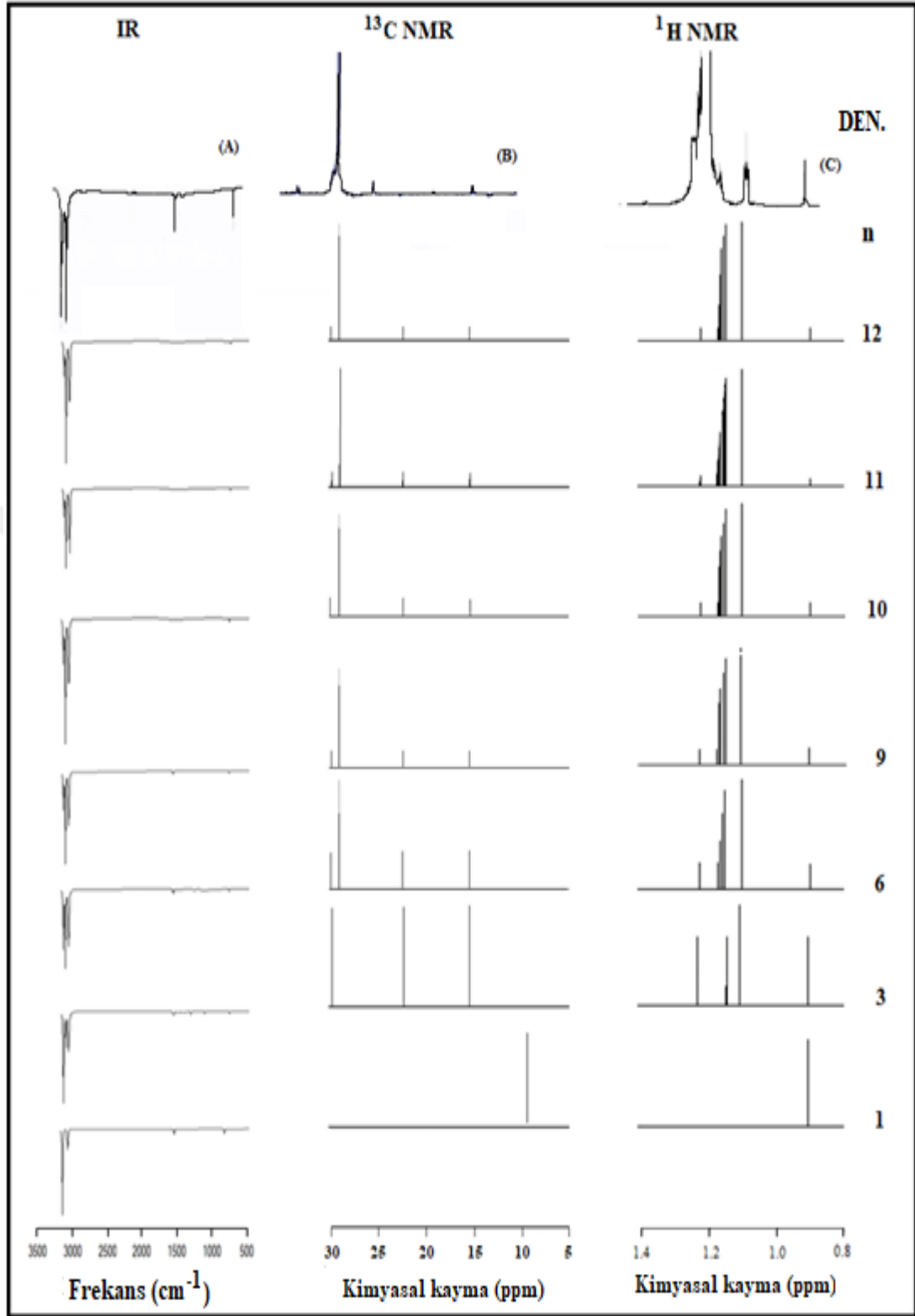
Şekil 4.5. Optimize edilmiş polietilen

Çizelge 4.2. Polietilen için B3LYP/6-311++G (d,p) seviyesinde hesaplanmış zincir sayısına (n) bağlı olarak global reaktiflik parametreleri

n	E_{HOMO}	E_{LUMO}	Enerji Farkı (ΔE)	İyonlaşma Enerjisi (I)	Elektron ilgisi (A)	Kimyasal Potansiyel (μ)	Elektro-negatiflik (χ)	Sertlik(η)	Yumuşaklık (S)	Elektrofilisiti (ω)	Nükleofilisitin (ϵ)
1	-0.34599	-0.00585	0.34014	0.34599	0.00585	-0.17592	0.17592	0.17007	5.87993	0.09098	10,99143
2	-0.32480	-0.00616	0.31864	0.32480	0.00616	-0.16548	0.16548	0.15932	6.27667	0.08593	11,63738
3	-0.31335	-0.00691	0.30644	0.31335	0.00691	-0.16013	0.16013	0.15322	6.52656	0.08367	11,95172
4	-0.30510	-0.00740	0.29770	0.30510	0.00740	-0.15625	0.15625	0.14885	6.71817	0.08200	12,19512
5	-0.29977	-0.00772	0.29205	0.29977	0.00772	-0.15374	0.15374	0.14602	6.84814	0.08093	12,35636
6	-0.29626	-0.00794	0.28832	0.29626	0.00794	-0.15210	0.15210	0.14416	6.93673	0.08230	12,15067
7	-0.29380	-0.00810	0.28570	0.29380	0.00810	-0.15095	0.15095	0.14285	7.00035	0.07975	12,53918
8	-0.29199	-0.00822	0.28377	0.29199	0.00822	-0.15010	0.15010	0.14188	7.04820	0.07939	12,59604
9	-0.29063	-0.00832	0.28231	0.29063	0.00832	-0.14947	0.14947	0.14115	7.08466	0.07914	12,63584
10	-0.28957	-0.00839	0.28118	0.28957	0.00839	-0.14898	0.14898	0.14059	7.11288	0.07893	12,66945
11	-0.28879	-0.00845	0.28034	0.28879	0.00845	-0.14862	0.14862	0.14017	7.13419	0.07878	12,69358
12	-0.28809	-0.00850	0.27959	0.28809	0.00850	-0.14829	0.14829	0.13979	7.15358	0.07865	12,71456

Şekil 4.4'deki grafikten ve Çizelge 4.2'deki değerlerden, molekülümüz için zincir uzunluğu (n) arttıkça, ΔE 'nin ise azaldığı görmekteyiz. O halde, artan zincir uzunluğuyla molekülün kimyasal aktifliği de artmaktadır diyebiliriz. Benzer şekilde sertlik azalır veya yumuşaklık artar. Ancak $n=10$ 'dan sonra polipropilende olduğu gibi tüm bu değerler hemen hemen sabit kalmaktadır. Bu nedenle, bulunan bu zincir uzunluğunun, teorik olarak bu polimerin içinde kimyasal özelliklerini araştırmada yeterli olduğunu söyleyebiliriz. Bu sonuç daha öncede yaptığımız gibi, Şekil 4.6'da verilen teorik IR, ^1H NMR - ^{13}C NMR spektrumları ile de doğrulanabilir. Görüldüğü gibi $n=10$ 'dan sonra spektrumlar aynı kalmaktadır (Ucun, vd., 2018).

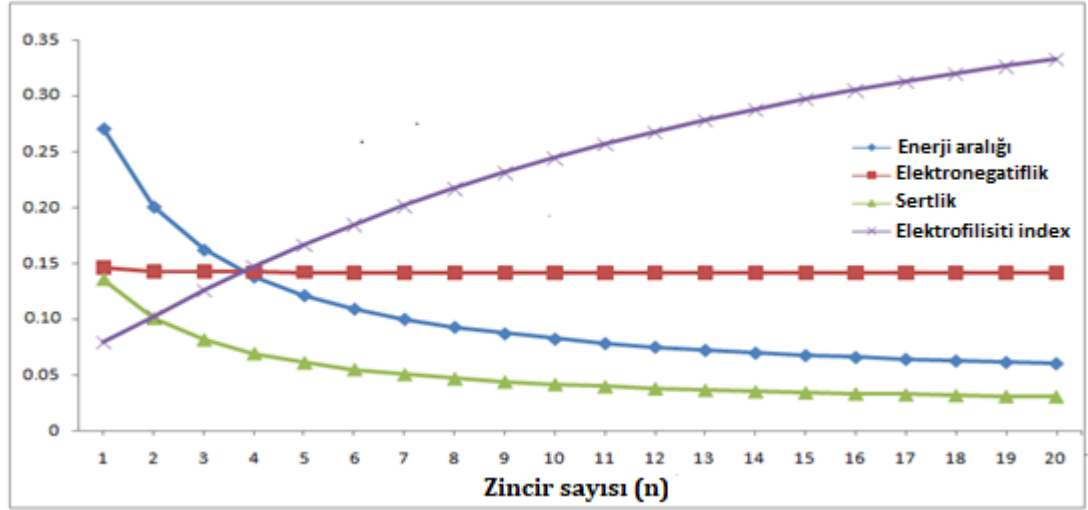
Şekil 4.4'den görüleceği üzere molekülümüzün elektronegatifliği zincir uzunluğunun artmasıyla azalır ve $n=3$ 'den sonra sabit kalır. Çizelge 4.2'den de görüldüğü üzere molekülümüz için elektrofilisite indeksi ve iyonlaşma enerji değerleri artan zincir uzunluğu ile azalır ve $n=10$ 'dan sonra neredeyse sabit kalırlar.



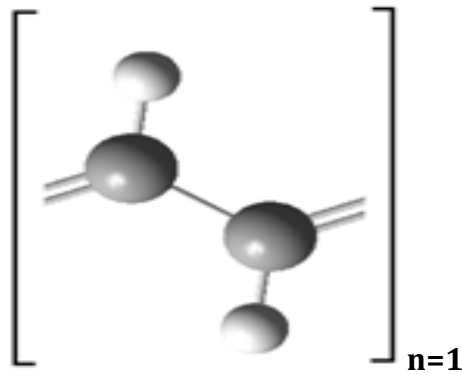
Şekil 4.6. Polietilen zincir uzunluğuna (n) bağlı olarak hesaplanmış IR, ^1H NMR - ^{13}C NMR spektrumları (a) (D'Amelia vd., 2016), (b) (Wei vd., 2014) ve (c) (Ochędzan-Siodłak vd., 2001)

4.2.3. Poliasetilen

Poliasetilenin geometri optimizasyonları da B3LYP/6-311++G(d,p) setinde hesaplandı. Bulunan global reaktiflik paramereleri değerleri Çizelge 4.3'de, onların bir kısmı için değişim grafikleri Şekil 4.7'de verilmiştir. Global reaktif parametreleri ve spektrumlarının hesaplanmasında, Şekil 4.8'de verilen poliasetilene ilave ile elde edilen doğrusal optimize edilmiş yapılar kullanılmıştır. Poliasetilen trans-izomeri, cis-izomerinden daha kararlı olduğu için trans-izomeri dikkate alınmıştır.



Şekil 4.7. Poliasetilen için zincir sayısına (n) bağlı olarak bazı global reaktiflik parametrelerin değişimi.



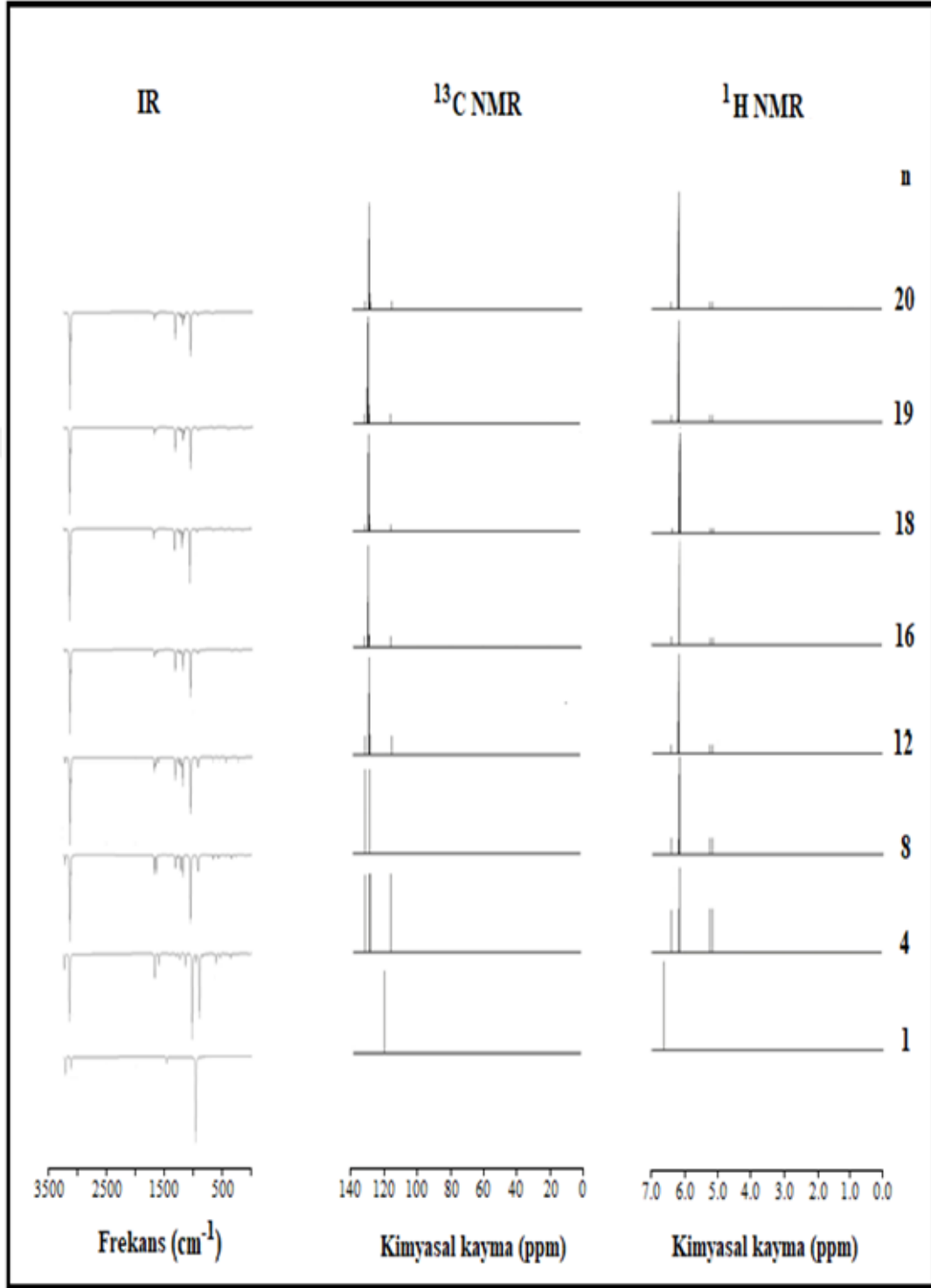
Şekil 4.8. Optimize edilmiş poliasetilen

Çizelge 4.3. Poliasetilen için B3LYP/6-311++G (d,p) seviyesinde hesaplanmış zincir sayısına (n) bağlı olarak global reaktiflik parametreleri

n	E_{HOMO}	E_{LUMO}	Enerji Farkı (ΔE)	İyonlaşma Enerjisi (I)	Elektron İlgisi (A)	Kimyasal Potansiyel (μ)	Elektro-negatiflik (χ)	Sertlik (η)	Yumuşaklık (S)	Elektrofi-lisiti(ω)	Nükleofi-lisiti (ϵ)
1	-0.28151	-0.01081	0.27070	0.28151	0.01081	-0.14616	0.14616	0.13535	7.38825	0.07891	12,67267
2	-0.24320	-0.04267	0.20053	0.24320	0.04267	-0.14293	0.14293	0.10026	9.97406	0.10188	9,815469
3	-0.22322	-0.06124	0.16198	0.22322	0.06124	-0.14223	0.14223	0.08099	12.34720	0.12488	8,007687
4	-0.21083	-0.07309	0.13774	0.21083	0.07309	-0.14196	0.14196	0.06887	14.52011	0.14630	6,83527
5	-0.20239	-0.08126	0.12113	0.20239	0.08126	-0.14182	0.14182	0.06056	16.51118	0.16605	6,022282
6	-0.19624	-0.08722	0.10902	0.19624	0.08722	-0.14173	0.14173	0.05451	18.34525	0.18425	5,427408
7	-0.19157	-0.09175	0.09982	0.19157	0.09175	-0.14166	0.14166	0.04991	20.03606	0.20103	4,974382
8	-0.18790	-0.09529	0.09261	0.18790	0.09529	-0.14159	0.14159	0.04630	21.59593	0.21649	4,619151
9	-0.18495	-0.09813	0.08682	0.18495	0.09813	-0.14154	0.14154	0.04341	23.03616	0.23074	4,333882
10	-0.18253	-0.10046	0.08207	0.18253	0.10046	-0.14149	0.14149	0.04103	24.36944	0.24396	4,099033
11	-0.18052	-0.10239	0.07813	0.18052	0.10239	-0.14145	0.14145	0.03906	25.60163	0.25612	3,90442
12	-0.17882	-0.10402	0.07480	0.17882	0.10402	-0.14142	0.14142	0.03740	26.73796	0.26737	3,740135
13	-0.17736	-0.10541	0.07195	0.17736	0.10541	-0.14138	0.14138	0.03597	27.80094	0.27784	3,599194
14	-0.17610	-0.10661	0.06949	0.17610	0.10661	-0.14135	0.14135	0.03474	28.78526	0.28756	3,477535
15	-0.17500	-0.10767	0.06733	0.17500	0.10767	-0.14133	0.14133	0.03366	29.70885	0.29670	3,370408
16	-0.17406	-0.10855	0.06551	0.17406	0.10855	-0.14130	0.14130	0.03275	30.53435	0.30481	3,280732
17	-0.17322	-0.10935	0.06387	0.17322	0.10935	-0.14128	0.14128	0.03193	31.31850	0.31255	3,199488
18	-0.17248	-0.11005	0.06243	0.17248	0.11005	-0.14126	0.14126	0.03121	32.04101	0.31967	3,128226
19	-0.17181	-0.11067	0.06114	0.17181	0.11067	-0.14124	0.14124	0.03057	32.71180	0.32627	3,064946
20	-0.17122	-0.11123	0.05999	0.17122	0.11123	-0.14122	0.14122	0.02999	33.34444	0.33249	3,007609

Şekil 4.7'deki grafikten ve Çizelge 4.3'deki değerlerden, molekülümüz için zincir uzunluğu (n) arttıkça, ΔE 'nin ise azaldığı görmekteyiz. O halde, artan zincir uzunluğuyla molekülün kimyasal aktifliği de artmaktadır diyebiliriz. Benzer şekilde sertlik azalır veya yumuşaklık artar. Ancak $n = 18$ 'den sonra tüm bu değerler hemen hemen sabit kalmaktadır. Bu nedenle, bulunan bu zincir uzunluğunun, teorik olarak bu polimerin kimyasal özelliklerini araştırmada yeterli olduğunu söyleyebiliriz. Bu yorum, Şekil 4.9'da verilen teorik IR, ^1H NMR - ^{13}C NMR spektrumları ile de doğrulanabilir. Şekilde de görüldüğü gibi $n=18$ den sonra spektrumlar değişmez kalmaktadır (Ucun, vd., 2018). Poliasetilen için diğer polimerlerden daha yüksek zincir uzunluğu elde edilmesi onun doymamış bir molekül olmasına atfedilebilir.

Yine Şekil 4.7'den görüleceği üzere, molekülümüzün elektronegatifliği zincir uzunluğunun artmasıyla azalır ve $n=3$ 'den sonra sabit kalır. Tablo 4.3 den iyonlaşma enerjisinin, artan zincir uzunluğu ile azaldığı görülmektedir ve diğer parametrelerinin değişiminde olduğu gibi $n=18$ 'den büyük sayılarda neredeyse sabit hale gelir. Poliasetilen için elektrofiliti indeks değeri, diğer polimerler için elde edilen değişime zıt olarak, artan zincir uzunluğu ile birlikte artmaktadır (Şekil 4.7). Bu durum, bu polimerin doymamış bir molekül olması nedeniyle elektron kabul etme istekliliğinin artmasına atfedilebilir.



Şekil 4.9. Poliasetilen zincir uzunluğuna (n) bağlı olarak hesaplanmış IR, ^1H NMR - ^{13}C NMR spektrumları

5. TARTIŞMA

Moleküllerin optimizasyonları ve hesaplamalar, Gaussian 09W yazılım paketi ve Gauss View 5 moleküler görselleştirme programı kullanılarak yapılmıştır. Geometrik optimizasyonlar, büyük moleküler yapılar için daha doğru bilgi almada neredeyse en iyi yaklaşım olarak uygulanan, yoğunluk fonksiyonel kuramı (DFT) yöntemiyle B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde yapıldı. IR spektrumları yine aynı seviyede, NMR spektrumları ise HF/6-31G(d) seviyesinde hesaplandı. NMR spektrumlarında, tetrametilsilan (TMS) referans molekül olarak kullanıldı. Bir molekülün elektron alma eğilimini gösteren elektrofiliti indeksi, polipropilen ve polietilen için artan zincir uzunluğu ile birlikte azalırken, poliasetilen için artan zincir uzunluğu ile birlikte arttığı görüldü. Bu durum, poliasetilenin doymamış bir molekül olması nedeniyle elektronu kabul etme istekliliğinin artmasına bağlandı. Daha önce de söylediğimiz gibi yüksek iyonlaşma enerjisi, kimyasal durgunluğu (yüksek kararlılığı) gösterirken, küçük iyonizasyon enerjisi moleküllerin yüksek reaktifliğini gösterir. İncelediğimiz polimerlerin iyonlaşma enerjisi artan zincir uzunluğu ile azalır. Moleküller için zincir uzunluğu (n) arttıkça, ΔE 'nin ise azaldığı görmekteyiz. O halde, artan zincir uzunluğuyla moleküllerin kimyasal aktifliği de artmaktadır diyebiliriz. Benzer şekilde sertlik azalır veya yumuşaklık artar.

Bu tezde çalışılan polimer moleküllerinin reaktiflik parametrelerinin polipropilen ve polietilen için $n=10$, poliasetilen için $n=18$ 'den sonra hemen hemen sabit kaldığı görüldü. Bu sonuç, onların IR, ^1H NMR - ^{13}C NMR spektrumlarının da belirlenen bu değerlerden sonra değişmez kalmasıyla doğrulandı. Bulunan bu zincir uzunluklarının, bu polimerlerin kimyasal özelliklerini teorik olarak incelemede yeterli olduğu kanaatine varıldı. Poliasetilen için elde edilen yüksek zincir sayısı, daha önce elektrofiliti indeksi değişimin diğerlerine zıt olması nedeniyle yorumladığı gibi, onun doymamış bir molekül olmasına atfedildi.

KAYNAKLAR

- Akar, İ., 2011. Teorik ve Deneysel Titreşim Spektroskopisi Yardımıyla 5-Kloro-8 Hidroksikinolin ve Zn ve Mn Komplekslerinin İncelenmesi. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 6s, Kilis.
- Akın, T., Uçun, F., Tokatlı, A., 2018. Global Reaktivlik Parametreleri ve Bazı Spektral Sonuçlarla Polipropilenin Zincir Uzunluğuna Bağlı Kimyasal Reaktivliği, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, 13(1), 19-27.
- Altınışik, M., 2004, Spektroskopik Analiz Yöntemleri, ADÜTF Biyokimya AD, Aydın.
- Asiri, A.A., Ersanli, C.C., Sahin, O., Arshad, M.N. and Hameed, S.A., 2016. Molecular Structure, Spectroscopic and Quantum Chemical Studies of 1'-3,3', Trimethylspiro [Benzo[f]Chromene-3,2'- Indoline. Journal of Molecular Structure, 1111, 108-117.
- Balci, M., 1999. Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi. ODTÜ Yayıncılık, Ankara.
- Banwell, C.N., McCash, E.M., 1996. Fundamental of Molecular Spectroscopy. McGraw-Hill Publishing Company Limited, 308, New Delhi.
- Becke, A. D., 1993. Density Functional Thermochemistry III. The role of exact Exchange. Journal Chemical Physics, 98, 5648-5652.
- Bishop, D.M., 1973. Group Theory and Chemistry. Clarendon Press, 294p, Oxford.
- Bransden, B. H., Joachain, C. J., 1999. Atom ve Molekül Fiziği. Çev. Köksal, F., Gümüş, H., Bilim Yayınları, 687s, Ankara.
- Burgt, F.P.T.J. van der, 2002. Crystallization of Isotactic Polypropylene, the Influence of Stereo-Defects. Eindhoven Technische Universiteit, Eindhoven.
- Chakraborty, T., Gazi, K., and Ghosh, D.C., 2010. Computation of the Atomic Radii Through the Conjoint Action of the Effective Nuclear Charge and the Ionization Energy. Molecular Physics, 108(16), 2081-2092.
- Chattaraj, P.K., Sarkar, U., Roy, D.R., 2006. Electrophilicity Index. Chemical Reviews, 106(6), 2065-2091.
- Chermette, H., 1999. Chemical Reactivity Indexes in Density Functional Theory. Journal of Computational Chemistry, 20, 129-154.

- D'Amelia R.P., Gentile S., Nirode W.F., Huang L., 2016. Quantitative Analysis of Copolymers and Blends of Polyvinyl Acetate (PVAc) Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Elemental Analysis (EA). *World Journal of Chemical Education*, 4(2), 25-31.
- Dirlik, O., 2013. 3-Bromofenil Boronik Asit Molekülünün Moleküler Yapı Parametreleri ve Titreşim Frekanslarına Çözücü Etkisinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi. Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 33-35s, Kırşehir.
- Ditchfield, R, Hehre, W.J, Pople, J. A., 1971. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *The Journal Chemical Physics*, 54(2), 724-728.
- Eren, B., 2014. Aminotoluen Molekülünün Hesapsal Yöntemlerle Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 46-47s, Tekirdağ.
- Firme, C., Grafor, A.V., and Dias, M.L., 2005. Ethylene and Propylene Polymerization With Bis(indenyl)Zirconium/Mao Catalytic Systems Modified By Sterically Demanding Alcohols. *Journal Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 43(18), 4248-4259.
- Gans, P., 1971. *Vibrating Molecules*. Chapman and Hall, 236p, London.
- Gündüz, T., 2002. *İnstrümental Analiz*. Gazi Kitabevi, 1357s, Ankara.
- Hahn, T., Suen, W., Kang, S., Hsu, S.L., Stidham, H.D., and Siedle, A.R., 2001. An Analysis of the Raman Spectrum of Syndiotactic Polypropylene. 1. Conformational Defects. *Polymer*, 42, 5813-5822.
- Heeger, A., 2001. Semiconducting and Metallic Polymers, The Fourth Generation of Polymeric Materials. *Reviews of Modern Physics*, 73 (3), 681-700.
- Islam, N., Ghosh, D.C., 2011. A New Algorithm for the Evaluation of the Global Hardness of Polyatomic Molecules. *Molecular Physics*, 109, 917-931.
- Kazici, M., 2013. Hartree Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyon Teori (B3LYP) Metotlarıyla X-Metoksi-3,4-Dihidronaftalin-1(2H)-One Moleküllerinin Optimize Moleküler Yapıları, IR ve NMR Analizleri. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 29-32s, Isparta.
- Kınal, A., 2013. Teorik Kimya ve Bilgisayar Yazılımları ile Kozmetik Ürün Tasarımı. 3. Kozmetik Kongresi, 15-17 Subat, Antalya.
- Koopmans, T., 1933. Ordering of Wave Functions and Eigen-Energies to the Individual Electrons of An Atom. *Physica*, 1, 104-113.

- McQuarrie, D. A., 1983. Quantum Chemistry. Oxford University Press, 518p, Oxford.
- Ochędzan-Siodłak, W., Dziubek, K., Czaja, K., Rabiej, S., Szatanik, R., 2014. High Crystallinity Polyethylene Obtained in Biphasic Polymerization Using Pyridinium Chloroaluminate Ionic Liquid. Journal of Polymer Research, 21, 558-568.
- Orville, W.J., Thomas, B.H., 1974. Internal Rotation in Molecules. Wiley New York, 385-424.
- Öner, İ., 2012. İndiyum Çalkojenlerin Yapısal, Mekanik ve Elektronik Özelliklerinin AB-Initio Yöntemlerle İncelemesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 5-10s, Ankara
- Özen, E., 2011. Ab Initio Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teori (DFT) metodlarıyla 5-(4-Bromofenilamino)-2-Metilsülfanilmetil-2H-1,2,3-Triazol-4-Karboksilik Asit Etil Ester Molekülünün Titreşim ve ^1H ve ^{13}C NMR Kimyasal Kayma Analizleri. SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 86s, Isparta.
- Parr, R.G., Chattaraj, P.K., 1991. Principle of Maximum Hardness. Journal of the American Chemical Society, 113, 1854–1855.
- Parr, R.G., Sventpaly, L., Liu, S., 1999. Electrophilicity Index. Journal American Chemical Society, 121(9), 1922–1924.
- Rıdvan, 2011. İnfra-red (Kızıl Ötesi) Spektroskopisi. Biyoküre, İstanbul.
- Skotheim, T.A., 1986. Handbook of Conducting Polymers. Marcel Dekker, New York.
- Skotheim, T.A., Elsenbaumer, R.L., and Reynolds, J.R., 1997. Handbook of Conducting Polymers. 2nd Edition Marcel Dekker, New York.
- Skotheim, T.A., and Reynolds, J.R., 2007. Handbook of Conducting Polymers. 3rd Edition FL, CRC Press, Boca Raton.
- Ucun, F., Akın, T., Tokatlı, A., 2018. Chemical Reactivity Behavior of Polyethylene and Polyacetylene Depending on Number of Unit via Global Reactivity Parameters and Some Spectral Results. International Journal of Scientific Research in Science, Engineering and Technology, 4(10), 22-29.
- Vincenzo, B., and Cipullo, R., 2001. Microstructure of Polypropylene. Progress in Polymer Science, 26, 443-533.
- Yang, W., Parr, R.G., 1985. Hardness, Softness and the Fukui function in the Electronic Theory of Metals and Catalysis. Proceedings of the National Academy of Sciences, 82, 6723–6726.

Wang, B., Zhang, H.R., Huang, C., Xiong, L., Luo, J., and Chen, X., 2017. Study on Non-Isothermal Crystallization Behavior of Isotactic Polypropylene/Bacterial Cellulose Composites. RSC Advances, 7, 42113-42122.

Wei, B., Xianglu, G., Haotian, W., Chengang, C., Tao, J. 2014. Preparation of Spherical MgCl₂/SiO₂/THF-Supported Late-Transition Metal Catalysts for Ethylene Polymerization. China Petroleum Processing and Petrochemical Technology, 16 (3), 77-83.

Willock, D.J., 2009. Molecular Symmetry. John Wiley & Sons, Ltd., 426 p , United Kingdom.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tuğçe AKIN
Doğum Yeri ve Yılı : Mersin, 1994
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : duceakn@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Yahya Günsür Anadolu Teknik Bilgisayar Lisesi
Lisans : SDÜ, Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği

Yayınlar

- Akın, T., Uçun, F., Tokatlı, A., 2018. Global Reaktiflik Parametereleri ve Bazı Spektral Sonuçlarla Polipropilenin Zincir Uzunluğuna Bağlı Kimyasal Reaktifliği, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi, 13(1): 19-27
- Uçun, F., Akın, T., Tokatlı, A., 2018. Chemical Reactivity Behavior of Polyethylene and Polyacetylene Depending on Number of Unit via Global Reactivity Parameters and Some Spectral Results, International Journal of Scientific Research in Science, Engineering and Technology, 4(10), 22-29.