

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI ARİL, ALKİL-POLİSİLOKSAN TÜREVLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, KURAMSAL VE
TİTREŞİM SPEKTROSKOPİK İNCELENMESİ**

Tezi Hazırlayan

Hatice ARI

Tezi Yöneten

Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Ağustos 2008

KAYSERİ

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ARİL, ALKİL-POLİSİLOKSAN TÜREVLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, KURAMSAL VE
TİTREŞİM SPEKTROSKOPİK İNCELENMESİ

Tezi Hazırlayan
Hatice ARI

Tezi Yöneten
Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Bu tez, FBT-07-49 kodlu proje olarak Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma
Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

Ağustos 2008
KAYSERİ

Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN danışmanlığında **Hatice ARI** tarafından hazırlanan “**Bazı aril, alkil-polisiloksan türevlerinin sentezi, karakterizasyonu, kuramsal ve titreşim spektroskopik incelenmesi**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

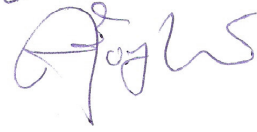
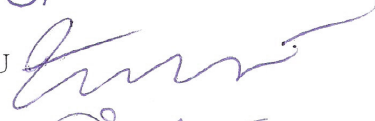
04.08.2008

JÜRİ:

Başkan : Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN


Üye : Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU

Üye : Doç. Dr. Cengiz SOYKAN

**ONAY:**

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun ~~05/08/2008~~ 05/08/2008 tarih ve ~~2008/23-49~~ sayılı kararı ile onaylanmıştır.

~~05/08/2008~~


Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince geniş bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren ve maddi manevi her konuda desteğini gördüğüm sayın hocam, tez danışmanım Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN'a,

Deneysel işlemlerimde bilgisi ve tecrübesiyle beni aydınlatan hocam Doç. Dr. Cengiz SOYKAN'a,

Kuramsal hesaplamalarımda yardımını esirgemeyen hocam Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU'ya,

Laboratuvar çalışmalarımda desteğini gördüğüm Arş. Gör. Ali DELİBAŞ'a,

Elementel analiz işlemlerimde yardımcı olan Arş. Gör. İrfan KOCA'ya,

Her konuda manevi destek veren arkadaşlarım Arş. Gör. Esra KORKMAZ ve Arş. Gör. Lütfiye KARASU'ya

Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne

Her zaman ilgi ve desteğini yanımda hissettiğim Ailem'e

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**BAZI ARİL, ALKİL-POLİSİLOKSAN TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, KURAMSAL VE TİTREŞİM SPEKTROSKOPİK
İNCELENMESİ**

Hatice ARI

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2008

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

ÖZET

2-metil-N-[2-(feniltiyo)fenil]akrilamit (MNPTPAAm) monomeri 2-(feniltiyo)anilin ile metakriloilklorür'ün tepkimesi sonucu sentezlenmiştir. Bu monomer ve 2-(trimetilsiloksi) etilmetakrilat (TMSEMA)'ın 2,2'-azobis izobütironitril (AIBN) başlatıcısı yardımıyla değişik oranlarındaki kopolimerleri hazırlanmıştır.

Monomerin ve kopolimerlerin yapısı FTIR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri ile karakterize edilmiştir. Kopolimer bileşimleri elementel analizle belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross (F-R), Kelen-Tüdös (K-T), Extended Kelen-Tüdös (ext K-T) lineer metotları ve non-lineer metod olan RREVM bilgisayar programıyla hesaplanmış, sonuçlar karşılaştırılmıştır. Homopolimerin ve kopolimerlerin yumuşama sıcaklıkları Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), termal özellikleri ise Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemleriyle incelenmiştir.

Sentezlenen MNPTPAAm monomerinin yapı optimizasyonu DFT ve PM3 metotlarıyla Gaussian 03 paket programı, titreşim frekansları ise VEDA4 programı kullanılarak yapılmıştır.

Ayrıca sentezlenen monomere ait titreşim spektrumu Wilson'un GF Matris yöntemini temel alan SPSIM paket programı kullanılarak teorik olarak hesaplanmış ve bilinmeyen bandlar simulasyon yöntemiyle aydınlatılmaya çalışılmıştır. İncelenen bileşik için yeni değerlik kuvvet alanları (VFF) geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: 2-metil-N-[2-(feniltiyo)fenil]akrilamit, Monomer Reaktivite Oranı, 2-(trimetilsiloksi)etilmetakrilat, Termal Özellikler, Normal Koordinat Analizi, DFT.

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE DERIVATIVES OF SOME
ARYL-ALKYLPOLYSILOXANE AND THEIR THEORETICAL AND
VIBRATIONAL SPECTROSCOPIC INVESTIGATION**

Hatice ARI

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, August 2008

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

ABSTRACT

2-methyl-N-[2-(phenylthio)phenyl]acrylamide (MNPTPAAm) monomer was synthesized from the reaction of 2-(phenylthio)aniline with methacryloylchloride. This monomer was used to prepare several copolymers with 2-(trimethylsiloxy) ethylmethacrylate (TMSEMA) at different mol ratios using 2,2'-azobis isobutyronitrile (AIBN) as initiator.

Structures of both the monomer and the copolymers were characterized by FTIR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopic techniques. The composition of the copolymers were determined by elemental analysis. Monomer reactivity ratios were calculated by Fineman-Ross (F-R), Kelen-Tüdös (K-T), Extended Kelen-Tüdös (ext K-T) linear methods and by the method of nonlinear error invariable model with the computer program RREVM. The results were compared and discussed. The glass transition temperature of homopolymers and copolymers were examined by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and thermal behaviors of the compounds were investigated by Thermogravimetric Analysis (TGA).

Theoretical geometry optimization was performed by PM3 and DFT methods using Gaussian 03 program package, and vibrational frequencies were calculated by VEDA4 program. Vibrational analysis of the synthesized compound was also made by Wilson's GF matrix method using SPSIM program package to assign all vibrational bands. New Valence Force Fields (VFF) were developed for the compound.

Keywords: 2-methyl-N-[2-(phenylthio)phenyl]acrylamide, Monomer Reactivity Ratios, 2-(trimethylsiloxy)ethylmethacrylate, Thermal Properties, Normal Coordinate Analysis, DFT.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
1. BÖLÜM	
GİRİŞ	1
2. BÖLÜM	
KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Polimerleşme ve Temel Kavramlar.....	3
2.1.1. Monomer, Polimer ve Kopolimerler	3
2.1.2. Polimerleşme Reaksiyonları.....	3
2.1.3. Kopolimerleşme Reaksiyonları	4
2.1.3.1. Serbest Radikalik Polimerleşme	4
2.1.3.2. Radikalik Polimerleşme Kinetiği	4
2.1.3.2.1. Başlama Basamağı	5
2.1.3.2.2. Başlatıcılar.....	5
2.1.3.2.3. Başlatıcının Etkinliği.....	6
2.1.3.2.4. Büyüme Basamağı	6
2.1.3.2.5. Sonlanma Basamağı	7
2.1.4. Monomer Reaktivite Oranları	7
2.1.4.1. Kopolimerleşme Eşitliği	8
2.1.4.2. Reaktivite Oranları ve Kopolimer İlişkisi	8
2.1.4.3. Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi	10

2.1.4.3.1. Kelen-Tüdös (K-T) Yöntemi.....	10
2.1.4.3.2. Finemann-Ross (F-R) Yöntemi.....	11
2.1.4.3.3. Extended Kelen-Tüdös (ext K-T) Yöntemi.....	11
2.1.4.3.4. Non-linear Metot (RREVM) Yöntemi	12
2.1.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	12
2.2. Kuramsal Hesaplamalar	14
2.2.2. Polimerlerin Titreşim Spektrumlarının Belirlenmesine Yönelik Çalışmalar	14
2.2.1. Elektronik Yapı Hesaplama Yöntemleri	14
2.2.1.2.1. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory).....	14
2.2.1.2.2. Ab İnitio Teori.....	16
2.2.1.2.3. Yarı-Deneysel Metotlar (Semi-Empirical Methods) PM3 (Parametrized Metod 3).....	16
2.2.1.3. Gaussian'da Titreşim Analizi.....	17
2.2.1.4. Gaussian Programıyla Genel Fiziksel Özelliklerin İncelenmesi.....	17
2.2.1.5. Taban Setler (Basis Set).....	18
2.2.1.6. VEDA4 Paket Programı.....	18
2.2.2. Titreşim Spektroskopisi ve Normal Koordinat Analizi	19
2.2.2.1. Normal Koordinat Analizi	19
2.2.2.2. Normal Titreşimlerin Hesabı.....	20
2.2.3. Titreşim Spektrumunun Hesaplanmasına Yönelik Çalışmalar	23
2.2.4. SPSIM Paket Programı	24
3. BÖLÜM	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE HESAPLAMALAR	25
3.1. Polimerleşme ve Deneysel İşlemler.....	25
3.1.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	25
3.1.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Araçlar	25
3.1.3. Deneylerde Kullanılan Analiz Teknikleri	26
3.1.4. 2-metil-N-[2-(feniltiyo)fenil]akrilamit (MNPTPAAm) Monomerinin Sentezi ve Polimerleşmesi	27

3.1.4.1. MNPTPAAm Monomerinin ve Homopolimerinin Karakterizasyonu.....	28
3.1.5. 2-(trimetilsiloksi)etilmetakrilat (TMSEMA) Monomerinin Polimerleşmesi.....	31
3.1.5.1. TMSEMA Polimerinin Karakterizasyonu	31
3.1.6. MNPTPAAm-ko-TMSEMA Kopolimer Sisteminin Sentezi	33
3.1.6.1. MNPTPAAm-ko-TMSEMA Kopolimerlerin Çöktürülmesi	35
3.1.6.2. MNPTPAAm-ko- TMSEMA Kopolimer Sisteminin Karakterizasyonu	35
3.1.7. MNPTPAAm-ko-TMSEMA Kopolimer Sistemi için Monomer Besleme Oranları	38
3.1.8. MNPTPAAm-ko-TMSEMA Kopolimer Sistemi için Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması.....	38
3.1.9. MNPTPAAm-ko-TMSEMA Kopolimer Sistemi için RREVM Metodu ile Hesaplanan %95 Güvenirlik Bölgesi	44
3.1.10. MNPTPAAm-ko-TMSEMA Kopolimer Sistemi için Termal Analiz Sonuçları	45
3.2. Kuramsal Çalışmalar ve Spektrumun Hesaplanması	48
3.2.1. Bileşiklerin Gaussian Programı ile Optimizasyonu ve Frekans Hesabı	48
3.2.2. MNPTPAAm Bileşiğinin SPSIM Programı ile Frekans Hesabı.....	51
3.2.2.1. MNPTPAAm Bileşiğinin Normal Koordinat Analizi.....	52
4. BÖLÜM	
SONUÇ VE TARTIŞMA	57
4.1. Deneysel Sonuçlar.....	57
4.2. Kuramsal Sonuçlar	61
4.2.1. Gaussian + VEDA Programları ile Elde Edilen Sonuçlar.....	61
4.2.1. SPSIM Programı ile Elde Edilen Sonuçlar	66
4.3. Gaussian + VEDA ve SPSIM Programları ile Elde Edilen Sonuçların Karşılaştırılması	69
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	74

KISALTMALAR VE SİMGELER

Bu çalışmada bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
MNPTPAAm	: 2-methyl-N-[2-(phenylthio)phenyl]acrylamide
TMSEMA	: 2-(trimethylsiloxy)ethylmethacrylate
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
VEDA4	: Vibrational Energy Distribution Analysis
NKA	: Normal Koordinat Analizi
SPSIM	: SPectrum SIMulation
VFF	: Valence Force Field
PED	: Potansiyel Enerji Dağılımı
K-T	: Kelen-Tüdös Yöntemi
F-R	: Fineman-Ross Yöntemi
ext K-T	: Extended Kelen-Tüdös Yöntemi
RREVM	: Ractivity Ratios Error in Variables Model
AIBN	: 2,2'-Azobisisobütironitril
T_g	: Camlaşma Sıcaklığı
T_m	: Kristal Erime Sıcaklıkları
DFT	: Density Functional Theory
PM3	: Parametrized Metod 3
B3LYP	: Becke's 3-parameter hybrid method with the Lee, Yang, and Parr correlation functional method
A	: C _n eksenine etrafındaki dönmeye simetrik titreşim türü

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Gaussian programı içerisinde bulunmakta olan bazı taban setler.....	16
Tablo 2.2. Bazı indirgenbilir gösterimlerin (simetri işlemlerinin) karakterleri.....	18
Tablo 3.1. Bileşiklerin NMR Spektrumlarının Alınmasında Kullanılan Çözücüler.....	26
Tablo 3.2. MNPTPAAm ve TMSEMA Monomerlerinin Başlangıç Bileşimleri.....	34
Tablo 3.3. MNPTPAAm-TMSEMA Kopolimer Sistemi için Monomer Besleme Oranları.....	38
Tablo 3.4. MNPTPAAm-TMSEMA Kopolimer Sistemi için F-R ve K-T Parametreleri..	40
Tablo 3.5. MNPTPAAm-TMSEMA Kopolimer Sistemi için Ext. K-T Parametreleri.....	41
Tablo 3.6. MNPTPAAm-TMSEMA Kopolimerleşme Sistemi için Serbest Radikal Kopolimerleşmesinden Hesaplanan Monomer Reaktivlik Oranı Değerleri.....	44
Tablo 3.7. MNPTPAAm Bileşiminin Bağ Uzunlukları.....	51
Tablo 3.8. MNPTPAAm Bileşiminin Bağ Açılırları.....	51
Tablo 3.9. MNPTPAAm Bileşiminin Torsiyon Açılırları.....	52
Tablo 3.10. MNPTPAAm Bileşiminin Kuvvet Sabitleri ve F-matrisi.....	54
Tablo 4.1. Hesaplanmış frekanslar, PED ları ve Yorumları.....	62
Tablo 4.2. Deneysel ve Hesaplanmış Frekanslar	65
Tablo 4.3. MNPTPAAm Bileşiminin Potansiyel Enerji Dağılımı (PED).....	67

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. a) MNPTPAAm monomerinin FTIR spektrumu.....	28
Şekil 3.1. b) MNPTPAAm polimerinin FTIR spektrumu.....	28
Şekil 3.2. MNPTPAAm monomerinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	29
Şekil 3.3. MNPTPAAm monomerinin ¹ H-NMR spektrumu	29
Şekil 3.4. MNPTPAAm polimerinin ¹³ C-NMR spektrumu	30
Şekil 3.5. MNPTPAAm polimerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	31
Şekil 3.6. TMSEMA polimerinin FTIR spektrumu	32
Şekil 3.7. TMSEMA polimerinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	32
Şekil 3.8. TMSEMA polimerinin ¹ H-NMR spektrumu	33
Şekil 3.9. a) MNPTPAAm-ko-TMSEMA (0.58:0.42) FTIR spektrumu.....	36
Şekil 3.9. b) MNPTPAAm-ko-TMSEMA (0.63:0.37) FTIR spektrumu.....	36
Şekil 3.9. c) MNPTPAAm-ko-TMSEMA (0.73:0.27) FTIR spektrumu.....	36
Şekil 3.10. MNPTPAAm-ko-TMSEMA (0.58:0.42) 'deki ¹³ C-NMR spektrumu	37
Şekil 3.11. MNPTPAAm-ko-TMSEMA (0.58:0.42) ¹ H-NMR spektrumu	37
Şekil 3.12. MNPTPAAm (M ₁) ve TMSEMA (M ₂) Kopolimerizasyon Sistemi F-R grafiği.....	41
Şekil 3.13. MNPTPAAm (M ₁) ve TMSEMA (M ₂) Kopolimerizasyon Sistemi K-T grafiği.....	42
Şekil 3.14. MNPTPAAm (M ₁) ve TMSEMA (M ₂) Kopolimerizasyon Sistemi ext.K-T grafiği.....	42
Şekil 3.15. MNPTPAAm-ko-TMSEMA Kopolimer Sistemi için RREVM Metodu ile Hesaplanan r ₁ ve r ₂ Değerleri için %95 Güvenirlilik Bölgesi	44
Şekil 3.16. poli-MNPTPAAm'nin TG/DTG eğrisi.....	45
Şekil 3.17. poli-TMSEMA'nin TG/ DTG eğrisi	45
Şekil 3.18. MNPTPAAm-ko-TMSEMA-1'in TG/ DTG eğrisi	46
Şekil 3.19. MNPTPAAm-ko-TMSEMA-2'nin TG/ DTG eğrisi	46
Şekil 3.20. MNPTPAAm-ko-TMSEMA--5'in TG/ DTG eğrisi	46
Şekil 3.21. MNPTPAAm-ko-TMSEMA-7'nin TG/ DTG eğrisi	46
Şekil 3.22. MNPTPAAm-ko-TMSEMA-9'un TG/ DTG eğrisi	47

Şekil 3.23. MNPTPAAm-ko-TMSEMA-1'in DSC eğrisi	47
Şekil 3.24. MNPTPAAm-ko-TMSEMA-2'nin DSC eğrisi	47
Şekil 3.25. MNPTPAAm-ko-TMSEMA-5'in DSC eğrisi	47
Şekil 3.26. MNPTPAAm-ko-TMSEMA-7'nin DSC eğrisi	48
Şekil 3.27. MNPTPAAm-ko-TMSEMA-9'un DSC eğrisi	48
Şekil 3.28. MNPTPAAm Bileşiğinin FTIR Spektrumu	49
Şekil 3.29. MNPTPAAm Bileşiğinin Numaralandırılmış Şekli	49

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Akrilatların homo ve kopolimerleri filmler, elyaflar, bağlayıcılar, filaman kaplamalar, yapıştırıcılar, baskı mürekkepleri ve litografi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [1-3]. Metakrilat türü monomerler, yüksek ışık geçirgenliği, mekanik ve termal dayanıklılık gibi özellikleri nedeniyle geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Akrilat ve metakrilat monomeri ile yanına eklenen monomerin özelliğine göre farklı kullanım alanlarına sahip kopolimerler elde edilmektedir. Metakrilik kopolimerler endüstriyel uygulamalarda son 20 yılda büyük önem kazanmıştır [4,5].

Arilaminlerin metakriloilklorür ile reaksiyonundan fonksiyonel metakrilamitler elde edilmektedir. Vinil gruplu ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) monomerler radikalik, fotokimyasal yolla ve hızlandırılmış elektronlar ile kolaylıkla polimerleştirilebilmektedirler [6]. Literatürde vinil gruplu siloksan monomerlerin radikalik polimerleşmesine azda olsa rastlanılmaktadır[7].

M. Azab, 2-aminotiazol ile metakriloilklorür'ün reaksiyonundan 2-tiazol metakrilamit monomeri sentezleyerek monomerin metil akrilat, etil akrilat, n-bütül akrilat ve ter-bütül akrilat ile çeşitli kopolimerlerini elde etmiştir [8]. Aynı çalışmada monomerlerin ve kopolimerlerin yapı analizinde IR ve $^1\text{H-NMR}$ teknikleri kullanılarak monomer reaktivite oranlarını Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös yöntemleriyle hesaplamışlardır [8].

J.N. Patel ve ark., 4-kloro-3-metil fenil metakrilat monomeri sentezlemişler, homopolimerini ve n-bütül metakrilat ile kopolimerlerini elde edip IR ve $^1\text{H-NMR}$ ile karakterizasyonunu yapmışlardır. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös yöntemiyle hesaplamışlardır. Homopolimerlerin ve kopolimerlerin azot gazı altında termogravimetrik analizleri yapmışlardır [9].

N. Gatica ve ark., viniltrimetoksisilan-metilmetakrilat, viniltrioksisilan-terstiyerbütülmetakrilat ve viniltrioksisilan-vinilpirrolidon kopolimerleri radikalik kopolimerleşme yöntemi ile sentezlemişler; kopolimerleri vizkozite, ¹H-NMR, FTIR ve elementel analiz ile karakterize etmişlerdir. Elektronegativelerini, Fineman-Ross ve Kelen-Tüdös yöntemiyle monomer reaktivite oranlarını belirlemişlerdir [6].

Ancak fonksiyonel metakrilamit ve vinilsiloksan polimerlerin kopolimerlerinin sentezine yönelik çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, 2-(feniltiyo)anilin ile metakriloilklorür'ün reaksiyonundan 2-metil-N-[2-(feniltiyo)fenil]akrilamit (MNPTPAAm) monomeri sentezlenmiştir. Monomerinin 2-(trimetilsiloksi)etilmetakrilat (TMSEMA) ile kopolimeri hazırlanmıştır. Monomer ve kopolimer FTIR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri ile karakterize edilmiştir. Azot elementi farkından elementel analiz ile kopolimer bileşimleri ve monomer reaktivite oranları hesaplanmıştır. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross, Kelen-Tüdös, Extended Kelen-Tüdös lineer metodları ve RREVM bilgisayar non-lineer metodları ile hesaplanarak karşılaştırılmıştır. Polimerlerin termal özellikleri Termogravimetrik Analiz (TGA), yumuşama sıcaklıkları Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ile incelenmiştir.

Sentezlenen monomerin enerjisinin kuramsal hesaplanmasında ve geometri optimizasyonunda Gaussian 03 paket programı [10] ve titreşim spektroskopik özelliklerin hesaplanmasında Wilson'un GF matriks yöntemini temel alan SPSIM paket programı [11] kullanılmıştır. Bileşiğe ait titreşim spektrumu Normal Koordinat Analizi (NKA) yöntemiyle hesaplanarak bilinmeyen bantlar simülasyon yöntemiyle aydınlatılmaya çalışılmıştır. Frekans hesabında bu bileşiklere özgü yeni değerlik kuvvet alanları (Valence Force Field, VFF) geliştirilmiştir.

2. BÖLÜM

KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polimerleşme ve Temel Kavramlar

2.1.1. Monomer, Polimer ve Kopolimer Kavramları

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal bileşiklerdir. Polimer ise çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanmasıyla oluşturduğu büyük moleküllerdir. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen -poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen -meros- kelimelerinden türetilmiştir. Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarında çalışmaların ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür [12]. Polimer zincirinde yinelenen birimler monomere eşittir. Bu birimlerin yinelenmesi doğrusal, dallanma şeklinde veya üç boyutlu bir ağ yapı şeklinde de olabilir. Kopolimer, iki veya daha fazla yinelenen birimden meydana gelen polimerlerdir. Kopolimerlerde farklı monomer birimleri birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanmışlardır.

2.1.2. Polimerleşme Reaksiyonları

Monomer molekülleri polimere iki yolla dönüştürülür:

1. Kondenzasyon polimerleşmesi
2. Katılma polimerleşmesi

Katılma polimerizasyonu da kendi içinde ikiye ayrılır:

- a) Serbest radikalik polimerleşme
- b) İyonik (anyonik ve katyonik) polimerleşme

Katılma polimerleşmesinde yapı taşları birbirlerine aktif bölgelerde doğrudan doğruya bağlanır. Bu esnada herhangi bir yan ürün oluşmaz. Kondenzasyon polimerleşmesinde polimerleşme esnasında su, metanol, HCl gibi küçük moleküllü yan ürün oluşur. Özetle polimerleşmede yan ürün çıkıyorsa kondenzasyon, yan ürün çıkmıyorsa katılma polimerleşmesidir.

2.1.3. Kopolimerleşme Reaksiyonları

Kopolimerleşme prosesleri;

1. Radikalik kopolimerleşme
2. İyonik kopolimerleşme
 - a) Anyonik kopolimerleşme
 - b) Katyonik kopolimerleşme

şeklinde sınıflandırılırlar.

2.1.3.1. Serbest Radikalik Kopolimerleşme

Radikalik kopolimerleşme, radikalik kopolimerleşmeye yatkın iki monomerin bulunduğu ortamın iyonlaştırıcı ışınlarla ışınlanması, elektroliz edilmesi veya ortama radikalik başlatıcıların katılmasıyla başlatılabilir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir [14]. Radikal zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler serbest radikal karakterindedir [15].

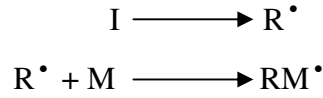
2.1.3.2. Radikalik Kopolimerleşme Kinetiği

Kimyasal başlatıcıların kullanıldığı polimerleşme ortamında M_1 ve M_2 simgeleriyle gösterilen radikalik yolla polimerleşmeye yatkın iki monomer bulunursa, başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin bu monomere etkisiyle ilk aktif birimler oluşur ($R-M_1^\bullet$ ve $R-M_2^\bullet$). Bu aktif birimler aktivitesini belirli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin

oluşmasını sağlar. Böyle radikalleri oluşturmanın çeşitli yolları vardır. Termal olarak, fotokimyasal yolla veya monomerle birleşebilecek özellikte radikaller verebilen başlatıcıların monomere katılması ile de oluşturulabilir. Serbest radikalik kopolimerleşme başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç aşamada gerçekleşir.

2.1.3.2.1. Başlama Basamağı

I bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere başlama tepkimesi



şeklinde. Başlama basamağında (I) başlatıcı molekülü (R[•]) radikalini meydana getirir. Bu radikal ortamda bulunan monomer molekülüyle etkileşerek (RM[•]) radikalini oluşturur. Radikalik polimerleşmenin başlayabilmesi için polimerleşme ortamında monomer varlığında serbest radikallerin oluşturulması gerekir. Serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak ya da fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilir. Polimerleşme reaksiyonlarında kullanılan başlatıcılar ve fiziksel etkenler şunlardır [12].

2.1.3.2.2. Başlatıcılar

Polimerleşme tepkimelerinde yaygın kullanılan başlatıcılar şunlardır:

- | | |
|-------------------------------------|----------------------------|
| - Benzoil peroksit | - Trifenilmetil azobenzen |
| - Dikümil peroksit | - Tetrafenil süksinonitril |
| - 2,2'-Azobisizobütironitril (AIBN) | - Persülfatlar |
| - N-Nitrosoakrilanilit | - Redoks başlatıcıları |
| - P-Brombenzen diazo hidroksit | - Organometalik bileşikler |

Fiziksel Etkenler

- Isı
- Işık ve UV-ışınları
- Yüksek enerjili ışınlar
- Elektro kimyasal yöntemler

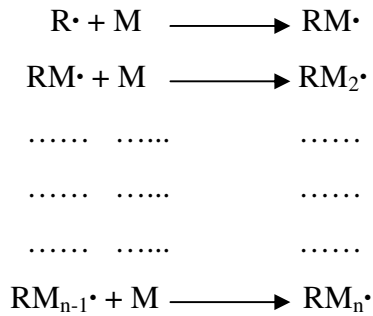
2.1.3.2.3. Başlatıcının Etkinliği

Başlatıcıların parçalanması % 100 gerçekleşmesine rağmen polimer zincirini başlatma etkinliği daha azdır. Bunun nedeni, oluşan radikallerin bir kısmı çözücünün etkisiyle bulunduğu yerden daha uzaklara yeterince hızlı difüze olamayıp birbirleri ile tepkimeye girmesindedir. Başlatıcıdan oluşan serbest radikaller polimerleşme çözeltisi içerisinde monomer ve çözücü molekülleri ile çevrilmiş halde bulunurlar (kafes etkisi) [12]. Başlatıcıdan oluşan bir radikal çifti, birbirlerinden difüzyonla ayrılmadan önce kafes etkisi nedeni ile defalarca çarpışarak yeniden birleşme şansına sahiptir. Bu sırada monomer molekülleri ile de çarpışarak polimerleşmeyi başlatabilirler. Ancak, monomer radikal birleşmesinin aktivasyon enerjisi radikal-radikal birleşmesinden büyük olduğu için radikal-radikal birleşmesi daha etkindir.

2.1.3.2.4. Büyüme Basamağı

Bir serbest radikalın bir monomer molekülü ile tepkimeye girmesinden aktif merkez oluşur. Monomerlerin hızlı bir şekilde aktif merkeze katılması ile lineer bir polimer zinciri ortaya çıkar. Aktif polimer zincirine monomer moleküllerinin katılması polimer zincirinin büyüdüğü adımdır.

Büyüme basamağı aşağıda belirtilen şekilde gerçekleşir:



Büyüyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır. Bu aktif zincirler birbirlerine katılarak çok büyük yapıdaki polimer zincirlerini oluşturur.

2.1.3.2.5. Sonlanma Basamağı

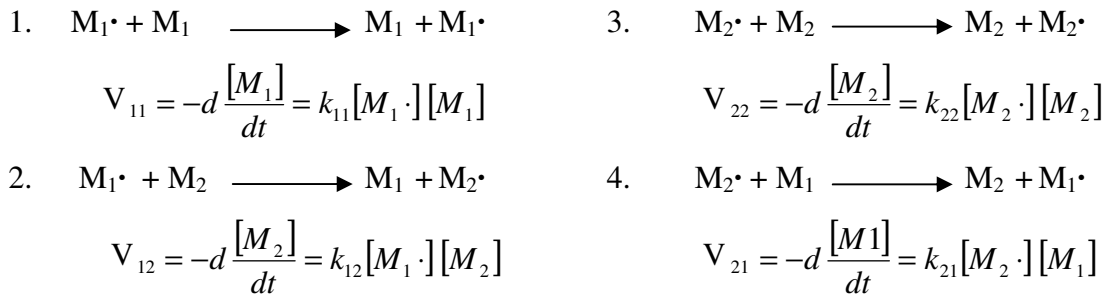
Sonlanma adımı aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir molekül ile etkileşerek aktifliklerini yitirirler ve ölü polimer zincirine dönüşürler. Sonlanmaya en basit örnek başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin aktif polimer zincirleri ile birleşmesidir. Polimerleşmenin sonlanması birkaç yolla gerçekleşir. Bunlar :

- İki aktif zincirin birbirine etkisi ile
- Orantısız sonlanma
- Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle
- Zincir transfer reaksiyonuyla
- Safsızlıklarla durma

2.1.4. Monomer Reaktivite Oranları

Değişik monomer bileşimlerinde, %10'dan az dönüşümlerde kopolimerler hazırlanarak reaktivite oranları tayin edilir [13]. İki monomer kopolimerize olurken her bir monomerin zincire bağlanma eğilimi farklı olabilir. Bunun nedeni kullanılan monomerlerin aktif oluşlarına bağlıdır. Monomerlerin aktifliklerinin birbirine kıyasla az veya çok oluşu yapılarında bulunan (R) grubunun rezonans, polar ve sterik etkisinden ileri gelir. Genel olarak, iyi bir kopolimerleşme için monomerlerin aktifliklerinin birbirine yakın olması gerekir [16].

Kopolimerleşme en basit olarak şöyle yürüdüğü söylenebilir:



Burada – M• büyüyen zincirdeki radikali, k çoğalma sabitini gösterir.

2.1.4.1. Kopolimerleşme Eşitliği

Kopolimer eşitliği yardımıyla, sentezlenecek kopolimerin reaktivite oranlarına ve başlangıçta alınan veya ortamda bulunan monomer derişimlerine bağlı olarak bileşimi hesaplanır. Yapılan çalışmalar sonucu kopolimerleşme eşitliği şöyle gösterilmiştir.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 [M_2]} \right) \quad (2.1)$$

Burada; $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$; t anında zincire eklenen farklı monomerlerin zincire bağlanma oranı

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} ; r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \text{ reaktivite oranlarıdır.}$$

Bir kopolimerde her monomerden ne kadar bağlandığı bu r_1 ve r_2 değerleri biliniyorsa, yukarıdaki eşitlik yardımıyla kolayca bulunabilir. Eğer M_1 monomeri daha aktif ise kopolimere daha çok eklenecek dolayısıyla çözelti M_1 bakımından fakirleşecektir. M_1/M_2 değerine bağlı olarak düşük dönüşümlerde gerçekleşen kopolimer bileşimi incelenerek r_1 ve r_2 değerleri deneysel olarak bulunur.

2.1.4.2. Reaktivite Oranları ve Kopolimer İlişkisi

Kopolimerin bileşimi, monomerlerin derişim oranlarına ve reaktivite oranlarının sayısal değerlerine yakından bağlıdır. Kopolimer bileşiminin sabit tutulabilmesi için monomer derişim oranlarının da polimerleşme süresince sabit tutulması gerekir. r_1 ve r_2 değerleri için elde edilecek kopolimerlerin bileşimleri aşağıdaki gibidir [12];

a) $r_1 \cong r_2 \cong 1$

Her iki monomerin reaktivite oranının yaklaşık 1 olması, $k_{11} \approx k_{12}$ ve $k_{22} \approx k_{21}$ anlamına gelir ($k_{12}/k_{11} \cong k_{21}/k_{22} \cong 1$). Bu durumda aktif merkezler monomer katma açısından seçici değildir. Bir aktif merkez kendi türünü ya da diğer tür monomeri aynı olasılıkla katar. İdeal kopolimerleşme olarak bilinen bu özel durumda, polimer zincirine M_1 ve M_2 monomerleri gelişigüzel girerler ve bir *rastgele kopolimer* elde edilir.

b) $r_1 \cong 0$ ve $r_2 \cong 0$

Bu durumda, $k_{11}/k_{12} \cong k_{22}/k_{21} \cong 0$ (veya $k_{12} \gg k_{11}$ ve $k_{21} \gg k_{22}$) ilişkisi geçerlidir. Aktif merkezler her zaman diğer monomerleri katma eğilimindedirler. M_1 ve M_2 monomeri zincir boyunca değişimli dizilirler ve bir *ardışık kopolimer* elde edilir. Monomerin kopolimer içerisindeki oranları polimerleşmenin her aşamasında aynıdır.

c) $r_1 \gg 1$ ve $r_2 \gg 1$

Her iki reaktivite oranının 1'den çok büyük değerler alması, $k_{12}/k_{11} \cong k_{21}/k_{22} \cong 0$ (veya $k_{11} \gg k_{12}$ ve $k_{22} \gg k_{21}$) anlamına gelir. $M_1\cdot$ aktif uçlu zincirler M_1 monomerlerini, $M_2\cdot$ aktif uçlu zincirler M_2 monomerlerini katarlar. Polimerleşme sonunda bir blok kopolimer oluşumu veya reaktivite oranlarının yeterince büyük olması halinde iki türün homopolimerinin oluşması beklenebilir.

d) $r_1 \gg 1$ ve $r_2 \ll 1$ (veya $r_2 \cong 0$)

Kopolimer eşitliğinde $r_2=0$ değeri kullanıldığında,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1 \quad (2.2)$$

bağıntısı elde edilir. $M_1\cdot$ ve $M_2\cdot$ aktif uçlu zincirler yalnız M_1 monomerini katma eğilimindedir. Polimerleşmenin başlangıcında hızla M_1 monomerleri harcanarak uzun M_1 birimleri arasına serpilmiş M_2 monomeri içeren zincirler oluşur. Tepkime süresince kopolimer bileşimi değişir ve kopolimerdeki M_2 miktarı artar. Tepkime sonlarına doğru ortam M_2 monomerince zenginleşeceği için M_2 birimleri arasına serpiştirilmiş M_1 monomerinden oluşan zincirler elde edilir.

Monomer derişimleri eşit alınarak kopolimerleşme başlatılırsa,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 + 1 \quad (2.3)$$

eşitliğine göre r_1 'in değeri kopolimer bileşimini belirler. Yeterince yüksek r_1 değerinde ortamda önce M_1 daha sonra da M_2 monomerinin homopolimerleşmenin ilerlemesi olasıdır.

e) $r_1 \cong 1/r_2$ (veya $r_1 r_2 \cong 1$)

Kopolimer eşitliğinin sağ tarafının pay ve paydası r_1 ile çarpılarak,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \left(\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_1[M_1] + r_1 r_2 [M_2]} \right) \quad (2.4)$$

bağıntısına ve $r_1 r_2 = 1$ değeri de kullanılarak ,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (2.5)$$

ilişkinine geçilir. Kopolimer bileşimi r_1 değerine yakından bağlıdır. Örneğin, başlangıç derişimleri eşit alınan monomerlerle başlatılan tepkimede $r_1=2$ ise, polimerleşme başlarında oluşan kopolimerde M_1 monomeri iki kat fazla yer alacaktır.

2.1.4.3. Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

r_1 ve r_2 reaktivite oranları değişik yöntemlerle tayin edilir. Bunlar;

1. Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi
2. Fineman-Ross (F-R) yöntemi
3. Extended Kelen-Tüdös (ext K-T) yöntemi
4. Mayo-Lewis (M-L) yöntemi
5. Alfrey-Price (Q-e eşitliği) yöntemi
6. Non-linear metot (RREVM) yöntemi

2.1.4.3.1. Kelen-Tüdös (K-T) Yöntemi

Farklı monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlerde kopolimerler hazırlanır. Kopolimerlerin elementel analizleri yapılır. Elementel analizleri yapılan kopolimerlerin bileşimindeki monomer oranları belirlenir. Başlangıç monomer oranlarından ve kopolimer monomer oranlarından faydalanarak K-T parametreleri hesaplanır. Hesaplanan bu parametrelerden η ve ζ grafiğe geçirilir. Grafikten $\zeta=0$ için η değeri $\eta=0$ için de ζ değeri ve bulunur. Bu değerler;

$$\alpha = \sqrt{H_{\max} \times H_{\min}} \quad (2.6)$$

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2.7)$$

$$\xi = \frac{H}{(\alpha + H)} \quad (2.8)$$

$$\eta = \frac{G}{(\alpha + H)} \quad (2.9)$$

$$G = \frac{F(f-1)}{f} \quad (2.10)$$

$$H = \frac{F^2}{f} \quad (2.11)$$

$$F = \frac{M_1}{M_2} \quad (2.12)$$

$$f = \frac{m_1}{m_2} \quad (2.13)$$

formüllerinde yerine konularak reaktivite oranları r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır. Burada; M_1 ve M_2 monomer besleme bileşimi, m_1 ve m_2 monomerlerin kopolimerdeki bileşimleridir [17].

2.1.4.3.2. Finemann-Ross (F-R) Yöntemi

$K-T$ yönteminde tanımlandığı gibi G ve H değerleri hesaplanır ve grafiğe geçirilir. Grafik bir doğru denklemi verir:

$$G = H r_1 - r_2 \quad (2.14)$$

$G-H$ doğrusunun eğimi r_1 , kayması r_2 'yi verir [18].

2.1.4.3.3. Extended Kelen-Tüdös (ext K-T) Yöntemi

Extended Kelen Tüdös yönteminde $F = \frac{M_1}{M_2}$ yerine ortalama bir F değeri kullanılır.

Walling ve Briggs z sabitini kullanmıştır:

$$z = \frac{\log(1 - \zeta_1)}{\log(1 - \zeta_2)} \quad (2.15)$$

ζ_1 ve ζ_2 kısmi molar dönüşümdür ve şu şekilde ifade edilir:

$$\zeta_1 = \frac{f \times \zeta_2}{F} \quad (2.16)$$

ve

$$\zeta_2 = \frac{w(\mu + F)}{(\mu + f) / 100} \quad (2.17)$$

Burada w ağırlıkça dönüşümdür.

$$\mu = \frac{Mw_2}{Mw_1} \quad (2.18)$$

$$F = \frac{f}{z} \quad (2.19)$$

H ve G için (2.10) ve (2.11) eşitliklerinde F değeri yerine koyularak z 'ye bağlı

$$H = \frac{f}{z^2} \quad (2.20)$$

ve

$$G = \frac{(f - 1)}{z} \quad (2.21)$$

eşitlikleri elde edilir. Hesaplamaların devamı K-T yöntemi ile aynıdır.

2.1.4.3.4. Non-linear Metot (RREVM) Yöntemi

A. Penlidis ve arkadaşları tarafından geliştirilen bilgisayar programı yardımıyla non-linear bir yöntem kullanılarak kopolimerleşme reaktivite oranları hesaplanabilmektedir [19,20].

2.1.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Polimerlerin camsılaşıma sıcaklığı (T_g) ve kristal erime sıcaklıkları (T_m) bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir [21]. Kısmen kristal bir

polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma aralığı hem T_g hem de T_m 'nin altında olmalıdır. Eğer polimer plastik bir madde olarak kullanılacaksa çalışma aralığı daima T_g 'nin üzerinde T_m 'nin altında bir sıcaklıkta olmalıdır. Erime sıcaklığında polimer katı halden sıvı hale dönüşür, camsılaşıma sıcaklığında ise katı halde elastik dönüşüme geçer. Isısal geçişleri saptamak amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişiminin incelenmesi gerekir. Örneğin spesifik hacmin, dielektrik sabitinin, kırılma indisinin sıcaklıkla değişimi camsılaşıma ve erime sıcaklıklarında kesinlikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük saptanmış olur. Ancak gerek T_g gerekse T_m 'nin saptanmasında çabuk ve kolay sonuç alınan termal yöntemler giderek daha çok kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir. Bu teknikler bir polimer örneğinin ağırlık kaybının, zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı inceleniyorsa dinamik termogravimetri, sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonucunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve %50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla saptanabilir [19]. Ayrıca uygun değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma reaksiyon derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir. Polimerlerin TG-DTA/DSC ölçümleri termogravimetrik olarak ölçülür. Termogravimetrik analizde kontrollü bir atmosferde numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa karşı kaydedilir. Termal analiz için 5-20 mg'lık alüminyum krezeller içerisine termal olarak incelenecek madde örnekleri yerleştirilir. Genellikle 5-20 mg arasında örnek kullanılır. Daha sonra bu krezeller fırın içerisindeki mikro terazideki yerine yerleştirilir. Fırın inert gaz atmosferinde oda sıcaklığından istenilen sıcaklığa kadar ısıtılarak numunenin camsı geçiş sıcaklığı, kristallenme, erime, bozunma ve yükseltgenme sıcaklıkları belirlenir. Termal analiz cihazında iki numune girişi vardır. Bunlardan birine numune diğereine ise referans hücresi yerleştirilir. Referans hücresine genelde herhangi bir örnek yerleştirilmez ve referans hücresi boş olarak ölçüm yapılır. Diferansiyel Taramalı Kolorimetri (DSC) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) genelde aynı prensibe göre çalışırlar, aralarındaki tek fark DSC numune ve referans arasındaki enerji farkının ölçülmesi, DTA'da ise sıcaklık farkının ölçülmesidir [22].

2.2. Kuramsal Hesaplamalar

2.2.1.1. Polimerlerin Titreşim Spektrumlarının Belirlenmesine Yönelik Çalışmalar

Moleküler yapı tayininde titreşim spektroskopisi önemli bir rol oynar. Materyal geliştirme uygulamalarında bir polimerin infrared spektrumunun özelliklerinin açıklanması istenir [23]. Titreşim spektroskopisi polimerik yapının konfigürasyonu, konformasyonu, kimyasal kompozisyonu ve yönelmesi (orientation) gibi bilgileri sağlar [24]. Titreşim spektrumlarının analizi konusunda özellikle polietilen ve alkanların üzerine yaptıkları çalışmalarla Snyder ve Schachtschneider önemli katkılarda bulunmuştur [25-27].

2.2.1.2. Elektronik Yapı Hesaplama Yöntemleri

Elektronik yapı metotları klasik fizikten çok kuantum mekaniğinin kurallarını kullanır. Kuantum mekaniğine göre bir molekülün enerjisi Schrödinger denkleminin çözümüyle elde edilebilir:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.22)$$

Fakat en küçük sistemler için bile Schrödinger denkleminin çözümü mümkün değildir. Kuantum mekaniksel hesaplamaların en karmaşık kısmı elektronik etkileşimlerin incelenmesi konusudur. Negatif yüklü elektronlar birbirlerini ittiği için Pauli prensibine göre uzayda aynı spinli elektronlar aynı yerde bulunamazlar. Bu yüzden elektronların hareketi uyumludur. Elektronik yapı metotları, elektronik etkileşimlere uygulanan çeşitli matematiksel yaklaşımlar tarafından karakterize edilir. Elektronik yapı metotlarının üç büyük sınıfı vardır.

2.2.1.2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory)

DFT, moleküler sistemin temel hal özelliklerini incelemeye kullanılan geleneksel yaklaşımlardan semi-empirik ve ab initio yöntemlere alternatif olarak ortaya çıkmıştır. 1964 de Hohenberg ve Khon tarafından sunulan teori üzerine inşa edilmiştir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) atomların ve moleküllerin elektronik yapılarına getirilen bir yaklaşımdır. Moleküler orbital çevredeki elektron bulutunun yoğunluğunun elektron korelasyonuna uydurulması için bir yoldur [28]. Sistemin temel haldeki özellikleri yük yoğunluğunun fonksiyonlarıdır. Böylece elektron yoğunluğunun (ρ) bir fonksiyonu olarak toplam elektronik enerjiyi şöyle yazabiliriz.

$$E(\rho) = E_{KE}(\rho) + E_c(\rho) + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (2.23)$$

Burada, $E_{KE}(\rho)$ kinetik enerjidir, $E_c(\rho)$ elektron nükleer terimidir, $E_H(\rho)$ elektron-elektron kulomb enerjisi, $E_{xc}(\rho)$ ise değiş-tokuş ve uyumluluk katkılarını içerir. E_{xc} ve E_H terimleri bütün elektron-elektron etkileşimlerini içerir.

Yerel yoğunluk fonksiyonu teorisi olarak adlandırılan en basit yaklaşım toplam elektron yoğunluk fonksiyonunun integrali alınarak değiş-tokuş ve uyumluluk enerjisi elde edilir.

$$E_{xc} = \int \rho(r) \varepsilon[\rho(r)] dr \quad (2.24)$$

Khon-Sham orbitallerinden (Ψ_i) elde edilen elektron yoğunluğu matrisi ($\rho(r)$), N elektronlu bir sistem için aşağıdaki ifade ile verilir.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n \psi_i^2 \quad (2.25)$$

Sabit yoğunluklu elektron bulutunda elektron başına düşen değiş-tokuş ve uyumluluk enerjisi $E_{xc}[\rho(r)]$ terimi ile verilir.

$$E_{xc}[\rho(r)] = -0.78558770[\rho(r)]^{1/3} \quad (2.26)$$

DFT ile hesaplamada, enerji, yoğunluğa göre optimize edilir. Khon-Sham orbitalleri Elektron uyumluluğunu içeren tek elektron denklemlerinin bir setinin çözümüyle enerjinin optimize edilmesini sağlar. DFT yaklaşımının avantajlarından biride budur. Khon-Sham denklemi:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \gamma_{nukleer}(r) + \int dv' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \gamma_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (2.27)$$

Değiş-tokuş ve uyumluluk fonksiyonu $\gamma_{xc}(r)$, yoğunluğa göre değiş-tokuş ve uyumluluk enerjisinin türevinin alınmasıyla elde edilir.

$$\gamma_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.28)$$

DFT hesaplamalarında moleküler orbitaller, genellikle Gaussian fonksiyonu ve Slater orbitalleri kullanılarak elde edilen atomik orbitallerin doğrusal açılmasıyla oluşturulur.

Metodun yüksek güvenilirliği yüzünden büyük moleküler sistemlere de uygulanır. Bundan dolayı organik, inorganik, metalik ve yarı-iletken sistemlerin temel hal özelliklerinin hesaplanmasında önemli bir araçtır.

2.2.1.2.2. *Ab Initio* Teori

Ab initio kelime anlamı olarak başlangıç anlamına gelmektedir. Ab initio, Schrödinger denklemini deneysel parametreleri kullanmaksızın çözmeye çalışır. Hesaplamalarını az sayıdaki fiziksel sabitlere ve kuantum mekaniğinin kurallarına dayandırır [29]. İlk varsayım Born-Oppenheimer (BO) yaklaşımıdır. İkinci yaklaşımda Hartree-Fock yaklaşımıdır.

2.2.1.2.3. Yarı-Deneysel Metotlar (Semi-Empirical Methods)

Ab initio metodları özellikle elektron korelasyonunuda kapsadığı zaman, hesaplamalar çok büyük boyutlara ulaşır. Hesaplamalardaki bu tür bir zorluk metodun büyük moleküllere uygulanmasını sınırlar. Yarı-deneysel metotlarda ise integrallerin çoğu, spektroskopik veriler veya iyonlaşma enerjileri gibi fiziksel özelliklerden yararlanarak ve belli integralleri sıfıra eşitlemek için bir dizi kurallar kullanarak hesaplanır. Yarı-deneysel metodlar sırasıyla ZNDO, CNDO, INDO, NDDO, MINDO/3, MNDO, AM1 ve PM3 şeklinde sıralıyabiliriz.

PM3 (Parametrized Methode 3):

J. J. P. Stewart tarafından MNDO metodu üzerine kurulmuştur. AM1 ve PM3 metodları, termodinamik ve yapısal özellikleri hesaplamada yaklaşık olarak aynı doğruluk düzeyine sahiptir.

2.2.1.3. Gaussian'da Titreşim Analizi

Atomların yer değiştirmelerine göre enerjinin türevi 0'a eşitse molekül titreşimlerinin analizi yapılabilir. Diğer bir ifadeyle molekül titreşimlerinin analizinin yapılabilmesi için geometrinin optimize olması ve minimum enerjili halin bilinmesi gerekir [30].

2.2.1.4. Gaussian Programıyla Genel Fiziksel Özelliklerin İncelenmesi

Gaussian, moleküllerin ve tepkimelerin bir çok özelliklerini tahmin etmede kullanılan bir programdır. Gaussian programının hesaplama yaptığı başlıca konular aşağıdaki gibidir:

- Moleküllerin enerjisi ve yapısı
- Geçiş hallerinin yapısı ve enerjisi
- Bağ ve tepkime enerjileri
- Moleküler orbitaller
- Multipol momentler
- Molekül yükleri ve elektrostatik potansiyel
- Titreşim frekansları
- NMR özellikleri
- Tepkime yolları

İlgili sistem için hesaplamalar gaz fazında ya da çözeltide gerçekleştirilebilir. Ek olarak temel hal için ya da uyarılmış hal için de hesaplamalar yapılabilir.

2.2.1.5. Taban Setler (Basis Set)

Birçok metot için taban setin tanımlanması gerekir. Gaussian programı içerisinde bulunan bazı taban setler ve kapsadığı elementler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 2.1. Gaussian programı içerisinde bulunmakta olan bazı taban setler

Taban Set	Element Aralığı
STO-3G	H-Xe
3-21G	H-Xe
6-31G	H-Kr
6-311G	H-Kr

B3LYP:

B3LYP yoğunluk fonksiyonel (Density Functional) metotların enerji fonksiyonellerinden bir tanesidir. DFT (Density Functional Theory) hesaplamalarında rapor edilen enerji değeri Hartree-Fock hesaplamalarındaki şekle benzer.

Optimizasyon:

Hemen her yöntemde molekül yapısını optimize etme işleminde potansiyel yüzeyde durağan nokta bulunana kadar geometri değiştirilerek ayarlama yapılır.

2.2.1.6. VEDA4 Paket Programı

Veda programının amacı IR veya Raman'ın deneysel veya teorik spektrumunu açıklamak için optimum iç koordinatları bulmaktır.

Hesaplamanın temeli Gaussian 94/98 (kartezyen koordinatlarındaki F matrisin)'deki normal hesaplama şeklidir.

Veda 3 yolla inceleme sağlar:

- a) Normal koordinatları el ile düzenleyebilme
- b) Karışık mode işlemi
- c) Optimizasyon işlemi

Tüm bu yollar birleştirilebilir, fakat karışık mode işlemi otomatik olarak başlatılmalıdır [31].

2.2.2 Titreşim Spektroskopisi ve Normal Koordinat Analizi

Titreşim Spektroskopisi, maddenin ışın absorblaması (IR) veya saçması (Raman) üzerine kurulu ve yapı aydınlatmayı temel alan analitik bir spektroskopi tekniğidir. Homo nükleer moleküller (N_2 , O_2 , Cl_2 gibi) hariç bütün polar (iki kutuplu) moleküller infrared ışınlarını absorblar ve infrared spektrumu verirler; homo nükleer simetrik moleküller ise Raman'da iyi sinyal verirler [32].

Elektromanyetik spektrumun 0.8-1000 μm arasını kapsayan infrared bölge yakın (0.8-2.5 μm), orta (2.5-50 μm) ve uzak (50-1000 μm) IR alt bölgelerine ayrılır. Moleküler titreşimler normalde orta IR bölgede (4000-200 cm^{-1}) gözlenir ve bu aralık pratikte normal IR bölge olarak adlandırılır [33].

Titreşim spektroskopisi moleküldeki kimyasal bağların titreşim enerjilerinin uyarılması yoluyla kimyasal bağ ve fonksiyonlu grupların tanınmasına yardımcı olur. Molekülün simetri analizi grup teori yoluyla daha ayrıntılı ve kapsamlı yapılarak incelenen molekülün sistemli ve doğru tanısı Normal Koordinat Analiz adı verilen yöntemle mümkün hale gelir.

2.2.2.1. Normal Koordinat Analizi

Titreşim spektrumlarının yorumlanması amacıyla kullanılan normal koordinat analizi, molekülün ait olduğu nokta gurubu simetrisinin ve normal modlarının kaç farklı simetri türü içerdiğinin belirlenmesi, her bir simetri türüne ait titreşimlerin sayısının karakter tabloları yardımıyla bulunması ve normal titreşim frekanslarının hesaplanıp normal titreşim modlarının simetriterinin belirlendikten sonra PED'lerinin de yorumlanması basamaklarını içerir.

Grup teori yardımıyla hazırlanan karakter tabloları, molekülün nokta grubu simetrisine ait farklı simetri türüne düşen titreşim sayısının bulunmasına da yardımcı olur [34, 35, 36, 37]. Grup teoriye göre, her bir farklı simetri türüne ait normal titreşim modlarının sayısı eşitlik (2.26) ile verilir.

$$n_i' = n_i = (1/g) \cdot \sum k(\mathbf{R}) \cdot \chi_i(\mathbf{R}) \cdot \chi_t(\mathbf{R}) \cdot U(\mathbf{R}) \quad (2.29)$$

burada;

i : İndirgenemez gösterimini ($A_i \cdot E_i$ vb.),

g : Grup derecesini (Grup işlem sayısını),

k (R) : Simetri sınıf boyutunu (Simetri işlem sayısı),

$\chi_i(\mathbf{R})$: İndirgenemez gösterime ait (k) işleminin karakterini,

$\chi_t(\mathbf{R})$: (k)'nıncı indirgenebilir gösterim karakterini,

U (R) : R simetri işlemi uygulandığında koordinatları değişmeden kalan atom sayısını gösterir.

Yukarıdaki eşitlik $\chi_t(\mathbf{R})$ değerleri Tablo 2.2.'de bulunabilir.

Tablo 2.2. Bazı indirgenebilir gösterimlerin (simetri işlemlerinin) karakterleri

R	E	C₂	C₃	C₄	C₆	Σ	İ	S₃	S₄	S₆
$\chi_t(\mathbf{R})$	3	-1	0	1	2	1	-3	-2	-1	0

2.2.2.2. Normal Titreşimlerin Hesabı

Doğrusal olmayan bir molekül, $3N-6$ tane normal titreşim moduna sahiptir. Titreşimin normal modlarının, formlarının ve frekanslarının matematiksel olarak hesaplanmasında molekülün konfigürasyonunun (bağ uzunlukları ve bağ açıları) ve atomlar arası kuvvetlerin (kuvvet sabitleri) bilinmesi gereklidir. Bazı hesaplamaların, matris cebiri ve grup teorisi yardımıyla yapılmasına karşılık bu konularda çok az ön bilgi gereklidir. Hesaplamalarda

gerekli titreşim teorisi ve ileri matematiksel prensiplerle ilgili daha ayrıntılı ön bilgi çeşitli kaynaklarda bulunabilir [38, 39, 40, 41, 42].

N atomdan her birinin denge konumundan sapması 1. atom için x_1, y_1, z_1 2. atom için x_2, y_2, z_2 ve N. Atom için x_N, y_N, z_N ya da genel olarak $q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}$ gibi koordinat seti ile gösterilebilir.

$3N$ kadar q_i koordinatı ($i=1,2,3,\dots,3N$) potansiyel enerjinin (V) ve kinetik enerjinin (T) açıklanmasında kullanılabilir ve her iki enerji türünün sayısal değerleri:

$$2V = \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad \text{ve} \quad 2T = \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} m_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j \quad (2.30)$$

bağıntılarıyla verilebilir. Burada $\dot{q} = dq/dt$, q_i ve q_j , sırasıyla i . ve j . 'inci koordinatlar olup genel anlamda birbirlerine eşit olma zorunluluğu yoktur. f_{ij} , değerleri kuvvet sabitleri; m_{ij} değerleri ise atomik kütlelerin fonksiyonlarıdır. Kinetik enerji ifadesi tek bir tanecik için $\frac{1}{2}mV^2$ nin genelleştirilmiş şeklidir. Eğer kartezyen yer değiştirme koordinatları kullanılırsa m_{ij} değerleri basit olarak atomik kütleler ve çarpım terimleri ($i \neq j$) sıfır olacaktır. Potansiyel enerji terimi harmonik osilatör olarak kuvvet alanında tutulan tek bir tanecik için $\frac{1}{2}fx^2$, nin genelleştirilmesidir ki bu kuvvet alanındaki yay kuvvetinin ($-fx$) denge konumundan sapma büyüklüğü ile orantılıdır. Eğer kartezyen yer değiştirme koordinatları kullanılırsa, çarpım terimleri ($q_i \neq q_j$) genellikle sıfırdan farklıdır.

Newton'un hareket eşitliği Lagrange formunda yazılabilir. T ; yalnızca \dot{q}_i 'nin ve V ; yalnız q_i 'nin fonksiyonu ise:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \quad (2.31)$$

Eşitlik 2.30'dan q_i 'nin her bir değeri için,

$$\frac{\partial V}{\partial q_i} = \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_j \quad \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = \sum_{j=1}^{3N} m_{ij} \dot{q}_j \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) = \sum_{j=1}^{3N} m_{ij} \ddot{q}_j \quad (2.32)$$

elde edilir. Eşitlik (2.32)'teki değerleri (2.31) eşitliğinde yerine koyarsak i'nin her bir 3N değeri için,

$$\sum_{j=1}^{3N} m_{ij} \ddot{q}_j + \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_j = 0 \quad (2.33)$$

elde edilir. Bu eşitlik kütle x ivme ($m \ddot{q}$) – kuvvet ($f q$) = 0 ifadesinin genelleştirilmesidir.

(2.33) eşitliğinde belirtilen 3N tane eşitliğin genel çözümü aşağıda verilmiştir.

$$q_j = A_j \sin(\lambda^{1/2} t + \alpha) \quad (\lambda^{1/2} = 2\pi\nu) \quad (2.34)$$

Harmonik hareketin karakteristiğini belirleyen (2.34) eşitliğinde; $\nu = \lambda^{1/2} / (2\pi)$, frekansı, A_j maksimum genliği, α ise faz sabitini gösterir. (2.34) eşitliğinin zamana göre iki kere türevi alınırsa (2.35) eşitliği elde edilir.

$$\ddot{q}_j = \lambda^{1/2} A_j \cos(\lambda^{1/2} t + \alpha), \quad \ddot{q}_j = -\lambda A_j \sin(\lambda^{1/2} t + \alpha) \quad (2.35)$$

Eşitlik (2.34) ve (2.35)'deki q_j ve \ddot{q}_j 'nin değerlerini Eşitlik (2.33)'de yerine koyarsak i'nin her bir 3N değeri için (2.36) eşitliği elde edilir.

$$\sum_{j=1}^{3N} f_{ij} A_j \sin(\lambda^{1/2} t + \alpha) - \sum_{j=1}^{3N} m_{ij} \lambda A_j \sin(\lambda^{1/2} t + \alpha) = 0 \quad (2.36)$$

$$\sum_{j=1}^{3N} (f_{ij} - m_{ij} \lambda) A_j = 0$$

Bu denklem açık yazıldığında, homojen lineer denklemlerin bir seti elde edilir.

$$\begin{aligned} (f_{11} - m_{11} \lambda) A_1 + (f_{12} - m_{12} \lambda) A_2 + \dots + (f_{1,3N} - m_{1,3N} \lambda) A_{3N} &= 0 \\ (f_{21} - m_{21} \lambda) A_1 + (f_{22} - m_{22} \lambda) A_2 + \dots + (f_{2,3N} - m_{2,3N} \lambda) A_{3N} &= 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & = 0 \\ (f_{3N,1} - m_{3N,1} \lambda) A_1 + (f_{3N,2} - m_{3N,2} \lambda) A_2 + \dots + (f_{3N,3N} - m_{3N,3N} \lambda) A_{3N} &= 0 \end{aligned} \quad (2.37)$$

Bunlar, seküler eşitlik diye adlandırılır ve λ 'nın sadece belirli değerleri için, A değerlerinin sıfır olmayan çözümlerinin determinantı sıfıra eşit olmalıdır.

$$\begin{vmatrix} f_{11} - m_{11}\lambda & f_{12} - m_{12}\lambda & \dots\dots\dots & f_{1,3N} - m_{1,3N}\lambda \\ f_{21} - m_{21}\lambda & f_{22} - m_{22}\lambda & \dots\dots\dots & f_{2,3N} - m_{2,3N}\lambda \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots \\ f_{3N,1} - m_{3N,1}\lambda & f_{3N,2} - m_{3N,2}\lambda & \dots\dots & f_{3N,3N} - m_{3N,3N}\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (2.38)$$

(2.38) eşitliği seküler determinant diye adlandırılır. Genişletildiği zaman, λ için 3N karakteristik eşitlik elde edilir. Bu eşitlikler çözüldüğünde f ve m değerleri cinsinden λ 'nın 3N karakteristik değeri bulunur. λ 'nın her bir değeri (2.37) eşitliğinde yerine konularak karşılık gelen A_j değerleri hesaplanabilir.

Genliği A_j , frekansı $\nu = \lambda^{1/2} / (2\pi)$ ve faz farkı α olan atomların denge pozisyonundan hareketi titreşim normal modu olarak adlandırılır.

2.2.3. Titreşim Spektrumunun Hesaplanmasına Yönelik Çalışmalar

1960'lı yılların başından başlayarak gelişen model hesaplamalar yardımıyla spektrum aydınlatma tekniklerinde hızlı bir gelişme kaydedilmiştir. Moleküllerin titreşim frekanslarının hesaplanması ve bu moleküller için kuvvet alanları geliştirilmesi çalışmalarına önemli katkılar sağlayan araştırma grupları oluşturulmuştur [37, 41, 42].

Bu hesaplamalar için geliştirilen moleküler titreşimlerin frekansının yanında IR ve RAMAN aktivitelerinin de (şiddetlerinin de) hesaplanmasını sağlayan semi-empirik kuantum mekaniksel temele dayalı bilgisayar programları bilimsel amaçlı yaygın kullanılmaktadır [33, 37, 43, 44, 45, 46, 47, 48].

2.2.4. SPSIM Paket Programı

Bu program, bağlar arasındaki ilişkileri yay kuvveti modeliyle tanımlar ve Hook Yasası'nın geçerli olduğu harmonik potansiyeli kullanılır. Normal koordinatları Wilson'un GF - Matris yöntemiyle (NCF programıyla), aktifliklerinse dipol moment ve polarlaşabilme değişimine göre (ACT programıyla) hesaplandıktan sonra spektrumun simulasyonu SPSIM paket programıyla gerçekleştirilir. Tek bir veri dosyasından okuma yaparak gerekli hesaplamalar ve grafiksel çıktılar veren program farklı modüllerden oluşmuştur [44].

CTR (Coordinate TRansformation)

İç koordinatlar cinsinden verilen geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açısı) program kartezyen koordinatlara çevirir, bütün atomlar arasındaki uzaklıklar hesaplanır ve diğer programlar tarafından kullanılacak bilgiler hazırlanır.

AXS (Calculation of AXSM-Matris)

Asıl normal koordinat analizi AXS ve NCF programlarında yapılır. Matris şeklinde koordinat dönüşümlerini içeren kuvvet sabitlerinin sayısal değerlerinin yer almadığı bütün hesaplamalar AXS'de yapılır. AXS 'deki dönüşüm ve hesaplamaları NCF programı izler.

NCF (Normal Coordinates and Frequencies)

NCF, titreşim türleri ve her bir titreşim için potansiyel enerji dağılımını ve Jacobi matris'i (frekans ve kuvvet sabitine bağlıdır) kartezyen koordinat sistemine bağlı olarak hesaplar.

Hem AXS hem de NCF programları, gerekli hesaplamalar için iç koordinatlar, atomik kütleler ve kuvvet sabiti gibi verilere gerek duyarlar.

ACT (ACTivity Measure)

Bu program atom yükü ve polarlaşabilme ile dipol momenti arasındaki ilişki yardımıyla bir titreşim frekansının aktivitesini hesaplar. Aktivite, IR ve Raman spektrumlarında gözlenen sinyalin şiddetiyle orantılıdır.

3. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE HESAPLAMALAR

3.1. Polimerleşme ve Deneysel İşlemler

3.1.1. Deneyselerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Reaksiyonlarda kullanılan kimyasal maddeler Fluka, Merck, Aldrich gibi firmalardan temin edilmişlerdir. Reaktant olarak 2-(feniltiyo)anilin (Fluka, \geq %98.0, GC), çözücü olarak diklorometan (Merck, %99.9, for HPLC), açılme için metakriloilklörür (Fluka, \geq %98.0, GC) ve trietilamin (Merck, for synthesis) kullanılmıştır. Kopolimerleşme için 2-(trimetilsiloksi)etilmetakrilat (Aldrich, %96.0) kullanılmıştır. Katalizör olarak AIBN, çözücü olarak 1,4-Dioksan (Merck, extra pure) kullanılmıştır. Poli-MNPTPPAAm'i çöktürmek için etanol-su; poli-TMSEMA ve kopolimerleri çöktürmek için metanol-su karışımı kullanılmıştır. Azot gazı (Bos, %99.5) polimerleşme reaksiyonlarında inert ortam olarak kullanılmıştır.

3.1.2. Deneyselerde Kullanılan Cihazlar ve Araçlar

Deneyselerde kullanılan cihazlar;

- | | |
|--|-----------------------------------|
| - Jasco 460 FTIR Spektrofotometre | - BRUKER 400 MHz NMR Spektrometre |
| - LECO-932 CHNSO Elementel Analiz Cihazı | - CHILTERN Manyetik Karıştırıcı |
| - PERKIN ELMER Diamond TG-DTA | - CLINTON Termostatlı Su Banyosu |
| - PERKIN ELMER Diamond DSC | - BUCHI R 110 marka Rotavapor |

3.1.3. Deneyleerde Kullanılan Analiz Teknikleri

Deney reaksiyonları konsantrasyon, sıcaklık, zaman, katalizör, çözücünün cinsi, başlatıcının etkinliği, kullanılan reaktiflerin yapısı ve aktifliği gibi parametreler göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Bütün reaksiyonlar geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen polimer moleküllerinin yapı aydınlatılmasında; elementel analiz, TG-DTA/DSC analiz tekniği, FTIR ve NMR spektrofotometre tekniklerinden faydalanılmıştır. IR spektroskopisi tekniğiyle polimer molekülündeki fonksiyonel grupların oluşumu test edilmiştir. Polimerlerin IR spektrumları, bazı sıvı örnekler uygun çözücülerde çözüldükten sonra NaCl pencere üzerinde ince film haline getirilerek, katı örnekler ise KBr ile pelet haline getirilerek alınmıştır. İnce film haline getirme işleminde çözücünün tamamen uçmasını sağlamak amacıyla NaCl pencere açık havada kurumaya bırakılmıştır. Çözücü tamamen uçtuktan sonra spektrumlar alınmıştır. KBr ile pelet tekniğinde ise çok az miktarda polimer örneği yaklaşık 100 katı kadar KBr ile agat havanda iyice öğütüldükten sonra preslenerek disk haline getirilip spektrumlar alınmıştır. Alınan IR spektrumları aynı zamanda normal koordinat analizinde spektrumun tümüyle aydınlatılması amacıyla da kullanılmıştır. NMR spektroskopisi yardımıyla molekülde bulunan hidrojen ve karbon atomlarının türü, komşu olduğu gruplar ve sayıları hakkında bilgi edinilmiştir. NMR spektrumlarının yorumlanmasında NMR korelasyon tabloları, bazı yardımcı kitaplar ve çeşitli literatür bilgilerinden faydalanılmıştır. Bileşiklerin NMR spektrumları aşağıdaki çözücüler kullanılarak alınmıştır.

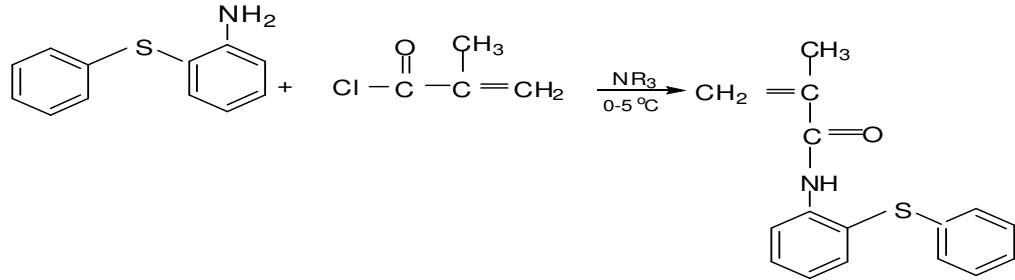
Tablo 3.1. Bileşiklerin NMR Spektrumlarının Alınmasında Kullanılan Çözücüler

Bileşikler	Çözücüler
MNPTPAAm	DMSO
Poli- MNPTPAAm	CDCl ₃
Poli-TMSEMA	(CD ₃) ₃ CO
MNPTPAAm-ko-TMSEMA	DMSO

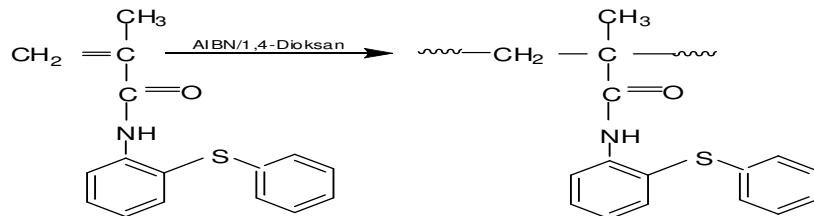
3.1.4. 2-metil-N-[2-(feniltiyo)fenil]akrilamit (MNPTPAAm) Monomerinin Sentezi ve Polimerleşmesi

250 ml'lik balona 2-(feniltiyo)anilin'den 5 gram alındı. 30 ml diklorometanda (CH_2Cl_2) çözüldü. Üzerine 10.4 ml NR_3 (triethylamin) ilave edildi ve buzlu küvete konulup karıştırılmaya başlandı. Daha sonra 2 ml metakriloilklorür ile 5 ml diklorometan karışımından damla damla eklendi. Ağız kapatılıp 1 saat daha karıştıktan sonra buzlu ortamdan alınan madde 24 saat karıştırıldı. Triethylamin tuzu süzülerek ayrıldı. Süzüntü döner buharlaştırıcıya alınıp diklorometan uzaklaştırıldı. Elde edilen sarı sıvı madde eterde 24 saat karıştırılmaya bırakıldı. Çöken tuz süzülerek sıvı kısımdan ayrıldı. Eter uzaklaştırıldı. Sarı renkte sıvı madde elde edildi (Verim: %70).

Reaksiyon denklemini aşağıdaki gibidir:

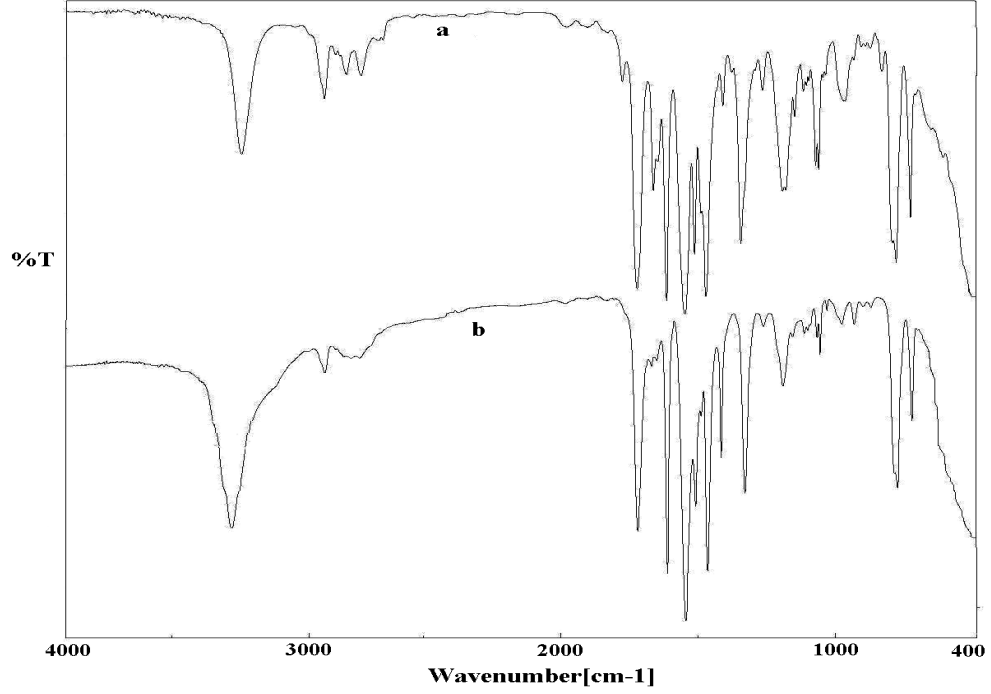


Elde edilen monomerden 2 gram alınarak polimerleşme tüpüne konuldu ve 10 ml 1,4 dioksanda çözüldü ve %1 mol (0.012 gr) AIBN'nin başlatıcısı ile 70°C 'de polimerleştirildi. Elde edilen polimer çözeltisi damla damla etanol-su karışımı üzerine ilave edilerek polimerin çöktürülmesi işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen polimer önce açık havada daha sonra da etüvde kurutma işlemine tabi tutuldu. Polimerleşme denklemini aşağıdaki gibidir:



3.1.4.1. MNPTPAAm Monomerinin ve Homopolimerinin Karakterizasyonu

MNPTPAAm monomerinin ve homopolimerinin FTIR spektrumları Şekil 3.1'de görülmektedir.

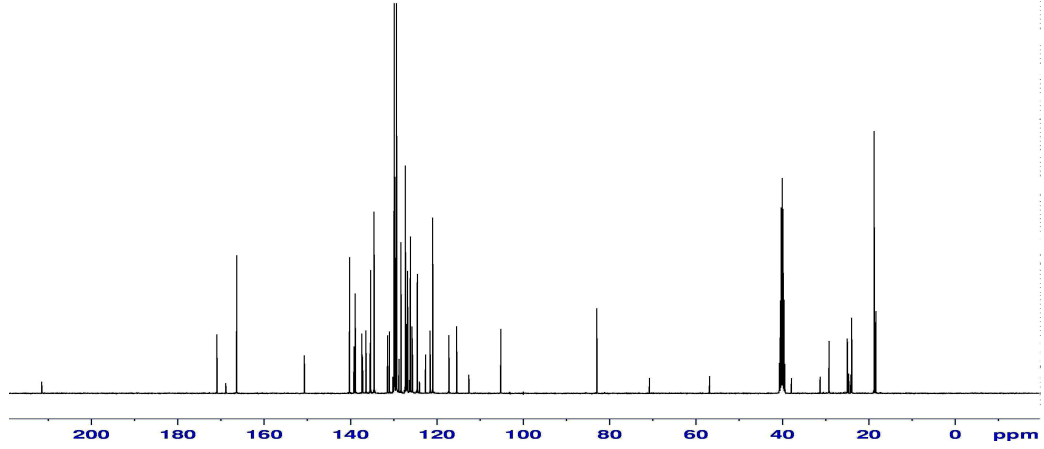


Şekil 3.1. a) MNPTPAAm monomerinin FTIR spektrumu.
b) MNPTPAAm polimerinin FTIR spektrumu.

a) MNPTPAAm monomerinin FTIR spektrumunda, 3361 cm^{-1} görülen pik N-H gerilmesini; 3166 ile 3058 cm^{-1} arasındaki frekanslar aromatik halkadaki C-H gerilmelerine; 3018 ve 2925 cm^{-1} alifatik C-H gerilmesini; 1868 cm^{-1} C=O amit bandını; 1741 cm^{-1} $\text{CH}_2=\text{C}$ -bandını; 1612 , 1513 cm^{-1} aromatik halkadaki $-\text{C}=\text{C}-$ bandını göstermektedir.

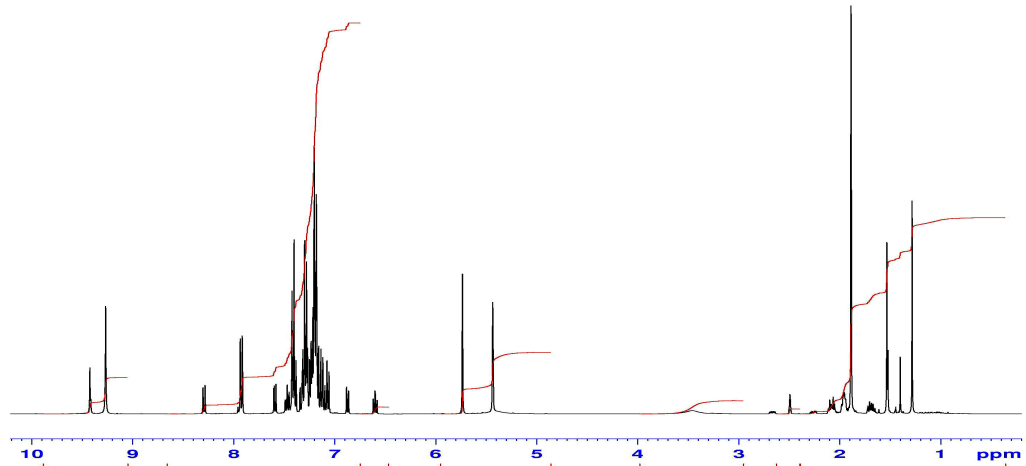
b) MNPTPAAm polimerinin FTIR spektrumunda, 3374 cm^{-1} 'de görülen pik homopolimerin karakteristik N-H gerilmesi; 3166 ile 3058 cm^{-1} arasındaki frekanslar aromatik C-H gerilmesi; 2961 , 2940 ve 2868 cm^{-1} de sırasıyla metil ve metilen gruplarına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleridir. 1879 cm^{-1} 'deki keskin pik amit karboniline aittir. 1617 ve 1511 cm^{-1} 'deki frekanslar aromatik halkadaki $-\text{C}=\text{C}-$ gerilme titreşimini göstermektedir.

MNPTPAAm monomerinin Şekil 3.2’de ^{13}C -NMR ve Şekil 3.3’de ^1H -NMR spektrumları görülmektedir.



Şekil 3.2. MNPTPAAm monomerinin ^{13}C -NMR spektrumu.

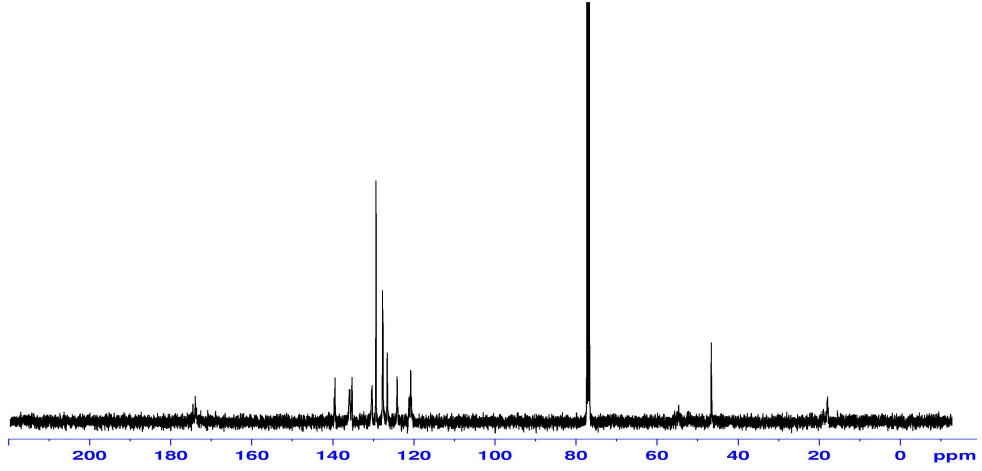
^{13}C -NMR spektrumunda, 172.10 ppm’deki sinyal amit karbonili (C=O) ’ne aittir. 140.70 ile 120.23 ppm arasındaki sinyaller monomer molekülünün yapısında bulunan iki aromatik halkaya ve $\text{CH}_2=\text{C}$ karbonlarını karakterize etmektedir. Monomerin α -metil grubuna ait karbonun sinyali 18.74 ppm’de görülmektedir.



Şekil 3.3. MNPTPAAm monomerinin ^1H -NMR spektrumu.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, 9.25 ppm'deki sinyal N-H protonunu aittir. 6.60 ile 8.32 ppm arasındaki sinyaller monomer molekülünün yapısında bulunan iki aromatik halkaya ait protonları göstermektedir. 5.43 ve 5.73 ppm'deki sinyaller $\text{CH}_2=\text{C}$ yapısındaki vinil grubu protonlarına aittir. 1.89 ppm'deki sinyal monomer molekülünün α -metil grubu protonlarına aittir. Spektrumdaki diğer sinyaller monomerin saflaştırılmasından kaynaklanan bazı safsızlıklara ve çözücü piklerine aittir.

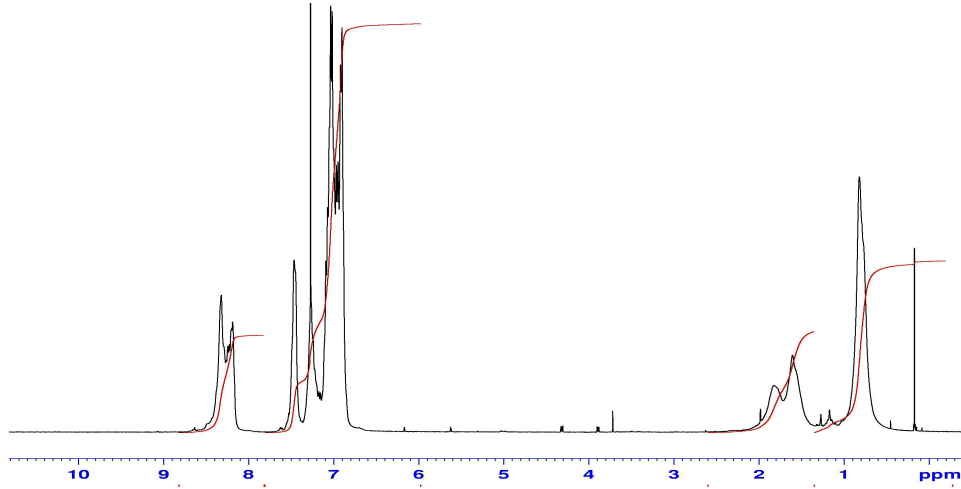
MNPTPAAm polimerinin Şekil 3.4'de $^{13}\text{C-NMR}$ ve Şekil 3.5'de $^1\text{H-NMR}$ spektrumları görülmektedir.



Şekil 3.4. MNPTPAAm polimerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.

$^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda, 174.53 ppm'deki sinyal amit karbonili ($\text{C}=\text{O}$) karbonuna aittir. 139.68 ile 120.80 ppm arasındaki sinyaller polimer molekülünün yapısında bulunan iki aromatik halka karbonlarına aittir. 46.62 ppm'deki sinyal polimerin yapısında bulunan CH_2 karbonuna, 17.93 ppm'deki sinyal CH_3 karbonuna aittir.

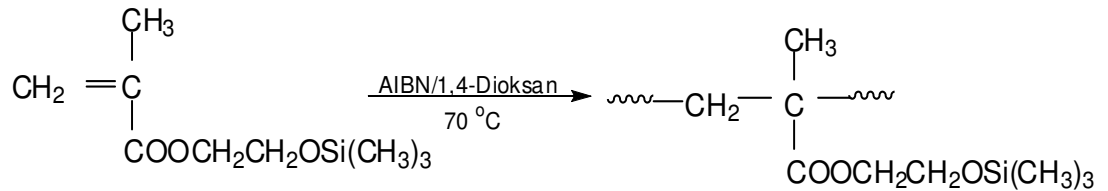
$^1\text{H-NMR}$ spektrumunda da, 8.50 ile 8.30 ppm arasındaki sinyaller N-H protonuna aittir. 6.80 ile 7.60 ppm arasındaki sinyaller polimer molekülünün yapısında bulunan iki aromatik halkaya ait protonları göstermektedir. 2.10 ile 1.40 ppm arasındaki sinyaller CH_2 protonlarına, 0.80 ppm'deki sinyal metil grubu protonlarına aittir.



Şekil 3.5. MNPTPAAm polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

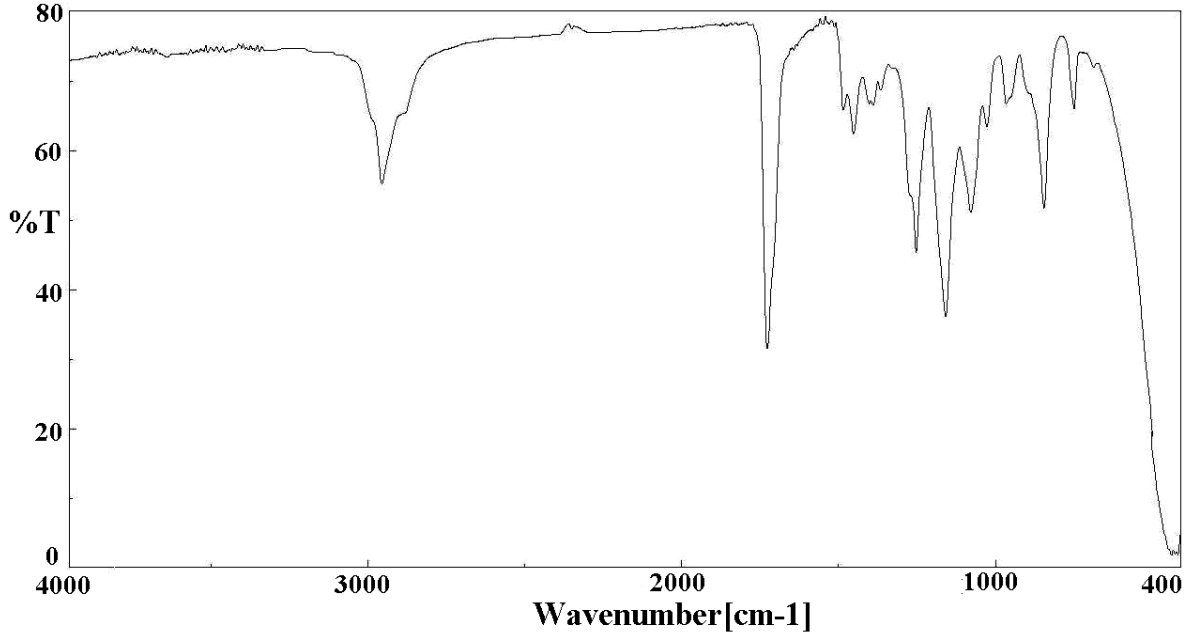
3.1.5. 2-(trimetilsiloksi)etilmetakrilat (TMSEMA) Monomerinin Polimerleşmesi

Ticari olarak satın alınan TMSEMA monomerinden polimerleşme tüpüne 2 gram alındı ve 10 ml 1,4-dioksanda çözüldü. %1 mol (0.016 gr) AIBN başlatıcısı eklendi ve 70 °C'de polimerleşme gerçekleştirildi. Elde edilen polimer çözeltisi metanol-su karışımı üzerine damla damla ilave edilerek polimer çöktürüldü. Elde edilen polimer önce açık havada daha sonra da etüvde kurutuldu ve havanda toz haline getirildikten sonra cam şişelerde saklandı.



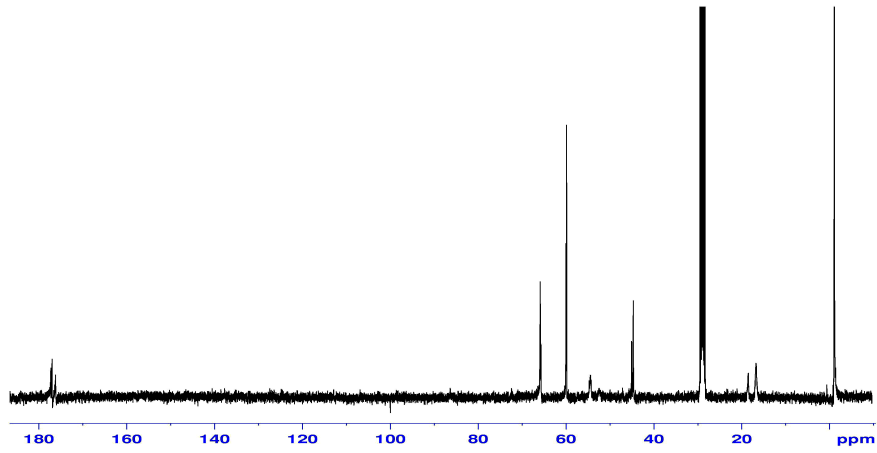
3.1.5.1. TMSEMA Polimerinin Karakterizasyonu

TMSEMA polimerinin Şekil 3.6'da FTIR; Şekil 3.7'de $^{13}\text{C-NMR}$ ve Şekil 3.8'de $^1\text{H-NMR}$ spektrumları görülmektedir.

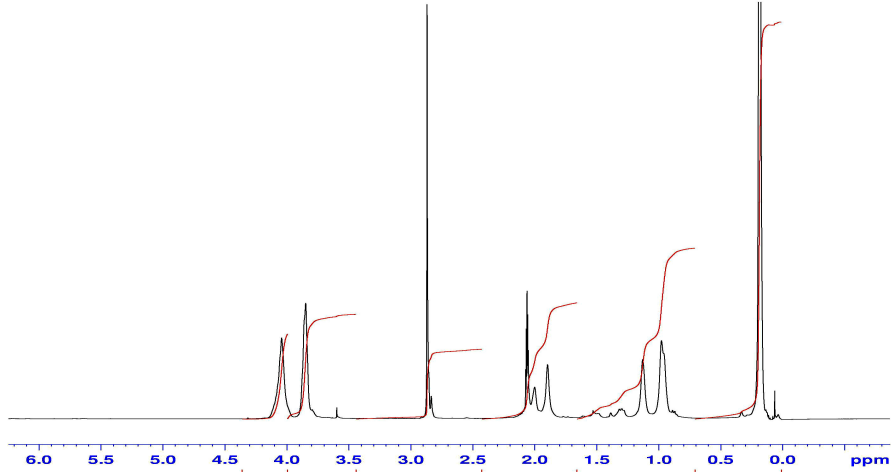


Şekil 3.6. TMSEMA polimerinin FTIR spektrumu.

TMSEMA polimerinin FTIR spektrumunda 2980, 2955 ve 2880 cm⁻¹'de görülen pikler sırasıyla metil ve metilen gruplarına ait asimetric ve simetric gerilme titreşimleridir. 1726 cm⁻¹'de görülen keskin pik homopolimerin ester karboniline aittir.



Şekil 3.7. TMSEMA polimerinin ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 3.8. TMSEMA polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Şekil 3.7'deki $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda, 177.25 ppm'deki sinyal ester karbonili karbonuna (C=O) aittir. 65.95 ppm'deki sinyal O-CH_2 karbonuna; 60.01 ppm'deki sinyal Si-O-CH_2 karbonuna; 45.07 ppm'deki sinyal zincirdeki CH_2 karbonuna; 29.49 ppm'deki sinyal $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ karbonuna; 18.50 ppm'deki sinyal $\alpha\text{-CH}_3$ karbonuna aittir.

Şekil 3.8'deki $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, 4.20 ppm'deki pik O-CH_2 grubu protonlarına; 3.70 ppm'deki pik Si-O-CH_2 grubu protonlarına; 2.70 ppm'deki sinyal zincirdeki CH_2 protonlarına aittir. 1.80 ile 2.10 ppm arasındaki sinyaller $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ grubu protonlarına, 1.50 ile 0.80 ppm arasındaki sinyaller $\alpha\text{-CH}_3$ grubu protonlarına aittir.

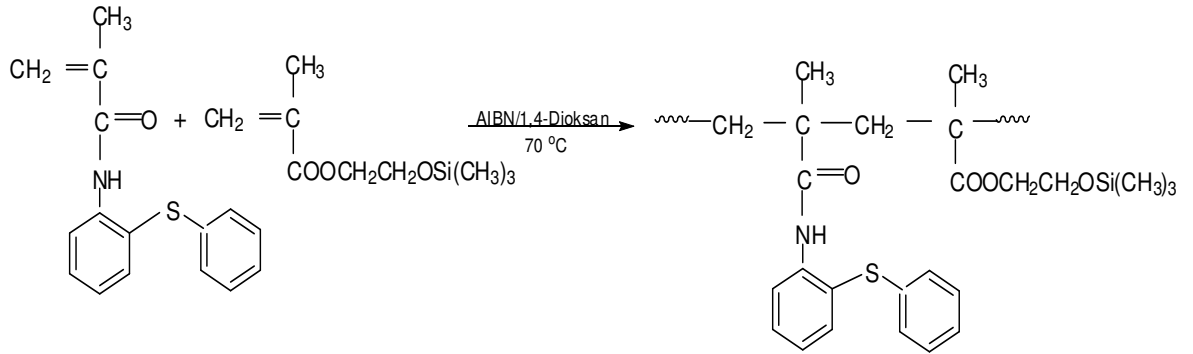
3.1.6. MNPTPAAm-TMSEMA Kopolimer Sisteminin Sentezi

2-metil-N-[2-(feniltiyo)fenil]akrilamit (MNPTPAAm) ile 2-(trimetilsiloksi)etilmetakrilat (TMSEMA) monomerlerden aşağıdaki tabloda belirtilen miktarlarda alınarak kopolimerler hazırlanmıştır.

Tablo 3.2. MNPTPAAm ve TMSEMA Monomerlerinin Başlangıç Bileşimleri

Örnek No	%(MNPTPAAm) mol	%(TMSEMA) mol	MNPTPAAm (g)	TMSEMA (g)
1	10	90	0.807	5.454
2	20	80	1.614	4.848
3	30	70	2.421	4.242
4	40	60	3.228	3.636
5	50	50	4.035	3.030
6	60	40	4.842	2.424
7	70	30	5.649	1.818
8	80	20	6.456	1.212
9	90	10	7.263	0.606

MNPTPAAm ve TMSEMA monomerlerinden Tablo 3.2’de belirtilen miktarlarda alınarak kopolimerler hazırlandı. Bunun için 9 adet deney tüpüne tablolarda belirtilen miktarlarda monomerler kondu. Tüplere toplam monomer miktarının %1’i oranında (0.05 gr) 10ml 1,4dioksanda çözülmüş AIBN ilave edildi. Daha sonra deney tüplerinden azot gazı geçirilerek ağızları hava almayacak şekilde kapatıldı. Bu tüpler su banyosuna konularak 70 °C’de 1 saat kadar polimerleşmenin gerçekleşmesi sağlandı (%10’un altındaki dönüşümlerde). 1 saat sonunda tüpler su banyosundan alındı ve soğutulularak reaksiyon durduruldu. Hazırlanan kopolimerler metanol-su çöktürüldü. MNPTPAAm-ko-TMSEMA polimer sistemi için reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:

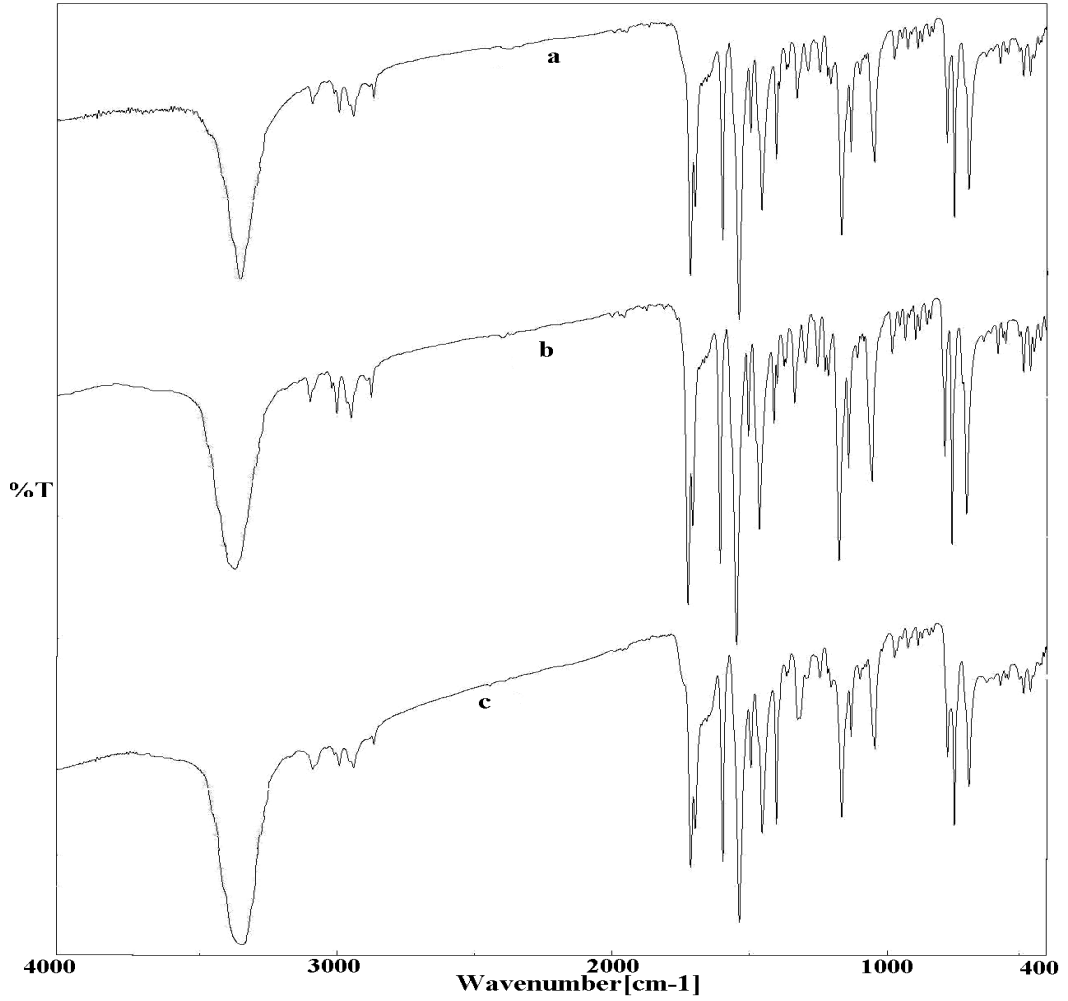


3.1.6.1. MNPTPAAm-TMSEMA Kopolimerlerin Çöktürülmesi

Çöktürme işleminde her kopolimer için 9 adet beher hazırlandı. Bu beherlere 1'den 9'a kadar numaralandırıldı. Bir no'lu behere 250 ml çöktürücü konuldu ve manyetik karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılmak suretiyle bir no'lu balondan alınan kopolimerden damla damla ilave edildi. Bu işleme balondaki kopolimer bitinceye kadar devam edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra 5 dk daha karıştırma işlemine devam edildi ve beher içindeki kopolimerin tamamen çökmesini sağlamak amacıyla 1-2 saat kadar karıştırılmadan bekletildi. Kopolimer tamamen çöktükten sonra süzgeç kağıdında süzülerek etüvde kurumaya bırakıldı. Kurutulan kopolimerler havanda toz haline getirildikten sonra cam şişelerde saklandı.

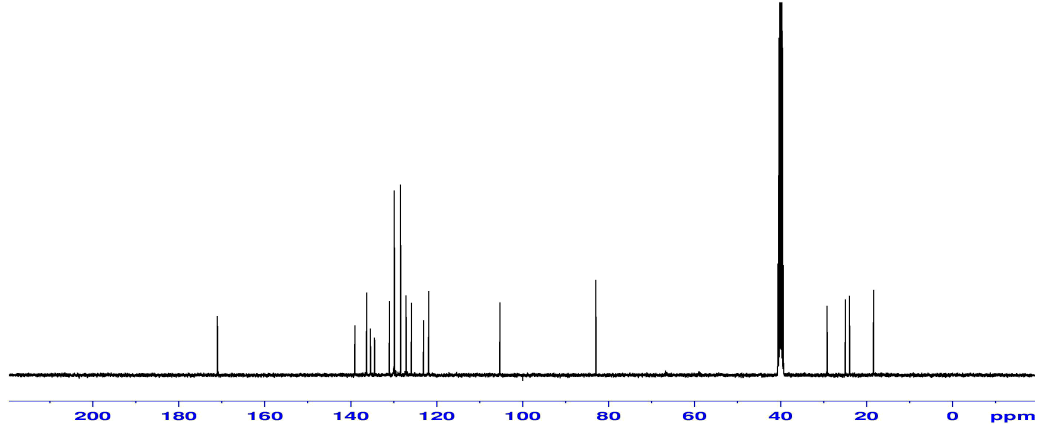
3.1.6.2. MNPTPAAm-TMSEMA Kopolimer Sisteminin Karakterizasyonu

Şekil 3.9'da görülen MNPTPAAm-ko-TMSEMA kopolimerin FTIR spektrumunda 3336 cm^{-1} 'de görülen pik kopolimerin yapısındaki N-H bağına karakterize etmektedir. 3020 cm^{-1} 'de görülen pik aromatik halkadaki C-H bağlarına ait gerilme titreşimleridir. 2992, 2971 ve 2863 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla simetrik ve asimetrik metil ve metilen gruplarına ait gerilme titreşimleridir. 1697 ve 1679 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla ester ve amit karbonil piklerini karakterize etmektedir. 1608, 1579 ve 1519 cm^{-1} 'deki pikler aromatik halkadaki -C=C- gerilme titreşimleridir.



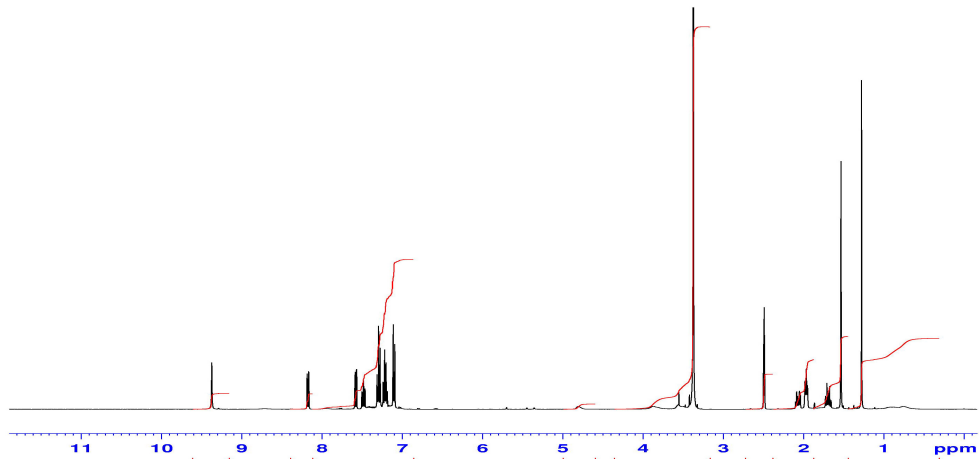
Şekil 3.9. a) MNPTPAAm-ko-TMSEMA (0.58:0.42) FTIR spektrumu
 b) MNPTPAAm-ko-TMSEMA (0.63:0.37) FTIR spektrumu
 c) MNPTPAAm-ko-TMSEMA (0.73:0.27) FTIR spektrumu

Şekil 3.10'da görülen MNPTPAAm-TMSEMA kopolimerin ^{13}C -NMR spektrumunda 171.02 ile 170.89 ppm arasındaki sinyal amit (NH-C=O) karbonuna ve ester karbonili (COO) karbonuna aittir. 139.07 ile 121.87 ppm arasındaki sinyaller aromatik halka karbonlarına; 82.98 ppm'deki sinyal $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_2$ karbonlarına aittir. 29.18 ppm'deki sinyal zincirdeki CH_2 karbonuna; 24.92 ppm'deki sinyal $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ karbonlarına ve 18.37 ppm'deki sinyal $\alpha\text{-CH}_3$ karbonuna aittir.



Şekil 3.10. MNPTPAAm-ko-TMSEMA (0.58:0.42) 'deki ^{13}C -NMR spektrumu

Şeki 3.11'deki ^1H -NMR spektrumunda, 9.80 ppm'deki sinyal N-H protonuna aittir. 7.10 ile 8.20 ppm arasındaki sinyaller kopolimerin yapısında bulunan iki aromatik halkaya ait protonları göstermektedir. 3.40 ile 3.70 ppm arasındaki sinyaller ester kısmına bağlı CH_2 protonlarına, 2.50 ppm'deki sinyal zincirdeki CH_2 protonlarına; 1.60 ile 2.10 ppm arasındaki sinyaller $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ grubu protonlarına ve 1.30 ppm'deki sinyal $\alpha\text{-CH}_3$ grubu protonlarına aittir.



Şekil 3.11. MNPTPAAm-ko-TMSEMA (0.58:0.42) ^1H -NMR spektrumu

3.1.7. MNPTPAAm-TMSEMA Kopolimer Sistemi için Monomer Besleme Oranları

Tablo 3.3’de sentezlenen monomerin 2-(trimetilsiloksi)etilmetakrilat monomeri ile çeşitli oranlarda hazırlanmış farklı bileşimlerdeki kopolimer örnekleri için elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin % dönüşüm oranları, kopolimer bileşimleri ve monomer besleme oranları verilmiştir.

Tablo 3.3. Monomer Bileşimi ve Kopolimer Besleme Oranları.

Örnek No	Başlangıç Monomer Bileşimleri		% dönüşüm oranları	Elementel analiz değeri (% N)	Kopolimer bileşimleri	
	MNPTPAAm (M ₁)	TMSEMA (M ₂)			MNPTPAAm (m ₁)	TMSEMA (m ₂)
1	0.10	0.90	9.6	1.999	0.32	0.68
2	0.20	0.80	8.3	2.203	0.36	0.64
3	0.30	0.70	7.5	2.828	0.47	0.53
4	0.40	0.60	6.4	3.225	0.55	0.45
5	0.50	0.50	8.2	3.354	0.58	0.42
6	0.60	0.40	10.2	3.524	0.61	0.39
7	0.70	0.30	9.7	3.604	0.63	0.37
8	0.80	0.20	6.1	3.672	0.64	0.36
9	0.90	0.10	9.7	4.081	0.73	0.27

3.1.8. MNPTPAAm-TMSEMA Kopolimer Sistemi için Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

Başlangıç bileşimlerinden yola çıkılarak hesaplamalar şu şekilde yapılmıştır.

MNPTPAAm (M₁) molekül ağırlığı = 269.36 g/mol

TMSEMA (M₂) molekül ağırlığı = 202.33 g/mol

$m_1 = M_1$ ’in mol kesri

$m_2 = M_2$ ’nin mol kesri

Örnek 1 için hesaplama aşağıdaki gibidir:

$$\%M_1 = \frac{1.999 \times 269.36}{14} = 38.46$$

$$\%M_2 = 100 - 38.46 = 61.54$$

$$m_1 = \frac{38.46}{269.36} = 0.1428$$

$$m_2 = \frac{61.54}{202.33} = 0.3042$$

$$\%m_1 = \frac{0.1428}{(0.1428 + 0.3042)} = 0.3195 \cong 0.32$$

$$\%m_2 = 1 - 0.32 = 0.68$$

Diğer örnekler için de elementel analiz sonuçları aynı şekilde kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu veriler kullanılarak F-R, K-T ve ext. K-T parametreleri hesaplandı. Bu verilerin grafiğe geçirilmesiyle monomer reaktivite oranı hesaplandı ve RREVM programıyla elde edilen değerlerle kıyaslama yapıldı.

$$F_1 = \frac{M_1}{M_2} = \frac{0.10}{0.90} = 0.111$$

$$f = \frac{m_1}{m_2} = \frac{0.32}{0.68} = 0.471$$

$$G = \frac{F(f-1)}{f} = \frac{0.111 \times (0.471-1)}{0.471} = -0.125$$

$$H = \frac{F^2}{f} = \frac{(0.111)^2}{0.471} = 0.026$$

$$\alpha = (H_{\max} \times H_{\min})^{1/2}$$

$$\alpha = (29.956 \times 0.026)^{1/2} = 0.882$$

$$\eta = \frac{G}{\alpha + H} = \frac{-0.125}{(0.882 + 0.026)} = -0.138$$

$$\xi = \frac{H}{\alpha + H} = \frac{0.026}{(0.882 + 0.026)} = 0.029$$

Tablo 3.4. MNPTPAAm-TMSEMA Kopolimer Sistemi için F-R ve K-T Parametreleri

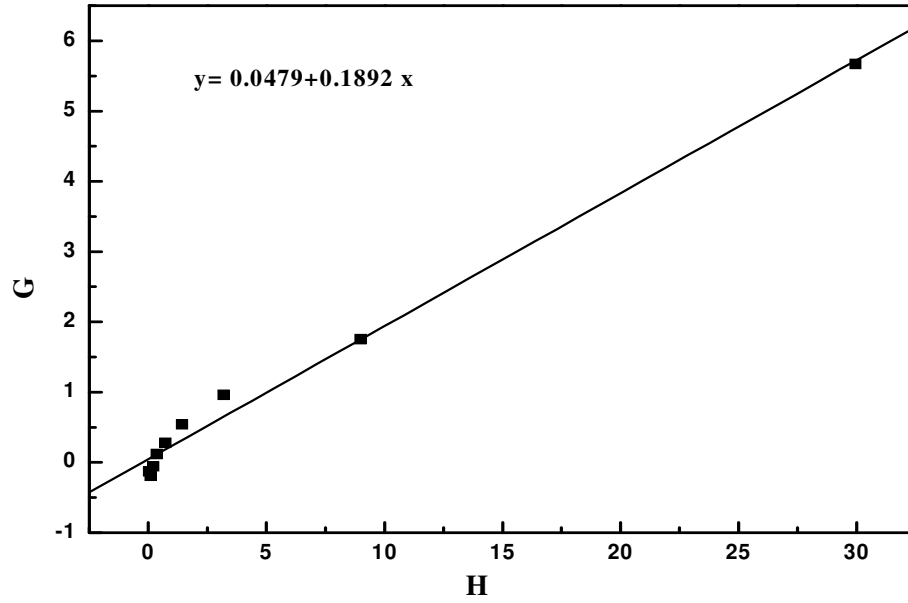
Örnek No	F = M ₁ /M ₂	f = m ₁ /m ₂	G = F(f-1)/f	H = F ² /f	η = G/(α+H)	ξ = H/(α+H)
1	0.111	0.471	-0.125	0.026	-0.138	0.029
2	0.250	0.562	-0.194	0.111	-0.195	0.112
3	0.429	0.887	-0.055	0.207	-0.055	0.190
4	0.667	1.222	0.121	0.364	0.097	0.292
5	1.000	1.381	0.276	0.724	0.172	0.451
6	1.500	1.564	0.541	1.439	0.233	0.619
7	2.333	1.703	0.963	3.196	0.236	0.784
8	4.000	1.778	1.750	8.999	0.177	0.911
9	9.000	2.704	5.672	29.956	0.184	0.971

Tablo 3.5. MNPTPAAm-TMSEMA Kopolimer Sistemi için Ext. K-T Parametreleri

Örnek No	ζ_1	ζ_2	Z	G	H	η	ξ
1	0.287	0.068	4.821	-0.110	0.020	-0.123	0.023
2	0.142	0.063	2.349	-0.186	0.102	-0.191	0.105
3	0.112	0.054	2.134	-0.053	0.195	-0.050	0.182
4	0.084	0.046	1.871	0.119	0.349	0.097	0.286
5	0.093	0.067	1.400	0.272	0.704	0.173	0.447
6	0.103	0.099	1.045	0.540	1.432	0.234	0.621
7	0.089	0.122	0.717	0.980	3.315	0.234	0.792
8	0.051	0.115	0.429	1.811	9.637	0.172	0.917
9	0.082	0.274	0.268	6.350	37.562	0.165	0.977

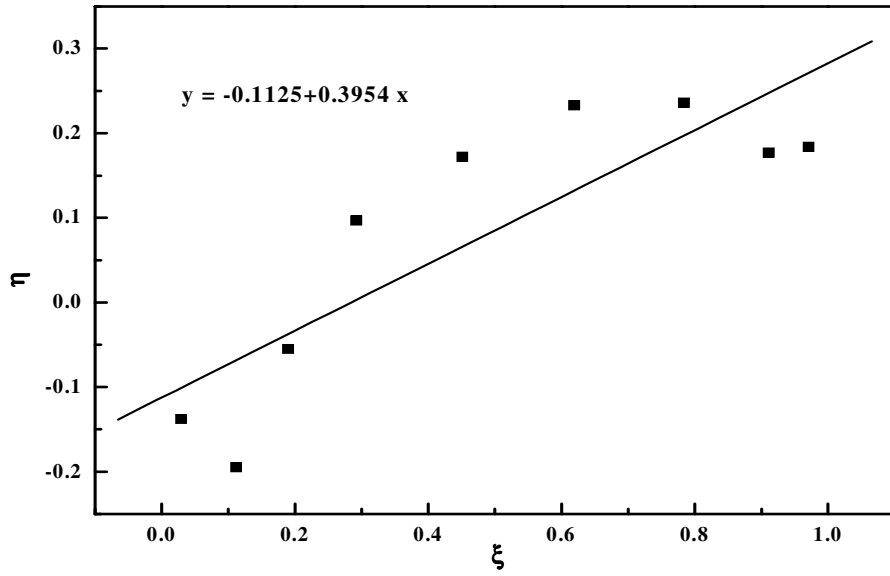
$$\alpha=0.8721$$

Finemann-Ross parametrelerinden G' e karşılık H değerleri grafiğe geçirildi ve Şekil 3.12'de gösterilen grafik elde edildi.



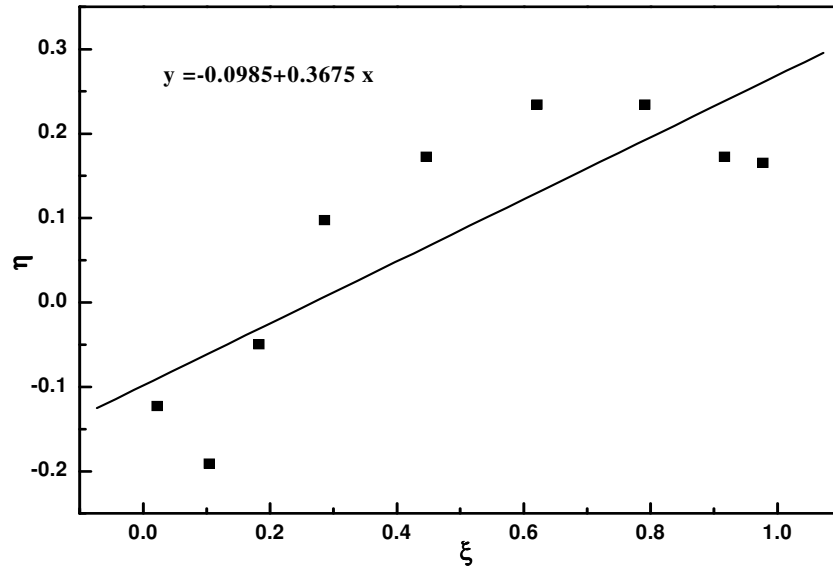
Şekil 3.12. MNPTPAAm (M₁) ve TMSEMA (M₂) Kopolimerleşme Sistemi F-R grafiği

Kelen-Tüdös parametrelerinden η 'ye karşılık ξ değerleri grafiğe geçirildi ve Şekil 3.13'de gösterilen grafik elde edildi.



Şekil 3.13. MNPTPAAm (M_1) ve TMSEMA (M_2) Kopolimerleşme Sistemi K-T grafiği

Extended Kelen-Tüdös parametrelerinden η 'ye karşılık ξ değerleri grafiğe geçirildi ve Şekil 3.14'de gösterilen grafik elde edildi.



Şekil 3.14. MNPTPAAm (M_1) ve TMSEMA (M_2) Kopolimerleşme Sistemi ext. K-T Grafiği

Finemann-Ross grafiğinde; $G = H r_1 - r_2$ eşitliğine göre eğim r_1 değerini, y eksenini kesim noktası da r_2 'yi verir. Garikten de görüldüğü gibi eğim yani $r_1=0.1892$, $H=0$ için $r_2=-0.0479$ olarak bulundu.

Kelen-Tüdös grafiğinde; $\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_2}{\alpha}$ eşitliğine göre eğim $(r_1 + r_2 / \alpha)$ değerine, y eksenini kesim noktası da $-r_2 / \alpha$ değerini verir.

$$\xi=0 \text{ için } \eta = \frac{-r_2}{\alpha} = -0.1125$$

$$-r_2 = 0.1125 \times 0.882 = 0.099$$

$$\eta=0 \text{ için eğim } 0.3954 \text{ değerine eşittir. } r_1 + \frac{r_2}{\alpha} = 0.3954$$

$$r_1 = 0.3954 - \frac{0.099}{0.882} = 0.2832$$

Ext. Kelen-Tüdös grafiğinde de eğim $(r_1 + r_2 / \alpha)$ değerine, kayması da $-r_2 / \alpha$ değerini verir.

$$\xi=0 \text{ için } \eta = \frac{-r_2}{\alpha} = -0.0985$$

$$-r_2 = -0.0985 \times 0.8721 = 0.0859$$

$$\eta=0 \text{ için eğim } 0.3675 \text{ değerine eşittir. } r_1 + \frac{r_2}{\alpha} = 0.3675$$

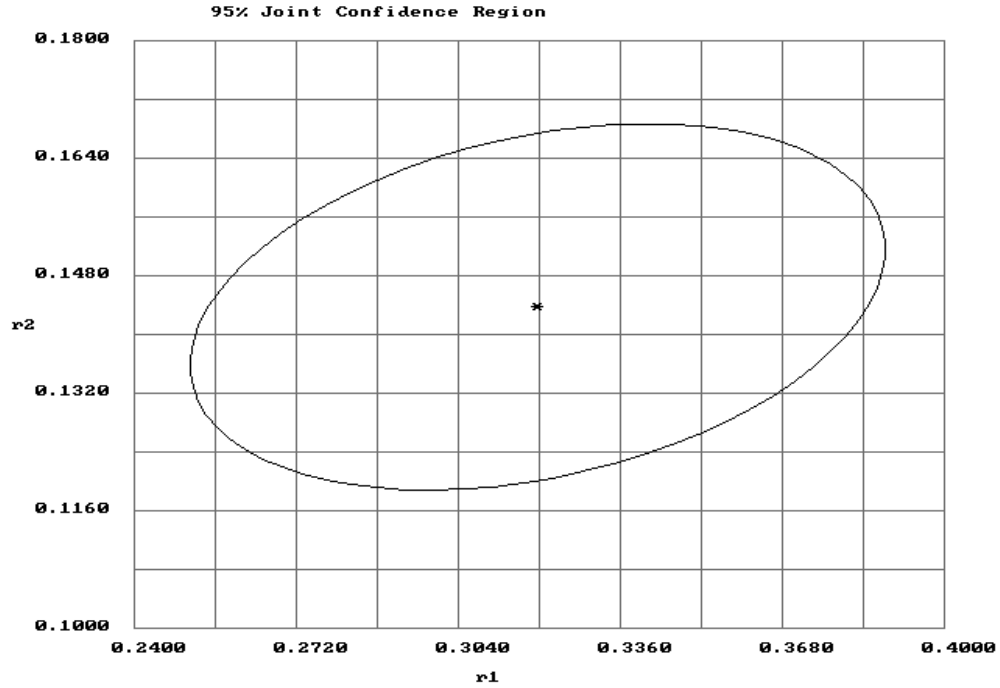
$$r_1 = 0.3675 - \frac{0.0859}{0.8721} = 0.2690$$

Hesaplanan reaktivite oranları Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6. MNPTPAAm-TMSEMA Kopolimerleşme Sistemi için Serbest Radikal Kopolimerleşmesinden Hesaplanan Monomer Reaktivlik Oranı Değerleri

Metod	r_1	r_2	$r_1 r_2$
Finemann-Ross	0.1892	-0.0479	-0.0091
Kelen-Tüdos	0.2832	0.0990	0.0280
Extended Kelen-Tüdos	0.2690	0.0859	0.0231
RREVM	0.3197	0.1437	0.0459

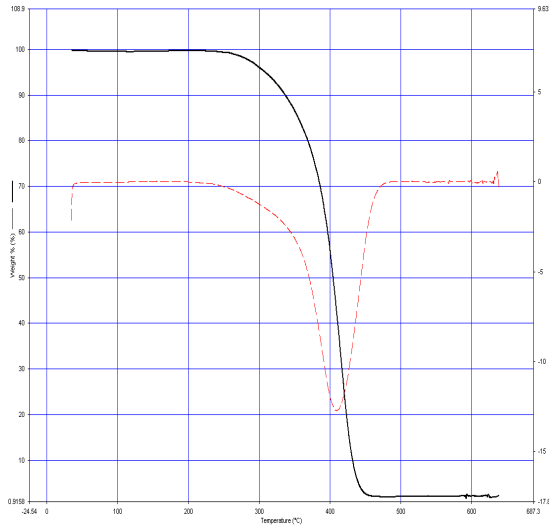
3.1.9. MNPTPAAm-TMSEMA Kopolimer Sistemi için RREVM Metodu ile Hesaplanan %95 Güvenirlilik Bölgesi



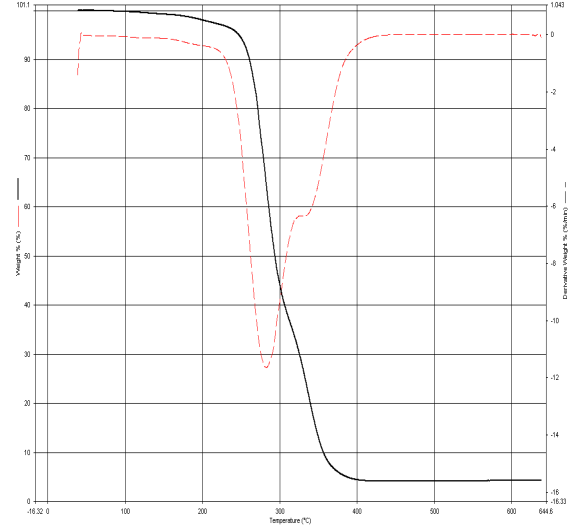
Şekil 3.15. MNPTPAAm-TMSEMA Kopolimer Sistemi için RREVM Metodu ile Hesaplanan r_1 ve r_2 Değerleri için %95 Güvenirlilik Bölgesi.

3.1.10. MNPTPAAm-TMSEMA Kopolimer Sistemi için Termal Analiz Sonuçları

TG/DTG ölçümlerinde oda sıcaklığından 10 °C/dk ısıtma hızıyla 600 °C'ye, DSC ölçümlerinde ise 20 °C/dk ısıtma hızıyla 500 °C'ye sıcaklığa kadar çıkıldı. Şekil 3.16 ve Şekil 3.17'de sırasıyla poli-MNPTPAAm ve poli-TMSEMA polimerlerinin TG/DTG eğrileri görülmektedir.



Şekil 3.16. poli-MNPTPAAm polimerinin TG/DTG eğrisi.

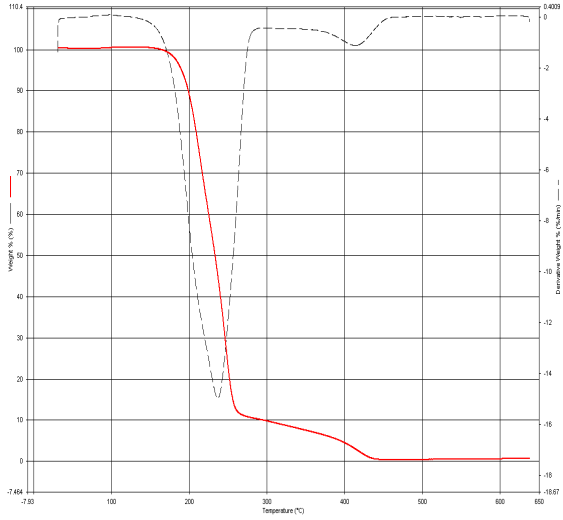


Şekil 3.17. poli-TMSEMA polimerinin TG/DTG eğrisi.

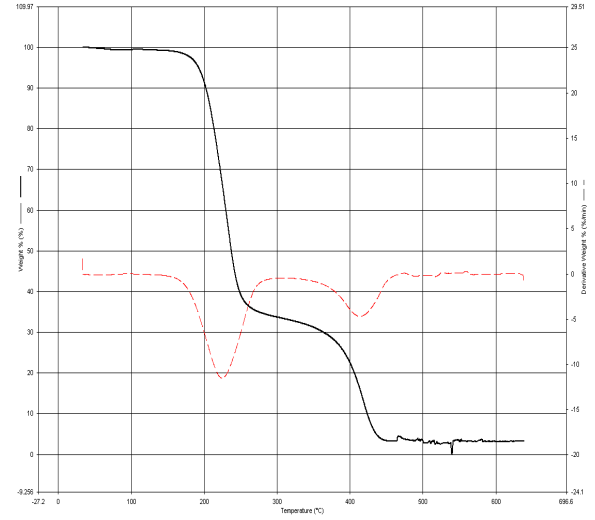
Şekil 3.16'daki TG/DTG eğrisinde görüldüğü gibi poli-MNPTPAAm'nın homopolimer 225 °C'ye kadar termal kararlılığa sahip olduğu, 450 °C'de ise tamamen bozunmaya uğradığı, artık bırakmadığı ve bozunmanın tek bir adımda gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

Poli-TMSEMA polimerinin Şekil 3.17'deki TG/DTG termogramından 120 °C'ye kadar termal kararlılığa sahip olduğu, 440 °C'de ise bozunmanın tek bir adımda gerçekleşerek %3 gibi az bir artık bıraktığı görülmektedir.

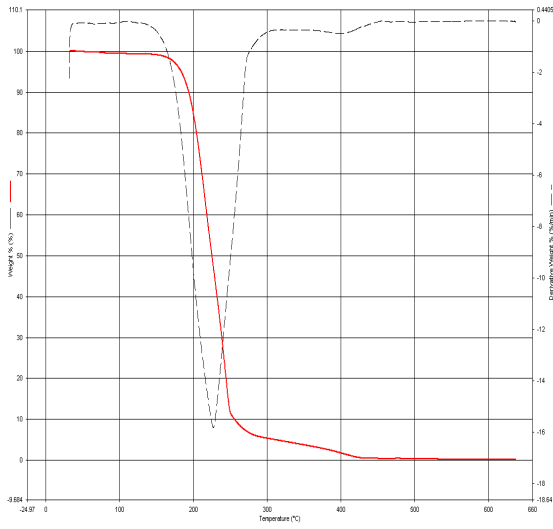
MNPTPAAm ve TMSEMA monomerlerinden değişik oranlarda hazırlanmış olan MNPTPAAm-ko-TMSEMA kopolimerlerinden bazılarının TG/DTG ve DSC eğrileri aşağıda verilmiştir.



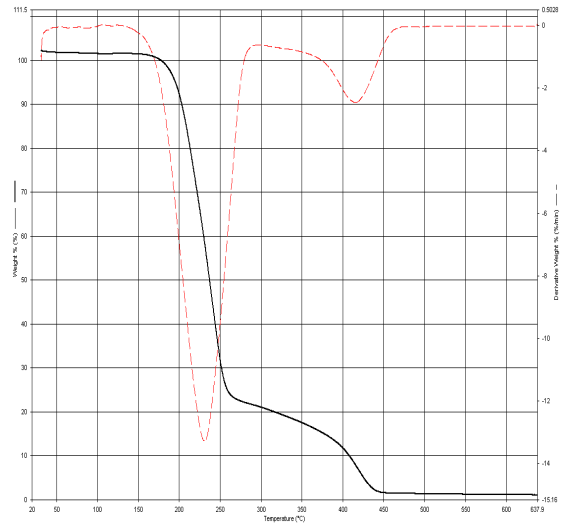
Şekil 3.18. MNPTPAAm-ko-TMSEMA-1'in TG/DTG eğrisi.



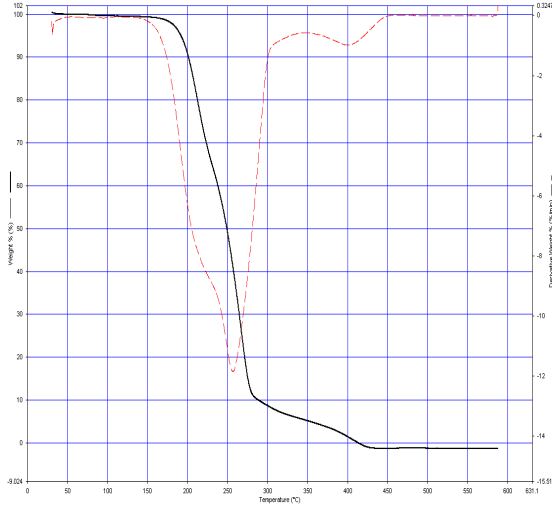
Şekil 3.19. MNPTPAAm-ko-TMSEMA-2'nin TG/DTG eğrisi.



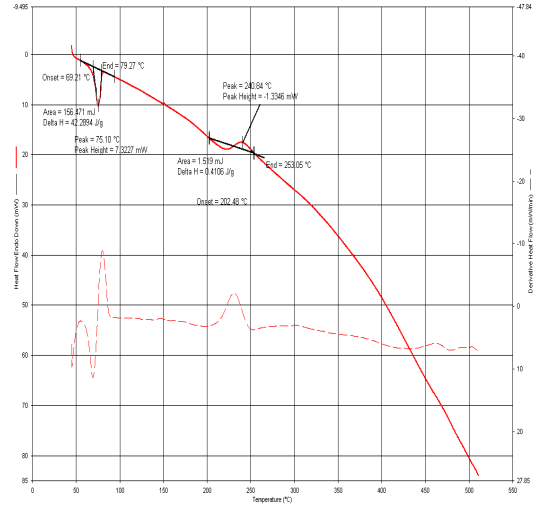
Şekil 3.20. MNPTPAAm-ko-TMSEMA-5'in TG/DTG eğrisi.



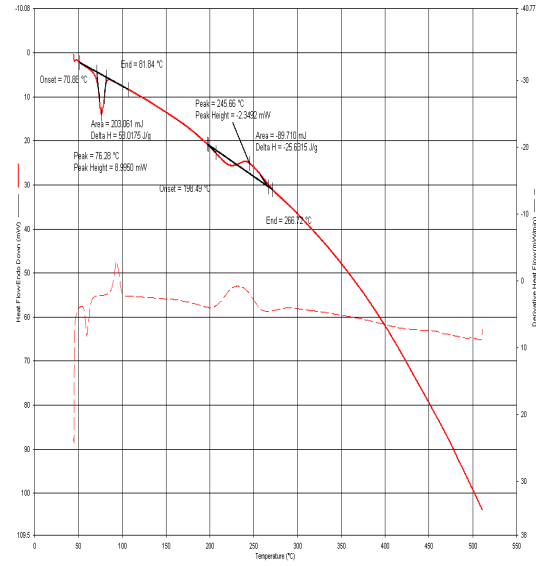
Şekil 3.21. MNPTPAAm-ko-TMSEMA-7'nin TG/DTG eğrisi.



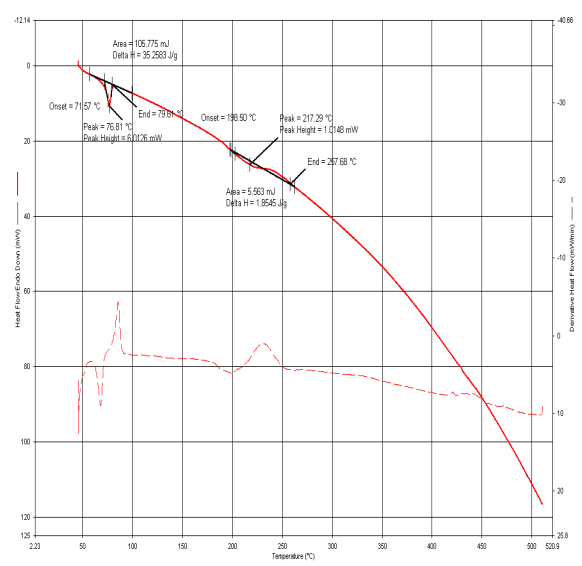
Şekil 3.22. MNPTPAAm-ko-TMSEMA-9'un TG/DTG eğrisi.



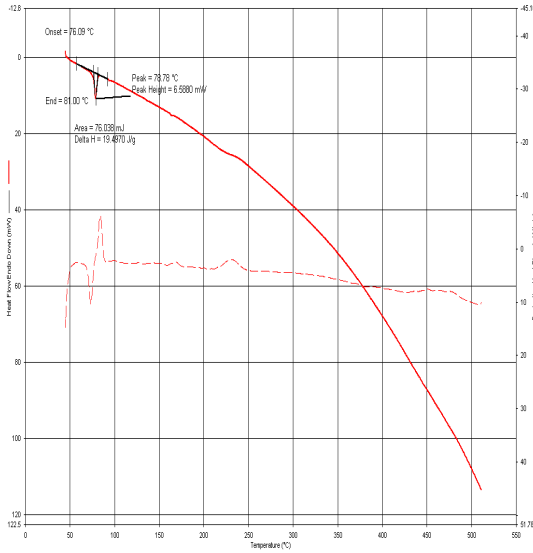
Şekil 3.23. MNPTPAAm-ko-TMSEMA-1'in DSC eğrisi.



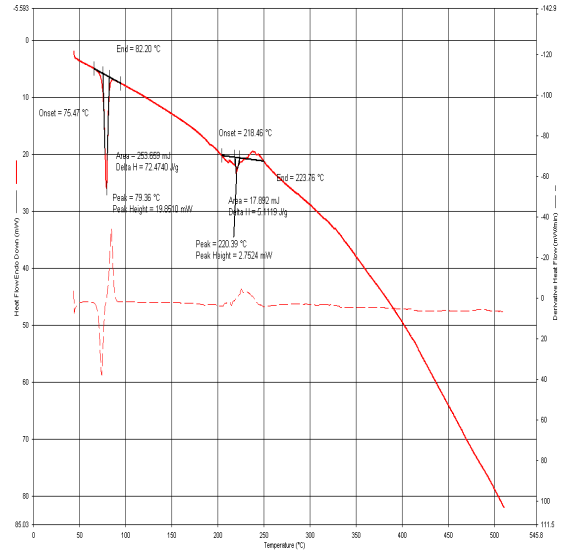
Şekil 3.24. MNPTPAAm-ko-TMSEMA-2'nin DSC eğrisi.



Şekil 3.25. MNPTPAAm-ko-TMSEMA-5'in DSC eğrisi.



Şekil 3.26. MNPTPAAm-ko-TMSEMA-7'nin DSC eğrisi.



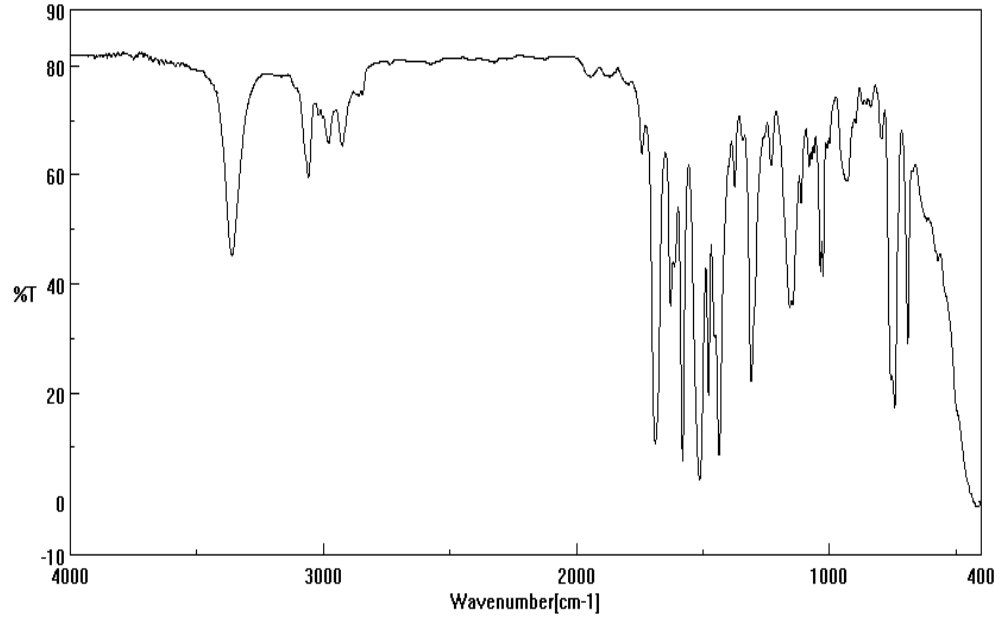
Şekil 3.27. MNPTPAAm-ko-TMSEMA-9'un DSC eğrisi.

DSC eğrilerinde camsı geçiş sıcaklıklarının gözlenememesi analiz sırasında sıcaklığın 40°C'nin altına düşürülememesinden kaynaklanmaktadır.

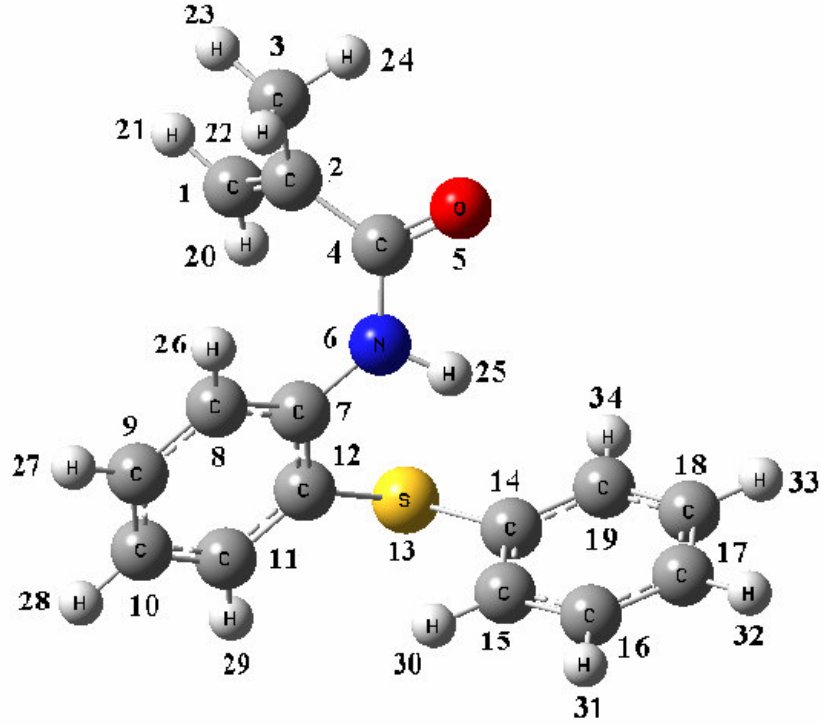
3.2. Kuramsal Çalışmalar ve Spektrumun Hesaplanması

3.2.1. Bileşiklerin Gaussian Programı ile Optimizasyonu ve Frekans Hesabı

MNPTPAAm, bileşiğinin FTIR spektrumu sırasıyla Şekil 3.38'de, bileşiğin numaralanmış şekli ise sırasıyla Şekil 3.39'da görülmektedir. Molekülün Gaussian 03 programında çizilip ve geometri optimizasyonu yapılmıştır. Bileşiğe ait deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları sırasıyla Tablo 3.7'de, Tablo 3.8'de ve Tablo 3.9'da verilmiştir. Hesaplanan teorik titreşim frekanslarının deneysel frekanslara olan yakınlığı tartışılmıştır.



Şekil 3.28. MNPTPAAm Bileşiğinin FTIR Spektrumu



Şekil 3.29. MNPTPAAm Bileşiğinin Numaralandırılmış Şekli

Tablo 3.7. MNPTPAAm Bileşiği için Bağ Uzunlukları

Bağı Oluşturan Atomlar	Deneysel Bağ Uzunluğu (°A)	Kaynak	DFT ile Hesaplanan Bağ Uzunluğu (°A)	PM3 ile Hesaplanan Bağ Uzunluğu (°A)
C ₂ - C ₁	1.3420000	[49]	1.33763	1.33187
C ₃ - C ₂	1.5090000	[49]	1.50587	1.48584
C ₄ - C ₂	1.4920000	[49]	1.50479	1.49199
O ₅ - C ₄	1.1910000	[49]	1.22540	1.22117
N ₆ - C ₄	1.3150000	[50]	1.38662	1.43042
C ₇ - N ₆	1.4020000	[51]	1.40827	1.43713
C ₈ - C ₇	1.4000000	[51]	1.40294	1.40237
C ₉ - C ₈	1.3940000	[51]	1.39178	1.38703
C ₁₀ - C ₉	1.3960000	[51]	1.39554	1.39133
S ₁₃ - C ₁₂	1.8020000	[52]	1.79257	1.77485
C ₁₄ - S ₁₃	1.8050000	[52]	1.80002	1.76716
H ₂₀ - C ₁	1.0850000	[49]	1.08455	1.08631
H ₂₂ - C ₃	1.0910000	[49]	1.09251	1.09771
H ₂₃ - C ₃	1.0920000	[49]	1.09354	1.10356
H ₂₅ - N ₆	1.0010000	[49]	1.01427	1.00356
H ₂₆ - C ₈	1.0820000	[51]	1.08379	1.10308
H ₂₇ - C ₉	1.0830000	[51]	1.08587	1.09541
H ₂₈ - C ₁₀	1.0800000	[51]	1.08532	1.09495

Tablo 3.8. MNPTPAAm Bileşiği için Bağ Açılı

Bağ Açısını Oluşturan Atomlar	Bağ Açısı (Derece)	Kaynak	DFT ile Hesaplanan Bağ Açısı (Derece)	PM3 ile Hesaplanan Bağ Açısı (Derece)
C ₃ C ₂ C ₁	123.9000000	[49]	123.75116	123.30815
C ₄ C ₂ C ₁	122.7000000	[49]	120.98022	120.79531
O ₅ C ₄ C ₂	123.9000000	[49]	120.21299	123.05830
N ₆ C ₄ C ₂	120.0000000	[50]	120.09204	121.98962
C ₈ C ₇ N ₆	120.7200000	[51]	121.43369	119.56727
C ₉ C ₈ C ₇	120.8350000	[51]	120.85414	120.41972
C ₁₀ C ₉ C ₈	120.1010000	[51]	120.41384	120.23863
C ₁₁ C ₁₀ C ₉	119.5670000	[51]	119.31289	119.76275
C ₁₄ S ₁₃ C ₁₂	96.3800000	[52]	103.37958	105.07542
H ₂₀ C ₁ C ₂	122.9000000	[49]	122.10916	123.21020
H ₂₂ C ₃ C ₂	120.1000000	[49]	111.20277	111.15215
H ₂₃ C ₃ C ₂	110.9000000	[49]	109.79577	110.07860
H ₂₆ C ₈ C ₇	119.6520000	[51]	119.13623	120.08860
H ₂₇ C ₉ C ₈	119.6960000	[51]	119.33369	119.76664
H ₂₈ C ₁₀ C ₉	120.2160000	[51]	120.58841	120.20930
H ₂₉ C ₁₁ C ₁₀	120.2030000	[51]	120.46089	119.80731

Tablo 3.9. MNPTPAAm Bileşiği için Torsiyon Açılımları

Torsiyon Açısını Oluşturan Atomlar	DFT ile Hesaplanan Torsiyon Açısı (Derece)	PM3 ile Hesaplanan Torsiyon Açısı (Derece)
C ₄ C ₂ C ₁ C ₃	-171.59006	-176.52801
O ₅ C ₄ C ₂ C ₁	135.54093	92.53563
N ₆ C ₄ C ₂ C ₁	-39.95504	-90.20093
C ₇ N ₆ C ₄ C ₂	-25.39188	15.82596
C ₈ C ₇ N ₆ C ₄	-32.38822	-55.98969
C ₉ C ₈ C ₇ N ₆	-179.92001	-176.26273
C ₁₀ C ₉ C ₈ C ₇	1.92847	0.47023
C ₁₁ C ₁₀ C ₉ C ₈	0.32977	0.17166
C ₁₂ C ₇ N ₆ C ₄	150.52989	128.78027
S ₁₃ C ₁₂ C ₇ N ₆	-5.79177	-7.45454
C ₁₄ S ₁₃ C ₁₂ C ₇	67.25432	105.68995
C ₁₅ C ₁₄ S ₁₃ C ₁₂	38.84801	5.10705
C ₁₆ C ₁₅ C ₁₄ S ₁₃	177.62959	179.65767
C ₁₇ C ₁₆ C ₁₅ C ₁₄	-1.04842	-0.18132
C ₁₈ C ₁₇ C ₁₆ C ₁₅	0.60195	0.02102
C ₁₉ C ₁₄ S ₁₃ C ₁₂	0.46605	-175.40560
H ₂₀ C ₁ C ₂ C ₃	177.44289	178.98473
H ₂₁ C ₁ C ₂ C ₃	-1.49603	-0.67588
H ₂₂ C ₃ C ₂ C ₄	171.92403	49.53005
H ₂₃ C ₃ C ₂ C ₄	-67.15357	-70.00577
H ₂₄ C ₃ C ₂ C ₄	50.67582	170.21989
H ₂₅ N ₆ C ₄ C ₅	-10.01025	-22.94548
H ₂₆ C ₈ C ₇ N ₆	0.14505	3.72755
H ₂₇ C ₉ C ₈ C ₇	-179.34181	-179.81095
H ₂₈ C ₁₀ C ₉ C ₈	179.27243	-179.88663
H ₂₉ C ₁₁ C ₁₀ C ₉	178.82718	-179.96518
H ₃₀ C ₁₅ C ₁₆ C ₁₇	179.00106	179.65862
H ₃₁ C ₁₆ C ₁₇ C ₁₈	179.98207	-179.98393
H ₃₂ C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉	-179.21467	-179.84149
H ₃₃ C ₁₈ C ₁₉ C ₁₄	179.98225	-180.00000
H ₃₄ C ₁₉ C ₁₄ S ₁₃	3.73193	0.52092

3.2.2. MNPTPAAm Bileşiğinin SPSIM Programı ile Frekans Hesabı

MNPTPAAm bileşiğine ait titreşim spektrumları Wilson'un GF matris yöntemini temel alan yarı deneysel (semiepririk) yaklaşımla SPSIM paket programı kullanılarak da hesaplanmıştır. Frekansların hesaplanmasında değerlik kuvvet alanı (Valence Force Field)

türü kuvvet sabitleri tercih edilmiştir. IR ve Raman aktiflikler ise CNDO/2 yaklaşımıyla SPSIM programının ACT program modülü kullanılarak hesaplanmıştır [43].

3.2.2.1. MNPTPAAm Bileşiğinin Normal Koordinat Analizi

MNPTPAAm bileşiği izole halde iken C_1 nokta grubuna aittir ve A simetrik titreşimler bu bileşik için toplam 102 (3N) titreşim modu oluşturur. Bulunan bu 3N titreşim modundan, x,y,z öteleme (Translation) ve R_x , R_y , R_z dönme (Rotation) titreşim modları çıkarıldığında temel (Fundamental) titreşimlerin sayısı;

$$\Gamma_{\text{titreşim}} = \Gamma_{3N} - (\Gamma_{\text{dönme}} + \Gamma_{\text{öteleme}})$$

$$\Gamma_{\text{titreşim}} = 102 - 6 = 96 \text{ titreşim modu}$$

olarak bulunur. Bu titreşim modları hem IR hem de Raman aktiftir.

MNPTPAAm bileşiğinde 35 gerilme titreşimi, 55 açısız bükülme titreşimi, 16 düzlem dışı bükülme titreşimi ve 19 torsiyon titreşimi olmak üzere toplam 125 iç koordinat vektörü tanımlanmıştır. Ayrıca 102 köşegen kuvvet sabiti F-matrisinde tanımlanmıştır.

MNPTPAAm bileşiğine ait titreşim spektrumunun hesaplanmasında metilfenilsülfür, anilin ve akrilamid bileşiklerinin geometrik parametrelerinden ve kuvvet sabitlerinden faydalanılmıştır. İncelenen bileşik için kullanılan kuvvet sabitlerinin tanımı, iç koordinatlar, kuvvet sabitleri ve F-matrisinin dökümü Tablo 3.10'da verilmektedir.

Tablo 3.10. MNPTPAAm bileşiği için kuvvet sabitleri ve F-matrisi

Kuvvet Sabiti No ¹	İç Koordinat ²	Kuvvet Sabiti Değeri ³	F-Matrisi Satır/Sütun No	Kaynak
K01	C ₁ -C ₂	9.1000	1/1	[53]
K02	C ₁ -H ₂₀	5.1185	2/2	[50]
K02	C ₁ -H ₂₁	5.1185	3/3	[50]
K03	C ₂ -C ₃	3.4500	4/4	[53]
K04	C ₂ -C ₄	3.5159	5/5	[50]
K05	C ₃ -H ₂₂	5.0514	6/6	[53]
K06	C ₃ -H ₂₃	4.8248	7/7	[53]
K06	C ₃ -H ₂₄	4.8248	8/8	[53]
K07	C ₄ -O ₅	9.0112	9/9	[53]
K08	C ₄ -N ₆	5.2642	10/10	[50]
K09	N ₆ -C ₇	5.6750	11/11	[54]
K10	N ₆ -H ₂₅	6.2223	12/12	[51]
K11	C ₇ -C ₈	6.4500	13/13	[51]
K12	C ₇ -C ₁₂	6.4640	14/14	[51]
K13	C ₈ -C ₉	6.2900	15/15	[51]
K14	C ₈ -H ₂₆	5.4710	16/16	[51]
K15	C ₉ -C ₁₀	6.2000	17/17	[51]
K16	C ₉ -H ₂₇	5.4350	18/18	[51]
K17	C ₁₀ -C ₁₁	6.2500	19/19	[51]
K18	C ₁₀ -H ₂₈	5.4270	20/20	[51]
K19	C ₁₁ -C ₁₂	6.3020	21/21	[51]
K20	C ₁₁ -H ₂₉	5.4500	22/22	[51]
K21	C ₁₂ -S ₁₃	3.3000	23/23	[52]
K22	S ₁₃ -C ₁₄	3.2760	24/24	[51]
K23	C ₁₄ -C ₁₅	6.0800	25/25	[52]
K23	C ₁₄ -C ₁₉	6.0800	26/26	[52]
K24	C ₁₅ -C ₁₆	6.0780	27/27	[52]
K25	C ₁₅ -H ₃₀	5.1170	28/28	[52]
K26	C ₁₆ -C ₁₇	6.0770	29/29	[52]
K27	C ₁₆ -H ₃₁	5.1160	30/30	[52]
K26	C ₁₇ -C ₁₈	6.0770	31/31	[52]
K28	C ₁₇ -H ₃₂	5.1150	32/32	[52]
K24	C ₁₈ -C ₁₉	6.0780	33/33	[52]
K27	C ₁₈ -H ₃₃	5.1160	34/34	[52]
K25	C ₁₉ -H ₃₄	5.1170	35/35	[52]
H29	C ₁ -C ₂ -C ₃	0.7500	36/36	[53]
H30	C ₁ -C ₂ -C ₄	1.2234	37/37	[50]
H31	C ₂ -C ₁ -H ₂₀	0.7778	38/38	[50]
H31	C ₂ -C ₁ -H ₂₁	0.7778	39/39	[50]

Tablo 3.10.'un devamı

Kuvvet Sabiti No ¹	İç Koordinat ²	Kuvvet Sabiti Değeri ³	F-Matrisi Satır/Sütun No	Kaynak
H32	C ₂ -C ₃ -H ₂₂	0.6742	40/40	[53]
H33	C ₂ -C ₃ -H ₂₃	0.6018	41/41	[53]
H33	C ₂ -C ₃ -H ₂₄	0.6018	42/42	[53]
H34	C ₂ -C ₄ -O ₅	1.4019	43/43	[50]
H35	C ₂ -C ₄ -N ₆	1.5610	44/44	[50]
H36	C ₃ -C ₂ -C ₄	0.4570	45/45	[53]
H37	C ₄ -N ₆ -C ₇	1.0600	46/46	[55]
H38	C ₄ -N ₆ -H ₂₅	0.7812	47/47	[50]
H39	O ₅ -C ₄ -N ₆	1.5789	48/48	[50]
H40	N ₆ -C ₇ -C ₈	0.8400	49/49	[51]
H41	N ₆ -C ₇ -C ₁₂	0.8490	50/50	[51]
H42	C ₇ -C ₆ -H ₂₅	0.6090	51/51	[51]
H43	C ₇ -C ₈ -C ₉	1.0800	52/52	[51]
H44	C ₇ -C ₈ -H ₂₆	0.5300	53/53	[51]
H45	C ₇ -C ₁₂ -C ₁₁	1.0900	54/54	[51]
H46	C ₇ -C ₁₂ -S ₁₃	1.2500	55/55	[51]
H47	C ₈ -C ₇ -C ₁₂	1.1340	56/56	[51]
H48	C ₈ -C ₉ -C ₁₀	1.0700	57/57	[51]
H49	C ₈ -C ₉ -H ₂₇	0.5160	58/58	[51]
H50	C ₉ -C ₈ -H ₂₆	0.5200	59/59	[51]
H51	C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁	1.0520	60/60	[51]
H52	C ₉ -C ₁₀ -H ₂₈	0.5110	61/61	[51]
H53	C ₁₀ -C ₉ -H ₂₇	0.5100	62/62	[51]
H54	C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂	1.0750	63/63	[51]
H55	C ₁₀ -C ₁₁ -H ₂₉	0.5130	64/64	[51]
H56	C ₁₁ -C ₁₀ -H ₂₈	0.5120	65/65	[52]
H57	C ₁₁ -C ₁₂ -S ₁₃	1.2300	66/66	[51]
H58	C ₁₂ -C ₁₁ -H ₂₉	0.5250	67/67	[52]
H59	C ₁₂ -S ₁₃ -C ₁₄	0.9500	68/68	[52]
H60	S ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅	1.2100	69/69	[52]
H60	S ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₉	1.2100	70/70	[52]
H61	C ₁₄ -C ₁₅ -C ₁₆	0.8860	71/71	[52]
H62	C ₁₄ -C ₁₅ -H ₃₀	0.5150	72/72	[52]
H61	C ₁₄ -C ₁₉ -C ₁₈	0.8860	73/73	[52]
H62	C ₁₄ -C ₁₉ -H ₃₄	0.5150	74/74	[52]
H63	C ₁₅ -C ₁₄ -C ₁₉	0.8880	75/75	[52]
H64	C ₁₅ -C ₁₆ -C ₁₇	0.8840	76/76	[52]
H65	C ₁₅ -C ₁₆ -H ₃₁	0.5120	77/77	[52]
H66	C ₁₆ -C ₁₅ -H ₃₀	0.5130	78/78	[52]
H67	C ₁₆ -C ₁₇ -C ₁₈	0.8800	79/79	[52]

Tablo 3.10.'un devamı

Kuvvet Sabiti No ¹	İç Koordinat ²	Kuvvet Sabiti Değeri ³	F-Matrisi Satır/Sütun No	Kaynak
H68	C ₁₆ -C ₁₇ -H ₃₂	0.5100	80/80	[52]
H69	C ₁₇ -C ₁₆ -H ₃₁	0.5110	81/81	[52]
H64	C ₁₇ -C ₁₈ -C ₁₉	0.8840	82/82	[52]
H69	C ₁₇ -C ₁₈ -H ₃₃	0.5110	83/83	[52]
H68	C ₁₈ -C ₁₇ -H ₃₂	0.5100	84/84	[52]
H66	C ₁₈ -C ₁₉ -H ₃₄	0.5130	85/85	[52]
H65	C ₁₉ -C ₁₈ -H ₃₃	0.5120	86/86	[52]
H70	H ₂₀ -C ₁ -H ₂₁	0.2953	87/87	[50]
H71	H ₂₂ -C ₃ -H ₂₃	0.5222	88/88	[53]
H71	H ₂₂ -C ₃ -H ₂₄	0.5222	89/89	[53]
H72	H ₂₃ -C ₃ -H ₂₄	0.5272	90/90	[53]
P73	C ₁	0.2340	91/91	[50]
P74	C ₂	0.2618	92/92	[50]
P75	C ₄	0.4637	93/93	[50]
P76	N ₆	0.1294	94/94	[50]
P77	C ₇	0.5190	95/95	[51]
P78	C ₈	0.4800	96/96	[51]
P79	C ₉	0.4750	97/97	[51]
P80	C ₁₀	0.4710	98/98	[51]
P81	C ₁₁	0.4780	99/99	[51]
P82	C ₁₂	0.4830	100/100	[51]
P83	C ₁₄	0.4560	101/101	[52]
P84	C ₁₅	0.3270	102/102	[52]
P85	C ₁₆	0.3260	103/103	[52]
P84	C ₁₇	0.3250	104/104	[52]
P83	C ₁₈	0.3260	105/105	[52]
P86	C ₁₉	0.3270	106/106	[52]
T87	t C ₁ -C ₂	0.0463	107/107	[50]
T88	t C ₂ -C ₃	0.0113	108/108	[53]
T89	t C ₂ -C ₄	0.0300	109/109	[50]
T90	t C ₄ -N ₆	0.0433	110/110	[50]
T91	t N ₆ -C ₇	0.0027	111/111	[55]
T92	t C ₇ -C ₈	0.0210	112/112	[51]
T93	t C ₇ -C ₁₂	0.0216	113/113	[51]
T94	t C ₈ -C ₉	0.0198	114/114	[51]
T95	t C ₉ -C ₁₀	0.0190	115/115	[51]
T96	t C ₁₀ -C ₁₁	0.0195	116/116	[51]
T97	t C ₁₁ -C ₁₂	0.0199	117/117	[51]
T98	t C ₁₂ -S ₁₃	0.0204	118/118	[52]
T99	t S ₁₃ -C ₁₄	0.0201	119/119	[52]

Tablo 3.10.'un devamı

Kuvvet Sabiti No ¹	İç Koordinat ²	Kuvvet Sabiti Değeri ³	F-Matrisi Satır/Sütun No	Kaynak
T100	t C ₁₄ -C ₁₅	0.0186	120/120	[52]
T100	t C ₁₄ -C ₁₉	0.0186	121/121	[52]
T101	t C ₁₅ -C ₁₆	0.0185	122/122	[52]
T102	t C ₁₆ -C ₁₇	0.0184	123/123	[52]
T102	t C ₁₇ -C ₁₈	0.0184	124/124	[52]
T101	t C ₁₈ -C ₁₉	0.0185	125/125	[52]

¹: Bu tabloda K, gerilme; H, bükülme; P, düzlem dışı bükülme; T, torsiyon kuvvet sabitlerini göstermektedir.

²: İç koordinatların gösteriminde, gerilme ve torsiyon iç koordinatları iki atomla, düzlem içi bükülme üç atomla düzlem dışı bükülme ise tek atomla (merkez) gösterilmektedir.

³: Birimler: K: N/m·10⁻²; H ve P: N·m/(rad)²; τ: N.m.(rad)²

Bulunamayan kuvvet sabitleri için ise literatürden benzer moleküllerden yakın değerler alınmış ve iterasyon yöntemiyle yeni kuvvet sabiti değeri elde edilmiştir.

Bileşiğe ait Normal Koordinat Analizi yapılmış, SPSIM ve Gaussian paket programı yardımıyla hesaplanan teorik titreşim frekanslarının nicel değerleri hesaplanan frekansların potansiyel enerji dağılımı (PED) ve simetrisi göz önüne alınarak Bölüm 4'te genel değerlendirilmesi yapıp deneysel frekanslar yorumlanmıştır.

4. BÖLÜM

SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. Deneysel Sonuçlar

Bu çalışmada, 2-metil-N-[2-(feniltiyo)fenil]akrilamit (MNPTPAAm) monomeri diklorometan çözücüsü kullanılarak trietilaminli ortamda 0-5°C’de 2-(feniltiyo)anilin ile metakriloilklorür’ün 24 saat süren reaksiyonundan sentezlenmiştir. Monomerin yapısı FTIR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. FTIR spektrumunda 2-(feniltiyo)anilinde –NH₂ grubuna ait olan ikiye yarılmış bandların tek bir band olarak 3361 cm⁻¹’de görülmesi –NH grubuna dönüştüğünün göstergesidir. Ayrıca 3166 ile 3058 cm⁻¹ arasındaki frekanslar aromatik halkalardaki C-H gerilmesini; 3018 ve 2925 cm⁻¹ alifatik C-H gerilmesini; 1868 cm⁻¹ C=O amit grubuna ait bandı; 1741 cm⁻¹ CH₂=C- bandını; 1612 ve 1513 cm⁻¹ aromatik halkadaki –C=C- bandlarını göstermektedir. ¹H-NMR spektrumunda 9.25 ppm’de görülen sinyal (–NH) protonunun varlığını, 6.60 ile 8.32 ppm arasındaki sinyaller de monomer molekülünün yapısında bulunan aromatik halkalara ait protonların varlığını göstermektedir. 5.43 ve 5.73 ppm’deki sinyaller CH₂=C yapısındaki vinil grubu protonlarından kaynaklanmaktadır. 1.89 ppm’deki sinyal monomer molekülünün CH₃ grubu protonlarına aittir. ¹³C-NMR spektrumunda da, 168.89 ppm’de görülen amit karbonili (C=O) ’ne ait sinyal monomerin oluştuğunu göstermektedir. 150.70 ile 105.23 ppm arasındaki sinyaller monomer molekülünün yapısında bulunan iki aromatik halka ve CH₂=C karbonlarından kaynaklanmaktadır. 18.74 ppm’de ise monomerin α-metil grubu karbonuna ait sinyal görülmektedir.

MNPTPAAm’in homopolimeri 1,4-dioksan çözeltisinde azot atmosferi altında AIBN başlatıcısı kullanılarak hazırlanmıştır. Polimerin yapısı da FTIR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR

spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. Polimerin FTIR spektrumuna bakıldığında akrilamid grubundaki çift bağlara ait bandların gözükmemesi ve bandların genişlemesi polimerleşmenin gerçekleştiğinin göstergesidir. Homopolimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, 8.50 ile 8.30 ppm arasındaki sinyaller N-H protonuna; 6.80 ile 7.60 ppm arasındaki sinyaller aromatik halkalara ait protonlarına; 2.10 ile 1.40 ppm'deki sinyaller CH_2 , 0.80 ppm'deki sinyaller metil grubu protonlarına aittir. Monomerin yapısında bulunan vinil grubu ($\text{CH}_2=\text{C}$) protonlarının 5.43 ve 5.73 ppm'deki sinyallerinin polimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda görülmemesi polimerleşmenin olduğunun göstergesidir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumuna bakıldığında, 174.53 ppm'deki sinyal amit karbonili karbonuna; 139.68 ile 120.80 ppm arasındaki sinyaller aromatik halkaların karbonlarına aittir. 46.62 ppm'deki sinyal polimerin yapısında bulunan CH_2 karbonuna, 17.93 ppm'deki sinyal CH_3 karbonuna aittir. Burda da monomer molekülünün yapısında bulunan $\text{CH}_2=\text{C}$ karbonlarına ait sinyallerin olmayışı polimerleşmenin kanıtıdır.

2-(trimetilsiloksi)etilmetakrilat (TMSEMA) monomeri de aynı şekilde polimerleştirilip FTIR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ metotları ile karakterize edilmiştir. Spektrumlarda vinil grubuna ait $\text{CH}_2=\text{C}$ karbonlarının sinyallerin olmayışı polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.

MNPTPAAm ile TMSEMA'nın değişik oranlarındaki kopolimerleri %10'un altındaki dönüşümlerde hazırlanmıştır. Kopolimerin FTIR $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alındıktan sonra spektrum değerlendirilmeleri yapılmıştır. MNPTPAAm-ko-TMSEMA polimer sisteminin FTIR spektrumunda 3336 cm^{-1} 'de görülen $-\text{NH}$ piki kopolimer için en karakteristik piktir. Ayrıca 3020 cm^{-1} 'de görülen aromatik halkadaki C-H gerilme titreşimi; 2992 , 2971 ve 2863 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla asimetric ve simetric metil ve metilen gruplarına ait C-H gerilme titreşimleri; 1697 cm^{-1} 'de MNPTPAAm'dan gelen ester karbonili gerilme titreşimi, 1679 cm^{-1} 'de TMSEMA'dan gelen amit karbonili C=O gerilme titreşimleri yapıyı destekleyen piklerdir. Kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, 9.80 ppm'deki sinyal N-H protonuna; 7.10 ile 8.20 ppm arasındaki sinyaller kopolimerin yapısında bulunan aromatik halkaya ait protonlara; 3.40 ile 3.70 ppm arasındaki sinyaller COOCH_2 grubu protonlarına, 2.50 ppm'deki ppm'deki sinyal zincirdeki CH_2 protonlarına;

1.60 ile 2.10 ppm arasındaki sinyaller Si-(CH₃)₃ grubu protonlarına ve 1.30 ppm'deki sinyal α -CH₃ grubu protonlarına aittir. ¹³C-NMR spektrumunda da 171.02 ile 170.89 ppm arasındaki sinyal amit ve ester karbonili karbonuna aittir. 139.07 ile 121.87 ppm arasındaki sinyaller aromatik halka karbonlarına; 82.98 ppm'deki sinyal Si-O-CH₂-CH₂ karbonlarına aittir. 29.18 ppm'deki sinyal zincirdeki CH₂ karbonuna; 24.92 ile 23.96 ppm arasındaki sinyaller Si(CH₃)₃ karbonlarına ve 18.37 ppm'deki sinyal α -CH₃ karbonuna aittir.

Kopolimer bileşimleri elementel analiz ile belirlenmiştir. Monomer reaktivite oranları Fineman-Ross (F-R), Kelen-Tüdös (K-T) ve Extended Kelen-Tüdös (ext.K-T) metotlarıyla ve lineer olmayan değişkenlerdeki hata metodu modeli bilgisayar programı RREVM ile hesaplanmıştır. Sonuçlara bakıldığında r₁ (MNPTPAAm) değeri r₂ (TMSEMA) değerinin yaklaşık üç katıdır. Örneğin Kelen-Tüdös yöntemi ile yapılan hesaplama sonucu MNPTPAAm için r₁= 0.2832 ve TMSEMA için r₂= 0.0990 değerleri bulunmuştur. Bu MNPTPAAm monomerinin TMSEMA monomerine göre yaklaşık üç kez daha reaktif olduğunu ve kopolimer zincirinde tekrarlanan birim olarak daha çok yer aldığını göstermektedir. Kopolimerleşme sisteminin ardışık kopolimerleşme şeklinde olduğunu göstermektedir.

Homopolimerlerin ve kopolimerlerin termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleriyle, yumuşama sıcaklıkları da DSC ile incelenmiştir.

Şekil 3.16'daki TG/DTG eğrisinde görüldüğü gibi poli-MNPTPAAm homopolimeri tek basamakta bozunma göstermekte, bozunma 225°C civarında başlayıp 450°C'de son bulmakta ve bu sıcaklıkta ortamı tamamen terk etmektedir. Maximum bozunma 415°C'de gerçekleşmektedir.

Poli-TMSEMA homopolimerinin Şekil 3.17'deki TG/DTG termogramından görüldüğü gibi bozunma 2 basamakta gerçekleşmekte; 1. bozunma 120°C civarında başlayıp 280°C'de son bulmakta, 2. bozunma ise 280-440°C arasında gözlenmektedir. 280°C'de maximum bozunmanın olduğu ve %3 gibi az bir artık bıraktığı görülmektedir.

Şekil 3.18'de TG/DTG eğrisinde görüldüğü gibi MNPTPAAm-ko-TMSEMA-1'in 2 kademedede bozunma gösterdiği; 1. bozunma basamağının 110°C civarında başlayıp 300°C'de son bulduğu ve yaklaşık %90 kütle kaybı olduğu; 2. bozunma basamağının 350-450°C aralığında ve %10 kütle kaybı olduğu görülmektedir. 220°C'de maximum bozunma gerçekleşmektedir.

Şekil 3.19'da MNPTPAAm-ko-TMSEMA-2'nin TG/DTG eğrisinde maddenin 2 kademedede bozunma gösterdiği; 1. bozunma basamağının 120°C civarında başlayıp 300°C'de son bulduğu ve yaklaşık %60 kütle kaybı olduğu; 2. bozunma basamağının 300-470°C aralığında ve %40 kütle kaybı olduğu görülmektedir. 220°C'de maximum bozunma gerçekleşmektedir.

Şekil 3.20'de TG/DTG eğrisinde görüldüğü gibi MNPTPAAm-ko-TMSEMA-5'in 2 kademedede bozunma gösterdiği; 1. bozunma basamağının 125°C civarında başlayıp 300°C'de son bulduğu ve yaklaşık %90 kütle kaybı olduğu; 2. bozunma basamağının 360-450°C aralığında ve %10 kütle kaybı olduğu görülmektedir. 220°C'de maximum bozunma gerçekleşmektedir.

Şekil 3.21'de TG/DTG eğrisinde MNPTPAAm-ko-TMSEMA-7'nin 2 kademedede bozunma gösterdiği; 1. bozunma basamağının 140°C civarında başlayıp 280°C'de son bulduğu ve yaklaşık %75 kütle kaybı olduğu; 2. bozunma basamağının 300°C'de başlayıp 460°C'de bittiği ve %25 kütle kaybı olduğu görülmektedir. Maximum bozunma 240°C'de gerçekleşmektedir.

Şekil 3.22'de TG/DTG eğrisinde görüldüğü gibi MNPTPAAm-ko-TMSEMA-9' un 3 kademedede bozunma gösterdiği; 1. bozunma basamağının 140°C civarında başlayıp 230°C'de son bulduğu ve yaklaşık %65 kütle kaybı olduğu; 2. bozunma basamağının 230-340°C aralığında ve %15 kütle kaybı olduğu; 3. bozunma basamağının da 340-440°C aralığında ve %10 kütle kaybı olduğu görülmektedir. 260°C'de maximum bozunma gerçekleşmektedir.

poli-MNPTPAAm homopolimeri ve kopolimerlerin kalıntı bırakmayacak şekilde, Poli-TMSEMA hopolimerinin ise çok az kalıntı bırakacak şekilde termal bozunma gösterdiği görülmektedir.

MNPTPAAm-ko-TMSEMA-1'in, MNPTPAAm-ko-TMSEMA-2'nin, MNPTPAAm-ko-TMSEMA-5'in, MNPTPAAm-ko-TMSEMA-7'nin ve MNPTPAAm-ko-TMSEMA-9'un DSC eğrilerinden sırasıyla 75.10, 76.28, 76.81, 78.78 ve 79.36°C'de erime olayının gerçekleştiği gözlenmektedir. Kopolimerdeki TMSEMA'nın miktarı arttıkça erime sıcaklıklarının azaldığı görülmektedir. Camsı geçiş sıcaklıkları çalışma sıcaklığının altında kalmıştır.

4.2. Kuramsal Sonuçlar

4.2.1. Gaussian + VEDA4 Programları ile Elde Edilen Sonuçlar

PM3 hesaplamasında MNPTPAAm monomerinin optimize geometrisinin toplam enerjisi 32.56814883 kcal/mol, dipol momenti 3.8658 Debye; DFT hesaplamasında ise toplam enerji -719699.8068 kcal/mol, dipol moment 2.6740 Debye olarak bulunmuştur. Her iki yöntemde hesaplanan optimize yapıların geometrik parametreleri Tablo 3.7-9'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Hesaplanan frekanslar için ölçeklendirme faktörü DFT hesabı için 0.9745, PM3 hesabı için 0.9790 olarak bulunmuştur. Bu faktörlerle elde edilen frekansların % bağıl hatası DFT için % 4.15, PM3 için % 4.65 bulunmuştur.

Polimerleşme sentezinde kullanılan monomerin VEDA4 programıyla elde edilen frekansları ve yorumları Tablo 4.1'de özetlenmiştir.

DeneySEL frekanslarla hesaplanan frekansların genel bir karşılaştırılması Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Hesaplanmış Frekanslar, PED'leri ve Yorumları

No	Hes. PM3	Hes. DFT	PED	YORUM
1	3225.1	3480.2	100 s1	ν NH
2	3093.0	3168.5	36 s11 + 64 s12	ν C _v H
3	3075.3	3139.7	80 s9 + 13 s10	ν C _a H
4	3068.6	3131.3	11 s2 + 19 s3 + 12 s4 + 16 s5 + 17 s7	ν C _p H + ν C _a H
5	3013.8	3131.1	11 s3 + 30 s7 + 24 s8	ν C _p H + ν C _a H
6	3013.8	3125.8	21 s2 + 51 s5 + 17 s6	ν C _p H
7	3010.4	3119.6	41 s7 + 21 s8 + 29 s10	ν C _a H
8	3001.1	3119.3	33 s3 + 12 s5 + 43 s6	ν C _a H + ν C _p H
9	2996.7	3109.6	35 s2 + 34 s4 + 24 s6	ν C _p H
10	2994.0	3107.6	34 s8 + 55 s10	ν C _a H
11	2989.6	3102.5	23 s2 + 28 s3 + 37 s4	ν C _p H
12	2980.7	3081.1	63 s11 + 36 s12	ν C _v H
13	2976.5	3063.9	40 s14 + 58 s15	ν C _m H
14	2968.9	3028.4	33 s13 + 43 s14 + 23 s15	ν C _m H
15	2966.2	2964.0	66 s13 + 16 s14 + 18 s15	ν C _m H
16	1891.0	1715.2	75 s16	ν C=O
17	1829.0	1668.9	68 s17 + 13 s47	ν C _v C _v
18	1743.2	1602.6	13 s19 + 12 s23 + 15 s26 + 13 s27	ν C _a C _a
19	1741.9	1598.1	12 s21 + 23 s22	ν C _p C _p
20	1733.9	1588.5	10 s18 + 26 s20 + 17 s25 + 10 s34 + 11 s58	ν C _p C _p
21	1717.8	1579.6	35 s24 + 10 s27 + 10 s56	ν C _a C _a
22	1541.5	1491.8	14 s29 + 19 s36 + 14 s42 + 16 s44	δ C _k NH + δ C _a CH
23	1514.7	1480.8	15 s37 + 16 s39 + 19 s40 + 21 s41	δ C _p CH
24	1503.9	1470.5	17 s48 + 41 s49 + 12 s50 + 11 s78	δ C _p CH
25	1499.2	1449.7	43 s48 + 31 s50 + 14 s80	δ HC _m H
26	1428.8	1448.3	11 s26 + 10 s27 + 21 s43 + 16 s45	δ C _a CH
27	1392.0	1443.3	14 s37 + 24 s38 + 12 s39	δ C _p CH
28	1377.1	1422.6	25 s36 + 30 s47	δ C _k NH + δ HC _v H
29	1359.2	1417.4	18 s36 + 37 s47	δ C _k NH + δ HC _v H
30	1350.7	1382.8	16 s48 + 27 s49 + 35 s50	δ C _p CH
31	1303.7	1342.8	29 s28 + 21 s30	ν C _k N + ν C _v C _k
32	1298.3	1323.1	13 s21 + 13 s22 + 11 s38 + 23 s40 + 21 s41	δ C _p CH
33	1277.6	1298.1	14 s26 + 22 s27	ν C _a C _a
34	1267.3	1294.2	19 s25 + 11 s44	ν C _p C _p + δ C _a CH

Tablo 4.1'in devamı

35	1231.8	1283.2	13 s19 + 18 s26 + 13 s44	$\nu C_a C_a + \delta C_a CH$
36	1211.0	1229.1	11 s29 + 20 s42	$\nu NC_a + \delta C_a CH$
37	1191.5	1182.2	21 s28 + 17 s46	$\nu C_k N + \delta C_v C_v H$
38	1188.3	1178.2	17 s37 + 21 s39 + 18 s40 + 17 s41	$\delta C_p CH$
39	1140.1	1160.5	10 s42 + 30 s43 + 11 s44 + 34 s45	$\delta C_a CH$
40	1128.4	1158.1	21 s37 + 37 s38 + 19 s39	$\delta C_p CH$
41	1127.4	1121.4	25 s23 + 20 s43 + 11 s44	$\nu C_a C_a + \delta$
42	1125.2	1078.9	21 s21 + 13 s22 + 14 s38 + 17 s41	$\nu C_p C_p + \delta C_p CH$
43	1108.2	1074.6	14 s33 + 20 s54 + 21 s58	$\nu SC_p + \delta C_a CC$
44	1076.1	1052.1	13 s24 + 14 s42 + 10 s56	$\nu C_a C_a + \delta C_a CH$
45	1055.7	1049.9	10 s48 + 10 s50 + 12 s78 + 19 s79 + 25 s80	$\delta HC_m H + \delta C_p CH$
46	1054.0	1033.7	10 s19 + 10 s23 + 21 s24 + 10 s32 + 18 s56	$\nu C_a C_a + \nu C_a S + \delta C_a CC$
47	1042.5	1022.5	26 s18 + 25 s20 + 10 s21	$\nu C_p C_p$
48	999.1	1003.3	15 s46 + 13 s49 + 30 s78 + 22 s79	$\delta C_v C_v H + \delta C_p CH$
49	994.1	987.0	31 s34 + 19 s54 + 18 s55	$\delta C_p CC$
50	991.8	975.0	21 s67 + 29 s68 + 21 s69 + 16 s83	$\tau C_p C_p$
51	975.8	962.8	27 s73 + 38 s75	$\tau C_a C_{1a}$
52	974.6	951.5	26 s67 + 26 s69 + 22 s70 + 15 s71	$\tau C_p C_p$
53	955.9	935.2	30 s31 + 33 s46	$\nu C_v C_k + \delta C_v C_v H$
54	948.5	934.3	42 s76 + 42 s77	$\tau C_v C_v$
55	925.3	931.8	40 s72 + 12 s73 + 20 s74 + 14 s75	$\tau C_a C_a$
56	911.5	899.2	34 s68 + 22 s70 + 31 s71	$\tau C_p C_p$
57	895.4	886.2	11 s27 + 11 s51 + 15 s57	$\nu C_a C_a + \delta OC_k N + \delta C_a CC$
58	882.4	854.2	23 s72 + 15 s73 + 42 s74	$\tau C_a C_a$
59	827.1	834.1	22 s67 + 22 s69 + 28 s70 + 27 s71	$\tau C_p C_p$
60	802.1	794.6	13 s76 + 43 s93 + 15 s94	$\tau C_v C_v + \gamma C_k + \gamma C_v$
61	767.1	752.4	13 s72 + 34 s73 + 28 s75	$\tau C_a C_a$
62	750.9	742.8	10 s67 + 10 s68 + 10 s69	$\tau C_p C_p$
63	742.1	732.4	-	-
64	725.0	724.8	20 s30	$\nu C_v C_k$
65	704.5	688.4	11 s54 + 10 s68 + 12 s83 + 25 s86	$\delta C_a CC + \tau C_p C_p$
66	692.6	685.3	16 s33 + 28 s54 + 13 s86	$\nu SC_p + \delta C_p CC$
67	675.2	676.1	17 s53 + 10 s76 + 11 s93	$\delta C_a CC + \tau C_v C_v + \gamma C_k$
68	622.3	665.2	15 s93	γC_k

Tablo 4.1'in devamı

69	614.8	631.0	20 s57	δC_aCC
70	613.5	613.2	24 s34 + 43 s55 + 11 s58	δC_pCC
71	597.4	585.8	14 s51 + 15 s62 + 12 s63 + 16 s66	$\delta C_mC_vC_v + \tau C_kN$
72	578.1	576.4	63 s66	τC_4N_6
73	498.3	536.3	16 s81 + 15 s84 + 16 s95	$\tau C_aC_a + \gamma C_a$
74	479.3	507.8	13 s64 + 14 s95 + 10 s96	$\delta CSC + \gamma C_a + \gamma C_p$
75	466.8	473.2	13 s51 + 16 s52	$\delta OC_kN + \delta C_vC_vC_m$
76	436.2	455.7	11 s82 + 18 s85 + 21 s96	$\tau C_aC_a + \gamma C_{14}$
77	421.5	427.4	13 s33 + 18 s59	$v SC_p + \delta C_aCS$
78	414.3	407.1	10 s32 + 12 s52	$v C_aS + \delta C_vC_vC_m$
79	395.4	402.6	30 s82 + 25 s83 + 14 s86	τC_pC_p
80	351.6	352.8	25 s33	$v SC_p$
81	334.7	326.9	11 s30 + 15 s51 + 39 s52	$\delta OC_kN + \delta C_vC_vC_m$
82	301.5	287.3	10 s61 + 26 s94	$\delta NC_aC + \gamma C_v$
83	292.2	268.9	11 s84 + 13 s88	τC_aC_a
84	254.7	239.6	30 s63 + 26 s65	$\delta C_mC_vC_k + \delta SC_pC$
85	232.2	226.0	19 s62 + 16 s63 + 25 s65	$\delta C_vC_kN + \delta SC_pC$
86	224.8	179.7	23 s59	δC_aCS
87	189.7	171.8	13 s78 + 11 s79 + 13 s80	τC_vC_m
88	153.9	164.0	13 s59 + 10 s96	$\delta C_aCS + \gamma C_p$
89	144.1	101.9	12 s81 + 23 s84 + 10 s96	$\tau C_aC_a + \gamma C_p$
90	115.0	71.2	17 s60 + 11 s61 + 21 s91	$\delta C_kNC_a + \tau C_vC_k$
91	84.1	60.0	43 s90	τC_kN
92	60.5	56.1	30 s64 + 19 s84 + 11 s89 + 10 s92	$\delta CSC + \tau C_aC_a$
93	54.7	31.5	14 s60 + 55 s91	$\delta C_kNC_a + \tau C_vC_k$
94	26.5	26.2	12 s84 + 50 s89 + 10 s90	$\tau C_aC_a + \tau NC_a$
95	15.5	23.5	75 s87	τC_aS
96	12.3	15.9	79 s92	τSC_p

* v, gerilme titreşimini; δ düzlem içi bükülme titreşimini; γ düzlem dışı bükülme titreşimini; τ torsiyon titreşimini göstermektedir.

* "Den" "Deneysel" in; "Hes" "Hesaplanan" ın; "PED" "Potansiyel enerji dağılımı" nın kısaltmasını ifade etmektedir.

* C_v, C_m, C_p, C_a, C_k sırasıyla vinil, metil, fenil, aniline, karbonil karbonlarını göstermektedir.

Tablo 4.2. Deneysel ve Hesaplanmış Frekanslar

No	Den.Frek	Hes.PM3	Hes.DFT	No	Den.Frek	Hes.PM3	Hes.DFT
1	3361	3225.1	3480.2	49	960	994.1	987.0
2	3166	3093.0	3168.5	50	935	991.8	975.0
3	3163	3075.3	3139.7	51	935	975.8	962.8
4	3163	3068.6	3131.3	52	927	974.6	951.5
5	3163	3013.8	3131.1	53	896	955.9	935.2
6	3163	3013.8	3125.8	54	870	948.5	934.3
7	3163	3010.4	3119.6	55	854	925.3	931.8
8	3163	3001.1	3119.3	56	837	911.5	899.2
9	3163	2996.7	3109.6	57	793	895.4	886.2
10	3163	2994.0	3107.6	58	756	882.4	854.2
11	3073	2989.6	3102.5	59	741	827.1	834.1
12	3058	2980.7	3081.1	60	690	802.1	794.6
13	3018	2976.5	3063.9	61	690	767.1	752.4
14	3002	2968.9	3028.4	62	690	750.9	742.8
15	2925	2966.2	2964.0	63	671	742.1	732.4
16	1868	1891.0	1715.2	64	671	725.0	724.8
17	1793	1829.0	1668.9	65	615	704.5	688.4
18	1741	1743.2	1602.6	66	571	692.6	685.3
19	1741	1741.9	1598.1	67	671	675.2	676.1
20	1741	1733.9	1588.5	68	671	622.3	665.2
21	1687	1717.8	1579.6	69	615	614.8	631.0
22	1612	1541.5	1491.8	70	615	613.5	613.2
23	1513	1514.7	1480.8	71	571	597.4	585.8
24	1513	1503.9	1470.5	72	571	578.1	576.4
25	1513	1499.2	1449.7	73	498	498.3	536.3
26	1513	1428.8	1448.3	74	498	479.3	507.8
27	1478	1392.0	1443.3	75	451	466.8	473.2
28	1478	1377.1	1422.6	76	451	436.2	455.7
29	1454	1359.2	1417.4	77	410	421.5	427.4
30	1436	1350.7	1382.8	78	403	414.3	407.1
31	1374	1303.7	1342.8	79	Sinyal Yok	395.4	402.6
32	1374	1298.3	1323.1	80	Sinyal Yok	351.6	352.8
33	1342	1277.6	1298.1	81	Sinyal Yok	334.7	326.9
34	1342	1267.3	1294.2	82	Sinyal Yok	301.5	287.3
35	1308	1231.8	1283.2	83	Sinyal Yok	292.2	268.9
36	1257	1211.0	1229.1	84	Sinyal Yok	254.7	239.6
37	1230	1191.5	1182.2	85	Sinyal Yok	232.2	226.0
38	1230	1188.3	1178.2	86	Sinyal Yok	224.8	179.7
39	1157	1140.1	1160.5	87	Sinyal Yok	189.7	171.8
40	1157	1128.4	1158.1	88	Sinyal Yok	153.9	164.0
41	1144	1127.4	1121.4	89	Sinyal Yok	144.1	101.9
42	1113	1125.2	1078.9	90	Sinyal Yok	115.0	71.2
43	1080	1108.2	1074.6	91	Sinyal Yok	84.1	60.0
44	1070	1076.1	1052.1	92	Sinyal Yok	60.5	56.1
45	1035	1055.7	1049.9	93	Sinyal Yok	54.7	31.5
46	1025	1054.0	1033.7	94	Sinyal Yok	26.5	26.2
47	1008	1042.5	1022.5	95	Sinyal Yok	15.5	23.5
48	999	999.1	1003.3	96	Sinyal Yok	12.2	15.9

4.2.2. SPSIM Programı ile Elde Edilen Sonuçlar

SPSIM programıyla frekans hesaplarken 400 cm^{-1} 'in altındaki frekanslar değerlendirmeye alınmamıştır. Köşegen kuvvet sabitleri ile ihmal edilebilir bir bağlı hata gözlenmesi nedeniyle köşegen dışı (etkileşim) kuvvet sabitleri hesaplamada kullanılmamıştır. Önemli fonksiyonel gruplardan 3361 cm^{-1} 'deki N-H gerilmesi ile 1868 cm^{-1} 'deki C=O gerilmesine ait kuvvet sabitleri deneysel frekanslara fit edilerek yeni kuvvet sabitleri elde edilmiştir. Monomere ait güncel kuvvet alanı Tablo 3.10'da görölmektedir.

Bu çalışmada, sentezlenen MNPTPAAm monomerinin hesaplanan teorik spektrumu ile deneysel spektrumu arasındaki fark her dalga sayısı için hesaplanmış olup, bu farkların ortalaması 8.0 'dir. Gözlenen maksimum fark 30 'dur. Farkın maksimum olduğu yerdeki deneysel frekans 615 cm^{-1} dalga sayısına, teorik frekans 645 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen karbonil karbonu ve fenil karbonuna ait düzlem dışı titreşim frekansıdır. Hesaplanan tüm frekansların ortalama % bağlı hatası 0.8 'dir.

Tablo 4.3. MNPTPAAm Bileşiminin Potansiyel Enerji Dağılımı (PED)

SIRA NO	DEN. FREK.	HESA. FREK.	PED (Ks>%10)	YORUM
1	3361.0	3361.0	99.4 NH	v NH
2	3166.0	3174.4	97.6 C _a H	v C _a H
3	3166.0	3168.5	96.0 C _a H	v C _a H
4	3163.0	3163.6	85.9 C _a H	v C _a H
5	3163.0	3160.8	86.7 C _a H	v C _a H
6	3113.0	3118.5	99.2 C _v H	v C _v H
7	3073.0	3086.9	67.2 C _p H + 23.6 C _p H	v C _p H
8	3073.0	3076.2	71.6 C _p H + 16.1 C _p H + 10.8 C _p H	v C _p H
9	3058.0	3069.7	67.3 C _p H + 31.7 C _p H	v C _p H
10	3058.0	3068.4	32.0 C _p H + 67.0 C _p H	v C _p H
11	3058.0	3066.5	83.8 C _m H + 15.6 C _m H	v C _m H
12	3058.0	3065.6	81.3 C _p H + 15.3 C _p H	v C _p H
13	3018.0	3022.2	98.3 C _v H	v C _v H
14	3002.0	3006.5	99.6 C _m H	v C _m H
15	2925.0	2917.6	83.8 C _m H + 15.7 C _m H	v C _m H
16	1868.0	1867.6	26.3 C=O + 13.4 C _a NH + 11.0 C _v C _v	v CO
17	1793.0	1778.4	23.4 C _v C _v + 10.2 C _a C _a + 10.0 C _a C _a	v C _v C _v
18	1741.0	1749.9	17.5 C _v C _v + 17.5 C _a C _a + 10.2 C _a C _a	v C _v C _v
19	1741.0	1722.6	60.1 C _p C _p + 18.0 C _p C _p	v C _p C _p
20	1687.0	1710.7	27.4 C _a C _a + 19.6 C _a C _a + 13.9 C _a C _a	v C _a C _a
21	1687.0	1704.3	26.4 C _a C _a + 18.8 C _a C _a + 10.1 C=O + 10.0 C _a C _a	v C _a C _a
22	1687.0	1684.1	52.8 C _p C _p + 20.2 C _p C _p + 11.6 C _p CH	v C _p C _p
23	1612.0	1595.5	22.2 C=O + 10.0 C _a C _a + 10.0 C _a NH	v CO
24	1513.0	1532.2	17.7 C _p C _p + 13.3 C _p C _p + 13.0 C _p CH + 10.4 C _p CH + 10.0 C _p CC	v C _p C _p
25	1513.0	1530.2	15.9 C _k NH + 12.5 C _a NH + 10.0 C _a C _a	δ C _k NH
26	1513.0	1526.4	14.9 C _v C _k + 10.8 C _v C _m + 10.0 C _v C _m H	v C _v C _k
27	1478.0	1496.8	15.7 C _a CH + 13.4 C _a C _a + 12.8 C _a CH	δ C _a CH
28	1478.0	1466.8	34.4 HC _m H + 19.2 C _v C _m H	δ HC _m H + δ C _v C _m H
29	1454.0	1461.0	24.5 C _p C _p + 15.4 C _p C _p + 15.2 C _p CH + 13.2 C _p CH	v C _p C _p
30	1436.0	1424.2	54.7 HC _m H + 27.2 HC _m H + 10.7 C _v C _m H	δ HC _m H
31	1436.0	1421.3	72.6 HC _m H + 17.5 HC _m H	δ HC _m H
32	1374.0	1384.4	35.8 C _v C _v H + 26.6 HC _v H	δ C _v C _v H + δ HC _v H
33	1342.0	1337.5	20.2 C _a CH + 16.7 NC _a + 13.9 C _a CH	δ C _a CH
34	1308.0	1302.2	49.8 C _v C _v H + 16.3 C _k N	δ C _v C _v H
35	1308.0	1296.5	21.2 C _p CH + 16.2 C _p CH + 16.1 C _p CH + 12.5 C _p CH + 10.5 C _p CH	δ C _p CH
36	1257.0	1233.9	19.6 C _p CH + 13.5 C _p CH + 13.3 C _p CH	δ C _p CH
37	1230.0	1214.9	20.2 C _a C _a + 19.2 C _a CH + 13.3 NC _a + 11.1 C _a CH	v C _a C _a + δ C _a CH
38	1157.0	1171.5	23.8 C _p CH + 11.1 C _p C _p + 10.0 SC _p C	δ C _p CH
39	1157.0	1158.6	10.0 C _a S + 10.0 C _a CH	v C _a S + δ C _a CH
40	1144.0	1134.5	38.7 C _p CH + 16.6 P(C _p)	δ C _p CH
41	1144.0	1129.1	11.9 C _p CH + 10.7 C _a CH + 10.0 C _a CH	δ C _a CH
42	1113.0	1127.7	16.8 C _p CH + 13.6 C _p CH + 11.5 C _p CH + 10.8 C _p CH	δ C _p CH
43	1080.0	1084.4	30.1 P(C _p) + 29.4 P(C _p) + 17.7 P(C _p) + 15.4 P(C _p)	γ C _p
44	1070.0	1069.0	18.6 C _a C _a + 15.6 C _a C _a + 10.5 C _a CH	v C _a C _a
45	1035.0	1057.8	16.5 C _p CH + 16.1 C _p C _p + 14.6 C _p CH + 13.6 C _p C _p + 12.7 C _p CH	δ C _p CH
46	1025.0	1017.7	42.5 C _v C _m H + 16.1 C _v C _v H + 15.8 C _v C _m H	δ C _v C _m H
47	1008.0	981.2	25.5 C _v C _m H + 25.5 P(C _a) + 23.4 P(C _a) + 10.0 P(C _a)	γ C _a
48	999.0	979.5	51.2 C _v C _m H + 11.7 P(C _a) + 11.2 P(C _a)	δ C _v C _m H
49	960.0	972.0	30.2 C _a C _a + 12.9 C _a C _a + 11.6 C _a C _a	v C _a C _a
50	935.0	952.3	37.6 C _p C _p + 10.0 C _p CH	v C _p C _p
51	935.0	938.1	26.9 C _p C _p + 21.8 C _p CH + 10.7 C _p C _p	v C _p C _p
52	927.0	913.9	23.9 C _v C _m + 15.6 C _v C _m H + 11.1 C _v CH + 10.3 C _v C _m H	v C _v C _m + δ C _v C _m H
53	896.0	889.8	20.6 P(C _a) + 16.5 P(C _a) + 12.3 P(C _a)	γ C _a
54	870.0	871.4	33.4 P(C _p) + 18.4 P(C _p)	γ C _p

Tablo 4.3'ün devamı

55	854.0	859.0	$10.3 C_a C_a + 10.0 P(C_a)$	γC_a
56	837.0	834.4	$30.8 C_p C_p + 25.0 P(C_p) + 16.4 P(C_p)$	γC_p
57	793.0	822.7	$89.2 P(C_v)$	γC_v
58	756.0	772.0	$38.7 P(C_a) + 36.9 P(C_a)$	γC_a
59	741.0	755.9	$14.2 C_a C C + 11.1 C_a S + 10.0 C_k N C_a$	İsk. Def.
60	690.0	704.0	$18.8 P(C_k) + 10.0 C_k N$	γC_k
61	690.0	699.1	$18.1 C_p C H + 12.4 P(C_p) + 11.1 P(C_p) + 10.0 C_p C H$	γC_p
62	690.0	693.5	$42.7 P(C_p) + 23.0 P(C_p)$	γC_p
63	671.0	673.2	$58.4 P(C_p)$	γC_p
64	671.0	662.8	$10.9 P(C_a) + 10.0 C_a C C + 10.0 C_a C C$	$\delta C_a C C + \gamma C_a$
65	615.0	644.9	$16.1 P(C_a) + 15.7 P(C_a) + 10.0 P(C_p)$	γC_a
66	571.0	594.2	$18.3 C C O + 10.0 C_v C_k$	$\delta C C O$
67	571.0	578.1	$23.1 C_m C_k + 11.5 C_v C_k$	$v C_m C_k$
68	498.0	508.8	$11.7 P(N) + 11.1 C S C + 10.0 S C_p C$	$\delta C S C + \delta S C_p C$
69	451.0	458.3	$12.8 S C_p C$	$\delta S C C$
70	451.0	440.1	$26.7 P(N) + 10.6 C_v C_v C_k + 10.0 P(C_p)$	γN
71	410.0	414.5	$16.6 C_a C S + 16.1 C_a C S + 10.0 C_a C_a$	$\delta C_a C S$
72	SY	403.0	$13.8 C_p C C + 10.0 S C_p C + 10.0 C_a S$	$\delta C_p C C$
73	SY	364.2	$21.7 C_a S + 11.1 S C_p$	$v C_a S$
74	SY	354.1	$66.7 C_p C C + 14.4 P(C_p)$	$\delta C_p C C$
75	SY	322.1	$22.4 P(C_a) + 18.1 P(C_a) + 10.4 P(C_p)$	γC_a
76	SY	312.6	$36.0 P(C_p) + 18.6 C_p C H$	γC_p
77	SY	306.2	$18.9 C_v C_k + 18.6 C_v C_v C_m + 10.3 C_v C_v C_m$	$\delta C_v C_v C_m$
78	SY	289.6	$41.0 P(C_v) + 11.4 P(C_k)$	γC_v
79	SY	230.7	$29.5 C_m C_v C_k + 16.9 C_v C_v C_m + 10.0 P(C_v) + 10.0 P(C_k)$	$\delta C_m C_v C_k$
80	SY	221.2	$33.1 C_p C H + 10.0 C_p C C$	$\delta C_p C H$
81	SY	215.3	$92.9 T(C_v C_v)$	$\tau C_v C_v$
82	SY	183.9	$26.0 C_p C C + 10.0 S C_p C$	$\delta C_p C C$
83	SY	167.6	$33.4 C_p C C + 13.9 S C_p C$	$\delta C_p C C$
84	SY	145.2	$37.0 T(C_a C_a) + 24.1 T(C_a C_a) + 23.1 T(C_a C_a)$	$\tau C_a C_a$
85	SY	128.8	$54.3 T(C_p C_p) + 25.9 T(C_p C_p)$	$\tau C_a C_a$
86	SY	105.2	$16.3 S C S + 13.4 T(C_a C_a) + 12.4 T(C_a C_a) + 11.9 T(C_p C_p)$	$\delta C S C + \tau C_a C_a$
87	SY	96.9	$15.8 C N C + 10.0 S C S$	$\delta C N C$
88	SY	80.8	$24.3 T(C_v C_m) + 13.2 C_p C H + 10.5 T(C_p C_p) + 10.0 S C_p C$	$\tau C_v C_m$
89	SY	78.0	$73.4 T(C_v C_m)$	$\tau C_v C_m$
90	SY	67.2	$37.6 T(C_k N)$	$\tau C_k N$
91	SY	48.7	$13.6 C S C + 13.3 T(C_a C_a)$	$\delta C S C + \tau C_a C_a$
92	SY	31.7	$39.5 T(C_v C_k) + 19.2 T(C_a C_a)$	$\tau C_v C_k$
93	SY	25.4	$33.9 T(C_v C_k) + 13.0 T(C_a C_a)$	$\tau C_v C_k$
94	SY	20.3	$88.1 T(S C_p)$	$\tau S C_p$
95	SY	9.0	$76.2 T(S C_p)$	$\tau S C_p$
96	SY	5.4	$65.3 T(S C_p)$	$\tau S C_p$

* v. gerilme titreşimini; δ düzlem içi bükülme titreşimini; γ düzlem dışı bükülme titreşimini; τ torsiyon titreşimini; C_v, C_m, C_p, C_a, C_k sırasıyla vinil. metil. fenil. anilin. karbonil karbonlarını göstermektedir.

* "Den" "Deneysel" in; "Hes" "Hesaplanan" in; "Frek" "Frekans" in; "PED" "Potansiyel Enerji Dağılımı" nın; "İsk. Def." "İskelet Deformasyonu"; "SY" "Sinyal Yok" kısaltmasını ifade etmektedir.

4.3. Gaussian + VEDA4 ve SPSIM Programları ile Elde Edilen Sonuçların Karşılaştırılması

Monomerin FTIR spektrumunda. 3361 cm^{-1} de -NH grubuna ait şiddetli pik gözlenmiştir. Bu titreşim frekansı SPSIM paket programında 3361 cm^{-1} dalga sayılarında hesaplanmıştır. PM3 hesaplamasında 3225 cm^{-1} . DFT hesaplamasında 3480 cm^{-1} dalga sayısında bulunmuştur. Bu değer akrilamit molekülünün kuramsal hesaplamasının yapıldığı literatürde 3352 cm^{-1} dalga sayılarında verilmiştir.

Polimerleşmenin olduğu $C_1=C_2$ vinil bağının verdiği frekans deneysel 1793 cm^{-1} dalga sayısında bulunmasına karşılık PM3 hesaplamasında 1829 cm^{-1} . DFT hesaplamasında 1668 cm^{-1} dalga sayısında bulunmuştur. SPSIM paket programında 1778 cm^{-1} dalga sayılarında hesaplanmıştır.

C=O bağının frekansı deneysel olarak 1868 cm^{-1} dalga sayısında bulunmasına karşılık PM3 hesaplamasında 1891 cm^{-1} . DFT hesaplamasında 1715 cm^{-1} dalga sayısında bulunmuştur. SPSIM paket programında 1868 cm^{-1} dalga sayılarında hesaplanmıştır.

C-S bağının frekansı deneysel olarak 1157 cm^{-1} dalga sayısında bulunmasına karşılık PM3 hesaplamasında 1108 cm^{-1} . DFT hesaplamasında 1074 cm^{-1} dalga sayısında bulunmuştur. SPSIM paket programında 1159 cm^{-1} dalga sayılarında hesaplanmıştır.

SPSIM programı ile hesaplanan değerler ile deneysel değerlere daha yakın sonuçlar elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Malhotra, M., Brar, A. S., *Macromolecules*, 29, 7470, 1996.
2. Samul, P.G., Hashemi, S.A., Meldrum, I., Omidian, H., *Polymer*, 40, 1753, 1999.
3. Neckers, D. C., Lengu, A. J., *Coat. Technol.*, 67, 29, 1995.
4. Jung, J. H., Ito, C. K., *J. Polym. Sci., A, Polym. Chem.*, 40(8), 1200, 2002.
5. Kine, B. B., Nivak, R. W., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd edn., Wiley, New York, p 234, 1986.
6. Gatica, N., Fernandez, N., Opazo, A., Alegria, S., Gargallo, L., Radic, D., *Synthesis and characterization of functionalized vinyl copolymers electronegativity and comonomer reactivity in radical copolymerization*, *Polymer International*, 52:1280-1286, 2003.
7. Cowie, J.M.G., *Polymer Chemistry and Physics of Modern materials*, pp.87-102, *International Textbook*, London, 1973.
8. Azab, M.M., *Study of the copolymerization parameters of 2-thiozyl methacrylamide with different alkyl acrylates*, *Journal of Polymer Research*, 00:1-7, 2004.
9. Patel, J.N., Dolia, M.B., Patel, K.H., Patel, R.M., *Homopolymer of 4-chloro-3-methyl phenyl methacrylate and its copolymers with butyl methacrylate: Synthesis, Characterization, Reaktivty Ratios and Antimicrobial Activity*, *Journal of Polymer Research*, 13:219-228, 2006.
10. Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J., et al. (2004).
11. Fischer, P. Bougeard, D., Schrader, B., *SPSIM, Spektren Simulation*, *Universitaet-Gesamthochschule-Essen*, Essen, 1989.
12. Saçak, M., *Polimer Kimyası.*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi., Gazi Kitabevi Tic.Ltd.Sti., 2002.
13. Baysal, B., *Polimer Kimyası.*, Orta Dogu Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayın No:33., 1981.
14. Fessenden, Ralph, J., Fessenden Joans., *Organik Kimya*, Çeviri Editörü: Tahsin Uyar., Güneş Kitabevi, 1. Baskı Ankara, 1992.
15. Erten, H., *Sikloheksil ve Hidroksil Gruplu Akrilar Monomerlerinin ve Bunun Homo ve Kopolimerlerinin Sentezi.*, Yüksek Lisans Tezi., Fırat Üniversitesi., 1995.
16. Akar, A., *Polimer Kimyasına Giriş*, İTÜ. Fen Ed. Fakültesi Yayınları., İstanbul., 1981.

17. Kelen Tüdös, F., Analysis of Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios I.A. New Improved Linear Graphic Methods Macromol Sci. Chem., 1975.
18. Finemann, M. And Ross., S.D., Radical Copolymerization of Styrene and Methy Methacrylate., J. Polym. Sci. 5, 259., 1950.
19. Polic, A.L., Duever, T.A., Pendilis, A., J. Jolym. Sci. Poly. Chem, 36, 813-822, 1998.
20. Dube, M., Sansyei, R.A., Pendilis, A., O'Driscoll K.F., Reilly P.M., J. Jolym. Sci. Part A: Poly. Chem, 29, 703-708, 1991.
21. Erten, H., Bazı Heterosiklik Halka Taşıyan Monomer ve Polimerlerin Sentezi., Doktora Tezi., Fırat Üniversitesi, 2000.
22. Çeviri Editörleri: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz H., Enstrümental Analiz İlkeleri., Bilim Yayıncılık.
23. Tilbrook, D. A., Howlin, B. J., Hamerton, I., Assessment of Two Methods for Application in the Prediction of the Infrared Spectra of Polymers, Com. Theo. Poly. Sci., 11, 287-302, 2001.
24. Koglin, E., Meier, R. J., Conformational dependence of Raman Frequencies and Intensities in Alkanes and Polyethylene, Com. Theo. Poly. Sci. 9, 327-333, 1999.
25. Snyder, R. G., Schachtschneider, J.H., Vibrational analysis of the nparaffins-I Assignments of infrared bands in the spectra of C₃H₈ through n-C₁₉H₄₀ , Spectrochim Acta, 19, 85–116, 1963.
26. Schachtschneider, J. H., Snyder R. G., Vibrational analysis of the nparaffins-II Normal co-ordinate calculations, Spectrochim Acta, 19, 117–168, 1963.
27. Snyder, R.G., Vibrational Study of the Chain Conformation of the Liquid *n*- Paraffins and Molten Polyethylene, J. Chem. Phys., 47, 1316–1360, 1967.
28. Leach, A. R., Molecular Modelling, Longman, England, 1996.
29. Köse, M. E., Electronic Structure Analysis And Density Functional Study Of An Alternatig Donor/Acceptor Polymer, Master Thesis, Bilkent University, Ankara, 2001.
30. Joseph W. Ochterski, “Vibrational analysis in Gaussian”,
http://www.gaussian.com/g_whitepap/vib.htm.
31. H.M.Jamróz , Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4, Warsaw, 2004
32. Gündüz, T., Instrümental Analiz, Gazi Kitabevi, 1999.

33. Özpozan, T., Titreşim Spektroskopisi (IR & RAMAN) Teori ve Uygulamaları, Erciyes Üniversitesi Yayını, Yayın no 25, Kayseri, Nisan 1996.
34. Hummel, D.O., Polymer Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim (Ed.), 1973.
35. Colthup, N. B., Dally, L. H., Wiberley, S. E., In Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York, 1974.
36. Schrader, B., Schrader, C., Theoretische Chemie I, Universität Essen, 1990.
37. Küçükusta, D., Piperazin Glioksim Ligandı ve Co(II) Kompleksinin Normal Koordinat Analizi Yöntemiyle Titreşim Spektroskopik İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2001.
38. Whittaker, E. T., Analytical Dynamics of Particles and Rigid Bodies, 3rd ed, Chapter 7, Cambridge Univ.Press, London and New York, 1927.
39. Steele, D., Theory of Vibrational Spectroscopy, Saunders, Philadelphia, Pennsylvania, 1971.
40. Wilson,E.B., Decius, Jr.J.C., Cross,P.C., Molecular Vibrations¹ Dover Publication Inc, New York, 1980, ²McGraw-Hill Book Company, New York, Toronto, London 1985.
41. Schimanouchi, T., Vibrational Spectroscopy and its Chemical Applications, Collection of Scientific papers of Takehiko Schimanouchi, The University of Tokyo, 1977.
42. Synder, R. G., Schachtschneider, J. H., A valence force field for saturated hydrocarbons, Spectrochim. Acta, 21, 169, 1965.
43. Spiekermann, M., Bougeard, D., Oelichmann, H. J., Schrader, B., Coupled calculation of vibrational frequencies and intensities I. Calculation of Intensities by a CNDO/2 method with extended basis set, Theor. Chim. Acta, 54, 301, 1980.
44. Fischer, P., Diplomarbeit, Universität Essen, Essen, 1985.
45. Schimanouchi, T., Computer Programs for Normal Coordinate Treatment of Polyatomic Molecules, Tokyo, 1968.
46. Fischer, P., Bougeard, D., Schrader, B., SPSIM Spektren Simulation, Universität-Gesamthochschule-Essen, Essen, 1989.
47. Schrader, B., Spiekermann, M., Hecht, L., Bougeard, D., Coupled calculation of vibrational frequencies and intensities VIII Raman and IR activity measure of normal vibrational of non-chiral molecules and molecular crystals, J.Mol.Struct., 113, 49, 1984.

48. Schneider, R., Messung und Berechnung der infrarot und Raman activen Molekül und Gitterschwingungen des kristalinen Melamines, Dissertation, Dortmund, 1974.
49. Durig, J. R., Brletic, P. A., Li, Y. S., Wang, A. Y., Little, T. S., Rotational and vibrational spectra, conformational stability, potential functions and ab initio calculations of methacryloyl chloride, *J. Mol. Struct.*, 223, 291-323, June 1990.
50. Sundaraganesan, N., Puviarasan, N., Mohan, S., Vibrational spectra, assignments and normal coordinate calculation of acrylamide, *Talanta*, 54, 233-241, 2001.
51. Akalin, E., Akyüz, S., Force field and IR intensity calculations of aniline and transition metal(II) aniline complexes, *J.Mol.Struct.* 482-483, 175-181, 1999.
52. Bouquet, M., Chassaing, G., Corset, J., Favrot J., Limouzi, J., Etude comparée par spectrométrie de vibration de sulfures, sulfoxydes et sulfones organiques-II. Méthyl phényl-sulfure, méthyl phényl-sulfoxyde et méthyl phényl-sulfone hydrogènes et deutériés. Champ de force de valence, modes normaux de vibration, *Spectrochimica Acta*, 37 A, 9, 727-743, 1981.
53. Özpozan, T., Monitoring of a polymerization by raman spectroscopy and simulation of the observed spectra, Essen, 1993.
54. Akalin, E., Akyüz, S., Theoretical study of IR spectra of paraphenylenediamine, *Vibrational Spectroscopy* 22, 3-10, 2000.
55. Keresztury, G., Besenyet, G., Holly, S., Vibrational spectra of monothiocarbamates.I. Assinment and tentative force field of S-methyl-N,N-dimethylthiocarbamate, *J.Mol.Struct.* 218, 237-242, 1990.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hatice Arı
Baba Adı : Abdullah
Ana Adı : Ayşe
Doğum Yeri : Kayseri
Doğum Tarihi : 12.03.1984

İlk ve orta öğrenimini 1989-1997 yılları arasında Mahzemin İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini 1997-2001 yılları arasında Aydınlikevler Lisesi (Y.D.A.)'nde tamamladı. 2001 yılında kazanmış olduğu Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2005 yılında bitirdi. 2005 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.

İletişim Bilgileri

Adres : Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 66100 YOZGAT

e-mail : hatice.ari@bozok.edu.tr

hatice_ari38@yahoo.com