

N¹,N⁴-Bis(Alilkarbamoil) Terefitalamid Molekülünün Deneysel ve Teorik Karakterizasyonu

The Experimental and Theoretical Characterization of N¹, N⁴-bis(alilkarbamoil) Terefitalamide Molecule

Uğur SOYKAN¹ , Sedat ÇETİN² , Gürcan YILDIRIM³ 

¹ Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Yeniçağa Yaşar Çelik Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü, 14280, Yeniçağa, Bolu.

² Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 14280, Merkez, Bolu.

³ Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, 14280, Merkez, Bolu.

Öz

Bu multidisipliner çalışmada sentezlenen yeni N¹,N⁴-bis(alilkarbamoil) terefitalamid molekülü (C₁₆H₁₈N₄O₄) hem deneysel yöntemlerle hem de teorik hesaplamalarla karakterize edilmiştir. Molekül dialilik yapıda olduğundan çapraz bağlayıcı özelliğe ve mezojenik gruplar içerdiği için sıvı kristal özellik gösterme potansiyeline sahiptir. FTIR ve ¹H-NMR'dan elde edilen deneysel sonuçlar bileşiğin saf şekilde sentezlendiğini doğrulamıştır ve reaksiyon verimi %95 olarak belirlenmiştir. DSC sonuçları, molekülün erime sıcaklığının 216°C olduğunu göstermiştir. Ayrıca, molekülün enerji düzeyindeki optimize uzaysal moleküler yapısı belirlenerek, bağ uzunlukları ve bağ açıları temel seviyede DFT/B3LYP/6-31G(d,p) ve HF/6-31G(d,p) yöntemleri kullanılarak hesaplandı ve ayrıca metotların uyumlulukları belirlendi. Bunlara ilaven, molekülün HOMO, LUMO, elektronegatiflik, kimyasal sertlik, yumuşaklık, elektrofilik indeks, moleküler elektrostatik potansiyel (EMP) ve elektrostatik potansiyel (ESP) özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: N¹,N⁴-bis(alilkarbamoil) terefitalamid, DFT ve HF hesaplamaları, HOMO ve LUMO, MEP ve ESP haritaları.

Abstract

In this multidisciplinary study, synthesized novel N¹,N⁴-bis(allylcarbamoyl) terephthalamide molecule (C₁₆H₁₈N₄O₄) was characterized by both experimental methods and theoretical calculations for the first time. The molecule had crosslinking agent property due to its diallylic structure and had potential to show liquid crystal property due to having mesogenic groups. Experimental results obtained from FTIR and ¹H-NMR confirmed that the compound was synthesized without any purification and the reaction yield was found to be 95%. DSC results showed that the melting temperature of the molecule was 216 ° C. Moreover, the bond lengths and bond angles were calculated by using the basic level DFT/B3LYP/6-31G(d,p) and HF/6-31G(d,p) methods by determining the optimized spatial molecular structure of the molecule at molecular energy level and the compatibility of these methods was also determined. In addition, HOMO, LUMO, electronegativity, chemical hardness, softness, electrophilic index, molecular electrostatic potential (EMP) and electrostatic potential (ESP) properties of the molecule were investigated in depth.

Key words: N¹, N⁴-bis(allylcarbamoyl) terephthalamide, DFT and HF calculations, HOMO and LUMO, MEP and ESP maps.

I. GİRİŞ

Çapraz bağlayıcılar iki veya daha fazla polimerleşme özelliğine sahip fonksiyonel grupları bünyesinde barındıran maddelerdir. Gelişmiş ve üstün özelliklere sahip polimerik malzemeler hazırlamak ve polimerlerin fiziksel karakteristiklerini geliştirmek için matrise değişen oranlarda çapraz bağlayıcılar ilave edilir ve matristeki polimer zincirlerinin çapraz bağ olarak bilinen ara dallar ile çapraz bağlanması sağlanır. Bu şekilde elde edilmiş çapraz bağlanmış polimerler, sadece fiziksel strese ve yüksek sıcaklıklara karşı değil, aynı zamanda sert ağ yapısından dolayı çok çeşitli koşullar altında boyutsal olarak da kararlıdır ve buna bağlı olarak mühendislik malzemelerinin geliştirilmesinde oldukça fazla tercih edilmektedirler (Ođian, 2004).

Çapraz bağlayıcıda bulunan fonksiyonel gruplar ve matris içerisindeki çapraz bağlayıcı konsantrasyonu polimere verilmek istenen özellik açısından oldukça önemlidir. Çapraz bağlayıcıyı oluşturan gruplar modifiye edilerek polimerik malzemelerin farklı özellikler göstermesi sağlanmaktadır. Özellikle, farklı özelliklere sahip polimerik mikroküreciklerin hazırlanmasında çapraz bağlayıcıların önemi oldukça büyüktür (Saralidze ve diğ., 2010). Bunun yanı sıra, mezojenik grupların birbirine bağlanmasıyla oluşturulmuş sert zincir yapıdaki çapraz bağlayıcılar kullanılarak sıvı kristal özelliğe sahip çapraz bağlı polimerler elde edilmektedir. Sıvı kristal polimerler (LCPs) polimer bilimi için oldukça önemli olduğundan mezogen gruplar içeren çapraz bağlayıcılar da bir çok bilim adamının ilgisini çeken bir konu olmuştur. Lineer sıvı kristal polimerler çapraz bağlanma tepkimeleri ile LCP ağırları haline getirilebilirler. Bu yöntemle LCP elastomerleri (LCE) ve sıvı kristal termosetleri (LCT) hazırlanabilir. LCE ve LCT'lerin hazırlanması genellikle iki aşamada gerçekleştirilir. Birinci aşamada lineer sıvı kristal polimer sentezlenir ve ikinci aşamada da polimer zincirleri çapraz bağlanır. LCT and LCE'ler optik, mekanik, ferroelektrik ve piyozoelektrik özellikleri ve çeşitli uygulama alanları ile araştırmacıların ilgisini çeken ilginç polimerik malzemelerdir (Gebhard ve Zentel, 2000; Simons ve diğ. 1982).

Literatüre bakıldığında mezojenik gruplar içeren çapraz bağlayıcı moleküllerin deneysel ve teorik karakterizasyonu ile ilgili çok fazla çalışma yoktur. Jia ve diğ. (2002) hem mezojenik ve hem de çapraz bağlayıcı özellikli çift fonksiyonel gruplu sıvı kristal monomer (4-aliloksi-benzoiloksi-4'-aliloksibifenil) sentezlemiş ve bu monomerin polimetilhidroksisiloksan üzerine aşı kopolimerleşmesini gerçekleştirerek sıvı kristal elastomer ve termosetler hazırlamışlardır. Jia ve diğ. (2004) başka bir çalışmada mezojenik çapraz bağlayıcıyı (4-hidroksi-4'-undesilenoiloksi-bifenil-4-undesilenoiloksibenzoat) and mezojenik monomeri (4-hidroksi-4'-aliloksibenzoiloksi-benzen-4-butilbenzoat) polisilokzana bağlayarak yan zincir sıvı kristal elastomerler sentezlemiş ve ürünlerin mezomorfik özelliklerini ve faz davranışlarını incelemişlerdir. Zhang ve diğ. (2003) piyozoelektrik özellik göstermesi ihtimali olan (4'-aliloksi-benzoil)-(4''-undek-10-en-1-oilbenzoil)-p-benzendiolat) ve kolesteril-undek-10-en-1-oat gruplarını içeren hafif çapraz bağlı yan zincir kolesterik sıvı kristal elastomerler sentezlemişler ve ürünlerin mezomorfik özelliklerini incelemişlerdir. Acerno ve diğ. (2000) yan süstitüe guruplar olarak alil 6 guruplar içeren sıvı kristal poliesterlerden ağ yapıda sıvı kristal ürünler hazırlamıştır. Çalışmalarında çapraz bağlanma termal olarak aktive edilmiş radikalik tepkimelerle ve uygun aktivatör içeren örneklerin UV ışınlanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Caruso ve diğ. (1999) süstitüe

terefitalik asit gurubuna dayalı çapraz bağlanabilir sıvı kristal ko-poliesterleri sentezlemiş ve faz davranışlarını incelemişlerdir. Ağ yapıda ürün oluşumunu tereftalik grup üzerinde reaktif akriloloksi gurubunu içeren farklı monomer miktarları ile çalışmışlardır. Bunlara ilaven kuantumsal hesaplama metotlarıyla elde edilen teorik sonuçlar deneysel verilerle iyi bir uyum gösterdiği için üretilmesi düşünülen mezojenik gruplar içeren çapraz bağlayıcıların fiziksel ve kimyasal özellikleri önceden tahmin edilebilmektedir. Özellikle moleküler yapıların incelenmesinde *ab initio* Hartree-Fock (HF) yaklaşımı ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) literatürde en sık kullanılan teorik hesaplama yöntemleridir. Bu yöntemler kullanılarak araştırmacıların sıvı kristaller üzerine yapmış oldukları teorik çalışmalar da görülmektedir (Marini ve diğ., 2012; Druzbecki ve diğ., 2012; Koleva ve Kolev, 2008).

Sunulan bu multidisipliner çalışma ile, mezojenik gruplar içeren çapraz bağlayıcı dialilik bileşiği sentezlenmiş ve hem deneysel hem de teorik yöntemlerle detaylıca karakterize edilmiştir. Bununla birlikte, organik temel haldeki optimize moleküler yapısı, titreşim frekansları, uygun mod tanımları, termodinamik nicelikleri, atomik yükleri farklı temel setli *ab initio* Hartree-Fock (HF) ve yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen deneysel veriler ile uyumu ayrıntılı bir şekilde değerlendirilmiştir. Farklı sıcaklık ve basınç altındaki termodinamik (entropi, entalpi, termal enerji, vs.) özellikleri de gün yüzüne çıkarılmıştır. Ayrıca sentezlenen molekülün en yüksek dolu orbital (HOMO), en düşük boş orbital (LUMO) enerjileri, moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) ve elektrostatik potansiyel incelenmiş, moleküllerin dipol momentleri, kimyasal yumuşaklığı/sertliği, elektronegatifliği, elektrofilite davranışları, geçiş durumları ve enerji bant aralık değerleri de belirlenmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Malzemeler

Mezojenik gruplar içeren çapraz bağlayıcı molekülün sentezlenmesi için trietilamin ve tereftaloil diklorür Merck A.G. firmasından, N-metil piroldon ve alil üre ise Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

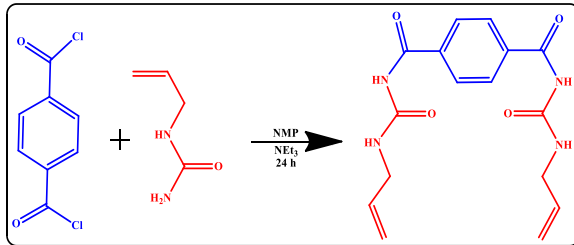
2.2. Cihazlar

Ürünlerin FTIR spektrumları potasyum bromür (KBr) ile katı pelet haline getirilerek Shimadzu 8400 S spektrofotometresi ile 400-4000 cm^{-1} frekans aralığında incelenmiştir. Sentezlenen N^1, N^4 -bis(alilkarbamoil) tereftalamid molekülünün ^1H -NMR spektrumu JEOL-ECS 400 MHz spektrometresi

ile çözücü olarak döteryum kloroform ($CDCl_3$) kullanılarak incelenmiştir. Kimyasal kaymalar ppm (milyonda bir birim) şeklinde iç referans trimetilsilana (TMS) göre değerlendirilmiştir. Ayrıca molekülün termal özellikleri Shimadzu TA-60 WS Difransiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı ile azot gazı altında dakikada $10^\circ C$ ısıtma hızında analiz edilmiştir.

2.3. Sentez Çalışmaları

N^1,N^4 -bis(alilkarbamoil) tereftalamid molekülü trietilamin içeren N-metil piperidon (NMP) içerisinde trimetilamin (TEA) varlığında tereftaloil diklorür (TPC) ile alil ürenin (AU) kimyasal tepkimesiyle elde edilmiştir. İlk olarak 50 mL NMP içerisinde 4,5 mmol TPC çözeltisi hazırlandı ve bu çözelti damlatma hunisine aktarıldı. Sonrasında 9,0 mmol AU, 9 mmol TEA içeren 50 mL'lik NMP çözeltisi erlene konularak manyetik karıştırıcıya konuldu. Önceden hazırlanmış TPC çözeltisi, AU ve TEA içeren çözeltiye damla damla eklendi ve oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonunda, reaksiyon çözeltisine su eklenerek hem oluşan ürünün çökmesi hem de ortamda oluşan beyaz renkteki trietilamin hidroklorür tuzunun su içerisinde çözünmesi sağlandı. Su ilavesi ile çözünürlüğü azalan ürün filtre edildi ve su (3x250 mL) ve aseton (1x250 mL) ile yıkandı. Filtrasyon sonunda elde edilen ürün vakum ortamında kurutuldu ve reaksiyon verimi %95 olarak belirlendi. Tereftaloil diklorür alil üre ile tepkimesi Şekil 1'de basitçe gösterilmiştir.



Şekil 1. Tereftaloil diklorürün alil üre ile tepkimesi.

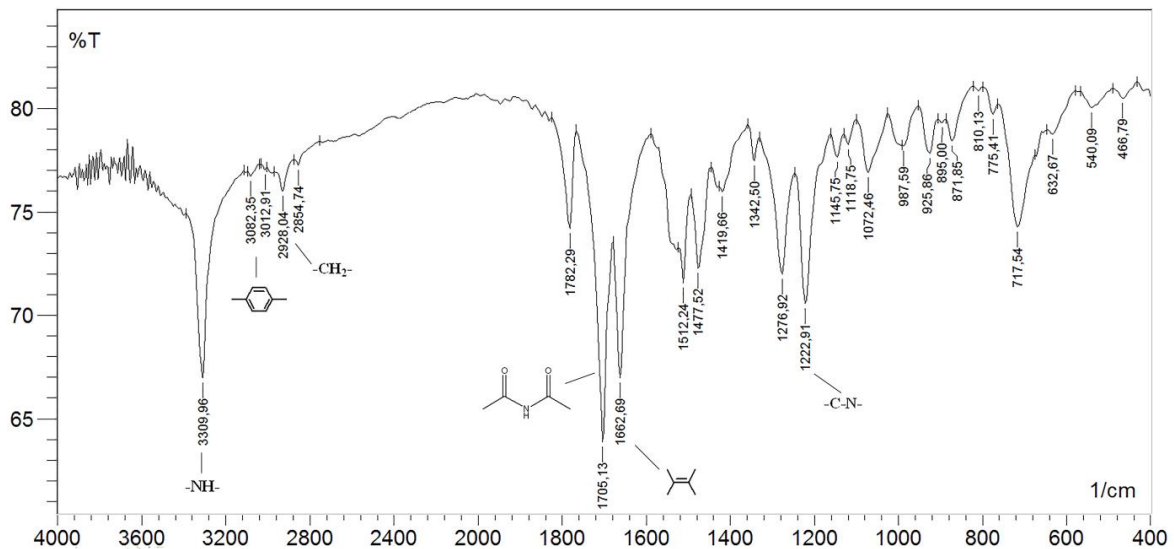
2.4. Teorik Çalışmalar

Sentezlenen N^1,N^4 -bis(alilkarbamoil) tereftalamid molekülü hesaplamalı teorik modellemeler ile detaylıca karakterize edildi. Teorik hesaplamalar kişisel bilgisayar üzerinde (DFT) ve ab initio Hartree-Fock (HF) yöntemlerinin 6-31G (d,p) temel setli hesapları Gaussian-09 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Molekül görselleştirme için GaussView programı kullanılmıştır. Bileşiğin moleküler geometri karakteristikleri (optimize molekül yapısı, bağ uzunlukları, bağ açıları), elektrokimyasal özellikleri (HOMO-LUMO, elektronegatiflik, kimyasal sertlik, elektrofilik indeks ve yumuşaklık), moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP) ve elektrostatik potansiyeli (ESP) yapılan teorik hesaplamalarla belirlenmiştir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

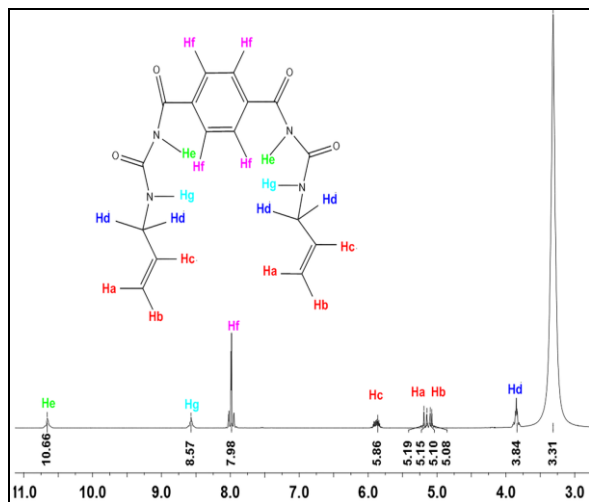
3.1. Sentezlenen N^1,N^4 -bis(alilkarbamoil) Tereftalamid Molekülünün Deneysel Karakterizasyonu

N^1,N^4 -bis(alilkarbamoil) tereftalamid molekülünün FTIR spektrumunu Şekil 2'de gösterilmiştir. 3309 cm^{-1} 'de görülen bant -N-H grubunun gerilme titreşmelerini, 3082 cm^{-1} , 2928 cm^{-1} ve çevresinde görülen bantlar sırasıyla fenil ve -CH₂ grubundaki -C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1782 cm^{-1} ve 1705 cm^{-1} 'de görülen güçlü absorpsiyon pikleri amid gruplarının -C=O gerilme titreşmelerini, 1662 cm^{-1} 'deki bant vinilik -C=C gerilme titreşmelerini, 1222 ve 1276 cm^{-1} 'deki gözlenen bantlar aromatic -C-N gerilme titreşmelerini, 1072-871 cm^{-1} aralığında gözlenen bantlar vinilik düzlem dışı C-H bükülme titreşmelerini göstermektedir.



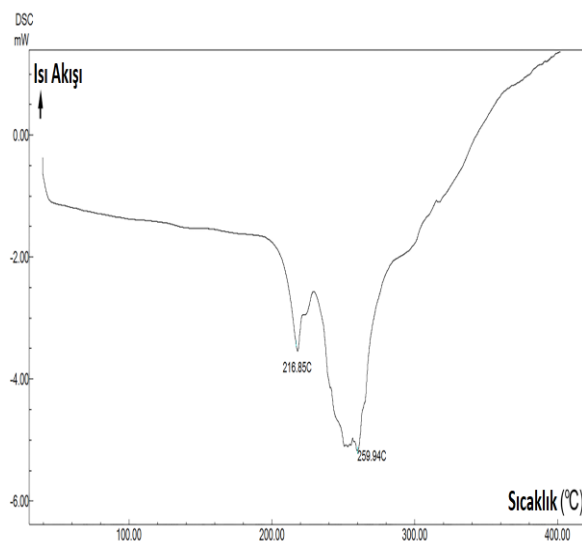
Şekil 2. N^1,N^4 -bis(alilkarbamoil) tereftalamid molekülünün FTIR spektrumu.

N1,N4-bis(alilkarbamoil) tereftalamid molekülünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda δ 5,6'da dörtlü, δ 5,1 ve δ 5,2'deki ikili pik $\text{CH}_2=\text{CH}$ - grubunun protonlarını (Ha, Hb ve Hc), δ 8,0'da görülen üçlü pik $-\text{C}_6\text{H}_4$ gruplarında yer alan Hf protonlarını, δ 10,7 ve 8,2'de görülen geniş tekli pikler $-\text{NH}$ gruplarındaki sırasıyla He ve Hg protonlarını, δ 3,8 de görülen pik $-\text{CH}_2$ gruplarında bulunan Hd protonları göstermektedir, Şekil 3.



Şekil 3. N1,N4-bis(alilkarbamoil) tereftalamid molekülünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

N1,N4-bis(alilkarbamoil) tereftalamid molekülünün azot atmosferinde $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızı ile çekilen DSC termogramında 216°C 'de görülen endoterm molekülünün erimesini göstermektedir. 250°C çevresinde görülen endotermic ısı akışı ise bu molekülün bozulmaya başladığını sıcaklık olarak belirlenmiştir, Şekil 4.



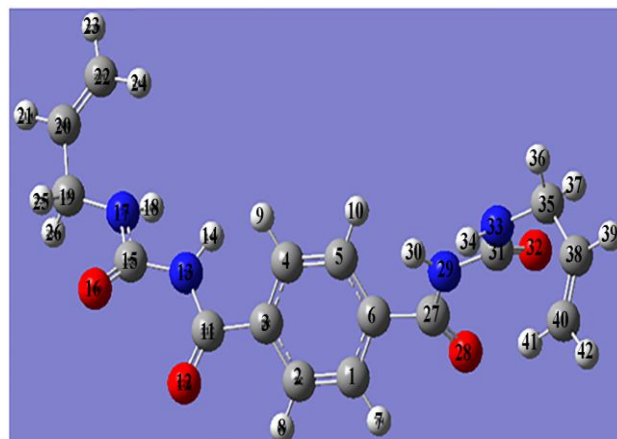
Şekil 4. N1,N4-bis(alilkarbamoil) tereftalamid molekülünün DSC spektrumu.

3.2. N1,N4-bis(alilkarbamoil) Tereftalamid Molekülünün Teorik Karakterizasyon

N1,N4-bis(alilkarbamoil) tereftalamid molekülü hesaplamalı teorik modellemelerle ayrıntılı bir şekilde karakterize edilmiştir. Sentezlenen molekülün geometrik özelliklerine ilişkin, DFT ve HF olmak üzere iki farklı yöntemle yapılan hesaplamalardan elde edilen teorik veriler karşılaştırılmıştır ve birbiri ile uyumlulukları incelenmiştir. Buna ilaven, uyumluluğu daha fazla olan model ile teorik hesaplamalar yapılarak sentezlenen bileşiğin elektrokimyasal ve elektrostatik özellikleri de belirlenmiştir.

3.2.1. N1,N4-bis(alilkarbamoil) tereftalamid molekülünün optimizasyonu

N1,N4-bis(alilkarbamoil) tereftalamid molekülünün minimum enerji düzeyindeki optimize uzaysal molekül yapısı teorik olarak belirlenmiştir. Teorik hesaplamalar sonucunda belirlenen molekülün optimize yapısı Şekil 5'de numaralandırılmış halde gösterilmiştir. Şekillerdeki gri renkli büyük toplar karbon atomlarını, küçük beyaz toplar hidrojen atomlarını, kırmızı büyük toplar oksijen atomlarını ve mavi toplar ise azot atomlarını sembolize etmektedir.



Şekil 5. N1,N4-bis(alilkarbamoil) tereftalamid molekülünün optimize moleküler yapısı.

3.2.2. Bağ uzunlukları ve bağ açıları

Sentezlenen N1,N4-bis(alilkarbamoil) tereftalamid molekülünün bağ uzunlukları ve bağ açıları yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ve ab initio Hartree-Fock (HF) yöntemlerinin 6-31G(d,p) temel setli hesaplarla belirlenmiştir ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmalı olarak Tablo 1 ve 2'de gösterilmektedir. Hem DFT hem de HF teorik yaklaşımlarında seçilmiş bağ uzunluklarının ve bağ açılarının tümünün birbirleriyle uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Ancak bu molekülün de DFT hesap yöntemi ile bulunan bağ uzunlukları HF modeli hesaplarından daha büyük olarak gözlenmiştir. Yaklaşımlar arasında oluşan bu farkın temel nedeni DFT model hesaplamalarında korelasyon katsayısını kullanılmasıdır ve bu yüzden DFT model HF modele göre daha doğru sonuç verir.

Yapılan hesaplamalar arasında en büyük farklılıkların C31-O32, C11-O12, C15-O16 ve C27-O28 bağları arasında olduğu bulunmuştur. Bu hesaplamalardaki farklılıkların nedeni atomların (özellikle oksijen atomlarının) üzerinde yoğunlaşan atomik yüklerin farklı olmasından ve DFT model hesaplarında korelasyon kullanmasından dolayıdır. Bağ açı hesaplarına gelindiğinde, her iki modelde bu organik molekülün yapısında bulunan düzgün altıgen (benzen halkasının) yapısının simetrisindeki bozulmalar yüzünden (atomik bağlar üstündeki yük dağılımlarının farklı olması) bağ açılarındaki küçük sapmalar olduğu gözlenmektedir. Benzen halkasındaki C2-C1-C6 ve C1-C2-C3 atomları arasındaki bağ açıları 120.0178° ve 120.2155° bulunması bu durumu desteklemektedir. Buna ek olarak, iki modelin bağ açıları hesaplamaları arasındaki en büyük fark oksijenin karbon atomları ile çift bağ yaptığı açılarda bulunmuştur. Hatta en büyük hesaplama farkı elektron yoğunluğu fazla olan O32-C31-N33 atomları arasındaki bağ açısında olduğu gözlemlenmiştir. O32-C31-N33 atomları arasındaki bağ açısının B3LYP/6-31G(d,p) teorik hesaplama modelinde 124.5506°, HF/6-31G(d,p) metodu ile hesaplanmasında ise 122.9963° olduğu belirlenmiştir. Yukarıda da bahsedildiği gibi bu temel fark O32-C31-N33 atomları DFT modelinin hesaplarında elektron korelasyon katsayısını kullanmasındandır. Ayrıca, moleküldeki alilik grupların C19-C20-C22 ve C35-C38-C40 atomları arasındaki bağ açıları da B3LYP/6-31G(d,p) metodu ile sırasıyla 126.9838° ve 126.7828°, HF/6-31G(d,p) metodu ile ise 126.2586° ve 127.0036° olarak hesaplanmıştır. Bu andan itibaren sadece korelasyon katsayısını hesaba katan DFT metot ile hesaplanan teorik bulgular verilecektir.

Tablo 1. N1,N4-bis(alilkarbamoyl) Terefitalamid Molekülünün Seçilmiş Bağ Uzunlukları (Å).

Seçilmiş Bağ Uzunlukları (Å)		
	B3LYP/6-31G(d,p)	HF/6-31G(d,p)
C ₁ -C ₂	1.3796	1.3702
C ₁ -C ₆	1.3910	1.3887
C ₁ -H ₇	1.0734	1.0595
C ₂ -H ₈	1.0734	1.0595

C ₃ -C ₁₁	1.5041	1.5007
C ₁₁ -O ₁₂	1.1875	1.1524
C ₁₅ -O ₁₆	1.1884	1.1537
C ₆ -C ₂₇	1.5044	1.5013
C ₂₇ -O ₂₈	1.1874	1.1522
C ₂₇ -N ₂₉	1.3843	1.3810
C ₁₉ -H ₂₅	1.0819	1.0667
C ₁₅ -N ₁₇	1.3658	1.3621
N ₁₇ -H ₁₈	0.9953	0.9836
N ₁₇ -C ₁₉	1.4486	1.4313
C ₁₉ -C ₂₀	1.5047	1.5014
C ₂₂ -H ₂₃	1.0752	1.0609
C ₃₁ -O ₃₂	1.1883	1.1592
C ₃₁ -N ₃₃	1.3637	1.3605
N ₂₉ -H ₃₀	0.9931	0.9827
N ₂₉ -C ₃₁	1.4017	1.3990
N ₃₃ -H ₃₄	0.9943	0.9830
N ₃₃ -C ₃₅	1.4466	1.4279
C ₃₅ -H ₃₆	1.0866	1.0722
C ₃₅ -C ₃₈	1.5077	1.5054
C ₃₈ -C ₄₀	1.3168	1.3088
C ₄₀ -H ₄₁	1.0751	1.0664

Tablo 2. N1,N4-bis(alilkarbamoyl) Terefitalamid Molekülünün Seçilmiş Bağ Açıları (°).

Seçilmiş Bağ Açıları (°)		
	B3LYP/6-31G(d,p)	HF/6-31G(d,p)
C ₂ -C ₁ -C ₆	120.0178	120.4403
C ₂ -C ₁ -H ₇	120.7462	120.5578
C ₁ -C ₂ -C ₃	120.2155	120.3877
C ₂ -C ₃ -C ₁₁	117.6470	118.8875
C ₃ -C ₁₁ -O ₁₂	121.5616	120.3332
C ₃ -C ₁₁ -N ₁₃	114.4395	115.0121

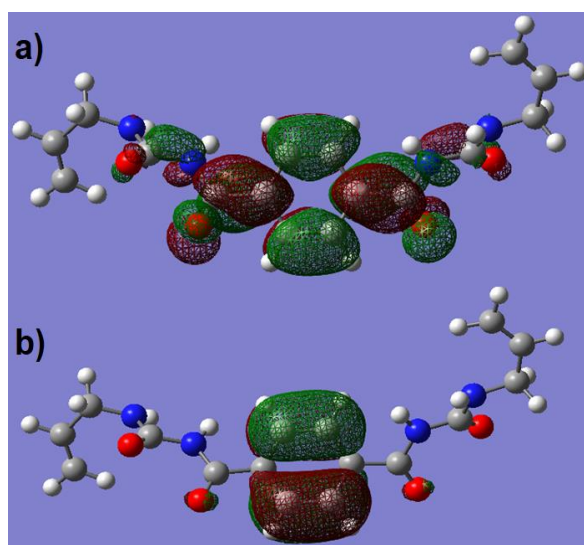
O ₁₂ -C ₁₁ -N ₁₃	123.9514	124.9105
C ₁₁ -N ₁₃ -H ₁₄	117.2606	116.5799
N ₁₃ -C ₁₅ -O ₁₆	123.7540	124.3852
N ₁₃ -C ₁₅ -N ₁₇	111.7194	112.4008
O ₁₆ -C ₁₅ -N ₁₇	124.4332	124.4332
C ₁₅ -N ₁₇ -H ₁₈	116.8270	117.2145
C ₁₉ -C ₂₀ -C ₂₂	126.9838	126.2586
C ₁₉ -C ₂₀ -H ₂₁	113.9489	114.3455
H ₂₅ -C ₁₉ -H ₂₆	106.2841	107.3718
H ₄₁ -C ₄₀ -H ₄₂	116.5035	116.0012
C ₂₇ -N ₂₉ -H ₃₀	117.1022	117.8857
C ₂₇ -N ₂₉ -C ₃₁	125.6824	126.2126
H ₃₀ -N ₂₉ -C ₃₁	117.2145	117.9193
N ₂₉ -C ₃₁ -O ₃₂	123.6353	123.1009
O ₃₂ -C ₃₁ -N ₃₃	124.5506	122.9963
C ₃₁ -N ₃₃ -H ₃₄	117.7551	117.1761
C ₃₁ -N ₃₃ -C ₃₅	121.0863	121.8777
C ₃₅ -C ₃₈ -C ₄₀	126.9828	127.0036
H ₃₉ -C ₃₈ -C ₄₀	119.2128	118.8933
H ₃₆ -C ₃₅ -H ₃₇	107.0137	107.6779

3.2.3. Elektrokimyasal özellikleri

Teorik çalışmalarının bu kısmında sentezlenen bu organik bileşiğin moleküler arası bağ yapısı yapmaması ya da aktif olup olmaması elde edilen sonuçlar ışığında incelendi. Bulgular, N¹,N⁴-bis(alilkarbamoil) terefitalamid molekülünün moleküler arası rahatça yük transfer edebileceğini ve buna bağlı olarak kolayca moleküler arası bağ yapabileceğini göstermektedir.

Bilindiği üzere en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) bir molekülün kimyasal reaksiyon potansiyeli, elektrokimyasal, optik ve UV-Vis spektrum özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Buna ilaven HOMO ve LUMO moleküllerin birbirleri ile olan etkileşimlerinin tahmin edilmesinde de önemli rol oynamaktadır. N¹,N⁴-bis(alilkarbamoil) terefitalamid molekülünün DFT/B3LYP/6-31G(d) setinde hesaplanmış 3 boyutlu (3B) HOMO ve LUMO gösterimleri sırasıyla Şekil 6'da ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir. Şekillerde verilen kırmızı renkli baloncuklar pozitif fazı gösterirken yeşil baloncuklar negatif fazı işaret etmektedir. Kimyasal tepkimelerde temel moleküler orbitaller olarak HOMO ve LUMO görev alır. Bir molekülde HOMO elektron verici gibi davranırken LUMO ise elektron alıcı gibi davranır. Bundan dolayı molekülün iyonlaşma enerjisi HOMO ile ilgiliyken,

elektron ilgisi ise LUMO ile ilgilidir. Molekülün kimyasal kararlılığı HOMO ve LUMO enerji farkıyla da direkt alakalıdır. Sentezlenen molekülün HOMO ve LUMO değerleri sırasıyla -0.36619 a.u. (-9.96452 eV) ve 0.06399 a.u. (1.74125 eV) olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, bu molekül için HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı (optik bant boşluk enerjisi) 0.42589 a.u. (11.5890 eV) olarak belirlenmiştir. Bu enerji farkı molekülün kararlı olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca, N¹,N⁴-bis(alilkarbamoil) terefitalamid molekülünün HOMO gösterimi incelendiğinde, elektron geçişlerinin benzen halkası etrafında, komşu atomlar arasında ve benzen halkasına yakın olan iki oksijen atomunda olduğu görülmüştür, Şekil 6.b. LUMO karakteristik özelliği incelendiğinde ise elektronik (kabul edecek yerlerin) geçişlerin etilen grupları dışında tüm molekül üstüne dağıldığı ve geçişlerin komşu atomlar arasında olduğu gözlenmiştir, Şekil 6.a. Bu sonuçlarla ilişkili olarak çalışılan molekülün en düşük ve en yüksek moleküler orbital eigen değerleri sırasıyla -20.55382 a.u. ve 5.27219 a.u. olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar molekülün elektron verme eğiliminin ve kimyasal reaktivitesinin düşük olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. N¹,N⁴-bis(alilkarbamoil) terefitalamid molekülünün 3 boyutlu (3B) a) LUMO ve b) HOMO gösterimi

Aynı zamanda, N¹,N⁴-bis(alilkarbamoil) terefitalamid molekülünün elektrokimyasal özellikleri (elektronegatiflik, kimyasal sertlik, yumuşaklık ve elektrofilik indeks) HOMO ve LUMO enerjileri kullanılarak hesaplanmıştır ve elde edilen sonuçlar Tablo 3'de verilmiştir. Elektronik özellikleri detaylı olarak incelendiğinde molekülün χ ve ψ değerleri sırasıyla 0.15110 a.u. ve 0.051573 a.u. olarak hesaplanmıştır. Bu durum oksijen atomları üzerinde yoğunlaşmış elektrofilik atak yapabilecek aktif tarafların molekülde var olmasından kaynaklanmaktadır. Bunlara ilaven, sentezlenen bu

yeni molekülün kimyasal sertliği (η) ve yumuşaklığı (ζ^{-1}) hesaplanmış ve 0.112945 a.u. ve 4,426933 a.u. olarak belirlenmiştir, Tablo 2. Bu sonuçlar molekülün optik ve optoelektronik uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir.

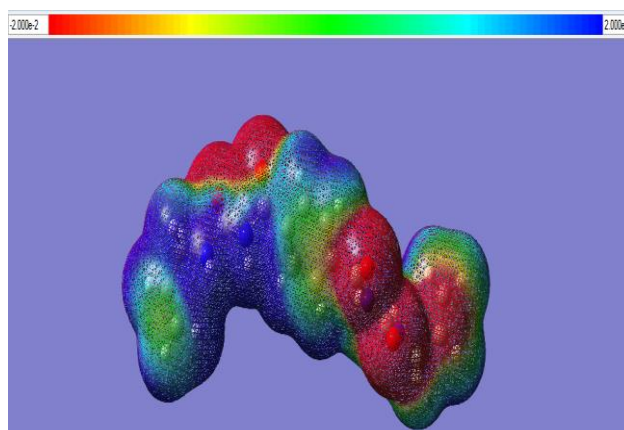
Tablo 3. N¹,N⁴-bis(alilkarbamoil) Terefitalamid Molekülünün hesaplanan elektronik özellik parametreleri

Nicelik (a.u.)	B3LYP/6-31G(d,p)
En Düşük Moleküler Orbital Eigen Değer	-20,55382
En Yüksek Moleküler Orbital Eigen Değer	5,27219
HOMO (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital)	-0,36619
LUMO (En Düşük Boş Moleküler Orbital)	0,06399
HOMO–LUMO optik bant boşluk enerjisi, $ \Delta E $	0,42589
χ (elektronegatiflik)	0,15110
η (kimyasal sertlik)	0,112945
ζ (yumuşaklık) ⁻¹	4,426933
ψ (elektrofilik indeks)	0,051573

3.2.4. Moleküler elektrostatik potansiyel ve elektrostatik potansiyel analizleri

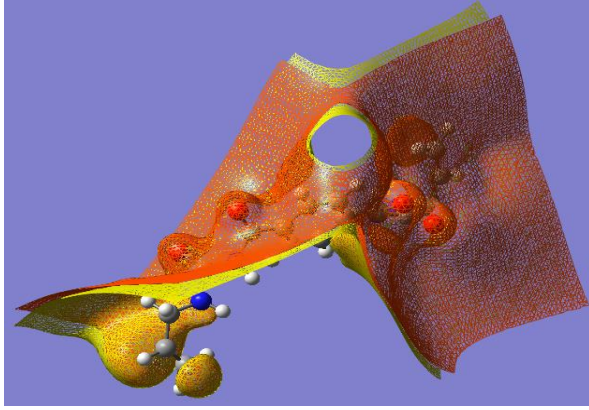
Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) ve elektrostatik potansiyel (ESP) bir molekülün yük dağılımlarını gösteren önemli teorik bir özelliktir. Bu yüzden, sentezlenmiş C₁₆H₁₈N₄O₄ molekülün elektrofilik etkileşimi, nükleofilik reaksiyonları, hidrojen-bağı etkileşimleri ve özellikle de diğer moleküllerle nasıl etkileşeceğini belirlemek için bileşiğin moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP) ve elektrostatik potansiyeli (ESP) figürler yardımı ile detaylı bir şekilde incelenmiştir. C₁₆H₁₈N₄O₄ molekülüne ait 3 boyutlu MEP ve ESP fotoğrafları Şekil 7 ve 8'de gösterilmiştir. MEP, molekülde elektrofilik reaksiyonlar, nükleofilik ataklar ve ayrıca hidrojen bağı etkileşimleri için aktif olan bölgeleri gösterir. Ayrıca molekülün büyüklüğünü ve şeklini

anlamak için MEP karakterizasyonu oldukça önemlidir. Figürde kullanılan kırmızı (negatif, en fazla elektro negatif) bölgeler elektrofilik aktifliği (moleküler arası etkileşimi) belirtirken mavi (pozitif) bölgeler nükleofilik aktifliği ve yeşil/sarı bölgeler de nötr yerleri göstermektedir. Bir başka deyişle, kırmızı bölgeler elektron yoğunluğunun yüksek olduğu, mavi bölgeler ise elektron yoğunluğunun az olduğu bölgeleri ifade etmektedir. N¹,N⁴-bis(alilkarbamoil) terefitalamid molekülünün MEP haritası molekülün hem pozitif hem de negatif bölgece zengin alanlara sahip olduğunu göstermiştir, Şekil 7. Elektronca zengin bölgelerin özellikle oksijen ve azot atomlarının etrafında yer aldığı görülmektedir. Bunun yanı sıra, nötr bölgeler benzen ve alilik grupların etrafında yoğunlaşırken, elektron yoğunluğunun az olduğu bölgeler ise -CH₂ grupları etrafında görülmektedir.



Şekil 7. N¹,N⁴-bis(alilkarbamoil) terefitalamid bileşiğini MEP dağılımı

Atomik yükler hesaplanırken, tahmini atomik yükler kullanılarak molekül etrafında çok miktarda nokta belirlenerek elektrostatik potansiyel belirlenir. Elektrostatik potansiyel (ESP) atomlar üzerindeki elektronegatiflik ve kısmi yük dağılım bölgeleri ile ilgilidir. N¹,N⁴-bis(alilkarbamoil) terefitalamid molekülünün elektrostatik potansiyeli Şekil 8'de verilmiştir. Elektrostatik potansiyel (ESP) figürü incelendiğinde, molekülünün daha fazla negatif ESP bölgesini gösteren sarımsı kabarcıklarının en önemli kısımları kendisinde var olan 4 adet oksijen atomu üzerine yayılmıştır. Diğer bir deyişle, bu malzemede atomik yüklerin negatif bölgeleri organik molekülün oksijenli (daha fazla elektro negatif) kısımlarında toplanmıştır. Şekilde görüldüğü üzere, p-elektronları tamamen karbonil grubu ve yakın atomlar üzerine lokalize olmuştur. Pozitif ESP bölgesi ise organik bileşiğin üzerine yayılmış olarak gözlenmektedir, Şekil 9.



Şekil 8. N¹,N⁴-bis(alilkarbamoil) terefitalamid bileşiğinin elektrostatik potansiyeli

IV. SONUÇ

Bu çalışma ile, N¹,N⁴-bis(alilkarbamoil) terefitalamid molekülü hem deneysel hem de teorik hesaplamalarla karakterize edilmiştir. Molekül yüksek verimle saf olarak sentezlenmiş ve FTIR, ¹H-NMR ve DSC yöntemleri ile deneysel olarak başarıyla karakterize edilmiştir. FTIR ve ¹H-NMR'dan deneysel olarak elde edilen karakteristik titreşim frekansları ve ¹H-NMR kaymaları molekül fonksiyonel grupları ve protonlarıyla birebir örtüştüğü belirlenmiştir. Ayrıca, DSC analizleri molekülün yüksek erime sıcaklığına (216,85°C) sahip olduğunu ve yaklaşık 250°C'de degradasyona uğradığını göstermiştir. Bu yüksek erime sıcaklığı molekülün yüksek polaritedeki ve esnekliği düşük gruplardan yani polar ve rijit gruplardan meydana gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunlara ilaven, N¹,N⁴-bis(alilkarbamoil) terefitalamid molekülünün optimize molekül yapısı yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ve *ab initio* Hartree-Fock (HF) yöntemlerinin 6-31G (d,p) temel setli hesaplarla belirlenmiş ve molekülün bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplama sonuçları kullanılan her iki metodun da birbiriyle uyumlu olduğunu ortaya çıkarmıştır. Fakat en uygun hesaplama yönteminin elektron korelasyon katsayılarını hesaba katan DFT/B3LYP/6-31G(d,p) yöntemi olduğu belirlenmiştir. Elde edilen teorik sonuçlar ışığında C₁₆H₁₈N₄O₄'ün moleküler arası rahatça yük transferi edebileceğini ve buna bağlı olarak kolayca moleküler arası bağ yapabileceği belirlenmiştir. Moleküle ait elektronik veriler, molekülün HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı biraz yüksek olduğundan, molekülün kararlı bir yapıda olduğunu göstermiştir. Bunlara ilaven, N¹,N⁴-bis(alilkarbamoil) terefitalamid molekülünün MEP haritası molekülün hem pozitif hem de negatif bölgece zengin alanlara sahip olduğunu, elektronca zengin bölgelerin özellikle oksijen ve azot atomlarının etrafında, nötr bölgelerin ise benzen ve alilik grupların etrafında, elektron yoğunluğunun az olduğu bölgeler ise -CH₂ grupları etrafında yoğunlaştığını göstermiştir.

Molekülün ESP figürü, p-elektronları tamamen karbonil grubu ve yakın atomlar üzerine lokalize olduğunu ve pozitif ESP bölgesinin organik bileşiğin üzerine yayılmış olduğunu göstermiştir. Sentezlenen N¹,N⁴-bis(alilkarbamoil) terefitalamid molekülü mezojenik gruplar içeren dialilik yapıdadır ve yapılan deneysel ve teorik hesaplamalar çapraz bağlayıcı potansiyelinin yüksek olduğunu göstermektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi BAP:2014.03.03.686 kodlu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Bilimsel Endüstriyel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezine ¹H-NMR analizlerindeki desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] Acierno, D., Di Maio, L., Iannelli, P., Spadaro, G. & Valenza, A. (2000). Macro-Oriented Network of Liquid-Crystalline Polyesters: Crosslinking Induced by Gamma-Irradiation and Thermally Activated Reaction. *Polymer*, 41(17), 6647-6654.
- [2] Caruso, U., Hatfull, L., Roviello, A. ve Sirigu, A. (1999) Multi-Oriented and Fibrous Liquid Crystalline Networks Based on Linear Mesogenic Polymers. *Polymer*, 40(24), 6753-6760.
- [3] Druzicki, K., Mikuli, E., Kocot, A., Ossowska-Chrusciel, M. D., Chrusciel, J. ve Zalewski, S. (2012). Complex Vibrational Analysis of an Antiferroelectric Liquid Crystal Based on Solid-State Oriented Quantum Chemical Calculations and Experimental Molecular Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 116(30), 7809-7821.
- [4] Gebhard, E. ve Zentel, R. (2000). Ferroelectric Liquid Crystalline Elastomers, 1. Variation of Network Topology and Orientation. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201(8), 902-910.
- [5] Jia, Y. G., Zhang, B. Y., Tian, M. ve Pan, W. (2004). Synthesis and Structure of Polysiloxane Liquid Crystalline Elastomers with a Mesogenic Crosslinking Agent, *Journal of Applied Polymer Science*, 93(4), 1736-1742.
- [6] Jia, Y. G., Zhang, B. Y., Zhou, E. L., Feng, Z. L. ve Zang, B. L. (2002). Synthesis and Characterization of Network Liquid Crystal Elastomers and Thermosets. *Journal of Applied Polymer Science*, 85(5), 1104-1109.
- [7] Koleva, B. B. ve Kolev, T. (2008). Monoclinic and Triclinic Polymorphs of 2-{5,5-dimethyl-3-[2-(2,4,6-trimethoxyphenyl)vinyl]cyclohex-2enylidene} Malononitrile Solid-State Linear-Polarized IR-Spectroscopy, DFT Calculations and Vibrational Analysis. *Spectrochimica Acta*

- Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(3), 786-793.
- [8] Marini, A., Zupancic, B., Domenici, V., Mennucci, B., Zalar, B. ve Veracini, C. A. (2012). A Photosensitive Liquid Crystal Studied by ^{14}N NMR, ^2H NMR, and DFT Calculations, *Chemphyschem*, 13(17), 3958-3965.
- [9] Odian, G. (2004) *Principle of Polymerization*, Wiley Interscience, New York.
- [10] Saralidze, K., Koole, L.H. ve Knetsch, M.L.W. (2010). Polymeric microspheres for medical applications. *Materials*. 3(6), 3537-3564.
- [11] Symons, A. J., Davis, F. J. ve Mitchell, G. R. (1999). Side-Chain Liquid Crystalline Elastomers: The Relationship Between the Orientational Ordering of the Polymer Backbone and The Length Of The Coupling Chain, *Polymer*, 40(19), 5365-5370.
- [12] Zhang, B. Y., Hu, J. S., Jia, Y. G. ve Du, B. G. (2003). Side-Chain Cholesteric Liquid Crystalline Elastomers Derived from Nematic Bis-Olefinic Crosslinking Units, *Macromolecular Chemistry and Physics*. 204(17), 2123-2129.