



Global Reaktiflik Parametreleri ve Bazı Spektral Sonuçlarla Polipropilenin Zincir Uzunluğuna Bağlı Kimyasal Reaktifliği

Tuğçe AKIN¹, Fatih UCUN¹, Ahmet TOKATLI*¹

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

*yazışılan yazar e-posta: ahmettokatli@sdu.edu.tr

(Alınış: 03.04.2018, Kabul: 10.05.2018, Yayımlanma: 31.05.2018)

Özet: Bu çalışmada polipropilenin zincir uzunluğuna (n) bağlı olarak kimyasal reaktifliği ya da kararlılığı, global reaktiflik parametreleri ve bazı spektral sonuçlar yardımıyla araştırıldı. Bu maksatla, molekülün optimizasyonları (n=1-12) B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde yapıldıktan sonra global reaktiflik parametreleri yani; E_{HOMO} , E_{LUMO} , $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ enerji farkı, iyonlaşma enerjisi, elektron ilgisi, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik, sertlik, yumuşaklık, elektrofilisite ve nükleofilisite indeks değerleri ve spektral sonuçlar yani; IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları hesaplanarak yorumlandı. Molekülün reaktifliğinin zincir uzunluğuna bağlı olarak arttığı fakat n=10'dan sonra hemen hemen sabit kaldığı görüldü. Bulunmuş bu zincir uzunluğunun bu molekülün kimyasal özelliklerinin teorik olarak araştırmada yeterli olduğu kanaatine varıldı.

Anahtar kelimeler: Polipropilen, Zincir uzunluğu, Global parametreler, Spektrum, YFT.

Chemical Reactivity of Polypropylene Depending on Number of Chain via Global Reactivity Parameters and Some Spectral Results

Abstract: In the present study, the chemical reactivity or stability of polypropylene depending on the number of chain (n) were investigated via global reactivity parameters and some spectral results. In this context, after the geometry optimizations of the molecule (n=1-12) were carried out at B3LYP/6-311++G(d,p) level, the global reactivity parameters such as; E_{HOMO} , E_{LUMO} , energy gap between E_{LUMO} and E_{HOMO} , ionization energy, electron affinity, chemical potential, electronegativity, hardness, softness, electrophilicity index and nucleophilicity index, and the spectral results such as; IR, ¹H NMR and ¹³C NMR have been calculated and commented. It was seen that its reactivity increases with increasing chain number but, become nearly constant after n=10. We have concluded this found chain number is enough to investigate its chemical properties as theoretical.

Key words: Polypropylene, Chain number, Global parameters, Spectrum, DFT.

1. Giriş

Polimerler bir zincir oluşturacak biçimde çok sayıda tekrarlanan birimlerden oluşur. Hem doğal hem de sentetik olarak oluşturulabilirler. Doğal olarak oluşan polimerler arasında proteinler, nişastalar, selüloz ve lateksler bulunur. Sentetik polimerler, büyük ölçekte ticari olarak üretilirler ve geniş bir özellik yelpazesine ve kullanımın alanına sahiptirler. Yaygın olarak plastik denilen malzemelerin hepsi sentetik polimerlerdir. Polietilen, belki de en basit polimerdir ve tekrarlanan CH₂ birimlerinin oluşturduğu zincir yapıdadır. Etilen (CH₂ = CH₂) ekleme polimerizasyonu ile üretilir. Bu polimerin yüksek elektrik iletkenliğinin keşfi, mikro elektronikte (organik yarıiletkenler) organik bileşiklerin kullanımına ilgiyi yoğunlaştırmıştır. Bu keşif, 2000 yılında kimyada Nobel Ödülü getirmiştir [1]. Poliasetilen, bir alken molekülüdür ve bu nedenle, doymamış karbon-karbon bağlarının özelliklerine sahiptir. Bu gibi yapıların, kapalı bir duruma gelmesi için aktivasyon enerjisi çok yüksektir. Zincir molekül, en az bir melez sp² karbon atomunu değiştirmek için ikiden fazla hidrojen atomuna ihtiyaç duyar. Kimyasal olarak kararsız olduğundan, poliasetilen kullanılarak daha kararlı veya belirgin uygulamalara has özelliklere sahip iletken organik polimerlerin üretimi üzerine çok sayıda sentetik çalışma yapılmıştır [2-4]. Polipropilen, propilenin (CH₂ = CHCH₃) ekleme polimerizasyonu ile üretilir. Moleküler yapısı polietileninkine benzer ancak zincirin karbon atomlarında bir metil grubuna (-CH₃) sahiptir. Polipropilen, polietilenden biraz daha kırılıgandır, ancak 40 °C daha yüksek bir sıcaklıkta yumuşar. Çok çeşitli uygulamalarda kullanılan termoplastik bir polimerdir. Metil grubunun varlığı, mekanik özellikleri ve ısıl direnci artırırken, kimyasal direnci azaltır [5].

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

2. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar

Tüm kuantum kimyasal hesaplamalar, kişisel bilgisayarımıza kurulu Gaussian 09 yazılım paketi [6] ve GaussView moleküler görselleştirme programı [7] kullanılarak gerçekleştirildi. Geometrik optimizasyonlar, büyük moleküler yapılar için daha doğru bilgi alma veya tahmin yapmada neredeyse en iyi yaklaşım olarak uygulanan, yoğunluk fonksiyonel kuramı (YFT) yöntemiyle B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde yapıldı. IR spektrumları yine aynı seviyede, NMR spektrumları ise HF/6-31G(d) seviyesinde hesaplandı. NMR spektrumlarında tetrametilsilan (TMS) referans molekül olarak kullanıldı.

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

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

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

olarak verilmektedir [8, 9].

Koopmans Teoremine [10] göre, en yüksek dolu moleküler orbital enerjisinin (E_{HOMO}) negatifi ve en düşük boş moleküler orbital enerjisinin (E_{LUMO}) negatifi sırasıyla, iyonlaşma enerjisine (I) ve elektron ilgisine (A) karşılık gelir. Yani

$$I = -E_{\text{HOMO}} \text{ ve } A = -E_{\text{LUMO}}$$

dir. Bu teoremin bir sonucu olarak elektronegatiflik, kimyasal potansiyel ve global sertlik şu şekilde;

$$\chi = -\mu = \frac{I + A}{2}$$

$$\eta = \frac{I - A}{2}$$

ifade edilebilir [11].

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

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

ile tanımlanır [12].

Parr tarafından bulunmuş global elektrofilisite indeks (w)

$$w = \frac{\mu^2}{2\eta} = \frac{\chi^2}{2\eta}$$

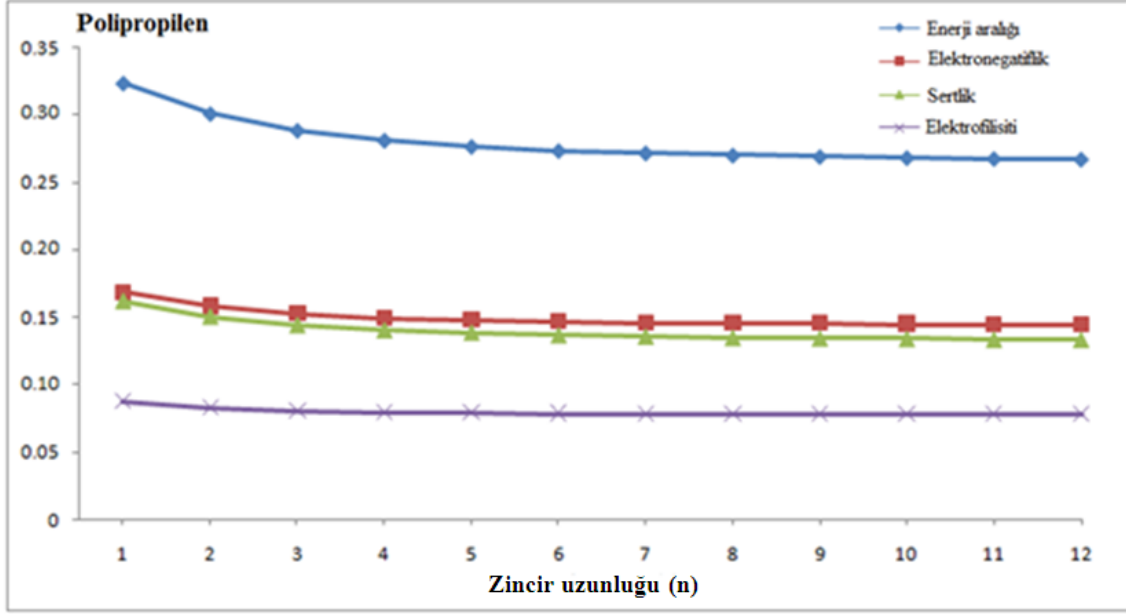
ile verilir [13]. Bu indeksin ışığında bir kimyasal bileşiğin elektrofilik gücü, onun elektronegatifliği ve kimyasal sertliğine bağlıdır. Nükleofilisite indeks (ϵ), elektrosiliti indeksinin (w) tersi olarak;

$$\epsilon = \frac{1}{w}$$

ile ifade edilir [14].

3. Bulgular ve Tartışma

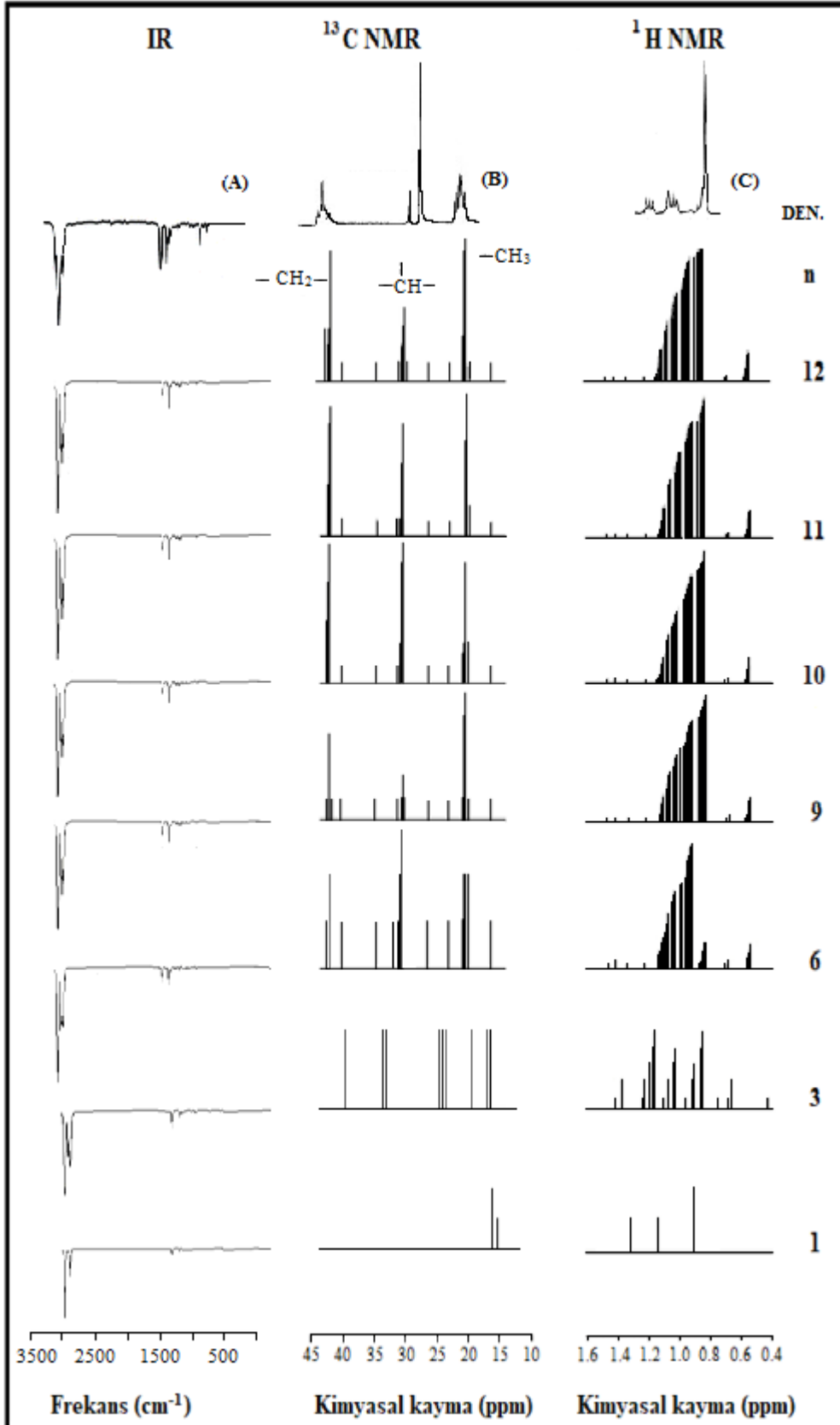
Polipropilen polimer molekülü için zincir uzunluğuna (n) bağlı olarak hesaplanmış, E_{HOMO} , E_{LUMO} , $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ enerji farkı (ΔE), iyonlaşma enerjisi (I), elektron ilgisi (A), kimyasal potansiyel (μ), elektronegatiflik (χ), sertlik (η), yumuşaklık (S), elektrofilisite indeks (w) ve nükleofilisite indeks (ϵ) değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Onların bir kısmı için değişim grafikleri Şekil 1'de görülebilir.



Şekil 1. Polipropilen için zincir uzunluğuna (n) bağlı olarak bazı global reaktivlik parametrelerin değişimi.

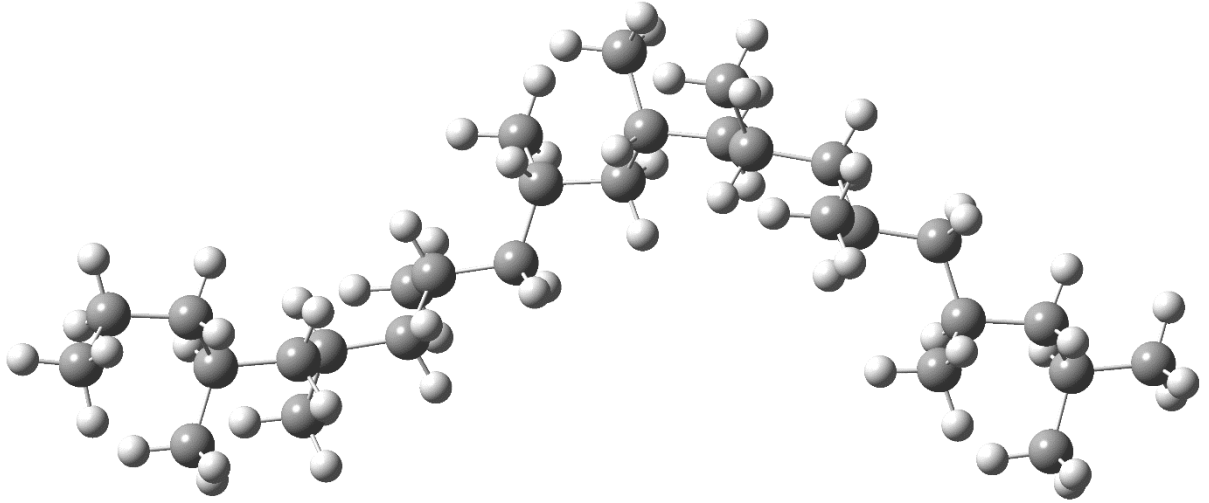
Tablo 1. Polipropilen için B3LYP/6-311++G(d,p) seviğinde hesaplanmış zincir uzunluğuna (n) bağlı olarak global reaktiflik parametreleri.

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



Şekil 2. Polipropilenin zincir uzunluğuna (n) bağlı olarak teorik ve deneysel IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları. (A) [15], (B) [16] ve (C) [17].

LUMO enerjisi bir molekülün elektron alma kabiliyetini gösterirken, HOMO enerjisi, elektron verme kabiliyetiyle ilişkilidir. ΔE , bir molekülün reaktivliğinin fonksiyonu olup önemli bir parametredir. Sertlik, molekülün polarize olma kabiliyetinin, yumuşaklık ise elektron alma kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Sertlik ve yumuşaklık, bir molekülün reaktif davranışı hakkında önemli bilgi verir. Bu nedenle düşük enerji aralığına sahip bir molekül, daha kolay polarize olabilen ve genellikle yüksek bir kimyasal tepkime veren düşük kinetik kararlılık yumuşak bir molekül olarak adlandırılırken, bunun tersi özelliklere sahip molekül ise sert bir molekül olarak adlandırılır [12, 18]. Tablo 1'deki değerlerden ve Şekil 1'deki grafikten, molekülümüz için zincir uzunluğu (n) arttıkça, ΔE 'nin azaldığı görülmektedir. O halde, artan zincir uzunluğuyla molekülün kimyasal aktifliği artmaktadır. Benzer şekilde görüldüğü gibi sertlik azalır veya yumuşaklık artar. Ancak n = 10'dan sonra tüm bu değerler hemen hemen sabit kalmaktadır. Bu nedenle, bulunan bu zincir uzunluğunun, teorik olarak bu polimerin kimyasal özelliklerini araştırmada yeterli olduğunu söyleyebiliriz. Bu yorum, Şekil 2'de verilen teorik IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları ile de doğrulanabilir. Şekilden de görüldüğü üzere, n = 10'dan sonra spektrumlar hemen hemen aynı kalmakta ve şeklin en yukarısında verilen deneysel [15-17] spektrumlarla da uyumaktadır. B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanmış polipropilenin optimize moleküler yapısı (n = 10 için) Şekil 3'te verilmiştir. Bulunan bu spiral form yapı literatürdeki kristal yapı sonuçlarıyla uyumludur [19-20].



Şekil 3. Polipropilenin B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplanmış optimize moleküler yapısı (n = 10 için).

Elektronegatiflik, bir molekülün elektron çekme eğilimini gösteren dolayısıyla molekülün kimyasal aktifliğinin verimliliği açısından önemli bir parametredir. Şekil 1'den görüleceği üzere molekülümüzün elektronegatifliği zincir uzunluğunun artmasıyla azalır ve n = 4'den sonra sabit kalır. Sanderson'un elektronegatiflik eşitleme ilkesine [21] göre iki sistem arasındaki elektron transferi, elektronegatiflik değerleri birbirine eşit oluncaya kadar devam eder. İyonlaşma enerjisi, atomların ve moleküllerin kimyasal tepkimelerinin temel bir tanımlayıcısıdır. Yüksek iyonlaşma enerjisi, yüksek kararlılığı veya kimyasal durgunluğu gösterirken, küçük iyonizasyon enerjisi moleküllerin yüksek reaktivliğini gösterir [22]. Elektrofiliti indeks, bir molekülün elektron kabul etme eğilimini gösteren önemli bir parametredir. Nükleofiliti indeks ise elektrofiliti indeksin formüsel olarak tersidir. Tablo 1'den de görüldüğü üzere

molekülümüz için iyonlaşma enerjileri ve elektrofilisite indeks değerleri artan zincir uzunluğu ile azalır (nükleofilisite indeks değerleri artar) ve daha önce de belirttiğimiz gibi $n = 10$ 'dan sonra neredeyse sabit kalırlar.

4. Sonuç

Polipropilen polimer molekülünün zincir uzunluğuna bağlı olarak kimyasal reaktivliği veya kararlılığı, global reaktivlik parametreleri ve bazı spektrum sonuçlarının analiziyle araştırıldı. Molekülün geometri optimizasyonları, YFT(B3LYP)/6-311++G(d,p) yöntemiyle gerçekleştirildi. Global reaktivlik parametrelerinin değişiminden, artan zincir uzunluğuyla (n) molekülün kimyasal reaktivliğinin arttığı sonucuna ulaşıldı. Fakat, molekülün reaktivlik parametrelerinin ve IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarının $n = 10$ 'dan sonra hemen hemen sabit kaldığı gözlenerek bulunan bu zincir uzunluğunun, bu polimerin kimyasal özelliklerini teorik olarak incelemede yeterli olduğu kanaatine varıldı.

Kaynakça

- [1] A. Heeger, "Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials", *Reviews of Modern Physics*, vol. 73 (3), pp. 681-700, 2001.
- [2] T.A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1986.
- [3] T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, and J.R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed. Marcel Dekker, New York, 1997.
- [4] T.A. Skotheim and J.R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, 3rd ed. FL: CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [5] Polypropylene Plastic Materials & Fibers by Porex. Available: www.porex.com.
- [6] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery jr, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Lyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [7] A. Frish, A.B. Nielsen, and A.J. Holder, *Gauss view user manual*, Gaussian Inc., Pittsburg, 2001.
- [8] H. Chermette, "Chemical reactivity indexes in density functional theory," *J. Comput. Chem.*, vol. 20, pp. 129-154, 1999.
- [9] R.G. Parr and P.K. Chattaraj, "Principle of maximum hardness," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, pp. 1854-1855, 1991.
- [10] T. Koopmans, "Ordering of wave functions and eigen-energies to the individual electrons of an atom," *Physica*, vol. 1, pp. 104-113, 1933.
- [11] N. Islam and D.C. Ghosh, "A new algorithm for the evaluation of the global hardness of polyatomic molecules," *Int. J. Quant. Chem.*, vol. 109, pp. 917-931, 2011.
- [12] W. Yang and R.G. Parr, "Hardness, softness and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 82, pp. 6723-6726, 1985.
- [13] R.G. Parr, L. Sventpaly, S. Liu, "Electrophilicity index," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121(9), pp. 1922-1924, 1999.
- [14] P.K. Chattaraj, U. Sarkar, and D.R. Roy, "Electrophilicity Index," *Chem. Rev.*, vol. 106(6), pp. 2065-2091, 2006.
- [15] B. Wang, H.-R. Zhang, C. Huang, L. Xiong, J. Luo, and Chen X.-de, "Study on non-isothermal crystallization behavior of isotactic polypropylene/bacterial cellulose composites," *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 42113-42122, 2017.

- [16] C. Firme, A.V. Grafor, and M.L. Dias, "Ethylene and propylene polymerization with bis(indenyl)zirconium/Mao catalytic systems modified by sterically demanding alcohols," *J. Poly. Scien. Part A: Poly. Chem.*, vol. 43(18), pp. 4248-4259, 2005.
- [17] B. Vincenzo and R. Cipullo, "Microstructure of polypropylene," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, pp. 443-533, 2001.
- [18] A.A. Asiri, C.C. Eranli, O. Sahin, M.N. Arshad, and S.A. Hameed, "Molecular structure, spectroscopic and quantum chemical studies of 1',3',3'-trimethylspiro[benzo[f]chromene-3,2'-indoline]," *J. Mol. Struct.* vol. 1111, pp. 108-117, 2016.
- [19] T. Hahn, W. Suen, S. Kang, S.L. Hsu, H.D. Stidham, and A.R. Siedle, "An analysis of the Raman spectrum of syndiotactic polypropylene. 1. Conformational defects," *Polymer*, vol. 42, pp. 5813-5822, 2001.
- [20] F.P.T.J. van der Burgt, *Crystallization of isotactic polypropylene: the influence of stereo-defects*, Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2002.
- [21] R.T. Sanderson, "Principle of electronegativity. Part I. General nature," *J. Chem. Educ. Soc.*, vol. 65(2), pp. 112-118, 1988.
- [22] T. Chakraborty, K. Gazi, and D.C. Ghosh, "Computation of the atomic radii through the conjoint action of the effective nuclear charge and the ionization energy," *Mol. Phys.*, vol. 108(16), pp. 2081-2092, 2010.

Fatih UCUN, fatihucun@sdu.edu.tr, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7464-7788>

Ahmet TOKATLI, ahmettokatli@sdu.edu.tr, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5730-5604>

Tuğçe AKIN, duceakn@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1225-5049>