MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYOL-EPOKSİ TEPKİMELERİNİN HESAPSAL İNCELENMESİ

BELMA GJERGJIZI

DOKTORA TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı
Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN
Doç. Dr. İsa DEĞİRMENCİ

İSTANBUL, 2024

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYOL-EPOKSİ TEPKİMELERİNİN HESAPSAL İNCELENMESİ

BELMA GJERGJIZI
726620991

DOKTORA TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı
Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN
Doç. Dr. İsa DEĞİRMENCİ

İSTANBUL, 2024

TEŞEKKÜR

Akademik hedeflerime ulaşmamda bana sağladığı sonsuz destek, hayatımda her zaman bir rol model olarak kalacak olan ve kendileriyle çalışma fırsatı sunduğu için saygıdeğer Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN'a;

Hesapsal Polimer Kimyası alanına yönelmemi sağlayan, akademik kimliği ve değerli düşünceleri ile bir çok konuda örnek aldığım, tezin planlanmasında ve çalışmaların yürütülmesinde çok büyük emeği olan, yoğun bilimsel programına rağmen sabrı ve ilgiyi hiç esirgemeyen sayın Doç. Dr. İsa DEĞİRMENCİ'ye;

TRUBA kaynaklarına erişim sağladığı için TÜBİTAK ULAKBİM Yüksek Başarımlı ve Grid Bilişim Merkezi'ne;

Beni en iyi şekilde yetiştirdiklerine inandığım annem Leonora GJERGJIZI ve babam Eroll GJERGJIZI'ye;

Beni her zaman gururlandıran, varlıkları ile hayatımı renklendiren kardeşlerim Dr. Nisa GJERGJIZI ve Dr. Varis GJERGJIZI'ye;

Hayatımın her adımında değerli fikir ve yönlendirmeleriyle büyük destek sağlayan eşim Uzm. Dr. Ali NALLBANI'ye;

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, Doktora tezimi biricik oğlum LUNAR'a ithaf ediyorum…

Mart, 2024 **Belma GJERGJIZI**

İÇİNDEKİLER

SAYFA

TEŞEKKÜR ..... **i**
İÇİNDEKİLER ..... **ii**
ÖZET ..... **v**
ABSTRACT ..... **vi**
YENİLİK BEYANI ..... **vii**
SEMBOL LİSTESİ ..... **viii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **x**
TABLO LİSTESİ ..... **xiii**
1. GİRİŞ ve AMAÇ **1**
1.1. Tiyol-Epoksi Click Tepkimesi 2
1.2. Tiyol-En/Tiyol-Epoksi İkili Kürleme Sistemleri 4
1.2.1. İkili kürleme sistemlerinde ara ürün oluşumunun avantajları 9
1.3. Radikal Polimerizasyonu 10
1.3.1. Monomer yapısı ve reaktivitesi: elektronik ve entropik etkiler 13
1.3.2. Tiyol-En/Tiyol-Epoksi Sürecinde Radikal Aracılı Tiyol-Epoksi Reaksiyonu 16
1.4. Aynonik Polimerizasyon 18
1.4.1. Anyonik polimerizasyon: yapı-reaktivite değerlendirilmesi 20
1.5. Amaç ve Kapsam 27
2. MATERYAL VE YÖNTEM **31**
2.1. Kuantum Kimyası ve Schrödinger Denklemi 31
2.2. Hartree-Fock Teorisi 32
2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) 34
2.4. Temel Kümeler: Baz Seti 35
2.4.1. Polarizasyon fonksiyonları 37
2.4.2. Difüzyon fonksiyonları 38

2.5. Metodoloji 38
2.5.1. Geçiş konumu teorisine dayalı reaksiyon hızı katsayısı 40
2.5.2. Ortamının tepkime hızına etkisi 40
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 42
3.1. Radikal Aracılı Tiyol-Epoksi Tepkimelerinin Değerlendirilmesi 42
3.1.1. Epoksi Model Moleküllerin En Kararlı Konformer Yapılarının Belirlenmesi 43
3.1.2. Alkil Tiyoksi Radikallerinin Model Epoksi Molekülleri ile Katılma Tepkimelerinin Modellenmesi 47
3.1.2.1. Genel değerlendirme 51
3.1.2.2. 2-Merkapto 1-Metilimidazol, Florlanmış Merkapto ve Fenil Tiyol Radikallerin Model Epoksit Molekülleri ile Katılma Tepkimelerinin Modellenmesi 52
3.1.3. Enerji Parametrelerinin Değerlendirilmesi 56
3.1.4. Hammond Postulatı Değerlendirmesi 58
3.1.5. Bell-evans-polanyi ilişkisinin değerlendirilmesi 60
3.1.6. Radikal kararlılık enerjisi (RSE) değerlendirmesi 62
3.1.7. Elektronegativite Değerlendirmesi 66
3.1.8. Yük transferi konfigürasyon enerjilerinin değerlendirilmesi 69
3.1.9. Kinetik Değerlendirme 70
3.1.10. Baz–seti değerlendirilmesi (“p” polarizasyon fonksiyonun eklenmesi). 75
3.1.11. Sonuç ve tartışma 75
3.2. Anyonik Tiyol-Epoksi Tepkimelerinin Değerlendirilmesi 77
3.2.1. Başlama reaksiyonu kinetiğinin değerlendirilmesi 78
3.2.2. Gaz fazı hesaplamaları 82
3.2.2.1. Metil tiyolat anyonun tepkimesi 82
3.2.2.2. 1-Metilimidazol-2-tiyolat anyonun tepkimesi 86
3.2.2.3. Florlanmış tiyolat anyonun tepkimesi 88
3.2.2.4. Fenil tiyolat anyonun tepkimesi 90
3.2.3. SMD hesaplamaları 92
3.2.4. Ortamın polaritesinin yayılma aşaması üzerindeki etkisi 95
3.2.5. Ortamın polaritesinin reaksiyon hız sabitleri üzerindeki etkisi 98

3.2.6. Mulliken yüklerinin değerlendirilmesi 101
3.2.7. Dipol moment değerlerinin değerlendirilmesi 102
4. SONUÇLAR 104
KAYNAKLAR 106
EKLER 121
EK 1. Her bir tepkime seti için Bell-Evans-Polanyi ilişkisinin değerlendirilmesi. . 121
EK 2. Tiyoksi radikallerin standart RSE enerjileri ile epoksi model moleküllerine katılma tepkimesi için aktivasyon enerjilerinin entalpisi arasındaki korelasyon. 123
EK 3. Tiyollerin epoksi model moleküllerine katılması sonucunda oluşan ürünler için hesaplanan veriler. 126
EK 4. Her bir tepkime seti için yük transfer konfigürasyonları (RS^{-} + epoksi^{+}) (eV) ve aktivasyon enerjileri ($\Delta H^{\ddagger}$, kJ mol^{-1}) arasındaki korelasyon. 127
ÖZGEÇMİŞ 129

ÖZET

TİYOL-EPOKSİ TEPKİMELERİNİN HESAPSAL İNCELENMESİ

Kürlenen epoksi reçineler, olağanüstü mekanik mukavemet, yüksek kimyasal direnç, daha az büzülme, mükemmel yapışma ve azaltılmış stres gibi bazı değerli özellikler göstermesi nedeniyle endüstriyel olarak talep edilmektedirler. Öte yandan, kırılgan malzemelerin elde edilmesi bu tür reçinelerin ana dezavantajıdır. Epoksi reçinelerle karşılaştırıldığında, tiyol-en polimerizasyonu, oksijen inhibisyonuna direnç ve homojen bir polimer ağının üretimi gibi bazı belirgin özellikler sağlar. Epoksi reçineler gibi, tiyol-en ürünlerinin de büzülme özelliği belirgindir. Bu nedenle, tiyol-en/tiyol-epoksi sistemi için ikili kürleme prosedürü geliştirmek, her iki polimerizasyon tekniğinin sinerjik etkisinin yolunu açmıştır. Bu doktora tezi kapsamı altında tiyol-epoksi reaksiyonları, esasen iki ana mekanizmada incelenmiştir: radikal aracılı ve anyonik tiyol-epoksi reaksiyonları.

1. Kuantum kimyasal araçlar kullanılarak tiyol-en/tiyol-epoksi sistemlerinin çakışma problemini analiz etmek için radikal aracılı tiyol-epoksit reaksiyonları için analog bir tiyol-en mekanizması önerildi. Tiyol-en reaksiyonlarının aksine, tiyollerin epoksitlere katılma reaksiyonun nispeten yavaş olduğu saptanmıştır (hız sabiti değerleri $<10^{-4}$ $M^{-1}s^{-1}$). Ancak ikili kürleme sistemlerinin çakışmasına zemin hazırlayan zincir transferinin oldukça hızlı gerçekleştiği saptanmıştır (hız sabiti değerleri $>10^{-2}$ $M^{-1}s^{-1}$). Tiil radikallerinin yüksek stabilitesi, epoksi halkası esnekliği ve katılma reaksiyonlarından oluşan alkoksit radikalinin kararsızlığı, reaksiyon enerjisi ve kinetiği için temel unsurlar olarak vurgulanmıştır. Bu çalışmadaki bulgulara dayanarak kürleme aşaması çakışmasını önlemek için sıcaklığın kontrolü ve belirli tiyollerin kullanılmasına dikkat çekilmiştir.
2. Literatür taramasına dayanarak, tiyol-epoksi reaksiyonunun baz katalizli mekanizma ile ilerlediği bildirilmektedir. Bu doktora tezi kapsamında, iyonik reaksiyonların ortamın polaritesinden önemli ölçüde etkilendiğini göz önünde bulundurarak, anyonik reaksiyonları gerçekçi bir şekilde modellemek için ortam polaritesini dikkate alan SMD çözücü hesaplamaları da ek olarak gerçekleştirildi.

Mart, 2024 **Belma GJERGJIZI**

ABSTRACT

COMPUTATIONAL STUDY ON THIOL-EPOXY REACTIONS

Due to its beneficial qualities, which include decreased stress, great adhesion, low shrinkage, strong chemical resistance, and remarkable mechanical strength, curing epoxy resins are in high demand in the industry. However, the primary disadvantage of this type of resin is that it might yield brittle products. Thiol-ene polymerization offers notable advantages over epoxy resins, such as creating a uniform polymer network and resisting oxygen inhibition. However, thiol-ene compounds exhibit less shrinkage stress than epoxy resins. Thus, a synergistic impact of both polymerization processes has been made possible by the development of a sequential dual curing procedure for the thiol-ene/thiol-epoxy system.

Thiol-epoxy reactions are essentially investigated in two primary mechanisms under the purview of this PhD thesis: radical mediated and anionic thiol-epoxy reactions.

1. An analog thiol-ene mechanism was proposed for radical-mediated thiol-epoxide reactions to analyze the overlap problem of the thiol-ene/thiol-epoxy systems using computational approaches. The addition reaction to epoxides proceeds more slowly than the thiol-ene reactions (the rate constants $<10^{-4}$ $M^{-1}s^{-1}$). Hence, the chain transfer, which makes it possible for two curing systems to overlap, happens quickly (the rate constants $>10^{-2}$ $M^{-1}s^{-1}$). The primary factors influencing the reaction's energetics and kinetics were highlighted as the high stability of thiyl radicals, epoxy ring strain, and instability of the alkoxide radical produced by the addition reaction. Based on this study's findings, temperature control and the use of certain thiols are strongly advised to prevent curing step overlap.
2. Based on the literature review, thiol-epoxy reactions are reported to proceed via a base-catalyzed mechanism. Within the scope of this Ph. D. thesis, we also perform implicit solvent calculations that consider the ambient polarity to model the anionic reactions realistically, considering that ionic reactions are affected significantly by the polarity of the medium.

March, 2024 **Belma GJERGJIZI**

YENİLİK BEYANI

TİYOL-EPOKSİ TEPKİMELERİNİN HESAPSAL İNCELENMESİ

Endüstriyel polimer üretiminde, yeşil mühendislik ve yeşil kimya kadar önem arz eden bir diğer husus polimer kürleme süreçlerinin temiz ve verimli olmasıdır. Bu çalışma kapsamında, tiyol-en ve tiyol-epoksi reaksiyonlarının kombinasyonundan yeni sürdürülebilir malzemelerin hazırlanmasına bir ışık tutmak adına söz konusu reaksiyonun mekanizması hesapsal açıdan aydınaltılmıştır. Tiyol-en ve tiyol-epoksi kombinasyonu ile ikili kürleme kullanma stratejisi, nihai malzemelerin Tg'sini arttırmayı amaçlarken, aynı zamanda işlenebilirlikte iyileştirmelere ulaşılabilmektedir. Buna ek olarak, tiyol-en ile kürlenmiş malzemelere, termal tiyol-epoksi reaksiyonlarının katkısı, tamamen foto-çapraz bağlı malzemelere kıyasla termosetlerin termal ve termo-mekanik özelliklerini iyileştirmektedir. Bildiğimiz kadarıyla, mevcut çalışma, verimli bir çevre dostu olan ikili kürleme metodolojisini kullanarak epoksi termosetlerin hesapsal olarak değerlendirmesini ele alan ilk çalışmadır. Bu doktora çalışması kapsamında SCI indeksli bir dergide yayımlanan ve yayım aşamasında bulunan iki çalışma sunulmuştur.

Mart, 2024 **Belma GJERGJIZI**

SEMBOL LİSTESİ

m : Molekülarite

$p\theta$: Standart basınç

κ : Geçirgenlik sabiti

R : Evrensel gaz sabiti

h : Planck sabiti

T : Sıcaklık (Kelvin)

$\omega^{\ddagger}$: Hayali frekans

kJ : Kilo joule

χ : Elektronegativite

$\Delta H^{\ddagger}$: Aktivasyon entalpisi

$\Delta H°$: Tepkime entalpisi

$\Delta G^{\ddagger}$: Aktivasyon Gibbs serbest enerjisi

λ : Dalga boyu

e : Elektron

Å : Ångström

s : Saniye

k : Hız sabiti

V : Volt

ρ(r) : Mesafeye bağlı yoğunluk

v : Frekans enerjisi

k_B : Boltzmann sabiti

π : Pi

σ : Sigma

KISALTMALAR

A1 : Merkaptometil Anyonu

A2 : 2-Merkapto-1-Metilimidazol Anyonu

A3 : Florlanmış Merkaptan Anyonu

A4 : Fenil Tiyol Anyonu

BADGE : Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri

DFT : Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

DG-1,2-SHD : Diglisidil-1,2-Siklohekzan Dikarboksilat

DBU : 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en

DBN : 1,5-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en

EA : Elektron İlgisi

EBY-A : Epoksilenmiş Bitkisel Yağı A Model Molekülü

EBY-B : Epoksilenmiş Bitkisel Yağı A Model Molekülü

FER : Florlanmış Epoksi Reçinesi

IE : İyonlaşma Enerjisi

M062X : Minnesota fonksiyonelleri (Myz)

MTBD : 7-Metil-1,5,7-triazabisiklo[4.4.0]dek-5-en

n-BGE : n-Bütil Glisidil Eter

o-KGE : o-Kresil Glisidil Eter

RSE : Radikal Kararlık Enerjisi

R1 : Merkaptometil Radikali

R2 : 2-Merkapto-1-Metilimidazol Radikali

R3 : Florlanmış Merkaptan Radikali

R4 : Fenil Tiyol Radikali

SAE-A : Sikloalifatik Epoksi A Model Molekülü

SAE-B : Sikloalifatik Epoksi B Model Molekülü

SMD : Solvasyon Model Yoğunluğu

S-T : Singlet-Triplet farkı

TBD : Triazabisiklodesen

Tg : Camsı Geçiş Sıcaklığı

TS : Geçiş Konumu

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA

Şekil 1.1. Tiyol-epoksi "Click" Reaksiyonun Şematik Gösterimi. 2

Şekil 1.2. Üçüncül aminler tarafından kataliz edilen tiyol-epoksi reaksiyon mekanizması. 3

Şekil 1.3. İkili kürleme işleminin şematik gösterimi. 5

Şekil 1.4. Tiyol-en polimerizasyonunda genel reaksiyon basamakları 7

Şekil 1.5. Üçüncül aminler ve tiyollerin mevcut olduğu epoksi polimerizasyonlarında ana reaksiyon basamakları. 8

Şekil 1.6. İkili kürleme sistemlerinde ara ürün yapısının oluşumu. 10

Şekil 1.7. Radikal katılması için önerilen geçiş konumu geometrisi. 14

Şekil 1.8. Farklı monomerler üzerinde elektronik ve sterik katkıların şematik gösterimi. 15

Şekil 1.9. Radikal aracılı Tiyol-Epoksi reaksiyon mekanizması. 18

Şekil 1.10. n-BuLi ile stirenin başlama ve ilerleme aşamalarının şematik gösterimi . 20

Şekil 1.11. Halkalı sübstitüye gruplarına sahip Stiren türevlerinin yapıları. 21

Şekil 1.12. Akrilatların çeşitli α-sübstitüye gruplarının elektronik davranışları. 23

Şekil 1.13. Sübstitüye gruplarının sterik itilmesi. 23

Şekil 1.14. α-sübstitüye akrilatların reaktivite değerlendirilmesi. 24

Şekil 1.15. α-arilakrilatların sıralı (alternating) anyonik polimerizasyonu. 24

Şekil 1.16. Reaktif uçtaki atomları (a-f) gösteren poli (alkil-siyanoakrilat) yapısı. 26

Şekil 2.1. H_2 molekülü (A-B) valans bağının şematik gösterimi. 32

Şekil 2.2. Slater tipi orbital (STO) ve Gauss tipi orbital (GTF). 36

Şekil 2.3. Atomik orbitallerin iç ve dış kısım olarak ikiye bölünmesi. 36

Şekil 2.4. Örnek bir baz seti bileşenlerinin tanımlanması. 37

Şekil 2.5. Atomik orbitallere polarizasyon fonksiyonun eklenmesi. 37

Şekil 3.1. SAE-A için olası geometrik izomerler. 43

Şekil 3.2. SAE-B için olası geometrik izomerler. 44

Şekil 3.3. Merkaptometil, 2-merkapto-1-metilimidazol, florlanmış merkaptan ve fenil tiyol radikallerin epoksi model moleküllerine katılma tepkimeleri sonucunda $\Delta H^{\ddagger}$ (kJ mol^{-1}) ile karbon-kükürt bağ mesafeleri (Å) arasındaki ilişki. 60

Şekil 3.4. Merkaptometil (●), 2-merkapto 1-metil imidazole (■), florlanmış merkaptan (▲) ve fenil tiyol (**O**) radikallerin epoksi model moleküllerine katılma tepkimeleri sonucunda $\Delta H^{\ddagger}$ (kJ mol^{-1}) ile $\Delta H°$ (kJ mol^{-1}) arasındaki ilişki. 61

Şekil 3.5. Modellenen kükürt merkezli radikallerin RSE'sini tanımlayan izodesmik hidrojen transfer reaksiyonları. 62

Şekil 3.6. Epoksi halka-açılımı reaksiyonundan sonra oluşan oksijen merkezli radikallerin RSE değerleri ile epoksi model moleküllerin 2-merkapto-1-metilimidazol radikaliyle tepkimesi için aktivasyon enerjileri arasındaki ilişki. 65

Şekil 3.7. Tiyoksi radikallerinin standart RSE enerjileri ile FER model molekülünün katılma reaksiyonu için aktivasyon enerjilerinin entalpisi arasındaki korelasyon. 66

Şekil 3.8. Epoksi model moleküllerine merkaptometil (●), 2-merkapto-1-metilimidazol (■), florlanmış tiyol (▲) ve fenil tiyol (O) radikallerinin katılması sırasında $\Delta H^{\ddagger}$ (kJ mol^{-1}) ve $\Delta\chi_{Epoxy\text{-}Radical}$* (eV) arasında ki korelasyon. 67

Şekil 3.9. Epoksi model moleküllere sırasıyla merkaptometil (●), 2-merkapto-1-metilimidazol (■), florlanmış tiyol (▲) ve fenil tiyol (O) radikallerinin katılması sırasında polar yük transfer konfigürasyon enerjileri (RS^{-} + $epoksi^{+}$) (eV) ve aktivasyon enerjilerininin ($\Delta H^{\ddagger}$, kJ mol^{-1}) korelasyonu. 70

Şekil 3.10. Metoksi radikalin ($CH_3O•$) A) epoksilere katılması ve B) tiyollerden hidrojen koparması tepkimellerinin şematik gösterimi. 73

Şekil 3.11. Tiyol-epoksi başlama olasılıklarının temsili reaksiyonları; a) tiyol ve trialkilamin arasındaki proton değişimi ve b) trialkilaminin epoksiye nükleofilik saldırısı. 79

Şekil 3.12. Yüksek (ε=14,136) polarize tepkime ortamında, M06-2X/6-31+G(d) seviyesinde, 298,15 K'de tiyol ve güçlü üçüncül aminler arasındaki proton değişimi için optimize edilen geçiş konumu (TS) geometrileri. 80

Şekil 3.13. Yüksek (ε=14,136) polarize tepkime ortamında, M06-2X/6-31+G(d) seviyesinde, 298,15 K'de tiyol ve güçlü üçüncül aminler ve epoksi molekülü (oksiran) arasındaki reaksiyon için optimize edilen geçiş konumu (TS) geometrileri. 81

Şekil 3.14. Epoksi model moleküllerine metil tiyolat (A1), 1-metilimidazol-2-tiyolat (A2), florlanmış tiyolat (A3) ve fenil tiyolat (A4) anyonların katılması sonucunda saptanan en düşük ve en yüksek $\Delta G^{\ddagger}$ değerlerinin kıyaslanması. 94

Şekil 3.15. Epoksi model moleküllere metil tiyolat (□), 1-metilimidazol-2-tiyolat (◊), florlanmış tiyolat (▲) ve fenil tiyolat (x) anyonlarının katılması için gaz fazı çalışmalarında ΔH^{o} (kJ mol^{-1}) ve $\Delta H^{\ddagger}$ (kJ mol^{-1}) arasındaki ve temsili çözücü ortamı çalışmalarında ΔG^{o} (kJ mol^{-1}) ve $\Delta G^{\ddagger}$ (kJ mol^{-1}) arasındaki korelasyon (M06-2X/6-31+G(d) seviyesi ve 298,15 K'de). 97

Şekil 3.16. Epoksi model moleküllerine metil tiyolat (A1), 1-metilimidazol-2-tiyolat (A2), fenil tiyolat (A3) ve florlanmış tiyolat (A4) anyonlarının katılması için reaksiyon kinetik ($M^{-1}s^{-1}$) verilerinin logaritmik ölçekte gösterimi. 100

Şekil 3.17. Anyonların, epoksi model moleküllerine katılmasına ait geçiş konumu geometrilerindeki dipol moment değerleri (D) ile aktivasyon Gibbs serbest enerjisi arasındaki korelasyon (M06-2X/6-31+G(d)). 103

TABLO LİSTESİ

SAYFA

Tablo 1.1. Stiren türevlerinin DFT hesaplamaları ile elde edilmiş elektronik özellikleri]. 22

Tablo 1.2. Akrilat türevlerinin kuantum kimyasal hesaplamaları ile elde edilmiş elektronik özellikleri 25

Tablo 1.3. Sikloakrilat monomerlerinin elektronik yük ve $\Delta E_{(HOMO–LUMO)}$ değerlerinin kıyaslanması. 27

Tablo 1.4. Kunatum kimyasal yöntemlerle modellenen epoksi yapıları. 29

Tablo 1.5. Kunatum kimyasal yöntemlerle modellenen tiyoksi radikalleri ve tiyolat anyonlarının yapıları. 30

Tablo 3.1. SAE-A için modellenen yapı izomerleri ve göreceli elektronik enerjileri (kJ mol^{-1}). 45

Tablo 3.2. SAE-B için modellenen yapı izomerleri ve göreceli elektronik enerjileri (kJ mol^{-1}). 45

Tablo 3.3. Epoksiden türetilen model moleküllerin geometrilerine yapılan konformasyonel analizlerin şematik gösterimi. 46

Tablo 3.4. Epoksiden türetilen model moleküllerin konformasyonel analizi sonucunda modellenen en kararlı geçiş konumu geometrileri. 46

Tablo 3.5. A) Sikloalifatik Epoksi (SAE), B) Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri (BADGE), C) n-Bütil Glisidil Eter (n-BGE), D) o-Kresil Glisidil Eter (o-KGE), E) Diglisidil 1,2-Siklohekzandikarboksilat (DG-1,2-SHD), F) Florlanmış Epoksi (FER) ve G) Epoksilenmiş Bitkisel Yağ (EBY) model moleküllerin alkil tiyoksi radikaline katılmaları esnasında geçiş konumu geometrilerine yapılan konformasyonel analizlerin şematik gösterimi. 47

Tablo 3.6. Epoksiden türetilen model moleküllerin merkaptometil radikaline katılmaları sonucunda modellenen en kararlı geçiş konumu geometrileri. 48

Tablo 3.7. Merkaptometil radikalin epoksi model moleküllerin terminal (C1) ve internal (C2) C-atomundan katılması sonucunda hesaplanan reaksiyon tepkime enerjileri (kJ mol^{-1}), aktivasyon bariyerleri (kJ mol^{-1}), d_1 (kırılmakta olan bağın uzunluğu, Å), d_2 (oluşmakta olan bağın uzunluğu, Å) ve tepkime hız sabitleri (L/mol.s). 50

Tablo 3.8. A) Sikloalifatik Epoksi (SAE), B) Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri (BADGE), C) n-Bütil Glisidil Eter (n-BGE), D) o-Kresil Glisidil Eter (o-KGE), E) Diglisidil 1,2-Siklohekzandikarboksilat (DG-1,2-SHD), F) Florlanmış epoksi (FER) ve G) Epoksilenmiş Bitkisel Yağ (EBY) model moleküllerin 2-Merkapto-1-Metilimidazol radikaline katılmaları sonucunda modellenen en kararlı geçiş konumu geometrileri. 53

Tablo 3.9. A) Sikloalifatik Epoksi (SAE), B) Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri (BADGE), C) n-Bütil Glisidil Eter (n-BGE), D) o-Kresil Glisidil Eter (o-KGE), E) Diglisidil 1,2-Siklohekzandikarboksilat (DG-1,2-SHD), F) Florlanmış epoksi (FER) ve G) Epoksilenmiş Bitkisel Yağ (EBY) model moleküllerin Florlanmış merkapto radikaline katılmaları sonucunda modellenen en kararlı geçiş konumu geometrileri. 54

Tablo 3.10. A) Sikloalifatik Epoksi (SAE), B) Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri (BADGE), C) n-Bütil Glisidil Eter (n-BGE), D) o-Kresil Glisidil Eter (o-KGE), E) Diglisidil 1,2-Siklohekzandikarboksilat (DG-1,2-SHD), F) Florlanmış epoksi (FER) ve G) Epoksilenmiş Bitkisel Yağ (EBY) model moleküllerin Fenil tiyol radikaline katılmaları sonucunda modellenen en kararlı geçiş konumu geometrileri. 55

Tablo 3.11. Merkaptometil, 2-merkapto-1-metilimidazol, florlanmış merkapto ve fenil tiyol radikallerin, epoksi model moleküllerine katılma tepkimeleri için hesaplanan enerji (kJ mol^{-1}) değerleri (M06-2X/6-31+G(d) seviyesi, 298.15 K, and 1.0 atm). 57

Tablo 3.12. Merkaptometil, 2-merkapto-1-metilimidazol, florlanmış merkapto ve fenil tiyol radikallerin, epoksi model moleküllerine katılma tepkimeleri için hesaplanan enerji (kJ mol^{-1}) değerleri (M06-2X/6-31+G(d,p) seviyesi, 298.15 K, and 1.0 atm). 58

Tablo 3.13. Katılma tepkimeleri için hesaplanan $\Delta H^{\ddagger}$ (kJ mol^{-1}) değerleri ve geçiş konumu geometrisi için kritik bağ uzunlukları (Å). 59

Tablo 3.14. Bu çalışmada ele alınan radikaller için hesaplanan standart RSE enerjileri (kJ mol^{-1}). 63

Tablo 3.15. Ara ürün radikallerinin radikal kararlılık enerjileri (RSE, kJ mol^{-1}) ve geçiş konumu geometrisi için kritik bağ uzunlukları (Å) (bağ oluşması (C-S) ve bağ kırılması (C-O)). 64

Tablo 3.16. Tiyol-epoksi reaksiyonunda yer alan radikaller ve epoksi model molekülleri için hesaplanmış iyonlaşma enerjisi (IE, eV), elektron ilgisi (EA, eV) ve elektronegatiflik değerleri (χ, eV). 68

Tablo 3.17. Merkapto radikalleri ve epoksi model moleküller arasındaki reaksiyonda yük-transfer konfigürasyon enerjileri (eV, M06-2X/6-31+G(d)). 70

Tablo 3.18. Merkaptometil (R1), 2-merkapto-1-metilimidazol (R2), florlu merkapto (R3) ve fenil tiyol (R4) radikalleri ile tepkimeye giren epoksi model moleküller için reaksiyon kinetik verileri (k, $M^{-1}s^{-1}$) (M06-2X/6-31+G(d)). 72

Tablo 3.19. Merkaptometil (R1), 2-merkapto-1-metilimidazol (R2), florlu merkapto (R3) ve fenil tiyol (R4) radikalleri ile tepkimeye giren epoksi model moleküller için reaksiyon kinetik verileri (k, $M^{-1}s^{-1}$) (M06-2X/6-31+G(d,p)). 72

Tablo 3.20. Metoksi radikalinin tiyollerden hidrojen kopartma tepkimesi için enerji (kJ mol^{-1}) ve kinetik (M^{-1} s^{-1}) değerleri (M06-2X/6-31+G(d,p)). 74

Tablo 3.21. Metoksi radikalinin epoksi model moleküllerine katılma tepkimeleri için hesaplanan enerji (kJ mol^{-1}) ve kinetik (M^{-1} s^{-1}) değerler (M06-2X/6-31+G(d)). (Parantez içinde verilen veriler M06-2X/6-31+G(d,p) seviyesinde hesaplandı.) 74

Tablo 3.22. Düşük (ε=4,270) ve yüksek (ε=14,136) polariteli ortamda kuvvetli üçüncül aminler, amonyak ve epoksi molekülü (oksiran) arasındaki reaksiyon için hesaplanan enerji (kJ mol^{-1}) ve kinetik verileri (k, $M^{-1}s^{-1}$), M06-2X/6-31+G(d) seviyesi ve 298,15 K'de..... 81

Tablo 3.23. Düşük (ε=4,270) ve yüksek (ε=14,136) polariteli ortamda kuvvetli üçüncül aminler, amonyak ve metil tiyol molekülü (oksiran) arasındaki proton transferi için hesaplanan enerji (kJ mol^{-1}) ve kinetik verileri (k, $M^{-1}s^{-1}$), M06-2X/6-31+G(d) seviyesi ve 298,15 K'de. 82

Tablo 3.24. Geçiş konumu geometrisinin konformasyonel analizi için epoksiden türetilen A) Sikloalifatik Epoksi, B) Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri, C) n-Bütil Glisidil Eter, D) o-Kresil Glisidil Eter, E) Diglisidil 1,2-Siklohekzandikarboksilat, F) Florlanmış epoksi ve G) Epoksilenmiş Bitkisel Yağ model moleküllerin alkil tiyolat anyonuna katılma reaksiyonları için yapılan konformasyonel analizde dihedral açıları döndürülen bağların gösterimi. 83

Tablo 3.25. A) Sikloalifatik Epoksi (SAE), B) Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri (BADGE), C) n-Bütil Glisidil Eter (n-BGE), D) o-Kresil Glisidil Eter (o-KGE), E) Diglisidil 1,2-Siklohekzandikarboksilat (DG-1,2-SHD), F) Florlanmış epoksi (FER) ve G) Epoksilenmiş Bitkisel Yağ (EBY) model moleküllerin metil tiyolat anyonuna katılmaları sonucunda modellenen en kararlı geçiş konumu geometrileri. 84

Tablo 3.26. Metil tiyolat anyonun epoksi model moleküllerin terminal C-atomundan katılmasıyla ilgili tepkime enerjileri (kJ mol^{-1}), bariyerleri (kJ mol^{-1}), d_1 (kırılmakta olan bağın uzunluğu, Å), d_2 (oluşmakta olan bağın uzunluğu, Å) ve tepkime hız sabitleri (L/mol.s). 85

Tablo 3.27. A) Sikloalifatik Epoksi (SAE), B) Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri (BADGE), C) n-Bütil Glisidil Eter (n-BGE), D) o-Kresil Glisidil Eter (o-KGE), E) Diglisidil 1,2-Siklohekzandikarboksilat (DG-1,2-SHD), F) Florlanmış epoksi (FER) ve G) Epoksilenmiş Bitkisel Yağ (EBY) model moleküllerin 1-metilimidazol-2-tiyolat anyonuna katılmaları sonucunda modellenen en kararlı geçiş konumu geometrileri. 87

Tablo 3.28. 1-Metilimidazol-2-tiyolat anyonun epoksi model moleküllerin terminal C-atomundan katılması sonucunda hesaplanan reaksiyon tepkime enerjileri (kJ mol^{-1}), aktivasyon bariyerleri (kJ mol^{-1}), d_1 (kırılmakta olan bağın uzunluğu, Å), d_2 (oluşmakta olan bağın uzunluğu, Å) ve tepkime hız sabitleri (L/mol.s). 88

Tablo 3.29. A) Sikloalifatik Epoksi (SAE), B) Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri (BADGE), C) n-Bütil Glisidil Eter (n-BGE), D) o-Kresil Glisidil Eter (o-KGE), E) Diglisidil 1,2-Siklohekzandikarboksilat (DG-1,2-SHD), F) Florlanmış epoksi (FER) ve G) Epoksilenmiş Bitkisel Yağ (EBY) model moleküllerin Florlanmış tiyolat anyonuna katılmaları sonucunda modellenen en kararlı geçiş konumu geometrileri. 89

Tablo 3.30. Florlanmış tiyolat anyonun epoksi model moleküllerin terminal C-atomundan katılması sonucunda hesaplanan reaksiyon tepkime enerjileri (kJ mol^{-1}), aktivasyon bariyerleri (kJ mol^{-1}), d_1 (kırılmakta olan bağın uzunluğu, Å), d_2 (oluşmakta olan bağın uzunluğu, Å) ve tepkime hız sabitleri (L/mol.s). 90

Tablo 3.31. A) Sikloalifatik Epoksi (SAE), B) Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri (BADGE), C) n-Bütil Glisidil Eter (n-BGE), D) o-Kresil Glisidil Eter (o-KGE), E) Diglisidil 1,2-Siklohekzandikarboksilat (DG-1,2-SHD), F) Florlanmış epoksi (FER) ve G) Epoksilenmiş Bitkisel Yağ (EBY) model moleküllerin Fenil tiyolat anyonuna katılmaları sonucunda modellenen en kararlı geçiş konumu geometrileri. 91

Tablo 3.32. Fenil tiyolat anyonun epoksi model moleküllerin terminal C-atomundan katılması sonucunda hesaplanan reaksiyon tepkime enerjileri (kJ mol^{-1}), aktivasyon enerjileri (kJ mol^{-1}), d_1 (kırılmakta olan bağın uzunluğu, Å), d_2 (oluşmakta olan bağın uzunluğu, Å) ve tepkime hız sabitleri (L/mol.s). 92

Tablo 3.33. Metil tiyolat (A1), 1-metilimidazol-2-tiyolat (A2), florlanmış tiyolat (A3) ve fenil tiyolat (A4) anyonları ile tepkimeye giren epoksi model moleküller için enerji parametrelerinin değerlendirilmesi (k, $M^{-1}s^{-1}$) (M06-2X/6-31+G(d), tiyofenol çözücü ortamında (ε=4.27)). 93

Tablo 3.34. Metil tiyolat (A1), 1-metilimidazol-2-tiyolat (A2), florlanmış tiyolat (A3) ve fenil tiyolat (A4) anyonları ile tepkimeye giren epoksi model moleküller için enerji parametrelerinin değerlendirilmesi (k, $M^{-1}s^{-1}$) (M06-2X/6-31+G(d), 2-hekzanon çözücü ortamında (ε=14.136)). 93

Tablo 3.35. Metil tiyolat (A1), 1-metilimidazol-2-tiyolat (A2), florlanmış tiyolat (A3) ve fenil tiyolat (A4) anyonları ile tepkimeye giren epoksi model moleküller için reaksiyon kinetik verileri (k, $M^{-1}s^{-1}$) (M06-2X/6-31+G(d), düşük polariteli (ε=4,27) çözücü ortamında). Parantez içindeki veriler yüksek polariteli ortam için hesaplandı (ε=14,136). 98

Tablo 3.36. Hız sabiti (k, $M^{-1}s^{-1}$) değerlerinin logaritmik ölçekteki verileri. Parantez içindeki veriler yüksek polariteli ortam için hesaplandı (ε=14,136). 99

Tablo 3.37. Metil tiyolat (A1), 1-metilimidazol-2-tiyolat (A2), florlanmış tiyolat (A3) ve fenil tiyolat (A4) anyonları için M06-2X/6-31+G(d) seviyesinde, 298,15 K'de hesaplanan atomik Mulliken yükleri. 101

Tablo 3.38. Epoksi model moleküllerine metil tiyolat (A1), 1-metilimidazol-2-tiyolat (A2), florlanmış tiyolat (A3) ve fenil tiyolat (A4) anyonlarının katılması için saptanan dipol moment (D) değerleri (M06-2X/6-31+G(d) seviyesi, düşük polarize (ε=4,270) çözücü ortamında). Parantez içindeki veriler yüksek polariteli ortam için hesaplandı (ε=14,136). 102

1. GİRİŞ ve AMAÇ

"*Temiz teknoloji*" terimi genel olarak tanımlanacak olursa, normalden daha az atık ya da emisyon üreten bir ürün veya kimyasal işlem olarak tanımlanır [1]. Endüstriyel kaplama prosesleri için en güncel odak noktası, proseslerin enerji tüketimini azaltmaktır.

Birçok kaplama işlemi, hem kaplama üretiminde hem de uygulamasında çok düşük enerji tüketir. Bununla birlikte, bunların hepsi oldukça yavaş oldukları için, ekonomik olarak istenmeyen bir özelliği paylaşırlar. Ürünler viskoz olma eğilimindedir, bu nedenle uygulama ve kürleme uzun süreler gerektirir. Endüstriyel süreçlerin zaman, mekan ve işgücü açısından ekonomik olması için mümkün olduğunca hızlı olması gerekir. Prosesi hızlandırmak için en eski ve en kolay yöntem sıcaklığın arttırılmasıdır. Bu, hem üretim hem de uygulama koşullarında önemli miktarda enerji tüketebilir [2]. Alternatif arayışı çok sayıda seçenek üretmiştir: radyasyonla kürleme, konsolide çok adımlı işlemler, düşük sıcaklıkta kürleme sıvıları ve ikili kürleme sistemleri. İkili kürleme sistemleri çerçevesinde, bir ara ürünün oluşumu literatürde çokça bildirildi [3–5]. Bu kapsamda ara ürünün oluşumu, malzeme, alan, işçilik ve enerji tasarrufuna yol açmaktadır ve bölüm 1.2.1'de daha detaylı açıklanmaktadır.

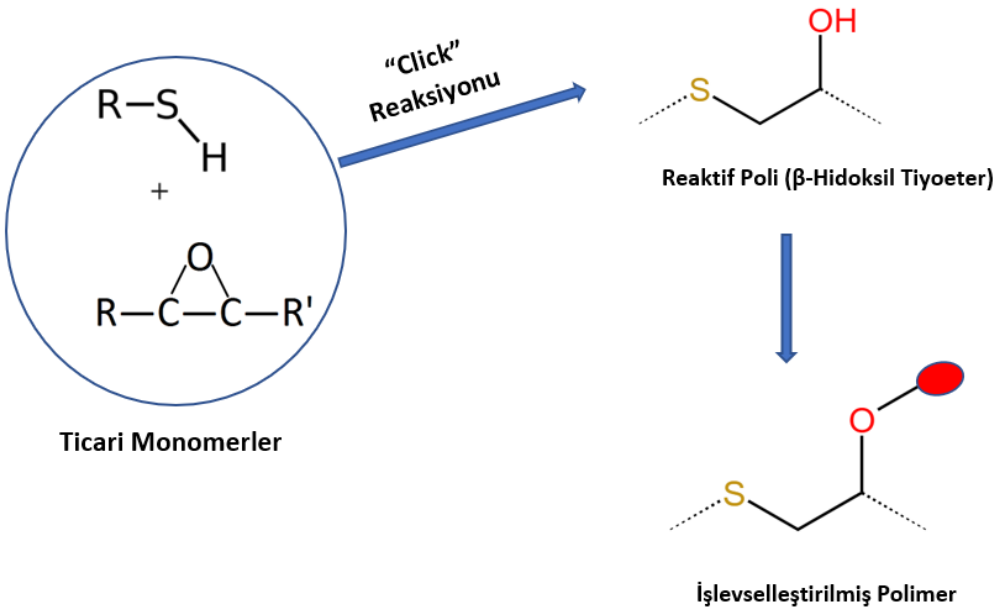
Literatüre bakıldığında, uyarlanabilir mekanik özellikler ve gelişmiş polimerizasyon kinetiği sağlayan akrilat / vinil eter [6], vinil eter / epoksi [7] veya akrilat / epoksi sistemlerinde [4] ikili kürleme süreçlerine odaklanılmıştır. Ek olarak, hibrit sistemler, azaltılmış oksijen inhibisyonu ve safsızlıklara karşı duyarsızlık göstermiş, bu da sertliğin artmasına ve büzülmenin azalmasına olanak sağlamıştır [8]. Epoksi reçineler kimyasal dirençleri, mekanik mukavemetleri, mükemmel yapışmaları ve düşük büzülmeleri nedeniyle değerlidir; Bununla birlikte, bir ko-monomer olmadan kürlendiklerinde kırılgan malzemeler üretirler [9]. Bu nedenle, bir tiyol-en/tiyol-epoksi hibrit malzemenin geliştirilmesi, yüksek camsı geçiş sıcaklığı ve mukavemeti gibi arzu edilen mekanik özelliklere sahip düşük büzülme ve düşük stresli polimerik reçine olasılığına sahiptir.

Yukarıda ki hususlar göz önünde bulundurularak, temiz ve verimli prosesler için, üretimi ve montajı kolaylaştıran ve atık üretimini azaltan ikili kürleme prosedürleri önerilmektedir. İkili kürleme metodolojileri, kürlemenin ilk aşamasından sonra, stabil bir ara ürün elde edilmesine dayanır. İkinci bir uyaranın uygulanması üzerine daha fazla

reaksiyona ve çapraz bağlamaya maruz kalarak nihai ürünün elde edilmesini mümkün kılar. Bu prosedür, formülasyon bileşimini değiştirerek özel malzemeler elde edilmesine ve bunları nihai uygulama ve kürleme işleminin tamamlanmasından önce ara durumda belirli bir süre saklanılmasına olanak sağlamaktadır [10]. Bu doktora tezi kapsamında, fotokimyasal olarak indüklenen tiyol-en reaksiyonunu ve ardından bir termal tiyol-epoksi reaksiyonunu temel alan sıralı bir ikili kürleme prosedürü için kuantum kimyasal hesaplamalı bir araştırma yapılması amaçlanmıştır.

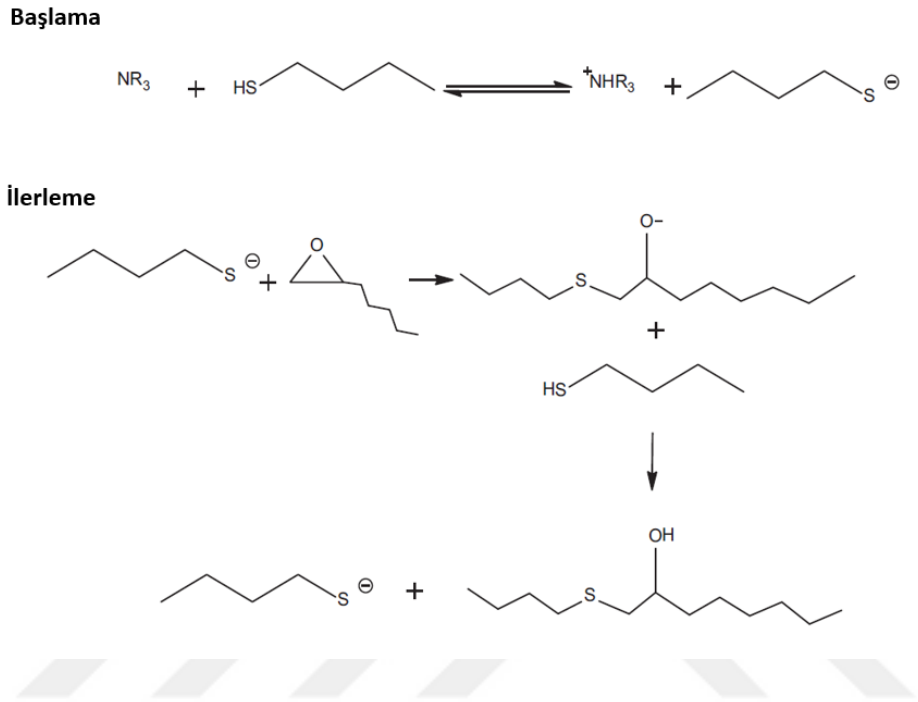
1.1. Tiyol-Epoksi Click Tepkimesi

Tiyol epoksi click tepkimeleri, tiyol ve epoksi monomerlerinin birbirleriyle reaksiyona girerek yalnızca tiyol ve epoksi birimlerinden oluşan bir polimer oluşturduğu prosesi ifade eder. Bu tepkime sırasında, tiyol ve epoksi monomerleri, tiyol ve epoksi fonksiyonel gruplarının kovalent bağlar oluşturmak üzere reaksiyona girdiği aşamalı bir polimerizasyon mekanizmasına tabi tutulur. Reaksiyon tipik olarak tiyol grubunun epoksi grubuna nükleofilik saldırısını içerir, bu da epoksi halkasının açılmasına ve yeni bir karbon-sülfür bağının oluşmasına yol açar (Şekil 1.1). Bu, tiyol ve epoksi birimlerinin büyüyen polimer zincirine dahil edilmesiyle sonuçlanır [3, 8, 11].



Şekil 1.1. Tiyol-epoksi "Click" Reaksiyonun Şematik Gösterimi.

Reaksiyon termal, ışık veya katalizör kullanımı gibi çeşitli yollarla başlatılabilir. Katalizörün yokluğunda reaksiyon oda sıcaklığında nispeten yavaş ilerler. Ancak üçüncül aminler veya metal kompleksleri gibi katalizörlerin kullanımı reaksiyon hızını önemli ölçüde hızlandırabilmektedir (Şekil 1.2) [11, 12].



Şekil 1.2. Üçüncül aminler tarafından kataliz edilen tiyol-epoksi reaksiyon mekanizması [10].

Literatüre göre, çeşitli uygulamalar için geliştirilmiş son özelliklere sahip çok çeşitli epoksiler oluşturmak için çeşitli çalışmalar mevcuttur. Bu, yeni nesil kimyasal reaksiyonlar, optimal sentez fikrine dayanan, verimlilik, uyarlanabilirlik ve seçicilik ile ayırt edilen "tıklama kimyası" na dahil edilmiştir [13]. Tiyol-epoksi, tek bir adımda hidroksil ve tiyoeter grupları ürettiği için en ilgi çekici tıklama reaksiyonlarından biridir, bu daha sonra karmaşık yapılar üretmek için daha da genişletilebileceği bildirilmiştir (Şekil 1.1) [12].

Tiyol epoksi “tıklama kimyası”, polimer sentezinde çeşitli avantajlar sunar. Reaksiyon oldukça çok yönlüdür, çünkü çok çeşitli tiyol ve epoksi monomerleri kullanılabilir ve bu da istenen özelliklere sahip polimerlerin tasarlanmasına olanak tanır. Reaksiyon ılımlı koşullar altında ilerler ve sert başlatıcıların veya yan ürünlerin bulunmaması onu çevre dostu kılar [14]. Ortaya çıkan tiyol epoksi homopolimeri, tiyol ve epoksi bileşenlerinden türetilen özelliklerin benzersiz bir kombinasyonunu sergiler. Tiyoeter gruplarının varlığı

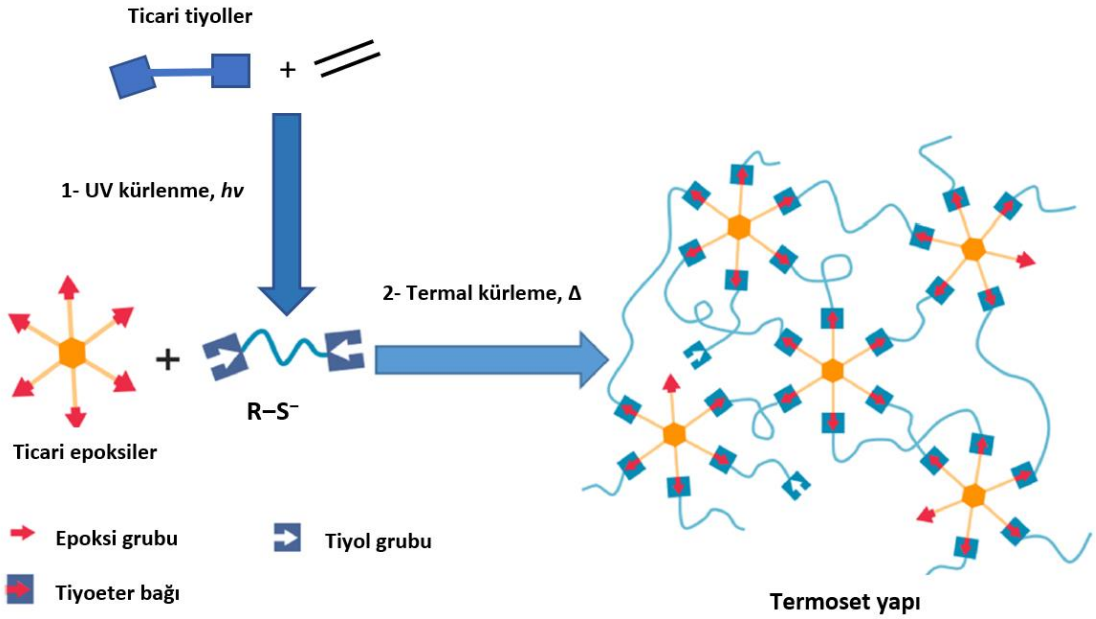
polimere esneklik, dayanıklılık, oksijen inhibisyonunda azalmaya ve polimerizasyonun daha iyi kontrolü gibi çok sayıda avantaj sunar [15–17]. Epoksi grupları ise, çapraz bağlanmaya, mekanik dayanıklılığa ve yapışkanlık özelliklerine katkıda bulunur [8].

Tiyol-epoksi homopolimerlerin uygulamaları arasında yapıştırıcılar, kaplamalar, sızdırmazlık malzemeleri ve kapsülleyiciler yer alır. Mekanik performans, kimyasal direnç ve işlenebilirlik kombinasyonunun istendiği havacılık, otomotiv, elektronik ve inşaat gibi endüstrilerde kullanılırlar [18, 19]. Genel olarak tiyol epoksi homopolimerizasyonu, çeşitli endüstrilerde geniş bir uygulama yelpazesi sunan, belirli özelliklere sahip polimerlerin üretilmesi için çok yönlü ve değerli bir yöntemdir.

Verimli bir şekilde tiyol-en polimerizasyonu ile sonuçlanan ticari vinil monomerler ve tiyoller genellikle alifatik esnek yapılara sahiptirler, bu da yüksek camsi geçiş sıcaklığa sahip ve yüksek oranda çapraz bağlı malzemelerin geliştirilmesini daha zor hale getirir [8]. Buna ek olarak, epoksi reçineler, bir ko-monomer olmadan kürlendiğinde kırılgan malzemeler üretir [9]. Bu nedenle, bir tiyol-en/tiyol-epoksi hibrit malzemenin geliştirilmesi, yüksek camsi geçiş sıcaklığı ve mukavemeti gibi arzu edilen mekanik özelliklere sahip düşük büzülme ve düşük stresli polimerik reçinelerin geliştitilmesine olanak sunmaktadır.

1.2. Tiyol-En/Tiyol-Epoksi İkili Kürleme Sistemleri

İkili kürleme, kontrollü bir şekilde, ayrı ayrı gerçekleşen iki farklı ve uyumlu polimerizasyon reaksiyonunun birleşimi olarak tanımlanır. Bu işlem, ikinci bir uyaranın uygulanması üzerine, daha fazla reaksiyona girme ve istenen nihai özellikleri elde etme yeteneğini koruyan, ilk aşamadan sonra kararlı malzemeler elde etmek için kullanılır. İkili prosesler iki farklı kürleme metodolojisini birleştirir, genellikle foto kürleme ve ardından termal kürlemedir (Şekil 1.3). Bu tür karmaşık sertleştirme prosedürlerine olan ilgi, aşağıda sıralanan işleme avantajlarından kaynaklanmaktadır: (a) bir gün uygulama ve daha sonraki bir tarihte parçaların birleştirilmesi; (b) bir yerde uygulama ve montaj için ikinci bir yere nakliye; (c) üretim darboğazlarından kaçınmak; (d) flip chip süreçleri-flip chip ve levha pasivasyonu sağlayan 3D istifleme, (e) camların LCD ekranlarında conta ve çevre sızdırmazlığı ve (f) hat prosesleri montajının otomatikleştirilmesi [5].



Şekil 1.3. İkili kürleme işleminin şematik gösterimi [20].

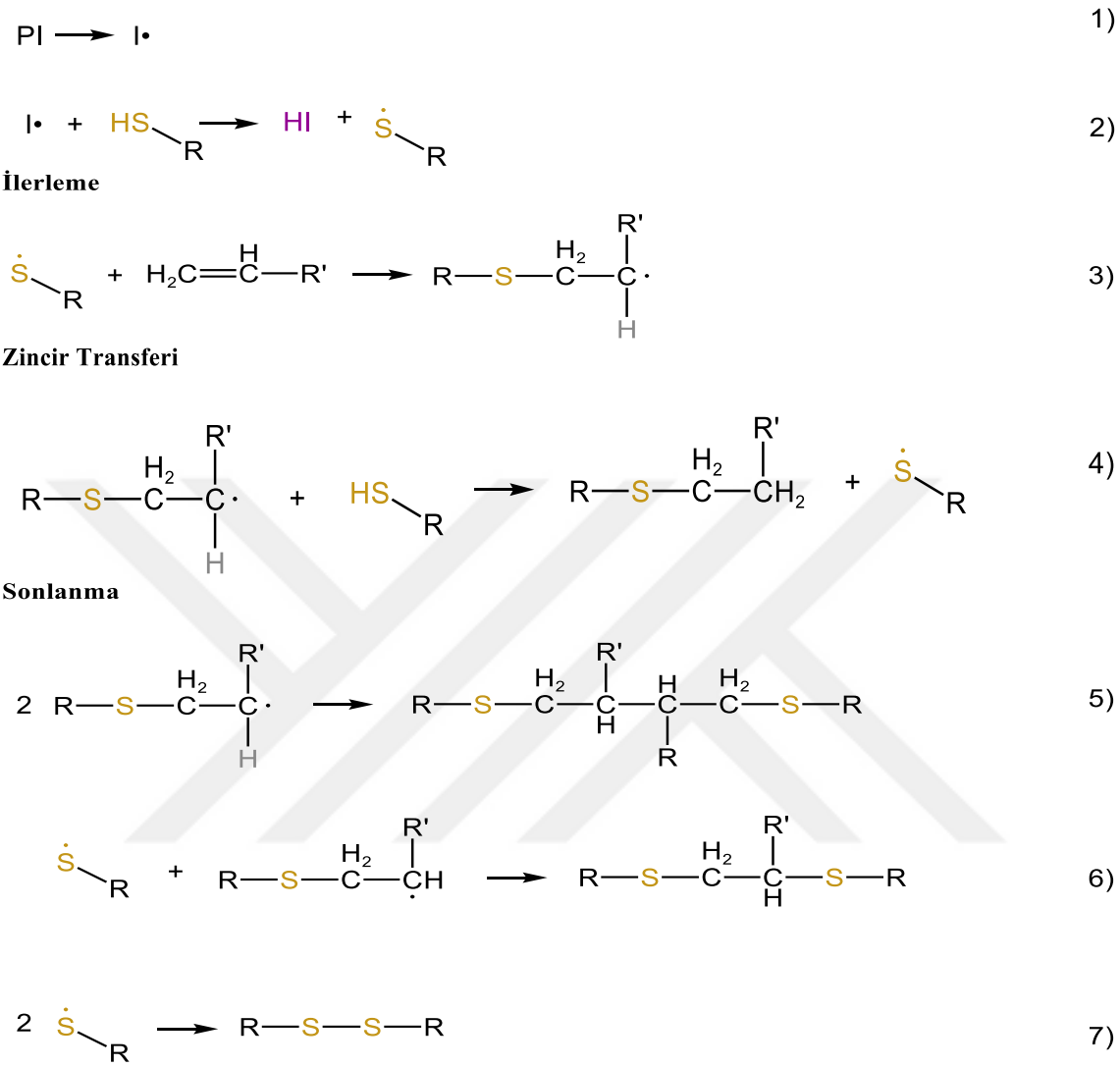
Tiyol-en (Şekil 1.4) ve tiyol-epoksi (Şekil 1.5), lineer, dallanmış veya çapraz bağlı yeni polimerik yapılar hazırlamak için son yıllarda en çok kullanılan reaksiyonlardır. Bu kombinasyondan gelen bir avantaj, tiyol bileşeninin her iki prosese de katılabilmesi ve dolayısıyla tiyol-en ve tiyol-epoksi reaksiyonlarından kaynaklanan ağların kovalent olarak birbirine bağlı olmasıdır. Diğer bir avantaj, hem tiyol-en hem de tiyol-epoksi reaksiyonlarının adım adım olmasından kaynaklanmaktadır, böylece jel noktası dönüşümü, jel fraksiyonu veya çapraz bağlama yoğunluğu gibi her iki sertleştirme aşaması sırasında ilgili ağ oluşturma parametreleri, iyi oluşturulmuş yöntemler kullanılarak kolayca hesaplanabilir. Böylece, malzeme gereksinimlerini karşılayacak şekilde, kürleme sürecini ve malzeme özelliklerini ara aşamada ve sonunda uyarlamayı mümkün kılar [3].

Biyolojik implantlardan, uçak yapı malzemelerine kadar çeşitli uygulamalarda termoset polimerlerin büyük etkisi, aynı anda ayarlanmış nihai özelliklere izin verirken kürleme davranışlarını hassas bir şekilde kontrol etme yeteneğinden kaynaklanmaktadır. Epoksi reçineler, iyi mekanik son kullanım özellikleri, çeşitli substratlara mükemmel bağlanma ve iyi kimyasal direnç sergileyen endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan çok yönlü bir polimer ailesine aittirler [3]. Literatüre bakıldığında, birçok farklı uygulama için optimize edilmiş uç özelliklere sahip epoksiler geliştirmek için kapsamlı çalışmalar

yapılmıştır. Biyolojik elementler veya elektrikli bileşenler gibi hassas bileşenlerin paketlenmesinin ılıman koşullar altında yapılması büyük önem taşımaktadır [21]. Örneğin ahşap ve düşük Tg'li plastikler gibi ısıya duyarlı alt tabakalar kullanıldığında bazı yüzey kaplama işlemleri için hafif işleme koşulları da talep edilmektedir. İki aşamalı epoksi sistemlerinde daha geniş bir uygulama yelpazesini mümkün kılmak adına radikal aracılı tiyol tepkimeleri, iki aşamalı sistemin ilk aşaması için uygun bir kimyaya sahiptir [3].

Tiyol-en fotopolimerizasyonlarının tipik olarak birinci dereceden büyüme mekanizması yoluyla ilerlediği açıklanmıştır (Şekil 4) [8]; başlama aşaması sırasında (1 ve 2), bir tiyol grubunun S-H bağı parçalanırken bir tiyoksi radikali oluşur. Bu, fotoliz, termoliz gibi çeşitli mekanizmalarla veya bu çalışmada hedeflendiği gibi bir radikal başlatıcı kullanılarak hidrojen transferi ile gerçekleştirilebilir. Tiyoksi radikali, terminal –en'in karbon-karbon çift bağına ilavesi yoluyla yayılmaktadır (3). Bu adım sırasında, daha sonra bir serbest tiyolden bir hidrojen atomunu koparan karbon merkezli bir radikal oluşur (4). Bu işlemle, yayılma ve zincir transfer mekanizmalarını sürdürebilen yeni tiyoksi radikalleri yeniden üretilir. Sonlandırma (5-7) esas olarak farklı radikal-radikal rekombinasyon reaksiyonları yoluyla gerçekleşir [22].

Başlama

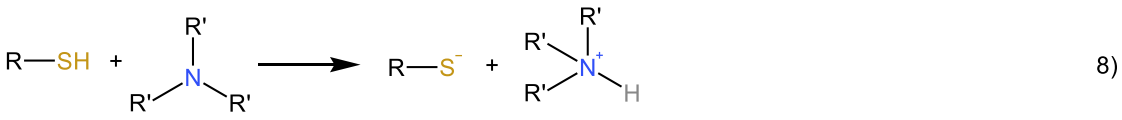


Şekil 1.4. Tiyol-en polimerizasyonunda genel reaksiyon basamakları [3].

Bununla birlikte, malzeme, birinci aşamada birkaç saat termal kürleme gerektirir ve malzemenin farklı alt tabakalara bağlanmak için kullanılması, birleştirmeden önce alt tabaka yüzeyinin işlevselleştirilmesini gerektirir. Yaygın epoksi reçine kimyasını kullanarak, epoksi reçinelerini tiyol-en kimyası ile birleştirmek, yeni bir yaklaşım olarak bilinmektedir [3]. Epoksi reçineleri, tiyol fonksiyonel grupları aracılığıyla bir tiyol-en sistemine dahil edilebilir. Epoksi reçinelerin oda sıcaklığında kürlenmesi için tiyollerin çapraz bağlayıcı olarak kullanılabileceği iyi bilinmektedir. Bu, baz katalizli bir katılma reaksiyonu kullanılarak yapılabilir (Şekil 1.2). Seçilen baz genellikle, reaktif tiyol anyonlarının oluşumunu destekleyen ve daha sonra bir anyonik ekleme reaksiyonunda

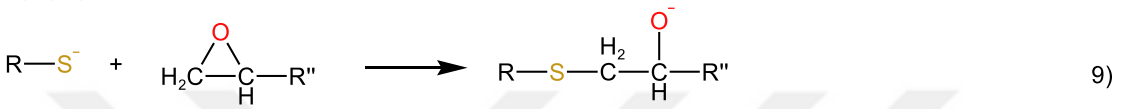
epoksi gruplarını açan üçüncül bir amindir (8-10). Üçüncül aminler ayrıca epoksi gruplarıyla reaksiyona girerek zwitterionlar oluşturur (11), bu da daha sonra tiyol gruplarının varlığında nükleofilik yer değiştirmeyi mümkün kılar (12). Oluşan zwitterionlar ayrıca epoksi homopolimerizasyonuna katılır [23].

Başlama 1



8)

İlerleme 1

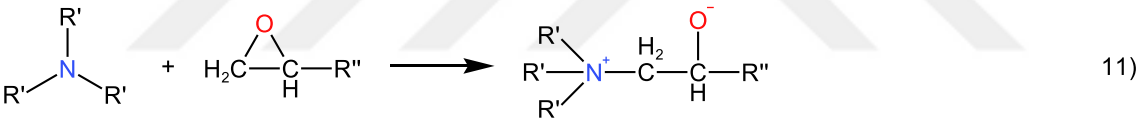


9)



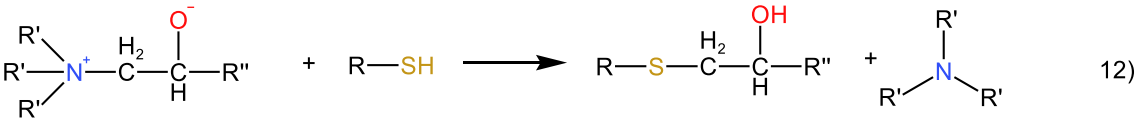
10)

Başlama 2



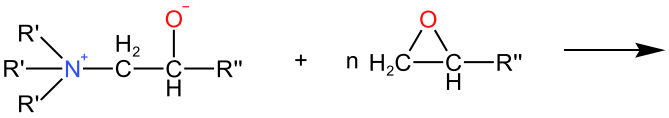
11)

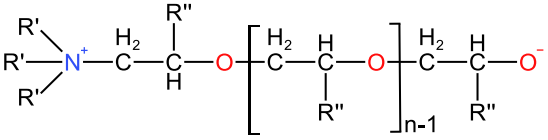
İlerleme 2



12)

İlerleme 3 (Homopolimerizasyon)





13)

Şekil 1.5. Üçüncül aminler ve tiyollerin mevcut olduğu epoksi polimerizasyonlarında ana reaksiyon basamakları [3].

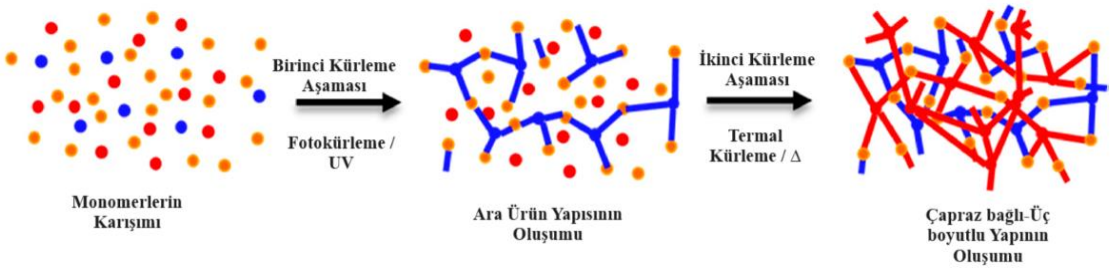
Tiyol-en ve tiyol-epoksi sistemlerinin kombinasyonu literatürde deneysel olarak birkaç grup tarafından araştırılmıştır. Cariosca ve ark. diş uygulamaları için tiyol-en/tiol-epoksi hibrit sistemleri üzerinde çalıştı. Katalizör olarak üçüncül bir amin kullandılar ve ilk kürleme aşamasından sonra tiyollerin düşük aktivitesi nedeniyle epoksit yan reaksiyonunun homopolimerizasyonunun meydana geldiğini bildirdiler [8]. Carlborg ve ark., stokiyometrik olmayan tiyol-en/tiyol-epoksi karışımlarından, farklı dalga boylarında aktive edilmiş bir foto başlatıcı ve bir fotobaz ile iki aşamalı UV kürleme kullanarak termosetler hazırladı. Bununla birlikte, tiyol-epoksi reaksiyonunun ortamda tiyol varken gerçekleştiğini, böylece tiyol-epoksi sistemlerinde homopolimerizasyonun gözlendiği gösterilmiştir [3]. Guzman ve ark., tiyol-en/tiyol-epoksi reaksiyonlarını birleştiren, stabilite sınırlamalarının üstesinden gelen ve istenmeyen yan reaksiyonların meydana gelmediği yeni bir ikili kürleme sistemini öne sürdüler [24]. Saharil ve ark. mikroakışkan çiplerin üretimi için stokiyometrik olmayan iki aşamalı tiyol-en/tiyol-epoksi sistemleri kullandı. İlk aşamada fotokürleme, ikinci aşamada ise (termal kürleme) 70 °C sıcaklıkta kürleme gerçekleştirilmiştir [25]. Bununla birlikte, tiyol-en ve tiyol-epoksi sistemleri hakkında rapor edilmiş herhangi bir kuantum kimyasal modellemenin yapıldığı araştırma bulunmamaktadır.

1.2.1. İkili kürleme sistemlerinde ara ürün oluşumunun avantajları

Ara ürünler, nihai ürün olmayan ancak üretim sürecinde nihai ürünleri oluşturmak için kullanılan ürün veya malzemeleri ifade eder. Bu ara ürünler genellikle bir tedarik zincirinin parçasıdır ve tüketicilere satılmaya hazır nihai ürünler haline gelmeden önce daha fazla işleme veya montaja tabi tutulma imkanı sağlamaktadır. Ara ürünler, imalat ve üretim endüstrilerinde çok önemli bir rol oynamaktadır. Nihai ürünlerin oluşturulmasında ham madde, bileşen veya alt montaj olarak kullanılırlar [4, 26]. Üreticiler, ara ürünleri nihai ürüne dönüştürmek için kesme, şekillendirme, montaj ve son işlem gibi çeşitli işlemlerle değer katarlar [4, 27, 28].

Tiyol-en/tiyol-epoksi kürleme tekniği, üretimi daha yönetilebilir hale getiren etkili bir yöntem olarak geliştirilmiştir [5]. İdeal olarak ikili kürleme prosedürünün ilk adımı, tiyol-en polimerizasyon prosedürünü kullanarak stabil bir ara malzeme elde etmektir. Bir ürünün istenen niteliklerini elde etmek için daha fazla çapraz bağlanma sağlayan bir temel uyarıcının tanıtılmasıyla ikinci kürleme adımına geçilir (Şekil 1.6). Tiyol-en/tiyol-epoksi

bileşiminin formülasyonunu değiştirerek bu yaklaşım, son sertleştirmeden önce ara ürünün depolama problemini çözen stabil bir ara ürünün elde edilmesine olanak tanır [5].



Şekil 1.6. İkili kürleme sistemlerinde ara ürün yapısının oluşumu [29].

1.3. Radikal Polimerizasyonu

Radikal polimerizasyon, tekrarlanan ve daha küçük birimlerden oluşan, büyük moleküller olan polimerleri oluşturmak için kullanılan kimyasal bir işlemdir [30]. Bu süreçte, oldukça reaktif türler olan serbest radikaller başlatıcılar tarafından üretilir. Bu radikaller daha sonra monomerlerle reaksiyona girerek bunların birbirine bağlanmasına ve uzun zincirler veya ağlar oluşturmasına neden olur. Bu tür polimerizasyon, nihai ürünü oluşturmak için çeşitli monomerlerin polimerize edildiği plastik gibi malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılır. Başlatma adımında ve tüm polimerizasyon süreci boyunca serbest radikallerin yer alması nedeniyle "radikal" olarak adlandırılmaktadır [31].

Radikal mekanizma, serbest radikallerin oluşumunu, reaksiyonunu ve yayılmasını içerir. Serbest radikaller, eşleşmemiş elektronlara sahip oldukça reaktif kimyasal türlerdir, bu da onları kararsız hale getirir ve elektron eşleşmeleri sağlamak için diğer moleküllerle reaksiyona girmeye eğilimli kılar [32].

Radikal mekanizmalar, polimerizasyon, yanma ve bazı organik reaksiyon türleri dahil olmak üzere çeşitli kimyasal işlemlerde önemlidir. Karmaşık reaksiyon yollarına yol açabilirler ve organik kimya alanında kapsamlı olarak incelenirler. Radikal polimerizasyonun kinetiği, radikal polimerizasyon işlemleri yoluyla polimerlerin oluşumunda yer alan reaksiyon hızlarının ve mekanizmalarının incelenmesini ifade eder. Bununla birlikte, polimerizasyon kinetiği, tepkimeye girenlerin derişimleri, sıcaklık, başlatıcıların ve diğer faktörlerin polimer zincirlerinin büyüme hızını ve polimer

ürününün son özelliklerini nasıl etkilediğinin anlaşılmasını içerir. Radikal polimerizasyon kinetiğinin bazı önemli adımları şunlardır [33]:

- *Başlama:* Başlama adımı, tipik olarak bir başlatıcı molekülün homolitik bağ kırılması yoluyla serbest radikallerin oluşumunu ve oluşan radikallere monomerlerin katılmasıyla monomerik radikalin oluşumunu içerir. Başlatma hızı, başlatıcı konsantrasyonu ve sıcaklık gibi faktörlere bağlıdır. Bu ısı, ışık veya kimyasal başlatıcılar tarafından başlatılabilir. Radikal polimerizasyonda, bir başlatıcının kimyasal bağı homolitik kırılarak iki radikal oluşturabilir. Başlama hızı R_b, aşağıdaki denklemle verilir;

$$R_b = \frac{d[R_1\bullet]}{dt} = -\frac{d[I_1\bullet]}{dt} - \frac{d[I_2\bullet]}{dt} = k_{b,1}[M][I_1\bullet] + k_{b,2}[M][I_2\bullet] \quad \textbf{(1.1)}$$

Burada, R_b başlama hızı, I_1 ve I_2 bağ kırılması sonucunda oluşan başlatıcılar, $k_{b,1}$ ve $k_{b,2}$ birinci ve ikinci başlatıcı radikaller için başlatma hızı katsayıları, M monomer olarak tanımlanmıştır. Genellikle simetrik başlatıcılar kullanılmakta olup oluşan radikaller özdeş olduklarından ($[I_1\bullet]=[I_2\bullet]=[I\bullet]/2$) başlatma hız katsayısı k_b, $I_1\bullet$ ve $I_2\bullet$ başlatıcı radikal derişimi için bireysel başlatma hız katsayılarının bir bileşimi olarak verilir;

$$R_b = k_b[M][I\bullet] \quad \textbf{(1.2)}$$

$$k_b = \frac{k_{b,1} + k_{b,2}}{2} \quad \textbf{(1.3)}$$

- *Yayılma (katılma, ilerleme):* Yayılma, monomer birimlerinin aktif polimer zincir uçlarına (radikallere) art arda eklenmesiyle polimer zincirlerinin büyümesini içerir. Yayılma hızı, monomerlerin konsantrasyonuna ve büyüyen radikallerin monomerlerle reaktivitesine bağlıdır. Bir makroradikalin bir monomer birimine eklenmesi aşağıdaki hız kanunu ifadesi ile açıklanabilir;

$$-\frac{d[M]}{dt} = \sum_i k_y^i[R_b\bullet][M] \quad \textbf{(1.4)}$$

k_y^i, [M] monomer konsantrasyonu ve $[R_b\bullet]$ serbest radikal konsantrasyonu olmak üzere, zincir uzunluğu i olan bir makroradikalin yayılma hızı katsayısıdır. Yayılma reaksiyonunun, yüksek monomer dönüşümlerine, yani reaksiyon ortamının yüksek viskozitelerine kadar kimyasal olarak kontrol edildiği genel olarak kabul edilir. Bu,

yayılma hızı katsayısının %80'e kadar monomer dönüşümlerinden bağımsız olduğu anlamına gelir [33].

- *Sonlanma:* Sonlanma reaksiyonları, iki radikalin birleşimi veya transfer reaksiyonları gibi çeşitli mekanizmalar yoluyla meydana gelebilir. Sonlandırma hızı zincir uzunluğu dağılımını ve genel polimerizasyon hızını etkiler. Serbest radikal konsantrasyonunun zamanla değişimini tanımlayan sonlandırma adımı için hız kanunu ifadesi aşağıda ki denklem ile verilir [34];

$$-\frac{\mathrm{d[R\bullet]}}{\mathrm{dt}} = \sum_i \sum_j 2k_s^{i,j}[R_{b,i}\bullet][R_{b,j}\bullet] \quad \textbf{(1.5)}$$

i ve j endeksleri, sonlanan makroradikallerin bireysel zincir uzunluklarını gösterir.

- *Zincir Transferi:* Zincir transfer reaksiyonları, polimer zincirlerinin dallanmasına veya sonlandırılmasına yol açabilir. Zincir transfer maddelerinin varlığı polimerin moleküler ağırlık dağılımını etkileyebilir. Transfer reaksiyonunun hızı, aşağıdaki denklemle ifade edilen transfer maddesi TX'in tüketimiyle tanımlanır:

$$-\frac{\mathrm{d[TX]}}{\mathrm{dt}} = \mathrm{k_{tr}[R\bullet][TX]} \quad \textbf{(1.6)}$$

burada $\mathrm{k_{tr}}$ transfer hızı katsayısıdır, [TX] transfer ajanı konsantrasyonudur ve [R•] serbest radikal konsantrasyonudur. Aktarım hızı katsayısı genellikle yayılma hızı sabiti k_p ile zincir transfer hız sabiti k_{tr}'nin bir oranı olarak rapor edilir. Ortaya çıkan büyüklüğe zincir transfer katsayısı, C denir:

$$\mathrm{C} = \frac{\mathrm{k_{transfer}}}{\mathrm{k_{yayılma}}} \quad \textbf{(1.7)}$$

Genel polimerizasyon hızı, *kararlı hal yaklaşımı* (steady state approximation) yardımıyla hesaplanır. Kararlı durum yaklaşımı, bir ilk indüksiyon periyodundan sonra, ara maddelerin derişimlerinin sıfırdan büyük değerler aldığı bir aralık olduğunu ve polimerizasyonun büyük bir bölümünde, tüm reaksiyon ara maddelerinin (radikal türlerin) toplam derişimlerinin değişim hızlarının ihmal edilebilir derecede küçük olduğunu varsayar [35]. Serbest radikal polimerizasyonu için kararlı hal yaklaşımına göre, başlama nispeten düşük hızda ancak süreklidir. Aktif radikal konsantrasyonu arttıkça sonlanma hızlanır ve aktif radikalleri uzaklaştırır (öldürür).

Genel homopolimerizasyon hızı (Eşitlik 1.8) eşitliğinde yer alan hız sabiti k, yayılma tepkimesi hız sabiti, başlatıcının bozunma tepkimesi hız sabiti, başlatıcının etkinliği ve sonlanma tepkimesi hız sabitleri ile ilişkili bir oran olarak ifade edilir (Eşitlik 1.9) [36].

$$R_p = k[I]^{1/2}[M] \quad \textbf{(1.8)}$$

Bu durumda, k ifadesi

$$k = \frac{k_y}{k_s^{1/2}}(f k_d)^{1/2} \quad \textbf{(1.9)}$$

burada k_y yayılma hızı sabiti, k_s sonlanma hızı sabiti, f başlatıcı verimliliği, k_d başlatıcının parçalanması için hız sabiti, I başlatıcının konsantrasyonu ve M monomerin konsantrasyonudur.

Serbest radikal polimerizasyonuna etki eden faktörlere kısaca değinilecek olursa;

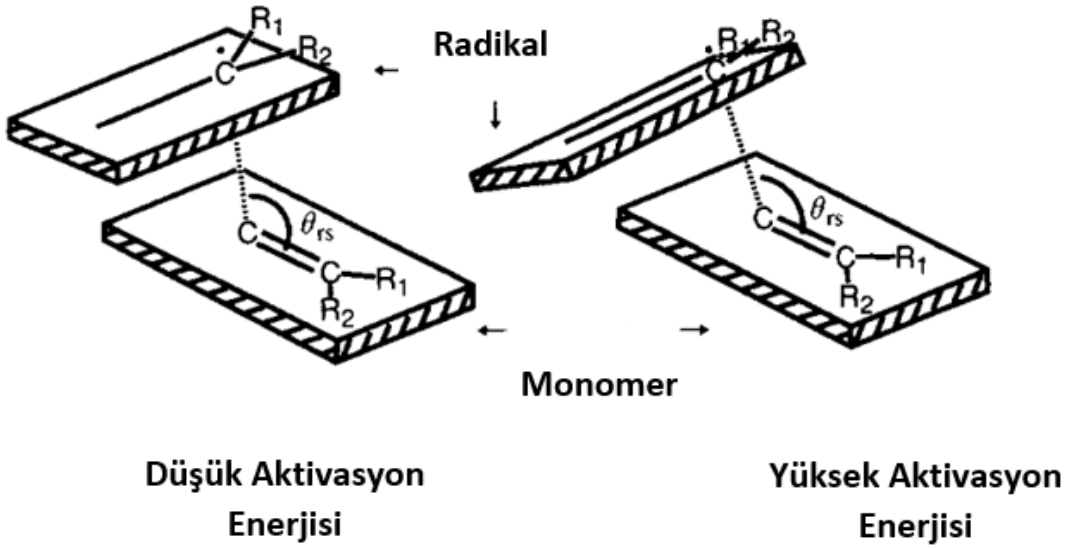
- Molekül Ağırlığı ve Çoklu Dağılım (Polidispersite): Radikal polimerizasyonun kinetiği, elde edilen polimerin moleküler ağırlığını ve çoklu dağılımını etkiler. Yüksek başlatıcı konsantrasyonları ve başlatma hızları, daha düşük moleküler ağırlığa ve daha geniş moleküler ağırlık dağılımına sahip polimerler üretme eğilimindedir.
- Sıcaklık: Sıcaklığın radikal polimerizasyonun kinetiği üzerinde önemli bir etkisi vardır. Daha yüksek sıcaklıklar genellikle reaksiyon hızlarını artırır ancak aynı zamanda yan reaksiyonlara veya istenmeyen sonuçlara da yol açabilir.
- İnhibitörler: İnhibitörler radikalleri yakalayarak radikal polimerizasyonu yavaşlatabilir veya sonlandırabilir. Bazen polimerizasyon reaksiyonlarını kontrol etmek için kullanılırlar.

Bu kinetik faktörlerin anlaşılması, spesifik moleküler ağırlıklar, moleküler ağırlık dağılımları ve yapılar gibi istenen özelliklere sahip polimerler üretmek amacıyla radikal bir polimerizasyon reaksiyonunun koşullarının uyarlanmasında çok önemlidir. Kinetik modelleme ve deneysel çalışmalar, çeşitli uygulamalar için radikal polimerizasyon proseslerinin optimize edilmesinde temel araçlardır [33].

1.3.1. Monomer yapısı ve reaktivitesi: elektronik ve entropik etkiler

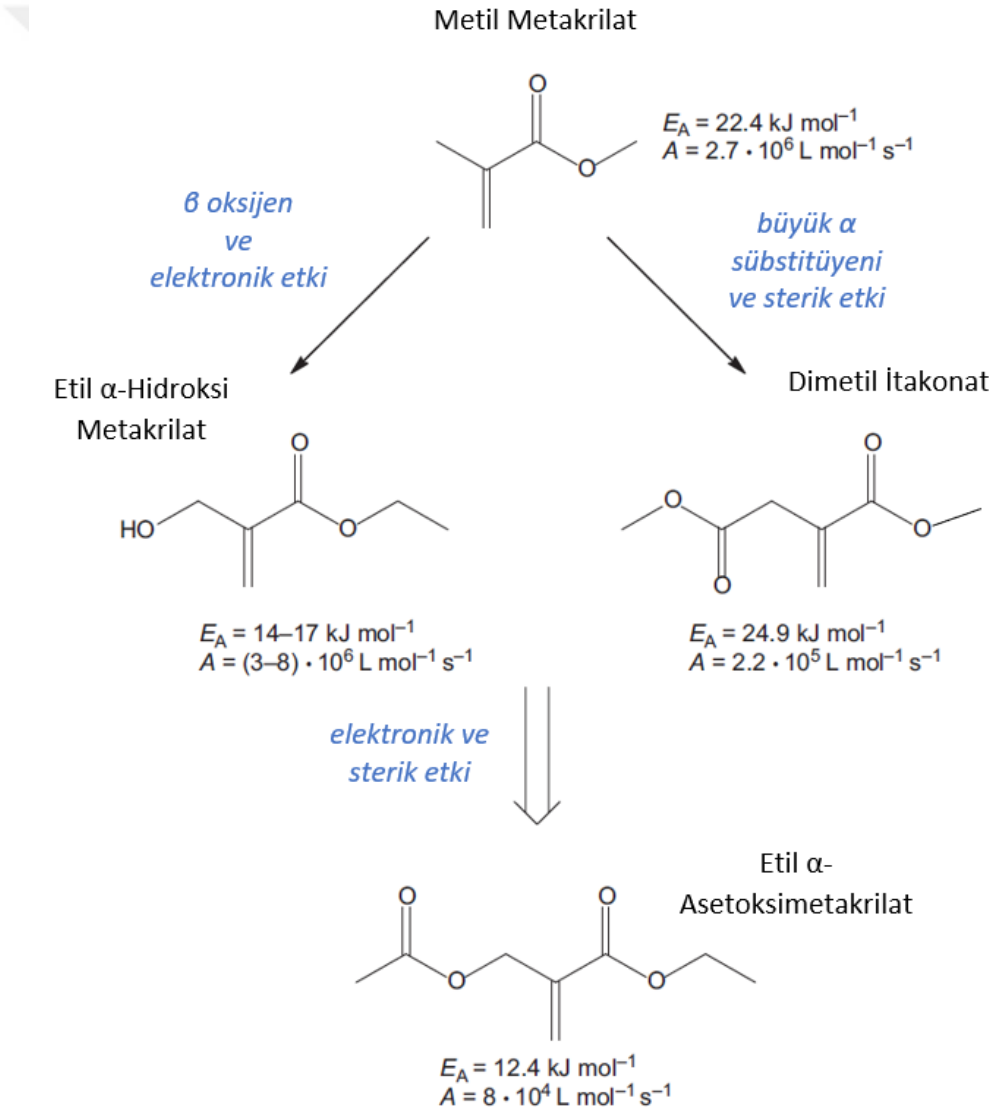
Yayılma hızı katsayısının mutlak değeri, monomer biriminin doğası ve yayılan radikalin reaktivitesi tarafından yönetilir. Hem entropik hem de elektronik faktörler, yayılma hızı

katsayısının ve aktivasyon parametrelerinin (Ea ve A) mutlak değerini etkiler [37, 38]. Yayılan radikalin reaktivitesi ile monomer birimlerinin reaktivitesi arasında ters korelasyon olduğu bilinmektedir. Örneğin metakrilatlar, akrilatlardan birkaç kat daha reaktiftir ancak poliakrilat radikalleri, poli(metakrilat) radikallerinden önemli ölçüde daha reaktiftir [39]. Polimerizasyon ve zincir büyümesinin gerçekleşmesi için, serbest makroradikalin 10^9 etkisiz çarpışmadan sağ çıkabilecek kadar uzun yaşaması zorunludur [33]. Monomerin bir yayılma reaksiyonuna katılması, olası herhangi bir bozulma reaksiyonundan veya diğer yan reaksiyondan önce gerçekleşmelidir [40, 41]. Çift bağın aktivasyonu ve yayılan radikalin stabilizasyonu yoluyla polimerizasyon daha kolay ilerleyebilir. Ancak, C=C çift bağındaki karbon atomuna bağlanacak olan sübstitüye grup monomerdeki çift bağın reaktivitesini artırabilecekken, reaktif ucun ilerlemesinde sterik etkiye de neden olabilir. Sterik olarak engellenmiş monomerlerin yayılması için mekanik bir model önerilmiştir [42]. Bu modelde, yayılan radikal ve monomer, monomerin $C_\alpha - C_\beta$ bağları ile yayılan radikal arasında belirli bir açıda π-elektronları ve eşleşmemiş elektronun maksimum örtüşmesine ulaşır. Yayılma reaksiyonu sterik olarak engellenirse, bağ oluşumu enerjik olarak baskılanmaz, ancak radikal ve monomerin, bağ oluşumunun meydana gelebileceği şekilde birbirine yaklaşma olasılığı azalır (Şekil 1.7). Dolayısıyla entalpik etkiler entropik etkilerle yarış halindedirler.



Şekil 1.7. Radikal katılması için önerilen geçiş konumu geometrisi [42].

Farklı monomerler kullanılarak elektronik ve sterik katkılar Şekil 1.8'de gösterilmektedir. Elektronik etkiler, aktivasyon enerjisi Ea'ya yansıtılırken, sterik etkiler ön üstel faktör A ile ilişkilidir. Metil metakrilattan dimetil itakonata geçildiğinde [43], üstel faktörde yaklaşık 10 kat düzeyinde önemli bir azalma gözlemlenir. Bu azalma, yayılan dimetil itakonat radikalinin sterik olarak daha kısıtlı olmasından kaynaklanmaktadır. Metil metakrilattan etil α-hidroksi metakrilata geçişte ön-üstel faktör değişmeden kalır, ancak ilave β-oksijen atomunun elektronik etkisi nedeniyle aktivasyon enerjisi azalır. Her iki etki de tek bir monomerde birleşerek aktivasyon enerjisinde ve üstel faktörde bir azalmaya neden olabilir. Bu, farklı monomerler kullanılarak aktivasyon parametrelerine farklı katkıların (yani sterik ve elektronik katkıların) etkisini göstermektedir [33].



Şekil 1.8. Farklı monomerler üzerinde elektronik ve sterik katkıların şematik gösterimi [33].

1.3.2. Tiyol-En/Tiyol-Epoksi Sürecinde Radikal Aracılı Tiyol-Epoksi Reaksiyonu

Genellikle, ikili kürleme sistemleri oldukça karmaşıktırlar ve 1.3.1 alt başlığında açıklandığı gibi, monomerlerin yapısı reaktiviteyi önemli ölçüde etkiler. Bu, kısmi süreç çakışmasına neden olabildiği gibi, aşamalardan birinde dönüşümün kısıtlanmasına neden olabilir. İstenilen son ürünleri elde etmek için monomerlerin dönüşüm oranları çeşitli çalışmalarla ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir [10]. Guzman ve ark. alken ve tiyol gruplarının dönüşümünün tamamlanmadığını ve reaksiyonun yalnızca tiyol-en yoluyla meydana gelmesi durumunda reaktanların tam dönüşümünün beklenmesi gerektiğini bildirdi [5]. Bunu takiben Carioscia ve ark. tiyol-en ve tiyol-epoksi reaksiyonlarının kürleme dizisinin, değişen dönüşüm seviyelerine ve mekanik özelliklere sahip tiyol-en-epoksi ağları verdiğini gösterdi. Ayrıca epoksitlerin homopolimerizasyon ve kopolimerizasyon dereceleri de değerlendirildi [8]**.** Buna ek olarak, Carlborg ve ark. dönüşüm oranlarının ilk kürleme aşamasından sonra düşük iken, ikinci kürlemeden sonra arttığını ve termal kürlemeden dolayı tam dönüşümün gerçekleştiğini bildirmiştir [3].

Tiyol-en/tiyol-epoksi ikili kürleme sistemlerinde, tiyol türleri, sertleştirme işlemleri için bir yan reaksiyon olarak epoksi halkalarının erken homopolimerizasyon potansiyeline sahip olan tiyol-en adımında olumsuz katkıda bulunabilirler. Ancak, tiyol ve epoksit arasındaki reaksiyon oda sıcaklığında yavaş bir davranış sergilemektedir [25]. Aşamaların çakışmasını önlemek için, ikinci aşamanın 70 °C'de üçüncül bir amin katalizörü ile başlatılması önerildi [8]. Ancak ilk aşamadaki ürünün sadece 1-2 gün kararlı kalabildiği bildirildi.

Stokiyometri etkisini araştırmak amacıyla, stokiyometrik olmayan bir tiyol-en ve tiyol-epoksi karışımı, ısıyla sertleşen malzemeleri üretmek için bir foto başlatıcı ve bir foto bazı kullanan ikili bir UV kürleme işlemine maruz bırakıldı. Depolama sorunu, çalışmada vurgulanan, epoksi fotopolimerizasyonun varlığı nedeniyle yalnızca 24 saatlik kullanım ömrüne sahip ilk aşama ürünün kararsızlığından kaynaklandığı bildirilmektedir [3]. Öte yandan Guzman ve ark., ardışık tiyol-en/tiyol-epoksi işlemlerini birleştiren, stabilite kısıtlamalarının üstesinden gelen ve gizli bir katalizör kullanılarak istenmeyen yan reaksiyonlara yol açmayan benzersiz bir ikili kürleme sistemi önerdiler. Bu yenilikçi hibrit sistem, ilk aşamada radikal tiyol-en reaksiyonunu tetikler ve ikinci aşamada, tiyolat aktif türleri üreten baz katalizli tiyol-epoksi reaksiyonunda belirli bir sıcaklıkta gizli

katalizör olarak bir amin açığa çıkarır. Bu nedenle ikinci kürleme işlemi kontrollü bir şekilde başlatılabilmektedir [24]. Yukarıda belirtilen deneysel çalışmalara dayanarak, ikili kürleme işleminin her adımında en yüksek kürleme derecesini elde etmek için, uygun katalizör veya başlatıcı oranının kullanılması, gerekli reaksiyon süreleri ve optimum reaksiyon koşullarının kullanılması olarak özetlenebilir [44]. Öte yandan, baz katalizli anyonik polimerizasyon aşamasında foto-başlatıcı ile indüklenen tiyol-epoksi "click" reaksiyonları geçekleştirilmiştir [45, 46], ve üçüncül aminler de tiyol-epoksi ikili kürleme sistemlerinde katalizör olarak kullanıldı [8].

Alkali metallerin düşük maliyeti, yüksek doğal bolluğu ve dengeli küresel dağılımı, değerli metallere uygun bir alternatif olarak hizmet edebileceklerini düşündürmektedir. Ancak, alkali metallerin katalizörler olarak kullanılmasıyla ilgili birkaç önemli zorluk, doğal reaktivitelerinden kaynaklanır ve bu da stabiliteleri ve seçicilikleri ile ilgili sorunlara yol açar. Düşük değerlikli baz metal kompleksleri genellikle oksitleyici koşullara duyarlıdır ve bu nedenle sentezleri için inert bir atmosfer gerektirir. Geçiş metalleriyle ilgili ek bir zorluk, değerli metallerde yaygın olan iki elektronlu redoks olaylarının aksine, tek elektronlu transfer işlemlerinden geçmeyi doğal olarak tercih etmeleridir. Genellikle alkali metaller için gözlenen tek elektron transfer olayları, serbest radikallerin oluşumuna yol açabilir. Bu reaktif türlerin seçici olmayan bir şekilde kontrol edilmesi ve ürün üretilmesi zordur. Alkali metal katalizörler düzenli olarak, genellikle paramanyetik komplekslere yol açan zayıf bir ligand alanı içerir [47].

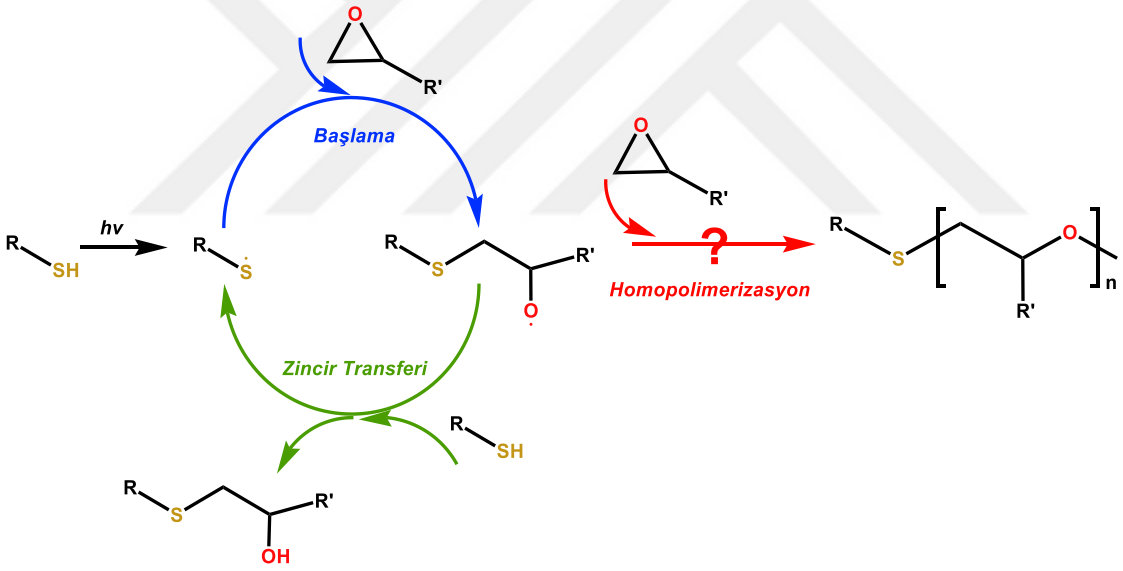
Buna ek olarak, baz katalizörler biyomedikal uygulamalar için biyo-uyumlu değillerdir, hatta toksik oldukları bildirildi [48].

Bununla birlikte, üçüncül aminler tarafından katalize edilen termal tiyol-epoksi reaksiyonu o kadar hızlı gerçekleşir ki, sıralı tiyol-en ve ardından tiyol-epoksi reaksiyonu ile ara malzemeler üretme olasılığı yoktur [10], dolayısı ile tek kaptaki bir karışımda kullanılması da depolama sorununa yol açmaktadır [49].

Birçok deneysel çalışma tiyol-en/tiyol-epoksi sisteminin ara ürününün kararsızlığını vurgulamıştır [3, 24, 25]. Meydana gelen sorun, ekzotermik tiyol-en kürleme aşamasındaki sıcaklık artışının, epoksi halkalarına nükleofil veya radikal katılımı için gereken eşik enerjisine ulaşılmasına izin vermesiyle ilgilidir. Bu olası yan reaksiyonlar, ikili kürlemenin örtüşmesine her bir katkının önemini anlamak için ayrı ayrı

değerlendirilebilir. Bu tez konusu kapsamındaki amaçlardan birisi "tiyol-en/tiyol-epoksit" ikili kürleme sürecinde birinci aşama ürününün kararsızlığına neden olabilecek radikal aracılı tiyol-epoksi mekanizmasının incelenmesidir.

Bu mekanizmaya göre, birinci kürleme aşamasındaki tiyol-en polimerizasyonunun bir gereği olarak, reaksiyon ortamındaki alkil tiyoksi radikalleri, yayılma aşamasında da ara alkoksit radikalini oluşturmak üzere epoksi halkası ile reaksiyona girebilir. Radikal türler, reaksiyon ortamındaki tiyol moleküllerinin önemli ölçüde zayıf S-H bağlarından hidrojen atomlarını kolaylıkla çıkarabilir ve bu da zincir transfer reaksiyonlarını teşvik eder. Bu arada yeni bir alkil tiyoksi radikali üretilir ve bir hidroksil grubu içeren bir tiyoeter ürünü oluşur. Ara alkoksit radikali diğer epoksitlerle reaksiyona girerse homopolimerizasyon sağlanır. Bu yaklaşımın amacı, tiyol-en/tiyol-epoksi ikili kürleme sisteminde radikal aracılı tiyol-epoksit reaksiyonlarının meydana gelip gelmediğini açıklığa kavuşturmaktır.



Şekil 1.9. Radikal aracılı Tiyol-Epoksi reaksiyon mekanizması [50].

1.4. Aynonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyon, aktif merkezi negatif yüklü olan ve anyonik bir başlatıcı ile başlatılan zincir büyüme polimerizasyonudur. Bu işlem, iyi tanımlanmış yapılara ve yüksek moleküler ağırlığa sahip çok çeşitli polimerlerin sentezlenmesi için kullanılır. Anyonik polimerizasyon, farklı türde başlatıcılar ve mekanizmalar içeren radikal veya katyonik polimerizasyon gibi diğer polimerizasyon yöntemlerinden farklıdır [51].

Avantajlarından biri, polimerizasyon prosesi üzerinde daha iyi kontrol sağlayarak iyi tanımlanmış polimer yapıları ortaya çıkarmasıdır. Bu, polimer zincirlerinin sonlandırılıp yeniden başlatılabildiği "canlı polimerizasyon" koşullarına yol açabilir, bu da kontrollü molekül ağırlıklarına ve dar molekül ağırlığı dağılımlarına sahip blok kopolimerlerin veya homopolimerlerin sentezine izin verir [52].

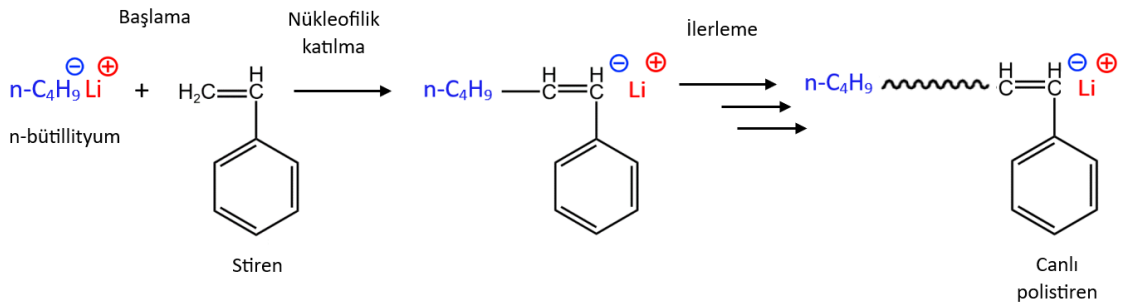
Anyonik polimerizasyon genellikle (i) stiren, 1,3-butadien ve izopren gibi konjuge hidrokarbon monomerleri; (ii) alkil (met)akrilatlar dahil elektronca yoksun olan polar monomerler; ve (iii) etilen oksit ve e-kaprolakton gibi siklik monomerler ile gerçekleşmektedir [51].

Bu monomerler aktif anyonik türlerle kolaylıkla reaksiyona girer. Anyonik polimerizasyon, anyonik başlatıcıları devre dışı bırakabilen safsızlıklara, neme ve oksijene karşı oldukça hassas olabilir. Bu nedenle başarılı bir polimerizasyon için sıkı önlemler ve sıkı saflaştırma teknikleri gereklidir [51]. Polietilen, polibutadien ve polistiren dahil olmak üzere çeşitli sentetik polimerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimer yapısı üzerinde hassas kontrol sağlama yeteneği, onu polimer özelliklerinin dikkatle ayarlanması gereken uygulamalarda değerli kılmaktadır [53]. Anyonik polimerizasyon mekanizmasını oluşturan adımlar aşağıda ki gibi sıralanabilir:

- Başlatıcı Anyonun Oluşumu: Genellikle çözücü ortamında başlatıcı çözündürülerek iyonlarına ayrıştırılır. Reaksiyon, başlatıcı anyonun oluşmasıyla başlar. Yaygın başlatıcılar arasında alkali metaller (örneğin sodyum, potasyum) veya organometalik bileşikler (örneğin alkil lityum veya Grignard reaktifleri) bulunur.
- Monomer Saldırısı: Başlatıcı anyonu (I^-), tipik olarak elektron açısından yoksun bir bölgeye sahip bir vinil monomere saldırarak, yeni bir σ bağı oluşurken C=C çift bağındaki π bağı heterolitik olarak kırılır.
- Aktif Türlerin Yenilenmesi: Bu süreç, daha ileri reaksiyonlara girebilecek yeni bir anyonik tür üretir. Bu yeni tür ek monomer molekülleriyle reaksiyona girdiğinden reaksiyon tekrarlanarak ilerleyebilir.
- Sınırlı Sonlandırma: Anyonik polimerizasyon tipik olarak radikal polimerizasyonla aynı şekilde sonlandırma reaksiyonlarını içermez. İşlem, aktif anyonik türler devre dışı bırakılıncaya veya tüketilinceye kadar devam edebilir. Bununla birlikte, alkol veya

aktif türlerle reaksiyona girebilen başka bir bileşik gibi uygun bir sonlandırma maddesinin eklenmesiyle reaksiyonun kasıtlı olarak sona erdirilmesi mümkündür.

- Sıralı Monomer İlavesi: Anyonik polimerizasyon, polimerizasyon prosesi üzerinde mükemmel kontrol sağlar. Başlatma sırasında üretilen aktif anyonik türler aktif kalır ve büyüyen polimer zincirine sırayla monomerler ekleyebilir.
- Kontrollü Molekül Ağırlığı: Bu kontrollü doğa, iyi tanımlanmış yapılara ve kontrollü moleküler ağırlığa sahip polimerlerin sentezine olanak tanır ve bu da dar moleküler ağırlık dağılımlarına neden olur [51].
- Polar Çözücüler: Anyonik reaksiyonlar tipik olarak tetrahidrofuran (THF) veya dimetil eter (DME) gibi polar çözücülerde meydana gelir. Bu solventler anyonik türleri stabilize etmeye, monomer ilavesini kolaylaştırmaya ve yan reaksiyonları önlemeye yardımcı olur [54].



Şekil 1.10. n-BuLi ile stirenin başlama ve ilerleme aşamalarının şematik gösterimi [51].

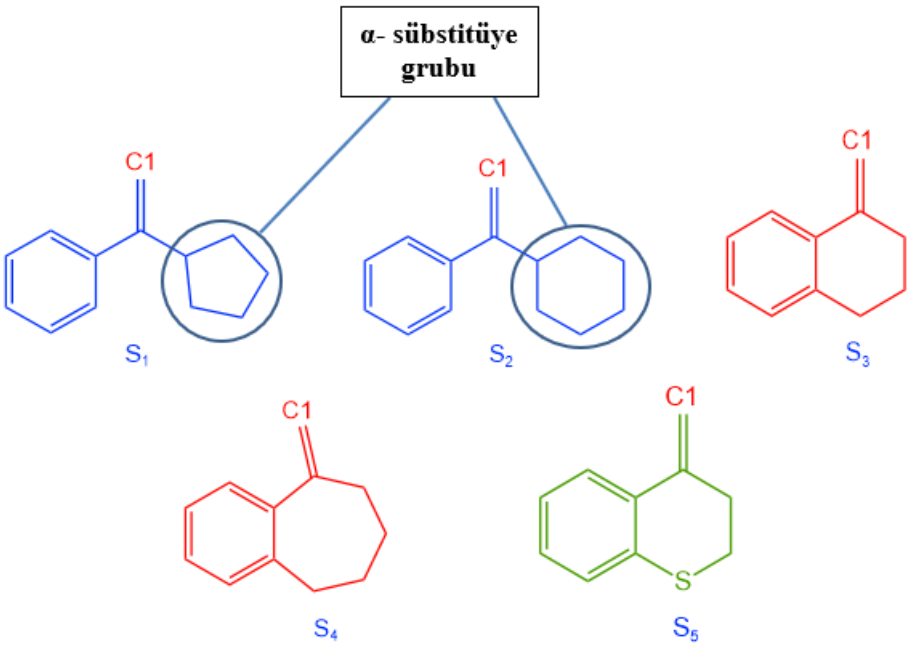
Yukarıdaki adımlar, özellikle anyonik polimerizasyon bağlamında, anyonik reaksiyonlar için genel mekanizma formülasyonunun ana hatlarını çizmektedir. Belirli reaksiyonların, reaktanlara ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak mekanizmalarda farklılıklar olabileceğini dikkate almak önemlidir, ancak başlatma, yayılma ve bazı durumlarda sonlandırma ilkeleri, anyonik reaksiyonlarda ortaktır.

1.4.1. Anyonik polimerizasyon: yapı-reaktivite değerlendirilmesi

➢ Stiren Türevleri

Bai ve ark. Şekil 1.11'de gösterilen beş stiren türevinin yapı-reaktivite analizi üzerine bir çalışma sundular [55]. Bu monomerlerin yapıları hakkında dikkat çeken şu özellikler verilebilir; S_1 ve S_2 monomerleri, yapılarında α-sübstitüye grubu olarak sikloparafinlere

sahipken, S_3 ve S_4 vinil sübstitüye edilmiş benzo-sikloalkanlara sahiptir ve S_5 monomeri, S_3 ile benzer bir yapı sergilemektedir, ancak benzo-sikloalkan yapısında bir kükürt atomuna sahiptir.



Şekil 1.11. Halkalı sübstitüye gruplarına sahip Stiren türevlerinin yapıları.

Bu stiren türevleri ile gerçekleştirilen canlı anyonik kopolimerizasyon incelemesi, S_1 ve S_2'nin en düşük reaktiviteye sahip olduğunu, S_3 ve S_4'ün nispeten daha yüksek reaktivite sergilediğini S_5,'in ise bu beş monomer arasında en yüksek reaktiviteyi sergilediğini göstermiştir.

Açık bir biçimde görüldüğü üzere S_1 ve S_2'nin α pozisyonunda yer alan siklo alifatik grup serbest dönebilme kabiliyetine sahipken S_3, S_4 ve S_5 monomerlerinde bu davranış yoktur. Üzerinde çalışılan bu monomer setinde yer alan tüm monomerlerin α pozisyonu, polimerizasyon esnasında, sterik etkiye neden olmakla birlikte S_1 ve S_2 monomerlerinde bu etki daha kuvvetli hissedilmektedir. Bu özellik, S_1 ve S_2 monomerlerin reaktivetesinin daha düşük olmasıyla sonuçlanmasına katkı sağlamaktadır.

Bu monomerlerin elektronik doğaları incelendiğinde ise şu bulgular elde edilmiştir; stiren türevlerinin vinil grupları üzerindeki atomik yükün (NBO) analizi edilmesi sonucunda, S_5'in C1 karbonu üzerindeki atomik yükün (-0.364) diğer dört monomerden daha düşük olduğu, bu da S_5 monomerinde vinil grubunun nükleofilik saldırılar için diğer

monomerlere göre daha reaktif olduğu gerçeği ile örtüşmüştür. Dolayısı ile, C1 karbonu üzerindeki atomik yük ne kadar düşük ise, reaktivite o denli yüksek olacaktır. Ek olarak, S_5 (+0.823) ve S_3'ün (+0.995) boş en düşük enerjili molekül orbital enerjisi (LUMO) değerleri de S_4 (+1.257), S_1 (+1.238) ve S_2'den (+1.077) daha düşük saptandı ve burada C1'deki atomik yük ile benzer eğilim sergilediği görülmektedir.

Anyonun, nükleofilik katılması sırasında, monomerin en elektrofilik karbonu ile reaksiyona girmesi beklenir. En elektrofilik karbon, en yüksek LUMO yoğunluğuna ve en düşük negatif yüke sahip karbon atomudur. S_5'in canlı anyonik kopolimerizasyon sırasında S_3'ten daha yüksek reaktivite sergilemesinin nedeni, kükürt atomunun indüksiyon etkisi sergilemesinden dolayı, * CH_2 = C civarında elektron bulutu yoğunluğunun azalmasına ve reaktivitenin artmasına neden olmasıdır [55].

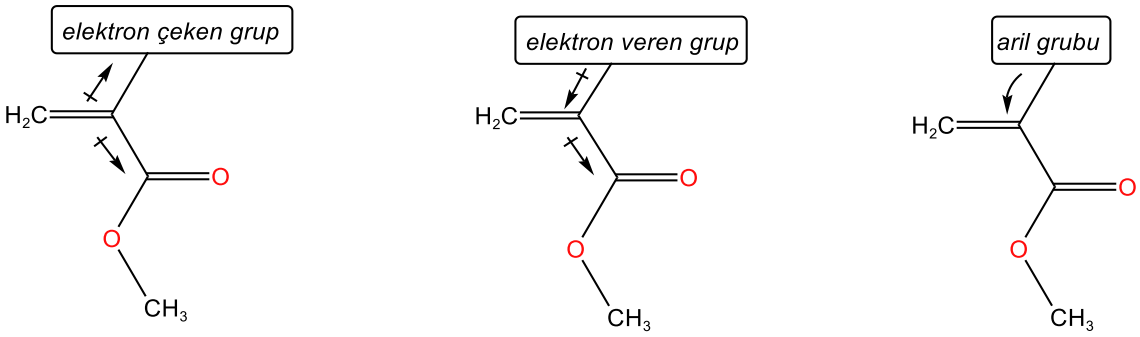
Tablo 1.1. Stiren türevlerinin DFT hesaplamaları ile elde edilmiş elektronik özellikleri [55].

Stiren Türevleri	C1* üzerindeki atomik yük	LUMO (eV)
S_5	-0,364 ⬇	+0,823 ⬇
S_3	-0,372	+0,995
S_4	-0,373	+1,257
S_1	-0,375	+1,238
S_2	-0,374	+1,077

* Yükler NBO (doğal atomik orbital) analizi ile elde edilmiştir.

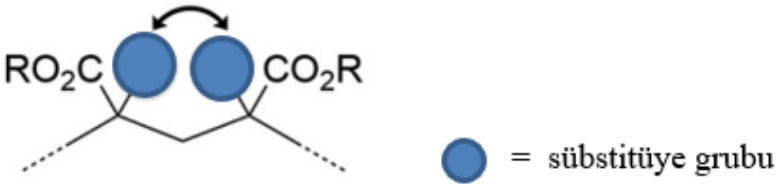
- **Akrilat Türevleri**

α-sübstitüye gruplarının türü, monomerlerin reaktivitesini ve polimerizasyon derecesini önemli ölçüde etkiler (Şekil 1.12). α-siyanoakrilatlar, havadaki nem tarafından başlatılan anyonik polimerizasyona uğrayan yapıştırıcılar olarak bilinirler. Anyonik polimerizasyondaki yüksek reaktivite, nitril grubunun elektron çekme etkisi ile indüklenir. Nitril grubu gibi bir elektron çeken grup, monomer reaktivitesini arttırırken, elektron veren bir grup ise, psödo-canlı radikal polimerizasyonu elde etmek için, yayılan radikali stabilize ederek kaptodatif bir etki ile sonuçlanır.



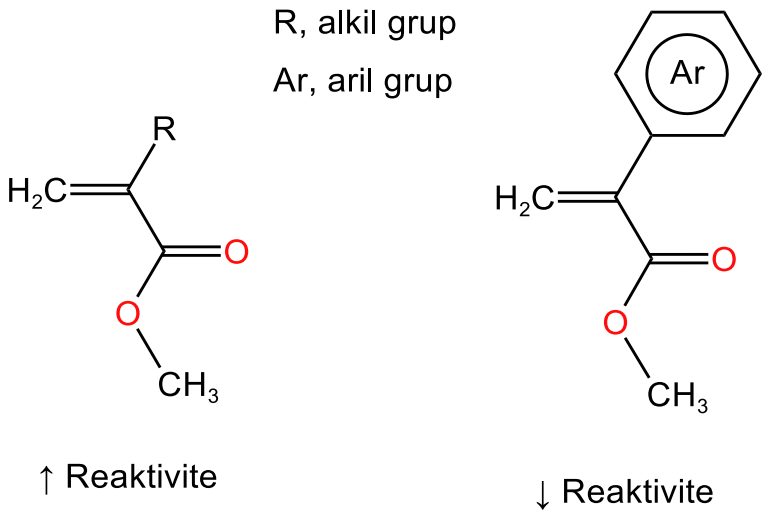
Şekil 1.12. Akrilatların çeşitli α-sübstitüye gruplarının elektronik davranışları.

Akrilatların α-sübstitüye ve β-sübstitüye pozisyonlarında işlevselleştirilmesi, asılı (pandant) grupların elektronik doğasının polimer omurgasına doğrudan dahil edilmesi anlamına gelir. Komşu birimlerdeki asılı grupları birbirine yakın olduğundan, asılı grupların sterik etkileri ortaya çıkar. Metil metakrilat ve birincil alkil sübstitüye gruplarına sahip diğer akrilatlar, anyonik ve radikal başlatıcılar kullanılarak polimerize edilebilir ve benzer reaktivite sergiler. İzopropil ve sikloheksil grupları gibi ikincil alkil sübstitüye gruplarına sahip olanlar anyonik ve radikal polimerizasyonda inaktiftir [56] çünkü α-sübstitüye akrilatların düşük reaktivitesi, asılı gruplarının sterik itmeyle diğer monomerlerin tepkimeye girmesinin engellemesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Sübstitüye gruplarının sterik itilmesi.

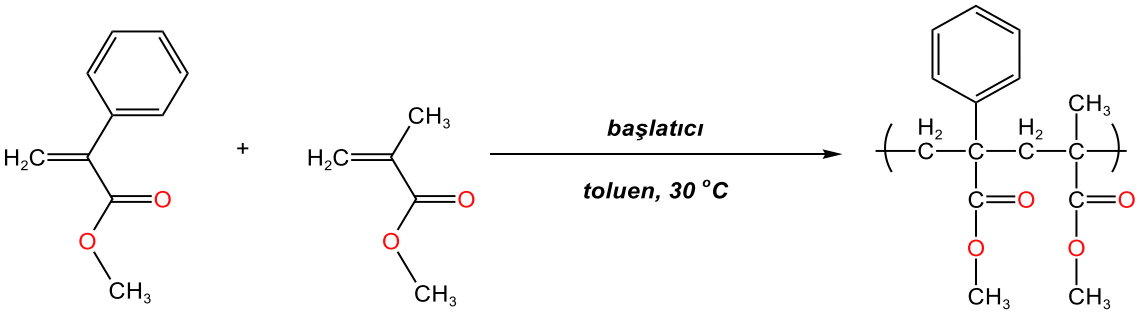
Chikanishi ve Tsuruta'nın α-sübstitüye akrilatlar üzerindeki öncü çalışmalarında, fenil grubunun rezonans etkisinden dolayı, bir fenilakrilatın, α-alkilakrilatlardan farklı reaktivite sergilediğini belirtmişlerdir [57].



Şekil 1.14. α-sübstitüye akrilatların reaktivite değerlendirilmesi.

Metil α-fenilakrilat, 0°C'nin üzerindeki toluen içinde anyonik homopolimerizasyona uğramaz; Fenil grubunun rezonans etkisi yayılmakta olan polimer anyonunu stabilize ederek monomerin reaktivitesinin azaltmasına neden olur. Buna ilaveten, sübstitüye grupları arasındaki büyük sterik itme, depolimerizasyonu teşvik eder. Bu nedenle, 0°C'nin üzerinde polimerizasyonun gerçekleşmesi beklenemez.

Ancak, metil metakrilat (MMA) ve Metil α-fenilakrilat (A)'nın kopolimerizasyonu, alternatif bir kopolimer sentezini mümkün kılar (Şekil 1.15); A'dan üretilen anyon, yine A ile reaksiyona giremezken MMA'nın daha küçük sterik etkisi nedeniyle onunla reaksiyona girmeyi tercih eder [56].



Şekil 1.15. α-arilakrilatların sıralı (alternating) anyonik polimerizasyonu.

Alfa poziyonundaki alkil grubunun monomerin elektronik doğasına katkısı ise Tablo 1.2'deki [58] akrilat ve metakrilatlarla kıyaslanmıştır. Akrilatların LUMO enerjilerinin metakrilatların LUMO enerjilerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Metakrilatların α pozsiyonunda elektron veren bir grubun ($-CH_3$) var olması, hem tepkimeye girecek olan C atomu üzerindeki yükün artmasına ve hem de LUMO enerjisinin yükselmesine neden olmaktadır. Her iki özellikteki artış da MMA'nın MA'ya göre neden daha az reaktif olduğu ile paralellik arz etmektedir.

Tablo 1.2. Akrilat türevlerinin kuantum kimyasal hesaplamaları ile elde edilmiş elektronik özellikleri [58].

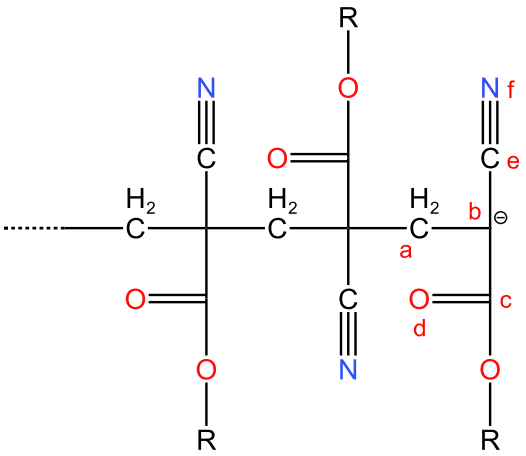
Monomer	C* atomu üzerindeki atomik yük	LUMO (eV)
Metil Akrilat (MA)	-0,15 ⬇	0,1040 ⬇
Metil Metakrilat (MMA)	-0,37	0,1045

*****Tepkimeye girecek olan C atomu için elektronik yük.

- **Siyanoakrilat Türevleri**

Anyonik polimerizasyon sırasındaki yüklerin esas olarak Siyanoakrilat (SA) polimerlerinin terminal CH_2 fragmanının karbon atomu üzerinde lokalize olduğu ve bunun monomer katılmasını yönlendirdiği bilinmektedir [59].

Sert-yumuşak asit-baz (HSAB) prensibi kapsamında, büyüyen polimer anyonunun, çift bağı yüksek oranda elektron çeken gruplara bağlı olan SA monomerleri gibi, güçlü asitler ile reaksiyona girecek güçlü bir baz olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, yük dağılımını analiz etmek, SA anyonik polimerizasyonunun nasıl ilerlediğini anlamak için çok önemlidir, çünkü polimerin negatif yüklü (Lewis bazik) kısmı, monomerdeki çift bağın pozitif polarize (Lewis asidik) ucu tarafından saldırıya uğrar. NBO popülasyon analizi, negatif yükün esas olarak polimerin reaktif ucuna yakın birkaç atom üzerinde dağıldığını doğrulamıştır ve bunlar Şekil 1.16'da a-f ile gösterilmiştir.



Şekil 1.16. Reaktif uçtaki atomları (a-f) gösteren poli (alkil-siyanoakrilat) yapısı.

Terminal atomlarda lokalize olan yükler, polimerizasyon derecesi arttıkça yaklaşık olarak sabit kalır. Uzunluk arttıkça polimer zinciri üzerindeki yükün daha falza delokalizasyonu gözlenmez. Bu sonuçlar, lokalize negatif yükün, polimer zincirin en son ucuna bağlı monomere bir sonraki serbest monomerin katılması ile polimerizasyonun sona doğru sürekli olarak yayıldığını göstermektedir. Sübstitüe grubunun özelliği değiştikçe, büyümekte olan polimer zincirinin reaktif ucunun ve tepkimeye girecek monomerin elektronik doğasının nasıl değiştiği Tablo 1.3'te verilmektedir. 2-Feniletil-SA monomeri için $\Delta E_{(HOMO–LUMO)}$ değeri 3,0 eV olarak saptanmıştır. Bu değer Metil-SA (3,65 eV), Etil-SA (3,61 eV) ve Alil-SA (3,47 eV) monomerlerinden oldukça düşüktür (Tablo 1.3). Bu, C=C çift bağına bağlı R grubunun elektronik doğasına bağlı olarak farklı LUMO enerjileri sergilemelerinden kaynaklanmaktadır. Fenil ve alil gruplarında bulunan π sistemleri monomerin LUMO enerjisini düşürmektedir ve bu durum reaktiviteyi artıracak yönde bir etki oluşturur. Diğer taraftan, aynı etkileşim, büyümekte olan anyonik polimer zincirinin yük yoğunluğunu reaktif C atomundan asılı gruplara dağılmasına neden olur ve reaktif merkezin nükleofil karakterinin azalması neticesinde reaktivitesinin düşmesi ile sonuçlanmaktadır.

Tablo 1.3. Sikloakrilat monomerlerinin elektronik yük ve $\Delta E_{(HOMO–LUMO)}$ değerlerinin kıyaslanması.

Monomer	C (b)* üzerindeki atomik yük	ΔE
Metil-SA	-0,464	3,65
Etil-SA	-0,464	3,61
Alil-SA	-0,451	3,47
2-Feniletil-SA	-0,448 ⇩	2,92 ⇩

*****Tepkimeye girecek olan b atomu için elektronik yük (e) birimi cinsinden yük analizi (Şekil 5).

Özetle, anyonik polimerizasyon işlemindeki net negatif yükün çoğunun (NBO popülasyon analizine göre % 97) her zaman en son eklenen polisianoakrilat monomerinde bulunması ve bunun daha fazla monomer eklenmesini yönlendirmesidir.

1.5. Amaç ve Kapsam

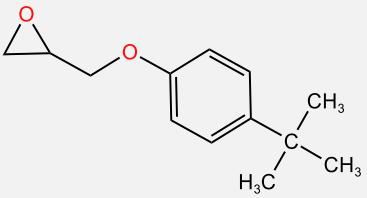
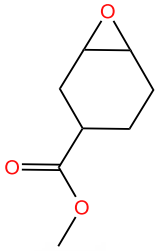
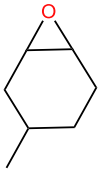
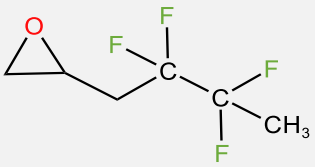
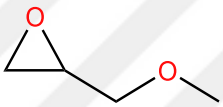
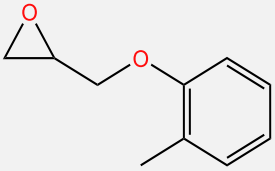
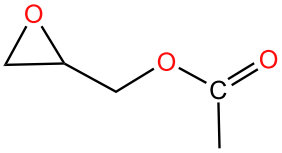
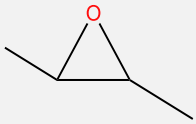
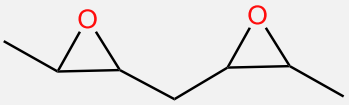
Epoksi sistemlerin farklı malzemelere uygulanması, istenilen fiziksel ve mekanik özelliklerin yanı sıra kürlenme süreleri de farklılık göstermektedir. Bu nedenle endüstride farklı reaktivite ve özelliklere sahip alifatik [46], sikloalifatik [60], aromatik [3, 8, 10, 45, 61, 62] ve yağ bazlı epoksiler [63] kullanılmaktadır.

Bu doktora tezi kapsamında, Tablo 1.4'te gösterilen farklı kimyasal yapılara sahip epoksitler seçilerek, ekpoksitlerin anyonik ve radikal reaksiyon kinetiği incelendi. Buna ek olarak tiyol yapıların (Tablo 1.5) modellenmesi yapıldı. Büyük yapıları modellemek yerine, bu yapıların reaktivitesini taklit edebileceği için model moleküller üzerinden hesaplamaların yapılması yaklaşımı takip edildi. Bildiğimiz kadarıyla radikal mekanizmalı tiyol-en reaksiyonlarının yapı-reaktivitesi üzerine birçok hesaplamalı değerlendirme bulunmaktadır [64–66], ve diğer spesifik tiyoeter oluşturucu reaksiyonlar üzerine çalışmalar bildirilmiştir [67–71]. Ancak tiyol-epoksi sistemlerinin reaksiyon mekanizmasını açıklayan kuantum kimyasal bir yaklaşım bulunmamaktadır. Bu çalışma kapsamında kuantum kimyasal araçlarla yapılan çalışmalardan biri olarak, radikal mekanizma üzerinden ilerleyebilecek yan reaksiyonların nedenlerini açıklayan epoksi halka açılması polimerizasyonunun incelenmesi hesaplamalı yaklaşım ile gerçekleştirildi. Bir diğer araştırma konusu ise epoksitlerin kürlenmesi esnasında anyonik halka açılması

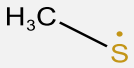
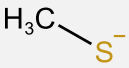
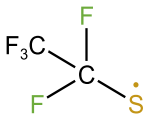
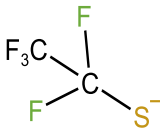
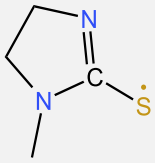
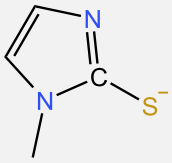
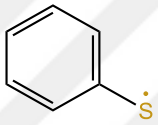
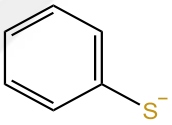
mekanizmasına katalizör olarak tersiyer amin türevlerinin etkisinin incelenmesidir. Buna ek olarak, tiyol-epoksi tepkimelerinde yapı ve reaktivite arasındaki ilişki açıklığa kavuşturuldu.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin (DFT) yardımıyla, tiyol-epoksi reaksiyonlarının mekanizmasına yönelik genel bir yaklaşım geliştirildi. Polimerizasyon reaksiyon mekanizmasının aydınlatılması için, epoksi türevlerine çeşitli tiyoksi radikallerinin ve tiyolat anyonlarının katılma tepkimeleri için yapı-reaktivite ilişkisi, reaksiyon enerjileri, kinetiği, kükürt merkezli radikallerin ve alkoksi radikallerinin stabilitesi, elektronegatiflik ve polar etkiler hesaplanarak değerlendirildi. Tiyollerin tiyol-epoksi reaksiyonları üzerindeki etkisini göstermek için dört farklı kükürt merkezli radikal ve anyon seçildi ve dokuz endüstriyel epoksi modeliyle ilgili davranışları incelendi. Epoksitlere alkoksil radikali eklenmesi ve tiyollerden hidrojen çıkarılması da daha ileri değerlendirmeler için modellendi. Tiyol-en/tiyol-epoksi kürleme sistemlerinin örtüşmesini detaylandırmak için reaksiyon kinetiği karşılaştırıldı.

Tablo 1.4. Kunatum kimyasal yöntemlerle modellenen epoksi yapıları.

MOLEKÜL	MODEL 1	MODEL 2
Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri		
Sikloalifatik Epoksi Reçinesi		
Florlanmış Epoksi Reçinesi		
n-Bütil Glisidil Eter		
o-Kresil Glisidil Eter		
Diglisidil-1,2-Siklohekzandikarboksilat		
Epoksilenmiş Bitkisel Yağı		

Tablo 1.5. Kunatum kimyasal yöntemlerle modellenen tiyoksi radikalleri ve tiyolat anyonlarının yapıları.

MOLEKÜL	RADİKAL	ANYON
Metil Merkaptan		
Florlanmış Merkaptan		
2-Merkapto-1-Metilimidazol		
Fenil Tiyol		

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kuantum Kimyası ve Schrödinger Denklemi

Kuantum kelimesi Latince'den gelir ve ilk olarak 1900 yılında Max Planck tarafından, enerjinin yayılabileceği veya emilebileceği kısıtlı miktarları veya miktarları belirtmek için kullanılmıştır. Kuantum mekaniği terimi ilk olarak 1924'te Born (Born-Oppenheimer yaklaşımı) tarafından klasik mekaniğinin "süreklilik" yaklaşımına tezat teşkil edecek biçimde kullanıldı. Klasik fiziğe [72, 73] alternatif olarak, atomların ve moleküllerin kuantum mekaniğini, (1925'te Heisenberg, (matris mekaniği) ve 1926'da Schrödinger (bir dalga denklemi)) açıklayan yeni yaklaşımlar sunuldu.

Elektronlar ve çekirdekler molekülleri oluşturur ve elektronlar kuantum kimyasının temel yapı taşlarıdır. Elektronlar, nükleer yüklerin ve diğer elektronların elektromanyetik kuvvetlerinin etkisiyle moleküller halinde hareket eder ve bu hareket kuantum kimyasının birincil konusudur. Elektronların atomlardaki ve moleküllerdeki davranışlarının ve dolayısıyla kimyasal yapılarının ve reaksiyonlarının anlaşılması, kuantum mekaniğine ve özellikle kuantum kimyasının temeli olan Schrödinger denklemine dayanır.

Schrödinger denklemi, fiziksel bir sistemin dalga fonksiyonunun zaman içinde nasıl değiştiğini açıklayan kısmi bir diferansiyel denklemdir. Kuantum mekaniğinde temel bir denklemdir ve bir parçacığın veya parçacık sisteminin dalga fonksiyonunu hesaplamak için kullanılır. Denklem (2.1) adını, 1926'da onu ilk kez tanıtan Erwin Schrödinger'den almıştır.

$$E\Psi(r,t) = H\Psi(r,t) \quad \textbf{(2.1)}$$

Bu eşitlikte, $\Psi(r,t)$ sistemin dalga fonksiyonudur, H Hamilton operatörüdür, t zamandır ve r parçacığın konumunu temsil eder.

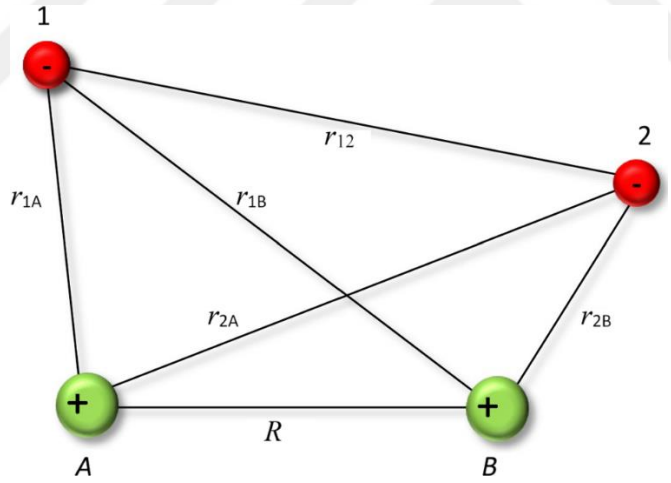
Schrödinger denklemini hidrojen atomu için tam olarak çözmek mümkündür. Literatürde yer alan çözümler iyi bilinen atomik orbitallere (s, p, d,...) karşılık gelir. Bu denklem, çok elektronlu atomlar ve moleküller cinsinden kolayca ifade edilir. Ancak bu noktada kapsamlı bir analiz mümkün değildir.. Çok parçacıklı sistemler için bazı yaklaşımların yapılması ile denklemin çözümleri bulunabilmektedir. Çok elektronlu Schrödinger

denklemini daha basit ve pratik hale getiren yaklaşımları kullanan yöntemlere “Hartee-Fock“ modelleri denir [74].

2.2. Hartree-Fock Teorisi

Hartree-Fock yöntemi, çok elektronlu bir sistemde Schrödinger denklemini çözmek için kullanılan bir hesaplamalı kimya yöntemidir. Tamamen kuantum mekaniğine ve temel fiziksel sabitlere dayanan bir tür *ab initio* yöntemidir. Hartree-Fock yöntemi, moleküllerin ve katıların elektronik yapısını hesaplamak için kullanılır ve bir sistemin temel durum enerjisi için iyi bir yaklaşım sağlar.

Elektronların ve çekirdeklerin hareketlerini ayrı tutar. Çekirdeğin hızı, elektronlarınkine kıyasla sönük kaldığı için göz ardı edilir. Bu, "Born-oppenheimer" yaklaşımı olarak ifade edilir. Bu doğrultuda, *Schrödinger* denklemi, artık kütleden bağımsız olan elektronik Schrödinger denklemi olarak yeniden formüle edilmiştir.



Şekil 2.1. H_2 molekülü (A-B) valans bağının şematik gösterimi. Şekilde, r1A(B) ve r2A(B), 1(2) olarak tanımlanan birinci (ikinci) elektrondan A(B) olarak tanımlanan çekirdeğe olan mesafeyi belirtirken, r12, 1 ve 2 elektronları arasındaki mesafedir. Buna ek olarak, R, A ve B çekirdekleri arasındaki mesafeyi temsil eder [75].

Schrödinger denklemin’deki Hamilton operatörünün genelleştirilmiş hali denklem (2.2)'deki gibidir:

$$H = \underbrace{-\frac{\eta^2}{2}\sum_{\alpha}\frac{1}{m_a}\nabla_a^2}_{1} \underbrace{-\frac{\eta^2}{2m_e}\sum_{i}\nabla_i^2}_{2} + \underbrace{\sum_{a}\sum_{b>a}\frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}}}_{3} \underbrace{-\sum_{a}\sum_{i}\frac{Z_a C^2}{r_{ia}}}_{4} + \underbrace{\sum_{j}\sum_{i>j}\frac{e^2}{r_{ij}}}_{5} \quad \textbf{(2.2)}$$

1 → Kinetik enerji (çekirdek için).

2 → Kinetik enerji (elektron için).

3 → İtme enerjisi (çekirdekler arası).

4 → Potansiyel enerji (elektron ve çekirdek çekimleri için).

5 → Potansiyel enerji (elektronlar arası itme).

$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial i^2}$; Laplace operatörü, a ve b; çekirdekler, Z_a ve Z_b; atom numaraları, i ve j; elektronlar.

Born-Oppenheimer yaklaşımı sayesinde 1. ve 3. kısımlar değerlendirmeye alınmaz ve denklem basitleştirilerek elektronik Hamilton operatörü elde edilir.

$$H_{el} = -\frac{\eta^2}{2m_e}\sum_{i}\nabla_i^2 - \sum_{a}\sum_{i}\frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{j}\sum_{i>j}\frac{e^2}{r_{ij}} \quad \textbf{(2.3)}$$

Yöntem ayrıca, sistemin moleküler dalga fonksiyonunun, tek elektronlu dalga fonksiyonlarının bir ürünü olan tek bir Slater determinantı olarak tanımlanabileceğini varsayar. Tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamı olarak ifade edildikten sonra, çok elektronlu dalga fonksiyonu bir determinanta (Slater Determinant) dönüştürülür.

$$\Psi \text{ determinant} = 1 / n^{½} ! \begin{vmatrix} X1(1) & X2(1) & X3(1) & X4(1)\ldots\ldots\ldots\ldots & Xn(1) \\ X1(2) & X2(2) & X3(2) & X4(2)\ldots\ldots\ldots\ldots & Xn(2) \\ X1(3) & X2(3) & X3(3) & X4(3)\ldots\ldots\ldots\ldots & Xn(3) \\ \vdots & & & & \\ X1(n) & X2(n) & X3(n) & X4(n)\ldots\ldots\ldots\ldots & Xn(n) \end{vmatrix}$$

Xi = Ø(r)α veya Ø(r)β; Xi = X1, X2, X3…; (n) = 1,2,3…

$1 / n^{½} !$ = Normalizasyon sabiti; Ø = Atomik orbital; α ve β = elektron spini

Sistemin enerjisi (E) Varyasyon prensibi kullanılarak öngörülür. Varyasyon prensibine göre, sistemin E enerjisini en aza indirenler olarak optimal spin orbitalleri belirlenir. Ortaya çıkan denklemler Hartree-Fock denklemleri olarak bilinir (Eşitlik 2.4 ve 2.5),

$$fi\,Xi\ =\ \varepsilon i\,Xi \qquad \textbf{(2.4)}$$

$$fi\ =\ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \qquad \textbf{(2.5)}$$

Kendi kendine tutarlı alan (SCF) yönteminin bir örneği olan Hartree-Fock yaklaşımı, yinelemeli bir süreç içerir. Bu yönteme göre, HF potansiyeli için ilk yaklaşımın elde edilmesini sağlayan belirli bir moleküler geometri için moleküler orbitallerle ilgili bir ilk varsayımla başlar. Varyasyon prensibi ile *öz-değer* (*eigenvalue*) problemi çözülür ve HF potansiyeli için yeni bir yaklaşıma yol açan yeni bir spin-orbital seti hesaplanır. Enerji yakınsaması elde edilene kadar döngü bu şekilde devam eder. HF teorisinin en zayıf noktası, kimyasal bilgilerde önemli hatalara neden olabilecek elektron-elektron korelasyonlarının yetersiz tanımlanmasıdır. Elektron korelasyon etkilerini farklı şekillerde açıklamak için daha ayrıntılı yöntemler geliştirilmiştir, ancak bu tür teknikler genel olarak hesaplama açısından çok daha pahalıdır [76].

2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Elektron korelasyonunu dahil etmek için kavramsal olarak farklı bir metodoloji, birçok elektron dalga fonksiyonunun Ψ (x, t) aksine, elektron yoğunluğuna (ρ) dayanan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'dir (Density Functional Theory, DFT). Bu temel fark, prensip olarak, DFT'yi daha uygun maliyetli hale getirir, çünkü elektronların uzaydaki olasılık dağılımı yalnızca üç koordinata bağlıyken, dalga fonksiyonu 3N uzamsal koordinatlara bağlıdır.

Hohenberg ve Kohn [77], temel duruma (yalnızca bir elektronik durum) sahip bir sistemin elektronik özelliklerinin benzersiz bir şekilde elektron yoğunluğu tarafından belirlendiğini kanıtladı. Bununla birlikte, temel durum elektronik enerjisi ve yoğunluğu ilişkilendiren fonksiyonun tam şekli bilinmemektedir.

Günümüzde DFT metotları elektronik enerjiyi birkaç terimin toplamı olarak tanımlarlar.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \qquad \textbf{(2.6)}$$

E^T – Elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerji, E^V – Çekirdek-elektron çekimlerine ve çekirdek çiftlerinin itmesine ait potansiyel enerji, E^J – Elektron-elektron itmesi, E^{XC} – Değişim-korelasyon terimi, diğer elektron-elektron etkileşimlerini kapsar. Genellikle "değişim" ve "korelasyon" olarak iki kısma ayrılır.

$$E^{XC}(\rho) = E^{X}(\rho) + E^{C}(\rho) \quad \textbf{(2.7)}$$

Bu denklemdeki her terim yine birer fonksiyoneldir. $E^{X}(\rho)$ değişim fonksiyoneli, $E^{C}(\rho)$ ise korelasyon fonksiyonelidir. Bu fonksiyonellerin iki çeşidi vardır.

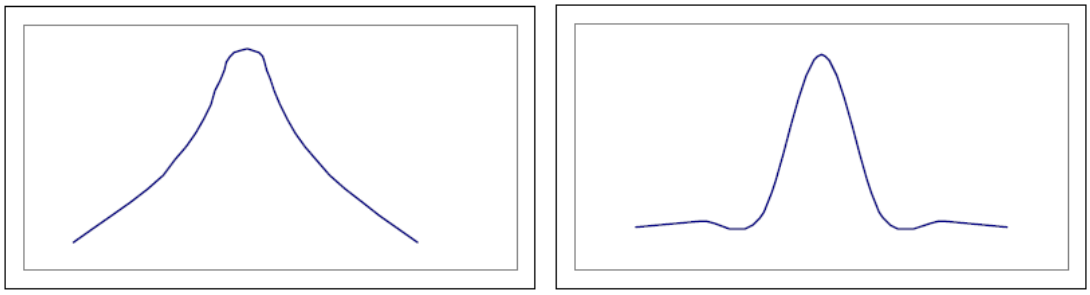
1– Lokal fonksiyoneller: Bunlar yalnızca elektron yoğunluğuna, ρ, bağlıdırlar.

2– Gradient-düzeltilmiş fonksiyoneller: Bunlar hem ρ, hem de onun gradientine, ∇ρ, bağımlıdırlar. Non-lokal fonksiyoneller olarak da adlandırılırlar.

Lokal Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) ile, değişim-korelasyon fonksiyonellerine yaklaşmak için bir temel oluşturulmuştur. Bu yaklaşımda, değişim-korelasyon enerjisinin yalnızca uzaydaki her noktadaki elektron yoğunluğuna (yerel yoğunluk) bağlı olduğu varsayılır. Elektron yoğunluğunun homojen olmayan doğasını hesaba katan Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) [78] dikkate alınarak daha fazla iyileştirme elde edilir. Alternatif bir yaklaşım, GGA'nın tam HF değişimi ile birleşimidir, bu da hibrit işlevler olarak bilinen işlevlere yol açar. Bu işlevler arasında B3LYP [79] en popüler olanlardan biridir. Yaygın olarak kullanılan bir diğer işlev, Zhao ve arkadaşları tarafından geliştirilen ve GGA'nın daha doğru versiyonu olan meta-GGA'ya dayanan M062X'tir [80].

2.4. Temel Kümeler: Baz Seti

Kuantum kimyasal hesaplamalarda, bir sistem içindeki moleküler orbitaller, temel küme adı verilen fonksiyonların bir kombinasyonu olarak genişletilir [81]. Temel küme genellikle Slater tipi orbitaller (STO'lar) veya Gauss tipi orbitaller (GTO'lar) [82] aracılığıyla tanımlanabilen bir atomik orbitaller topluluğu tarafından oluşturulur, ancak ikinci tip modern *ab initio* ve DFT hesaplamalarında daha yaygın olarak kullanılır.

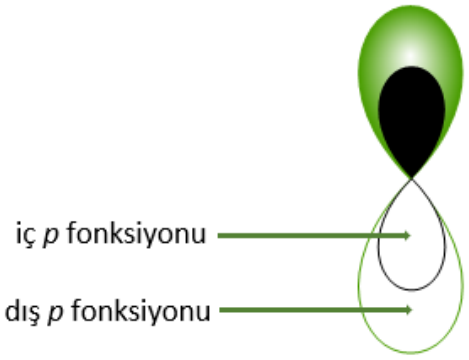


Şekil 2.2. Slater tipi orbital (STO) ve Gauss tipi orbital (GTF).

Temel kümeler, boyutlarına göre hiyerarşik olarak sıralanır, bu da daha doğru çözümler elde etmek için kontrollü bir yol sağlarken daha yüksek hesaplama süresi sağlar. Minimal bir temel küme için, her bir atomik orbitali tanımlamak adına yalnızca bir temel fonksiyon kullanılırken, çift zeta, üçlü zeta, dörtlü zeta, vb. olarak adlandırılan genişletilmiş temel kümelerde birkaç fonksiyon kullanılır.

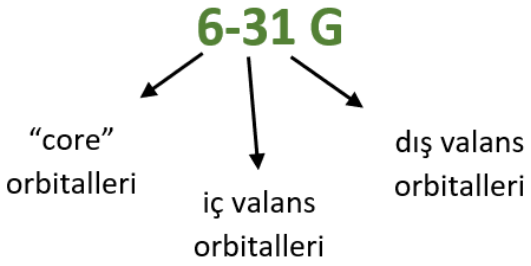
Pople ve ark. tarafından geliştirilen bölünmüş değerlik temel kümeleri, çekirdek ve değerlik orbitallerini farklı şekilde ele alır [83]. Çekirdek atomik orbitallere yalnızca bir temel fonksiyon uygulanırken, değerlik atomik orbitalleri için birkaç fonksiyon kullanılır (örn: 3-21G, 6-31G, 6-31+G, 6-311G).

Bu yöntemle, örneğin çift zeta atomik orbitaller aşağıda gösterildiği gibi iç ve dış kısım olmak üzere ikiye bölünürler. İç kısım sıkıştırılmış, dış kısım ise daha gevşektir. Böylece moleküler orbitali oluşturan atomik orbitallerin büyüklüğü bu limitler arasında değiştirilerek moleküle esneklik kazandırılır. "Split-valence basis set" yalnızca valans orbitallerini bu şekilde böler.



Şekil 2.3. Atomik orbitallerin iç ve dış kısım olarak ikiye bölünmesi.

Bu temel kümenin de birçok seviyesi vardır. Başlangıçta en çok kullanılanı 4-31 G idi, bilgisayarların hesaplama gücünün gelişmesi ile birlikte 6-31G daha çok kullanılır oldu, yani iç yörüngedeki orbitaller 6 Gaussian fonksiyonundan, valans yörüngesindeki örneğin bir adet p orbitali için, iç p-fonksiyonu 3, dış p-fonksiyonu ise 1 Gaussian fonksiyonundan oluşmuş demektir.

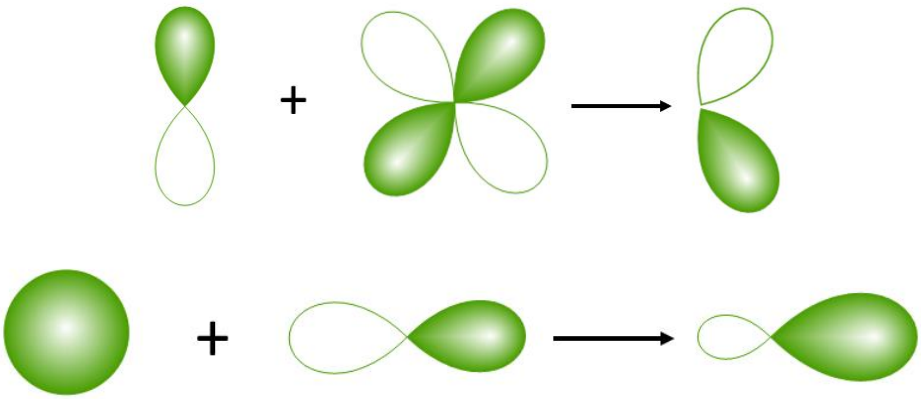


Şekil 2.4. Örnek bir baz seti bileşenlerinin tanımlanması.

Ayrıca, özellikle polarize edilebilir ve yüklü sistemlerde elektronik bulutunu tanımlamak için daha yüksek esneklik sağlayan ve elektronik enerji hesaplamasında büyük bir iyileşmeye yol açan polarizasyon ve/veya difüzyon fonksiyonların eklenmesiyle temel setleri değiştirmek mümkündür.

2.4.1. Polarizasyon fonksiyonları

Temel kümeyi daha da geliştirmek için hidrojen hariç bütün atomlara d ve f orbitalleri eklenir ve p orbitalleri ile melezleştirilen bir orbital oluşturulabilmektedir. Sonunda bir polarizasyon oluşur ve Şekil 2.5'teki gibi yeni meydana gelen orbital hem şeklen değişmiş ve hem de yön cihetiyle başka bir yöne doğru bakabilmektedir.



Şekil 2.5. Atomik orbitallere polarizasyon fonksiyonun eklenmesi.

6-31G* polarizasyon temel seti en yaygın kullanılan baz setidir. Altı d fonksiyonu bunu oluşturur. 6-31G*'ye göre elde edilen her hidrojen için 6-31G**'de p fonksiyonları eklenir. Şekil 2.5'te p fonksiyonları hidrojenin s orbitaline eklenmesinden doğan esnekliğin benzeri, d fonksiyonlarının p orbitallerine eklenmesiyle sağlanır. Böylece moleküllerdeki orbitallerin etkileşimleri kaynaklı bükülme (distorsiyon) ve polarlaşabilirlik hesaba katılabilmektedir.

2.4.2. Difüzyon fonksiyonları

Birçok kimyasal sistemde, moleküllerin yük dağılımı nötr atomdan çok daha dağınıktır. Bu özellikle negatif yüklü türler veya moleküller arası kompleksler için geçerlidir. Bu durumda, temel kümeyi çok geniş elektron dağılımlarını temsil edebilen difüzyon fonksiyonlarla artırmak gerekir. Difüzyon fonksiyonların kullanımı + veya ++ gösterimi ile gösterilir. Bir ''+'' işareti, hidrojen olmayan atomlara bir dizi sp tipi difüzyon temel fonksiyonun eklendiği anlamına gelir (atom başına 4 dağınık temel fonksiyon), ikinci ''+'' işareti ise bir dizi s-tipi difüzyon fonksiyonun hidrojen atomlarına da eklendiği anlamına gelir (örneğin, 6-31++G(d,p)) [84].

2.5. Metodoloji

Yapılan modellemelerin tamamında Gaussian 16 B.01 yazılım paketi kullanıldı [85]. Tiyol-epoksi katılma reaksiyonları, disülfür değişim reaksiyonlarına bağlı enerjilerin doğru tahmini ile bilinen M06-2X fonksiyonel kullanılarak modellenmiştir [86]. Son çalışmalarda, M06-2X fonksiyonunun, CBS-QB3 ve G3B3 hibrit hesaplama yaklaşımlarının referans yöntemlerine kıyasla, seçilen organik reaksiyonlar için 1,5 kcal mol^{-1}'in altında bir hata payı ile sonuçlar üretebildiği ortaya çıkmıştır [87, 88]. Bu tez kapsamında, hesaplamalı analizler standart sıcaklık ve basınç koşullarında (1.0 atm ve 298.15 K) gaz fazında gerçekleştirildi. Konformasyonel analizler (6-31G(d)) temel baz seti kullanılarak gerçekleştirilirken, termodinamik veriler difüzyon ve polarizasyon fonksiyonları, 6-31+G(d,p) entegre edilerek en düşük enerji geometrilerinin yeniden optimizasyonu yoluyla elde edildi. Reaksiyon hız katsayıları, geçiş durumu teorisi kullanılarak tahmin edildi [89]. Hidrojen koparma hızı sabitlerini daha iyi tahmin etmek için Wigner tünelleme düzeltmesi [90] uygulandı (Tünelleme katsayısı hesaplaması hakkında daha fazla ayrıntı bölüm 2.5.1'de verilmektedir). Reaksiyonların reaktivite

eğilimleri, bir reaksiyonun enerjisi ile bariyeri arasında korelasyon kurmayı amaçlayan Bell-Evans-Polanyi ilişkisi [91] analiz edilerek araştırıldı. Polar etkilerin, yüksüz radikallerin nasıl tepki verdiğini önemli ölçüde etkilediği yaygın olarak kabul edilmektedir. Radikal ve epoksi model moleküller arasındaki elektron transferi için enerji talebi olan aktivasyon enerjisi üzerindeki polar etki (RS^- + $epoksi^+$ ve RS^+ + $epoksi^-$), reaktanların reaktivitesini rasyonelleştirmek için kullanıldı [66]. Yük transfer enerjileri aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplandı;

RS^- + epoksi

$$E_{RS^-Epoksi^+} = \frac{\left[\left(\left(E_{RS^-}+E_{Epoksi^+}\right)\right)-\left(E_{RS}+E_{Epoksi}\right)\right] x 2625{,}5\ kJ}{mol} \times \frac{1000\ x\ 6{,}242\ x\ 10^{18} eV}{Joule}\ x\ \frac{1}{6{,}02x10^{23}} \quad \textbf{(2.8)}$$

RS^+ + $epoksi^-$

$$E_{RS^+Epoksi^-} = \frac{\left[\left(\left(E_{RS^+}+E_{Epoksi^-}\right)\right)-\left(E_{RS}+E_{Epoksi}\right)\right] x 2625{,}5\ kJ}{mol} \times \frac{1000\ x\ 6{,}242\ x\ 10^{18} eV}{Joule}\ x\ \frac{1}{6{,}02x10^{23}} \quad \textbf{(2.9)}$$

Aktifleşmiş kompleks geometrisinde, yük transferinin yönü, iki molekül arasındaki elektronegatiflik farkı ile iyi tahmin edilebilmektedir. Elektronegatiflik (χ) [92] fikri temeldir, çünkü atomların moleküler sistemler oluşturma eğilimini açıklamak için en önemli kimyasal tanımlayıcılardan biri olarak kabul edilebilir. DFT kavramları dahil edildiğinde, Mulliken elektronegatiflik tanımı [93], klasik olanı [94] genelleştirmek için yeniden formüle edilmiştir. Bu çerçevede, denklem 2.10, belirli bir türün Mulliken tipi elektronegatifliğini tanımlar;

$$\chi_x = \frac{(IE_x+EA_x)}{2} \quad \textbf{(2.10)}$$

Bu denklem, elektronegatifliği (χ) dikey iyonlaşma enerjisinin ve türlerin dikey elektron ilgisinin ortalaması olarak verir.

Literatürde, ara karbon radikallerinin reaktivitesi, tiyol-en prosedürünün zincir transfer adımı için birincil itici güç olarak vurgulanmıştır [17]. Bu nedenle, isodesmik reaksiyonun entalpisi, halka açma reaksiyonu'un [95, 96] bir sonucu olarak oluşan alkoksi radikalinin standart radikal stabilizasyon enerjisini (RSE_{std}) hesaplamak için kullanılan denklem 2.11'de verilmektedir. Aynı yaklaşımı kullanarak, tiyol-epoksi tepkime sürecinin eraktivitesini doğrudan etkileyebilecek potansiyele sahip tiyoksi radikallerinin kararlılığının hesaplanmasında da kullanıldı.

$RH + CH_3\bullet \rightarrow R\bullet + CH_4$ **(2.11)**

2.5.1. Geçiş konumu teorisine dayalı reaksiyon hızı katsayısı

Reaksiyon hızı katsayılarını hesaplamak için geçiş konumu teorisini temsil eden aşağıdaki denklem kullanıldı [89];

$$k_{(T)} = \kappa \frac{k_B T}{h} \left(\frac{p^\theta}{RT}\right)^{1-m} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad \textbf{(2.12)}$$

k_B Boltzmann sabiti (1,38 x 10^{-23} J K^{-1}), T sıcaklık (Kelvin), h Planck sabiti (6,63 x 10^{-34} J s), $\Delta G^\ddagger$ tepkimeye girenler ve aktifleşmiş kompleks geometrisi arasındaki Gibbs serbest enerjisi farkı (sıfır noktası titreşim enerji değerini içermektedir), R evrensel gaz sabiti (8,314 J K^{-1} mol^{-1}), κ kappa tünelleme katsayısı (hidrojen kopartma tepkimeleri hariç tünelleme katsayısı 1 kabul edildi, hidrojen kopartma tepkimelerinde Wigner yaklaşımı ile tünelleme katsayısı hesaplandı), p^θ standart basınç (10^5 Pa (1 bar)) ve m molekülarite olarak belirtilmiştir.

Tünelleme katsayısı κ, aşağıdaki denklemde belirtilen Wigner yaklaşımına göre hesaplandı.

$$\kappa_{(T)} = 1 + \frac{1}{24}\left|\frac{h\omega^\ddagger}{k_B T}\right|^2 \quad \textbf{(2.13)}$$

burada, $\omega^\ddagger$ hafif atom veya grubun bir türden diğerine aktarılması sırasında geçiş konumu geometrisi yapısında oluşmakta olan veya kopmakta olan bağın hayali frekansıdır.

2.5.2. Ortamının tepkime hızına etkisi

Reaksiyon üzerinde çözücünün etkisini değerlendirebilmek için, hesaplamalı yöntemlerde temel olarak iki çeşit yaklaşım geliştirilmiştir, gerçek çözücü (explicit solvent) ve temsili çözücünün (implicit solvent) etkilerinin hesaplanması. Gerçek çözücülerin kullanıldığı ortamda, çözücü moleküllerini üzerinde çalışılan sistem çevresine doğrudan yerleştirerek hesaplama yapılır. Temsili çözücü ortamında ise çözücünün dielektrik sabiti veya diğer elektronik sabitlerini kullanır ve çözücünün molekül üzerindeki etkilerini belirleyerek hesaplama yapar [97]. Gerçek çözücü kullanımı yaklaşımının uygulanması nispeten uzun zaman gerektirir, örneğin çok sayıda su molekülü ile molekülün kendisi arasındaki hidrojen bağları gibi etkileşimleri ayrı-ayrı

hesaplar. Bu nedenle, temsili çözücü kullanımı yaklaşımı kuantum kimyasal hesaplamalarında daha çok tercih edilmektedir.

Temsili model olarak geliştirilen solvasyon model yoğunluğu (Solvation Model Density, SMD), bir çözücünün etkilerini, özellikle yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları bağlamında, moleküler bir simülasyona dahil etmek için kullanılır. Bu doktora tezi kapsamında, iyonik reaksiyonların ortamın polaritesinden önemli ölçüde etkilendiğini [98] göz önünde bulundurarak, anyonik reaksiyonları gerçekçi bir şekilde modellemek için ortam polaritesini dikkate alan SMD çözücü hesaplamaları da ek olarak gerçekleştirildi.

Tiyoller ve epoksitlerin reaksiyon kabında bulunması sırasında, ortamın dielektrik sabiti (ε), epoksit molekülü için 13,90 olduğu düşünüldüğünde, kabaca 4 ile 13,90 aralığında olacaktır [99], ve kürleme işleminden sonra epoksi reçinesinin ε değeri 2,55 ile 6 arasında olacaktır [100, 101]. Sonuç olarak, polimerizasyon sırasında ortamın polaritesi değişecek ve dielektrik sabiti azalacaktır. Yukarıda belirtilen değerler göz önüne alındığında, ortamın polaritesinin reaksiyon hızları üzerindeki etkisini incelemek için, alt sınır olarak tiyofenol (ε=4,27) ve üst sınır olarak 2-hekzanon (ε=14,136) polaritesi dikkate alınarak hesaplamalar yapıldı.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Radikal Aracılı Tiyol-Epoksi Tepkimelerinin Değerlendirilmesi

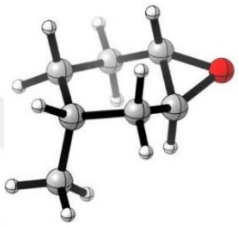
Kükürt merkezli radikallerin epoksilere katılmasının deneysel olarak incelendiği birçok güncel çalışma gerçekleştirilmiştir [18, 102, 103]. Tiyol-epoksi reaksiyonu, yüksek verimliliği nedeniyle, serbest hidroksil grupları ile sübstitüye edilmiş doğrusal polimer zincirleri hazırlamak için bir polimerizasyon reaksiyonu olarak kullanılır [11]. Tiyol-en/tiyol-epoksit hibrit kürleme sürecinin ekzotermik olan tiyol-en adımı sırasındaki anlık sıcaklık artışları nedeniyle, ikinci aşamada gerçekleşmesi gereken epoksilerin nükleofilik halka açılmasının erken tetiklenmesi, kürleme adımlarının çakışmasına yol açar [24].

Bununla birlikte, kürleme sürecinin ilk aşaması boyunca yüksek sıcaklıklara anlık olarak ulaşılması nedeniyle, bir yan reaksiyon olarak, epoksi halkalarına radikal katılmasını mümkün kılar. Kükürt merkezli radikaller ile epoksi moleküllerinin reaksiyonu arasındaki yapı-reaktivite ilişkisi hakkındaki bilgiler sınırlıdır. Bu çalışmada, kuantum kimyasal araçlar kullanılarak merkaptometil, 2-merkapto-1-metilimidazol, florlanmış merkapto, fenil tiyol radikalleri ve epoksi sübstitüye gruplarının yapı-reaktivite analizi ayrıntılı olarak açıklandı.

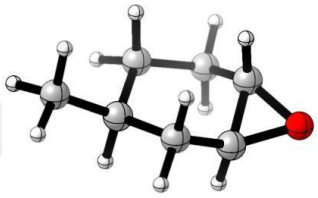
Bu doktora tezi kapsamında, çeşitli tiyoller ile model epoksiler (Tablo 1.2 ve Tablo 1.3) için katılma tepkimeleri modellendi. Tepkimedeki her geometri için frekans hesaplamaları ve geometri optimizasyonu yapıldı. Her bir yapı için, reaksiyonda kullanılacak en kararlı geometriyi bulmak adına konformasyonel analiz yapıldı. Bu konformasyonel çalışmayı takiben, aktivasyon bariyerleri en kararlı geçiş konumu geometrileri kullanılarak hesaplandı. Hangi ara radikal geometrilerin en kararlı olduğunu belirlemek için benzer çalışma tekrarlandı. Konformasyonel analiz M062X/6-31G(d) seviyesinde gerçekleştirilirken, tepkimelerde kullanılan geometrilerin enerjilerini iyileştirebilmek için M062X/6-31+G(d) ve M062X/6-31+G(d,p) seviyesinde enerji hesaplamaları gerçekleştirildi. Konformasyonel analiz çalışması detaylı olarak 3.1.1 ve 3.1.2 kısımında açıklanmaktadır.

3.1.1. Epoksi Model Moleküllerin En Kararlı Konformer Yapılarının Belirlenmesi

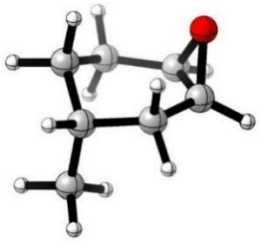
Sikloalifatik epoksi (SAE) molekülü incelendiğinde (Şekil 3.1) her iki epoksi yapısının özdeş olmadığı görülmektedir. Epoksi halkalarındaki karbon atomlarının reaktiviteleri biribirinden farklı olacaktır. Bu nedenle sikloalifatik epoksi reçinesinin iki farklı model molekül üzerinde modelleme yapılması öngörülmektedir. Bu çalışma kapsamında önerilen Model A ve Model B molekülleri üzerinde yapı izomerlerinin modellemesi yapıldı (Şekil 3.1 ve Şekil 3.2).



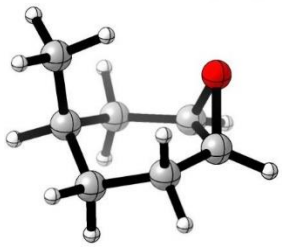
Epoksi ve -CH_3 sübstitüyeni ekvatoryel yönelime sahip



Epoksi ekvatoryel yönelime, -CH_3 sübstitüyeni aksiyel yönelimesahip

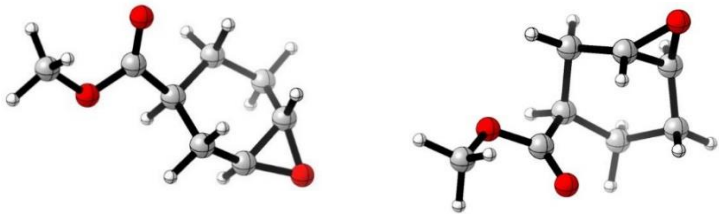


Epoksi ve -CH_3 sübstitüyeni aksiyel-antiperiplaner yönelime sahip



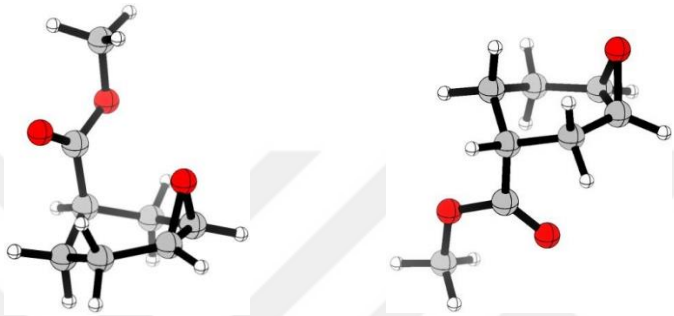
Epoksi ve -CH_3 sübstitüyeni aksiyel-sinperiplaner yönelime sahip

Şekil 3.1. SAE-A için olası geometrik izomerler.



Epoksi ve sübstitüyen ekvatoryel yönelime sahip

Epoksi aksiyel yönelime, sübstitüyenekvatoryel yönelime sahip



Epoksi ve sübstitüye grup aksiyel-sinperiplaner yönelime sahip

Epoksi ve sübstitüye grup aksiyel-antiperiplaner yönelime sahip

Şekil 3.2. SAE-B için olası geometrik izomerler.

Siklohekzanın en kararlı konformeri sandalye konformeridir. Model moleküllerin yapısında yer alan siklohekzan halkasının modellenmesi sandalye konformerinde yapıldı, buna ek olarak, epoksi ve CH_3 sübstitüyeni ekvatoryel ve aksiyel yönelim olasılıklarına göre en kararlı konformer tespit edildi (Şekil 3.1 ve Şekil 3.2). Model A için en düşük enerjili geometri, epoksi işlevsel grubunun ve CH_3 sübstitüyeninin aksiyel-antiperiplaner yönelimde olduğu yapıda gözlemlendi (Tablo 3.1). Benzer şekilde, Model B için en düşük enerjili geometri epoksi işlevsel grubu ve metil karboksilat sübstitüyeninin aksiyel-antiperiplaner yönelimde olduğu yapıda gözlemlendi (Tablo 3.2). Her iki model için en kararlı olan geometri üzerinden radikalik ve anyonik katılma tepkimelerinin modellenmesinin daha uygun olacağı düşünülmüştür.

Tablo 3.1. SAE-A için modellenen yapı izomerleri ve göreceli elektronik enerjileri (kJ mol^{-1}).

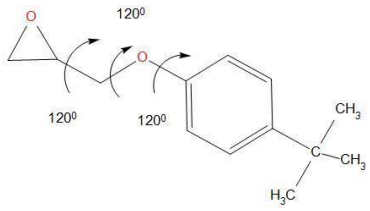
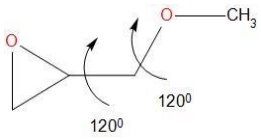
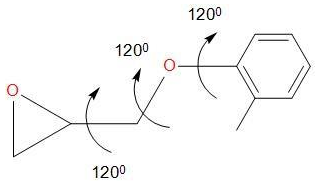
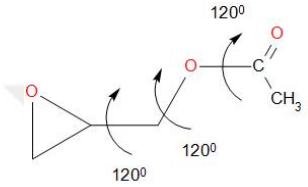
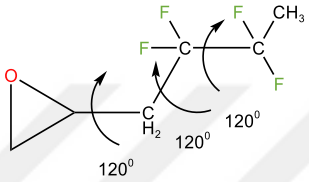
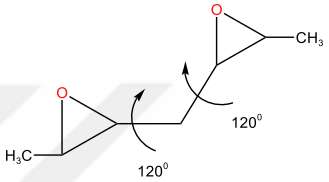
Geometri	$-CH_3$	Epoksi	ΔE
1	ekvatoryel	ekvatoryel	168,37
2	aksiyel	ekvatoryel	177,38
3	aksiyel-antiperiplaner	aksiyel	0,00
4	aksiyel-sinperiplaner	aksiyel	4,71

Tablo 3.2. SAE-B için modellenen yapı izomerleri ve göreceli elektronik enerjileri (kJ mol^{-1}).

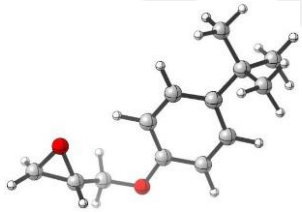
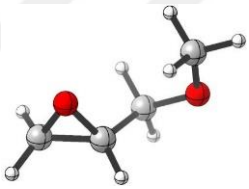
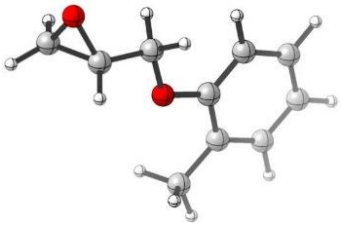
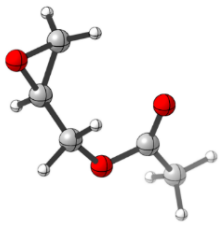
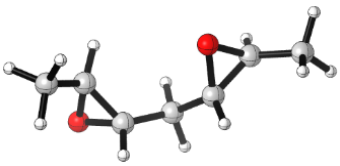
Geometri	$-CO_2CH_3$	Epoksi	ΔE
1	ekvatoryel	ekvatoryel	175,80
2	aksiyel	ekvatoryel	176,15
3	aksiyel-antiperiplaner	aksiyel	0,00
4	aksiyel-sinperiplaner	aksiyel	0,79

Model epoksilerde var olan serbest bağlar nedeniyle bu monomerler için de konformasyonel analiz yapıldı. Her bir serbest bağın etrafında 120'şer derecelik döndürülmesiyle elde edilen geometrilerin optimizasyonu gerçekleştirildi. Model epoksitlerin en kararlı geometrileri için gerçekleştirilen konformasyonel analizlerin şematik gösterimi Tablo 3.3'te ve elde edilen global enerji minimumlarına ait en kararlı geometriler ise Tablo 3.4'te gösterilmektedir.

Tablo 3.3. Epoksiden türetilen model moleküllerin geometrilerine yapılan konformasyonel analizlerin şematik gösterimi.

BADGE	**n-BGE**	**o-KGE**
		
DG-1,2-SHD	**FER**	**EBY-B**
		

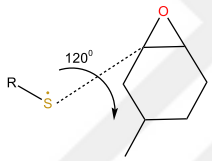
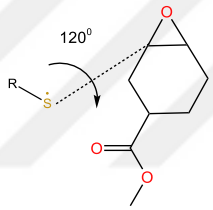
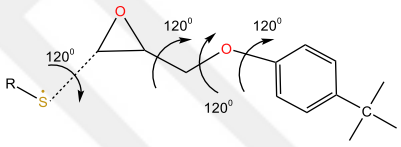
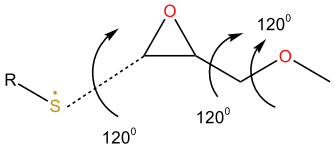
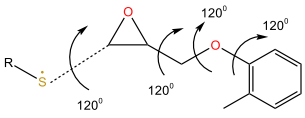
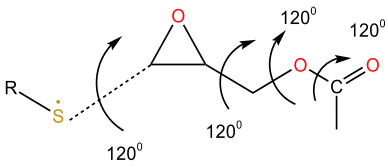
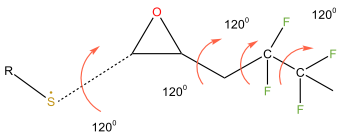
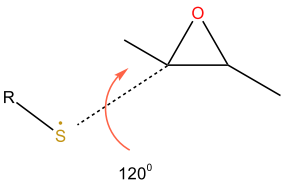
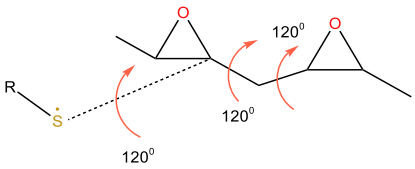
Tablo 3.4. Epoksiden türetilen model moleküllerin konformasyonel analizi sonucunda modellenen en kararlı geçiş konumu geometrileri.

BADGE	**n-BGE**	**o-KGE**
		
DG-1,2-SHD	**FER**	**EBY-B**
		

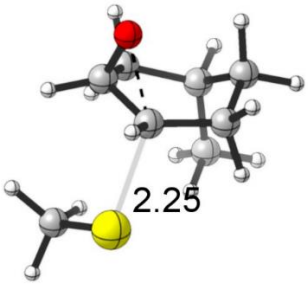
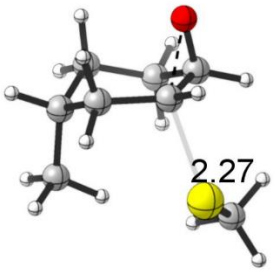
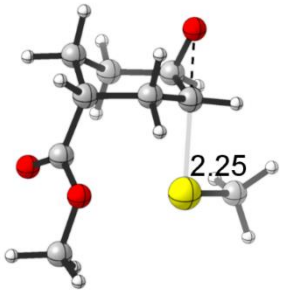
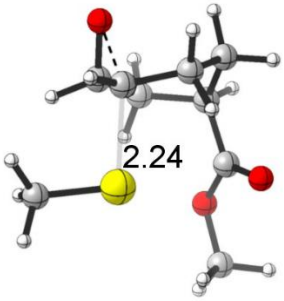
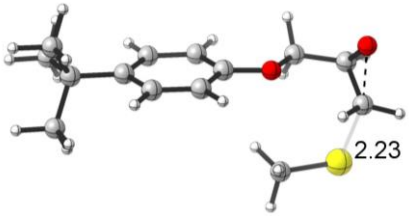
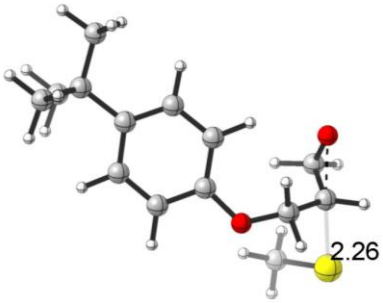
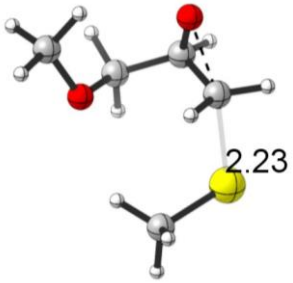
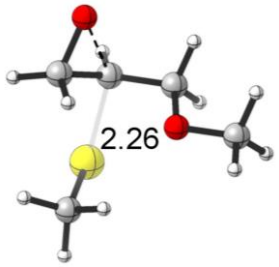
3.1.2. Alkil Tiyoksi Radikallerinin Model Epoksi Molekülleri ile Katılma Tepkimelerinin Modellenmesi

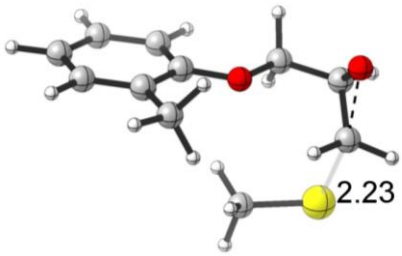
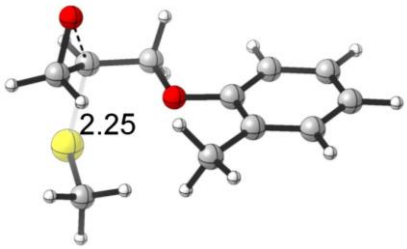
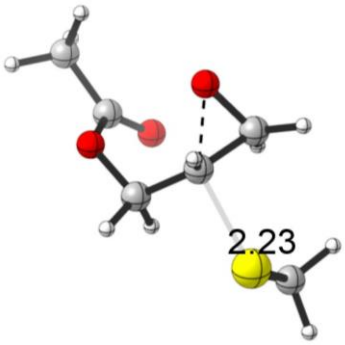
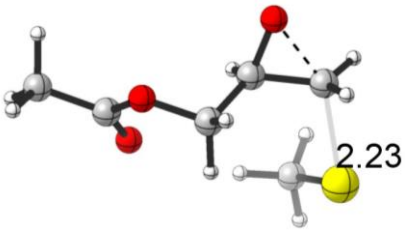
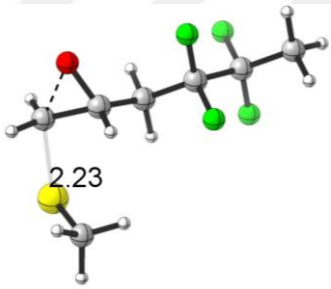
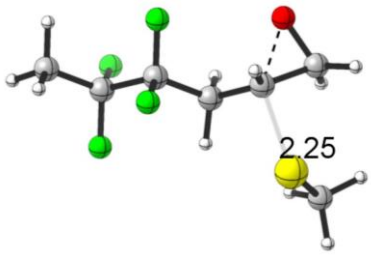
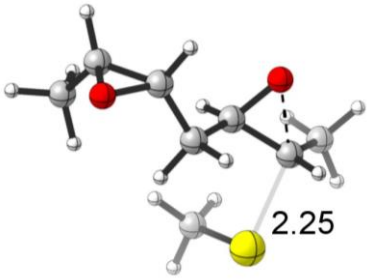
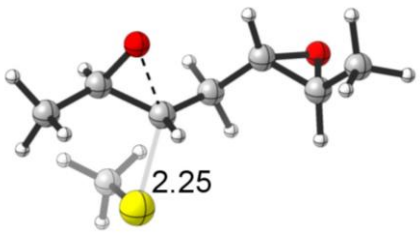
Bu çalışmada modellenen epoksitlerin geçiş konumu geometrilerine ait en kararlı geometrilerini bulmak için yapılan konformasyonel analizde, epoksitlerde bulunan serbest bağların 120'şer derece döndürülerek farklı geometrilerin elde edilmesi şematik olarak Tablo 3.5'te gösterilmektedir. Elde edilen her bir farklı konformerin geometri optimizasyonu sonucunda bulunan global minimumlara ait geometriler de Tablo 3.6'da sunulmaktadır.

Tablo 3.5. A) Sikloalifatik Epoksi (SAE), B) Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri (BADGE), C) n-Bütil Glisidil Eter (n-BGE), D) o-Kresil Glisidil Eter (o-KGE), E) Diglisidil 1,2-Siklohekzandikarboksilat (DG-1,2-SHD), F) Florlanmış Epoksi (FER) ve G) Epoksilenmiş Bitkisel Yağ (EBY) model moleküllerin alkil tiyoksi radikaline katılmaları esnasında geçiş konumu geometrilerine yapılan konformasyonel analizlerin şematik gösterimi.

A-1 	**A-2** 	**B** 
C 	**D** 	**E** 
F 	**G-1** 	**G-2** 

Tablo 3.6. Epoksiden türetilen model moleküllerin merkaptometil radikaline katılmaları sonucunda modellenen en kararlı geçiş konumu geometrileri.

	Terminal Karbon Atomundan Katılma	**İnternal Karbon Atomundan Katılma**
SAE-A		
SAE-B		
BADGE		
n-BGE		

	Terminal Karbon Atomundan Katılma	İnternal Karbon Atomundan Katılma
o-KGE		
DG-1,2-SHD		
FER		
EBY		

Bu çalışma kapsamında sırasıyla, SAE-A, SAE-B, BADGE, n-BGE, o-KGE, DG-1,2-SHD, FER, EBY-A ve EBY-B olmak üzere toplam dokuz farklı epoksi model molekülüne Merkaptometil radikalinin terminal (C1) ve internal (C2) karbon atomlarına katılma geometrilerine ait dihedral açılarının konformasyonel analizi yapıldı.

SAE-A ve SAE-B model molekülleri için geçiş konumu geometrisinde oluşmakta olan bağın etrafında ve metilkarboksilat grubunun halkaya bağlı olduğu sigma bağı etrafında dihedral açılar döndürülerek konformasyonel analiz çalışması yapıldı; CH_3-S radikalinin katılmasıyla oluşan dört farklı geçiş konumu geometrisi modellendi. Buna ek olarak, modellenen dört geçiş konumu geometrisinin her birisinde kritik bağ (oluşmakta olan bağ) dihedrali sabit tutularak, metil karboksilat bağı 120^0 dödürmeler ile toplamda 12 farklı geometri üzerinden değerlendirme yapıldı ve en düşük enerjili geometriler kinetik hesaplamalar için kullanıldı.

BADGE, n-BGE, o-KGE, DG-1,2-SHD, FER, EBY-A ve EBY-B model molekülleri için, geçiş konumu geometrisinde oluşmakta olan bağın etrafında ve epoksitlerde bulunan serbest bağların 120'şer derece döndürülmesi ile farklı geometiler elde edildi. Buna ek olarak, her bir model molekülü için terminal ve iç karbon atomuna katılma geometrileri için yapılan konformasyonel analiz sonucunda en kararlı TS geometrisinin kritik bağ uzunlukları (Angström) Tablo 3.7'de verilmektedir.

Tablo 3.7. Merkaptometil radikalin epoksi model moleküllerin terminal (C1) ve internal (C2) C-atomundan katılması sonucunda hesaplanan reaksiyon tepkime enerjileri (kJ mol^{-1}), aktivasyon bariyerleri (kJ mol^{-1}), d_1 (kırılmakta olan bağın uzunluğu, Å), d_2 (oluşmakta olan bağın uzunluğu, Å) ve tepkime hız sabitleri (L/mol.s).

	ΔH_{rxn}	ΔG_{rxn}	$\Delta H^{\ddagger}$	$\Delta G^{\ddagger}$	d_1	d_2	$k_{hesapsal}$
SAE-A (C1)	-27,62	20,22	107,46	157,44	2,25	1,78	4,03 x 10^{-14}
SAE-A (C2)	-35,23	13,79	85,10	132,82	2,27	1,77	8,29 x 10^{-10}
SAE-B (C1)	-17,01	29,06	93,54	144,9	2,24	1,76	7,89 x 10^{-12}
SAE-B (C2)	-36,93	14,66	81,14	132,87	2,25	1,75	8,13 x 10^{-10}
BADGE (C1)	-53,80	-3,73	71,91	122,44	1,72	2,23	5,52 x 10^{-8}
BADGE (C2)	-43,58	4,24	88,48	139,44	1,75	2,26	5,74 x 10^{-11}
n-BGE (C1)	-57,53	-8,85	73,76	121,64	1,72	2,23	7,54 x 10^{-8}
n-BGE (C2)	-47,38	0,31	90,42	138,63	1,75	2,25	7,96 x 10^{-11}
o-KGE (C1)	-55,26	-4,01	70,24	120,65	1,72	2,23	1,12 x 10^{-7}
o-KGE (C2)	-49,93	-0,56	89,22	138,76	1,74	2,25	7,55 x 10^{-11}
DG-1,2-SHD (C1)	-53,51	-3,62	73,98	123,38	1,72	2,23	3,74 x 10^{-8}
DG-1,2-SHD (C2)	-46,85	4,79	90,30	143,74	1,73	2,23	1,01 x 10^{-11}
FER (C1)	-44,42	-0,59	79,21	125,32	1,72	2,23	1,71 x 10^{-8}
FER (C2)	-33,38	14,72	101,86	149,64	1,75	2,25	9,37 x 10^{-13}
EBY-A (C1)	-32,60	16,75	87,94	135,49	1,74	2,25	2,82 x 10^{-10}
EBY-B (C1)	-26,96	25,79	90,61	142,29	1,75	2,25	1,82 x 10^{-11}
EBY-B (C2)	-28,67	16,93	85,38	134,06	1,79	2,24	5,03 x 10^{-10}

Merkaptometil radikalin, epoksi model moleküllerine katılma tepkimeleri değerlendirildiğinde, SAE-A, SAE-B, ve EBY-B model moleküllerine, iç epoksitler oldukları için, radikalin katılması daha yüksek enerji gerektirirken, diğer model moleküllere radikalin terminal karbon atomundan katılması daha düşük enerji gerektirmekte ve daha yüksek reaktivite göstermektedir. İç karbon atomuna bağlı olan sübstitüye grubunun sterik etki yaratması nedeniyle, terminal ve iç karbon atomlarına katılma tepkimeleri için reaktivite farklılığı ortaya çıkmaktadır. Daha spesifik olmak gerekirse, en yüksek reaktivite farklılığı radikalin FER model molekülüne katılması için saptanırken (terminal ve iç karbon atomundan katılma için, sırasıyla, 1,71 x 10^{-8} ve 9,37 x 10^{-13} L/mol.s), en düşük reaktivite farklılığı radikalin EBY-B model molekülüne katılması için saptandı (terminal ve iç karbon atomundan katılma için, sırasıyla, 1,82 x 10^{-11} ve 5,03 x 10^{-10} L/mol.s).

Merkaptometil radikalin BADGE, n-BGE, DG-1,2-SHD ve FER model moleküllerine terminal karbon atomundan katılması için aktivasyon bariyeri değerlerinde ortalama olarak 2 kJ mol^{-1} kadar bir farklılık saptandı, bu da söz konusu model moleküllerin reaktivitelerinin birbirine çok yakın değerlerde olduğunu göstermektedir. En yüksek reaktivite o-KGE model molekülüne terminal karbon atomundan katılma tepkimesi için saptandı (1,12 x 10^{-7} L/mol.s). Buna ek olarak, aktivasyon bariyerleri düşük olan tepkimelerin, daha ekzotermik karakterde oldukları literatürde bildirilmiştir. Bu çalışma kapsamındaki tepkimelerinde de, yüksek reaktivite sergileyen tepkimelerin hayli ekzotermik olduğu tespit edilirken, daha düşük reaktivite sergileyen tepkimelerin ekzotermikliğinin de düşük olduğu görülmektedir.

3.1.2.1. Genel değerlendirme

Epoksi moleküllerinin kimyasal davranışlarını anlayabilmek için model moleküller üzerinden tepkimelerin gerçekleştirilmesi düşünüldü. Bu yaklaşım sayesinde, hesaplamaların daha kısa sürede tamamlanması amaçlandı. Sikloalifatik epoksi reçinesi ve epoksilenmiş bitkisel yağ moleküllerin reaktivitesini taklit edebilmesi için iki farklı model molekül üzerinden modelleme çalışmaları yürütüldü. Diğer her bir epoksi yapısı için ayrı ayrı birer model molekül yapısı yeterli görüldü.

Epoksi model moleküllerinin konformasyonel analizleri yapıldı ve en düşük enerjili (en kararlı) geometrileri saptandı. Söz konusu yapı ile gerçekleşen tepkimelerde, radikalin

monomere terminal C-atomundan katılması, iç C-atomundan katılması ile kıyaslandığında daha ekzotermik olduğu görülmektedir. Buna ek olarak, epoksi halkasının terminal C-atomuna katılma tepkimesinin iç C- atomuna katılma tepkimesinden daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir (Tablo 3.7). Bu doğrultuda, epoksi halkasındaki terminal C-atomu, veya sübstitüye olmayan karbon atomunun daha reaktif olduğu sonucuna varılmaktadır.

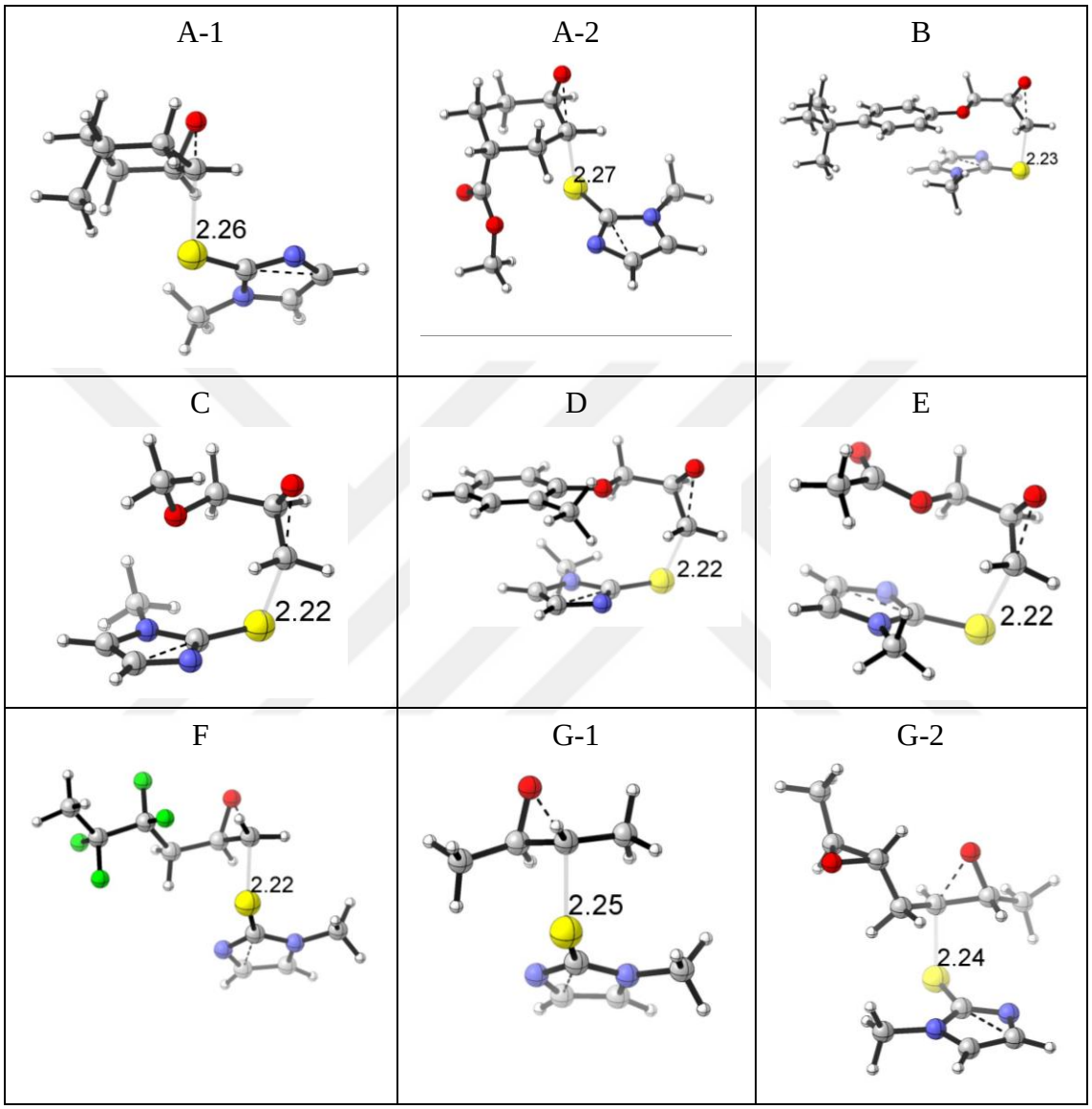
Buna ek olarak, en hızlı gerçekleşen reaksiyon o-Kresil glisidil eter molekülünde saptandı ($1{,}12 \times 10^{-7}$ L/mol.s). En yavaş ilerleyen reaksiyonlar, sikloalifatik epoksi reçinesinin birinci model molekülünün, terminal C-atomundan katılması ($4{,}03 \times 10^{-14}$ L/mol.s) ve florlanmış epoksi reçinesinin iç C-atomundan katılması ile gerçekleştiği sonucuna varıldı ($9{,}37 \times 10^{-13}$ L/mol.s).

Terminal C-atomundan katılma reaksiyonlarının daha reaktif olduğu göz önünde bulundurulursa, o-Kresil glisidil eter epoksi reçinesinin, sikloalifatik epoksi ve epoksilenmiş bitkisel yağı reçinelerinden yaklaşık olarak 10^7 kat daha reaktif olduğu saptanmakla birlikte çok yavaş tepkimeye girdiği görülmektedir ($1{,}12 \times 10^{-7}$ L/mol.s).

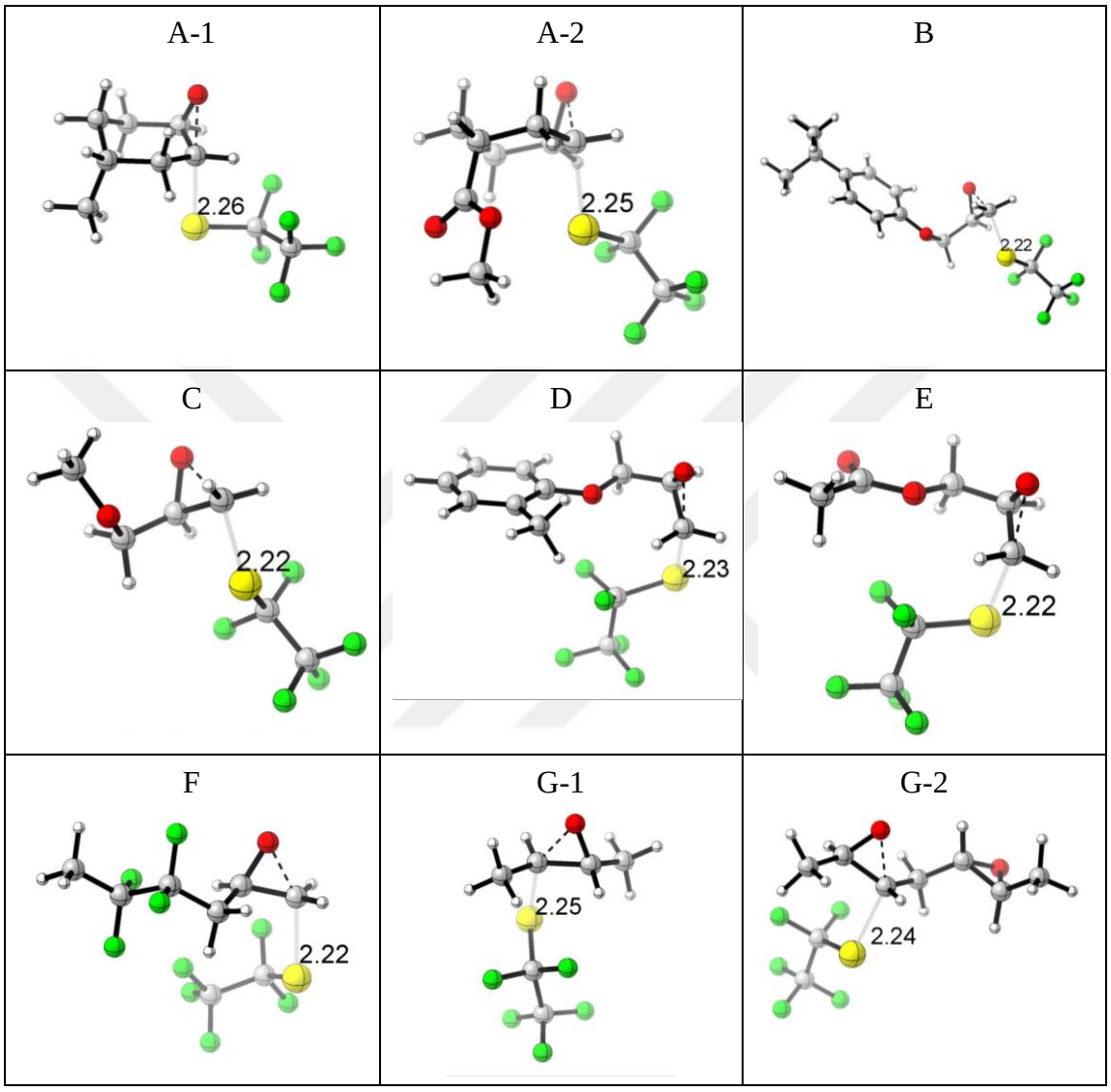
3.1.2.2. 2-Merkapto 1-Metilimidazol, Florlanmış Merkapto ve Fenil Tiyol Radikallerin Model Epoksit Molekülleri ile Katılma Tepkimelerinin Modellenmesi

Bu çalışmada, 2-Merkapto 1-Metilimidazol, Florlanmış Merkapto ve Fenil Tiyol radikalleri ile dokuz farklı epoksi model molekülünün terminal (C1) karbon atomlarına katılma geometrilerine ait dihedral açılarının konformasyonel analizi yapıldı. Konformasyonel analiz çalışmaları sonucunda bulunan global minimumlara ait geometriler Tablo 3.8, Tablo 3.9 ve Tablo 3.10'da verildi. Söz konusu katılma tepkimeleri için enerji parametrelerinin değerlendirilmesi bölüm 3.1.3'te açıklanmaktadır.

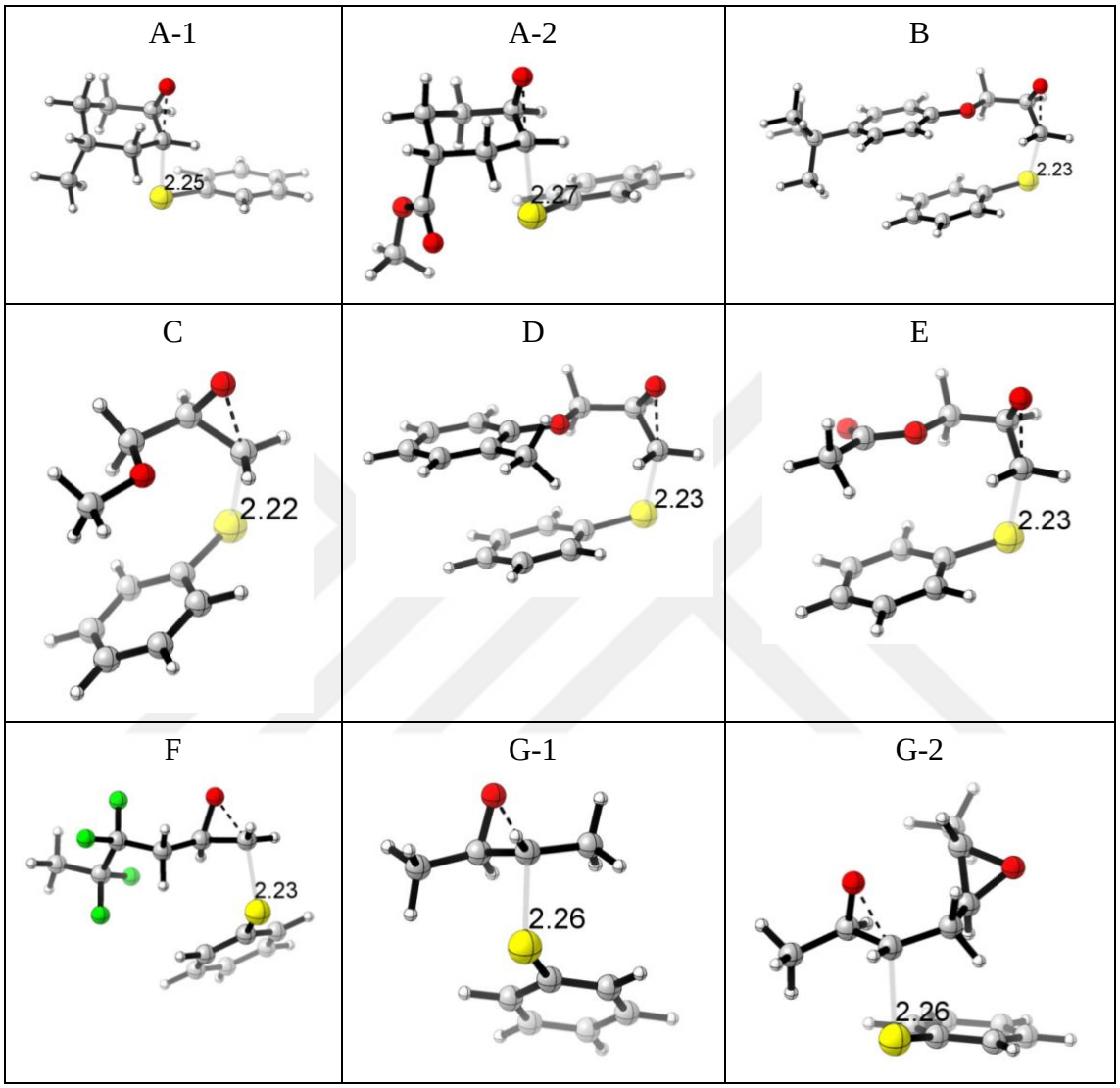
Tablo 3.8. A) Sikloalifatik Epoksi (SAE), B) Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri (BADGE), C) n-Bütil Glisidil Eter (n-BGE), D) o-Kresil Glisidil Eter (o-KGE), E) Diglisidil 1,2-Siklohekzandikarboksilat (DG-1,2-SHD), F) Florlanmış epoksi (FER) ve G) Epoksilenmiş Bitkisel Yağ (EBY) model moleküllerin 2-Merkapto-1-Metilimidazol radikaline katılmaları sonucunda modellenen en kararlı geçiş konumu geometrileri.



Tablo 3.9. A) Sikloalifatik Epoksi (SAE), B) Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri (BADGE), C) n-Bütil Glisidil Eter (n-BGE), D) o-Kresil Glisidil Eter (o-KGE), E) Diglisidil 1,2-Siklohekzandikarboksilat (DG-1,2-SHD), F) Florlanmış epoksi (FER) ve G) Epoksilenmiş Bitkisel Yağ (EBY) model moleküllerin Florlanmış merkapto radikaline katılmaları sonucunda modellenen en kararlı geçiş konumu geometrileri.



Tablo 3.10. A) Sikloalifatik Epoksi (SAE), B) Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri (BADGE), C) n-Bütil Glisidil Eter (n-BGE), D) o-Kresil Glisidil Eter (o-KGE), E) Diglisidil 1,2-Siklohekzandikarboksilat (DG-1,2-SHD), F) Florlanmış epoksi (FER) ve G) Epoksilenmiş Bitkisel Yağ (EBY) model moleküllerin Fenil tiyol radikaline katılmaları sonucunda modellenen en kararlı geçiş konumu geometrileri.



3.1.3. Enerji Parametrelerinin Değerlendirilmesi

Bu çalışma kapsamında, tiyol-epoksi halka açılımı reaksiyonlarının kinetiğini değerlendirmek için M06-2X/6-31+G(d,p) seviyesi tercih edildi. Değerlendirilen reaksiyonlar için hesaplanan enerji verileri Tablo 3.11 ve Tablo 3.12'de sunulmaktadır. Tepkime enerjileri, epoksinin işlevselliğine göre önemli ölçüde değişir. Daha güçlü bir C–O σ bağının nispeten zayıf bir C–S σ bağı ile değiştirilmesine rağmen, gergin epoksi halkalara radikallerin eklenmesi, genellikle ekzotermik bir işlem olan halka açılmasına neden olur. SAE-A ve EBY-B epoksi model moleküllerinin 2-merkapto-1-metilimidazol radikali ile reaksiyonunda istisna olarak, hafif endotermik reaksiyon entalpisi not edildi (0,81 kJ mol^{-1} ve 2,38 kJ mol^{-1}). Reaksiyon entalpileri, merkaptometil, 2-merkapto-1-metilimidazol, florlanmış merkapto ve fenil tiyol radikalleri için sırasıyla, −57,15 kJ mol^{-1} (n-BGE) ile −27,49 kJ mol^{-1} (EBY-B), -26,11 kJ mol^{-1} (n-BGE) ile 2,38 kJ mol^{-1} (SAE-A), -75,64 kJ mol^{-1} (n-BGE) ile -41,48 kJ mol^{-1} (EBY-B) ve -43,81 kJ mol^{-1} (o-KGE) ile -11,26 kJ mol^{-1} (SAE-A) geniş bir değer aralığı gösterir.

Aktivasyon entalpileri, merkaptometil, 2-merkapto-1-metilimidazol, florlanmış merkapto ve fenil tiyol radikalleri için sırasıyla, 70,48 kJ mol^{-1} (o-KGE) ile 88,22 kJ mol^{-1} (EBY-A), 73,80 kJ mol^{-1} (o-KGE) ile 104,31 kJ mol^{-1} (SAE-A), 54,42 kJ mol^{-1} (n-BGE) ile 68,22 kJ mol^{-1} (EBY-A) ve 67,34 kJ mol^{-1} (o-KGE) ile 95,35 kJ mol^{-1} (EBY-A) değer aralığı gösterir.

Reaksiyon Gibbs serbest aktivasyon enerjileri, merkaptometil, 2-merkapto-1-metilimidazol, florlanmış merkapto ve fenil tiyol radikalleri için sırasıyla, 120,65 kJ mol^{-1} (o-KGE) ile 135,49 kJ mol^{-1} (EBY-A), 134,55 kJ mol^{-1} (o-KGE) ile 155,77 kJ mol^{-1} (EBY-A) ve 103,73 kJ mol^{-1} (BADGE) ile 120,64 kJ mol^{-1} (FER) değer aralığı gösterir. Aktivasyon enerjilerini etkileyen faktörler, Hammond postulatı [104] ve Evans-Polanyi ilişkisi [91] ile bu tez kapsamında 3.1.5 ve 3.1.6 kısımlarında açıklanmaktadır.

Tablo 3.11. Merkaptometil, 2-merkapto-1-metilimidazol, florlanmış merkapto ve fenil tiyol radikallerin, epoksi model moleküllerine katılma tepkimeleri için hesaplanan enerji (kJ mol^{-1}) değerleri (M06-2X/6-31+G(d) seviyesi, 298.15 K, and 1.0 atm).

	Merkaptometil Radikali •				2-Merkapto-1-Metilimidazol Radikali •			
Epoksi Model Molekülleri	ΔH_{rxn}	ΔG_{rxn}	$\Delta H^{\ddagger}$	$\Delta G^{\ddagger}$	ΔH_{rxn}	ΔG_{rxn}	$\Delta H^{\ddagger}$	$\Delta G^{\ddagger}$
SAE-A	-35,23	13,79	85,10	132,82	3,94	54,29	104,87	152,90
SAE-B	-36,93	14,66	81,14	132,87	-0,91	55,34	98,60	151,09
BADGE	-53,80	-3,73	71,91	122,41	-25,38	32,14	78,18	134,80
n-BGE	-57,53	-8,85	73,76	121,64	-25,84	38,52	90,59	143,12
o-KGE	-55,26	-4,01	70,24	120,65	-12,83	35,16	74,07	134,55
DG-1,2-SHD	-53,51	-3,62	73,98	123,38	-15,33	43,17	85,45	141,95
FER	-44,42	-0,59	79,21	125,32	-11,06	37,75	103,58	149,90
EBY-A	-32,60	16,75	87,94	135,49	-0,81	46,54	104,06	155,77
EBY-B	-28,67	16,93	85,38	134,06	2,82	227,20	100,67	153,35

	Florlanmış Merkapto Radikali •				Fenil Tiyol Radikali •			
Epoksi Model Molekülleri	ΔH_{rxn}	ΔG_{rxn}	$\Delta H^{\ddagger}$	$\Delta G^{\ddagger}$	ΔH_{rxn}	ΔG_{rxn}	$\Delta H^{\ddagger}$	$\Delta G^{\ddagger}$
SAE-A	-55,58	-2,65	62,00	114,79	-11,06	37,70	93,82	141,01
SAE-B	-57,59	-3,38	58,29	114,07	-14,16	38,13	92,27	143,14
BADGE	-74,20	-24,44	55,40	103,73	-40,74	15,85	69,65	126,58
n-BGE	-75,69	-26,66	54,83	104,49	-32,21	22,20	82,44	135,13
o-KGE	-68,04	-12,26	54,98	111,10	-43,85	15,98	67,37	124,00
DG-1,2-SHD	-66,19	-12,70	55,80	110,61	-34,69	20,06	74,39	130,22
FER	-48,43	7,20	65,72	120,64	-19,69	31,52	87,46	137,92
EBY-A	-49,77	1,71	68,40	119,58	-12,01	37,22	95,28	143,89
EBY-B	-41,49	10,04	67,32	120,14	-11,34	43,98	91,78	147,70

Tablo 3.12. Merkaptometil, 2-merkapto-1-metilimidazol, florlanmış merkapto ve fenil tiyol radikallerin, epoksi model moleküllerine katılma tepkimeleri için hesaplanan enerji (kJ mol^{-1}) değerleri (M06-2X/6-31+G(d,p) seviyesi, 298.15 K, and 1.0 atm).

	Merkaptometil Radikali •				2-Merkapto-1-Metilimidazol Radikali •			
Epoksi Model Molekülleri	ΔH_{rxn}	ΔG_{rxn}	$\Delta H^{\ddagger}$	$\Delta G^{\ddagger}$	ΔH_{rxn}	ΔG_{rxn}	$\Delta H^{\ddagger}$	$\Delta G^{\ddagger}$
SAE-A	-34,54	15,16	85,03	132,85	0,81	50,18	104,31	151,78
SAE-B	-36,87	13,38	81,01	132,73	-0,97	55,34	98,10	150,90
BADGE	-52,92	-2,77	72,43	122,95	-25,24	32,50	78,06	134,72
n-BGE	-57,15	-8,18	73,71	121,87	-26,11	39,23	90,29	143,28
o-KGE	-55,26	-4,01	70,48	121,22	-12,75	35,16	73,80	134,66
DG-1,2-SHD	-52,97	-2,59	74,27	124,33	-15,02	43,59	85,63	142,52
FER	-43,55	2,65	79,71	125,52	-11,16	38,60	103,33	151,76
EBY-A	-31,82	17,53	88,22	135,91	-1,05	45,53	103,78	155,74
EBY-B	-27,49	20,81	85,59	134,36	2,38	53,20	100,34	153,23

	Florlanmış Merkapto Radikali •				Fenil Tiyol Radikali •			
Epoksi Model Molekülleri	ΔH_{rxn}	ΔG_{rxn}	$\Delta H^{\ddagger}$	$\Delta G^{\ddagger}$	ΔH_{rxn}	ΔG_{rxn}	$\Delta H^{\ddagger}$	$\Delta G^{\ddagger}$
SAE-A	-55,63	-2,65	61,40	114,27	-13,24	35,86	93,48	140,93
SAE-B	-58,03	-3,49	57,74	113,79	-14,21	38,05	91,83	142,64
BADGE	-73,94	-23,81	55,42	103,59	-40,27	16,54	70,03	127,03
n-BGE	-75,64	-26,77	54,52	104,14	-32,07	22,37	82,55	135,55
o-KGE	-68,03	-11,84	54,76	110,91	-43,81	15,91	67,34	124,03
DG-1,2-SHD	-65,92	-12,49	55,82	110,33	-34,22	20,24	74,72	130,48
FER	-50,98	3,32	65,62	120,73	-19,46	30,32	87,46	137,81
EBY-A	-49,66	1,82	68,22	119,21	-11,86	37,55	95,35	144,00
EBY-B	-41,48	10,42	67,12	119,88	-11,26	44,14	91,46	147,60

3.1.4. Hammond Postulatı Değerlendirmesi

Bir geçiş konumu geometrisinde (TS) tepkimeye girenler ve ürünler arasında yapısal ve enerji özelliklerine sahip bir ilişkinin olduğu görüşünü ilk defa bildiren George Hammond'tır [104].

Hammond'un amacı mekanik bir anlayış sağlamaktı ve sübstitüye grupların ara ürünlerin enerjisi üzerindeki etkisine ilaveten, geçiş konumu geometrisini de ayrıca etkilediğini varsaydı [105]. Ancak Hammond, tüm tepkimelerin bu teoriyi takip etmeyebileceğine de dikkat çekti [104]. Termodinamiğin baskın bir etken olup olmadığı veya kinetiğin tek başına "erken" veya "geç" geçiş konumu geometrilerini belirleyip belirleyemeyeceği hala belirsizdir.

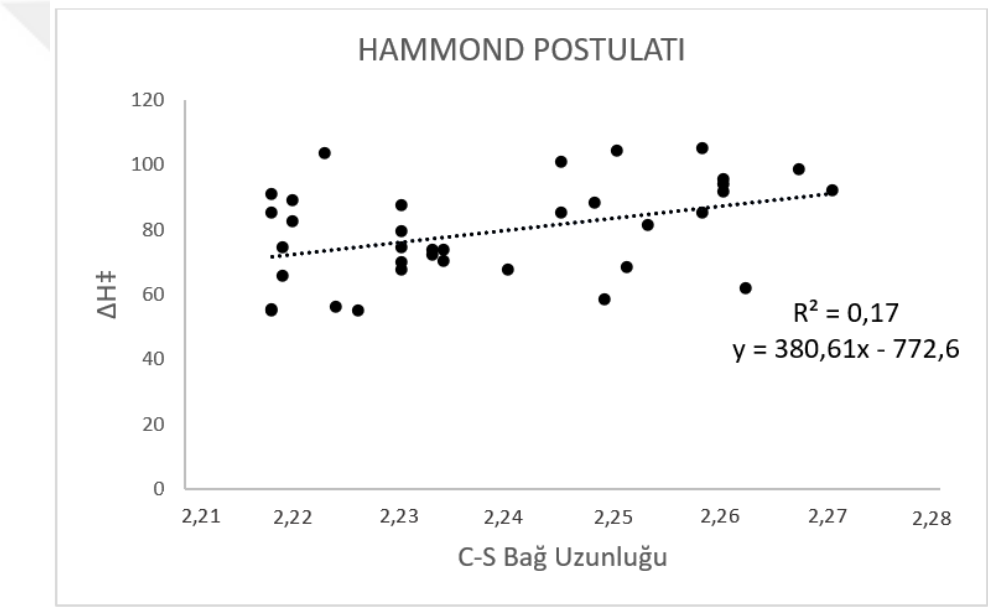
Literatürde, Hammond postülatı ile tutarsızlıklar bildirilmiş bazı teorik ve hesaplamalı çalışmalar mevcuttur [106–108]. Manz ve Sholl, geçiş konumu geometrisini temsil etmek için alternatif ölçütler oluşturdular ve erken veya geç olma fikrinin çeşitliliğini gösterdiler [109]. Bununla birlikte, geçiş konumu geometrisinde bağ uzunlukları en önemli faktör olarak bilinmektedir. Kingsbury, Hammond postülatı ile bağlantılı olarak halka kapanma süreçlerini inceledi ve hesaplamalar, kinetikten ziyade termodinamiğin hipotez için daha önemli bir temel olduğunu gösterdi. Bu özel çalışmada, tepkime esnasında elde edilecek ürünün kinetik olarak hızlı ancak termodinamik olarak elverişsiz bir reaksiyon davranışı sergilediği gösterilmiştir [110].

Tablo 3.13. Katılma tepkimeleri için hesaplanan $\Delta H^{\ddagger}$ (kJ mol^{-1}) değerleri ve geçiş konumu geometrisi için kritik bağ uzunlukları (Å).

		$\Delta H^{\ddagger}$ (kJ mol^{-1})	C-S (Å)		$\Delta H^{\ddagger}$ (kJ mol^{-1})	C-S (Å)
Merkaptometil •	SAE -A	85,10	2,27	Florlanmış Merkapto •	62,00	2,26
	SAE -B	81,14	2,25		58,29	2,25
	BADGE	71,91	2,23		55,4	2,22
	n-BGE	73,76	2,23		54,83	2,22
	o-KGE	70,24	2,23		54,98	2,23
	DG-1,2-SHD	73,98	2,23		55,8	2,22
	FER	79,21	2,23		65,72	2,22
	EBY -A	87,94	2,25		68,40	2,25
	EBY -B	85,38	2,24		67,32	2,24
2-Merkapto-1-Metilimidazol •				Fenil Tiyol •		
	SAE -A	104,87	2,26		93,82	2,26
	SAE -B	98,6	2,27		92,27	2,27
	BADGE	88,96	2,23		69,65	2,23
	n-BGE	90,59	2,22		82,44	2,22
	o-KGE	74,07	2,22		67,37	2,23
	DG-1,2-SHD	85,45	2,22		74,39	2,23
	FER	103,58	2,22		87,46	2,23
	EBY -A	104,06	2,25		95,28	2,26
	EBY -B	100,67	2,24		91,78	2,26

Bu doktora tezinin hedefi doğrultusunda yapılan modelleme çalışmalarında, bahsi geçen postulatın aksine, katılma tepkimelleri için tepkime entalpileri ile kritik bağ uzunlukları arasında bir korelasyon olmadığı saptandı (R^2 = 0,17). Üzerinde çalışılmış olan radikal

setinde, epoksi model moleküllerine katılma tepkimeleri Hammond postulatına uymamaktadır. Korelasyonun düşük olması, kükürt merkezli radikale bağlı atomların elektronik doğasının birbirinden önemli ölçüde farklı olduğu gerçeğinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, aynı radikalin farklı epoksitlerle reaksiyonları için Hammond postulatının iyi bir korelasyon vermesi bekleniyordu. Ancak, aynı radikalin katılma tepkimeleri için de korelasyonun kurulamaması terminal ve iç epoksitlerin aynı reaksiyon setine dahil edilmesiyle açıklanmaktadır. Buna ek olarak, aktivasyon enerjileri yüksek olan sikloalifatik epoksi ve epoksitlenmiş yağ model molekülleri için, postülata ters bir biçimde, geçiş konumu geometrisinde yer alan kritik bağ uzunlukları da diğer model epoksi moleküllerine kıyasla daha fazladır.

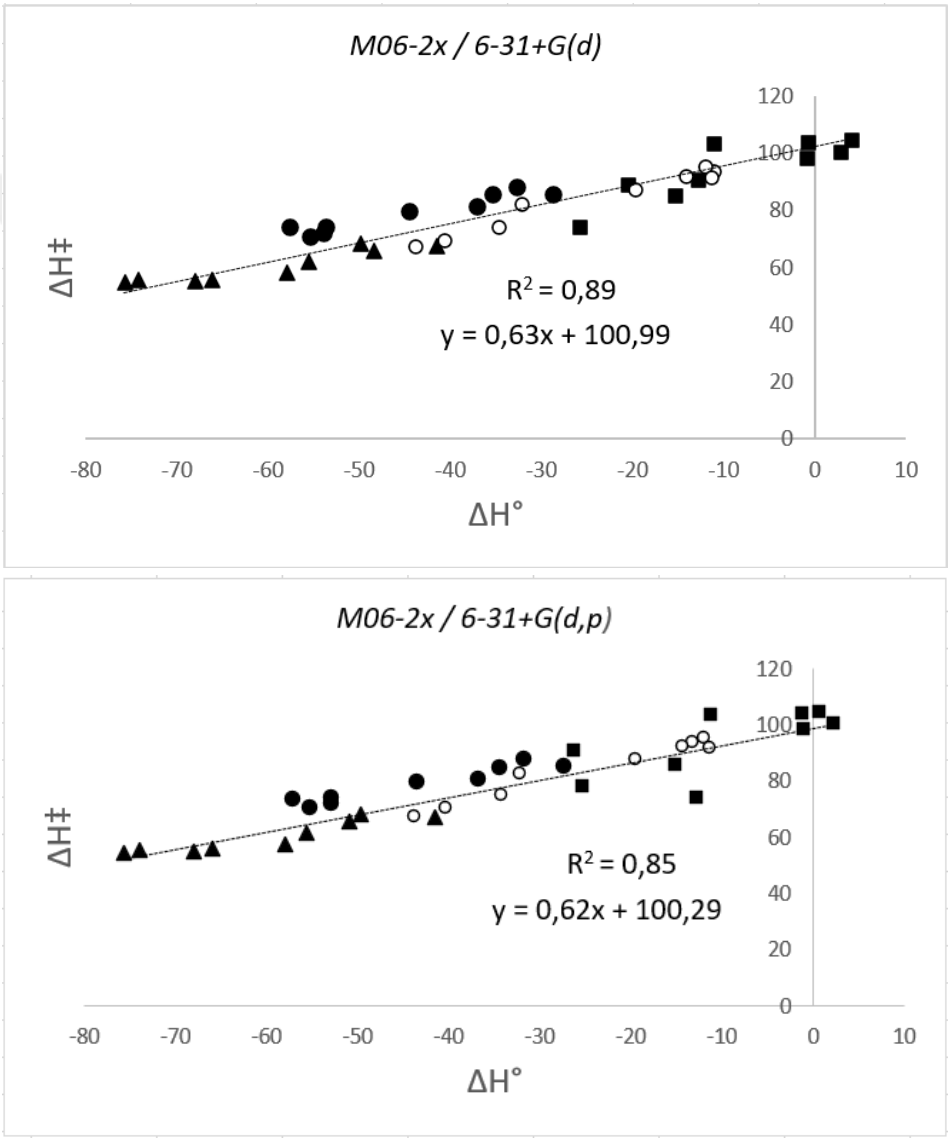


Şekil 3.3. Merkaptometil, 2-merkapto-1-metilimidazol, florlanmış merkaptan ve fenil tiyol radikallerin epoksi model moleküllerine katılma tepkimeleri sonucunda $\Delta H^{\ddagger}$ (kJ mol^{-1}) ile karbon-kükürt bağ mesafeleri (Å) arasındaki ilişki.

3.1.5. Bell-evans-polanyi ilişkisinin değerlendirilmesi

Bell-Evans-Polanyi (BEP) ilişkisi, ekzotermik reaksiyonların endotermik olanlardan daha düşük bariyerlere sahip olacağını öne sürmektedir [91]. Geçiş konumunda oluşan bağ mesafeleri ile reaksiyon entalpileri arasında bir korelasyon kurulamamasına rağmen, bir seri farklı reaksiyonlardan oluşan tepkime seti için bile, reaksiyon entalpileri ve aktivasyon enerjileri arasında bir korelasyon olduğu tespit edildi (R^2 = 0,89 ve R^2 = 0,85, sırasıyla M06-2x/6-31+G(d) ve M06-2x/6-31+G(d,p) için). Bu bulgular, reaksiyonların

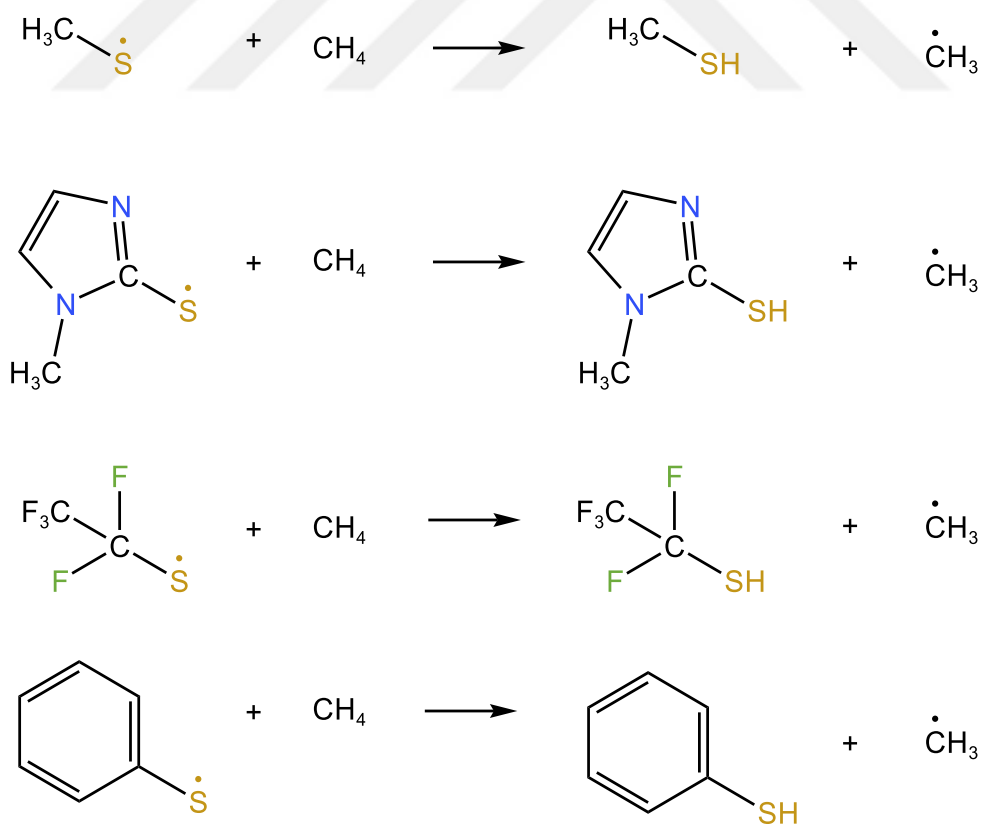
geçiş konumu geometrisinde polar veya polar olmayan etkilerin ihmal edilebilir seviyede olduklarını göstermektedir. Reaksiyonlar her bir radikal için ayrı tepkime seti olarak değerlendirildiğinde, 2-Merkapto-1-metilimidazol radikali ile gerçekleşen tepkimeler haricinde (R^2 = 0,48), diğer radikaller için yüksek korelasyon değerleri saptandı (EK 1). Yani radikal aracılı tiyol-epoksit katılma tepkimeleri için aktivasyon enerjilerinin önemli ölçüde tepkimeye girenlerin ve ürünlerin elektronik doğası ile doğrudan ilişkili olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 3.4. Merkaptometil (●), 2-merkapto 1-metil imidazole (■), florlanmış merkaptan (▲) ve fenil tiyol (**O**) radikallerin epoksi model moleküllerine katılma tepkimeleri sonucunda $\Delta H^{\ddagger}$ (kJ mol^{-1}) ile $\Delta H°$ (kJ mol^{-1}) arasındaki ilişki.

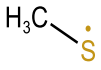
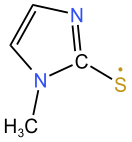
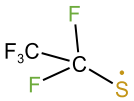
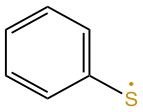
3.1.6. Radikal kararlılık enerjisi (RSE) değerlendirmesi

Radikal kararlılık enerjisi (Radical stabilization energy, RSE), radikalin elektronik doğasını yansıtan, tepkimelere girme eğilimi hakkında fikir edinmekte yardımcı olan nicel bir kararlılık ölçüsüdür [111]. Tiyol-epoksi reaksiyonlarının hızı sadece epoksi monomerinin yapısına bağlı olmayıp, aynı zamanda kükürt merkezli radikallerin kararlılığına da bağlıdır. Reaksiyonların reaktivite farklılıklarının yorumlanabilmesi için radikal kararlılık enerjileri, Şekil 3.5'te belirtilen izodesmik tepkimelerin entalpileri çerçevesinde değerlendirildi; merkaptometil, 2-merkapto-1-metilimidazol, florlanmış merkaptan ve fenil tiyol radikalleri için, M06-2X/6-31+G(d) seviyesinde, sırasıyla, 92,18 kJ mol^{-1}, 134,82 kJ mol^{-1}, 72,88 kJ mol^{-1} ve 116,81 kJ mol^{-1} RSE değerleri saptandı. M06-2X/6-31+G(d,p) seviyesinde ise değerler, sırasıyla, 88,66 kJ mol^{-1}, 128,73 kJ mol^{-1}, 66,71 kJ mol^{-1} ve 110,75 kJ mol^{-1} saptandı. Bu bulgular, baz setine polarizasyon fonksiyonu "p"nin ilavesi neticesinde, RSE değerlerinde yaklaşık olarak 6 kJ mol^{-1}'lük bir azalmaya neden olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 3.5. Modellenen kükürt merkezli radikallerin RSE'sini tanımlayan izodesmik hidrojen transfer reaksiyonları.

Tablo 3.14. Bu çalışmada ele alınan radikaller için hesaplanan standart RSE enerjileri (kJ mol^{-1}).

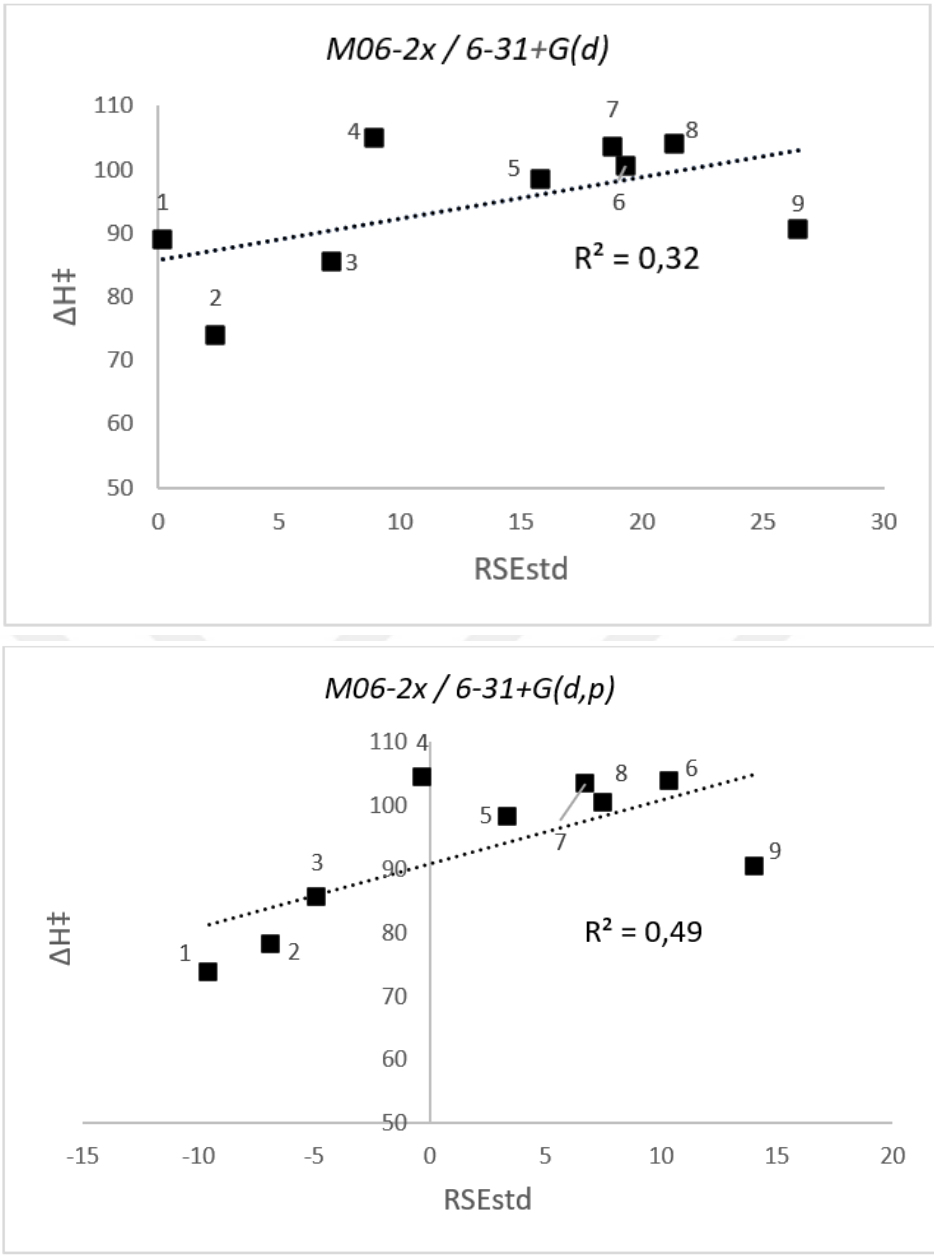
RADİKALLER					
M06-2X/6-31+G(d)	92,18	134,82	72,88	116,81	23,50
M06-2X/6-31+G(d,p)	86,66	128,73	66,71	110,75	10,80

n-BGE model molekülü merkaptometil, 2-merkapto-1-metilimidazol ve florlu merkapto radikalleri ile reaksiyona girdiğinde, reaksiyonun ekzotermikliği diğer epoksi model molekül reaksiyonlarından daha büyük olduğu görülmektedir (Tablo 3.11 ve Tablo 3.12). Fenil tiyol radikalinde ise o-KGE model molekülü ile reaksiyonu sırasında daha büyük ekzotermiklik gözlenir. Bu eğilim, üç radikalle reaksiyon sırasında alkoksi n-BGE ara ürün görece radikalinin daha yüksek RSE değerleri tarafından büyük oranda yönetilmektedir (Tablo 3.15).

Bu çalışma kapsamında değerlendirilen kükürt merkezli radikallerin, epoksi halka açma reaksiyonu sonrası oluşan oksijen merkezli radikallerin standart radikal stabilizasyon enerji (RSEstd) değerleri ile aynı reaksiyonlar için entalpisi cinsinden aktivasyon enerjisi arasında bir korelasyon kurulamadı (Şekil 3.6). Epoksi model moleküllerinin 2-merkapto-1-metilimidazol radikali ile reaksiyonlarını göz önünde bulundurursak, standart radikal kararlılığı (RSEstd) ile reaksiyonların entalpi cinsinde aktivasyon bariyerleri arasındaki korelasyonun zayıflığı, 2 (SAE-B model molekülüne katılma), 4 (n-BGE model molekülüne katılma) ve 9 (EBY-B model molekülüne katılma) numaralı reaksiyonlardaki sapma gösteren değerlerle ilişkilendirilebilir (R^2=0,49). Reaksiyon 2, düşük RSEstd'ye (2,37 kJ mol^{-1}) ve düşük aktivasyon bariyerine (74,07 kj mol^{-1}) sahiptir. Öte yandan, reaksiyon 9, nispeten yüksek RSEstd'ye (26,45 kJ mol^{-1}) ancak düşük reaksiyon aktivasyon entalpisine (90,59 kJ mol^{-1}) sahiptir. Bu bulgular, çeşitli sübstitüyenlerin radikallerin stabilitelerini etkilemesi doğrusltusunda, reaksiyon hız sabitlerinin nasıl etkilediğini göstermektedir. Tepkimeye girenlerin yapılarındaki farklı elektronik doğaya sahip grupların varlığında, reaksiyon hız sabitlerinin doğrudan etkilendiği ve ürünlerin enerjilerinin tepkime bariyerlerine katkısının sığ olması nedeniyle tepkime hız sabitine etkisinin az yada önemsiz olduğunu göstermektedir.

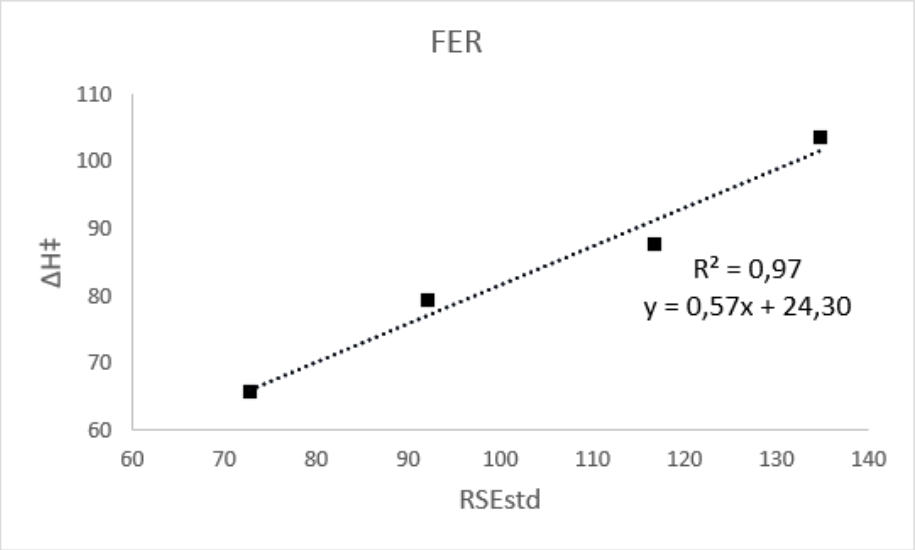
Tablo 3.15. Ara ürün radikallerinin radikal kararlılık enerjileri (RSE, kJ mol^{-1}) ve geçiş konumu geometrisi için kritik bağ uzunlukları (Å) (bağ oluşması (C-S) ve bağ kırılması (C-O)).

		RSE *M06-2X/6-31+G(d)*	RSE *M06-2X/6-31+G(d,p)*	C-S (Å)	C-O (Å)
Merkaptometil •	SAE -A	18,39	5,70	2,27	1,77
	SAE -B	15,16	3,17	2,25	1,75
	BADGE	5,15	-6,91	2,23	1,72
	n-BGE	26,29	13,94	2,23	1,72
	o-KGE	15,55	3,11	2,23	1,72
	DG-1,2-SHD	18,30	5,86	2,23	1,72
	FER	5,31	-6,99	2,23	1,72
	EBY -A	17,40	4,80	2,25	1,74
	EBY -B	17,64	4,83	2,24	1,75
2-Merkapto-1-Metilimidazol •					
	SAE -A	8,89	-0,32	2,26	1,80
	SAE -B	15,76	3,35	2,27	1,81
	BADGE	0,18	-6,85	2,23	1,79
	n-BGE	26,45	14,06	2,22	1,79
	o-KGE	2,37	-9,54	2,22	1,79
	DG-1,2-SHD	7,14	-4,86	2,22	1,78
	FER	18,78	6,71	2,22	1,77
	EBY -A	21,33	10,36	2,25	1,79
	EBY -B	19,31	7,52	2,24	1,80
Florlanmış Merkapto •					
	SAE -A	15,49	3,02	2,26	1,73
	SAE -B	14,45	2,21	2,25	1,73
	BADGE	21,63	9,38	2,22	1,70
	n-BGE	24,76	12,49	2,22	1,70
	o-KGE	14,40	1,97	2,23	1,71
	DG-1,2-SHD	11,87	-0,67	2,22	1,71
	FER	4,22	-13,50	2,22	1,70
	EBY -A	16,91	4,57	2,25	1,73
	EBY -B	15,80	2,39	2,24	1,74
Fenil Tiyol •					
	SAE -A	15,27	5,25	2,26	1,78
	SAE -B	23,98	11,70	2,27	1,78
	BADGE	3,18	-8,91	2,23	1,76
	n-BGE	18,05	5,65	2,22	1,75
	o-KGE	4,02	-7,87	2,23	1,76
	DG-1,2-SHD	15,12	2,68	2,23	1,76
	FER	4,42	-7,57	2,23	1,75
	EBY -A	19,24	7,03	2,26	1,78
	EBY -B	18,51	6,25	2,26	1,79



Şekil 3.6. Epoksi halka-açılımı reaksiyonundan sonra oluşan oksijen merkezli radikallerin RSE değerleri ile epoksi model moleküllerin 2-merkapto-1-metilimidazol radikaliyle tepkimesi için aktivasyon enerjileri arasındaki ilişki.

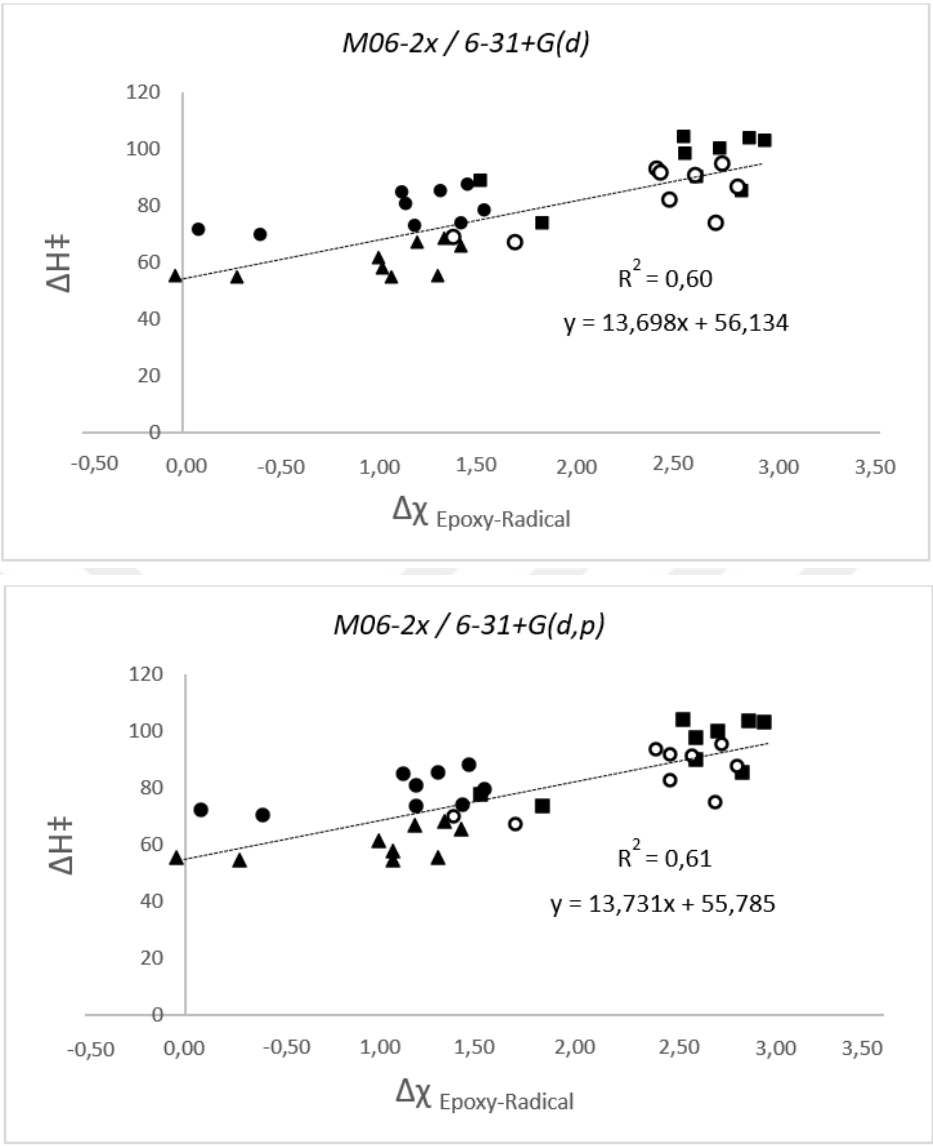
Diğer taraftan, tiyoksi radikallerinin standart RSE enerjileri ile tepkime bariyerleri arasında güçlü bir korelasyon sergilemektedir (Şekil 3.12). Bu modeller arasında, FER model molekülü en yüksek korelasyon derecesini ($r^2 = 0.97$) sergiler ve diğer epoksitler de, o-KGE model molekülü ($r^2 = 0.69$) dışında (EK 2), oldukça iyi bir ilişki gösterir ($r^2 > 0.8$).



Şekil 3.7. Tiyoksi radikallerinin standart RSE enerjileri ile FER model molekülünün katılma reaksiyonu için aktivasyon enerjilerinin entalpisi arasındaki korelasyon.

3.1.7. Elektronegativite Değerlendirmesi

Tepkime reaktivitelerine etki eden bir diğer faktör ise tepkimeye giren moleküllerin elektronegativite eğilimleridir [94]. Radikaller, epoksi model moleküller ve ürünler için hesaplanan iyonlaşma enerjisi (IE), elektron ilgisi (EA) ve elektronegatiflik verileri Tablo 3.16'da gösterilmektedir. Bu çalışma kapsamında $\Delta H^{\ddagger}$ ve $\Delta\chi_{\text{(Epoksi-Radikal)}}$ arasında nispeten bir korelasyon kuruldu (R^2 = 0,61) (Şekil 3.39). Bu nedenle, epoksi model moleküller ile kükürt merkezli radikaller ($\Delta\chi_{\text{Epoksi-Radikal}}$) arasındaki elektronegatiflik farkının reaksiyon bariyerine kısmen katkıda bulunduğu ortaya çıkmaktadır. Elektronegatiflik farkının artması, tepkime bariyerlerinin artmasına neden olmaktadır. Daha fazla elektronegatiflik farkının meydana gelmesi, kimi radikallerin daha yüksek iyonlaşma enerjisine ve daha düşük elektron ilgisine atfedilir [95]. Bununla birlikte, elektronegatiflik farkları ile aktivasyon enerjileri arasındaki ilişkinin görece zayıf olması, polar etkilerin, bu tez çalışması kapsamında ele alınan epoksitlerin radikal aracılı halka açılmasında dikkate değer bir öneme sahip olmadığını göstermektedir.



Şekil 3.8. Epoksi model moleküllerine merkaptometil (●), 2-merkapto-1-metilimidazol (■), florlanmış tiyol (▲) ve fenil tiyol (O) radikallerinin katılması sırasında $\Delta H^{\ddagger}$ (kJ mol^{-1}) ve $\Delta\chi_{Epoxy\text{-}Radical}$* (eV) arasında ki korelasyon.

*$\Delta\chi_{Epoksi\text{-}Radikal}$; Epoksi model molekülleri ile kükürt merkezli radikaller arasındaki elektronegatiflik farkı.

Tablo 3.16. Tiyol-epoksi reaksiyonunda yer alan radikaller ve epoksi model molekülleri için hesaplanmış iyonlaşma enerjisi (IE, eV), elektron ilgisi (EA, eV) ve elektronegatiflik değerleri (χ, eV).

M06-2X / 6-31+G(d)	IE	EA	χ	Δχ (R1)	Δχ (R2)	Δχ (R3)	Δχ (R4)
SAE -A	9,94	1,29	5,61	1,10	2,51	0,99	2,37
SAE -B	10,03	1,23	5,63	1,12	2,52	1,00	2,39
BADGE	7,99	1,20	4,60	0,09	1,49	-0,03	1,35
n-BGE	9,91	1,45	5,68	1,17	2,57	1,05	2,44
o-KGE	8,35	1,46	4,90	0,39	1,80	0,28	1,66
DG 1,2-SHD	10,50	1,33	5,91	1,40	2,11	1,28	2,67
FER	10,66	1,39	6,03	1,51	2,92	1,40	2,78
EBY -A	10,17	1,71	5,94	1,43	2,84	1,31	2,70
EBY -B	9,97	1,63	5,8	1,29	2,69	1,17	2,56
(R1) Merkaptometil •	10,82	-1,80	4,51				
(R2) 2-Merkapto 1-Metilimidazol •	8,34	-2,13	3,11				
(R3) Florlanmış Merkapto •	12,61	-3,36	4,63				
(R4) Fenil Tiyol •	8,79	-2,30	3,24				
M06-2X / 6-31+G(d,p)	IE	EA	χ	Δχ (R1)	Δχ (R2)	Δχ (R3)	Δχ (R4)
SAE -A	9,92	1,28	5,60	1,09	2,49	0,97	2,36
SAE -B	10,06	1,27	5,67	1,16	2,56	1,04	2,43
BADGE	7,98	1,19	4,59	0,08	1,48	-0,04	1,35
n-BGE	9,89	1,44	5,67	1,16	2,56	1,04	2,43
o-KGE	8,35	1,44	4,90	0,39	1,79	0,27	1,66
DG 1,2-SHD	10,48	1,32	5,90	1,39	2,79	1,27	2,66
FER	10,64	1,38	6,01	1,50	2,90	1,38	2,77
EBY -A	10,15	1,70	5,93	1,42	2,82	1,30	2,69
EBY -B	9,95	1,61	5,78	1,27	2,67	1,15	2,54
(R1) Merkaptometil •	10,81	-1,80	4,51				
(R2) 2-Merkapto 1-Metilimidazol •	8,34	-2,13	3,11				
(R3) Florlanmış Merkapto •	12,61	-3,36	4,63				
(R4) Fenil Tiyol •	8,79	-2,31	3,24				

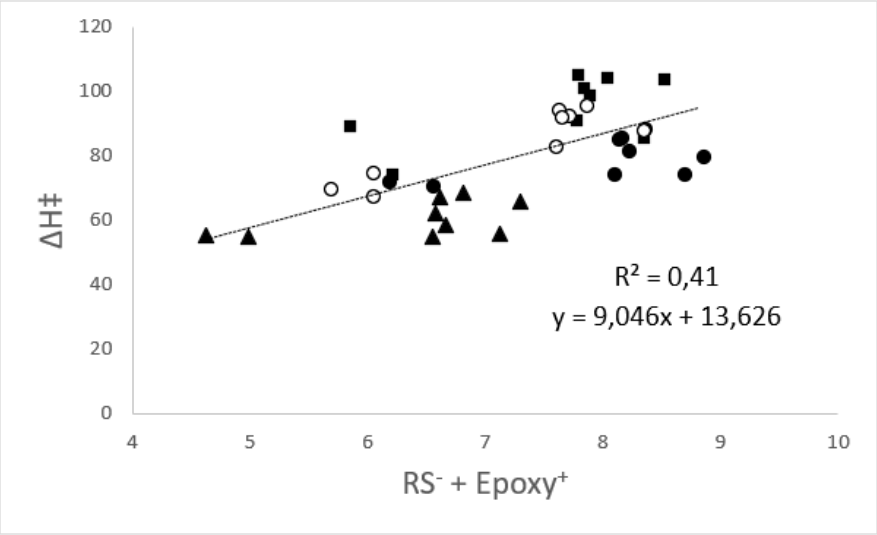
3.1.8. Yük transferi konfigürasyon enerjilerinin değerlendirilmesi

Çalışma kapsamında değerlendirilen radikallerin yüksek iyonlaşma enerjileri ve düşük elektron afiniteleri, yüksek tepkime bariyerlerine yol açmaktadır [95]. Bu davranışı nicel olarak ifade edebilmek için yük transferi (CT) konfigürasyon enerjilerinin tespit edilmesi gerekmektedir. Kükürt merkezli radikallerin ve epoksi model moleküllerinin adyabatik iyonlaşma enerjileri ve elektron afiniteleri, yük transferi (CT) konfigürasyonlarının enerji büyüklüklerini saptamak için hesaplandı (Tablo 3.17). (RS^{-} + epoksi^{+}) yük transfer konfigürasyonunun, incelenen her epoksi model molekülü için (RS^{+} + epoksi^{-}) konfigürasyondan daha düşük enerjide olduğu saptandı ve bu da merkapto radikallerinin elektrofilik davranışının bir göstergesidir. Radikallerin düşük elektron afinitelerinin araştırılması doğrultusunda, aktivasyon bariyerlerinin (RS^{-} + Epoksi^{+}) yük transfer konfigürasyonu ile korelasyonunun nispeten düşük olduğu belirlendi (Şekil 3.14, R^2 = 0.41).

RS^{-} + epoksi^{+} konfigürasyon enerjisi, epoksi model moleküllerinin büyük iyonlaşma potansiyelleri nedeniyle temel durum aktivasyon enerjisini etkilemek için çok yüksektir. Sonuç olarak, elektronegatiflik farklılıkları ve yük transfer konfigürasyonları gibi polar etkilerin, epoksi model moleküllerine radikal katılması için aktivasyon enerjileri üzerindeki etkisinin ihmal edilebilir olması beklenmektedir. Bu sonuçların aksine, Northrop ve Coffey, elektronca yoksun olan alkenlere bir tiyoksi radikalinin katılması sırasında aktivasyon enerjileri üzerinde polar etkilerin önemsiz olduğunu bildirdiler [66]. Buna ek olarak, polar etkiler, bu çalışmada ele alınan epoksi model molekülleri seti ile fenil tiyoksi radikal reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerinde kısmen de olsa katkıda bulunabildiği tespit edildi.

Tablo 3.17. Merkapto radikalleri ve epoksi model moleküller arasındaki reaksiyonda yük-transfer konfigürasyon enerjileri (eV, M06-2X/6-31+G(d)).

		$RS^- + Epoksi^+$ (eV)	$RS^+ + Epoksi^-$ (eV)		$RS^- + Epoksi^+$ (eV)	$RS^+ + Epoksi^-$ (eV)
Merkaptometil •	SAE -A	8,14	12,11	Florlanmış Merkapto •	6,58	13,91
	SAE -B	8,23	12,05		6,67	13,84
	BADGE	6,19	12,02		4,63	13,81
	n-BGE	8,11	12,27		6,55	14,06
	o-KGE	6,56	12,28		4,99	14,07
	DG-1,2-SHD	8,7	12,15		7,13	13,94
	FER	8,86	12,21		7,3	14,00
	EBY -A	8,37	12,53		6,81	14,33
	EBY -B	8,17	12,45		6,61	14,24
2-Merkapto 1-Metilimidazol •				Fenil Tiyol •		
	SAE -A	7,8	9,64		7,63	10,08
	SAE -B	7,9	9,57		7,72	10,02
	BADGE	5,86	9,55		5,69	9,99
	n-BGE	7,78	9,79		7,61	10,24
	o-KGE	6,22	9,80		6,05	10,25
	DG-1,2-SHD	8,36	9,67		6,05	10,12
	FER	8,53	9,74		8,36	10,18
	EBY -A	8,04	10,06		7,87	10,50
	EBY -B	7,84	9,97		7,66	10,42



Şekil 3.9. Epoksi model moleküllere sırasıyla merkaptometil (●), 2-merkapto-1-metilimidazol (■), florlanmış tiyol (▲) ve fenil tiyol (O) radikallerinin katılması sırasında polar yük transfer konfigürasyon enerjileri ($RS^- + epoksi^+$) (eV) ve aktivasyon enerjilerininin ($\Delta H^{\ddagger}$, kJ mol^{-1}) korelasyonu.

3.1.9. Kinetik Değerlendirme

Radikal aracılı epoksi halka açılma tepkimelerinin kinetiği, incelenen epoksi model moleküllerinin reaktivitesini açıklığa kavuşturmak için hesaplandı. Reaksiyonlar için elde edilen kinetik sonuçlar Tablo 3.18 ve Tablo 3.19'da gösterilmektedir. Florlu merkaptan radikalini içeren reaksiyonların, $2{,}01x10^{-7}$ $M^{-1}s^{-1}$ (EBY-A) ile $1{,}10x10^{-4}$ $M^{-1}s^{-1}$ (BADGE) arasında değişen en yüksek reaksiyon hızı sabitlerini sergilediği sonucuna varıldı. Buna karşılık, aromatik halkası boyunca nispeten kararlı bir spin delokalizasyonuna sahip olan 2-merkapto 1-metilimidazol radikali ile katılma reaksiyonları, $8{,}00x10^{-14}$ $M^{-1}s^{-1}$ (EBY-A) ile $3{,}95x10^{-10}$ M^{-1} s^{-1} (o-KGE) arasında değişen en düşük hız sabitlerini göstermektedirler.

Buna ek olarak, merkaptometil radikali ile tepkime sonucunda hız sabiti değerleri $8{,}19x10^{-10}$ $M^{-1}s^{-1}$ (SAE-A) ile $8{,}93 \times 10^{-8}$ $M^{-1}s^{-1}$ (o-KGE) arasında değişirken, fenil tiyoksi radikali ile gerçekleşen reaksiyonlarda, ikinci en yavaş reaksiyon hızını sergilemekte olup, katılma tepkimeleri için $9{,}12x10^{-12}$ $M^{-1}s^{-1}$ (EBY-A) ile $2{,}87x10^{-8}$ $M^{-1}s^{-1}$ (o-KGE) arasında değişen hız sabitlerine sahiptir.

Epoksi halkalarına alkil tiyoksi radikallerinin saldırmasıyla meydana gelen halka açılma reaksiyonları, nispeten daha hızlı tiyol-en reaksiyonlarına [65, 66, 112] kıyasla, görece daha düşük hız sabitleri nedeniyle, daha uzun sürede gerçekleştiğini göstermektedir. Oda koşullarında çift kürlemeli hibrit prosesin geliştirilmesine izin veren bu reaktivite farklılıkları, deneysel olarak gözlemlenen reaktivite eğilimleri ile de tutarlıdır [3].

Tiyoksi radikallerinin epoksitlere gerçekleştirdiği katılma tepkimelerinin reaktivite farklılıkları, radikal stabilizasyon enerjileri açısından değerlendirildiği 3.1.6 kısmında açıklandı. 2-merkapto 1-metilimidazol molekül yapısının, merkaptometil ve florlanmış merkaptan molekül yapıları ile kıyasen daha büyük olmasının sterik etki oluşturması ve aromatik halkaya sahip olması nedeniyle de radikalin kararlı yapı sergilemesi, sonuç olarak da tepkime hızının düşmesine neden olması beklenir. Modelleme hesaplamaları bunu destekleyecek şekildedir ve 2-merkapto 1-metilimidazol radikali ile gerçekleşen tepkimenin daha yavaş ilerlediği görülmektedir (Tablo 3.18 ve Tablo 3.19).

2-merkapto-1-metilimidazol radikali, merkapto metil ve florlanmış merkapto radikallerine göre en yüksek RSE değerine sahip olduğu görülmektedir, dolayısı ile 2-merkapto-1-metilimidazol radikalinin daha kararlı bir radikal olması nedeniyle aktivasyon enerjileri de daha yüksek olmaktadır. Buna ek olarak, florlanmış merkaptan

radikalinin en düşük RSE değerine sahip olduğu saptandı. Radikalin yapısında, yüksek elektronegativiteye sahip flor atomlarının bulunması, radikal molekülünde endüktif bir etki ile kükürt atomu üzerindeki elektron spinin kararsızlaşmasına yol açarak serbest radikalin kararlılığını düşürmektedir [111, 113, 114]. Sonuç olarak, en yüksek RSE değerine sahip 2-merkapto 1-metilimidazol radikali ile gerçekleşen tepkimelerin daha yavaş ilerlediği, en düşük RSE değerine sahip florlanmış merkaptan radikali ile gerçekleşen tepkimelerin daha hızlı ilerlediği sonucuna varıldı. Epoksi molekülleri açısından değerlendirildiğinde, en hızlı gerçekleşen tepkimelerin, bisfenol A'nın diglisidil eteri ve o-kresil glisidil eter epoksi reçineleri ile olduğu saptandı.

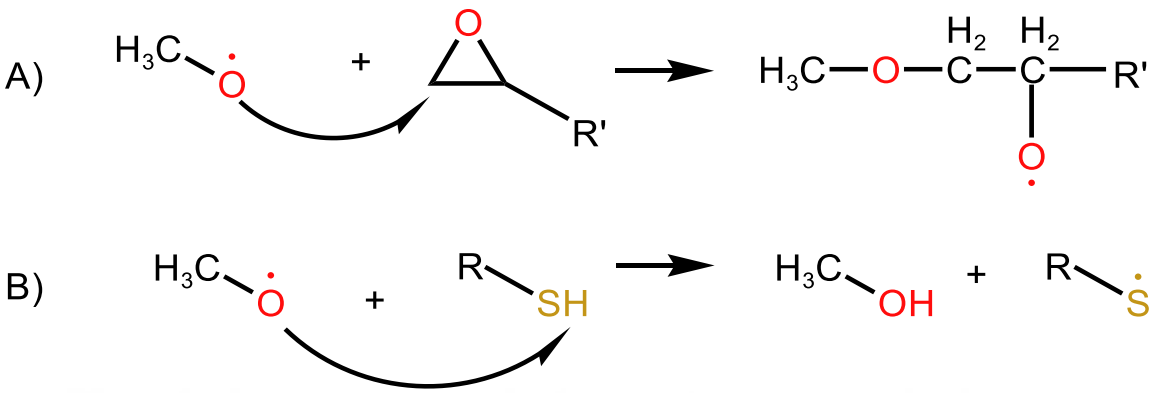
Tablo 3.18. Merkaptometil (R1), 2-merkapto-1-metilimidazol (R2), florlu merkapto (R3) ve fenil tiyol (R4) radikalleri ile tepkimeye giren epoksi model moleküller için reaksiyon kinetik verileri (k, $M^{-1}s^{-1}$) (M06-2X/6-31+G(d)).

	R1	**R2**	**R3**	**R4**
SAE-A	$8{,}29 \times 10^{-10}$	$2{,}52 \times 10^{-13}$	$1{,}19 \times 10^{-6}$	$3{,}05 \times 10^{-11}$
SAE-B	$8{,}13 \times 10^{-10}$	$5{,}22 \times 10^{-13}$	$1{,}60 \times 10^{-6}$	$1{,}29 \times 10^{-11}$
BADGE	$5{,}52 \times 10^{-8}$	$3{,}26 \times 10^{-11}$	$1{,}03 \times 10^{-4}$	$1{,}03 \times 10^{-8}$
n-BGE	$7{,}54 \times 10^{-8}$	$1{,}30 \times 10^{-11}$	$7{,}62 \times 10^{-5}$	$3{,}27 \times 10^{-10}$
o-KGE	$1{,}12 \times 10^{-7}$	$4{,}13 \times 10^{-10}$	$5{,}49 \times 10^{-6}$	$2{,}91 \times 10^{-8}$
DG-1,2-SHD	$3{,}74 \times 10^{-8}$	$2{,}08 \times 10^{-11}$	$6{,}45 \times 10^{-6}$	$2{,}37 \times 10^{-9}$
FER	$1{,}71 \times 10^{-8}$	$8{,}44 \times 10^{-13}$	$1{,}13 \times 10^{-7}$	$1{,}06 \times 10^{-10}$
EBY-A	$2{,}82 \times 10^{-10}$	$7{,}91 \times 10^{-14}$	$1{,}73 \times 10^{-7}$	$9{,}53 \times 10^{-12}$
EBY-B	$5{,}03 \times 10^{-10}$	$2{,}10 \times 10^{-13}$	$1{,}38 \times 10^{-7}$	$2{,}05 \times 10^{-12}$

Tablo 3.19. Merkaptometil (R1), 2-merkapto-1-metilimidazol (R2), florlu merkapto (R3) ve fenil tiyol (R4) radikalleri ile tepkimeye giren epoksi model moleküller için reaksiyon kinetik verileri (k, $M^{-1}s^{-1}$) (M06-2X/6-31+G(d,p)).

	R1	**R2**	**R3**	**R4**
SAE-A	$8{,}19 \times 10^{-10}$	$3{,}95 \times 10^{-13}$	$1{,}47 \times 10^{-6}$	$3{,}15 \times 10^{-11}$
SAE-B	$8{,}60 \times 10^{-10}$	$5{,}64 \times 10^{-13}$	$1{,}79 \times 10^{-6}$	$1{,}58 \times 10^{-11}$
BADGE	$4{,}44 \times 10^{-8}$	$3{,}85 \times 10^{-11}$	$1{,}10 \times 10^{-4}$	$8{,}57 \times 10^{-9}$
n-BGE	$6{,}87 \times 10^{-8}$	$1{,}22 \times 10^{-11}$	$8{,}77 \times 10^{-5}$	$2{,}76 \times 10^{-10}$
o-KGE	$8{,}93 \times 10^{-8}$	$3{,}95 \times 10^{-10}$	$5{,}72 \times 10^{-6}$	$2{,}87 \times 10^{-8}$
DG-1,2-SHD	$2{,}55 \times 10^{-8}$	$1{,}66 \times 10^{-11}$	$7{,}22 \times 10^{-6}$	$2{,}13 \times 10^{-9}$
FER	$1{,}58 \times 10^{-8}$	$3{,}99 \times 10^{-13}$	$1{,}09 \times 10^{-7}$	$1{,}11 \times 10^{-10}$
EBY-A	$2{,}38 \times 10^{-10}$	$8{,}00 \times 10^{-14}$	$2{,}01 \times 10^{-7}$	$9{,}12 \times 10^{-12}$
EBY-B	$4{,}45 \times 10^{-10}$	$2{,}20 \times 10^{-13}$	$1{,}53 \times 10^{-7}$	$2{,}13 \times 10^{-12}$

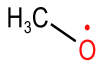
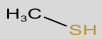
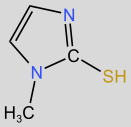
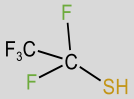
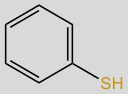
Bir tiyoksi radikalinin epoksi halkalarına saldırması neticesinde halka açılmasıyla oluşan alkoksit radikalinin hangi adımı izleyeceğini belirlemek için, Şekil 3.10'da belirtilen model reaksiyonlarının kinetik analizi yapıldı (Tablo 3.20 ve Tablo 3.21)



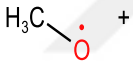
Şekil 3.10. Metoksi radikalin ($CH_3O•$) A) epoksilere katılması ve B) tiyollerden hidrojen koparması tepkimellerinin şematik gösterimi.

Metoksi radikali ($CH_3O•$) oldukça kararsız olmasına rağmen, epoksi model moleküllerine katılma reaksiyonu çok yavaş gerçekleşir. Saptanan hız katsayıları 10^{-10} $M^{-1}s^{-1}$ mertebesindedir (Tablo 3.21). Buna karşılık, aynı metoksi radikalinin tiyollerden hidrojen transfer reaksiyonunun çok hızlı gerçekleştiği saptandı. En yavaş hidrojen koparma reaksiyonu metil tiyol ile gerçekleşmektedir ve metoksi radikalinin epoksi model moleküllerine katılmasına nazaran önemli ölçüde daha yüksek bir hız sabiti değerine ($1,06 \times 10^{1}$ $M^{-1}s^{-1}$) sahiptir (Tablo 3.20). Ek olarak, diğer tiyollerden hidrojen koparması nispeten hızlıdır ve katsayılar $>10^{4}$ $M^{-1}s^{-1}$ değerinden büyüktür. Bu durum, S–H bağının O–H bağından çok daha zayıf olmasından kaynaklanan reaktivite farkı ile açıklanabilir. Sonuç olarak, halka açılımı sonucu oluşan alkoksit radikallerinin epoksi halkalarına katılmasına izin verilmezken, reaksiyon kabındaki tiyollerden alkoksit radikallerine hidrojenlerin transferi nispeten daha kolay gerçekleşmektedir.

Tablo 3.20. Metoksi radikalinin tiyollerden hidrojen kopartma tepkimesi için enerji (kJ mol^{-1}) ve kinetik (M^{-1} s^{-1}) değerleri (M06-2X/6-31+G(d,p)).

	ΔH_{rxn}	ΔG_{rxn}	$\Delta H^{\ddagger}$	$\Delta G^{\ddagger}$	$k_{hesapsal}$	*Wigner faktörü*
	-75,86	-73,57	42,50	80,64	1,06 x 10^{1}	9,21
	-117,92	-114,81	-9,25	37,08	9,98 x 10^{7}	2,03
	-55,91	-55,36	0,69	47,12	2,44 x 10^{6}	2,85
	-99,94	-97,31	-5,24	39,13	4,30 x 10^{7}	2,00

Tablo 3.21. Metoksi radikalinin epoksi model moleküllerine katılma tepkimeleri için hesaplanan enerji (kJ mol^{-1}) ve kinetik (M^{-1} s^{-1}) değerler (M06-2X/6-31+G(d)). (Parantez içinde verilen veriler M06-2X/6-31+G(d,p) seviyesinde hesaplandı.)

	ΔH_{rxn}	ΔG_{rxn}	$\Delta H^{\ddagger}$	$\Delta G^{\ddagger}$	$k_{hesapsal}$
SAE-A	-102,19 *(-101,75)*	-51,72 *(-51,35)*	86,68 *(86,55)*	136,26 *(135,75)*	2,07 x 10^{-10} *(2,54 x 10^{-10})*
SAE-B	-102,06 *(-101,49)*	-47,86 *(-47,42)*	85,39 *(85,45)*	140,18 *(140,12)*	4,26 x 10^{-11} *(4,36 x 10^{-11})*
BADGE	-104,17 *(-103,13)*	-54,93 *(-53,90)*	86,10 *(86,55)*	136,89 *(137,44)*	1,61 x 10^{-10} *(1,29 x 10^{-10})*
n-BGE	-104,73 *(-103,66)*	-57,10 *(-55,88)*	85,69 *(86,17)*	135,41 *(135,68)*	2,92 x 10^{-10} *(2,62 x 10^{-10})*
o-KGE	-106,51 *(-105,65)*	-54,32 *(-53,60)*	84,18 *(84,28)*	136,21 *(136,13)*	2,11 x 10^{-10} *(2,18 x 10^{-10})*
DG-1,2-SHD	-110,37 *(-109,34)*	-53,88 *(-52,70)*	81,57 *(82,03)*	137,65 *(138,24)*	1,18 x 10^{-10} *(9,31 x 10^{-11})*
FER	-100,85 *(-99,81)*	-50,13 *(-49,77)*	86,54 *(87,04)*	136,95 *(137,32)*	1,57 x 10^{-10} *(1,35 x 10^{-10})*
EBY-A	-92,19 *(-91,46)*	-41,34 *(-40,82)*	88,09 *(88,32)*	141,10 *(141,07)*	2,94 x 10^{-11} *(2,97 x 10^{-11})*
EBY-B	-88,94 *(-88,34)*	-37,21 *(-36,81)*	86,29 *(86,48)*	139,64 *(139,72)*	5,29 x 10^{-11} *(5,13 x 10^{-11})*

3.1.10. Baz–seti değerlendirilmesi (“p” polarizasyon fonksiyonun eklenmesi)

Daha büyük bir baz seti ile modelleme yapmanın daha iyi sonuçlar vermesi her zaman geçerli olmamakla birlikte 3. Periyod elementi olan kükürt atomunun varlığı ekstra polarizasyon fonksiyonu kullanmanın gerekli olabileceği düşüncesini doğurdu. Bu kapsamda 6-31+G(d) seviyesinde elde edilen geometriler, hidrojen atomlarına “p” polarizasyon fonkisyonu eklenerek tekrar optimize edildiler. Ancak, incelenen moleküllerin reaksiyon enerjileri, hız sabitleri, iyonlaşma enerjileri (IE), elektron ilgilerinde (EA) ve elektronegatifliklerinde (χ) sadece ihmal edilebilir değişikliklere neden oldu.

Örneğin, hesaplanan reaksiyon entalpilerinde maksimum farklılık 1,5 kJ mol^{-1}'den daha az bir değerde saptandı. Bu çalışmada incelenen ilişkilere ait korelasyon sabitlerinin derecesi, her iki teori düzeyi için de aynı değerlere sahiptir. Ayrıca, temel sete polarizasyon fonksiyonu eklenerek, oksijen merkezli radikallerde, RSE değerlerinde yaklaşık 12 kJ mol^{-1}'lük genel bir azalma gözlenirken, kükürt merkezli radikaller için 6 kJ mol^{-1}'lük bir azalma gözlemlendi. Bu nedenle, R–S• ve R–O• gibi farklı radikal türlerinin reaktivitesini karşılaştırırken temel setin dikkatlice seçilmesi gerektiği ortaya çıkmaktadır.

3.1.11. Sonuç ve tartışma

Tiyol-epoksi reaksiyon mekanizmasının deneysel bir araştırması, epoksitlere nükleofilik tiyol katılmasının üçüncül aminler tarafından tetiklenebileceğini öne sürmüştür [26]. Bu kapsamda, BADGE epoksi reçine formülasyonu için katılma hız sabitini $3{,}71\times10^{-4}$ $M^{-1}s^{-1}$ olarak tespit ettiler. Kuantum kimyasal hesaplamalarla yapılan çalışmada, BADGE model molekülünün florlu merkaptan radikali ile reaksiyonu için elde edilen deneysel sonuçlara yakın değerde ($1{,}10\times10^{-4}$ $M^{-1}s^{-1}$) saptandı. Bu sonuç, nükleofilik ajanlarla kürleme sırasında, reaksiyonların radikal aracılı bir şekilde de ilerleyebileceğini göstermektedir. Deneysel çalışmalar, kürlemenin ilk aşamasında foto-başlatıcı ile tetiklenen tiyol-en polimerizasyonunun ekzotermik doğası nedeniyle sıcaklığın 70 °C'nin üzerine çıkabileceğini göstermiştir [24]. Bu fenomen gizli katalizörü tetikleyebilir veya epoksite nükleofil katılmasını hızlandırabilir.

Bu doktora tezi kapsamında, termal olarak hızlandırılmış radikal aracılı tiyol-epoksi reaksiyonları da araştırıldı. Reaksiyon sıcaklığı 25°C'den 70°C'ye yükseltildiğinde, merkaptometil radikalinin n-BGE model molekülüne saldırmasının hız katsayısı değeri $6,87x10^{-8}$ $M^{-1}s^{-1}$ değerinden $3,69x10^{-6}$ $M^{-1}s^{-1}$ değerine değişir, bu da reaksiyon hızında yaklaşık yüz kat artışa neden olur. Benzer şekilde, n-BGE model molekülüne florlu merkaptan radikali katılması reaksiyonu için, 25°C'deki hız sabiti $8,77x10^{-5}$ $M^{-1}s^{-1}$ değerinden 70°C'de $4,34x10^{-3}$ $M^{-1}s^{-1}$'e yükseldi, yine sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon hızında yaklaşık yüz kat artış gözlemlenmektedir.

Sonuç olarak, ilk kürleme aşamasında radikal aracılı tiyol-epoksi reaksiyonlarının mümkün olduğu sonucuna varıldı. Özellikle kürleme adımları arasında, birinci aşama ürünlerinin daha uzun süreli depolanması istendiğinde, kürleme adımlarının örtüşmesi potansiyeline sahiptir.

Bu bulgular iki sonucu açıkça göstermektedir; ilk olarak, tiyoksi radikalleri ve epoksitler arasındaki reaksiyondan meydana gelen alkoksit radikalleri, homopolimerizasyon süreci olan diğer epoksitlere katılmak yerine hidrojenin tiyollerden koparıldığı zincir transferi tepkimesine uğrayacak olmasıdır (Şekil 3.10). Zincir transfer reaksiyonu, epoksinin daha fazla yayılmasını önleyecek bir sonlandırma reaksiyonu gibidir. Öte yandan, oluşan yeni tiyoksi radikallerinin epoksitlere saldırarak kürleme sürecini devam ettirir. İkinci olarak, zincir transfer adımının tercih edilmesi, di-, tri- veya multi-epoksitlerin, tıpkı tiyol-en polimerizasyonu gibi, ancak yavaş bir şekilde radikal aracılı tiyol-epoksi polimerizasyonu gerçekleştirebileceğini göstermektedir.

Bu bulgular doğrultusunda, tiyol-en/tiyol-epoksi hibrid kürleme sistemlerinin ilk basamağında oluşan tiyoksi radikalleri, yeterince reaktif iseler, kısmen de olsa, yan reaksiyon olarak epoksitlerle reaksiyona girebilmektedir. İkinci ve daha mümkün bir olasılık, bu iki aşamalı kürleme işlemin her iki adımı arasındaki aralık uzarsa, anyonik bir kürleme işlemi olan ikinci adıma geçmeden önce radikal aracılı yan reaksiyonların gelişebileceğidir. Bu, özellikle florlu merkaptanlar gibi oldukça reaktif tiyoller ve tiyol-en polimerizasyon aşaması sırasında ortaya çıkan nispeten yüksek sıcaklık koşulları ile mümkündür. Bu sonuçlar literatürde bahsedilen depolama sorunu ile uyumludur [24].

3.2. Anyonik Tiyol-Epoksi Tepkimelerinin Değerlendirilmesi

Tiyoller ile epoksitler oda koşullarında kolayca reaksiyona girmezler ve reaksiyonun tamamlanması nispeten uzun zaman alır [115]. Güçlü bazlar kullanıldığında ise, kürlenme 0 °C'de bile hızlı ve kontrolsüz bir şekilde gerçekleşir [46]. Düşük sıcaklıklarda kısa sürede gerçekleşecek olan kürleme işleminin kontrol edilebildiği baz katalizli bir tiyol-epoksi formülasyonu geliştirmek oldukça önemlidir. Literatüre bakıldığında, nispeten zayıf bazlar olan, ancak kap ömrünün çok kısa olduğu amin içerikli karışım formülasyonların bu doğrultuda kullanımının kürleme süreciyle ilgili çeşitli sorunlar doğurduğu bildirilmiştir [115].

Bu bağlamda, nispeten zayıf baz karakteri sergileyen üçüncül aminlerin katalitik özellikleri araştırma konuları arasında yer almaktadır [26]. Bu hedef doğrultusunda önerilen alternatiflerden biri, belirli koşullar altında aktive olarak kürleme işlemini gerçekleştiren, ısı ile tetiklenen veya foto tetikleme (fotolatent) katalizörlerin kullanılmasıdır [116, 117]. Öte yandan, literatüre bakıldığında, birkaç çalışma dışında, baz katalizli tiyol-epoksit kürleme işleminin mekanizmasını aydınlatmak için henüz ayrıntılı bir kinetik çalışma yapılmamıştır [10, 26, 118]. Örneğin, baz katalizörlerin tiyollerden proton transferi mi gerçekleştirdiği yoksa epoksitlerin halka açılmasına neden olacak bir katılma reaksiyonu mu gerçekleştirdiği belirsizdir [119]. Buna ilaveten, ticari olarak mevcut hangi epoksitlerin daha reaktif olduğu ve reaktivitenin hangi tiyollerle nasıl değiştiği konusunda ayrıntılı bir çalışma yapılmamıştır.

Bu doktora tezi kapsamında kuantum kimyasal araçlar kullanılarak, tiyol-en/tiyol-epoksi hibrit kürleme işleminin ikinci aşamasını içeren anyonik reaksiyon mekanizmasının açıklığa kavuşturulması amaçlandı. Buna ek olarak, iyonik reaksiyonların ortamın polaritesinden önemli ölçüde etkilendiği göz önünde bulundurularak, anyonik reaksiyonların gerçekleştiği tepkime ortamını daha iyi taklit edebilecek nitelikte SMD çözücü hesaplamaları gerçekleştirildi [98].

Epoksi kürleme işlemi sırasında ortamın polaritesi değişecek ve dielektrik sabiti azalacaktır [120]. Literatür taramasına dayanrak, epoksit molekülü için ortamın dielektrik sabiti (ε) 13,90 olarak belirlendi [99]. Buna ilaveten, kürleme işleminin tamamlanması ve epoksi reçinesinin elde edilmesi sonucunda ε değerinin 2,55 ile 6 arasında olacağı bildirilmektedir [100, 101]. Literatürde belirtilen bu değerler doğrultusunda, tiyoller ve

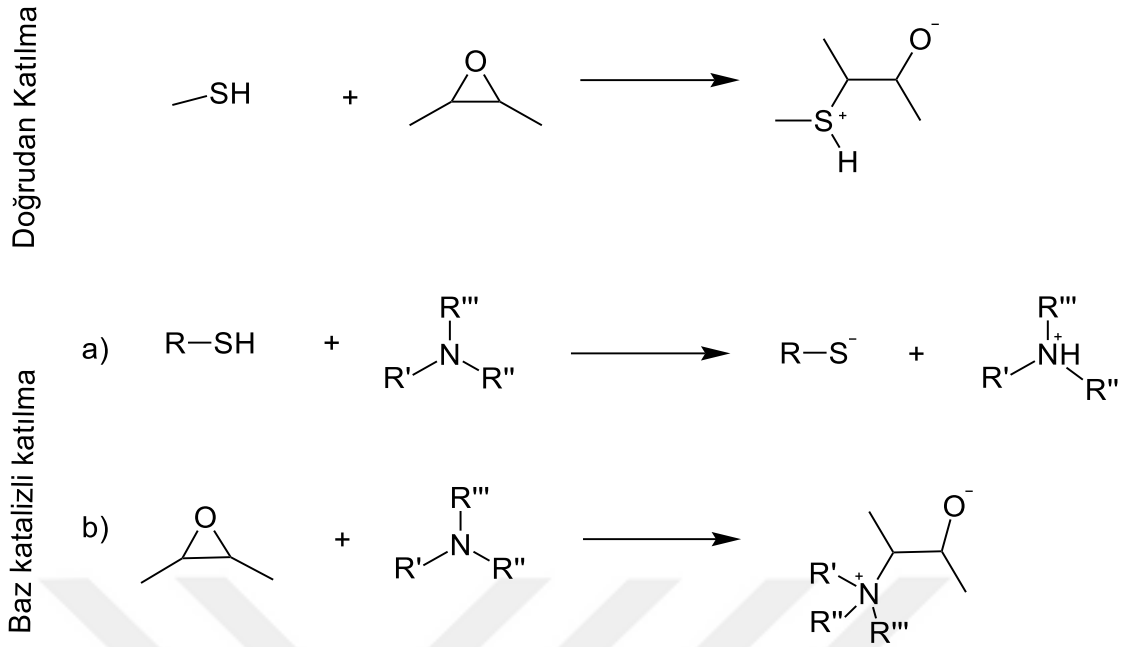
epoksitlerin reaksiyon kabında bulunması sırasında ε değerinin 4 ile 13,90 arasında olacağı açıkça görülmektedir.

Bu çalışma kapsamında ortamının taklit edilebilmesi ve ortam polaritesinin reaksiyon hızları üzerindeki etkisinin incelenebilmesi için, polarite alt sınırı olarak tiyofenol (ε=4,27) ve üst sınır olarak 2-hekzanon (ε=14,136) moleküllerinin dielektrik sabitleri dikkate alınarak temsili (implicit) çözücü hesaplamaları yapıldı.

3.2.1. Başlama reaksiyonu kinetiğinin değerlendirilmesi

Tiyol-en/tiyol-epoksi hibrit kürleme sürecinin ikici aşamasının (tiyol-epoksi) baz katalizli mekanizma ile ilerleyebildiği bildirilmektedir [3, 8, 10]. Bir epoksit birimindeki halka yapısının gerginliği, tüm atomlarda ideal tetrahedral açıyı yeniden kazanmak için, molekülü nükleofilik saldırıya duyarlı hale getirir. Tiyol grubu, bir halka açma işlemine katılmadan önce hayli reaktif bir tiyolat anyonuna dönüştürülür. Bu, tiyol grubunu verimli bir şekilde protondan arındırabilen uygun bir baz kullanılarak elde edilir [46]. Genellikle, kürleme sürecinin ikinci aşamasının aktivasyonu için üçüncül aminlere gereksinim duyulur. Üçüncül aminin bazikliğine ve nükleofilikliğine bağlı olarak, kürleme sürecinin gerçek mekanizması karmaşıktır ve tiyol ile amin arasındaki proton değişimini veya aminin epoksiye nükleofilik saldırısını içerebilir [119].

Bu nedenle, hangi adımın tercih edildiğini saptamak için model reaksiyonların kinetik analizi yapıldı (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Tiyol-epoksi başlama olasılıklarının temsili reaksiyonları; a) tiyol ve trialkilamin arasındaki proton değişimi ve b) trialkilaminin epoksiye nükleofilik saldırısı.

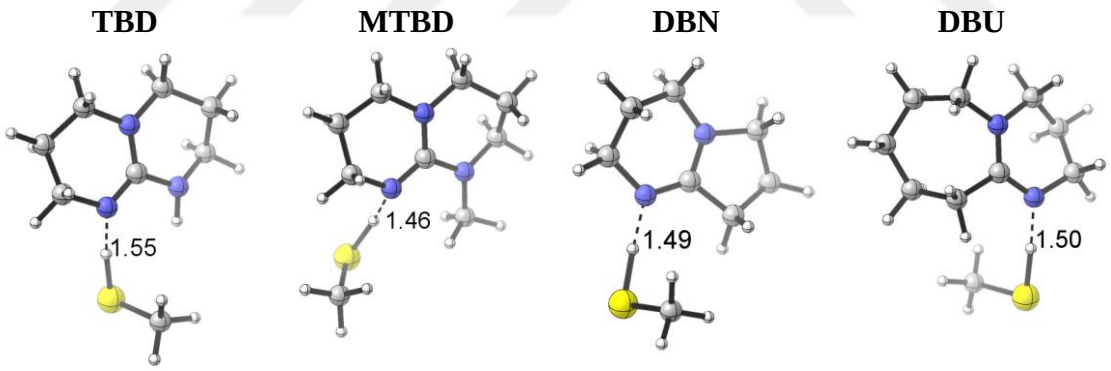
Tiyol-epoksi ikili karışımı nispeten uzun bir kap ömrüne sahiptir [115]. Bu özellik, tiyol fonksiyonel grubunun epoksit halkasına doğrudan saldırma konusundaki isteksizliği ile ilgilidir (Şekil 3.11). Bu ikilinin reaktivitesini taklit etmek için metil tiyol ve epoksit molekülü kullanıldı ve doğrudan katılma reaksiyonunun hesaplanan hız sabitinin küçük bir değer olduğu bulundu (5,08 x 10^{-8} $M^{-1}s^{-1}$). Tiyol ve amonyak arasındaki proton transferi reaksiyonu için (Şekil 3.11a) saptanan hız katsayıları ise, daha düşük polariteli (ε=4,270) ortamda 4,81 x 10^{10} $M^{-1}s^{-1}$ ve daha yüksek polariteli (ε=14,136) tepkime ortamında 1,64 x 10^{12} $M^{-1}s^{-1}$ olarak belirlendi. Buna ek olarak, amonyağın epoksiye nükleofilik saldırısı için (Şekil 3.11b) hız katsayıları, daha düşük polariteli (ε=4,270) tepkime ortamında 4,21 x 10^{-6} $M^{-1}s^{-1}$ ve daha yüksek polariteli (ε=14,136) tepkime ortamında 3,05 x 10^{-4} $M^{-1}s^{-1}$ olarak belirlendi. Epoksi kürleme sırasında, nispeten yüksek polariteli bir ortamdan düşük polariteli bir ortama geçilmesi söz konusudur [120] ve her halükarda, amin katalizörünün, epoksi halkasına katılmak yerine zayıf bir asit olan alkil tiyolden protonları transfer etmeyi tercih ederek tiyolat anyonu oluşturacağı görülmektedir.

Kürlemenin bu aşamasında, ortamın polaritesi azaldıkça, reaktivitenin de azaldığı görülmektedir. Bu fenomen, nötr bileşiklerin reaksiyonunda, yüklerin ayrılmasının meydana geldiği reaksiyon süreci ile ilişkilendirilebilir. Yüksek polariteye sahip bir

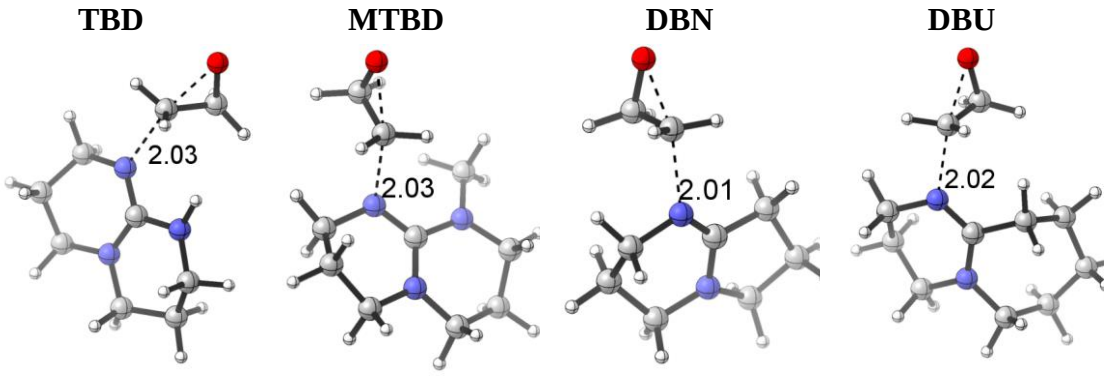
ortam, aktivasyon enerjilerinde bir azalmaya neden olur, çünkü geçiş konumu geometrisinde kısmen birbirinden ayrılmış olan zıt yükler, tepkimeye girenlerin yüksüz yapılarına göre polar çözücü tarafından daha iyi stabilize edilebilmektedir.

Metil tiyolden proton transferi ile tiyolat oluşturan (Şekil 3.12) ve bir baz katalizör ile epoksitin halka açılmasını içeren (Şekil 3.13) iki farklı tiyol-epoksi halka açılımı tepkimelerini başlatma olasılığı göz önüne alındığında, dört farklı üçüncül amine ilaveten amonyağın da dahil olduğu reaksiyonlar için kinetik değerlendirmeler yapıldı (Tablo 3.22 ve Tablo 3.23). Bu doğrultuda, literatürde vurgulanan kuvvetli aminler kullanılarak yapılan kürleme işlemi sonucunda hız sabiti değerlerinin araştırılması amaçlandı.

Güçlü üçüncül aminler yerine amonyak kullanıldığında, hız sabitinde en az yüz kat azalma olduğu görülmektedir (Tablo 3.22). Daha spesifik olmak gerekirse, daha az polarize (ε=4,270) tepkime ortamındaki proton transferi reaksiyonları için, amonyak yerine DBN kullanılırsa, tepkime hızı yaklaşık olarak 10^4 kat artarken, daha polarize (ε=14,136) ortamda bazların hız sabiti değerleri arasında daha az fark olduğu saptandı (DBN ve MTBD için yaklaşık yüz kat).



Şekil 3.12. Yüksek (ε=14,136) polarize tepkime ortamında, M06-2X/6-31+G(d) seviyesinde, 298,15 K'de tiyol ve güçlü üçüncül aminler arasındaki proton değişimi için optimize edilen geçiş konumu (TS) geometrileri.



Şekil 3.13. Yüksek (ε=14,136) polarize tepkime ortamında, M06-2X/6-31+G(d) seviyesinde, 298,15 K'de tiyol ve güçlü üçüncül aminler ve epoksi molekülü (oksiran) arasındaki reaksiyon için optimize edilen geçiş konumu (TS) geometrileri.

Bu sonuçlar literatürde bildirilen [11] bulgularla uyumludur; Triazabisiklodesen (TBD), 7-Metil-1,5,7-triazabisiklo[4.4.0]dek-5-en (MTBD), 1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en (DBU) ve 1,5-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) gibi güçlü üçüncül aminlerin kullanılması durumunda hızlı bir şekilde tiyolat anyonu oluşumuna yol açtığı görülmektedir. Buna bir çözüm getirmek için, düşük ile orta bazikliğe sahip geleneksel üçüncül aminler, bu bağlamda kullanılan tipik başlatıcıların temelini oluşturduğu bildirilmiştir [119].

Tablo 3.22. Düşük (ε=4,270) ve yüksek (ε=14,136) polariteli ortamda kuvvetli üçüncül aminler, amonyak ve epoksi molekülü (oksiran) arasındaki reaksiyon için hesaplanan enerji (kJ mol^{-1}) ve kinetik verileri (k, $M^{-1}s^{-1}$), M06-2X/6-31+G(d) seviyesi ve 298,15 K'de.

	ε=4,270			***ε=14,136***		
Baz	ΔG_{rxn}	$\Delta G^{\ddagger}$	$k_{hesapsal}$	ΔG_{rxn}	$\Delta G^{\ddagger}$	$k_{hesapsal}$
NH_3	-0,3	111,67	4,21 x 10^{-6}	-48,54	101,05	3,05 x 10^{-4}
TBD	-57,49	99,31	6,16 x 10^{-4}	-91,08	93,11	7,51 x 10^{-3}
MTBD	-36,58	103,16	1,30 x 10^{-4}	-73,22	95,76	2,58 x 10^{-3}
DBU	-45,21	99,32	6,13 x 10^{-4}	-80,81	92,36	1,02 x 10^{-2}
DBN	-52,42	97,01	1,56 x 10^{-3}	-89,08	90,01	2,62 x 10^{-2}

Tablo 3.23. Düşük (ε=4,270) ve yüksek (ε=14,136) polariteli ortamda kuvvetli üçüncül aminler, amonyak ve metil tiyol molekülü (oksiran) arasındaki proton transferi için hesaplanan enerji (kJ mol^{-1}) ve kinetik verileri (k, $M^{-1}s^{-1}$), M06-2X/6-31+G(d) seviyesi ve 298,15 K'de.

	ε=4,270			***ε=14,136***		
	ΔG_{rxn}	$\Delta G^{\ddagger}$	$k_{hesapsal}$	ΔG_{rxn}	$\Delta G^{\ddagger}$	$k_{hesapsal}$
NH_3	410,88	21,64	2,49 x 10^{10}	413,67	12,75	8,99 x 10^{11}
TBD	273,14	-5,84	1,59 x 10^{13}	277,08	-2,16	6,44 x 10^{13}
MTBD	267,87	-3,99	4,84 x 10^{13}	271,40	-1,59	1,10 x 10^{14}
DBU	255,34	-5,02	2,70 x 10^{13}	259,60	-2,88	5,40 x 10^{13}
DBN	249,53	-0,95	1,42 x 10^{14}	253,13	-0,43	1,71 x 10^{14}

Bu çalışma, kürleme işlemi için baz katalizörler olarak güçlü aminler kullanılsa bile, üçüncül aminlerin epoksitler üzerindeki nükleofilik saldırısından ziyade protonları tiyollerden aktarmayı tercih ettiğini gösterdi. Çünkü, tiyollerden proton transferi difüzyon kontrolü altında gerçekleşirken (hesaplanan hız sabitleri 10^{10} $M^{-1}s^{-1}$ değerinden büyüktür), üçüncül aminlerin epoksiler üzerindeki nükleofilik saldırısı nispeten yavaş ve ihmal edilebilir düzeydedir (hesaplanan en büyük hız sabiti değeri bile 10^{-1} $M^{-1}s^{-1}$'den düşüktür).

Bazların nükleofilik karakterini ortaya koyan bu çalışmada, amonyağın reaktivitesinin, incelenen üçüncül aminlerden daha düşük olduğu saptandı. Buna ilaveten, kürleme sürecinde, ortamın polaritesinin azalması doğrultusunda baz katalizlerinin reaktivitesinin de azaldığı belirlendi (Tablo 3.22 ve Tablo 3.23). Bu doktora tezi kapsamında, ortamın polaritesinin epoksi türevleri ile bir kürleme maddesi olarak tiyollerden oluşan tiyolat anyonlarının reaktivitesi üzerindeki etkisi de incelendi (Bölüm 3.2.4 ve Bölüm 3.2.5).

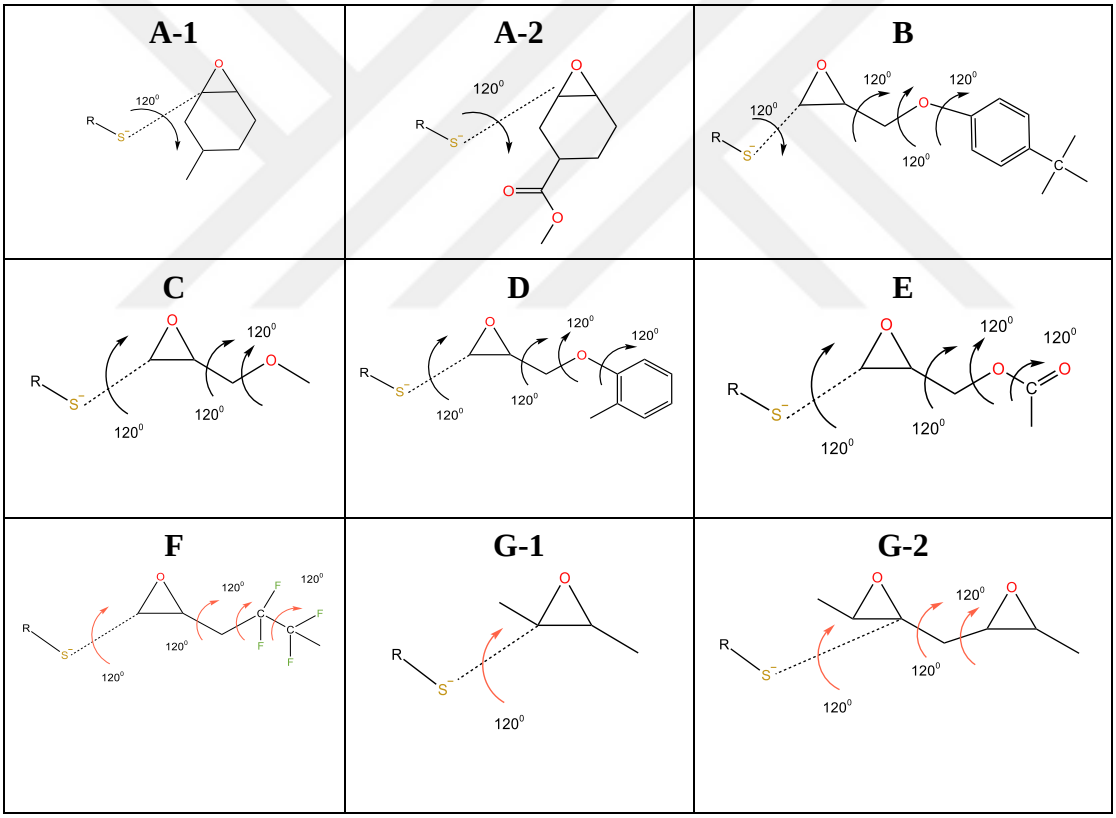
3.2.2. Gaz fazı hesaplamaları

3.2.2.1. Metil tiyolat anyonun tepkimesi

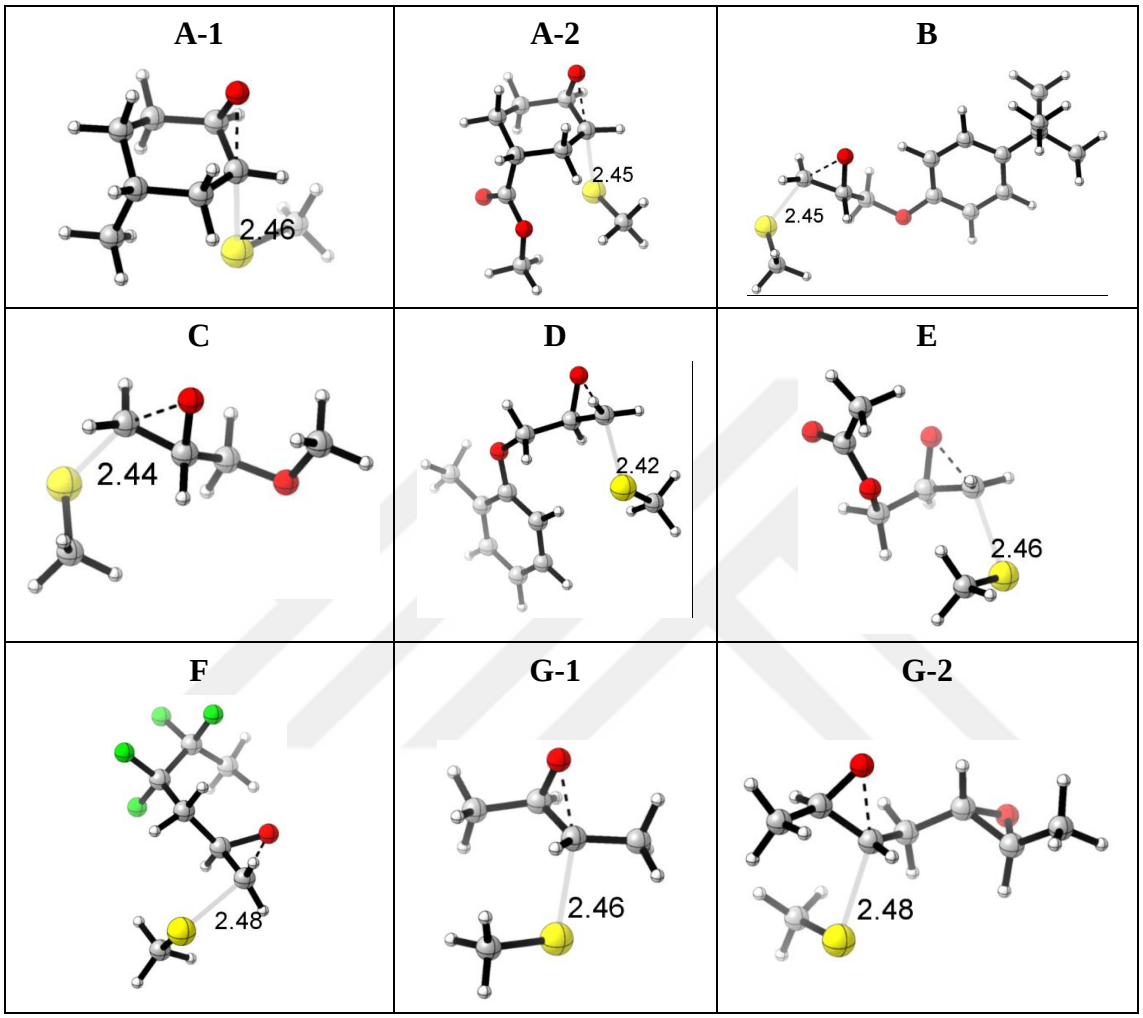
Bu çalışma kapsamında, Sikloalifatik Epoksi (SAE), Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri (BADGE), n-Bütil Glisidil Eter (n-BGE), o-Kresil Glisidil Eter (o-KGE), Diglisidil-1,2-Siklohekzandikarboksilat (DG-1,2-SHD), Florlanmış Epoksi Reçinesi (FER) ve Epoksilenmiş Bitkisel Yağ (EBY) monomererinden türetilen model moleküllerine, metil

tiyolat anyonun katılma geometrisine ait farklı yaklaşma dihedral açılarının konformasyonel analizi yapıldı. Konformasyonel analiz sırasında döndürülen bağlar Tablo 3.24'de gösterilirken, elde edilen geçiş konumu geometrileri içinden en kararlı geometriler Tablo 3.25'te verildi ve bu geometrilerin enerjileri kinetik hesaplamalar (Tablo 3.26) için kullanıldı. Model molekülün epoksinin terminal C-atomundan katılma reaksiyonu için konformasyonel analiz sonucunda en kararlı (oturmuş olan) geçiş konumu geometrisin kritik bağ uzunlukları Tablo 3.26'da gösterilmiştir.

Tablo 3.24. Geçiş konumu geometrisinin konformasyonel analizi için epoksiden türetilen A) Sikloalifatik Epoksi, B) Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri, C) n-Bütil Glisidil Eter, D) o-Kresil Glisidil Eter, E) Diglisidil 1,2-Siklohekzandikarboksilat, F) Florlanmış epoksi ve G) Epoksilenmiş Bitkisel Yağ model moleküllerin alkil tiyolat anyonuna katılma reaksiyonları için yapılan konformasyonel analizde dihedral açıları döndürülen bağların gösterimi.



Tablo 3.25. A) Sikloalifatik Epoksi (SAE), B) Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri (BADGE), C) n-Bütil Glisidil Eter (n-BGE), D) o-Kresil Glisidil Eter (o-KGE), E) Diglisidil 1,2-Siklohekzandikarboksilat (DG-1,2-SHD), F) Florlanmış epoksi (FER) ve G) Epoksilenmiş Bitkisel Yağ (EBY) model moleküllerin metil tiyolat anyonuna katılmaları sonucunda modellenen en kararlı geçiş konumu geometrileri.



Bu proje kapsamında metil tiyolat anyonunun, epoksi model moleküllerine nükleofilik katılması sonucunda hesaplanan enerji parametreleri (ΔH_{rxn}, ΔG_{rxn}, $\Delta H^{\ddagger}$ve $\Delta G^{\ddagger}$) ve TS geometrisi için kopmakta olan (d_1) ve oluşmakta olan (d_2) kritik bağ uzunluklarının değerleri Tablo 3.26'da verilmektedir. Reaksiyon entalpisi değerlerine bakıldığında (ΔH_{rxn}), tüm epoksitlerin anyonik halka açılma tepkimelerinin ekzotermik olarak gerçekleştiği görülmektedir. Bunun nedeni, gergin epoksi halkasına anyonların eklenmesiyle halkanın açılması neticesinde bağ gerginliğinin ortadan kalkmasından kaynaklanır. Daha güçlü C-O σ bağının nispeten zayıf bir C−S σ bağı ile değiştiriliyor olmasına rağmen tepkimenin ekzotermik olması epoksi halka gerginliğinin nükleofilik tepkimelere nedenli açık olduğunun göstergesidir.

Reaksiyonların reaktivitelerinin değerlendirilmesinde Gibbs serbest enerjisi ($\Delta G^{\ddagger}$) cinsinden aktivasyon enerjisi parametreleri çok önemli bir rol oynar. Tablo 3.26'daki verilere bakıldığında en yüksek tepkime bariyeri değerleri EBY-A ve SAE-A model moleküllerinde saptanırken, en düşük değerler FER ve BADGE model moleküllerinde görülmektedir. Bu sonuçlar, radikal aracılı tiyol-epoksi tepkimelerini desteklemektedir; EBY-A ve SAE-A model moleküllerinde katılma iç epoksit halkasından gerçekleşirken nispeten daha düşük bir reaktivite sergiler ($0,25 \times 10^1$ L/mol.s ve $4,06 \times 10^1$ L/mol.s), FER ve BADGE model moleküllerinde ise katılma terminal epoksit halkasından gerçekleşir ve reaktivite göreceli bir şekilde artış göstermektedir ($1,66 \times 10^9$ L/mol.s ve $3,30 \times 10^8$ L/mol.s). FER model molekülünün aktivasyon bariyeri değerinin bu denli düşük olması, molekül yapısında yüksek elektronegativiteye sahip flor atomlarının bulunması ile ilişkilendirilebilir. Buna ek olarak, n-BGE, o-KGE ve DG-1,2-SHD model moleküllerin yapısına bakıldığında, o-KGE yapısında sterik etkiye neden olabilecek aromatik halka bulunmasına rağmen, aktivasyon değeri daha düşük bulundu.

Literatürde değerlendirilen α-sübstitüye gruplarının akrilatların reaktivitesi üzerindeki etki, aril sübstitüye gruplarının reaktiviteyi düşürdüğü yönündeyken [57], bu doktora tezi kapsamında epoksitlerin reaktivitesi aril sübstitüye grubunun varlığında daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 3.26. Metil tiyolat anyonun epoksi model moleküllerin terminal C-atomundan katılmasıyla ilgili tepkime enerjileri (kJ mol^{-1}), bariyerleri (kJ mol^{-1}), d_1 (kırılmakta olan bağın uzunluğu, Å), d_2 (oluşmakta olan bağın uzunluğu, Å) ve tepkime hız sabitleri (L/mol.s).

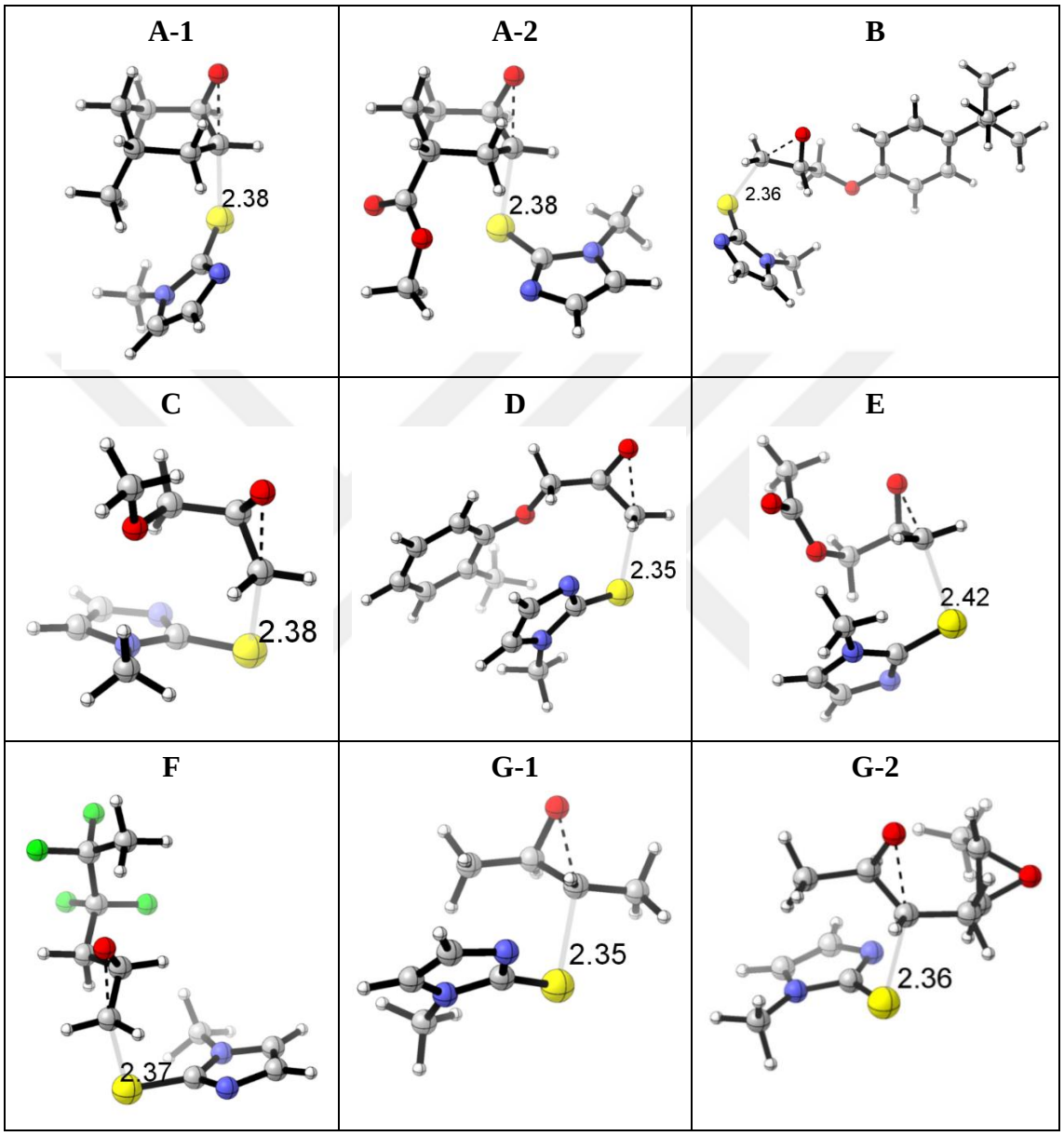
EPOKSİ	ΔH_{rxn}	ΔG_{rxn}	$\Delta H^{\ddagger}$	$\Delta G^{\ddagger}$	d_1	d_2	$k_{hesapsal}$
SAE -A	-61,49	-12,31	27,18	71,80	1,865	2,458	$4,06 \times 10^1$
SAE -B	-81,81	-26,60	7,57	61,35	1,866	2,450	$2,75 \times 10^3$
BADGE	-114,04	-69,16	-10,99	32,36	1,788	2,452	$3,30 \times 10^8$
n-BGE	-86,23	-46,45	7,90	50,39	1,810	2,442	$2,29 \times 10^5$
o-KGE	-101,48	-51,19	-9,73	39,44	1,824	2,421	$1,90 \times 10^7$
DG-1,2-SHD	-105,99	-53,19	-1,61	44,79	1,795	2,465	$2,19 \times 10^6$
FER	-133,27	-81,87	-20,50	28,36	1,772	2,478	$1,66 \times 10^9$
EBY-A	-54,80	-5,18	34,35	78,67	1,856	2,463	$0,25 \times 10^1$
EBY-B	-85,66	-33,71	12,17	59,51	1,851	2,465	$5,78 \times 10^3$

3.2.2.2. 1-Metilimidazol-2-tiyolat anyonun tepkimesi

Bu çalışma kapsamında, metil tiyolat anyonu reaksiyonları setinde elde edilen bulgularla paralel bir şekilde, 1-metilimidazol-2-tiyolat anyonun epoksi model moleküllerine katılması tepkimesi için, en yüksek aktivasyon bariyeri değerleri EBY-A ve SAE-A (112,48 kJ mol^{-1} ve 113,70 kJ mol^{-1}) model moleküllerinde saptanırken, en düşük değerler FER ve BADGE (62,62 kJ mol^{-1} ve 71,45 kJ mol^{-1}) model moleküllerinde saptandı. Buna ek olarak, en yüksek reaktivite yine 1-metilimidazol-2-tiyolat anyonun FER model molekülüne katılma tepkimesine ait olduğu görülmektedir (1,65 x 10^3 L/mol.s). Buna ek olarak, n-BGE, o-KGE ve DG-1,2-SHD model molekülleri arasında, yine en düşük aktivasyon enerjisi o-KGE model molekülüne (77,47 kJ mol^{-1}) ait olduğu saptandı. Bu bulgular doğrultusunda, açıkça görülmektedir ki aynı reaksiyon setinde yer alan epoksi model moleküllerinin reaktiviteleri, katılan anyonun değişmesi durumunda da benzer davranışlar sergilemektedirler.

Ancak, metil tiyolata göre, tüm aktivasyon enerjisi değerlerinde bir artış olduğu görülmektedir. Daha spesifik olmak gerekirse, en yüksek reaktiviteye sahip olan FER model molekülüne metil tiyolat anyonun katılması için aktivasyon enerji değeri 28,36 kJ mol^{-1} olarak saptanırken, 1-metilimidazol-2-tiyolat anyonun katılması için aktivasyon enerji değeri 62,62 kJ mol^{-1} olarak saptandı.

Tablo 3.27. A) Sikloalifatik Epoksi (SAE), B) Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri (BADGE), C) n-Bütil Glisidil Eter (n-BGE), D) o-Kresil Glisidil Eter (o-KGE), E) Diglisidil 1,2-Siklohekzandikarboksilat (DG-1,2-SHD), F) Florlanmış epoksi (FER) ve G) Epoksilenmiş Bitkisel Yağ (EBY) model moleküllerin 1-metilimidazol-2-tiyolat anyonuna katılmaları sonucunda modellenen en kararlı geçiş konumu geometrileri.



Tablo 3.28. 1-Metilimidazol-2-tiyolat anyonun epoksi model moleküllerin terminal C-atomundan katılması sonucunda hesaplanan reaksiyon tepkime enerjileri (kJ mol^{-1}), aktivasyon bariyerleri (kJ mol^{-1}), d_1 (kırılmakta olan bağın uzunluğu, Å), d_2 (oluşmakta olan bağın uzunluğu, Å) ve tepkime hız sabitleri (L/mol.s).

EPOKSİ	ΔH_{rxn}	ΔG_{rxn}	$\Delta H^{\ddagger}$	$\Delta G^{\ddagger}$	d_1	d_2	$k_{hesapsal}$
SAE -A	15,72	69,68	59,72	113,70	1,985	2,380	$1,85 \times 10^{-6}$
SAE -B	-12,18	47,26	40,72	97,51	1,944	2,384	$1,27 \times 10^{-3}$
BADGE	-48,69	14,13	20,46	71,45	1,869	2,359	$4,68 \times 10^{1}$
n-BGE	-21,82	34,72	40,19	94,34	1,881	2,384	$4,57 \times 10^{-3}$
o-KGE	-37,63	25,48	13,00	77,47	1,909	2,345	$0,41 \times 10^{1}$
DG-1,2-SHD	-52,90	10,26	26,58	87,03	1,843	2,419	$8,72 \times 10^{-2}$
FER	-63,04	-4,23	10,42	62,62	1,859	2,370	$1,65 \times 10^{3}$
EBY-A	17,20	69,44	63,33	112,48	1,955	2,353	$3,03 \times 10^{-6}$
EBY-B	-13,05	50,66	40,93	95,22	1,965	2,356	$3,20 \times 10^{-3}$

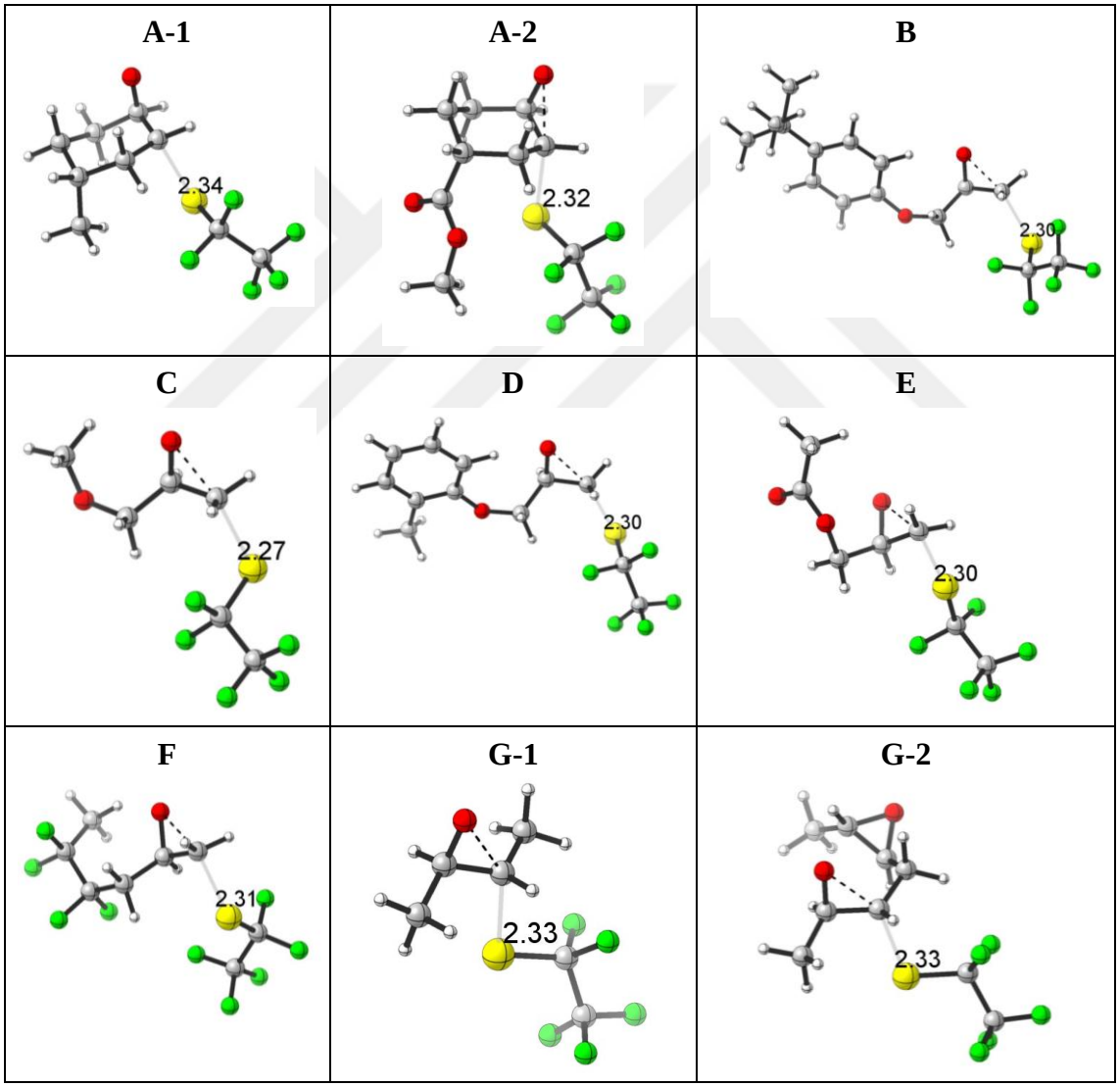
3.2.2.3. Florlanmış tiyolat anyonun tepkimesi

Bu çalışma kapsamında, metil tiyolat ve 1-metilimidazol-2-tiyolat anyonların reaksiyonları setinde elde edilen bulguları destekler nitelikte, florlanmış anyonun epoksi model moleküllerine katılması tepkimesi için, en yüksek aktivasyon bariyeri değerleri EBY-A ve SAE-A (137,68 kJ mol^{-1} ve 138,39 kJ mol^{-1}) model moleküllerinde saptanırken, en düşük değerler FER ve BADGE (93,16 kJ mol^{-1} ve 98,75 kJ mol^{-1}) model moleküllerinde saptandı. En yüksek reaktivite yine florlanmış tiyolat anyonun FER model molekülüne katılma tepkimesine ait olduğu görülmektedir ($7,36 \times 10^{-3}$ L/mol.s). Buna ek olarak, n-BGE, o-KGE ve DG-1,2-SHD model molekülleri arasında, yine en düşük aktivasyon enerjisi o-KGE model molekülüne (98,80 kJ mol^{-1}) ait olduğu belirlendi. Bu bulgular, açıkça göstermektedir ki aynı reaksiyon setinde yer alan epoksi model moleküllerinin reaktivite sıralaması, katılan anyonun farklı bir tiyolat olması durumunda da benzerdir.

Ancak, metil tiyolat ve 1-metilimidazol-2-tiyolaya göre, tüm aktivasyon enerjisi değerlerinde bir artış olduğu görülmektedir. Bir örnek üzerinden açıklamak gerekirse, en yüksek reaktiviteye sahip olan FER model molekülüne metil tiyolat anyonun katılması için tepkime bariyeri 28,36 kJ mol^{-1} ve 1-metilimidazol-2-tiyolat anyonun katılması için bariyer 62,62 kJ mol^{-1} olarak saptanırken, florlamış tiyolat anyonun katılması için

aktivasyon enerjisi değeri 93,16 kJ mol^{-1} olarak hesaplandı. Aktivasyon enerji değerindeki bu artış, florlanmış tiyolat anyonu ile gerçekleşen tepkimelerin çok düşük bir reaktiveye sahip olduklarını göstermektedir. Reaktivitedeki bu düşüş, anyonun yapısında bulunan flor atomlarının endüktif etkisinden dolayı, florlanmış tiyolatın daha düşük nükleofilik karakterinden kaynaklandığı sonucuna götürmektedir.

Tablo 3.29. A) Sikloalifatik Epoksi (SAE), B) Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri (BADGE), C) n-Bütil Glisidil Eter (n-BGE), D) o-Kresil Glisidil Eter (o-KGE), E) Diglisidil 1,2-Siklohekzandikarboksilat (DG-1,2-SHD), F) Florlanmış epoksi (FER) ve G) Epoksilenmiş Bitkisel Yağ (EBY) model moleküllerin Florlanmış tiyolat anyonuna katılmaları sonucunda modellenen en kararlı geçiş konumu geometrileri.



Tablo 3.30. Florlanmış tiyolat anyonun epoksi model moleküllerin terminal C-atomundan katılması sonucunda hesaplanan reaksiyon tepkime enerjileri (kJ mol^{-1}), aktivasyon bariyerleri (kJ mol^{-1}), d_1 (kırılmakta olan bağın uzunluğu, Å), d_2 (oluşmakta olan bağın uzunluğu, Å) ve tepkime hız sabitleri (L/mol.s).

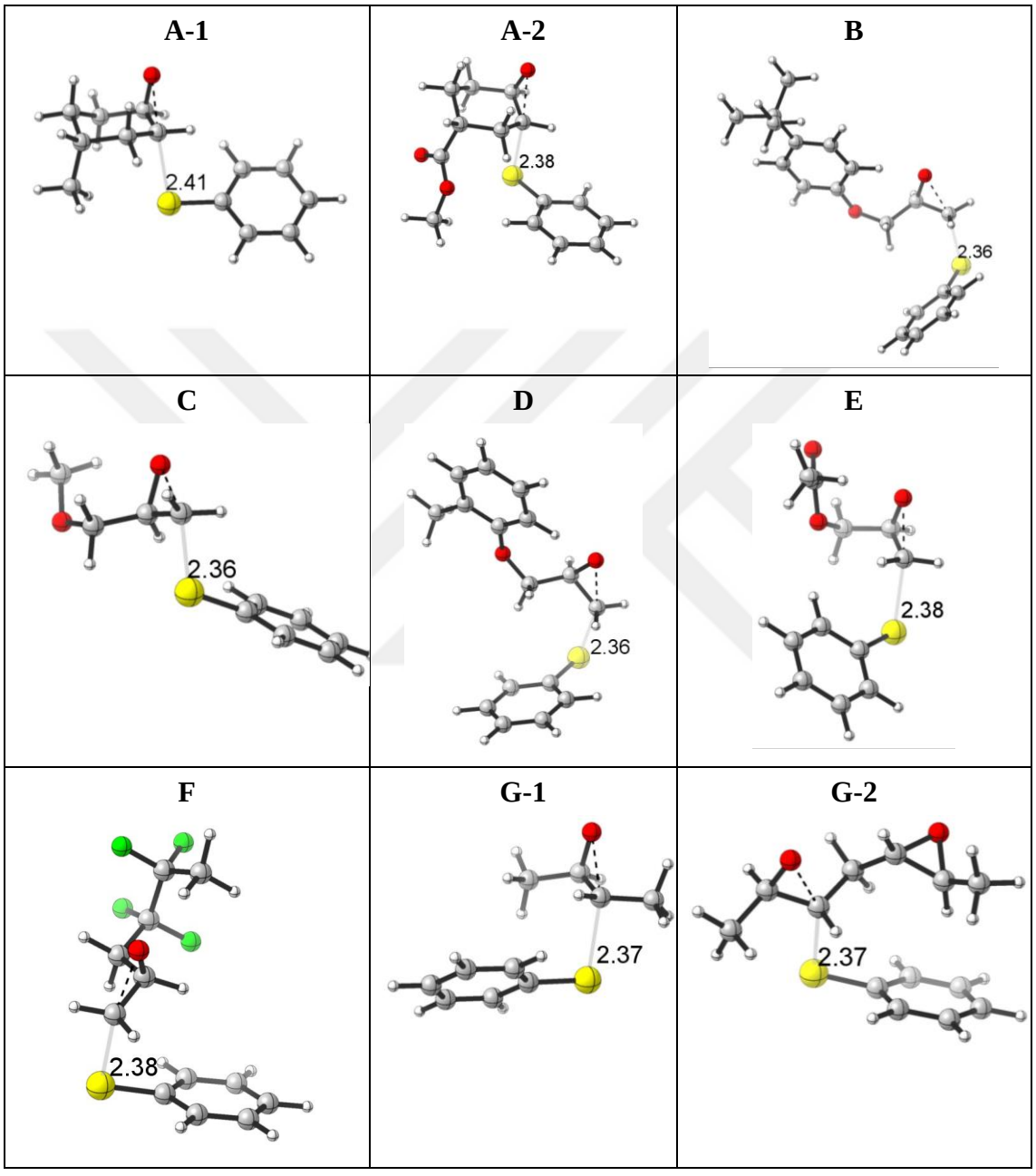
EPOKSİ	ΔH_{rxn}	ΔG_{rxn}	$\Delta H^{\ddagger}$	$\Delta G^{\ddagger}$	d_1	d_2	$k_{hesapsal}$
SAE -A	54,44	103,94	90,87	138,39	2,003	2,338	$8{,}77 \times 10^{-11}$
SAE -B	36,27	89,65	71,75	124,75	1,999	2,318	$2{,}15 \times 10^{-8}$
BADGE	9,49	55,41	50,82	98,75	1,933	2,297	$7{,}72 \times 10^{-4}$
n-BGE	38,67	85,22	69,66	112,40	1,958	2,273	$3{,}13 \times 10^{-6}$
o-KGE	8,65	52,55	49,52	98,80	1,932	2,299	$7{,}56 \times 10^{-4}$
DG-1,2-SHD	17,13	68,10	56,40	104,83	1,936	2,303	$6{,}64 \times 10^{-5}$
FER	-1,79	51,08	41,14	93,16	1,913	2,307	$7{,}36 \times 10^{-3}$
EBY-A	55,20	104,49	92,12	137,68	1,997	2,329	$1{,}17 \times 10^{-10}$
EBY-B	29,29	82,63	71,73	120,75	1,985	2,331	$1{,}08 \times 10^{-7}$

3.2.2.4. Fenil tiyolat anyonun tepkimesi

Fenil tiyolat anyonu, negatif yükün olduğu kükürt atomunun aromatik halkaya bağlı olduğu, eksi yükün aromatik halkada delokalize olabileceği bir sistemdir. Bu yönüyle 1-metilimidazol-2-tiyolat anyonuna benzerlik arz etmektedir (Tablo 3.29, 3.32, 3.35 ve 3.38). Epoksitlerin reaktivite sıralaması, metil tiyolat, 1-metilimidazol-2-tiyolat ve florlanmış tiyolat anyonların tepkime setlerinde elde edilen bulgulara benzer şekildedir. Bununla birlikte, fenil tiyolat anyonunun reaktivitesi, 1-metilimidazol-2-tiyolat anyonununkisi ile hemen hemen aynı denilecek kadar benzerlik göstermektedir (Tablo 3.38). Mesela, FER model epoksit ile olan tepkimede, 1-metilimidazol-2-tiyolat anyonun katılma tepkimesi için aktivasyon enerjisi 62,62 kJ mol^{-1} olarak hesaplandı, fenil tiyolat anyonun katılması için tepkime bariyeri 62,27 kJ mol^{-1} olarak bulundu.

Bu değerler göz önüne alındığında, fenil tiyolat ve 1-metilimidazol-2-tiyolat anyonlarının benzer reaktivite sergilemeleri, söz konusu anyonların yapılarında aromatik halka barındırmaları nedeniyle olduğu sonucuna varılmaktadır.

Tablo 3.31. A) Sikloalifatik Epoksi (SAE), B) Bisfenol A'nın Diglisidil Eteri (BADGE), C) n-Bütil Glisidil Eter (n-BGE), D) o-Kresil Glisidil Eter (o-KGE), E) Diglisidil 1,2-Siklohekzandikarboksilat (DG-1,2-SHD), F) Florlanmış epoksi (FER) ve G) Epoksilenmiş Bitkisel Yağ (EBY) model moleküllerin Fenil tiyolat anyonuna katılmaları sonucunda modellenen en kararlı geçiş konumu geometrileri.



Tablo 3.32. Fenil tiyolat anyonun epoksi model moleküllerin terminal C-atomundan katılması sonucunda hesaplanan reaksiyon tepkime enerjileri (kJ mol^{-1}), aktivasyon enerjileri (kJ mol^{-1}), d_1 (kırılmakta olan bağın uzunluğu, Å), d_2 (oluşmakta olan bağın uzunluğu, Å) ve tepkime hız sabitleri (L/mol.s).

EPOKSİ	ΔH_{rxn}	ΔG_{rxn}	$\Delta H^{\ddagger}$	$\Delta G^{\ddagger}$	d_1	d_2	$k_{hesapsal}$
SAE -A	-3,34	49,00	61,75	110,45	1,928	2,405	$6,88 \times 10^{-6}$
SAE -B	-12,34	43,18	42,56	96,88	1,937	2,378	$1,64 \times 10^{-3}$
BADGE	-45,35	5,65	22,99	68,73	1,868	2,360	$1,40 \times 10^{2}$
n-BGE	-31,03	19,21	41,50	86,17	1,878	2,362	$1,23 \times 10^{-1}$
o-KGE	-45,40	6,65	22,21	70,25	1,870	2,357	$7,59 \times 10^{1}$
DG-1,2-SHD	-45,72	10,02	29,41	79,52	1,865	2,383	$0,18 \times 10^{1}$
FER	-60,94	-11,40	13,60	62,27	1,853	2,380	$1,90 \times 10^{3}$
EBY-A	8,57	59,60	65,53	112,33	1,933	2,374	$3,22 \times 10^{-6}$
EBY-B	-18,95	32,77	36,26	89,95	1,932	2,368	$2,69 \times 10^{-2}$

Radikal aracılı tiyol-epoksi tepkime sonuçları ile paralellik arz edecek biçimde [50], epoksi model moleküller üzerindeki sübstitüye grupların reaksiyon enerjileri üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu saptandı. Daha güçlü C-O σ bağının nispeten zayıf bir C−S σ bağı ile değiştirilmesine rağmen, epoksitlerin anyonik halka açılımı tepkimeleri genellikle ekzotermiktir. Bunun sebebi, gergin epoksi halkasına anyonların eklenmesinin neticesinde halkanın açılmasıyla bağ gerginliğinin ortandan kalkmasından kaynaklanır. Buna istisna olarak, reaksiyon entalpileri 8,65 kJ mol^{-1} (o-KGE) ile 55,20 kJ mol^{-1} (EBY-A) arasında değişen epoksi model moleküllerine florlanmış tiyolat anyonu katılma tepkimesi setinde gözlenir. Buna ek olarak, FER model molekülüne katılma tepkimesi için reaksiyon entalpisi endotermikliğe çok yakın bir ekzotermiklik (-1,79 kJ mol^{-1}) sergilemektedir.

3.2.3. SMD hesaplamaları

Anyonik reaksiyonları gerçekçi bir şekilde modellemek için ortamın polaritesini dikkate alan SMD (solvasyon model yoğunluğu) çözücü hesaplamaları da ek olarak gerçekleştirildi. Bu doğrultuda, gaz fazı çalışması konformasyonel analizi sonucunda saptanan en kararlı geometriler, çözücü ortamında re-optimize edilerek enerji ve kinetik değerler hesaplandı. Enerji parametreleri kapsamında hesaplanan ΔG_{rxn} ve $\Delta G^{\ddagger}$ değerleri Tablo 3.33 ve Tablo 3.34'te verilmektedir.

Tablo 3.33. Metil tiyolat (A1), 1-metilimidazol-2-tiyolat (A2), florlanmış tiyolat (A3) ve fenil tiyolat (A4) anyonları ile tepkimeye giren epoksi model moleküller için enerji parametrelerinin değerlendirilmesi (k, $M^{-1}s^{-1}$) (M06-2X/6-31+G(d), tiyofenol çözücü ortamında (ε=4.27)).

Epoksi	A1		A2		A3		A4	
	ΔG_{rxn}	$\Delta G^{\ddagger}$	ΔG_{rxn}	$\Delta G^{\ddagger}$	ΔG_{rxn}	$\Delta G^{\ddagger}$	ΔG_{rxn}	$\Delta G^{\ddagger}$
SAE -A	-32,29	91,14	17,91	105,39	52,02	123,30	-4,59	102,33
SAE -B	-51,78	82,03	-2,80	96,85	36,68	114,67	-12,29	96,51
BADGE	-65,74	70,54	-25,18	72,80	20,98	98,19	-27,84	79,49
n-BGE	-61,46	71,18	-15,91	87,46	32,95	105,72	-28,44	84,71
o-KGE	-69,89	67,67	-32,40	69,44	26,34	99,57	-38,51	77,39
DG-1,2-SHD	-72,35	64,19	-26,93	82,88	11,41	94,60	-37,31	76,50
FER	-76,21	64,06	-24,15	79,60	18,10	97,31	-41,37	73,33
EBY-A	-37,18	90,65	8,73	100,86	47,90	123,39	-2,00	99,45
EBY-B	-45,67	83,67	10,89	95,51	41,92	118,11	-7,36	83,03

Tablo 3.34. Metil tiyolat (A1), 1-metilimidazol-2-tiyolat (A2), florlanmış tiyolat (A3) ve fenil tiyolat (A4) anyonları ile tepkimeye giren epoksi model moleküller için enerji parametrelerinin değerlendirilmesi (k, $M^{-1}s^{-1}$) (M06-2X/6-31+G(d), 2-hekzanon çözücü ortamında (ε=14.136)).

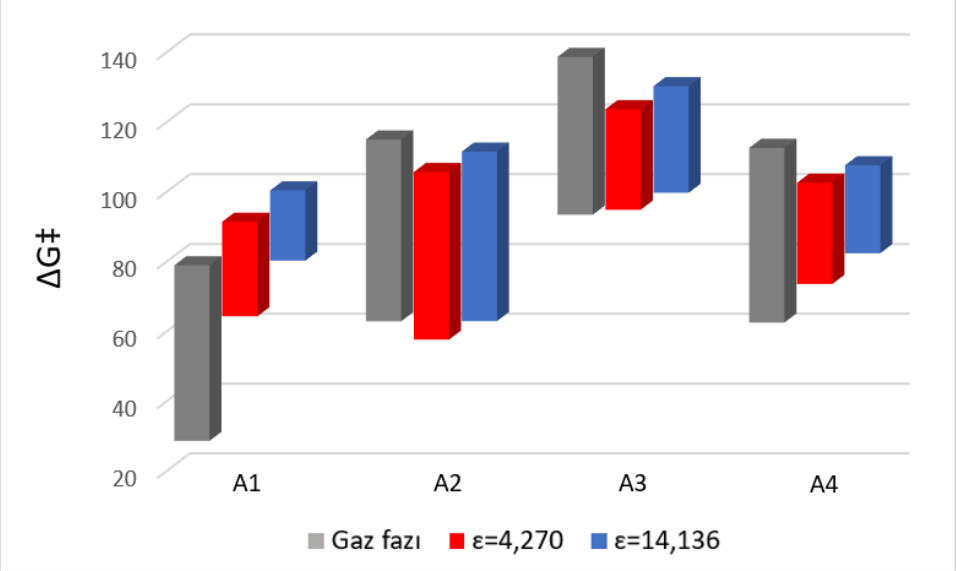
Epoksi	A1		A2		A3		A4	
	ΔG_{rxn}	$\Delta G^{\ddagger}$	ΔG_{rxn}	$\Delta G^{\ddagger}$	ΔG_{rxn}	$\Delta G^{\ddagger}$	ΔG_{rxn}	$\Delta G^{\ddagger}$
SAE -A	-35,33	100,11	9,79	111,23	40,86	129,98	-11,84	107,33
SAE -B	-53,07	92,77	-7,35	105,16	26,81	118,38	-24,64	98,71
BADGE	-65,77	83,68	-19,28	94,85	4,18	99,50	-35,74	88,58
n-BGE	-60,99	83,67	-19,30	96,48	22,47	111,12	-33,02	93,00
o-KGE	-73,03	80,00	-35,57	77,36	15,76	110,59	-46,11	82,13
DG-1,2-SHD	-75,26	74,84	-26,22	92,92	3,15	99,44	-43,82	84,24
FER	-69,19	80,01	-20,58	90,19	13,43	105,75	-40,50	84,64
EBY-A	-39,20	99,98	5,12	106,36	37,58	125,11	-10,65	104,33
EBY-B	-44,39	97,49	12,31	105,53	36,03	122,76	-12,73	97,02

Bu doktora tezi kapsamında, katılma reaksiyonlarının reaktivitelerinin belirlenmesinde önem arz eden aktivasyon Gibbs serbest enerji değerleri incelendiğinde; Epoksi model moleküllerine metil tiyolat anyonun katılması için aktivasyon Gibbs serbest enerjileri gaz fazında 28,36 kJ mol^{-1} (FER) ile 78,67 kJ mol^{-1} (EBY-A) aralığında, düşük polariteli (ε=4,270) tepkime ortamında 64,06 kJ mol^{-1} (FER) ila 91,14 kJ mol^{-1} (SAE-A) ve daha yüksek polariteli (ε=14,136) tepkime ortamında 80,00 kJ mol^{-1} (o-KGE) ila 100,11 kJ mol^{-1} (SAE-A) arasında bir değişiklik göstermektedir.

Epoksi model moleküllerine 1-metilimidazol-2-tiyolat anyonunun katılması için aktivasyon Gibbs serbest enerjileri gaz fazında 62,62 kJ mol^{-1} (FER) ile 113,70 kJ mol^{-1} (SAE-A), daha düşük polariteli (ε=4,270) çözücü ortamında 57,38 kJ mol^{-1} (FER) ile 105,39 kJ mol^{-1} (EBY-A) ve daha yüksek polariteli (ε=14,136) çözücü ortamında 62,68 kJ mol^{-1} (FER) ila 111,23 kJ mol^{-1} (SAE-A) arasında bir değişiklik göstermektedir.

Epoksi model moleküllerine florlanmış tiyolat anyonunun katılması için aktivasyon Gibbs serbest enerjileri gaz fazında 93,16 kJ mol^{-1} (FER) ile 138,39 kJ mol^{-1} (SAE-A), daha düşük polariteli (ε=4,270) çözücü ortamında 94,60 kJ mol^{-1} (DG-1,2-SHD) ile 123.39 kJ mol^{-1} (EBY-A) ve daha yüksek polariteli (ε=14,136) çözücü ortamında 99,44 kJ mol^{-1} (BADGE) ila 129,98 kJ mol^{-1} (SAE-A) arasında bir değişiklik göstermektedir.

Buna ek olarak, epoksi model moleküllerine fenil tiyolat anyonunun katılması için aktivasyon Gibbs serbest enerjileri gaz fazında 62.27 kJ mol^{-1} (FER) ila 112.33 kJ mol^{-1} (EBY-A), daha düşük polariteli (ε=4,270) çözücü ortamında 73.33 kJ mol^{-1} (FER) ila 102.33 kJ mol^{-1} (SAE-A) ve daha yüksek polariteli (ε=14,136) çözücü ortamında 82.13 kJ mol^{-1} (o-KGE) ila 107.33 kJ mol^{-1} (SAE-A) arasında bir değişiklik göstermektedir. Saptanan en düşük ve en yüksek $\Delta G^{\ddagger}$ değerlerinin kıyaslanması Şekil 3.14'te verilmektedir.



Şekil 3.14. Epoksi model moleküllerine metil tiyolat (A1), 1-metilimidazol-2-tiyolat (A2), florlanmış tiyolat (A3) ve fenil tiyolat (A4) anyonların katılması sonucunda saptanan en düşük ve en yüksek $\Delta G^{\ddagger}$ değerlerinin kıyaslanması.

3.2.4. Ortamın polaritesinin yayılma aşaması üzerindeki etkisi

Bir kürleme maddesi olarak tiyolat anyonları ile epoksi türevleri arasındaki etkileşim sonucunda ortamın polaritesinin etkisi incelendi.

Çeşitli trialkilamin bazlarının reaktiviteleri ile ilgili çalışmada da gösterildiği gibi, ortam polaritesindeki değişim, hesaplanan aktivasyon enerjilerinde ($\Delta G^{\ddagger}$) önemli değişikliklere yol açabilmektedir.

Düşük polariteli (ε=4,27) ve daha yüksek polariteli (ε=14,136) ortamda gerçekleşen aynı tipteki reaksiyonlar arasındaki bariyer farkı ($\Delta\Delta G^{\ddagger}$), metil tiyolat ile reaksiyonlar için maksimum 13,82 kJ mol^{-1}, 1-metilimidazol-2-tiyolat ile reaksiyonlar için 20,05 kJ mol^{-1}, florlanmış tiyolat ile reaksiyonlar için 11.02 kJ mol^{-1} ve fenil tiyolat anyonları ile reaksiyonlar için 13,99 kJ mol^{-1} aralığındadır. Ayrıca, en düşük $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ farkı (1,31 kJ mol^{-1}) florlanmış tiyolat anyonun BADGE ile reaksiyonunda görüldü. BADGE ile gerçekleşen tepkime esnasında ortamın polaritesinin değişmesi neticesinde aktivasyon enerjisinin nispeten daha az etkilenmiş olması, BADGE'nin daha az polarize doğasından kaynaklanmaktadır.

Genel bir değerlendirme yapılacak olursa, Gibbs serbest enerji aktivasyon enerjileri ($\Delta G^{\ddagger}$) polaritesi düşük ortama kıyasla daha polar ortamda daha yüksektir (Tablo 3.28, Tablo 3.30 ve Tablo 3.32). Bunun nedeni, net "-1" yüke sahip anyonun, yüksek polariteli ortamda, etrafı diğer grup ve epoksi halkası ile çevrelenmiş olan geçiş konumu geometrisindeki anyona göre daha iyi stabilize edilmesinden ileri gelmektedir. Daha iyi stabilize olan tepkenin enerjisi ile aktifleşmiş kompleks arasındaki enerji farkı artmış olacaktır.

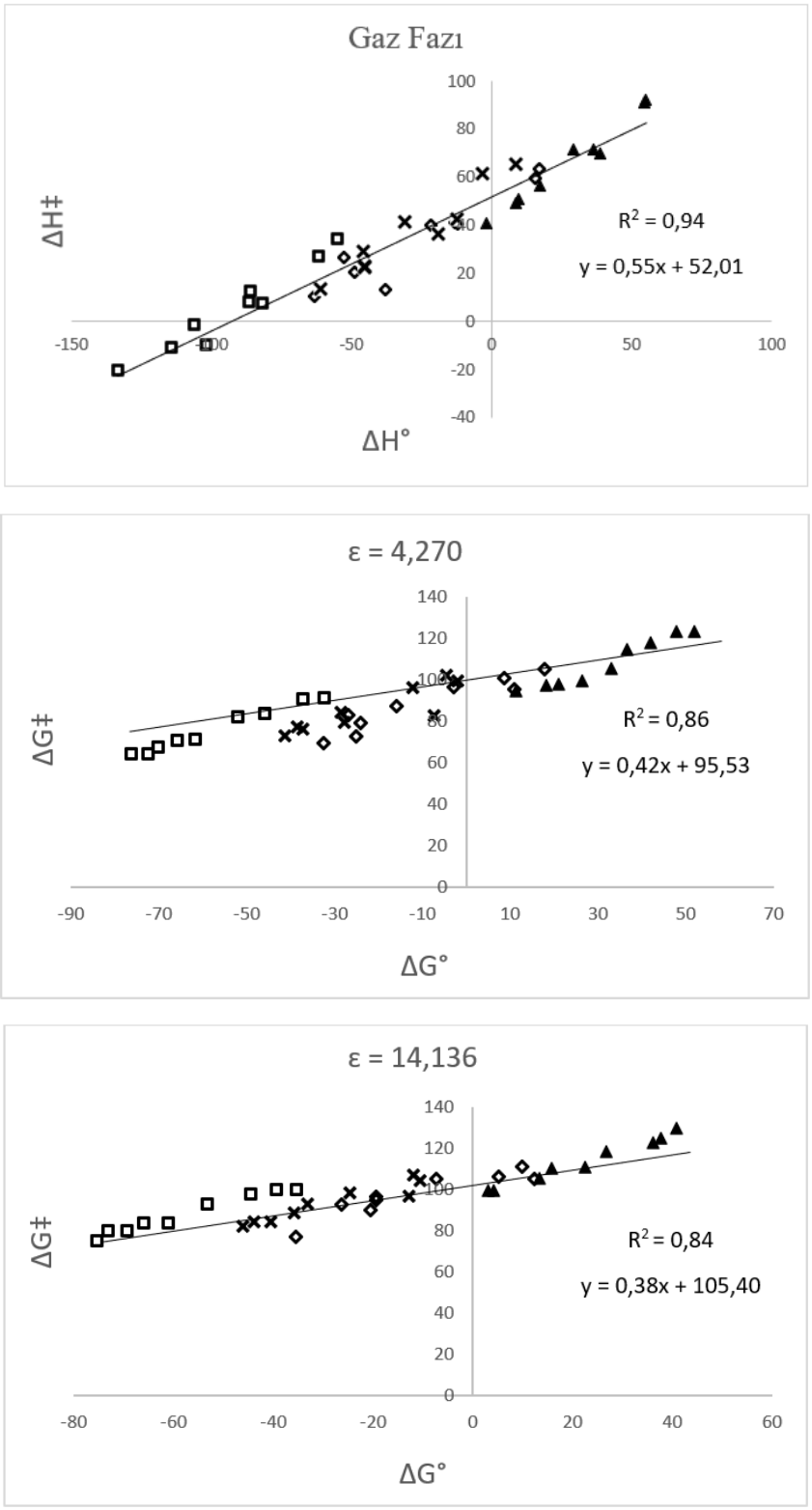
İlginç bir şekilde, ortam polaritesinin değişmesi ile aktivasyon enerjileri arasında oluşan en az fark, florlanmış tiyolat anyonu ile reaksiyon setinde görülür. Bu davranış, anyon yapısında bulunan yüksek elektronegatif flor atomları nedeniyle kükürt atomu üzerinde daha az negatif yük birikmesine bağlanabilir, bu da Gibbs serbest aktivasyon enerjilerinin polarize ortama daha az bağlı olmasına neden olur.

A2 anyonundaki kükürt atomu, A3 anyonundan daha yüksek bir negatif yüke sahiptir, bu nedenle A3 anyonu daha az reaktivite sergiler (Tablo 3.37). Yine de, baz katalizli tiyol-epoksi kürleme reaktivitesini incelemek adına, reaksiyona giren anyonda yer alan kükürt

atomunun üzerindeki negatif yükü ile reaksiyon reaktivitesi arasında doğrudan bir ilişki kurmak zordur. Bu nedenle, reaksiyona giren moleküller ile oluşan ürünlerin elektronik yapısı ve aktivasyon bariyerleri arasında bir ilişki olup olmadığını ortaya koymak için Bell-Evans-Polanyi (BEP) ilişkisi incelenmelidir.

Tiyolat anyonlarının epoksitlere katılması neticesinde gerçekleşen halka açılımı tepkimelerinin entalpileri ve aktivasyon enerjileri arasında yüksek bir korelasyon olduğu saptandı (Şekil 3.15, gaz fazı için R^2=0,94, düşük ve yüksek polarite ortamında, sırasıyla, R^2=0,86 ve R^2=0,84). Bu bulgular, reaksiyonlara ait geçiş konumu geometrilerine, tepkimeye giren ve ürünlerin elektronik doğalarının direkt ve etkin bir şekilde katkısı olurken, polar veya polar olmayan etkileşimlerin katkısının ihmal edilebilir bir düzeyde olduğunu göstermektedir [66].

Başka bir deyişle, ekzotermik reaksiyonların endotermik reaksiyonlardan daha düşük bariyerlere sahip olacağını öne süren BEP postulatına [91], hem gaz fazında, hem de gizli çözücünün (temsili çözücünün) kullanıldığı polarize ortamdaki hesaplamalarla elde edilen bulgularımız uymaktadır (Şekil 3.15).



Şekil 3.15. Epoksi model moleküllere metil tiyolat (□), 1-metilimidazol-2-tiyolat (◊), florlanmış tiyolat (▲) ve fenil tiyolat (x) anyonlarının katılması için gaz fazı çalışmalarında ΔH^o (kJ mol^{-1}) ve $\Delta H^‡$ (kJ mol^{-1}) arasındaki ve temsili çözücü ortamı çalışmalarında ΔG^o (kJ mol^{-1}) ve $\Delta G^‡$ (kJ mol^{-1}) arasındaki korelasyon (M06-2X/6-31+G(d) seviyesi ve 298,15 K'de).

3.2.5. Ortamın polaritesinin reaksiyon hız sabitleri üzerindeki etkisi

Bu çalışma kapsamında, en yüksek reaksiyon hızı sabitleri (k, $M^{-1}s^{-1}$), düşük polariteli (ε=4,27) çözücü ortamında gerçekleştirilen reaksiyonlar için, sırasıyla, FER model molekülü ile metil tiyolat ($9,22 \times 10^{2}$), 1-metilimidazol-2-tiyolat ($1,36 \times 10^{4}$), fenil tiyolat ($2,19 \times 10^{1}$) ve florlanmış tiyolat ($1,38 \times 10^{-3}$) anyonları için saptandı.Yüksek polariteli çözücü ortamında (ε=14,136) ise en yüksek reaksiyon hızı sabitleri (k, $M^{-1}s^{-1}$) sırasıyla FER model molekülü ile metil tiyolat ($0,15 \times 10^{1}$) ve 1-metilimidazol-2-tiyolat ($1,61 \times 10^{3}$) anyonları için kaydedildi. Buna karşılık, florlanmış tiyolat anyonu için en hızlı reaksiyon hızı sabiti (k, $M^{-1}s^{-1}$) DG-1,2-SHD ($5,84 \times 10^{-4}$) model molekülü ile ve fenil tiyolat anyonu için en hızlı reaksiyon hızı sabiti (k, $M^{-1}s^{-1}$) DG-1,2-SHD ($2,69 \times 10^{-1}$) model molekülü için kaydedildi (Tablo 3.35). Buna ek olarak, model moleküllerin reaktivitelerinin kıyaslanabilmesi için, saptanan kinetik değerleri logaritmik ölçekte Tablo 3.36 ve Şekil 3.16'da ayrıca verilmektedir.

Tablo 3.35. Metil tiyolat (A1), 1-metilimidazol-2-tiyolat (A2), florlanmış tiyolat (A3) ve fenil tiyolat (A4) anyonları ile tepkimeye giren epoksi model moleküller için reaksiyon kinetik verileri (k, $M^{-1}s^{-1}$) (M06-2X/6-31+G(d), düşük polariteli (ε=4,27) çözücü ortamında). Parantez içindeki veriler yüksek polariteli ortam için hesaplandı (ε=14,136).

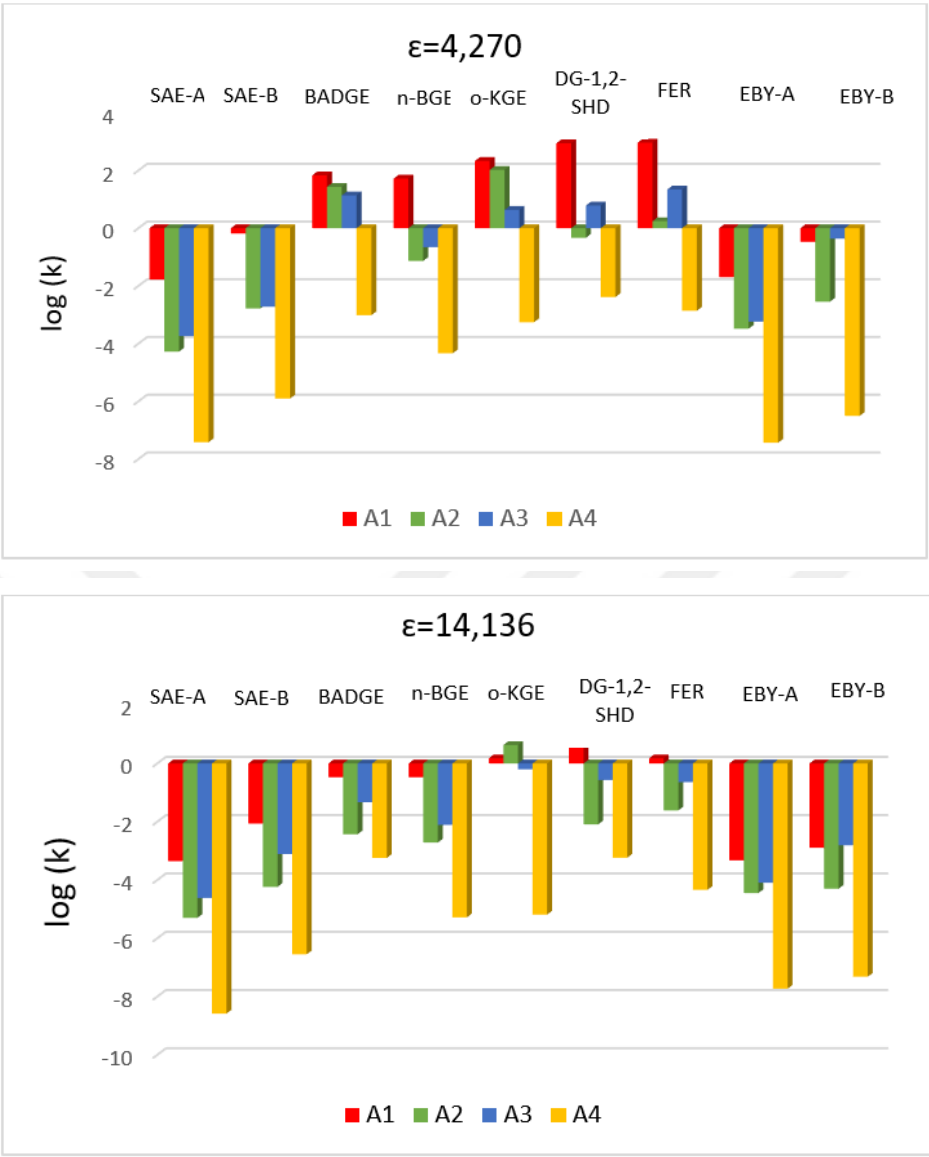
	A1	**A2**	**A3**	**A4**
SAE-A	$1,66 \times 10^{-2}$ *($4,46 \times 10^{-4}$)*	$5,30 \times 10^{-5}$ *($5,02 \times 10^{-6}$)*	$3,86 \times 10^{-8}$ *($2,61 \times 10^{-9}$)*	$1,82 \times 10^{-4}$ *($2,42 \times 10^{-5}$)*
SAE-B	$6,55 \times 10^{-1}$ *($8,61 \times 10^{-3}$)*	$1,66 \times 10^{-3}$ *($5,81 \times 10^{-5}$)*	$1,25 \times 10^{-6}$ *($2,81 \times 10^{-7}$)*	$1,90 \times 10^{-3}$ *($7,84 \times 10^{-4}$)*
BADGE	$6,75 \times 10^{1}$ *($3,37 \times 10^{-1}$)*	$2,71 \times 10^{1}$ *($3,72 \times 10^{-3}$)*	$9,67 \times 10^{-4}$ *($5,70 \times 10^{-4}$)*	$1,37 \times 10^{1}$ *($4,67 \times 10^{-2}$)*
n-BGE	$5,22 \times 10^{1}$ *($3,38 \times 10^{-1}$)*	$7,33 \times 10^{-2}$ *($1,93 \times 10^{-3}$)*	$4,64 \times 10^{-5}$ *($5,25 \times 10^{-6}$)*	$2,22 \times 10^{-1}$ *($7,85 \times 10^{-3}$)*
o-KGE	$2,15 \times 10^{2}$ *($0,15 \times 10^{1}$)*	$1,05 \times 10^{2}$ *($0,43 \times 10^{1}$)*	$5,54 \times 10^{-4}$ *($6,50 \times 10^{-6}$)*	$0,43 \times 10^{1}$ *($6,30 \times 10^{-1}$)*
DG-1,2-SHD	$8,75 \times 10^{2}$ *($1,19 \times 10^{1}$)*	$4,65 \times 10^{-1}$ *($8,10 \times 10^{-3}$)*	$4,12 \times 10^{-3}$ *($5,84 \times 10^{-4}$)*	$0,61 \times 10^{1}$ *($2,69 \times 10^{-1}$)*
FER	$9,22 \times 10^{2}$ *($0,15 \times 10^{1}$)*	$0,17 \times 10^{1}$ *(2.44×10^{-2})*	$1,38 \times 10^{-3}$ *($4,58 \times 10^{-5}$)*	$2,19 \times 10^{1}$ *($2,29 \times 10^{-1}$)*
EBY-A	$2,02 \times 10^{-2}$ *($4,70 \times 10^{-4}$)*	$3,29 \times 10^{-4}$ *($3,58 \times 10^{-5}$)*	$3,72 \times 10^{-8}$ *($1,86 \times 10^{-8}$)*	$5,82 \times 10^{-4}$ *($8,12 \times 10^{-5}$)*
EBY-B	$3,38 \times 10^{-1}$ *($1,28 \times 10^{-3}$)*	$2,85 \times 10^{-3}$ *($5,01 \times 10^{-5}$)*	$3,13 \times 10^{-7}$ *($4,80 \times 10^{-5}$)*	$4,38 \times 10^{-1}$ *($1,55 \times 10^{-3}$)*

Tablo 3.36. Hız sabiti (k, $M^{-1}s^{-1}$) değerlerinin logaritmik ölçekteki verileri. Parantez içindeki veriler yüksek polariteli ortam için hesaplandı (ε=14,136).

	A1	**A2**	**A3**	**A4**
SAE -A	-1,78 *(-3,35)*	-4,28 *(-5,30)*	-7,41 *(-8,58)*	-3,74 *(-4,62)*
SAE -B	-0,18 *(-2,06)*	-2,78 *(-4,24)*	-5,90 *(-6,55)*	-2,72 *(-3,11)*
BADGE	1,83 *(-0,47)*	1,43 *(-2,43)*	-3,01 *(-3,24)*	1,14 *(-1,33)*
n-BGE	1,72 *(-0,47)*	-1,13 *(-2,71)*	-4,33 *(-5,28)*	-0,65 *(-2,11)*
o-KGE	2,33 *(0,18)*	2,02 *(0,63)*	-3,26 *(-5,19)*	0,63 *(-0,20)*
DG-1,2-SHD	2,94 *(1,08)*	-0,33 *(-2,09)*	-2,39 *(-3,23)*	0,79 *(-0,57)*
FER	2,96 *(0,18)*	0,24 *(-1,61)*	-2,86 *(-4,34)*	1,34 *(-0,64)*
EBY-A	-1,69 *(-3,33)*	-3,48 *(-4,45)*	-7,43 *(-7,73)*	-3,24 *(-4,09)*
EBY-B	-0,47 *(-2,89)*	-2,55 *(-4,30)*	-6,50 *(-7,32)*	-0,36 *(-2,81)*

SAE-A, SAE-B, EBY-A ve EBY-B model molekülleri, gaz fazı da dahil olmak üzere gizli çözücü ortamında en düşük reaktiviteyi sergilediği belirlendi. SAE-A, SAE-B, EBY-A ve EBY-B epoksi model moleküllerinin moleküler yapıları dikkate alındığında, epoksit halkasının iç pozisyonda yer aldığı, reaksiyonun gerçekleştiği karbon atomlarının ikincil karbon atomları olduğu, yani sterik etkiden dolayı anyonun halkaya katılmasının daha zor olduğu görülür. Diğer epoksitlerde ise, epoksit halkaları terminal pozisyonda yer alıp, anyonun epoksidin birincil karbon atomuna katılması gerçekleştiği için sterik etkiye doğrudan maruz kalmaması nedeniyle tepkime hızları daha yüksektir.

İncelenen tiyolatlar karşılaştırılırsa, metil tiyolat anyonun yüksek reaktivite gösterirken, florlanmış tiyolat çok düşük bir reaktivite göstermektedir. Reaktivitedeki bu fark, flor atomlarının endüktif etkisinden dolayı, florlanmış tiyolatın daha düşük nükleofilik karakterinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.16. Epoksi model moleküllerine metil tiyolat (A1), 1-metilimidazol-2-tiyolat (A2), fenil tiyolat (A3) ve florlanmış tiyolat (A4) anyonlarının katılması için reaksiyon kinetik ($M^{-1}s^{-1}$) verilerinin logaritmik ölçekte gösterimi.

Hesaplanan kinetik sonuçlara göre (Tablo 3.32), BADGE ve n-BGE model epoksitlerin polar ortamda benzer davranış sergilediği görülmektedir. Bu dikkate değer bir özelliktir çünkü BADGE aromatik yapısını polimer omurgasına dahil edip sert bir ürün oluştururken, n-BGE alifatik bir epoksittir ve kürlenme sonucunda nispeten daha esnek bir ağ yapısı sergileyecek bir ürün oluşturacaktır.

Öte yandan, her iki model epoksitin reaktivitesi daha düşük polariteli bir ortamda artarken, n-BGE'nin bu ortamda BADGE'den daha düşük reaktivite sergilediği saptandı. Hesaplamalı bulgular ışığında, o-KGE model epoksitin BADGE'e göre daha reaktif

olduğu saptandı. Bununla birlikte, düşük polariteli bir ortamda fenil tiyolat ile gerçekleştirdiği tepkimede nispeten daha düşük reaktivite sergiler. Bu bulgu, bisfenol A türevlerinden geliştirilen epoksitlerin baz katalizi ile aynı kapta uzun süre saklanamayacağı sonucuna varmamızı sağlamaktadır. Benzer şekilde, DG-1,2-SHD model molekülü, yüksek polariteli bir ortamda BADGE'den daha hızlı reaksiyona girer. Düşük polariteli bir ortamda, aromatik tiyolatlarla reaksiyonları değerlendirilirse, BADGE ve n-BGE model epoksitler arasında bir reaktivite sergilerken, metil tiyolat anyonu ile reaksiyonu çok daha hızlıdır. Florlu bir epoksit olan FER model molekülü, reaktivite açısından DG-1,2-SHD model molekülüne benzer davranış sergiler.

3.2.6. Mulliken yüklerinin değerlendirilmesi

Bu çalışma kapsamında sırasıyla, metil tiyolat, 1-metilimidazol-2-tiyolat, florlanmış tiyolat ve fenil tiyolat anyonların atomik Mulliken yükleri hesaplandı (Tablo 3.37).

Hem düşük polariteli (ε=4,270) gizli çözücü ve hem de yüksek polariteli (ε=14,360) gizli çözücü ortamında elde edilen sonuçlar değerlendirilecek olursa, kükürt atomu üzerindeki en yüksek negatif yükün metil tiyolat anyonunda olduğu belirlendi. Bu doğrultuda, metil tiyolat (A1) yüksek reaktivitesini kükürt atomu üzerindeki yüksek negatif değeri ile açıklanabilir. Bunu destekleyecek şekilde, florlanmış tiyolat (A3) anyonun düşük reaktivitesi, söz konusu anyonun üzerinde en düşük negatif yük değerinin saptanması ile ilişkilendirilebilir.

Florlanmış tiyolat yapısında bulunan flor atomlarının endüktif etkisinden kaynaklanan kükürt atomu üzerindeki negatif yükün azalması nedeniyle, epoksitlere nükleofilik bir saldırı için daha isteksiz olduğu sonucuna da varılabilir.

Tablo 3.37. Metil tiyolat (A1), 1-metilimidazol-2-tiyolat (A2), florlanmış tiyolat (A3) ve fenil tiyolat (A4) anyonları için M06-2X/6-31+G(d) seviyesinde, 298,15 K'de hesaplanan atomik Mulliken yükleri.

Tiyolat	ε=4,270	ε=14,136
A1	-0,899	-0,930
A2	-0,545	-0,587
A3	-0,477	-0,506
A4	-0,707	-0,749

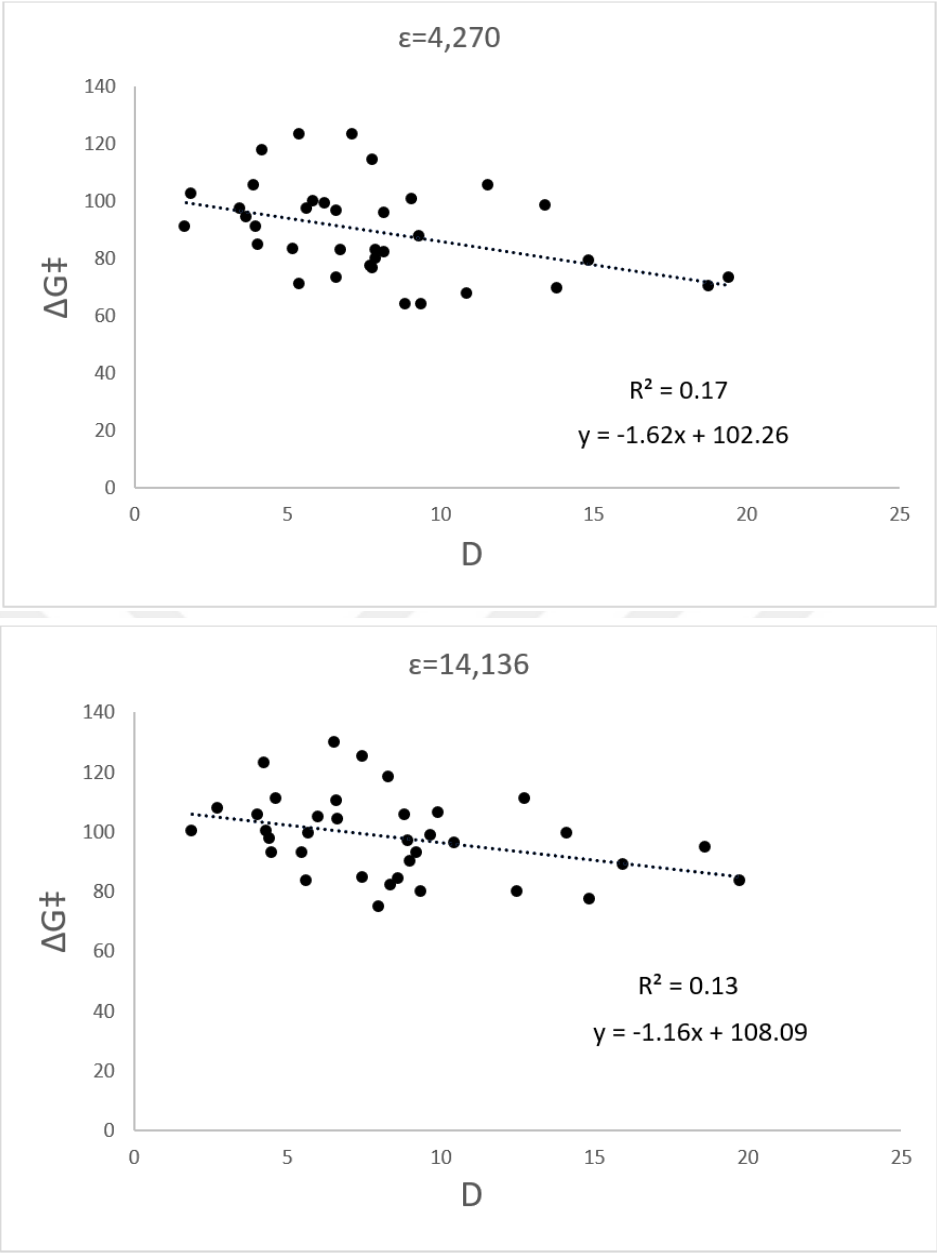
3.2.7. Dipol moment değerlerinin değerlendirilmesi

Bu doktora tezi kapsamında değerlendirilen dört farklı alkil tiyolatın, epoksi model moleküllerine katılmaları sırasında saptanan dipol moment (D) değerleri Tablo 3.38'de verilmektedir.

Literatüre bakıldığında yüksek reaktivite, yüksek dipol moment değerleri ile ilişkilendirilmiştir [121]. SAE-B, DG-1,2-SHD ve FER model molekülleri için en yüksek reaktivite ve dipol moment değerleri metil tiyolat anyonunun katılma tepkimeleri için saptanırken, diğer model moleküllerinde bu eğilimden sapmalar olduğu görülmektedir. Daha spesifik olmak gerekirse, yukarıda belirtilen bu üç model molekül dışındaki, diğer tüm model moleküller için en yüksek dipol moment değerleri (D), 1-metilimidazol-2-tiyolat anyonun katılma tepkimeleri için hesaplandı. Bu sonucu destekleyecek şekilde, tepkimelerin dipol moment ve aktivasyon bariyerleri arasında bir korelasyon kurulamadı (Şekil 3.17).

Tablo 3.38. Epoksi model moleküllerine metil tiyolat (A1), 1-metilimidazol-2-tiyolat (A2), florlanmış tiyolat (A3) ve fenil tiyolat (A4) anyonlarının katılması için saptanan dipol moment (D) değerleri (M06-2X/6-31+G(d) seviyesi, düşük polarize (ε=4,270) çözücü ortamında). Parantez içindeki veriler yüksek polariteli ortam için hesaplandı (ε=14,136).

	A1	**A2**	**A3**	**A4**
SAE -A	4,01 *(4,30)*	11,60 *(12,77)*	5,41 *(6,53)*	1,84 *(2,77)*
SAE -B	8,17 *(9,21)*	5,65 *(6,018)*	7,77 *(8,27)*	6,60 *(9,66)*
BADGE	18,80 *(19,75)*	19,43 *(18,64)*	13,43 *(14,15)*	14,85 *(15,95)*
n-BGE	5,39 *(5,65)*	9,34 *(10,46)*	3,94 *(4,65)*	4,05 *(4,49)*
o-KGE	10,85 *(12,46)*	13,83 *(14,86)*	5,86 *(6,59)*	7,69 *(8,37)*
DG-1,2-SHD	9,42 *(7,97)*	6,74 *(5,52)*	3,69 *(5,72)*	7,77 *(8,62)*
FER	8,89 *(9,34)*	7,89 *(9,03)*	3,49 *(4,03)*	6,64 *(7,48)*
EBY-A	1,69 *(1,90)*	9,10 *(9,92)*	7,17 *(7,45)*	6,23 *(6,70)*
EBY-B	5,20 *(4,44)*	8,19 *(8,86)*	4,20 *(4,24)*	7,89 *(8,93)*



Şekil 3.17. Anyonların, epoksi model moleküllerine katılmasına ait geçiş konumu geometrilerindeki dipol moment değerleri (D) ile aktivasyon Gibbs serbest enerjisi arasındaki korelasyon (M06-2X/6-31+G(d)).

4. SONUÇLAR

İncelenen epoksit türevleri setinde, bu çalışmada model epoksit BADGE olarak temsil edilen ticari bir epoksit olan Bisfenol A'nın diglisidil eterin baz katalizli kürlenmesi, hızlı ve kontrol edilemeyen bir kürleme prosedürü nedeniyle sorunludur [10, 26]. Bu epoksitin bir referans özellik ve bir referans kürleme ajanı olarak alınması ve diğer epoksitlerin reaktivitesinin BADGE'ye göre değerlendirilmesi, daha iyi bir formülasyon sunmak için mantıklı bir bakış açısı olabileceği düşünülmüştür. Buna ek olarak, yapılan tüm değerlendirmelerde, florlanmış tiyolat anyonu ile ilgili reaksiyon sonuçları, diğer reaksiyonlardan ayırt edici düşük reaktivite özelliği nedeniyle yorum dışı bırakıldı. Florlanmış tiyolat anyonun bu düşük reaktivitesi, flor atomlarının anyon üzerindeki elektronik katkısı ile ilişkilendirilebilir. Flor atomlarının yüksek elektronegatifliği, kükürt atomu üzerindeki negatif yükü önemli ölçüde etkilediği görülmektedir.

Oluşan tiyolat anyonlarındaki kükürt atomları üzerindeki Mulliken yükünün büyüklüğü ile reaktivite arasında bir ilişki kurmak oldukça karmaşıktır. Bununla birlikte, florlanmış tiyolat anyonunu (polar ortamda, kükürt atomu üzerindeki yük -0.506'dır, metil tiyolat anyonu (polar ortamda, kükürt atomu üzerindeki yük -0.93'tür) ile karşılaştırırsak, florlanmış tiyolat anyonun flor atomlarının endüktif etkisinden kaynaklanan kükürt atomu üzerindeki negatif yükün azalması nedeniyle epoksitlere nükleofilik bir saldırı için daha isteksiz olduğu sonucuna varılabilir.

Bu doktora tezi kapsamında değerlendirilien n-BGE, o-KGE, DG-1,2-SHD ve FER model epoksitlerin BADGE gibi veya daha reaktif olduğu ifade edilebilir. Bu nedenle, tiyolatlar ve baz katalizi ile aynı kapta depolama ömürleri kısa olacaktır. Bu fonksiyonel gruplara sahip epoksit türevleri isteniyorsa, kürleme düşük sıcaklık koşullarında yapılmalıdır veya bunların florlanmış tiyolatlarla kürlenmesi önerilebilir.

Sürdürülebilir veya yeşil kürleme ajanları olarak da kabul edilebilen yağ bazlı EBY-A ve EBY-B, BADGE'den daha düşük reaktiviteye sahiptir. Oldukça polar bir ortamda, EBY-A ve EBY-B, sikloalifatik epoksitler olan SAE-A ve SAE-B ile benzer davranışlar sergiler. Düşük reaktivitenin ana nedeni, bu dört epoksit model molekülündeki epoksi halkasının terminal olmaması; iç konumda olmasıdır. Reaksiyonun meydana geldiği karbon atomu ikincil olduğundan, sterik etki reaktiviteyi azaltır. EBY-A ve EBY-B, SAE-

A ve SAE-B'den biraz daha hızlıdır çünkü SAE-A ve SAE-B yapılarındaki epoksit halkasına bitişik sikloheksil halkası nispeten daha sterik bir etki yaratır. Sonuç olarak, endüstriyel uygulamalarda kürleme işleminin daha yavaş olması isteniyorsa sübstitüye epoksit halkalı kürleme ajanlarının kullanılması, hızlı kürlenme için ise terminal versiyonlarının tercih edilmesi gerektiği ifade edilebilir.

Bu çalışma, aşağıdaki dört ana sonucu açıkça ortaya koymaktadır, birincisi, florlu alkil tiyolat tüm epoksit türevleri için önemli ölçüde yavaş reaksiyona girer, ikincisi, reaksiyonlar düşük polariteli ortamda daha hızlıdırlar. Halka açma reaksiyonlarının, florlanmış tiyolat ile reaksiyonları dışında genellikle ekzotermik olduğu (Tablo 3.32) ve baz katalizli tiyol-epoksi kürlemenin, kürleme ortamının polaritesindeki değişimle de ilgili olan otokatalitik bir süreç olduğu açıkça görülmektedir [118, 119]. Üçüncü olarak, sübstitüye epoksit fonksiyonu, sterik etki nedeniyle terminal epoksit fonksiyonundan daha az reaktiftir. Son olarak, amin türevleri, tiyol-epoksit kürleme işlemlerinde baz katalizi olarak kullanıldığında, kürleme formülasyonunun depolama ömrü, hızlı bir şekilde tiyolat anyonları oluşturacakları için kısa olacaktır.

KAYNAKLAR

[1] Allen D. (2013). Clean Technology and the Chemical Industry. In *Reducing Toxics: A New Approach To Policy And Industrial Decisionmaking* (Vol. 233).

[2] Matheson, R. R. (2006). Paint and Coatings Technology: Current Industrial Trends. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, *46*(4), 341–346. https://doi.org/10.1080/15583720600945493

[3] Carlborg, C. F., Vastesson, A., Liu, Y., van der Wijngaart, W., Johansson, M., & Haraldsson, T. (2014). Functional off-stoichiometry thiol-ene-epoxy thermosets featuring temporally controlled curing stages via an UV/UV dual cure process. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *52*(18), 2604–2615. https://doi.org/10.1002/pola.27276

[4] Russo, C., Serra, À., Fernández-Francos, X., & De la Flor, S. (2019). Characterization of sequential dual-curing of thiol-acrylate-epoxy systems with controlled thermal properties. *European Polymer Journal*, *112*, 376–388. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.12.048

[5] Guzmán, D., Ramis, X., Fernández-Francos, X., De la Flor, S., & Serra, A. (2017). New bio-based materials obtained by thiol-ene/thiol-epoxy dual curing click procedures from eugenol derivates. *European Polymer Journal*, *93*, 530–544. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.06.026

[6] Cho, J., & Hong, J. (2004). UV-initiated free radical and cationic photopolymerizations of acrylate/epoxide and acrylate/vinyl ether hybrid systems with and without photosensitizer. *Journal of Applied Polymer Science*, *93*(3), 1473–1483. https://doi.org/10.1002/app.20597

[7] Chappelow, C. C., Pinzino, C. S., Power, M. D., Holder, A. J., Morrill, J. A., Jeang, L., & Eick, J. D. (2002). Photoreactivity of vinyl ether/oxirane-based resin systems. *Journal of Applied Polymer Science*, *86*(2), 314–326. https://doi.org/10.1002/app.10961

[8] Carioscia, J. A., Stansbury, J. W., & Bowman, C. N. (2007). Evaluation and Control of Thiol-ene/Thiol-epoxy Hybrid Networks. *Polymer*, *48*(6), 1526–1532. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.01.044

[9] Vabrik, R., Czajlik, I., Tury, G., Rusznak, I., Ille, A., & Vig, A. (1998). A study of epoxy resin-acrylated polyurethane semi-interpenetrating polymer networks. *Journal of Applied Polymer Science*, *68*(1), 111–119. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980404)68:1<111::AID-APP12>3.0.CO;2-3

[10] Guzmán, D., Ramis, X., Fernández-Francos, X., & Serra, A. (2014). New catalysts for diglycidyl ether of bisphenol A curing based on thiol–epoxy click reaction. *European Polymer Journal*, *59*, 377–386. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.08.001

[11] Brändle, A., & Khan, A. (2012). Thiol–epoxy 'click' polymerization: efficient construction of reactive and functional polymers. *Polymer Chemistry*, *3*(12), 3224. https://doi.org/10.1039/c2py20591b

[12] De, S., & Khan, A. (2012). Efficient synthesis of multifunctional polymers via thiol–epoxy "click" chemistry. *Chemical Communications*, *48*(25), 3130. https://doi.org/10.1039/c2cc30434a

[13] Kolb, H. C., Finn, M. G., & Sharpless, K. B. (2001). Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, *40*(11), 2004–2021. https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5

[14] Zhang, Y., Li, H., Dong, J.-Y., & Hu, Y. (2014). Facile synthesis of chain end functionalized polyethylenes *via* epoxide ring-opening and thiol–ene addition click chemistry. *Polymer Chemistry*, *5*(1), 105–115. https://doi.org/10.1039/C3PY00727H

[15] O'Brien, A. K., Cramer, N. B., & Bowman, C. N. (2006). Oxygen inhibition in thiol–acrylate photopolymerizations. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *44*(6), 2007–2014. https://doi.org/10.1002/pola.21304

[16] Temnikov, M. N., Kononevich, Y. N., Meshkov, I. B., Buzin, M. I., Vasil'ev, V. G., Nikiforova, G. G., & Muzafarov, A. M. (2018). Simple and fast method for producing flexible superhydrophobic aerogels by direct formation of thiol-ene networks in scCO2. *Polymer*, *138*, 255–266. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.01.067

[17] Cramer, N. B., Reddy, S. K., O'Brien, A. K., & Bowman, C. N. (2003). Thiol−Ene Photopolymerization Mechanism and Rate Limiting Step Changes for Various Vinyl Functional Group Chemistries. *Macromolecules*, *36*(21), 7964–7969. https://doi.org/10.1021/ma034667s

[18] Gomez-Lopez, A., Grignard, B., Calvo, I., Detrembleur, C., & Sardon, H. (2022). Accelerating the Curing of Hybrid Poly(Hydroxy Urethane)-Epoxy Adhesives by the Thiol-Epoxy Chemistry. *ACS Applied Polymer Materials*, *4*(12), 8786–8794. https://doi.org/10.1021/acsapm.2c01195

[19] Jin, F. L., Li, X., & Park, S. J. (2015). Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *29*, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026

[20] Ke, Y., Yang, X., Chen, Q., Xue, J., Song, Z., Zhang, Y., Madbouly, S. A., Luo, Y., Li, M., Wang, Q., & Zhang, C. (2021). Recyclable and Fluorescent Epoxy Polymer Networks from Cardanol Via Solvent-Free Epoxy-Thiol Chemistry. *ACS Applied Polymer Materials*, *3*(6), 3082–3092. https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00284

[21] Joseph V. Koleske (2001) Radiation Curing of Coatings. Ed.; ASTM; Radtech International, North America; West Conshohocken, Pennsylvania; Bethesda, MD

[22] Hoyle, C. E., Lee, T. Y., & Roper, T. (2004). Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *42*(21), 5301–5338. https://doi.org/10.1002/pola.20366

[23] Han, J. L., Hsieh, K. H., & Chiu, W. Y. (1993). Kinetics of curing reaction of epoxide catalyzed by tertiary amine. *Journal of Applied Polymer Science*, *50*(6), 1099–1106. https://doi.org/10.1002/app.1993.070500618

[24] Guzmán, D., Ramis, X., Fernández-Francos, X., & Serra, A. (2015). Preparation of click thiol-ene/thiol-epoxy thermosets by controlled photo/thermal dual curing sequence. *RSC Advances*, *5*(123), 101623–101633. https://doi.org/10.1039/C5RA22055F

[25] Saharil, F., Carlborg, C. F., Haraldsson, T., & van der Wijngaart, W. (2012). Biocompatible "click" wafer bonding for microfluidic devices. *Lab on a Chip*, *12*(17), 3032. https://doi.org/10.1039/c2lc21098c

[26] Konuray, A. O., Fernández-Francos, X., & Ramis, X. (2017). Analysis of the reaction mechanism of the thiol–epoxy addition initiated by nucleophilic tertiary amines. *Polymer Chemistry*, *8*(38), 5934–5947. https://doi.org/10.1039/C7PY01263B

[27] Fu, K., Tian, Y., Zhu, Z., Fa, S., & Zhang, Q. (2023). Highly-transparent fluorinated epoxy coating prepared via ring-opening of thiolactone and thiol-click reactions for robust omniphobicity. *Progress in Organic Coatings*, *179*, 107519. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107519

[28] Pepels, M., Filot, I., Klumperman, B., & Goossens, H. (2013). Self-healing systems based on disulfide–thiol exchange reactions. *Polymer Chemistry*, *4*(18), 4955. https://doi.org/10.1039/c3py00087g

[29] Konuray, O., Fernández-Francos, X., De la Flor, S., Ramis, X., & Serra, À. (2020). The Use of Click-Type Reactions in the Preparation of Thermosets. *Polymers*, *12*(5), 1084. https://doi.org/10.3390/polym12051084+

[30] Edmondson, S., & Gilbert, M. (2017). The Chemical Nature of Plastics Polymerization. In *Brydson's Plastics Materials* (pp. 19–37). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00002-5

[31] Graeme Moad, & David H. Solomon. (2005). *The Chemistry of Radical Polymerization* (Second Edition). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044288-4.X5015-8

[32] Steenbock, M., Klapper, M., Müllen, K., Bauer, C., & Hubrich, M. (1998). Decomposition of Stable Free Radicals as "Self-Regulation" in Controlled Radical

Polymerization. *Macromolecules*, *31*(16), 5223–5228. https://doi.org/10.1021/ma980425u

[33] Vana, P., Barner-Kowollik, C., Davis, T. P., & Matyjaszewski, K. (2003). Radical Polymerization. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley. https://doi.org/10.1002/0471440264.pst306

[34] Russell, G. T. (2002). The Kinetics of Free-Radical Polymerization: Fundamental Aspects. *Australian Journal of Chemistry*, *55*(7), 399. https://doi.org/10.1071/CH02114

[35] Kopecky, K. R. (1997). The Chemistry of Free Radical Polymerization By Graeme Moad (CSIRO, Division of Chemicals and Polymers) and David H. Solomon (University of Melbourne). Elsevier: Oxford, U.K., 1995. xvi + 408 pp. $120.00. ISBN 0-08-042078-8. *Journal of the American Chemical Society*, *119*(47), 11559–11559. https://doi.org/10.1021/ja9656614

[36] Beuermann, S., & Buback, M. (2002). Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments. *Progress in Polymer Science*, *27*(2), 191–254. https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00049-1

[37] Kolomeisky, A. B., Feng, X., & Krylov, A. I. (2014). A Simple Kinetic Model for Singlet Fission: A Role of Electronic and Entropic Contributions to Macroscopic Rates. *The Journal of Physical Chemistry C*, *118*(10), 5188–5195. https://doi.org/10.1021/jp4128176

[38] Ehlers, F., Barth, J., & Vana, P. (2013). Kinetics and Thermodynamics of Radical Polymerization. In *Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization* (pp. 1–59). The Royal Society of Chemistry. https://doi.org/10.1039/9781849737425-00001

[39] Anseth, K. S., Wang, C. M., & Bowman, C. N. (1994). Reaction behaviour and kinetic constants for photopolymerizations of multi(meth)acrylate monomers. *Polymer*, *35*(15), 3243–3250. https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90129-5

[40] Matyjaszewski, K. (2002). Structure-reactivity correlation in atom transfer radical polymerization. *Macromolecular Symposia*, *182*(1), 209–224.

https://doi.org/10.1002/1521-3900(200206)182:1<209::AID-MASY209>3.0.CO;2-P

[41] Jenkins, A. (2004). Contemporary polymer chemistry(3rd edition). HR Allcock, FW Lampe and JE Mark. Pearson Education, Inc(Pearson/Prentice Hall), Upper Saddle River, NJ, USA, 2003. ISBN 0-13-065056-0 pp xviii+ 814. *Polymer International*, *53*(9), 1395–1395. https://doi.org/10.1002/pi.1494

[42] Azuma, H., Katagiri, Y., & Yamabe, S. (1996). Steric effects upon transition states of radical addition polymerizations. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *34*(8), 1407–1414. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199606)34:8<1407::AID-POLA3>3.0.CO;2-X

[43] Yee, L. H., Coote, M. L., Chaplin, R. P., & Davis, T. P. (2000). Determination of propagation rate coefficients for an ?-substituted acrylic ester: Pulsed laser polymerization of dimethyl itaconate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *38*(12), 2192–2200. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(20000615)38:12<2192::AID-POLA80>3.0.CO;2-G

[44] Acebo, C., Fernández-Francos, X., Ramis, X., & Serra, À. (2016). Multifunctional allyl-terminated hyperbranched poly(ethyleneimine) as component of new thiol-ene/thiol-epoxy materials. *Reactive and Functional Polymers*, *99*, 17–25. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.12.003

[45] Chen, L., Zheng, Y., Meng, X., Wei, G., Dietliker, K., & Li, Z. (2020). Delayed Thiol-Epoxy Photopolymerization: A General and Effective Strategy to Prepare Thick Composites. *ACS Omega*, *5*(25), 15192–15201. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01170

[46] Stuparu, M. C., & Khan, A. (2016). Thiol-epoxy "click" chemistry: Application in preparation and postpolymerization modification of polymers. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, *54*(19), 3057–3070. https://doi.org/10.1002/pola.28195

[47] Ludwig, J. R., & Schindler, C. S. (2017). Catalyst: Sustainable Catalysis. *Chem*, *2*(3), 313–316. https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.02.014

[48] Gao, L., Li, X., Wang, Y., Zhu, W., Shen, Z., & Li, X. (2016). Injectable thiol-epoxy “click” hydrogels. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *54*(17), 2651–2655. https://doi.org/10.1002/pola.28156

[49] Li, Z., Shen, W., Liu, X., & Liu, R. (2017). Efficient unimolecular photoinitiators for simultaneous hybrid thiol–yne–epoxy photopolymerization under visible LED light irradiation. *Polymer Chemistry*, *8*(9), 1579–1588. https://doi.org/10.1039/C7PY00159B

[50] Nallbani, B. G., Kahraman, M. V., & Degirmenci, I. (2023). Computational Study on Radical-Mediated Thiol-Epoxy Reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, *127*(39), 8050–8058. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.3c03234

[51] Ishizone, T., & Goseki, R. (2014). Anionic Addition Polymerization (Fundamental). In *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (pp. 1–11). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9_171-1

[52] Hsieh, H., & Quirk, R. P. (1996). *Anionic Polymerization*. CRC Press. https://doi.org/10.1201/9780585139401

[53] Bellas, V., & Rehahn, M. (2009). Block Copolymer Synthesis via Chemoselective Stepwise Coupling Reactions. *Macromolecular Chemistry and Physics*, *210*(5), 320–330. https://doi.org/10.1002/macp.200800463

[54] Jozaghkar, M. R., Ziaee, F., & Jalilian, S. (2022). Synthesis, kinetic study and characterization of living anionic polymerized polystyrene in cyclohexane. *Iranian Polymer Journal*, *31*(4), 399–412. https://doi.org/10.1007/s13726-021-01009-5

[55] Bai, H., Zhang, Z., Ma, H., Han, L., Mu, X., Huang, W., Liu, P., & Wu, Y. (2019). Investigation of the features in living anionic polymerization with styrene derivatives containing annular substituents. *Polymer Chemistry*, *10*(9), 1140–1149. https://doi.org/10.1039/C8PY01825A

[56] Kohsaka, Y., Akae, Y., Kawatani, R., & Kazama, A. (2022). Polymer chemistry of α-substituted acrylates designed for functional-group synergy. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, *59*(2), 83–97. https://doi.org/10.1080/10601325.2021.1989311

[57] Chikanishi, K., & Tsuruta, T. (1965). Reactivity of α-alkylacrylic esters. I. Homopolymerization behaviours of methyl α-alkylacrylates. *Die Makromolekulare Chemie*, *81*(1), 198–210. https://doi.org/10.1002/macp.1965.020810122

[58] Freidig, A. P., Verhaar, H. J. M., & Hermens, J. L. M. (1999). Quantitative structure-property relationships for the chemical reactivity of acrylates and methacrylates. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *18*(6), 1133–1139. https://doi.org/10.1002/etc.5620180609

[59] Ablat, H., Povey, I., O'Kane, R., Cahill, S., & Elliott, S. D. (2016). The role of local chemical hardness and van der Waals interactions in the anionic polymerization of alkyl cyanoacrylates. *Polymer Chemistry*, *7*(19), 3236–3243. https://doi.org/10.1039/C6PY00201C

[60] Sasaki, H. (2007). Curing properties of cycloaliphatic epoxy derivatives. *Progress in Organic Coatings*, *58*(2–3), 227–230. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.09.030

[61] Ware, T., Simon, D., Hearon, K., Kang, T. H., Maitland, D. J., & Voit, W. (2013). Thiol-Click Chemistries for Responsive Neural Interfaces. *Macromolecular Bioscience*, *13*(12), 1640–1647. https://doi.org/10.1002/mabi.201300272

[62] Guzmán, D., Santiago, D., Serra, À., & Ferrando, F. (2020). Novel Bio-Based Epoxy Thermosets Based on Triglycidyl Phloroglucinol Prepared by Thiol-Epoxy Reaction. *Polymers*, *12*(2), 337. https://doi.org/10.3390/polym12020337

[63] Wang, H., & Zhou, Q. (2018). Synthesis of Cardanol-Based Polyols via Thiol-ene/Thiol-epoxy Dual Click-Reactions and Thermosetting Polyurethanes Therefrom. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *6*(9), 12088–12095. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02423

[64] Mohaman, H., Tuncer, D., & Degirmenci, I. (2022). Thiol-Ene Polymerization of Natural Monomers: A DFT Study. *Macromolecular Theory and Simulations*, *31*(3), 2100073. https://doi.org/10.1002/mats.202100073

[65] Fındık, V., Degirmenci, I., Çatak, Ş., & Aviyente, V. (2019). Theoretical investigation of thiol-ene click reactions: A DFT perspective. *European Polymer Journal*, *110*, 211–220. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.11.030

[66] Northrop, B. H., & Coffey, R. N. (2012). Thiol–Ene Click Chemistry: Computational and Kinetic Analysis of the Influence of Alkene Functionality. *Journal of the American Chemical Society*, *134*(33), 13804–13817. https://doi.org/10.1021/ja305441d

[67] Cai, Y. R., & Hu, C. H. (2017). Computational Study of H2S Release in Reactions of Diallyl Polysulfides with Thiols. *The Journal of Physical Chemistry. B*, *121*(26), 6359–6366. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.7b03683

[68] Yang, Y., Song, Q., Li, C., Tan, J., Xue, Y., Su, Z., Zhang, G., & Zhang, Q. (2020). Reprocessable Epoxy Resins Based on Hydroxy-Thioester and Thiol-Thioester Dual Exchanges. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *59*(11), 4936–4944. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06520

[69] Zheng, Y., Zhang, Q., Gao, Z., Li, F., Yan, B., & Li, W. (2018). Hetero-Functional Polymers with Alternating Hydroxyl and Epoxy Groups Synthesized by Thiol-yne Click (co)Polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, *219*(20), 1800144. https://doi.org/10.1002/macp.201800144

[70] Fındık, V., Varinca, B. T., Degirmenci, I., & Sag Erdem, S. (2021). Insight into the Thiol-yne Kinetics via a Computational Approach. *The Journal of Physical Chemistry A*, *125*(17), 3556–3568. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c11599

[71] Stolz, R. M., & Northrop, B. H. (2013). Experimental and Theoretical Studies of Selective Thiol–Ene and Thiol–Yne Click Reactions Involving *N* -Substituted Maleimides. *The Journal of Organic Chemistry*, *78*(16), 8105–8116. https://doi.org/10.1021/jo4014436

[72] Bohr, N. (1913). I. On the constitution of atoms and molecules. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, *26*(151), 1–25. https://doi.org/10.1080/14786441308634955

[73] Sommerfeld, A. (2014). On the theory of the Balmer series. *The European Physical Journal H*, *39*(2), 157–177. https://doi.org/10.1140/epjh/e2013-40053-8

[74] Shirley, J. H. (1965). Solution of the Schrödinger Equation with a Hamiltonian Periodic in Time. *Physical Review*, *138*(4B), B979–B987. https://doi.org/10.1103/PhysRev.138.B979

[75] Khedif, Y., Haddadi, S., Daoud, M., Dolatkhah, H., & Pourkarimi, M. R. (2022). Non-classical correlations in a Heisenberg spin model with Heitler–London approach. *Quantum Information Processing*, *21*(7), 235. https://doi.org/10.1007/s11128-022-03565-y

[76] McLachlan, A. D., & Ball, M. A. (1964). Time-Dependent Hartree—Fock Theory for Molecules. *Reviews of Modern Physics*, *36*(3), 844–855. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.36.844

[77] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, *136*(3B), B864–B871. https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864

[78] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, *77*(18), 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865

[79] Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, *98*(7), 5648–5652. https://doi.org/10.1063/1.464913

[80] Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2006). A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of Chemical Physics*, *125*(19). https://doi.org/10.1063/1.2370993

[81] Slater, J. C. (1930). Atomic Shielding Constants. *Physical Review*, *36*(1), 57–64. https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.57

[82] Boys SF. (1950). Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, *200*(1063), 542–554. https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0036

[83] Frisch, M. J., Pople, J. A., & Binkley, J. S. (1984). Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *The Journal of Chemical Physics*, *80*(7), 3265–3269. https://doi.org/10.1063/1.447079

[84] Ruipérez, F. (2019). Application of quantum chemical methods in polymer chemistry. *International Reviews in Physical Chemistry*, *38*(3–4), 343–403. https://doi.org/10.1080/0144235X.2019.1677062

[85] Frisch, M. J. Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., ve ark. (2016). Gaussian 16, Revision B.01. In *Gaussian, Inc., Wallingford CT*.

[86] Neves, R. P. P., Fernandes, P. A., Varandas, A. J. C., & Ramos, M. J. (2014). Benchmarking of Density Functionals for the Accurate Description of Thiol–Disulfide Exchange. *Journal of Chemical Theory and Computation*, *10*(11), 4842–4856. https://doi.org/10.1021/ct500840f

[87] Wheeler, S. E., Moran, A., Pieniazek, S. N., & Houk, K. N. (2009). Accurate Reaction Enthalpies and Sources of Error in DFT Thermochemistry for Aldol, Mannich, and α-Aminoxylation Reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, *113*(38), 10376–10384. https://doi.org/10.1021/jp9058565

[88] Lan, Y., Zou, L., Cao, Y., & Houk, K. N. (2011). Computational Methods To Calculate Accurate Activation and Reaction Energies of 1,3-Dipolar Cycloadditions of 24 1,3-Dipoles. *The Journal of Physical Chemistry A*, *115*(47), 13906–13920. https://doi.org/10.1021/jp207563h

[89] Furuncuoğlu, T., Uğur, İ., Değirmenci, İ., & Aviyente, V. (2010). Role of Chain Transfer Agents in Free Radical Polymerization Kinetics. *Macromolecules*, *43*(4), 1823–1835. https://doi.org/10.1021/ma902803p

[90] Truong, T. N., & Truhlar, D. G. (1990). Ab initio transition state theory calculations of the reaction rate for OH+CH4→H2O+CH3. *The Journal of Chemical Physics*, *93*(3), 1761–1769. https://doi.org/10.1063/1.459103

[91] Evans, M. G., & Polanyi, M. (1938). Inertia and driving force of chemical reactions. *Transactions of the Faraday Society*, *34*, 11. https://doi.org/10.1039/tf9383400011

[92] Murphy, L. R., Meek, T. L., Allred, A. L., & Allen, L. C. (2000). Evaluation and Test of Pauling's Electronegativity Scale. *The Journal of Physical Chemistry A*, *104*(24), 5867–5871. https://doi.org/10.1021/jp000288e

[93] Pearson, R. G. (1988). Chemical hardness and bond dissociation energies. *Journal of the American Chemical Society*, *110*(23), 7684–7690. https://doi.org/10.1021/ja00231a017

[94] Mulliken, R. S. (1934). A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities. *The Journal of Chemical Physics*, *2*(11), 782–793. https://doi.org/10.1063/1.1749394

[95] Fischer, H., & Radom, L. (2001). Factors Controlling the Addition of Carbon-Centered Radicals to Alkenes - An Experimental and Theoretical Perspective. *Angewandte Chemie International Edition*, *40*, 1340–1371.

[96] Griller, D., & Ingold, K. U. (1976). Persistent carbon-centered radicals. *Accounts of Chemical Research*, *9*(1), 13–19. https://doi.org/10.1021/ar50097a003

[97] Zhang, J., Zhang, H., Wu, T., Wang, Q., & van der Spoel, D. (2017). Comparison of Implicit and Explicit Solvent Models for the Calculation of Solvation Free Energy in Organic Solvents. *Journal of Chemical Theory and Computation*, *13*(3), 1034–1043. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00169

[98] Panomsuwan, G., & Manuspiya, H. (2020). Dielectric properties and discharge energy density of epoxy composites with 3D BaTiO3 network structure. *Materials Letters*, *270*, 127695. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127695

[99] Zhang, Y., Lin, H., Dong, K., Tang, S., & Zhao, C. (2023). Comparison of the Properties of Epoxy Resins Containing Various Trifluoromethyl Groups with Low Dielectric Constant. *Polymers*, *15*(13), 2853. https://doi.org/10.3390/polym15132853

[100] ASTM D150. (2014). *Tech Tip Dielectric Properties of Epoxies*. www.epotek.com

[101] Tezel, Ö., Çiğil, A. B., & Kahraman, M. V. (2019). Design and development of self-healing coating based on thiol–epoxy reactions. *Reactive and Functional Polymers*, *142*, 69–76. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.06.004

[102] Lu, Y., Wang, Y., Chen, S., Zhang, J., Cheng, J., Miao, M., & Zhang, D. (2020). Preparation of Epoxy Resins with Excellent Comprehensive Performance by Thiol-Epoxy Click Reaction. *Progress in Organic Coatings*, *139*, 105436. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105436

[103] Hammond, G. S. (1955). A Correlation of Reaction Rates. *Journal of the American Chemical Society*, *77*(2), 334–338. https://doi.org/10.1021/ja01607a027

[104] Arnaut, L., Formosinho, S., & Burrows, H. (2007). Relationships between Structure and Reactivity. In *Chemical Kinetics* (pp. 189–207). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-044452186-6/50007-9

[105] Loh, Z. H., & Field, R. W. (2003). Contrasting origins of the isomerization barriers for vinylidene, fluorovinylidene, and difluorovinylidene. *The Journal of Chemical Physics*, *118*(9), 4037–4044. https://doi.org/10.1063/1.1540625

[106] Petersson, G. A., Tensfeldt, T. G., & Montgomery, J. A. (1992). Vinylidene and the Hammond postulate. *Journal of the American Chemical Society*, *114*(15), 6133–6138. https://doi.org/10.1021/ja00041a034

[107] Kingsbury, C. A. (2010). Transition states in Ei reactions. *Journal of Physical Organic Chemistry*, *23*(6), 513–518. https://doi.org/10.1002/poc.1632

[108] Manz, T. A., Sholl, D. S. (2009) A dimensionless reaction coordinate for quantifying the lateness of transition states. *Journal of Computational Chemistry*, 1: 1528–1541. https://doi.org/10.1002/jcc.21440

[109] Kingsbury, C. A. (2016). *Ring Closures and the Hammond Postulate*. http://digitalcommons.unl.edu/chemfacpub/100

[110] Hioe, J., & Zipse, H. (2010). Radical stability and its role in synthesis and catalysis. *Organic & Biomolecular Chemistry*, *8*(16), 3609. https://doi.org/10.1039/c004166a

[111] Ito, O., & Matsuda, M. (1992). New dual parameters for radical reactivities of vinyl monomers. *Progress in Polymer Science*, *17*(5), 827–874. https://doi.org/10.1016/0079-6700(92)90011-M

[112] Coote, M. L., Lin, C. Y., Beckwith, A. L. J., & Zavitsas, A. A. (2010). A comparison of methods for measuring relative radical stabilities of carbon-centred radicals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *12*(33), 9597. https://doi.org/10.1039/c003880f

[113] Degirmenci, I., & Coote, M. L. (2016). Effect of Substituents on the Stability of Sulfur-Centered Radicals. *The Journal of Physical Chemistry A*, *120*(37), 7398–7403. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b08223

[114] Guzmán, D., Ramis, X., Fernández-Francos, X., & Serra, A. (2015). Enhancement in the Glass Transition Temperature in Latent Thiol-Epoxy Click Cured Thermosets. *Polymers*, *7*(4), 680–694. https://doi.org/10.3390/polym7040680

[115] Konuray, A. O., Fernández-Francos, X., & Ramis, X. (2017). Analysis of the reaction mechanism of the thiol–epoxy addition initiated by nucleophilic tertiary amines. *Polymer Chemistry*, *8*(38), 5934–5947. https://doi.org/10.1039/C7PY01263B

[116] Liu, X., Zhou, J., Liu, S., & Zhao, J. (2023). Design and synthesis of thiol-terminated imidothioether oligomer as thermally latent hardener and modifier for high-performance epoxy/thiol thermosets. *Science China Chemistry*. https://doi.org/10.1007/s11426-023-1771-6

[117] Jin, K., Heath, W. H., & Torkelson, J. M. (2015). Kinetics of multifunctional thiol-epoxy click reactions studied by differential scanning calorimetry: Effects of catalysis and functionality. *Polymer*, *81*, 70–78. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.10.068

[118] Loureiro, R. M., Amarelo, T. C., Abuin, S. P., Soulé, E. R., & Williams, R. J. J. (2015). Kinetics of the epoxy–thiol click reaction initiated by a tertiary amine: Calorimetric study using monofunctional components. *Thermochimica Acta*, *616*, 79–86. https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.08.012

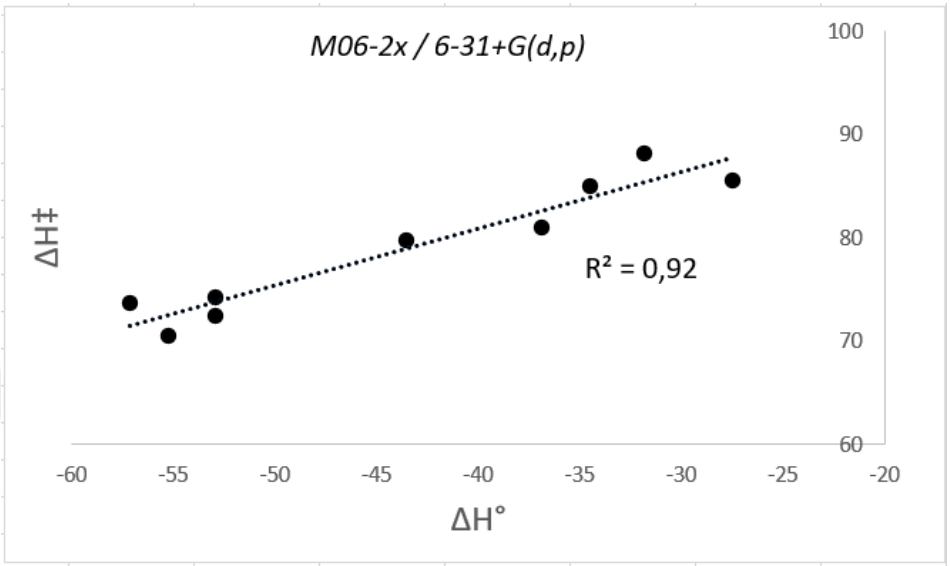
[119] Ebrahimi, A., Habibi, M., & Amirmijani, A. (2007). The study of counterion effect on the reactivity of nucleophiles in some SN2 reactions in gas phase and solvent media. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, *809*(1–3), 115–124. https://doi.org/10.1016/j.theochem.2007.01.037

[120] Lin, K. F., & Wang, F. W. (1994). Fluorescence monitoring of polarity change and gelation during epoxy cure. *Polymer*, *35*(4), 687–691. https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90863-X

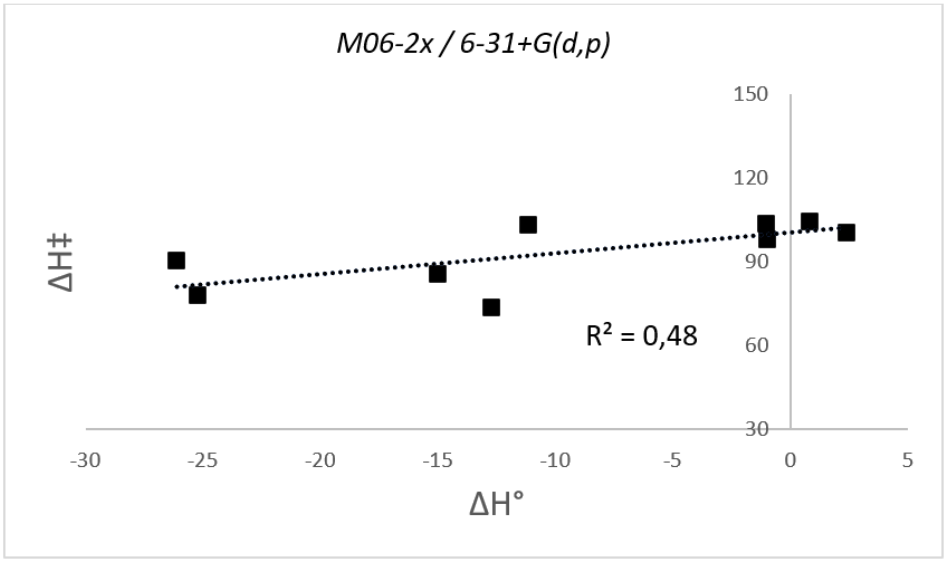
[121] Maridevarmath, C. V., & Malimath, G. H. (2017). Computational and experimental studies on dielectric relaxation and dipole moment of some anilines and phenol. *Journal of Molecular Liquids*, *241*, 845–851. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.059

EKLER

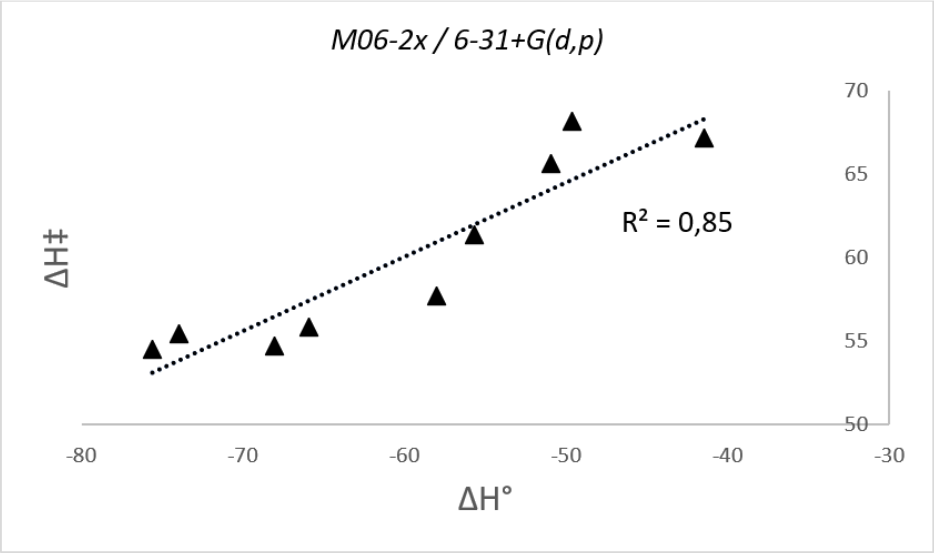
EK 1. Her bir tepkime seti için Bell-Evans-Polanyi ilişkisinin değerlendirilmesi.



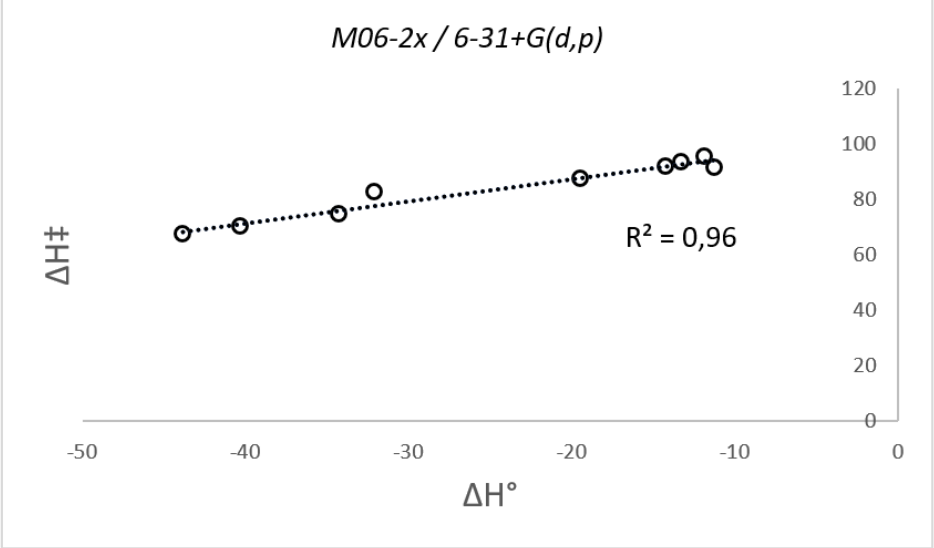
Şekil 1.1. Merkaptometil radikalin epoksi model moleküllerine katılma tepkimeleri sonucunda $\Delta H^{\ddagger}$ (kJ mol^{-1}) ile $\Delta H°$ (kJ mol^{-1}) arasındaki ilişki.



Şekil 1.2. 2-Merkapto-1-metilimidazol radikalin epoksi model moleküllerine katılma tepkimeleri sonucunda $\Delta H^{\ddagger}$ (kJ mol^{-1}) ile $\Delta H°$ (kJ mol^{-1}) arasındaki ilişki.

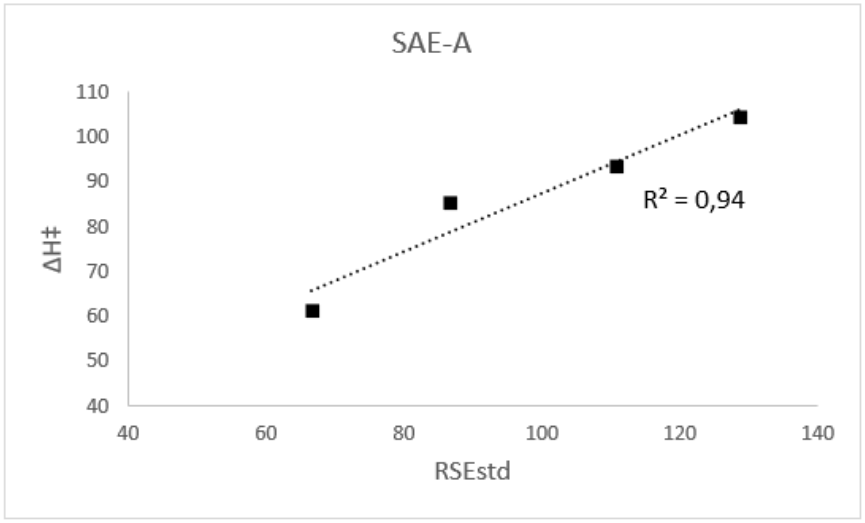


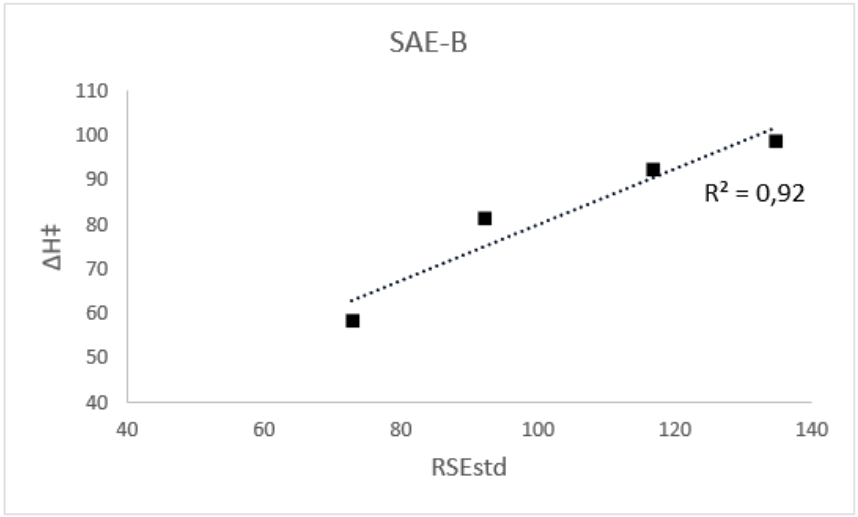
Şekil 1.3. Florlanmış merkaptan radikalin epoksi model moleküllerine katılma tepkimeleri sonucunda $\Delta H^{\ddagger}$ (kJ mol^{-1}) ile $\Delta H°$ (kJ mol^{-1}) arasındaki ilişki.

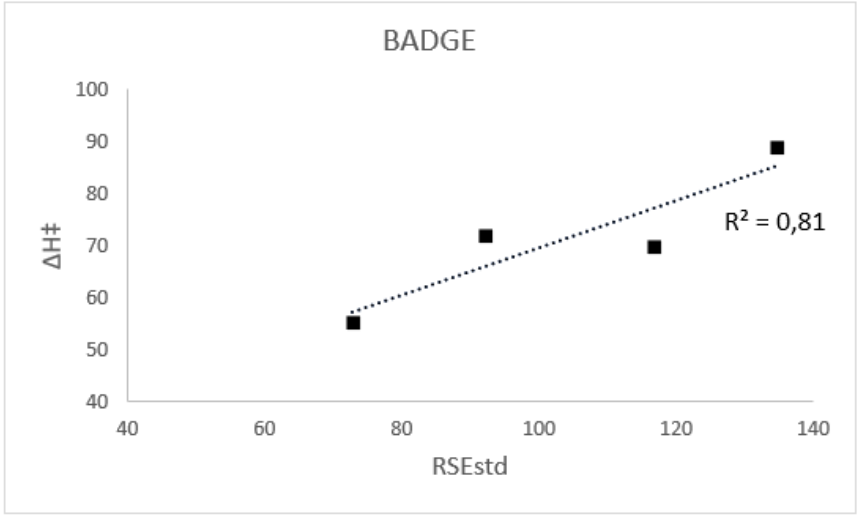


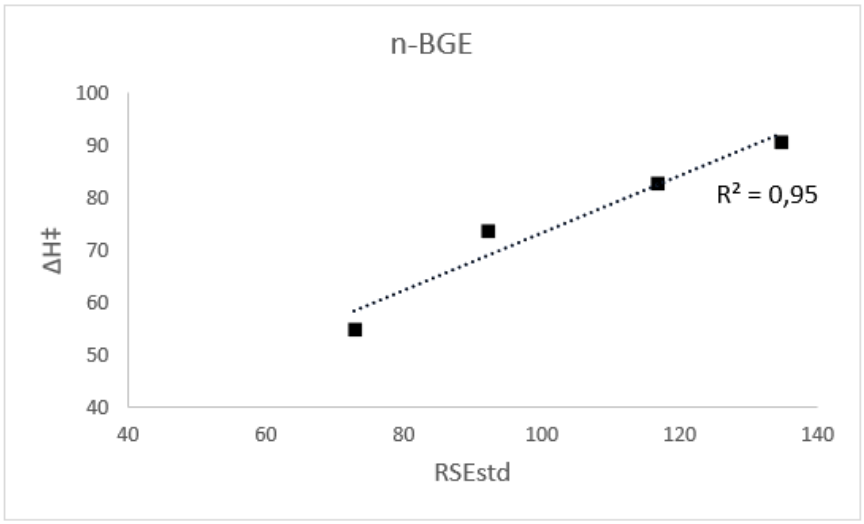
Şekil 1.4. Fenil tiyol radikalin epoksi model moleküllerine katılma tepkimeleri sonucunda $\Delta H^{\ddagger}$ (kJ mol^{-1}) ile $\Delta H°$ (kJ mol^{-1}) arasındaki ilişki.

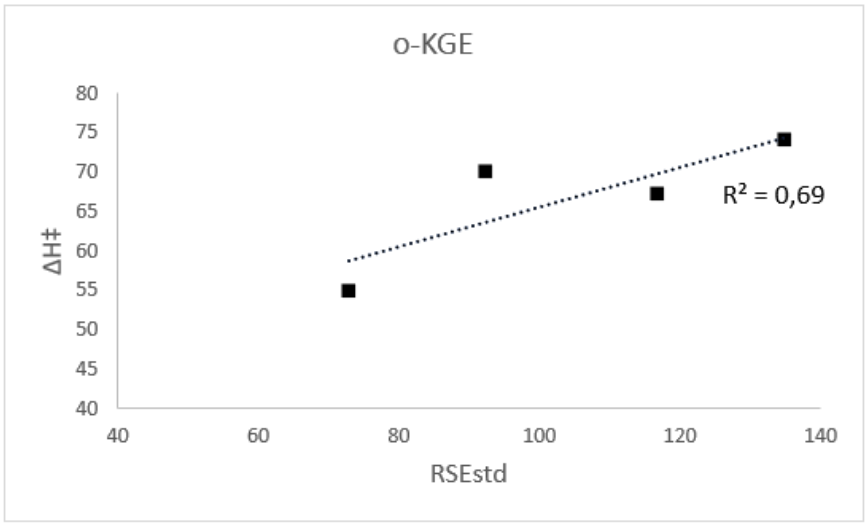
EK 2. Tiyoksi radikallerin standart RSE enerjileri ile epoksi model moleküllerine katılma tepkimesi için aktivasyon enerjilerinin entalpisi arasındaki korelasyon.

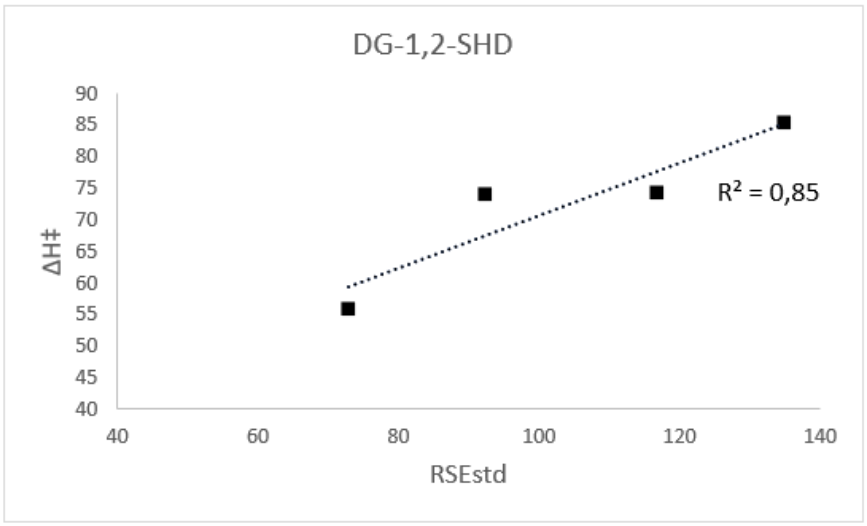


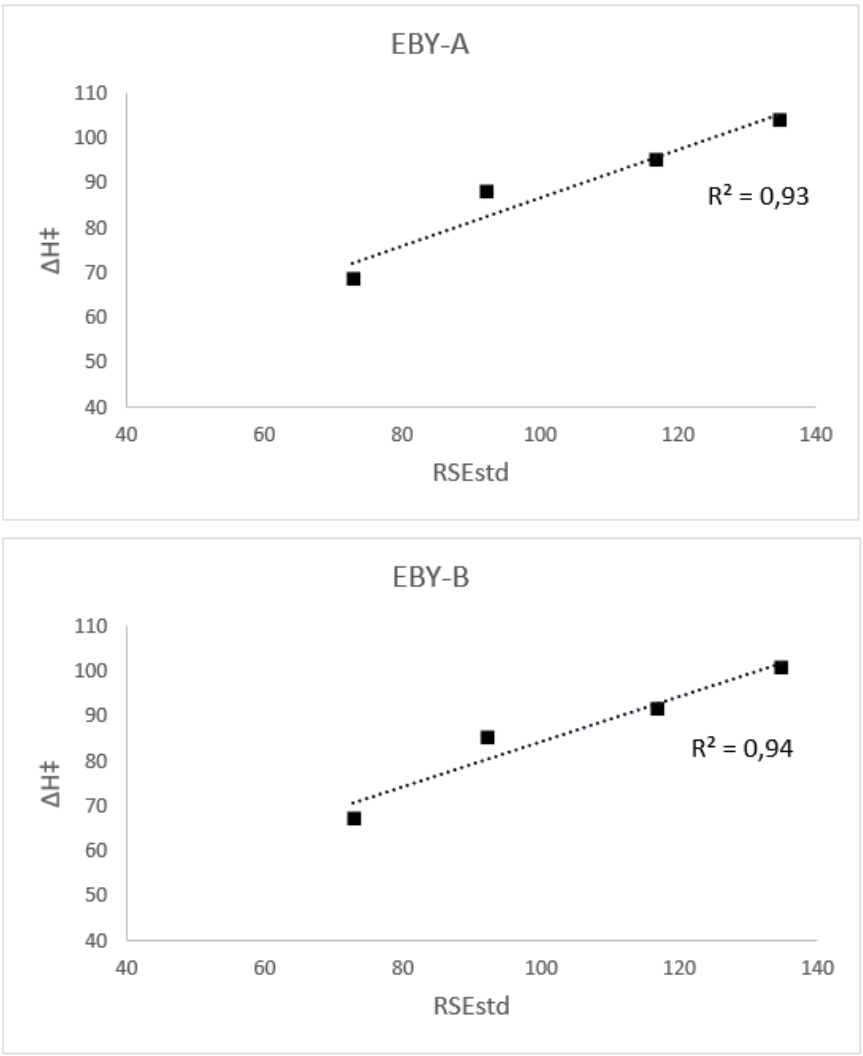





n-BGE
100
90
80
70
60
50
40
ΔH‡
40
60
80
100
120
140
RSEstd
R² = 0,95


o-KGE
80
75
70
65
60
55
50
45
40
ΔH‡
40
60
80
100
120
140
RSEstd
R² = 0,69


DG-1,2-SHD
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
ΔH‡
40
60
80
100
120
140
RSEstd
R² = 0,85



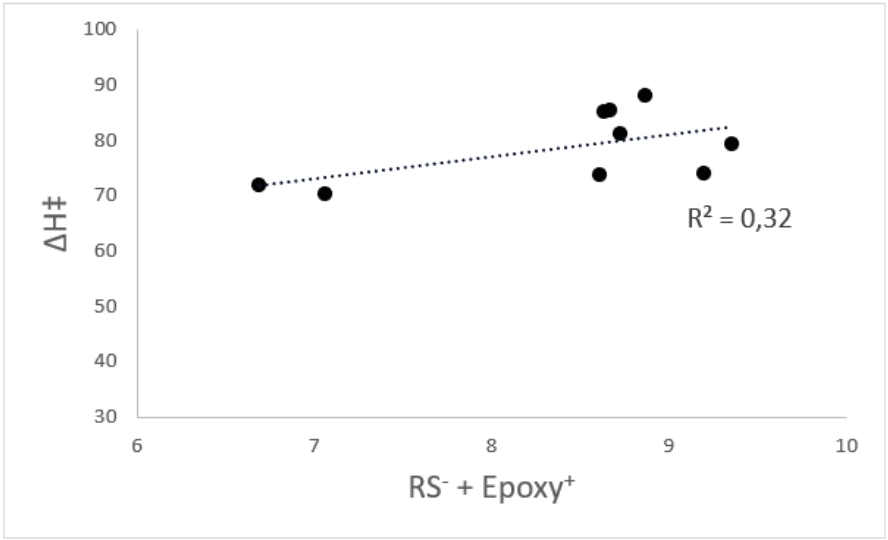
Şekil 2.1. Sırasıyla SAE-A, SAE-B, BADGE, n-BGE, o-KGE, DG-1,2-SHD, EBY-A ve EBY-B model moleküllerinin katılma reaksiyonu için; tiyoksi radikallerin standart RSE enerjileri ile aktivasyon enerjilerinin entalpisi arasındaki korelasyon.

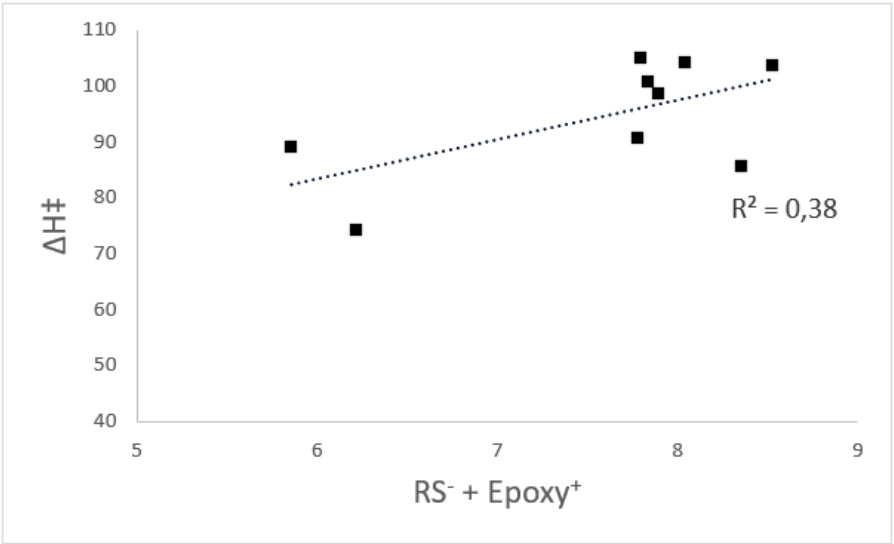
EK 3. Tiyollerin epoksi model moleküllerine katılması sonucunda oluşan ürünler için hesaplanan veriler.

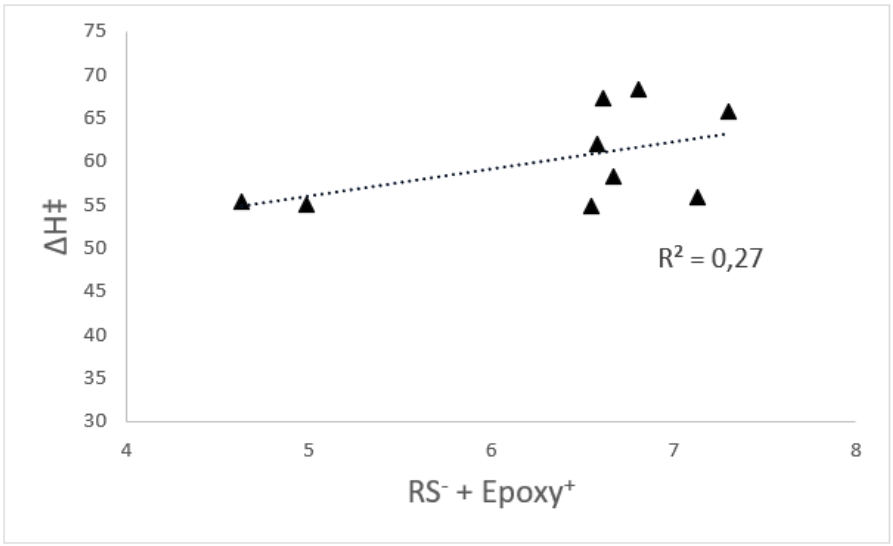
Tablo 3.1. Tiyol-epoksi reaksiyonunda yer alan ürünler için hesaplanmış iyonizasyon enerjisi (IE, eV), elektron afinitesi (EA, eV) ve elektronegativite (χ, eV) değerleri (M06-2X/6-31+G(d)).

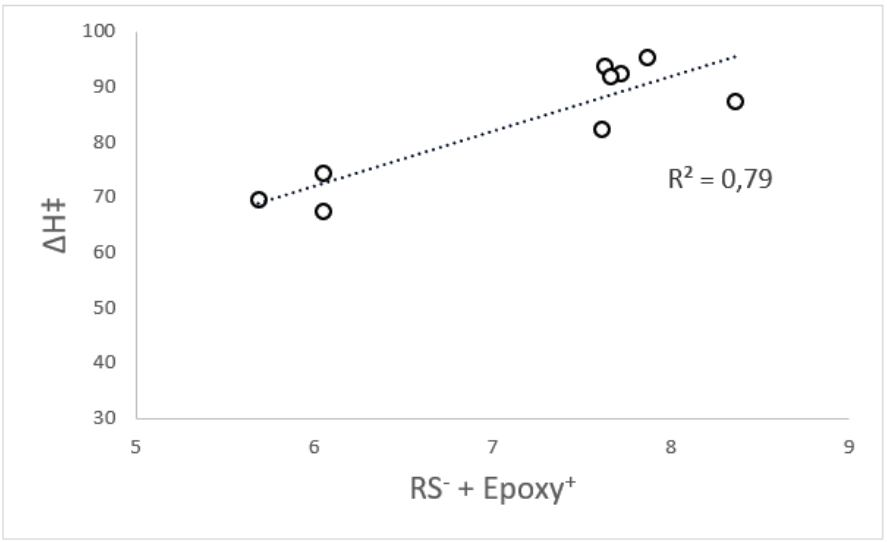
Merkaptometil • + Epoksi Model Molekülü	IE/eV	EA/eV	χ/eV	Δ χ/eV
SAE -A	9,74	-1,90	3,92	1,69
SAE -B	9,87	-2,01	3,93	1,70
BADGE	9,97	-2,03	3,97	0,63
n-BGE	9,90	-1,96	3,97	1,71
o-KGE	10,09	-2,06	4,01	0,89
DG-1,2-SHD	10,51	-2,00	4,25	1,66
FER	10,41	-2,07	4,17	1,86
EBY -A	10,25	-1,77	4,24	1,70
EBY -B	10,06	-2,16	3,95	1,85
2-Merkapto 1-Metilimidazol • + Epoksi Model Molekülü				
SAE -A	9,32	-1,97	3,67	1,94
SAE -B	10,50	-2,12	4,19	1,44
BADGE	9,78	-2,13	3,82	0,77
n-BGE	9,82	-2,05	3,89	1,79
o-KGE	9,65	-2,15	3,75	1,16
DG-1,2-SHD	10,41	-2,16	4,13	1,78
FER	9,72	-1,72	4,00	2,02
EBY -A	10,18	-1,97	4,11	1,84
EBY -B	10,23	-1,87	4,18	1,62
Florlanmış Merkapto • + Epoksi Model Molekülü				
SAE -A	10,72	-2,18	4,27	1,34
SAE -B	10,89	-2,26	4,32	1,31
BADGE	9,32	-2,36	3,48	1,12
n-BGE	10,52	-2,28	4,12	1,56
o-KGE	10,40	-2,41	4,00	0,91
DG-1,2-SHD	11,71	-2,44	4,64	1,27
FER	11,21	-2,43	4,39	1,63
EBY -A	11,15	-2,12	4,51	1,43
EBY -B	11,05	-2,39	4,33	1,47
Fenil Tiyol • + Epoksi Model Molekülü				
SAE -A	9,49	-1,95	3,77	1,85
SAE -B	9,86	-1,97	3,94	1,69
BADGE	9,76	-2,09	3,83	0,77
n-BGE	10,13	-1,88	4,13	1,56
o-KGE	9,86	-2,12	3,87	1,04
DG-1,2-SHD	10,31	-2,15	4,08	1,83
FER	9,99	-2,09	3,95	2,08
EBY -A	10,60	-1,84	4,38	1,56
EBY -B	10,19	-2,05	4,07	1,73

EK 4. Her bir tepkime seti için yük transfer konfigürasyonları (RS^{-} + epoksi^{+}) (eV) ve aktivasyon enerjileri ($\Delta H^{\ddagger}$, kJ mol^{-1}) arasındaki korelasyon.









Şekil 4.1. Epoksi model moleküllere sırasıyla merkaptometil (●), 2-merkapto-1-metilimidazol (■), florlanmış tiyol (▲) ve fenil tiyol (O) radikallerinin katılması sırasında polar yük transfer konfigürasyonlarının (RS^- + epoksi$^+$) (eV) ve aktivasyon enerjilerininin ($\Delta H^{\ddagger}$, kJ mol^{-1}) korelasyonu.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı **:** Belma GJERGJIZI

Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Lise	Mezuniyet Yılı
Üniversite	Kimya Mühendisliği	Marmara Üniversitesi	2015
Y. Lisans	Biyomühendislik	Hacettepe Üniversitesi	2017

İş Deneyimi

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2013	Segal Çevre - Ölçüm ve Analiz Laboratuvarı	Stajyer
2014	Elvan Gıda San. ve Tic. A.Ş.	Stajyer
2022	UBT Higher Educational Institution, Eczacılık Fakültesi	Araştırma Görevlisi

Bilimsel Eserler:

B. Gjergjizi Nallbani, M. V. Kahraman, I. Degirmenci, (2024) Anionic Thiol-Epoxy Reactions: Energetic and Kinetic Evaluations, ***Manuscript submitted***

B. Gjergjizi Nallbani, M. V. Kahraman, I. Degirmenci, (2023) A Computational Study On Radical-Mediated Thiol-Epoxy Reactions The Journal of Physical Chemistry, 127, 39, 8050–8058

https://doi.org/10.1021/acs.jpca.3c03234

I. I. Ozyigit, **B. Gjergjizi Nallbani**, I. E. Yalcin, G. Demir, A. Plakiqi-Milaimi, (2023) Enhancing Environmental Monitoring: Utilizing Plant and Soil Assays to Track Pollution in a Turkish Organized Industrial Zone, Spectroscopy Letters, 56:8 https://doi.org/10.1080/00387010.2023.2257791

M. Kayar, Y. Boztoprak, **B. Gjergjizi Nallbani**, (2023) Cigarette Smoke Uptake by Different Woven Fabrics: Analysis of Mechanical and Colour Properties, *Coloration Technology*, 1-13 https://doi.org/10.1111/cote.12723

Y. Boztoprak, **B. Gjergjizi**, (2022) An Overview on Palm Fiber Reinforced Composites, *Innovative Technology Applications in Engineering Science*, Güven Plus Group Inc. Publications, pp. 225-248, E-ISBN: 978-625-7367-57-8

B. Gjergjizi, F. Çoğun, E. Yıldırım, M. Eryılmaz, Y. Selbes, N. Sağlam, U. Tamer, (2018) Sers - Based Ultrafast And Sensitive Detection of Luteinizing Hormone in Human Serum Using aMicrochip, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 269:314-321. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.001

Sözlü Bildiri ve Poster Bildiri:

Ö. Elkıran, K. Çetin, D. Türkmen, **B. Gjergjizi**, A. Denizli, Preparation and Characterization of Buried Cryogel Columns with Bioremediation Potential Plants, 10th National Affinity Techniques Congress, 26-28 May 2016, Balıkesir,Turkey

B. Gjergjizi, U. Tamer, N. Sağlam, Hormone Detection with Passive Microchip Based On SERS, EASTWEST Chemistry Conference, 12-14 October 2017, Skopje, Macedonia

B. Gjergjizi, Luteinizing Hormone Detection with Poly (Methyl Methacrylate)Microchip Based On Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, ICONST- EngineeringScience and Technology, 26-30 August 2019, Prizren, Kosovo

B. Gjergjizi Nallbani, M. V. Kahraman, A Review on UV Curable Epoxy Powder Coatings, UBT 12th International Conference on Pharmaceutical and Natural Sciences, 28-29 October 2023, Pristina, Kosovo