



## Diizosiyanatların Polimerleşme Aktivitelerinin Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi

Safiye SAĞ ERDEM<sup>1\*</sup>, Gül ALTINBAŞ ÖZPINAR<sup>2</sup>, Atilla GÜNGÖR<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34722, Göztepe / İSTANBUL

<sup>2</sup>Kırklareli Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 39050, Kavaklı / KIRKLARELİ

### Özet

Poliüretan polimerler çok amaçlı reçineler, yüzey kaplama malzemeleri, boyar maddeler vb. gibi geniş kullanım alanına sahiptir. Diizosiyanat bileşikler, poliüretan sentezinde monomer olarak kullanılmaktadır. Ancak, bu polimerlerin üretimleri sırasında kanserojen ve toksik özellik gösteren izosiyanat gruplarından bir kısmı tepkimeye girmeden açıkta kalmakta ve insan sağlığı için tehdit oluşturmaktadır. Bu durum, hemen her alanda yaygın olarak kullanılan poliüretan malzemelerinin üretiminde sanayinin karşısına ciddi bir sorun olarak çıkmaktadır. Bu nedenle izosiyanat monomerlerinin reaktiviteleri ile ilgili bilgiler, insana ve çevreye zararsız polimerlerin tasarlanması için önemlidir. Bu çalışmanın birinci amacı, ticari monomer olarak kullanılan diizosiyanatların reaktivitelerini teorik yöntemlerle incelemektir. İkinci amacı ise, yapısında yanmaya karşı dayanıklılık sağlayacak fosfor grubu içeren, bis(4-izosiyanatofenil)fenil fosfinoksit monomerinin hesapsal yöntemlerle elektronik yapı özelliklerinin ve polimerleşme reaktivliğinin incelenmesidir. Elde edilen sonuçlar, fosfor grubu içeren monomerin, ticari olarak kullanılan mevcut diizosiyanatlardan daha reaktif olduğunu göstermiştir. Bu durum, yapısındaki izosiyanat gruplarının tepkimeye girmeden açıkta kalma olasılığını azaltacağından dolayı insan sağlığı ve çevre açısından daha olumlu bir özelliktir. Elde edilen teorik bulgular umut vaad etmekte ve ileride yapılabilecek deneysel çalışmalar için de yön gösterici niteliktedir.

**Anahtar Kelimeler:** Poliüretan, yanmazlık, TDI, MDI, ab initio, moleküler orbital teorisi.

## Investigation of Polymerization Activity of Diisocyanates Using Computational Methods

### Abstract

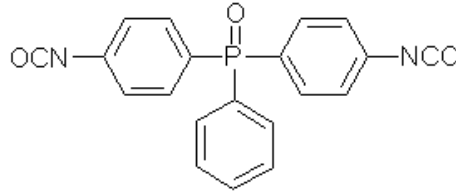
Polyurethane polymers have been used in various applications such as multi-purpose resins, surface coatings, dyes, etc. Diisocyanate compounds are used as monomers in the synthesis of polyurethanes. But, during the production of these polymers, some of the isocyanate groups showing carcinogen and toxic properties do not undergo polymerization reaction and threaten the human health. This gives rise to a serious problem for the industry in the production of the polyurethane materials which have widely been used in almost all fields. Therefore, it is very important to obtain information about the reactivities of the isocyanate monomers in order to design harmless polymers. The first aim of this project is to investigate the reactivities of the commercially used diisocyanate monomers employing theoretical methods. The second purpose is to find out the electronic structure properties and polymerization reactivity of the monomer [bis(4-isocyanatophenyl)phenyl phosphine oxide] containing a phosphorous group which provides flame-retardant property using computational tools. The results obtained shows that the monomer containing a phosphorous group is more reactive towards polymerization than the commercially available diisocyanate monomers. This will result in a decrease in the number of unreacted diisocyanate groups in the polymer chain. Therefore, it is a desired property in considering the human health and environment. These findings provide important insights and can guide the future experimental studies.

**Keywords:** Polyurethane, fire-retardancy, TDI, MDI, ab initio, molecular orbital theory.

\*Sorumlu yazar: Safiye SAĞ ERDEM, [erdem@marmara.edu.tr](mailto:erdem@marmara.edu.tr).

## Giriş

Bilindiği gibi polimerlerin çoğu kolaylıkla yanabilmektedir. Özellikle, emniyet tedbirlerinin üst sınırlara çekildiği günümüzde yanmaya karşı dayanıklı polimerlerin önemi giderek artmaktadır. Polimerlerin yanmaya karşı olan dirençleri çeşitli katkı malzemeleriyle sağlanmakta ve bunlar arasında halojenli katkı malzemeleri yaygın olarak kullanılmaktadır, ancak halojenli bileşikler yanma sırasında toksik ürünler (HCl, HBr, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> vb.) oluşturmaktadır. Bu nedenle, 1998 yılından itibaren Avrupa Birliği ve U.S.A tarafından halojenli katkı maddelerinin kullanımı yasaklanmıştır. Ayrıca, katkı malzemelerinin polimer ile iyi karışmaması ve/veya zamanla polimer matrisi içinde difuzyonları nedeniyle, polimerlerin fiziksel ve mekaniksel özellikleri de olumsuz olarak etkilemektedir. Bu nedenle, günümüzde polimer zincirine bağlı, hidrolitik kararlılığı olan, C-P-C bağları içeren monomerlerden çıkarak yanmaya dayanıklı polimerlerin hazırlanması önem kazanmıştır [1-4]. Doğrudan polimer zincirine bağlı ve yapısında fosfor içeren, aynı zamanda hidrolitik kararlılığı olan C-P-C bağları bulunan polimerlerle yapılan çalışmalara literatürde az rastlanmaktadır. Bu çalışma kapsamında ele alınan ve yapısı Şekil 1'de verilen bis(4-izosiyanatofenil)fenil fosfinoksit, yanmaya karşı dayanıklı poliüretan yapımında kullanılma potansiyeline sahip bir monomerdur. Bu bileşiğin kinetiği ve polimerleşme özellikleri henüz literatürde incelenmemiştir.

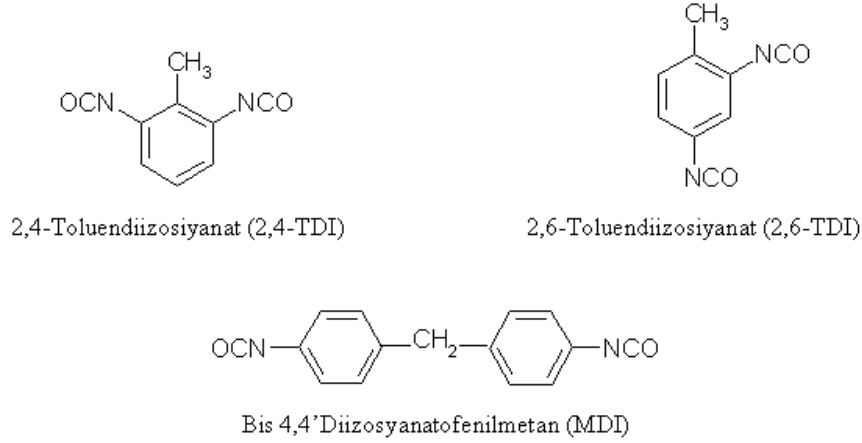


Bis (4-izosiyanatofenil)fenil fosfinoksit (FODI)

### Şekil 1. Yeni incelenen diizosiyanat monomeri.

Poliüretan malzemeler; otomotiv sektöründe (direksiyon simitlerinde, kapı kolçaklarında, araba koltuklarında), inşaat sektöründe (dış cephe kaplamalarında, yapı izolasyonlarında), tıbbi ürünlerde (ameliyat masa minderlerinde ve çeşitli sağlık ekipmanlarında), ve bunlarla birlikte bir çok ürünlerde (koruma kaskları, mankenler, cop, resim çerçeveleri, minderler vb.) çok geniş kullanım alanına sahiptirler [1].

Yapılarında iki veya daha fazla izosiyanat (NCO) grubu bulunan alifatik veya aromatik bileşikler poliüretan yapımında monomer olarak kullanılırlar (Şekil 2).



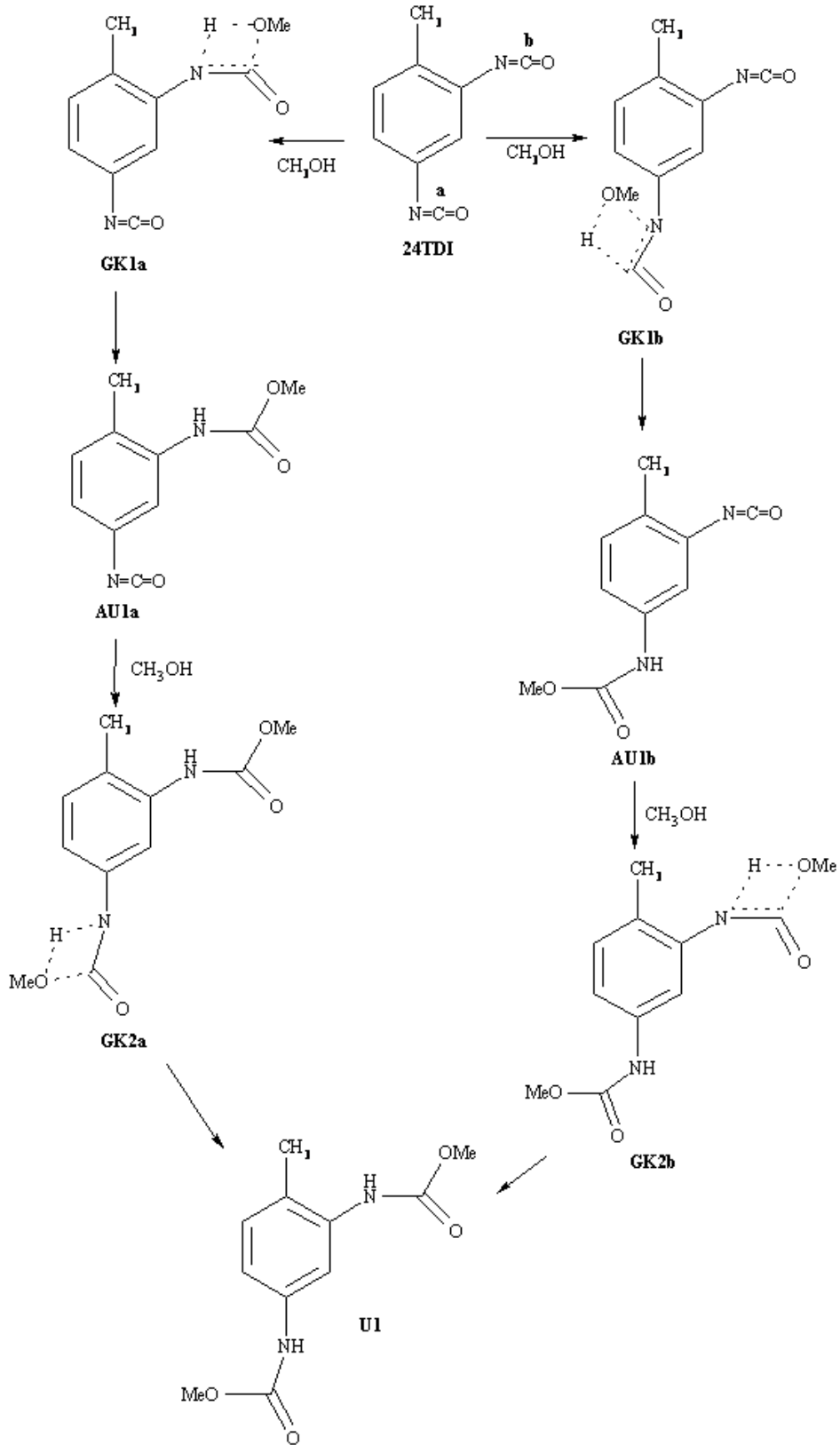
Şekil 2. Ticari olarak kullanılan diizosiyanatlar.

Poliüretan polimerler kimyasal olarak diizosiyanatlara diollerin veya diaminlerin çoklu katılma tepkimeleri sonucu oluşurlar. Alkol ve izosiyanat gruplarının reaksiyonundan üretan grubunun oluşumu bilinen bir katılma reaksiyonudur. Ancak polimerleşme tepkimeleri oldukça karmaşıktır. Polimer zincirindeki üretan grupları artan izosiyanat ile tekrar tepkimeye girerek dallanmış moleküller (allofanatlar) oluşturabilirler. Böyle yan reaksiyonlar polimerin özelliklerini etkiler. Poliüretan yapımında kullanılan izosiyanatlar arasında aromatik olanları daha büyük öneme sahiptir çünkü aromatik halkaya bağlı izosiyanat grupları alifatik olanlardan daha reaktiftir. Aynı sınıf izosiyanat türevleri arasında da önemli reaktivite farklılıkları gözlenmektedir. Bu farklılıklar moleküllerin yapısal karakterinden doğmaktadır; süstitüent ve sterik etkenler önemli rol oynayabilir. Monomerlerdeki izosiyanat gruplarının ne derece reaktif olup olmadığı büyük önem taşımaktadır çünkü poliüretan polimerlerin üretimi sırasında kanserojen ve toksik etkisi bulunan bir miktar izosiyanat grubu, tepkimeye girmeden, açıkta kalabilmektedir ve insan sağlığı için tehlike oluşturmaktadır.

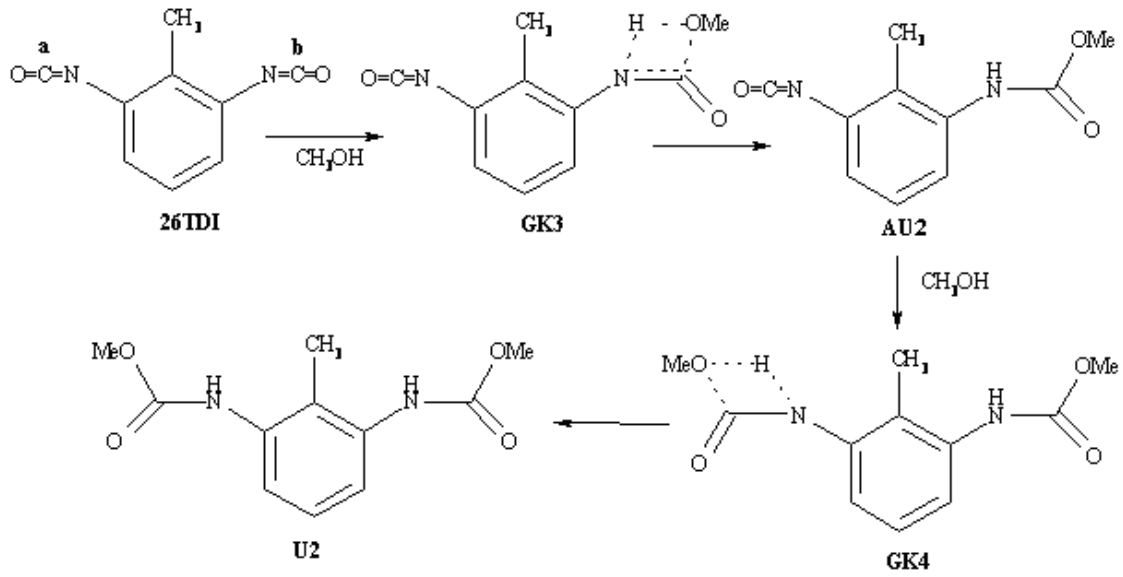
Bu çalışmanın amacı, yapısında halojen içermeyen, fosfor bulunan, yanmaya dayanıklı poliüretanların hazırlanmasında kullanılacak olan diizosiyanatın polimerleşme reaktivliğini moleküler orbital teorisi ile araştırmaktır. Uygulanan kuramsal çalışmalar Şekil 1' deki fosfor içeren diizosiyanat monomerinin reaktivliğinin ticari olarak mevcut olan diğer izosiyanatlar (Şekil 2) ile karşılaştırmasını sağlayacak ve böylece poliüretan sentezlerine uygun reaksiyon koşullarının belirlenmesine yardımcı olacaktır. Ayrıca, bu teorik bulgular, polimerleşme kinetiği ile ilgili olarak da daha detaylı bilgiler sağlayacaktır.

## Materyal ve Yöntem

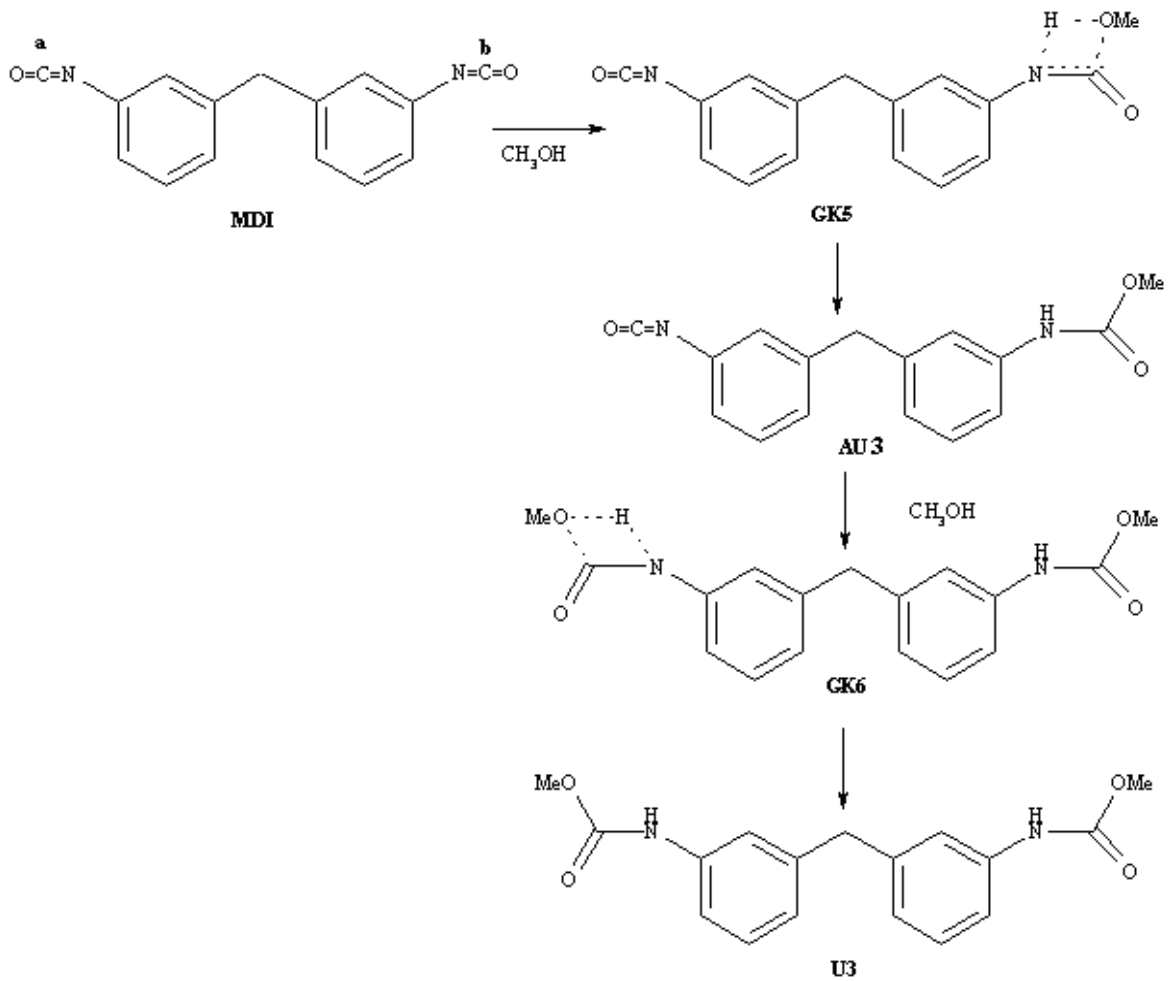
Hesaplamalar için Spartan 04 [5] ve Gaussian 03 [6] yazılımları kullanılmıştır. Modellenen yapıların başlangıç geometrileri semiempirik PM3 [7] yöntemi ile optimize edilerek elde edilmiştir. PM3 optimizasyonundan elde edilen yapılar daha hassas bir yöntem olan ab initio Hartree-Fock [8] (HF/6-31G(d)) yöntemi kullanılarak optimize edilmiş ve enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplamalar hem ticari olarak kullanılmakta olan diizosiyanatlara (Şekil 2), hem de bu çalışma bünyesinde incelenecek olan bis(4-izosiyanatofenil)fenil fosfinoksit bileşiğine (Şekil 1) uygulanmıştır. Gerçekte poliüretan sentezinde diol bileşikleri kullanılmaktadır. Ancak, bu çalışmada amaç, izosiyanat uçlarının reaktivitelerini karşılaştırmak olduğundan, diol bileşiği yerine metanol kullanılarak, polimerizasyonun ilk basamağı olan katılma tepkimesinin mekanizması modellenmiştir (Şekil 3-6).



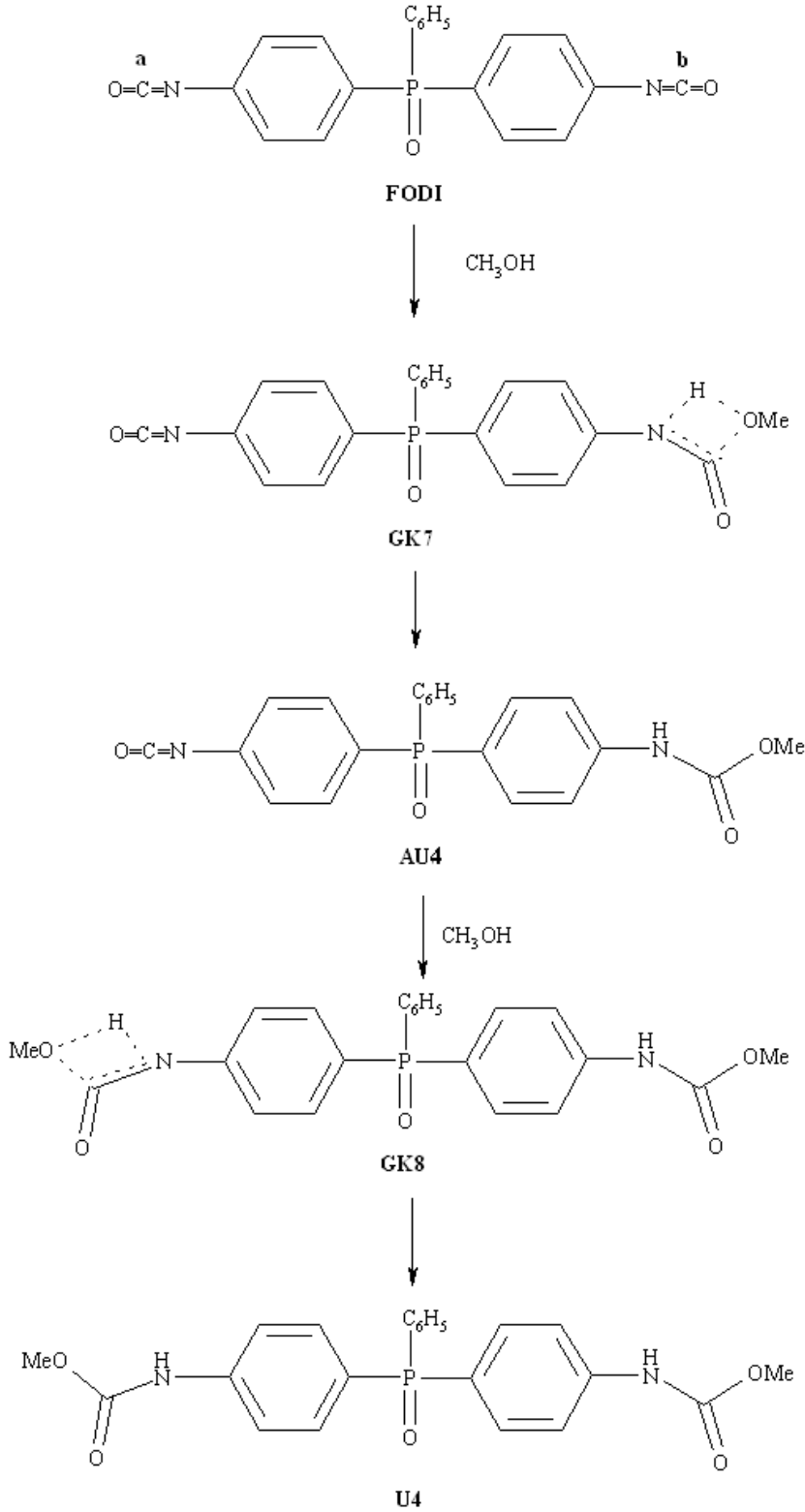
Şekil 3. 2,4-TDI monomerinin metanol ile tepkimesini modellemek için optimize edilen yapılar.



Şekil 4. 2,6-TDI monomerinin metanol ile tepkimesi ve optimize edilen yapılar.



Şekil 5. MDI monomerinin metanol ile tepkimesi ve optimize edilen yapılar.



Şekil 6. FODI monomerinin metanol ile tepkimesi ve optimize edilen yapılar.

Mekanizmalardaki tüm moleküller HF/6-31G(d) yöntemi ile optimize edilerek, en kararlı yapıları elde edilmiştir. Her bir izosiyanat bileşiğinin, -OH grupları ile reaksiyonlarına

ait olan ara ürünlerinin, geçiş konumlarının ve ürünlerinin yapıları, normal mod analizi ile titreşim frekansları hesaplanarak karakterize edilmiştir. (Reaksiyon koordinatı üzerindeki geçiş konumları tek bir sanal frekans, yerel minimumlar ise hepsi gerçek frekans değerleri vermiştir). Reaktiviteyi incelemek için her bir basamağın aktivasyon enerjileri (Aktivasyon enerjisi = Geçiş konumunun enerjisi - tepkimeye giren molekülün enerjisi) hesaplanmıştır. Ayrıca optimize edilmiş yapılardaki NCO gruplarının C atomunun elektronik yükleri incelenerek –OH gruplarına karşı reaktivlikleri karşılaştırılmıştır. Böylece, fosfor grubu içeren monomerin polimerleşebilme özelliği mevcut olanlarla karşılaştırılarak tahmin edilebilecektir.

## Bulgular ve Tartışma

### Elektronik yükler

Modellenen tepkimeler -OH grubunun -NCO grubundaki karbon atomuna nükleofilik katılma tepkimeleridir. Bu nedenle, karbon atomu üzerindeki pozitif yükün artması nükleofil olarak davranan hidroksi grubunun saldırısını kolaylaştıracağı için tepkimeyi de hızlandırması beklenmektedir. HF/6-31G(d) hesaplamalarından 2,4-TDI, 2,6-TDI, MDI ve FODI için elde edilen elektronik yükler Tablo 1- 4' te sırasıyla verilmiştir.

2,4-TDI bileşiğinin bir alkol ile tepkimesi Şekil 3' te gösterildiği gibi iki olası yoldan ilerleyebilir: Önce orto pozisyonundan daha sonra para pozisyonundan (a yolu) veya önce para pozisyonundan, daha sonra orto pozisyonundan (b yolu). Tablo 1' deki Mulliken yükleri incelendiğinde, 2,4-TDI bileşiğinin para-NCO grubundaki karbon atomunun pozitif yükünün orto pozisyonundakinden 0.006-0.009 atomik birim daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum para-NCO grubunun orto-NCO grubuna göre daha reaktif olduğuna işaret etmektedir ve bu nedenle tepkimenin b yolunu izleyeceği tahmin edilebilir. Nitekim, literatürde 2,4-toluendizosiyanat için para pozisyonundaki -NCO grubunun, orto pozisyonundaki -NCO grubundan önemli ölçüde daha reaktif (25 kat) olduğu rapor edilmiştir. HF/6-31G(d) ile elde edilen sonuçlar bu bilgiyi desteklemektedir. Aynı zamanda, orto-NCO grubunun reaktivliği, para pozisyonundaki grubun reaksiyona girmesinden sonra değişebilir. Ancak, araürünler AU1a ve AU1b yapılarındaki yükler, başlangıç monomeri ile kıyaslandığında kayda değer bir fark görülmemektedir (Tablo 1).

**Tablo 1.** 2,4-TDI monomerinin metanol ile tepkimesini modellemek için HF/6-31G(d) ile optimize edilen yapılardaki C atomlarının Mulliken yükleri (au)\*.

Bileşik numarası	Ca	Cb
2,4-TDI	0.792	0.786
GK1a	0.786	1.022
GK1b	1.016	0.780
AU1a	0.793	1.067
AU1b	1.063	0.786
GK2a	1.037	1.017
GK2b	1.048	1.014
U1	1.050	1.044

\*au = atomik birim

2,6-TDI bileşiği orto pozisyonunda simetrik olarak konumlanmış -NCO gruplarına sahip olduğundan metanol ile tepkimesinde tek bir olası yol bulunmaktadır (Şekil 4). Tablo 2'deki Mulliken yükleri incelendiğinde her iki orto-NCO gruplarının karbon atomlarının yüklerinin (0.785 ve 0.784) hemen hemen aynı olduğu ve 2,4-TDI'daki orto-NCO karbonundan yalnızca 0.001 atomik birim daha az bir değerde olduğu görülmektedir. Dolayısı ile bu monomerin reaktifliğinin 2,4-TDI'daki a yolununkine çok yakın olacağı tahmin edilebilir. Bu bulgular, TDI bileşiklerinin yapısında bulunan metil grubunun elektronik etkisi ile açıklanabilir. Bilindiği gibi alkil grupları indüktif etki ile elektron verme özelliğine sahiptir ve indüktif etkinin kuvveti bu etkiyi yapan gruptan uzaklaştıkça azalır. Bu nedenle metil grubu, indüktif etki ile izosiyanat grubuna elektron vererek buradaki karbon atomunun elektron yoğunluğunu arttırmaktadır. Diğer bir deyişle, pozitif yükünü azaltmaktadır. Orto pozisyonundaki izosiyanat grubu, para konumuna göre metile daha yakın olduğundan dolayı, bu durumdan daha kuvvetli etkilenmektedir.

**Tablo 2.** 2,6-TDI monomerinin metanol ile tepkimesini modellemek için HF/6-31G(d) ile optimize edilen yapılarıdaki C atomlarının Mulliken yükleri (au)\*.

Bileşik numarası	Ca	Cb
2,6-TDI	0.785	0.784
GK3	0.777	1.020
AU3	0.784	1.066
GK4	1.017	1.041
U2	1.041	1.047

\*au = atomik birim

MDI bileşiğinin -NCO grupları benzen halkalarının meta pozisyonlarında simetrik olarak konumlanmıştır. Tablo 3'te verilen -NCO karbon atomlarının Mulliken yükleri (0.786), 2,6-TDI monomerinin orto pozisyonlarındaki izosiyanat karbonlarından yalnızca 0.001 atomik birim daha fazla pozitifdir. Bu nedenle MDI'nin polimerleşme reaktifliğinin de 2,6-TDI'inkine benzemesi beklenir. MDI bileşiğinin yapısında da 2,6-TDI'dakine benzer olarak indüktif etki ile elektron salabilecek bir alkil (-CH<sub>2</sub>-) birimi mevcuttur. Ancak, buradaki -NCO grupları -CH<sub>2</sub>- grubuna, 2,6-TDI'nin orto-NCO karbonlarına nazaran, bir bağ daha uzak mesafede bulduklarından indüktif etkiden daha az oranda etkilenirler.

**Tablo 3.** MDI monomerinin metanol ile tepkimesini modellemek için HF/6-31G(d) ile optimize edilen yapılarıdaki C atomlarının Mulliken yükleri (au)\*.

Bileşik numarası	Ca	Cb
MDI	0.786	0.786
GK5	0.783	1.011
AU4	0.783	1.057
GK6	1.009	1.059
U3	1.059	1.059

\*au = atomik birim



Bu çalışmanın asıl konusunu oluşturan FODI bileşimindeki -NCO grupları, fosfin oksit grubuna göre benzen halkasının para pozisyonunda simetrik bir şekilde yer almaktadırlar. Tablo 4'te karbon atomları üzerindeki pozitif yük değerleri (0.798) verilmektedir ve bu değerler, yukarıda bahsedilen ve ticari olarak kullanılan izosiyanat monomerlerine göre yaklaşık olarak 0.006-0.014 atomik birim daha fazladır. Bu bulgu, potansiyel bir poliüretan monomeri olan FODI bileşiğinin, diğer bilinen monomerlerden daha reaktif olduğunu ve polimerleşme tepkimesini daha kolay gerçekleştirebileceğini göstermektedir. FODI bileşimindeki -NCO karbon atomlarının elektron yoğunluğunun diğer ticari monomerlere oranla daha az olmasının sebebi, yapısındaki elektronik etkenler dikkate alınarak açıklanabilir. Bilindiği üzere P=O grubu hem indüktif hem de rezonans etkisi ile elektron çekme özelliğine sahiptir. Bu nedenle, para pozisyonundaki -NCO gruplarının elektron yoğunluğunu kendine doğru çekerek, molekülün polaritesini arttırmakta ve sonuç olarak izosiyanat gruplarındaki karbon atomlarının elektron yoğunluğunu azaltmaktadır.

**Tablo 4.** FODI monomerinin metanol ile tepkimesini modellemek için HF/6-31G(d) ile optimize edilen yapılarıdaki C atomlarının Mulliken yükleri (au)\*.

Bileşik numarası	Ca	Cb
FODI	0.798	0.798
GK7	0.796	0.985
AU5	0.796	1.062
GK8	1.016	1.061
U4	1.061	1.062

\*au = atomik birim

### Aktivasyon enerjileri

Şekil 3-6'daki tepkimelerde gösterilen moleküllerin ve geçiş konumlarının hesaplanan elektronik enerjileri ve sıfır noktası enerjisi ile düzeltilmiş enerjileri Tablo 5-8' de listelenmiştir. Bu tablolarda verilen enerjiler kullanılarak modellenen tepkimelerdeki her basamağın aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve reaksiyon koordinatlarının potansiyel enerji yüzeyleri oluşturulmuştur. Aktivasyon enerjileri tepkimelerin hızları ile ilişkili olduğundan reaktivlikle ilgili önemli ipuçları verebilir. Aktivasyon bariyeri azaldıkça tepkime hızının artması beklenmektedir.

2,4-TDI monomerinin tepkimesine ait potansiyel enerji yüzeyleri a ve b yolları için Şekil 7' de gösterilmiştir. Tepkimelerin bütün basamakları ekzotermiktir. 2,4-TDI monomerinin polimerleşme tepkimesinde, a yolu için ikinci basamağın yüksek aktivasyon bariyerine sahip olduğu görülmektedir. Ancak, ekzotermik olan birinci basamaktan açığa çıkan 25.1 kcal'lik ısı, ikinci basamağın 67.6 kcal'lik aktivasyon bariyerini 42.5 kcal'e indireceği dikkate alındığında, tepkimenin hız belirleme basamağının birinci basamak olduğu düşünülebilir. Şekil 7' de gösterilen b yolu için de hız belirleme basamağı birinci basamaktır ve a yolunun birinci basamağından sadece 0.4 kcal'lik daha az enerji engeline sahiptir.

**Tablo 5.** 2,4-TDI monomerinin metanol ile tepkimesini modellemek için HF/6-31G(d) ile optimize edilen yapıların enerjileri (Hartree)\*.

Bileşik numarası	Elektronik Enerji, E	E+Sıfır Nokta Enerjisi
24TDI	-602.949722	-602.809722
MeOH	-115.035418	-114.980073
GK1a	-717.915795	-717.715795
GK1b	-717.916508	-717.716508
AU1a	-718.031090	-717.821090
AU1b	-718.032845	-717.822845
GK2a	-832.953425	-832.693425
GK2b	-832.995395	-832.735395
U1	-833.110914	-832.840914

\*1 Hartree = 627.5 kcal/mol

**Tablo 6.** 2,6-TDI monomerinin metanol ile tepkimesini modellemek için HF/6-31G(d) ile optimize edilen yapıların enerjileri (Hartree)\*.

Bileşik numarası	Elektronik Enerji, E	E+Sıfır Nokta Enerjisi
26TDI	-602.948501	-602.808501
MeOH	-115.035418	-114.980073
GK3	-717.914427	-717.714427
AU2	-718.029491	-717.819491
GK4	-832.992116	-832.732116
U2	-833.107378	-832.837378

\*1 Hartree = 627.5 kcal/mol

**Tablo 7.** MDI monomerinin metanol ile tepkimesini modellemek için HF/6-31G(d) ile optimize edilen yapıların enerjileri (Hartree)\*.

Bileşik numarası	Elektronik Enerji, E	E+Sıfır Nokta Enerjisi
MDI	-832.495016	-832.265016
MeOH	-115.035418	-114.980073
GK5	-947.460705	-947.173429
AU3	-947.602205	-947.307840
GK6	-1062.542263	-1062.193244
U3	-1062.659010	-1062.299010

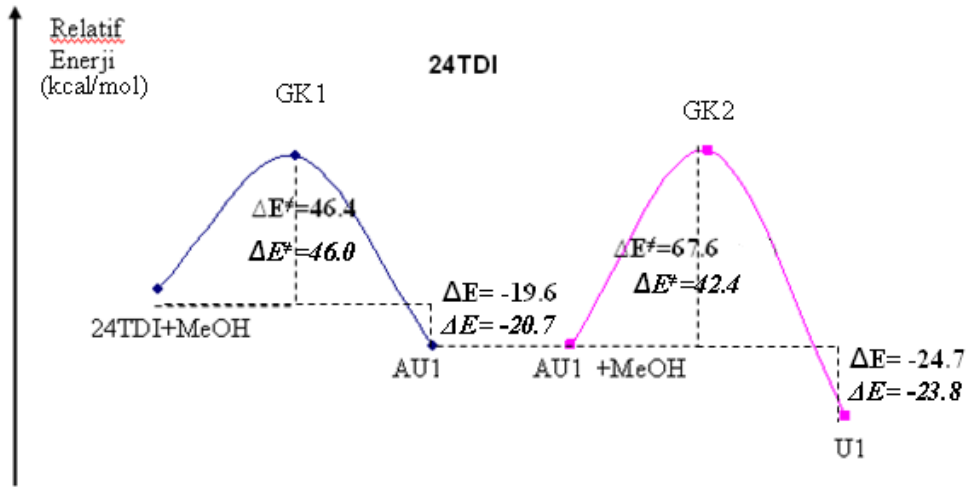
\*1 Hartree = 627.5 kcal/mol

**Tablo 8.** FODI monomerinin metanol ile tepkimesini modellemek için HF/6-31G(d) ile optimize edilen yapıların enerjileri (Hartree)\*.

Bileşik numarası	Elektronik Enerji, E	E+Sıfır Nokta Enerjisi
FODI	-1439.196770	-1438.886770
MeOH	-115.035418	-114.980073
GK7	-1554.164614	-1553.803161
AU4	-1554.280830	-1553.910830
GK8	-1669.248036	-1668.824758
U4	-1669.364360	-1668.934360

\*1 Hartree = 627.5 kcal/mol

Aradaki fark çok az olmasına rağmen, bu bulgu, Mulliken yüklerinin kıyaslanmasıyla ulaşılan sonucu desteklemektedir. Yani 2,4-TDI monomerinin polimerleşmesi, b yolu ile daha hızlı ilerlemektedir. Ayrıca, b yolunun ikinci basamağı da a yolununkine kıyasla çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Literatürde TDI bileşikleri için rapor edilmiş olan deneysel kinetik çalışmalar bu projenin bulguları ile örtüşmektedir [9-11]. Orto-izosiyanat grubu metil grubunun sterik ve elektronik etkisinden dolayı daha az reaktiftir.

**Şekil 7.** 2,4-TDI monomerinin metanol ile tepkimesinin potansiyel enerjiye yüzeyi (a yolu ve b yolu (*italik*)).

2,6-TDI monomerinin potansiyel enerji yüzeyi, (Tablo 9) 2,4-TDI'nin b yoluna benzemektedir. Ancak birinci basamakta orto-izosiyanat grubu reaksiyona girdiğinden bu basamağın enerji engeli 2,4-TDI'nin a yolununki ile hemen hemen aynıdır.

MDI monomerinin potansiyel enerji yüzeyinde (Tablo 9) ikinci basamak daha yüksek bir enerji engeline sahiptir ve bu yönüyle 2,4-TDI'nin a yoluna benzemektedir. TDI'dan farklı yapıda bir izosiyanat olmasına rağmen birinci basamağının enerji engeli TDI monomerlerinininkilere çok yakındır ve bu nedenle benzer reaktivlik gösterdikleri söylenebilir.

**Tablo 9.** 2,6-TDI, MDI ve FODI monomerlerinin metanol ile tepkimelerindeki aktivasyon enerji bariyerleri (kcal/mol) ve reaksiyon enerjileri (kcal/mol).

Aktivasyon Enerjisi		Reaksiyon Enerjisi	
$\Delta E_a^\ddagger$ [GK3-(2,6-TDI+MeOH)]	46.5	$\Delta E$ [AU2-(2,6-TDI+MeOH)]	-19.4
$\Delta E_a^\ddagger$ [GK4-AU2]	42.3	$\Delta E$ [U2-AU2]	-23.7
$\Delta E_a^\ddagger$ [GK5-(MDI+MeOH)]	45.0	$\Delta E$ [AU3-(MDI+MeOH)]	-39.4
$\Delta E_a^\ddagger$ [GK6-AU3]	59.4	$\Delta E$ [U3-AU3]	-7.0
$\Delta E_a^\ddagger$ [GK7-(FODI+MeOH)]	40.0	$\Delta E$ [AU4-(FODI+MeOH)]	-27.6
$\Delta E_a^\ddagger$ [GK8-AU4]	41.5	$\Delta E$ [U4-AU4]	-27.3

FODI monomerinin potansiyel enerji yüzeyi (Tablo 9) ise ticari olarak kullanılan ve yukarıda incelenen diğer izosiyanat monomerlerden farklılık göstermektedir. Öncelikle her iki basamağın enerji engelleri de diğerlerinden daha düşüktür ve tepkimeler daha fazla ekzotermiktir. Bu nedenle polimerleşmenin daha hızlı gerçekleşeceği öngörülebilir. Reaksiyon koşulları oluşturulurken bu durum göz önüne alınarak TDI ve MDI için kullanılan daha düşük sıcaklık denemelidir. Aynı şekilde katalizör kullanımı da kontrol edilmelidir. HF/6-31G(d) hesaplamaları 1mol FODI ile 2 mol metanolün vereceği toplam tepkimeyi 54.9 kcal ekzotermik olarak tahmin etmiştir. Polimerleşme sırasında açığa çıkacak ısı çok daha fazla olabileceğinden, tehlikeleri engellemek için reaksiyonun ısı kontrollü olarak gerçekleştirilmesi gereklidir.

Diğer yandan, polimerizasyon tepkimesini etkileyen pek çok faktör vardır ve çözücü etkisinin kimyasal reaksiyonlarda denge ve kinetiği değiştirdiği de bilinen bir gerçektir. Bu çalışmada ise, sadece reaktivite karşılaştırması yapıldığından ve polimerizasyonun yalnızca ilk basamağı modellendiğinden dolayı çözücü etkisine bakılmamıştır. Ancak, modellenen bileşiklerin ve geçiş konumlarının polar yapılar olduğu gözönüne alındığında, polar çözücülerin aktivasyon enerjilerini düşürerek tepkimeyi kolaylaştıracağı beklenmektedir. Çoban ve Konuklar [12] 2,4 ve 2,6-TDI'nin bütanol ile reaksiyonlarını çözücü etkisini de hesaba katarak incelediklerinde, aktivasyon bariyerlerinde gaz fazına oranla ilk basamak için yaklaşık 10 kcal/mol'lük ve ikinci basamak içinse yaklaşık 26 kcal/mol'lük bir azalma gözlemlenmiştir. Bu da gaz fazında hesapladığımız bariyerlerde çözücü etkisiyle düşüş olacağını göstermektedir.

## Teşekkür

BSE-007/240500 no'lu projemize maddi destek sağlayan Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkürlerimizi sunarız.

## Kaynaklar

- [1] Dieterich, D.(1992). Polyurethanes. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol.A21, VCH Publishers, s. 665-685.
- [2] Oertel, G.(1994). Polyurethane Handbook. 2nci baskı; Wiley-CHV Carl Hanser Verlag, Munnich, Almanya,
- [3] Kroenke, W.J. (1981). Metal smoke retarders for poly(vinyl chloride). *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 1167.

- [4] Krevelen, D.W.V. (1975). Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials. *Polymer*, 16, 615.
- [5] Spartan 04, Wavefunction Inc., 18401 Von Karman Avenue, Suite 370 Irvine, CA 92612 USA (<http://www.wavefun.com>)
- [6] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery Jr JA, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J, Hratchian EHP, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich AD, Daniels MC, Strain O, Farkas DK, Malick AD, Rabuck K, Raghavachari JB, Foresman JV, Ortiz Q, Cui AG, Baboul S, Clifford J, Cioslowski B, Stefanov B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R L, Fox DJ, Keith T, Al-Laham M A, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA Gaussian 03 Revision D.01 Gaussian Inc. Wallingford CT 2004.
- [7] Stewart, J.J.P. (1989). "Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. *J. Comput. Chem.*, 10, 209.
- [8] Hehre, W.J.; Radom, L.; Schleyer, P.v.R.; Pople, J.A. (1986). *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. İnci baskı, Wiley-Interscience Publication, New York, U.S.A.
- [9] Krol, P.; Galina, H.; Kaczmarski, K. (1999). A three parameter kinetic model of formation of linear polyurethane from 2,4-toluenediisocyanate and butane-1,4-diol. *Macromol. Theory Simul.*, 8, 129.
- [10] Grepinet, B.; Pla, F.; Hobbes, P.H.; Swaels, P.H.; Monge, T.H. (2000). Modeling and simulation of urethane acrylates synthesis. I. Kinetics of uncatalyzed reaction of toluene diisocyanate with a monoalcohol. *J. App. Pol. Sci.*, 75, 705.
- [11] Grepinet, B.; Pla, F.; Hobbes, P.H.; Monge, T.H.; Swaels, P.H. (2000). Modeling and simulation of urethane acrylates synthesis. II. Kinetics of uncatalyzed reaction of toluene diisocyanate with a polyether diol. *J. App. Pol. Sci.*, 81, 3149.
- [12] Çoban M.; Konuklar, F.A.S. (2011). A computational study on the mechanism and the kinetics of urethane formation. *Comp. Theo. Chem.*, 963, 168-175.