

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TAÇ ETERLERİN KATYON BAĞLAMA ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ VE MOLEKÜLER DİNAMİK
SİMÜLASYONU YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Yük. Kimyager Emine Esra TİFTİKÇİ**

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

TEMMUZ 2008

TAÇ ETERLERİN KATYON BAĞLAMA ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ VE MOLEKÜLER
DİNAMİK SİMÜLASYONU YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Yük. Kimyager Emine Esra TİFTİKÇİ
509022101

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13.5.2008

Tezin Savunulduğu Tarih : 3.7.2008

Tez Danışmanı :

Prof. Dr. Mine Yurtsever

Diğer Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Safiye Sağ Erdem

Prof. Dr. Gülaçtı Topçu

Doç. Dr. Cenk Selçuki

Y. Doç Dr. Nurcan Tüzün

TEMMUZ 2008

ÖNSÖZ

Bu çalışma İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, Hesaplamalı Kimya Araştırma Grubu'nda (HKAG) gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarım sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan tez danışmanım Prof. Dr. Mine YURTSEVER'e en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Çalışmalarımda bana sürekli yardımcı olan grup arkadaşım Erol YILDIRIM'a ve gruptaki diğer arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu tezdeki hesaplar İ.T.Ü. Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezindeki (YBHM) çok işlemcili Sun-Solaris ve HP küme bilgisayarlarda ayrıca grid üzerinden TÜBİTAK'taki çok işlemcili küme bilgisayarlarda ve grubumuza ait 4-işlemcili sunucularda gerçekleştirilmiştir. Sağladıkları bilgisayar zamanı için İTÜ Bilişim Enstitüsü YBHM'ne , Ulusal YBHM'ne ve TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Tezimin yazılımda ve her türlü bilgisayar konusunda desteğini esirgemeyen eşim Dr. M. Cem KASAPBAŞI'na, çok teşekkür ederim. Tez çalışmalarım sırasında oğlum Alp'e bakan, her türlü nazımı çeken ve her zaman yanımda olan anneme çok teşekkür ederim. Eğitimime her zaman destek sağlayan babama ve manevi desteğinden ötürü ablama çok teşekkür ederim.

Bu tezi, dünyaya gelişiyle bana en büyük motivasyonu sağlayan oğlum Alp'e ithaf ediyorum.

Temmuz 2008

E.Esra TİFTİKÇİ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	iv
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1.GİRİŞ	1
1.1 Amaç	1
1.2 Makro Halkalı Eterler ve Genel Özellikleri	2
1.2.1 Makro halkalı eterlerin spektroskopik özellikleri	3
1.2.2 Katyonun tipi ve yükü	3
1.2.3 Çözücünün kararlılığa ve seçiciliğe etkisi	5
1.3 Kumarinler Hakkında Genel Bilgiler	6
1.3.1 Kumarinlerin genel özellikleri	6
1.3.2 Kumarin taç eterlerinin genel özellikleri	7
2. YÖNTEM	8
2.1 Kuantum Mekanik Yöntemler	8
2.1.1 Ab-initio yöntemler	8
2.1.1.1 Schrödinger denklemi	9
2.1.1.2 Hartree -Fock yaklaşımı	9
2.1.1.2 Yarı-ampirik metotlar	12
2.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teoremi	13
2.2.1. B3LYP melez yoğunluk fonksiyonu teorisi	15
2.2.2 Zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli teoremi (ZBYFT)	17
2.3 İstatistik Mekanik Yöntemler	17
2.3.1 Moleküler dinamik (MD) yöntemi	17
2.3.1.1 Kuvvet alanı	20
2.3.1.2 Verlet algoritması	22
2.4 Minimizasyon Yöntemleri	22
2.4.1 Dik iniş metodu (DI)	23
2.4.2 Eşlenik gradyen metodu (EG)	23
2.4.3 Newton Raphson metodu (NR)	23
2.5. Ab-initio MD (Car-Parinello MD) Yöntemi	23
3. HESAPLAMALAR	26
3.1 Geometri Optimizasyonları	28

3.2 ZBYFT Yöntemi İle Uyarılmış Seviyelerin Enerjilerinin Hesaplanması	28
3.3 UV Eğrilerinin Çizilmesi	29
3.5 Metal Katyonu-Oksijen Mesafesine Bağlı Olarak Değişen Enerjilerin Hesaplanması	30
3.6 Moleküler Dinamik Simülasyonları	30
3.6.1 Difüzyon katsayısının hesaplanması	31
3.7 Ab- initio Moleküler Dinamik Simülasyonları	32
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	33
4.1 YFT Yöntemiyle İle Elde Edilen Sonuçlar	33
4.2 Moleküler Dinamik Simülasyon Sonuçları	56
4.3 Ab- initio Moleküler Dinamik Simülasyonları	62
5. GENL SONUÇLAR	70
5.1 YFT Sonuçları	70
5.2 Klasik Moleküler Dinamik Simülasyon Sonuçları	72
5.3 Ab- initio MD Sonuçları	72
KAYNAKLAR	74
EKLER	82
ÖZGEÇMİŞ	105

KISALTMALAR

akb	:Atomik Kütle Birimi
AM1	:Austin Model-1
AIMD	: Ab- Initio Moleküler Dinamik
B3LYP	:Becke-3-parametrelili-Lee-Yang-Par Melez Fonksiyoneli
BSSE	:Baz seti hatası
CNDO	:Diferansiyel Örtüşmenin Tamamen İhmali
COMPASS	:Atomistik Simülasyonlar için geliştirilmiş kuvvet alanı
D	:Difüzyon Katsayısı
Dİ	: Dik İniş Metodu
EG	:Eşlenik Gradyen
eyb	:Elektron yük birimi
GÇ	:Geçiş Hali
HF	:Hartree-Fock
IEF-PCM	:Çözücüye sürekli ve polarize bir ortam olarak modelleyen yöntem
INDO	:Diferansiyel Örtüşmenin Kısmen İhmali
LCAO	:Atomik Orbitallerin Lineer Birleşimi
MA	:Molekül Ağırlığı
MD	:Moleküler Dinamik
MM	:Moleküler Mekanik
MNDO	:Değiştirilmiş Diferansiyel Örtüşmenin İhmali
MO	:Moleküler Orbital
YDK	:Yer Değiştirme Karelerinin Zamana Göre Ortalaması
YDKX	:X Yönündeki Yer Değiştirme
YDKY	:Y Yönündeki Yer Değiştirme
YDKZ	:Z Yönündeki Yer Değiştirme
NDDO	:İki Atomlu Diferansiyel Örtüşmenin İhmali
NVE	:Parçacık sayısı (N), hacim (V) ve enerjinin (E) sabit olduğu mikrokanoik topluluk
NVT	:Parçacık sayısı (N), hacim (V) ve sıcaklığının(T) sabit olduğu kanonik topluluk
PM3	:Parametrize Edilmiş Model-3
ROHF	:Sınırlandırılmış Açık Kabuk HF Metodu
SCF	:İç Uyumlu Alan
Dİ	:Optimizasyon Metodu (Steepest Descent)
UHF	:Sınırlandırılmamış HF metodu
UV	:Ultraviyole (Mor Ötesi)
UV-VIS	:Ultraviyole – Görünür Bölge
VWN	:Vosko , Wilk ve Nusair fonksiyoneli
YFT	:Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
ZBYFT	:Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1	Ligant Boşluğu ve Alkalın İyonları Çapları	5
Tablo 3. 1	Çalışılan Moleküllerin Kodlanması.....	27
Tablo 4. 1	Taç Eter Moleküllerinin Maksimum UV Soğurma Pik Dalga Boyları	33
Tablo 4. 2	Bazı Moleküllerden Sodyum Koparmak İçin Gerekli Enerjiler	34
Tablo 4. 3	Metal iyonu ile taç eter oksijenleri arasındaki mesafeler.....	36
Tablo 4. 4	(18c6K ⁺) Kompleksine Ait Geometrik Parametrelerin X-ışını Analizi ve YFT Sonuçlarıyla Karşılaştırılması.....	40
Tablo 4. 5	Deneysel ve Teorik Olarak Bulunan Potasyum İyonu İle Taç Eter Oksijenleri Arasındaki Mesafelerin Karşılaştırılması	41
Tablo 4. 6	18c6Na ⁺ Kompleksine Ait Geometrik Parametrelerin X-ışını Analizi ve YFT Sonuçlarıyla Karşılaştırılması.....	41
Tablo 4. 7	Deneysel ve Teorik Olarak Bulunan Sodyum İyonu İle Taç Eter Oksijenleri Arasındaki Mesafelerin Karşılaştırılması	42
Tablo 4. 8	Katyonlu Komplekslerde Taç Eter Halkası Üzerindeki Elektron Yoğunluğu	44
Tablo 4. 9	Taç Eter Halkası İle Koordine Olan Katyonun Elektron Yoğunluğu.....	44
Tablo 4. 10	5aLi Molekülündeki Elektronik Geçişlere Ait Dalga Boyu ve Şiddet Değerleri.....	45
Tablo 4. 11	UV Spektrumlarından Elde Edilen Pik Maksimumlarına Ait Dalga Boyları	48
Tablo 4. 12	Katyon Koparma Enerjileri.....	49
Tablo 4. 13	Katyon Koparma Enerjileri	49
Tablo 4. 14	Katyon Koparma Enerjileri	51
Tablo 4. 15	Katyon Koparma Enerjileri	51
Tablo 4. 16	5a Molekülünde Katyonların z- Ekseninde Uzaklaştırılma Enerjileri	53
Tablo 4. 17	YFT İle Hesaplanmış Katyon Uzaklaştırma (E ₁) ile Katyon Koparma Enerjilerinin (E ₂) Karşılaştırılması	55
Tablo 4. 18	Metal İyonu İle Taç Eter Oksijenleri Arasındaki Mesafelerin YFT Ve MD Simülasyon Sonuçları Arasındaki Korelasyonu	57
Tablo 4. 19	MD Simülasyonu İle Farklı sitemler İçin Hesaplan Toplam Enerjiler	58
Tablo 4. 20	Katyon Koparma Enerjileri (kkal/mol). Simulasyon vs YFT Sonuçlarının Karşılaştırılması	58
Tablo 4. 21	5a, 5b ve 5c molekülleri için üç boyutta ve ortalama YDK	60
Tablo 4. 22	5a, 5b ve 5c Molekülleri İçin üç boyutta v difüzyon Katsayıları D _x 10 ⁹ m ² /sn.....	60
Tablo A. 1	Çalışılan Taç Eterlerin İsmi, Simgesi, Formülü Ve Molekül Ağırlıkları	82
Tablo A. 2	5a, 5b, 5c, 6d, 6e ve 6f Moleküllerindeki Atomların Optimizasyon Sonrasındaki Kartezyen Koordinatları	89
Tablo A. 3	Çalışılan Moleküllerin YFT Yöntemi ile Hesaplanan DBO Yük Dağılımları	101

Tablo A. 4 5d Molekülünde, Enerjinin Metalin Yapıdan Uzaklaştırılması Sırasında Değişimi 104

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1. 1	:18c6 K ⁺ modelinde boşluğun doldurulması	6
Şekil 1. 2	:Kumarin (a) ve Kromon (b) İzomerleri	6
Şekil 3. 1	:Çalışılan taç eterler	26
Şekil 4. 1	:Reaksiyon şeması	34
Şekil 4. 2	:5aLi molekülünün önden (solda) ve yandan (sağda) görünümü	37
Şekil 4. 3	:5aNa molekülünün önden (solda) ve yandan (sağda) görünümü	37
Şekil 4. 4	:5aK molekülünün önden (solda) ve yandan (sağda) görünümü	37
Şekil 4. 5	:5bLi molekülünün önden (solda) ve yandan (sağda) görünümü	38
Şekil 4. 6	:5bNa molekülünün önden (solda) ve yandan (sağda) görünümü	38
Şekil 4. 7	:5bK molekülünün önden (solda) ve yandan (sağda) görünümü	38
Şekil 4. 8	:5cLi molekülünün önden (solda) ve yandan (sağda) görünümü	39
Şekil 4. 9	:5cNa molekülünün önden (solda) ve yandan (sağda) görünümü	39
Şekil 4. 10	:5cK molekülünün önden (solda) ve yandan (sağda) görünümü	39
Şekil 4. 11	:6c Molekülü Üzerinde Taç Eter Atomlarının Numaralandırılmasının Gösterilmesi	40
Şekil 4. 12	:Katyonlu Moleküllerin Optimize Yapıları	42
Şekil 4. 13	:5e ve 6b Moleküllerine Ait Deneysel Ve Teorik UV Spektrumları	43
Şekil 4. 14	:5aLi Molekülündeki Bazı Moleküler Orbitalerin Gösterimi	46
Şekil 4. 15	:Gaz fazında B3LYP/6-31+g(d) bazı kullanılarak hesaplanan reaksiyon enerjileri değişim grafiği	50
Şekil 4. 16	:Katyon Kopma Reaksiyon Enerjilerinin (kkal/mol) Yapıyla Değişimi. a)Asetonitril İçinde b)Su İçinde	52
Şekil 4. 17	:(5aM) ⁺ Molekülünde Metal Katyonun z- Eksenine Doğrultusunda Molekülden Uzaklaştırılması ile Toplam Elektronik Enerjinin Değişimi	53
Şekil 4. 18	:(5eM) ⁺ Molekülünde Metal Katyonun z- Eksenine Doğrultusunda Molekülden Uzaklaştırılması ile Toplam Elektronik Enerjinin Değişimi	54
Şekil 4. 19	:(5cM) ⁺ Molekülünde Metal Katyonun z- Eksenine Doğrultusunda Molekülden Uzaklaştırılması ile Toplam Elektronik Enerjinin Değişimi	55
Şekil 4. 20	:Teorik Olarak Hesaplanan Katyon Koparma Enerjileri (E ₁) ile Deneysel Olarak Ölçülen Floresans Verimlerinin Katyona Bağlı Olarak Değişimi	56
Şekil 4. 21	:Taç Eterden Katyon Koparma Reaksiyon Enerjileri	59
Şekil 4. 22	:MD Simülasyon ve YFT Yöntemleri İle Hesaplanan Taç Eterden Katyon Koparma Reaksiyon Enerjilerinin Karşılaştırılması	59
Şekil 4. 23	:Lityum-5a Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi	61
Şekil 4. 24	:Sodyum-5a Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi	61
Şekil 4. 25	:Potasyum-5a Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi	61
Şekil 4. 26	:Lityum-5a Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi	62

Şekil 4. 27 :Sodyum-5a Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi	63
Şekil 4. 28 :Potasyum-5a Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi	63
Şekil 4. 29 :Gaz Fazında Lityum-5b Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi	64
Şekil 4. 30 :Su Çözücü Ortamında Lityum-5b Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi	64
Şekil 4. 31 :Asetonitril Çözücü Ortamında Lityum-5b Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi.....	64
Şekil 4. 32 :Gaz Fazında Sodyum-5b Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi	65
Şekil 4. 33 :Su Çözücü Ortamında Sodyum-5b Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi	65
Şekil 4. 34 :Asetonitril Çözücü Ortamında Sodyum-5b Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi.....	66
Şekil 4. 35 :Gaz Fazında Potasyum-5b Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi	66
Şekil 4. 36 :Su Çözücü Ortamında Potasyum-5b Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi	67
Şekil 4. 37 :Asetonitril Çözücü Ortamında Potasyum-5b Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi.....	67
Şekil 4. 38 :Gaz Fazında Lityum-5c Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi	68
Şekil 4. 39 :Gaz Fazında Sodyum-5c Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi	68
Şekil 4. 40 :Gaz Fazında Potasyum 5c Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi	69
Şekil A. 1 :Moleküllerin YFT B3LYP/6-31g(d) Seviyesinde Optimize Edilen Minimum Enerjili Geometrileri.....	88
Şekil A. 2 :5a Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu.....	93
Şekil A. 3 :5b Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu	93
Şekil A. 4 :5c Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu.....	94
Şekil A. 5 :5d Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu	94
Şekil A. 6 :5e Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu.....	95
Şekil A. 7 :5f Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu	95
Şekil A. 8 :6a Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu.....	96
Şekil A. 9 :6b Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu	96
Şekil A. 10 :6c Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu	97
Şekil A. 11 :6d Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu	97
Şekil A. 12 :6e Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu.....	98
Şekil A. 13 :6f Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu.....	98
Şekil A. 14 :5g, 5h, 5i, 5j, 5k, 5l, 5m, 5n ve 5o Moleküllerinin Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu	99
Şekil A. 15 :6h, 6i, 6j, 6k, 6l, 6m, 6n ve 6o Moleküllerinin Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu.....	99
Şekil A. 16 :5h, 5i, 5j, 5k, 5l, 5m, 5n ve 5o Moleküllerinin Asetonitril Çözücü Ortamında Hesaplanan UV Spektrumu.....	100
Şekil A. 17 :6h, 6i, 6j, 6k, 6l, 6m, 6n ve 6o Moleküllerinin Asetonitril Çözücü Ortamında Hesaplanan UV Spektrumu.....	100

SEMBOL LİSTESİ

λ	:Dalga boyu
ψ	:Dalga fonksiyonu
nm	:Nanometre
$\text{\AA}$	:Angström ($1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$)
F	:Fock işlemcisi
ϵ_i	:Orbital enerjisi
fs	:femto saniye
ps	:piko saniye

TAÇ ETERLERİN KATYON BAĞLAMA ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ VE MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYONU YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

ÖZET

Benzopiran kumarinleri, doğal bitkilerden sentezlenen ve pek çok özellik gösteren önemli bileşiklerdir. Bu moleküller kromofor özelliklerinden dolayı en çok boya kimyasında kullanılmaktadırlar. Makro halkalı eter molekülleri ise 1967 yılında Charles J. Pedersen tarafından keşfedilmiş olup, çözelti içinde katyon tutma özelliklerinden dolayı önem kazanmışlardır. Kuvvetli oksijen köprüleri içeren bu makro halkalı moleküller, alkali ve toprak alkali metaller ile (+) yüklü kompleksler oluşturmaktadırlar. Pedersen, yüksek seçiciliği olan taç eter moleküllerin keşfi ve kullanımı ile ilgili olarak yaptığı çalışmalardan ötürü 1987 Nobel Kimya ödülünü almıştır. Kumarin türevlerinin optik özellikleri ile makro halkalı taç eterlerin katyon bağlama özelliklerini bir araya getirerek uygulama alanlarını genişletmek üzere Tiftikçi ve Erk tarafından bir seri molekül sentezlenmiştir. Literatüre son yıllarda kazandırılan bu moleküllerin elektronik ve optik özelliklerinin bilinmesi daha sonra yapılacak olan sentezlere de ışık tutacaktır. Bu özelliklerin teorik yöntemlerle anlaşılmasına yönelik yapılan bu çalışmada ayrıca kumarin halkasının makro halkaya bağlanma pozisyonuna, kumarin halkası üzerindeki süstitüsyona, makro halka büyüklüğüne ve katyonun büyüklüğüne bağlı olarak moleküllerin UV soğurma spektrumlarındaki ve katyon bağlama enerjilerindeki değişiklikler de incelenmiştir. Bağlanma enerjileri ya da moleküllerin iyon seçiciliği Li^+ , Na^+ , ve K^+ iyonları için YFT (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi) yöntemiyle B3LYP/6-31g(d) seviyesinde gaz fazında, su ve asetonitril içinde (ortamın dielektrik sabiti değiştirilerek) ve daha sonra gerçek su moleküllerinin varlığında MD (Moleküler Dinamik) simülasyon yöntemiyle hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar mevcut olan deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Katyonlu ve katyonsuz moleküllerin 0 Kelvin'deki gaz fazı ve çözücüye göre düzeltilmiş elektronik enerjileri, sıfır enerjisi göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Katyon bağlama reaksiyonunun entalpisi ise baz fonksiyonundan gelen hatalara göre

düzeltilerek rapor edilmiştir. Bağlanma enerjilerinin daha yüksek bazda tekrarlanan hesaplarla baz fonksiyonuna bağlı olarak nasıl değiştiği incelenmiştir. MD simülasyon hesapları oda sıcaklığında ve farklı su konsantrasyonlarında COMPASS kuvvet alanı kullanılarak yapılmıştır.

INVESTIGATING CATION BINDING PROPERTIES OF CROWN ETHERS WITH DENSITY FUNCTIONAL THEORY AND MOLECULAR DYNAMIC SIMULATIONS METHODS

SUMMARY

The coumarins of benzopyran are important π -conjugated compounds which are synthesized from natural plants. They find large application areas due to their chromophoric features. Macrocyclic ether molecules which are known as good cation binding compounds, are first discovered in 1967 by Charles J. Pedersen who won 1/3 of the Chemistry Nobel Prize for the development and use of molecules with structure-specific interactions of high selectivity. These molecules contain strong oxygen bridges and have a tendency to form positively charged complexes with alkaline and soil alkaline metals in solution. To bring optical features of the coumarin derivatives and the cation binding features of macrocyclic crown ethers together, a series of new molecules are synthesized by Tiftikçi and Erk to expand the application areas of both type of molecules. Due to their industrial and technological importance, it is challenging for computational chemists to investigate the electronic and optical properties of these molecules.

In this study, the effect of electronic structure on the cation selectivity and the optical properties of the synthesized molecules are investigated by means of theoretical methods. The cation binding energies which differ according to the binding position of the coumarin to the crown ether, the type and location of the substituent on the coumarin side, the size of macrocycle and the type of metal cation (Li^+ , Na^+ , or K^+) were calculated by using the Density Functional Theory (DFT) method at B3LYP/6-31g(d) level. The changes on the UV absorption spectra of these molecules were also studied. For the calculation of the optical properties, the excited state energies were calculated by the Time-Dependent DFT (TDDFT) method using the same functional and basis set. The O Kelvin, gas phase energy calculations were repeated for water and acetonitrile solvents by using the polarizable continuum models which corrects the dielectric constant of the medium accordingly. The BSSE corrected cation binding energies were then compared to the available experimental data. The basis

set effects on the binding energies were also studied. The diffusion of the metal ions in the presence of water molecules were then followed by Molecular Dynamics simulation techniques at room temperature. The dynamics of the ions before and after captured by the crown ether molecule are investigated.

1.GİRİŞ

1.1 Amaç

Doğal makro halkalı ligantlar, yaklaşık 50 yıldır bilinmelerine karşılık anyon ve katyonlarla bağ yapabilen yapay makro halkalı bileşikler son 30 yıldır bilinmektedirler. Bu tip bileşikler doğal ve yapay kaynaklı olmak üzere iki grupta toplanmaktadır. İlk kez 1950 yıllarında ortaya çıkan doğal “Nigericin” sınıfı bileşikler gösterdikleri antibiyotik etkileri ile tanınmaktadır.

Makro halkalı polieter, poliamin, polidieter ve bu türdeki bileşikler çok ilginç ve iyonlar ile olağanüstü bağlanma özellikleri göstermektedir. Bu tip bileşikler, iç kısmında, elektronegatif bağ yapıcı atomlardan meydana gelen hidrofilik bir iç oyuk (boşluk), dış kısmında ise hidrofobik karakterdeki atomlardan meydana gelen esnek bir çerçeveden oluşmaktadır. Değişik katyonlar ve bazı nötral moleküllerle bağ yapabilme eğilimleri gözlenir. Bağ yaparken pek çok defa önemli konformasyonel değişimlere olanak verirler.

Bunların içinde özellikle ilgi çeken polieterlerin bazı alkali veya toprak alkali metal iyonlarına karşı gösterdiği kuvvetli ilgi ve seçiciliktir. Bu durumdaki bileşiklerin biyolojik sistemlerdeki etkin iyon taşıma çalışmalarından model bileşikler olarak kullanılmaları sağlanmıştır.

Son yıllarda, yeni organik bileşiklerin hazırlanmasında önem kazanan bileşiklerin başında iki büyük grup yer almaktadır. Bunlardan ilki yüzey aktif maddeleri (deterjanlar) diğeri ise iyon bağlayıcı moleküllerdir (iyonoforlar). İyon bağlayıcılar özellikle alkali ve toprak alkali katyonlar ile kararlı ve suda kolayca çözünebilen (lipofilik) kompleksler oluşturabilmektedir.

Bu tür bileşikler her iki konuda da günümüzde hızla gelişen bir uygulama alanı bulmaktadır. Özellikle faz transferi ağır metal endüstrisinde, membran dengeleri ile tıp alanında son derece önemli yer tutmaktadır.

Bu bileşikler doğal olarak ele geçtiğinde yüksek maliyet gerektirdiğinden uygulama alanları olan tıp ve eczacılık gibi insan sağlığı açısından çok önemli konularda sınırlı

kullanımlara neden olmaktadır. Bu tür bileşikler antibiyotikler olarak tanınan ve seçimli iyon transferi yapan moleküllerdir. Bu konuda sentetik olarak elde edilen bileşikler gerek kimyasal olarak gerekse farmakolojik olarak iyi tanınmamaktadırlar.

Taç eterler (crown eter) olarak adlandırılan yapay iyon bağlayıcılar, 1967 yıllarında ortaya çıkarılmış moleküllerdir. Bu moleküller, genel olarak halka yapısındaki etilen veya propilen oksit oligomerleridir. Bazı değişik yapılarda halka üzerinde azot, kükürt ve bunun gibi hetero atomlarda bulunabilirler. Bu durumlarda farklı türde katyonlar ile ilginç etkileşmeler ortaya koyarlar. Bunun yanında bizim çalışma konumuz yalnızca oksijen içeren yapılardır.

Bu tezin içeriği daha önceden sentezlediğim [1] taç eterlerinin bilgisayar ortamında oluşturarak iyon tutuculuk özelliklerinin incelenmesidir. Literatürde taç eterlerin katyon tutuculuklarıyla ilgili teorik çalışmalar bulunmasına rağmen [2,3,4,5,6,7,8,9,10] bu tezde açıklanan kumarin taç eterlerle ilgili bir çalışma bulunmamaktadır. Çalışılan moleküllerin optimizasyonları yapılarak Li^+ , Na^+ ve K^+ iyonları ile etkileşimleri incelenmektedir. Katyon tutuculuklarını karşılaştırabilmek için UV grafiklerinin çizimi, reaksiyon enerjileri ve bağ uzunlukları hesaplanmaktadır. MD simülasyonları yapılarak katyonun taç eterin içine girişi ve bu işlem sırasında sistemdeki değişimler incelenmektedir.

1.2 Makro Halkalı Eterler ve Genel Özellikleri

Pedersen' den önce yapılan çalışmaların hiçbirinde alkali ve toprak alkali metallerle ilgili bileşiklerin kararlı kompleksler yaptığı belirtilmemiştir. Pedersen tarafından aromatik visinal diollerden türeyen ve dokuz ile altmış arasında atom içeren, halkada üç ile yirmi oksijen atomu bulunan otuz üç tane siklik- polieter sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin on beş tanesi katalitik olarak hidrojenlenerek doymuş siklik polieterlere dönüştürülmüştür. Bunların bir çoğu Li, Na, NH_4 , K, Rb, Cs, Ag(I), Au(I), Ca, Sr, Ba, Cd, Hg(II), La(III), Tl(I) Ce(III) ve Pb(II) tuzlarıyla çok kararlı kompleksler vermiştir [11].

Ayrıca Luttringhaus ve Ziegler resorsinolden, Adams ve W'hitehill hidrokarbondan türeyen siklik polieterler sentezlemiştir [12]. Bu bileşiklerin IUPAC'a göre adlandırılması çok uzun olduğu için daha çok, Pedersen tarafından yapılan adlandırma kullanılmaktadır. Sentezlenen ilk polieter dibenzo-18-c-6 olarak

adlandırılmış ve diğer halkalı polieterlere de “Taç” bileşikleri denilmektedir. Kısaltılmış adlar bu görüş temel alınarak türetilmektedir [13].

Buna göre isimlendirme şu sırayı izler:

- Hidrokarbon halkalarının sayısı ve çeşidi,
- Polieter halkasındaki toplam atom sayısı,
- Sınıf adı crown (taç)
- Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı

Kompleksleşme, halka üzerindeki oksijen atomlarının oluşturduğu dipol ile merkezi metal iyonu arasındaki elektrostatik iyon - dipol çekimi sonucu oluşmaktadır. Oluşan kompleksin kararlılığı ve oluşma stokiometrisi halka boşluğu, metal iyonunun bağlı büyüklüğü ile orantılıdır. Eğer metalin iyonik çapı halkaya tam uyacak büyüklükteyse kararlı 1:1 stokiometrisine sahip kompleks meydana gelir.

1.2.1 Makro halkalı eterlerin spektroskopik özellikleri

Genel olarak makro halkalı eterler yüksek sıcaklıklarda kararlı olup yeni kararlı kompleksler oluşturmaları nedeni ile spektroskopik özelliklerinin incelenmesi ayrı bir konu olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak, yapısal olarak kromofor gruplar içeren makro halkalar, bu özellikleri nedeni ile katyon bağlama mekanizmasında rol oynamaktadır[14,15]. Aromatik makro halkalı eterlerde kromofor etkisi 2p orbitallerinde ki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin sonucu 275-325 nm dolayında gözlenir. Aromatik yapıya hetero atomlar üzerinden giren ortaklanmamış elektronların $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine neden olur ve UV-VIS absorpsiyonları daha uzun dalga boylarında da gözlenebilir [16]. Dolayısıyla aromatik yan grupların yapıya kazandırdığı bu özellik, katyonlar tarafından etki altında tutulabilir ise fonksiyonel olarak duyarlı iyon bağlayıcı etkinin incelenmesi sağlanabilir. Örneğin herhangi bir çözücünde denge sabitleri değişik sıcaklıklarda termodinamik olarak incelenebilir [17].

1.2.2 Katyonun tipi ve yükü

Polieterlerin metal komplekslerinin oluşumuna etki eden faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir. [18]:

- İyonun çapı ve polieter halkasının halka boşluğu,
- Polieter halkasındaki oksijen atomlarının sayısı,

- Oksijen atomlarının koplanaritesi,
- Oksijen atomlarının simetrisi,
- Polieter halkasının sterik engellenmesi,
- İyonun çözücü ile olan etkileşimi,
- İyonun elektrik yükü.

Halka büyüklüğünü belirlemede en önemli faktörlerden birisi kullanılan iyonun çapıdır. Uygun iyon ile halka çapının orantılı olduğu, yapılan çalışmalarla ispat edilmiştir. 15 üyeli halka için (15c5 veya benzo-15c5) iyon çapı daha küçük olan Li^+ kullanılır.

Li^+ katyonunun iyon çapı $1.36\text{\AA}$ olması nedeniyle halka boşluk ölçüleri $1.2\text{-}1.5\text{\AA}$ olan 12c4 türevleriyle sağlam kompleksler verir. Kristal yapıdaki Na^+ katyonunun iyon çapının $1.94\text{\AA}$ olması nedeniyle halka boşluk ölçüleri $1.7\text{-}2.3\text{\AA}$ olan 15c5 türevleriyle sağlam kompleks verir. K^+ kristal katyonunun iyon çapı ise $2.66\text{\AA}$ olduğundan halka boşluk ölçüleri uyumlu olan 18c6 türevleriyle sağlam kompleksler oluşturabilir[19].

Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının doğada makro halkalı ligantlara bağlanmasının elektrostatik olduğu düşünülebilir. Bazik ligant gruplar, küresel bir pozitif yükün çevresinde uygun bir şekilde dağılma eğilimi gösterirler. Koordinasyon sayısı ve geometrideki çeşitlilik bu yüzden mümkündür. Örneğin K^+ , bis-benzo-15c5 kompleksinde 5 koordinasyonlu, 18c6 kompleksinde 6 koordinasyonlu, di benzo-24c8 kompleksinde 8 koordinasyonlu, di benzo-27c9 kompleksinde 9 koordinasyonlu, di benzo-30c10 kompleksinde 10 koordinasyonludur. Alkali ve toprak alkali metal katyonları stereokimyasal koşullara ihtiyaç duymazlar. Önemli olan elektron açısından bazik bir çevredir [20,21].

Alkali ve toprak alkali metallerin iyonlarının büyüklüğü kompleksleşme karakterlerini etkileyecek kadar önemlidir. Li^+ gibi daha küçük olan iyonlar, Cs^+ gibi daha büyük iyonlara göre daha kuvvetle tutulurlar ve çözünme aşamasında dikkate değer ölçüde daha fazla enerjiye ihtiyaç vardır. Diğer taraftan daha büyük katyonlar küçük olanlar gibi ligantları çekemezler. Bu iki etki ΔH değerinin ve katyon komplekslerinin kararlılığının spektrumun iki ucunda belli olmasını sağlar. Bu yüzden Na^+ ve Ba^{2+} gibi orta büyüklükteki katyonların pikleri, daha büyük ve daha küçük büyüklükte olanlara oranla daha büyüktür. Büyük iyonların yanında + 2 yüklü

iyonlar aynı büyüklükteki +1 yüklü iyonlara göre daha büyük kararlılık gösterirler. Küçük iyonlarda ise bu durumun tersi olur. Örneğin, 18c6 Na⁺ iyonuyla yaklaşık aynı büyüklükteki Ca²⁺ iyonunu tercih eder. Toprak alkali seçiciliğinden faydalanılarak disiklohekza-18c6 ile ⁴⁰Ca ve ⁴⁴Ca izotopları birbirinden ayrılabilmiştir [20].

1.2.3 Çözücünün kararlılığa ve seçiciliğe etkisi

Kompleksleşme olayında, makro halkalılar çözücüler ile yarışma halindedir. Bunun sonucu çözücünün değişikliği ligantın bağlanma özelliğini değiştirebilir. Düşük dielektrik sabitine ve çözme gücüne sahip çözücüler daha büyük kompleks kararlılığına neden olurlar.

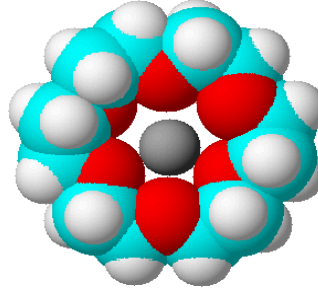
Çözücünün donör sayısının kompleks kararlılığını etkileyen önemli bir faktör olduğu ispatlanmıştır. Komplekslerin kararlılığı büyük katyonlar ile çalışıldığında çözücü tarafından daha az etkilenmektedir. En büyük seçicilik kuvvetle çözünen çözücülerde görülür. Bunlar küçük katyonlar için daha büyük ilgiye sahiptirler. Bu yüzden kompleksin kararlılığını azaltırlar. Daha az polar ortamda katyon ve çözücünün etkileşimi ligantın büyüklüğüne bağlı olan seçicilik ile aynıdır [20]

1.2.4 İyon boşluğu

Tablo 1.1’ de ligant boşluğunun çapı, alkali iyonlarının çapları verilmektedir. Bu tablodan hangi iyonun hangi taç etere uygun olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 1.1 de K⁺ iyonunun 18c6 ile oluşturduğu kompleks verilmektedir. Şekilden de anlaşıldığı gibi K⁺ iyonu 18c6 molekülünün halka boşluğuna tam olarak uymaktadır. Potasyum, alkali metaller içinde en iyi kompleks oluşturan metal iyonudur. Kompleks sağlamlığı ve ligantla katyon arasındaki doldurma derecesi ilişkisi Şekil 1.1 de görülmektedir [22].

Tablo 1.1 Ligant Boşluğu ve Alkalın İyonları Çapları (Å)

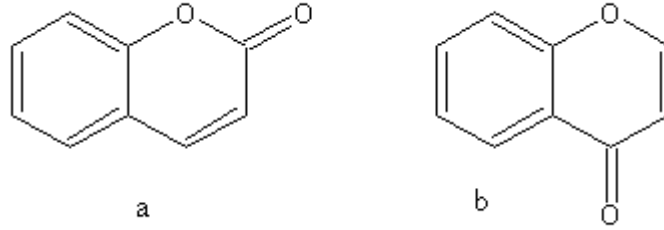
12c4	1.2	Li ⁺	1.2
15c5	1.72-1.84	Na ⁺	1.9
18c6	2.67-2.86	K ⁺	2.66



Şekil 1. 1 18c6 K⁺ modelinde boşluğun doldurulması

1.3 Kumarinler Hakkında Genel Bilgiler

Kumarinler fenollerin bir türevidirler. Fenoller ve bunlara ilişkin bileşikler bitkilerde çok yaygın bir sınıf teşkil ederler. 5, 6-benzopyrone'lerin iki tipi bulunur. 5,6-benzo- α -pyrone yada kumarin ve 5, 6-benz- γ -pyrone yada kromon [23] (Şekil 1.2).



Şekil 1. 2 Kumarin (a) ve Kromon (b) İzomerleri

Kumarinler tek başlarına ya da bileşik halinde, yeşil bitkilerde, (Orchidaceae, Leguminoseae, Rutaceae ve Umbelliferae) familyası bitkilerinde bulunabilirler [24]. Kumarin ilk kez 1830' da fasulyeden elde edilmiştir. Kumarin, o-hidroksisinamik asit laktonu ve bu asidin kimyasal davranışlarını gösterir. Kumarinler güzel kokulu maddeler olup esans yapımında ve pipo tütünleri ile Amerikan tipi tütünlerin güzel kokulu olmasında kullanılırlar. Dipteryks odorato (tonka baklası) ve öteki dipterks çeşitlerinden elde edilir. Bundan başka Meliotusalba, Hierochloe odotrata gibi bitkilerde de önemli miktarlarda bulunur. Kumarinler vasküler bitkilerde oldukça yaygındırlar.

1.3.1 Kumarinlerin genel özellikleri

Kumarin, tatlı yonca, tonka baklası gibi çok sayıda bitkide bulunan doğal bir üründür. Güzel bir kokusu vardır. Önceleri tat verici madde olarak özellikle çikolatalarda kullanılırdı, fakat gıda katkı maddelerinin denetiminin sıkılaştırılması sonucu, toksin etki yaptığı için kullanımı sınırlandırıldı.

Kumarinlerin floresans özelliği olmamasına rağmen alkali çözeltilerde UV ışık altında yeşil floresans özelliği gösterirler [25]. 7-hidroksikumarin çözeltilerinde parlak mavi floresans özelliği vardır ancak 6-hidroksikumarin konsantre sülfürik asit çözeltisinde içinde bu özelliği göstermemektedir. 7-metoksikumarin-3-karboksilik klorit hidrojen ve 7-metoksikumarin-3-karboksilik amino gruplarının kromatografide ayrılmaları için floresans olarak kullanılabilir.

1.3.2 Kumarin taç eterlerinin genel özellikleri

Taç eter keşfedildiğinden beri birçok değişik taç eterler hazırlanmıştır. Yapıda bulunan kromofor grup sayesinde faz transferi, iyon bağlama, kompleks yapma özellikleri; optik olarak ortaya konulabilen bu bileşikler değişik kumarin grupları ile elde edilmişlerdir.

Kumarin-taç eterler, serbest veya kompleksleşmiş halde CHCl_3 ve CH_2Cl_2 'de çözünebildiklerinden faz transfer taşıyıcısı veya sıvı membran sistemleri olarak kullanılabilirler. Katyonlar ile kompleks oluşturan taç eterler $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstünde bozulan katı ve kararlı kompleksler oluştururlar. Taç eterlerin kumarin türevleri sudan iyi bir şekilde katyon çekici olarak kullanıldıkları bilinmektedir [26]. Bu özellikleri ile sanayide bir çok kullanım alanı bulmaktadırlar.

2. YÖNTEM

Kimyayı matematiksel yöntemler kullanarak tanımlama yöntemine teorik kimya denir. Teorik kimya, kimyasal yapıları ve tepkimeleri temel fizik kanunlarına dayanarak açıklar. Hesaplamalı kimya ise teorik kimya bulgularını kullanılarak geliştirilen matematiksel yöntemleri kullanır. Elde edilen sonuçları yorumlar, deneysel kimya ile teorik kimya arasında bir köprü kurar. Hesaplamalı kimya ile sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa-ömürlü, kararsız, ara ürünler ve geçiş halleri de çalışılır. Bu şekilde, gözlem yolu ile elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve tepkimeler hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu hesaplamalar ile elde edilen nitel veya nicel sonuçlar deneyçiler için yol gösterici olmaktadır [27].

2.1 Kuantum Mekanik Yöntemler

2.1.1 Ab-initio yöntemler

Ab-initio Latince’de “en baştan” anlamına gelir. Bu yöntem Moleküler Mekanik veya yarı-ampirik yöntemlerin aksine hiçbir deneysel parametreyi denklem çözümünde kullanmaz. Hesaplamaları kuantum mekaniği kanunlarına dayanmaktadır. Hesaplama süreleri MM veya yarı-ampirik yöntemlere göre daha uzundur. Bu yöntemler Schrödinger dalga denkleminin çözümüne dayanır. Ayrıca hesaplamaları, ışık hızı, Planck sabiti, elektron ve çekirdeğin kütlesi ve yükleri gibi fiziksel sabitlere dayanmaktadır. Bu teori birçok elektron problemini tek bir elektron problemi gibi düşünerek çözüme gider. Ab-initio yöntemleri birçok matematiksel yaklaşım kullanır [27]. Tek elektronlu Hidrojen atomu veya Hidrojenimsi iyon sistemleri için bu denklemi analitik çözümü olsa da çok elektronlu sistemler için yaklaşık çözüm yöntemleri kullanılır. Schrödinger denklemi, dalga fonksiyonlarının Slater veya Gaussian tipi orbitallerle tanımlanmasından sonra varyasyon yöntemi ile çözülür.

2.1.1.1 Schrödinger denklemi

Kuantum mekaniğinde, enerji ve dalga fonksiyonu elektronik Schrödinger denkleminin çözümünden bulunur.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial^2 x} [\Psi(x) + v(x)] = E\Psi(x) \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1 'de verilen Ψ sistemdeki elektronların koordinatlarına bağlı matematiksel fonksiyon olup dalga fonksiyonu olarak adlandırılmaktadır. E terimi ise sistemin toplam elektron enerjisidir. H sistemin kinetik veya potansiyel enerji işlemcilerini içeren toplam enerji işlemcisi ya da Hamiltonyan işlemcisidir. İzole edilmiş bir molekül için H işlemcisi, çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerji işlemcilerini, tüm yüklü parçacıklar arasındaki potansiyel etkileşimleri kapsar. Böyle bir Hamiltonyan işlemcisinin temsil ettiği sistemin toplam enerjisi:

$$E_T = T_{\text{ç}} + T_{\text{e}} + V_{\text{çe}} + V_{\text{ee}} + V_{\text{çç}} \quad (2.2)$$

olarak ifade edilir. Eşitlik 2.2' de E_T sistemin toplam enerjisini, $T_{\text{ç}}$ çekirdeğin kinetik enerjisini, T_{e} elektronların kinetik enerjisini, $V_{\text{çe}}$ çekirdek-elektronlar arasındaki çekim enerjisini, V_{ee} elektron-elektron arasındaki itme enerjisini, $V_{\text{çç}}$ çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisini temsil etmektedir.

Schrödinger denkleminin tam çözümü sadece hidrojen atomu veya tek elektronlu sistemler için yapılabilir. Çok elektronlu sistemler için çözüm ancak yaklaşık yöntemlerle yapılabilir. Bu amaçla sistemin büyüklüğüne bağlı olarak değişik doğruluk seviyelerinde birçok matematiksel yöntem geliştirilmiştir [28] Bu yöntemlerden ab-initio yöntemler [29] ve yarı-ampirik yöntemler [30] Hartree-Fock [31] yaklaşımına dayanmaktadır.

2.1.1.2 Hartree -Fock yaklaşımı

HF yaklaşımı [32] çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazmaya dayanır. Tek elektron dalga fonksiyonuna orbital denilmektedir

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \dots \cdot \Phi_n(n) \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3’ de gösterilen $\Psi(1, 2, \dots, n)$ yaklaşık dalga fonksiyonunu, $\Phi_1(1)$ hidrojen atomunun çeşitli enerji seviyelerine karşılık gelen atomik orbitallerini simgelemektedir. Parantez içindeki sayılar ise orbitaldeki elektronu belirtmektedir [33].

HF metodu, Pauli dışlama ilkesi olarak bilinen "İki elektronun tüm kuantum sayıları aynı olamaz" koşulundan bağımsız olarak geliştirilmiştir. Bu nedenle Schrödinger eşitliği, (i) elektronu için küresel koordinat (r) ve spin değişkeninden (spin α veya β olabilir) oluşan iki kısma ayrılabilir. Böyle bir moleküler orbital, elektronun spinine bağlı olduğu için “spin orbital” olarak adlandırılır. Pauli’ye göre temel hal dalga fonksiyonu elektron değiş-tokuşuna göre anti-simetrik olmalıdır. Bu koşulu yerine getirmek için Slater tarafından bir determinant tanımlanmıştır (Eşitlik 2.4).

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Phi_1(1)\alpha_{(1)} \cdot \Phi_2(2)\beta_{(2)} - [\Phi_1(2)\alpha_{(2)} \cdot \Phi_2(1)\beta_{(1)}] \right] \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4’ de iki elektronlu bir sistem için anti simetrik dalga fonksiyonunun Slater determinantı olarak yazılmış hali verilmektedir. İlk terim elektronların normal dağılımını, ikinci terim ise elektronların ters spinli olma olasılıklarını gösterir. Anti simetrik dalga fonksiyonu, her bir elektronun tüm orbitallerde α veya β spinle bulunma olasılıklarını göz önüne almalıdır. n elektronlu bir sistemin anti-simetrik dalga fonksiyonunu Slater determinantı ile gösterimi Eşitlik 2.5 ‘deki gibidir [31].

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\alpha_{(1)} & \Phi_1(1)\beta_{(1)} & \dots & \Phi_{n/2}(1)\alpha_{(1)} & \Phi_{n/2}(1)\beta_{(1)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \Phi_1(n)\alpha_{(1)} & \Phi_1(1)\beta_{(1)} & \dots & \Phi_{n/2}(n)\alpha_{(1)} & \Phi_{n/2}(n)\beta_{(1)} \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

Slater determinantının temel özellikleri şunlardır: Satırlar bir elektronun farklı orbitallerde bulunma olasılığını gösterir. Sütunlar bir orbitalde farklı elektronların bulunma olasılığını gösterir. Determinantta iki satırın yer değiştirmesi durumunda determinantın işareti değişir. Bu durum dalga fonksiyonunun anti simetrikliğine karşılık gelir. İki tane özdeş sütun varsa determinantın değeri sıfır olur. Bu durum Pauli dışlama ilkesine karşılık gelir. Çoğu uygulamada işlemi basitleştirmek için, Slater determinantının sol üst köşesinden sağ alt köşesine uzanan köşegen elemanları kullanılır. Bu Slater determinantının kısaltılmış şeklidir [34].

1928 yılında Douglas Hartree atomik orbital dalga fonksiyonlarını (Φ) hesaplamak için bir yöntem (Eş. 2.3) geliştirmiştir. Bu yöntemle göre, toplam dalga fonksiyonu ψ , hidrojen atomuna benzer atom orbitallerinden elde edilmektedir [35]. 1'nci elektronla diğer elektronların ortalaması arasındaki anlık etkileşim, Q_1 ve Q_2 gibi iki yüklü parçacık arasındaki potansiyel enerji olarak düşünülmektedir.

$$V_{12} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (2.6)$$

Elektron 1 ve elektron 2 arasındaki etkileşime bağlı potansiyel enerji şu şekilde yazılabilir [35].

$$V_{12} = e^2 \int \frac{|\Phi_2|^2}{r_{1,2}} dV_2 \quad (2.7)$$

Burada $|\Phi_2|^2$ 2. elektron için olasılık yoğunluğu, $e^2 = e^2 / 4\pi\epsilon_0$ olur.

Elektron (1) ile diğer n tane elektron arasındaki etkileşimden kaynaklanan toplam potansiyel enerji ifadesi Eşitlik 2.8'deki bağıntı ile hesaplanmaktadır.

$$\sum_{j=2}^n V_{1j} = \sum_{j=2}^n e^2 \int \frac{|\Phi_2|^2}{r_{1j}} dV_1 \quad (2.8)$$

Ayrıca, elektron (1)'in diğer elektronlar ve çekirdekle olan etkileşimlerinden kaynaklanan toplam potansiyel enerjisi Eşitlik 2.9 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$V_1(r_1) = \sum_{j=2}^n e^2 \int \frac{|\Phi_1|^2}{r_{1j}} dV_j - \frac{Ze^2}{r_1} \quad (2.9)$$

Bu esasa göre, elektron 1 için ilk eşitlikten daha doğru sonuç veren yeni bir potansiyel enerji alanı hesaplanabilir. n-elektronlu bir sistem için, her bir elektron için geliştirilen orbital potansiyel enerji değerleri hesaplanabilir. Bu etkileşimsel prosedür, sistemin elektronik dağılımında veya potansiyel enerji alanında daha fazla bir değişim olmayıncaya kadar devam eder. Bu duruma iç uyumlu denir. [35].

Temel düzeyde çok elektronlu bir atomun, her orbitaldeki farklı spinli iki elektronu farklı orbitallerde yer alıyormuş (spin orbitallerinde) gibi düşünerek tüm elektronları minimum enerjili orbitallere yerleştirilir. Aynı enerjili tüm atom orbitalleri, son elektron yerleştirildiğinde, doluyorsa buna closed shell (kapalı kabuk) atomik sistem

denir. Diyamanyetik atom veya moleküller, kapalı kabuk atomik sisteme örnek verilebilir. Eğer bir atomik sistemde en yüksek enerjili dolu orbital ile en düşük enerjili boş orbitalin enerjileri birbirine yakın değil ise, sistem tek bir determinanta bağlı dalga fonksiyonu ile kolayca tanımlanabilir. Benzer durum molekül sistemleri için de geçerlidir [36]. Aynı enerjili molekül orbitalleri ters spinli ikişer elektronla dolduğunda tek bir determinantsal dalga fonksiyonu ile tanımlanabilir. 2n-elektronlu kapalı kabuk bir molekül sistemi için dalga fonksiyonu Slater determinantının kısaltılmış biçiminde yazılabilir (2.10).

$$\Psi_{\text{kapalı kabuk}} = \left| \Phi_1(1)\overline{\Phi}_1(2)\Phi_2(3)\overline{\Phi}_2(4)\dots\Phi_n(2n-1)\overline{\Phi}_n(2n) \right| \quad (2.10)$$

Burada Φ_1 , α -spinli orbitali Φ_2 β -spinli orbitali, Φ_n n-spinli orbitali göstermektedir.

Kapalı kabuk bir molekül sistemi için, en iyi çözüm Hartree-Fock İç Uyumlu Alan denklemdir (2.11).

$$F\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (2.11)$$

Burada: F Fock operatörü, ε_i orbital enerjisi veya tek elektron enerjisi olarak tanımlanmaktadır.

Hartree-Fock metodu kapalı kabuk sistem elektronlarını tek bir Slater determinantı ile göstermektedir. Molekül orbitalleri, bir elektronun, her bir elektronun ortalama potansiyel enerji alanında hareket etmesi eşitliğinin çözümünden elde edilmektedir. Bu bağımsız tanecik modeli, elektronların hareketi arasındaki korelasyonu yok saymaktadır. Büyük temel setlerde bile elektron korelasyonunun tam olarak tanımlanamaması Hartree-Fock teorisinin en büyük eksikliğidir. Bu sınırlama Hartree-Fock teorisiyle hesaplanan enerjilerin gerçek değerinden daha yüksek olmasına neden olmaktadır.

Bu dezavantajı düzeltmek için, Hartree-Fock dalga fonksiyonundan daha güçlü dalga fonksiyonları kullanmak gerekmektedir.

2.1.1.2 Yarı-ampirik metotlar

Yarı-ampirik metotların temeli Hartree-Fock teorisine dayanmaktadır. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, denklemi daha hızlı ve daha doğru çözmek için kullanılmaktadır. Bu metotlar genellikle kullanılan teorik varsayımların kısaltmaları ile adlandırılmaktadır. Sıklıkla kullanılan metotlar PM3, MNDO, AM1'dir. Bu

sayılan metotlar diferansiyel iki atomlu örtüşme integral yaklaşımının (NDDO) ihmaline dayanmaktadır. Daha eski metotlar olan CNDO ve INDO daha basit integral şemalarını kullanmaktadırlar. Bu üç yaklaşımda ZDO sınıfına aittir. Bu yaklaşımlarda iki elektron arasındaki integral ve merkez atomlar arasındaki yük dağılımı ihmal edilmektedir. Parametreye bağlı birçok düzenleme, yaklaşık kuantum mekanik modelini doğrulamak için kullanılmaktadır. Parametrelerin nasıl belirlendiği yarı deneysel metodun karakterini belirlemektedir. MNDO, AM1 ve PM3 için parametreler belirlenirken, hesaplanan enerji sistemin toplam enerjisi olarak tanımlanamamaktadır, [32] yapının sıcaklığı olarak tanımlanmaktadır. Yarı deneysel metotlar kesin sonuçlar vermemektedir. Büyük sistemler için kullanılabilir. AM1, MNDO/3 ve PM3 MOPAC, AMPAC, HyperChem ve Gaussian programlarında kullanılan metotlardan bazılarıdır [27].

2.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teoremi

YFT hakkındaki ilk çalışmalar 1964 de Hohenberg-Kohn, ve 1965’de Kohn-Sham [37] tarafından yapılmıştır. Bu çalışmalar Schrödinger’in dalga mekaniği alanındaki çalışmalarından (1925) yaklaşık 40 yıl sonra yapılmıştır. Schrödinger denklemi H ve He gibi basit sistemler haricindeki sistemler için çok karışık çözümler üretmektedir.

YFT elektron yapı teorisine alternatif bir çözüm olmasında, çoklu elektron dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluk dağılımının $\rho(r)$ kullanılması önemli bir rol oynamaktadır. Thomas-Fermi teorisine göre $\rho(r)$ ’ın temel durum yoğunluk bilgisi sistemi tanımlamakta kullanılmaktadır [38].

Hohenberg-Kohn formülasyonu

YFT metodu, sistemin durağan durum özelliklerinin elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olduğunu ifade eder. Bu metotta toplam elektron enerjisi ayrı ayrı hesaplanan birçok terime bölünmektedir.

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (2.12)$$

E_T : Toplam elektron kinetik enerjisi,

E_V : Etkileşimleri içeren toplam potansiyel enerjisi,

E_J : Elektronlar arasındaki itme enerjisi,

E_{XC} : Elektron-elektron etkileşimini içeren değiş-tokuş enerjisidir.

Buradaki temel nicelik yoğunluktur. Hamiltoniye'nin ile verilen N elektronlu sistem için yazılan Schrödinger denklemi, N tane tek elektron Schrödinger denkleminin indirgenir.

Temel durum enerjisi E, Schrödinger denkleminin direk çözümünden veya Rayleigh-Ritz minimal prensibinden elde edilebilmektedir (Eşitlik 2.13):

$$E = \min \frac{\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \quad (2.13)$$

$\tilde{\Psi}(\mathbf{r})$ yerine $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ kullanmak Hohenberg-Kohn tarafından önerilmiştir. $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ temel hal yoğunluğu olduğunda, dejenere olmamış temel hal için minimum elde edilebilir. Enerji 2.14 ve 2.15 kullanılarak hesaplanabilir.

$$E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

$$F[\tilde{\rho}] = \langle \Psi[\tilde{\rho}] | \hat{T} + \hat{U} | \Psi[\tilde{\rho}] \rangle \quad (2.15)$$

$\Psi[\tilde{\rho}]$, $\hat{U}$ nun temel durum potansiyelidir. $\tilde{\rho}$, $\hat{U}$ nun temel durumu ve $V(\mathbf{r})$ harici potansiyelidir. $F[\tilde{\rho}]$ ise $V(\mathbf{r})$ 'a açık bir şekilde bağlı olmayan evrensel bir fonksiyondur.

Bu iki teorem YFT nin temelini oluşturmaktadır. Bu teoremdaki ana hata, kinetik enerjinin yetersiz temsidir. Kohn-Sham denklemi bu sorunun üstesinde gelmiştir.

Kohn-Sham denklemleri

Kinetik enerjinin, elektron yoğunluğu olarak ifade edilmesinde bir problem vardır. Thomas-Fermi tarafından önerilen bu ifade, kısa mesafeli, yerel olmayan kinetik enerji operatörü içermemektedir. 1965 de Kohn-Sham [37], etkileşimdeki elektronların kinetik enerjisini, etkileşimde olmayan denk bir sistem ile değiştirmeyi önermiştir. Bu çıkarımla yoğunluk Eşitlik 2.16'deki gibi yazılabilir.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^n |\varphi_{i,s}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.16)$$

$$T[\rho] = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^n \left\langle \varphi_{i,s} \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \varphi_{i,s} \right\rangle \quad (2.17)$$

Bu denklemlerde $\phi_{i,s}$ tek partikül orbitallerini göstermektedir. Bunlar ayrıca etkileşimde olmayan sistemin en düşük seviye Hamiltonyanlarıdır.

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + v(r) \right\} \phi_{i,s}(r) = \epsilon_{i,s} \phi_{i,s} \quad (2.18)$$

$T[\rho]$ nin yeni formunu kullanarak, yoğunluk fonksiyoneli Eşitlik 2.19’de verilen formu almaktadır.

$$F[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] \quad (2.19)$$

Bu denklem değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini bir yoğunluk fonksiyoneli olarak tanımlar. Eşitlik 2.13’deki fonksiyoneli kullanarak, toplam enerji fonksiyoneli, ayrıca Kohn-Sham fonksiyoneli olarak bilinen fonksiyonel elde edilmektedir.

$$E_{KS}[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] \quad (2.20)$$

Bu şekilde yoğunluk fonksiyoneli Kohn-Sham orbital terimleri gibi ifade edilmektedir. Bu terimler sabit bir yoğunluk şartında kinetik enerjiyi minimize edebilmektedirler. Kohn-Sham denkleminin çözümü Hartree ve Hartree-Fock denklemlerindeki gibi bulunmalıdır [39,40].

YFT metotları, HF metotlarından daha iyi bir elektron etkileşim etkisi hesabı içerdikleri için HF metotlarına göre tercih edilmektedirler. HF metotları bu elektron etkileşim etkisini ortalama bir yaklaşımla ele alır. Örneğin her elektron ortalama bir elektron yoğunluğunu görür ve tepki gösterir. Eğer elektron etkileşimleri çalışma için önemli ise YFT metotları HF metotlarına göre daha üstündür. YFT metotları, yaklaşık 100 atoma kadar olan büyük sistemler için makul sürelerde hesap yapabilir [41].

2.2.1. B3LYP melez yoğunluk fonksiyonu teorisi

Yoğunluk fonksiyonlarına melez yaklaşımı ilk kez Axel Becke tarafından 1993 de gerçekleştirilmiştir [42]. Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermemesi ve korelasyon enerjilerini hesaplayamaması ancak kinetik enerji için uygun bir ifade vermesi, buna karşılık saf YFT modellerinin ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplaması sebebiyle, tam enerji

ifadesi için saf HF veya saf YFT modelleri yerine toplam elektronik enerji ifadesinde bu iki modelin güçlü yönleri kullanılarak karma hibrit, (melez) modeller türetilmiştir. Hartree-Fock ile değiş tokuş melezleşmesi, bir çok moleküler özelliğin (ab-initio fonksiyonları ile daha zayıf tanımlanan [43] atom enerjisi, bağ uzunluğu ve titreşim frekansları gibi) daha iyi hesaplanabilmesi için basit bir şema sağlanmaktadır.

Literatürde sıkça kullanılan bazı enerji fonksiyonelleri aşağıda verilmektedir.

Kinetik enerji fonksiyonelleri: E_{H28} , E_{TF27} , ...

Değiş tokuş enerjisi fonksiyonelleri: E_{F30} , E_{D30} , E_{B88} , ...

Korelasyon enerjisi fonksiyonelleri: E_{LYP} , E_{VWN} , ... [44-45].

Bir karma model oluşturulurken bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilmektedir. Becke değiş tokuş ve korelasyon enerjisi E^{XC} için aşağıdaki karma modeli önermektedir [46].

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.21)$$

Eşitlik 2.21’de c’ler sabit değerlerdir. Karma modeller içinde en iyi sonuç verenlerinden biri; Adımhens P. J. ve arkadaşlarının önerdiği LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli B3LYP’dir [47, 48]. Bu fonksiyonellerden sıklıkla kullanılan B3LYP değiş tokuş etkileşim fonksiyonu Eşitlik 2.22’de belirtildiği gibi açıklanabilmektedir:

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{D30}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{D30}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN}^C) \quad (2.22)$$

Burada belirtilen katsayılar deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırası ile 0.2, 0.7, 0.8 dir. B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi Eşitlik 2.23’ de verilmektedir;

$$E_{B3LYP} = E^V + E^T + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.23)$$

E_T^{GGA} ve E_C^{GGA} Becke 88 değiş tokuş fonksiyoneli içeren genelleştirilmiş gradient yaklaşımıdır [49]. Bu Lee, Yang ve Parr’ın etkileşim fonksiyoneli [50]. E_C^{LDA} ise VWN etkileşim fonksiyonudur.

2.2.2 Zamana bağı yoğunluk fonksiyoneli teoremi (ZBYFT)

ZBYFT, YFT'nin zamana bağımlı olaylar için geliştirilmiş halidir. ZBYFT, zamana bağımlı kuantum mekaniğinin alternatif bir formülasyonu olarak görülmektedir. ZBYFT yönteminde dalga fonksiyonları ve çok bileşenli Schrödinger denklemlerine dayanan normal yaklaşımın tersine, temel değişkeni tek bileşenli elektron yoğunluğudur. Çok bileşenli dalga fonksiyonu, 3N-boyutlu uzayda bir fonksiyondur (N sistem içindeki elektron sayısıdır) ve çok kompleks bir matematiksel ifadedir. Buna rağmen yoğunluk x,y,z koordinatlarına bağı basit bir fonksiyondur. Denklemleri sayısal olarak hesaplamak kolaydır ve çok yüksek sayıdaki atomlara sahip sistemler için çözülebilir

ZBYFT yönteminde kullanılan şema herhangi bir zamana bağımlı durum için kullanılabilecek kadar geneldir. Buna rağmen iki eğilim gözlemlenebilir: Eğer zamana bağımlı potansiyel zayıf ise, sistemi çalışmak için doğrusal cevaba başvurma yoluna gitmek gerekmektedir. Bu şekilde örneğin optik soğurma spektrumu hesaplanabilir. En sade yaklaşım kullanılsa da elde edilen spektrum sonuçlarının deneysel sonuçlara oldukça yakın olduğu gözlenmektedir. Diğer taraftan zamana bağımlı potansiyel kuvvetli ise, Kohn-Sham denklemlerinin tam çözümü gerekli olur. Bu durumda ZBYFT, yüksek harmonim üretim veya çoklu foton iyonlaşması gibi doğrusal olmayan olayları tanımlamakta da kullanılabilir [51].

2.3 İstatistik Mekanik Yöntemler

İstatistiksel mekanik metotlar son 10 yıl içerisinde geliştirilen ve yaklaşık olarak milyonla on milyon atom içeren sistemlerin simülasyonunu yapabilen yöntemlerdir. Moleküler dinamik ve Monte Carlo metotları, moleküller arasındaki etkileşimi göstermek için moleküler mekanik kuvvet alanını kullanarak başarılı bir şekilde dinamik (zamana bağımlı) ve statik (zamandan bağımsız) özellikleri tahmin edebilmektedir. Dengedeki ve dengede olmayan istatistiksel mekanik prensiplere dayanan termodinamik özellikler de bu yöntem ile hesaplanabilmektedir [52].

2.3.1 Moleküler dinamik (MD) yöntemi

MD simülasyonları bilgisayar deneyimleri olarak da adlandırılmaktadır. İncelenen sistemin mikroskobik etkileşimleri ve makroskobik etkileşimleri arasında köprü görevi görmektedirler. Çok atom içeren sistemlerin araştırılmasında etkili bir

yöntemdir. Özellikle sıvı ve katı gibi yoğun fazlarda atom seviyesinde çalışmalar yapmaktadır. MD simülasyonlarının temeli klasik mekaniğe dayanmaktadır. Simülasyonun ilk ve en önemli adımı, moleküllerin 3 boyutlu bir kutu içerisinde hareket edebilecekleri uygun bir kuvvet alanının bulmaları, veya bir kuvvet alanı üretebilmeleridir [53]. Kullanılan kuvvet alanı yardımı ile her bir parçacığın zaman evrimi Newton veya Hamiltonyan denklemleri çözülerek belirlenmektedir. Simülasyon kutusu birim hücre olarak adlandırılmaktadır. Bu kutu, gaz, sıvı veya katı haldeki gerçek sistemi taklit edebilmek için kendini üç boyutta kopyalamaktadır. Sıcaklık (T), birim hücredeki tanecik sayısı (N), yoğunluk (d), simülasyon zamanı (t) adım zamanı (Δt) gibi farklı şartlarda hareketin nümerik entegrasyonunu çözebilmek için farklı metot veya algoritmalar seçilmektedir [54].

Taneciklerin zamanla değişimi sistemdeki sıcaklık ve basıncın etkisiyle değiştirilen klasik hareket denkleminin çözümünü takip eder. Newton hareket denklemi Eşitlik 2.24'de verilmektedir.

$$\frac{d^2 r_i^P}{dt^2} = \frac{F_i^P(r_i^P, \dots, r_N^P)}{m_i} \quad (2.24)$$

$F_i(t)$ t zamanında i'inci parçacıktaki toplam kuvvettir ve taneciğin kütlesi ve ivmesinin çarpımına eşittir. N parçacıklı sistemler için kartezyen koordinatlar r ile verilmektedir (Eşitlik 2.25).

$$F_i(t)b = m_i a_i(t) \quad (2.25)$$

Toplam gücün korunduğu kabul edilir ve toplam potansiyel enerji V_N ile hesaplanabilmektedir (Eşitlik 2.26).

$$F_i = \nabla_i V_N(r_i, \dots, r_N) \quad (2.26)$$

Eğer harici bir alan bulunmuyorsa N parçacıklı bir sistemin toplam potansiyel enerjisi Eşitlik 2.27 gibi yazılabilir.

$$V_N = \sum_{i=j}^N \sum_{j>1}^N V_{ij}(r_{ij}) \quad (2.27)$$

V_{ij} eş potansiyeli veya ikili temel potansiyel olarak tanımlanır ve i. ve j. tanecikler arasındaki mesafenin büyüklüğüne bağlıdır.

Standart MD simülasyonunun yoğun fazında iç enerji (E) taneciklerin sayısı (N) ve hacim (V) korunmaktadır. (NVE) birleşimi mikrokronik birleşim olarak adlandırılmaktadır. E ve V nin korunması deneysel sonuçlarla MD karşılaştırılmasına engel olmaktadır. Deneysel sonuçlarda enerji (E) ve hacim (V) yerine sıcaklık (T) ve basınç (P) sabit tutulmaktadır. Bu zorluğu yenebilmek için bir çok farklı MD hesapları ortaya konulmuştur. 1980 de Andersen [55] MD hücresinin hacmini değiştirebilen ve basıncı istenilen değerde sabit tutabilen bir teknik geliştirmiştir. Sabit basınç altında MD simülasyonların hacim dinamik değişkenlerden biri olarak değerlendirilir ve hacmin değeri iç ve dış basınç arasındaki dengeden saptanmaktadır. Bu teknik Parrinello ve Rahman tarafından geliştirilmiştir. Bu şekilde MD hücresinin şekli ve hacmi değiştirilerek farklı şekillerle çalışlabilmektedir. Sıcaklık laboratuvar deneylerinde de kontrol edilebilen bir faktör olduğundan simülasyon sırasında da kontrol edilmek istenmektedir. Andersen'in fikrine dayanarak, Nose [56] bir Hamiltonyan önermiştir. Bu Hamiltonyan kanonik NVT dağılımını takip eden MD yörüngeleri üretmektedir. Nose çalışmasında kendi Hamiltonyanlarındaki MD yörüngelerinin ortalamasının kanonik birliğin ortalamasına eşit olduğunu göstermiştir. Nose tekniğinde sıcaklık istenilen değerde sabit tutulabilmektedir. Hoover [57] Nose Hamiltonyan denklemini yeniden formüle etmiş ve bulduğu yeni denklemler Nose- Hoover termostat olarak adlandırılmaktadır [59].

Bu yaklaşımın daha zayıf bir formülasyonu Berendsen termostatıdır [59,60]. Sistem sıcaklığını korumak için, sistem T_0 sıcaklığına sabitlenmiş harici bir sıcaklık küvetiyle birleştirilmektedir. Hızlar her adımda ölçeklenmektedir (Eşitlik 2.28).

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (T_0 - T(t)) \quad (2.28)$$

τ birleştirme parametresi, sistemin ve küvetin ne kadar sıkı birleştiklerini belirlemektedir. İstenilen sıcaklığa doğru sistemin üstel azalan şekilde ulaşmasını sağlamaktadır. Ardarda gelen zaman adımları arasındaki sıcaklık değişimi Eşitlik 2.29 de verilen bağıntı ile hesaplanmaktadır.

$$\Delta T = \frac{\delta t}{\tau} (T_0 - T(t)) \quad (2.29)$$

Hızlar için ölçeklendirme faktörü Eşitlik 2.30 da verilen bağıntı kullanılarak bulunabilmektedir.

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T(t - \frac{\delta t}{2})} - 1 \right) \quad (2.30)$$

Pratikte τ , birleştirme gücünü arttırmak için kullanılan ampirik bir parametredir ve değeri dikkatlice seçilmelidir. $\tau \rightarrow \infty$ giderken limitte Berendsen termostatu aktif değildir ve çalışma örneklenmiş mikrokanoik birliktir. Sıcaklık uygun mikrokanoik birlik değerine erişilene dek artacaktır. Bununla beraber, hiç bir zaman uygun kanoik birlik değerine ulaşamayacaktır. Diğer yandan τ 'nin çok küçük değerleri gerçek olmayacak kadar düşük sıcaklık iniş çıkışlarına sebep olmaktadır. $\tau \approx 0.1$ ps değerleri genellikle yoğun faz sistemlerin MD durumları için kullanılmaktadır [60].

2.3.1.1 Kuvvet alanı

Kuvvet alanı simülasyonun en önemli parametresi olup çalışılan sistemin davranışları hakkında bilgi edinebilmek için tüm tanecikler arası etkileşim doğru bir şekilde tanımlanmalıdır. Bizim kullandığımız kuvvet alanı COMPASS kuvveti alanıdır. COMPASS (Atomik Simülasyon Çalışmaları için Yoğunlaşmış-Faz Optimize Moleküler Potansiyeli) kuvvet alanı bir ab-initio kuvvet alanıdır [61]. Bu kuvvet alanı organik ve inorganik materyallerin çeşitli gaz fazı ve yoğunlaşmış faz özelliklerinin doğru ve anında tahminini sağlar. Bu yöntem tam kuantum mekanik tanımlarıyla istatistik olarak tutarlı sistem konfigürasyon kümeleri üretir. Genel olarak, bir sistemde bulunan ve etkileşim içinde olan taneciklerin potansiyel enerjisi valansların (veya bağların), E_{valans} çapraz terimler, $E_{\text{çaprazterim}}$ ve bağısız, $E_{\text{bağısız}}$ etkileşim enerjilerinin toplamıdır (Eşitlik 2.31).

$$E_{\text{toplam}} = E_{\text{valans}} + E_{\text{çaprazterim}} + E_{\text{bağısız}} \quad (2.31)$$

Valans enerji değeri de Eşitlik 2.32'de verilen bağıntıdan hesaplanır

$$E_{\text{valans}} = E_{\text{bağ}} + E_{\text{açı}} + E_{\text{bükülme}} + E_{\text{oop}} + E_{\text{UB}} \quad (2.32)$$

$E_{\text{bağ}}$ genellikle bir gerinme terimi içeren valans enerjisidir. $E_{\text{açı}}$ bir susuz bağ-bükülme terimidir. $E_{\text{bükülme}}$ ters alma terimi olarak tanımlanır. E_{oop} düzlem dışı etkileşimidir. Son olarak E_{UB} ortak bir atoma bağlı olan iki atom arasındaki etkileşimleri içeren Urery-Bradlay terimidir.

Toplam enerjideki ikinci terim $E_{\text{çapraz-terim}}$, bağ-bağ, açı-açı, bağ-açı, bağ-bükülme açısı ve açı- bükülme açısı arasındaki etkileşim enerjilerinin toplamıdır (Eşitlik 2.33).

$$E_{\text{çapraz-terim}} = E_{\text{bağ-bağ}} + E_{\text{açı-açı}} + E_{\text{bağ-açı}} + E_{\text{sonbağ-bükülmesi}} + E_{\text{ortabağ-bükülmesi}} + E_{\text{açı-bükülmesi}} + E_{\text{açı-açı-bükülmesi}} \quad (2.33)$$

Toplam enerji denklemindeki son terim toplam bağımsız etkileşim enerjisi olarak adlandırılır ve sistem içindeki van der Waals, Coulomb ve H-bağ etkileşimlerini içerir (Eşitlik 2.34).

$$E_{\text{bağımsız}} = E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{H-bağ}} \quad (2.34)$$

COMPASS kuvvet alanı yukarıda bahsedilen potansiyel enerjilerin çeşitli elemanları için Eşitlik 2.35- 47 arasında verilen denklemleri kullanır.

$$E_{\text{bağ}} = \sum_b \left[K_2 (b - b_0)^2 + K_3 (b - b_0)^3 + K_4 (b - b_0)^4 \right] \quad (2.35)$$

$$E_{\text{açı}} = \sum_{\theta} \left[H_2 (\theta - \theta_0)^2 + H_3 (\theta - \theta_0)^3 + H_4 (\theta - \theta_0)^4 \right] \quad (2.36)$$

$$E_{\text{bükülme}} = \sum_{\phi} \left[V_1 \left\| 1 - \cos(\phi - \phi_1^0) \right\| + V_2 \left\| 2 - \cos(\phi - \phi_2^0) \right\| + V_3 \left[3 - \cos(\phi - \phi_3^0) \right] \right] \quad (2.37)$$

$$E_{\text{oop}} = \sum_x K_x \chi^2 \quad (2.38)$$

$$E_{\text{bağ-bağ}} = \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0) (b' - b_0') \quad (2.39)$$

$$E_{\text{açı-açı}} = \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta_0') \quad (2.40)$$

$$E_{\text{bağ-açı}} = \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta} (b - b_0) (\theta - \theta_0) \quad (2.41)$$

$$E_{\text{sonbağ-bükülmesi}} = \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta} (b - b_0) [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \quad (2.42)$$

$$E_{\text{ortabağ-bükülmesi}} = \sum_{b'} \sum_{\theta} F_{b'\theta} (b' - b_0') [F_1 \cos \phi + F_2 \cos 2\phi + F_3 \cos 3\phi] \quad (2.43)$$

$$E_{\text{açı-bükülmesi}} = \sum_{\theta} \sum_{\phi} F_{\theta\phi} (\theta - \theta') [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \quad (2.44)$$

$$E_{\text{açı-açı bükülmesi}} = \sum_{\phi} \sum_{\theta} \sum_{\theta'} K_{\phi\theta\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta_0') \quad (2.45)$$

$$E_{\text{coulomb}} = \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (2.46)$$

$$E_{\text{vdW}} = \sum_{i>j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right] \quad (2.47)$$

Bu denklemlerde b ve b' ikisi de uzunluk, Φ dehidral bükülme açısı, χ düzlem dışı açısı, q atom yükü, ϵ elektrik iletkenlik sabiti, r_{ij} i-j atomları dağılama uzaklığı, b_0 , K_i (i=2-4), θ_0 , H_i (i=2-4), Φ_i^0 (i=1-3), V_i (i=1-3), $F_{bb'}$, θ'_0 , $F_{b\theta}$, $F_{b\Phi}$, $F_{b'\Phi}$, F_i (i=1-3), $F_{\theta\Phi}$, $K_{\Phi\theta\theta'}$, A_{ij} ve B_{ij} ise Discover içinde uygulanan sistem bağımlı parametreleridir [62].

2.3.1.2 Verlet algoritması

Verlet algoritmasının çok çeşitli varyasyonları bulunmaktadır. Bunlara orijinal metot [63,64] ve “leap-frog” sıçrayan kurbağa [65] örnek olarak verilebilmektedir. Verlet algoritmasının amacı t anındaki sistem koşullarından (t + Δt) anındaki durumu elde etmektir[66-67] (Eşitlik 2.48-49-50).

$$p_i(t + 1/2\delta t) = p_i(t) + 1/2\delta t f_i(t) \quad (2.48)$$

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \delta t p_i(t + 1/2\delta t) / m_i \quad (2.49)$$

$$p_i(t + \delta t) = p_i(t + 1/2\delta t) + 1/2\delta t f_i(t + \delta t) \quad (2.50)$$

Eşitlik 2.50 adımından sonra, bir kuvvet değerlendirmesi, $f_i(t + \delta t)$ 'i Eşitlik 2.49 adımına verebilmek için gerçekleştirilmektedir. Bu şema bir zaman adımı δt 'de koordinatları ve momentumu ilerletmektedir.

Verlet algoritmasının önemli özellikleri:

- Tam olarak zaman geri çevrilebilir.
- Sonuçlar tekrarlanabilir;
- Zamanda düşük derecededir. Bundan dolayı uzun zaman adımlarına izin verir
- Adım başına sadece bir kuvvet değerlendirmesine ihtiyaç duyar
- Programlaması basittir

2.4 Minimizasyon Yöntemleri

Simülasyondan önce simülasyon kutusunun denge durumuna gelmesidir hızlandırmak için minimize edilmektedir. Toplam etkileşim enerjisi minimum oluncaya kadar atomlar üzerindeki kuvvetler ve atomların pozisyonları değiştirilerek minimizasyon yapılmaktadır. Çalışılan sisteme göre minimizasyon metodu, yaklaşma

değeri, tekrar sayısı ve hücre kısıtları farklı belirlenebilir. Minimizasyon metotları arasında en çok kullanılanlar “Steepest Descent”, “Conjugate Gradient”, “Newton Raphson” metotlardır.

2.4.1 Dik iniş metodu (Dİ)

Bu metod en eski ve en basit metottur. Aslında diğer metotları test etmeye yarar. Pratik bir metod olmamasına rağmen önemli bir teorik metottur. Dİ adımları diğer metotlar içerisinde anılmaktadır.

2.4.2 Eşlenik gradyen metodu (EG)

EG metod dış bükey kuadratik fonksiyonları minimize etmek için tasarlanmıştır. Bunun yanında bir çok varyasyonları sayesinde genel durumlar içinde uyarlanılmaktadır. EG nin ilk adımı Dİ ile aynıdır. Bunun yanında bu adımlar karşılıklı konjuge vektörünü, genel dış bükey kuadratik fonksiyonun $qA(x)$ Hessian A'sına bağlı olarak başarılı bir şekilde oluşturmaktadırlar. Dİ için yaklaşım oranı A'nın uç özdeğer değerleri oranına bağlıdır. EG için yaklaşım özellikleri ise tüm matris spektrumuna bağlıdır. Özdeğer değerleri kümелendiğinde daha hızlı sonuç vermesi beklenmektedir [68].

2.4.3 Newton Raphson metodu (NR)

Newton Raphson algoritmaları özellikle ilk türevlerin bilindiği sistemlerde minimizasyon için çok etkilidir. Bu metod ta potansiyel enerji yüzeyinin kuadratik modeli, minimuma yaklaşan bir çok seri adımda kullanılır. Optimizasyon genellikle, hesaplanan eğim kullanılarak her adımda güncellenen yaklaşık bir Hessian (enerji matrisinin ikinci türevi) ile başlar [69].

2.5. Ab-initio MD (Car-Parinello MD) Yöntemi

Car-Parrinello metodu olarak da bilinen Ab initio moleküler dinamik simülasyon yöntemi, gelişmekte olan bir teorik yöntem olup genellikle YFT fonksiyonelleri ile birlikte kullanılmaktadır. Moleküler dinamik için doğru bir kuvvet alanının seçimi önemli bir elementtir. Kuvvet alanı daha büyük sistemler ile çalışılmasına olanak sağlamaktadır. Kullanılan kuvvet alanları bağ bozulması ve formasyonu gibi kimyasal olayları henüz açıklayamamaktadır. Bir başka eksikliği de polarizasyon etkisini açıklayamamasıdır. Ab- initio moleküler dinamikler (AIMD) olarak bilinen

teknik, bu problemleri “anında” elektron yapı hesapları ve sonlu sıcaklık dinamiklerinin birleşimi ile çözmektedir. AIMD simülasyonları ampirik kuvvet alanlarına dayalı hesaplara göre daha maliyetlidir. Yeni geliştirilen bilgisayar işlemcileri bu maliyeti giderek azaltmaktadır.

Born-Oppenheimer (klasik) MD metotlarından farklı olarak çekirdek serbestlik derecesi, iyonik kuvvetleri etkisi altında her adımda hesaplanarak çekirdeğin hareketi sağlanır. Bu kuvvetler elektronik problemin uygun matrisin diyagonal hale getirilerek çözümünden elde edilir. Car-Parrinello metodu elektron serbestlik derecesini çekirdeğin hareketini değiştiren dinamik bir sürtünme kuvveti olarak alır ve sistemi çekirdek iyonları ile elektronların hareketinden oluşan hareket eşitliği halinde geliştirilmiş bir Langrange eşitliği olarak çözer. Bu yolla her adımda bir elektronik denklemin minimizasyonunsa gerek kalmaz. Bunun nedeni başlangıç elektronik denklemin minimizasyonu sonrası elektronların sürtünmeli dinamiği ve her adımda kullanılan çekirdek iyonik konfigürasyonu nedeni ile elektronların temel enerji seviyesinde bulunmalarıdır. Bu şekilde çekirdek iyonları ve elektronlar arasında kesin iyonik kuvvetler hesaplanır. Ayrıca adiyabatik durumun korunması için elektronların sürtünmeli kütesinin olabildiğince küçük alınarak iyonik ve elektronik serbestlik dereceleri arasında enerji değişiminin engellenmesi gerekmektedir. Bu küçük sürtünmeli kütenin hareket eşitliğinin integrasyon yöntemi ile çözümü yapılırken Born-Oppenheimer MD metotlarında kullanılan adımlardan daha kısa zaman adımlarının kullanılması gerekir [37,41,50].

Elektron yapısı ile molekül dinamiklerini birleştirmek için uygun bir strateji olarak, verilen çekirdek başlangıç konumları, YFT içindeki enerji fonksiyoneli (Eşitlik 2.20), temel hal yoğunluğu $\rho_0(r)$ ve karşılık gelen orbitalleri $\Psi_1^{(0)}, \dots, \Psi_n^{(0)}$ bulmak için minimize etmektedir. Bu büyüklükler verilerek, çekirdekler arası kuvvet Hellman-Feynman teoremi ile bulunmaktadır (Eşitlik 2.51)

$$F_I = -\frac{\partial}{\partial R_I} E[\{\Psi^{(0)}\}, \{R\}] \quad (2.51)$$

Yeni çekirdek konumlarında, enerji fonksiyoneli minimize edilir ve bu şekilde yeni kuvvet kümeleri elde edilmektedir. Bu kuvvetler MD yaklaşımında bir sonraki adımda kullanılmaktadır. Bu prosedür tüm yörünge ortaya çıkana kadar devam etmektedir. Daha iyi bir formülasyon Car ve Parrinello [70] tarafından önerilmiştir.

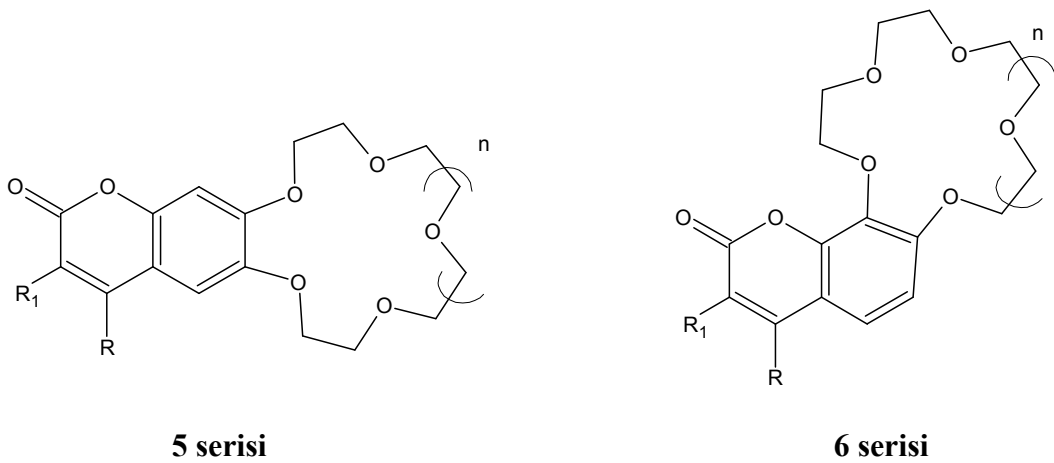
Bu formülasyon da, her bir çekirdek konfigürasyonu için fonksiyoneli minimize etmektense, elektron orbitalleri için kurgusal bir dinamik kullanılmaktadır. Bu kurgusal dinamik adiyabatik bir şekilde çekirdeğin hareketini gözlemlenmesine olanak sağlamaktadır.

AIMD bir çok sıvı molekülerin, katıların yapısal ve dinamik özelliklerini tahmin etmek için kullanılmaktadır. Bu moleküller arasında su [71], buz [72] bulunmaktadır. Ayrıca çözeltiler içinde çalışmalar yapılmaktadır.

MD metodunun önemli ve gelişmeye açık alanı ab-initio yaklaşımının ampirik kuvvet alanı ile birleştirilmesidir. Bu şekilde bir birleşme ile kimyasal süreçlerin yerel bir alanda geliştiği büyük sistemlerin incelenmesi içinde kullanılması düşünülmektedir. Örnek olarak bir enzimin aktif sitesi veya bir çözeltideki kimyasal reaksiyonu belirlemek için kullanılabilir. Bu tür sistemlerde AIMD kimyasal reaksiyonun olduğu kısmı, kuvvet alanı da geri kalan sistemi tanımlamakta kullanılabilir. Bu konudaki çalışmalar [73] şeklindeki gibidir.

3. HESAPLAMALAR

Bu çalışmada daha önce sentezlenen ve spektroskopik özellikleri bilinen benzer yapıdaki kumarin halkalı taç eterler, deneysel çalışmalarla uyumlu olması bakımından iki ayrı grupta incelenmiştir. I. grup moleküller 5g, 5h, 5i, 5j, 5k, 5l, 5m, 5n, 5o, 6g, 6h, 6i, 6j, 6k, 6l, 6m, 6n, 6o ve 12c4, 15c5, 18c6, B15c5, B18C6 olarak [74], II. grup moleküller ise 5a, 5b, 5c, 5d, 5e, 5f, 6a, 6b, 6c, 6d, 6e ve 6f olarak kodlandırılmışlardır [75]. 12c4: 4 oksijenli taç eter, 15c5: 5 oksijenli taç eter, 18c6: 6 oksijenli en basit taç eterdir. B15c5 ve B18c6 molekülleri ise taç eter kısmına bir benzen halkası takılmış yapıları göstermektedir. Kodlama bir rakam ve bir harften oluşmaktadır. Baştaki rakamın 5 olması halinde kumarin kısmındaki altılı halkaya ait oksijen atomu taç eter oksijenlerine daha uzak 6 olması halinde ise bir pozisyon daha yakındır. Şekil 3.1’ de 5 ve 6 serisini temsil eden moleküllerin şematik olarak gösterimleri verilmiştir. n sayısı taç eter halkasının içerdiği oksijen sayısını başka bir deyişle halka büyüklüğünü göstermektedir. n=0 iken halkada 4 oksijen atomu, n=1 iken 5 oksijen atomu, n=2 iken 6 oksijen atomu bulunmaktadır. Kodlamadaki harf hem taç eter halkasındaki oksijen sayısı hem de R₁ ve R₂ gruplarının ne olduğuna bağlı olarak değişmektedir (Tablo 3.1). Çalışılan moleküllerin UIPAC adlandırılmaları, kapalı formülleri ve molekül ağırlıkları Ekler kısmında Tablo A 1’ de verilmiştir.



Şekil 3. 1 Çalışılan taç eterler

Tablo 3. 1 Çalışılan Moleküllerin Kodlanması

	n	R	R ₁		n	R	R ₁
5a	0	CH ₃	C ₂ H ₅	6a	0	CH ₃	C ₂ H ₅
5b	1	CH ₃	C ₂ H ₅	6b	1	CH ₃	C ₂ H ₅
5c	2	CH ₃	C ₂ H ₅	6c	2	CH ₃	C ₂ H ₅
5d	0	C ₃ H ₇	H	6d	0	C ₃ H ₇	H
5e	1	C ₃ H ₇	H	6e	1	C ₃ H ₇	H
5f	2	C ₃ H ₇	H	6f	2	C ₃ H ₇	H
5g	0	H	CH ₃	6g	0	H	CH ₃
5h	1	H	CH ₃	6h	1	H	CH ₃
5i	2	H	CH ₃	6i	2	H	CH ₃
5j	1	H	H	6j	1	H	H
5k	2	H	H	6k	2	H	H
5l	1	H	C ₆ H ₅	6l	1	H	C ₆ H ₅
5m	2	H	C ₆ H ₅	6m	2	H	C ₆ H ₅
5n	1	C ₆ H ₅	H	6n	1	C ₆ H ₅	H
5o	2	C ₆ H ₅	H	6o	2	C ₆ H ₅	H

Bu moleküllerle yapılan çalışmalar üç ana bölüme ayrılabilir. Birinci bölümde moleküller YFT yöntemi ile optimize edilmiştir. Moleküllerin optimizasyonları aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Önce sadece taç eter halkası daha sonra kumarinli taç eter molekülü ve en sonunda katyonlu taç eter molekülü optimize edilmiştir. Optimizasyon sonrasında ZBYFT yöntemiyle uyarılmış seviyeler de optimize edilerek hem enerjileri hem de bu seviyeler arasındaki elektronik geçişlere ait dalga boyları ve şiddet değerleri bulunmuştur. Dalga boyu ve şiddet değerleri kullanılarak teorik UV soğurma eğrileri çizilmiştir. 0 Kelvin ve gaz fazında hesaplanan teorik UV spektrumları, literatürde bazı sistemler için verilmiş olan (oda sıcaklığı ve çözücünün asetonitril olduğu ortamda alınan) deneysel spektrumlarla karşılaştırılarak hem kullanılan teorik yöntemlerin doğruluğu hem de çözücü etkisine dair bilgi edinilmiştir. Tüm enerjiler baz setinden kaynaklanan hatalara göre düzeltilerek verilmiştir. Katyonlu ve katyonsuz sistemlerin enerji farkları kullanılarak yapılan hesaplamalarla katyon bağlama ya da ters işaretlisi alınacak olursa katyon koparma enerjileri bulunmuştur. Enerji hesaplamaları ortamın dielektrik sabitini suya ve asetonitrile göre değiştirerek çözücü ortamında da tekrarlanmıştır. Endüstriyel

uygulamaları bakımından sulu ortamda katyon bağlama özellikleri nedeniyle dikkat çeken ve bu çalışmaya konu olan kumarin halkalı taç eter moleküllerinin özelliklerinin yapıyla nasıl değiştiğinin, katyonlara karşı olan seçiciliklerinin mekanizmasını anlamak için sulu ortamda MD simülasyonları yapılmıştır. Son bölümde ise YFT hesaplamalarıyla MD simülasyon hesapları arasında köprü oluşturarak birbirine bağlayacak olan ab-initio MD simülasyonları yapılmıştır. Burada atom-atom etkileşimleri COMPASS kuvvet alanı kullanılarak değil YFT yöntemi kullanılarak daha hassas bir biçimde hesaplanabilmektedir. Üç bölümde elde edilen sonuçlar bir araya getirilerek çalışılan moleküllerin optik özelliklerinden katyon seçiciliklerine ve katyonun bağlanma sürecindeki difüzyon mekanizmasından, katyon-boşluk ilişkilerine kadar konu ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir.

Hesaplamalar İ.T.Ü. Kimya Bölümü'ndeki dört çekirdekli sunucularda, İ.T.Ü.Bilişim Enstitüsü'ndeki Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezi (YBHM) 'deki ve Anadolu YBHM' deki çok işlemcili Sun Solaris ve HP küme bilgisayarlarında, ve grid üzerinden TÜBİTAK'taki çok işlemcili küme bilgisayarlarında İ.T.Ü. lisanslı Gaussian 2003 -D.01 [76] ve Material Studio 4.01 [77] yazılımları kullanılarak yapılmıştır.

3.1 Geometri Optimizasyonları

Geometri optimizasyonları YFT yöntemiyle [47, 48] B3LYP fonksiyoneli [50] ve 6-31g(d) baz seti kullanılarak yapılmıştır. YFT çok elektronlu büyük moleküllerde elektron korelasyonlarını iyi hesaplayan bir yöntem olarak, son zamanlarda kullanılan neredeyse tek yöntem haline gelmiştir [78-79]. Moleküller, kendisini oluşturan çıplak taç eter halkasından başlanarak önce kumarin halkalarının ilave edilmesi daha sonra katyonun ilave edilmesiyle aşama aşama optimize edilmiştir. Bazı moleküller, mevcut X ışını kristal yapı analiz sonuçlarıyla kıyaslanarak YFT metodunun doğru bir geometri verip vermediği test edilmiştir. Her aşamada uyarılmış seviyeler de optimize edilerek enerjileri hesaplanmıştır.

3.2 ZBYFT Yöntemi İle Uyarılmış Seviyelerin Enerjilerinin Hesaplanması

Moleküllerin geometri optimizasyonundan sonra ZBYFT yöntemiyle uyarılmış seviyelerin enerjileri optimizasyonda kullanılan aynı baz seti ve fonksiyonelle (B3LYP/6-31g(d)) hesaplanmıştır. Bu seviyeler arasındaki olası elektronik geçişlere ait dalga boyları ve şiddetler bulunarak teorik UV spektrumları elde edilmiştir.

Molekölün ta eterden başlanarak büyütülmesi esnasında UV spektrumlarının çizilmesi, kumarinin ve katyonun eklenmesiyle ta eterin UV bölgesindeki ışıkla etkileşiminin ya da optik özelliklerinin yapısal değişikliklerden nasıl etkilendiğinin anlaşılmasına olanak sağlamıştır.

3.3 UV Eğrilerinin izilmesi

ZBYFT yöntemi ile elde edilen en düşük 20 elektronik geçişe ait dalga boyları ve şiddet değerleri elde kaydedilerek grubumuzda yazılan bir Fortran programı ile deneysel spektrumlara benzeyecek hale getirilmiştir. Bunun için en büyük şiddet değeri 1 olacak şekilde bir ölçeklendirme yapılmıştır. şiddet y-eksenine, dalga boyu x-eksenine gelecek şekilde çizilen spektrum bir çizgi spektrumudur. izgi spektrumundan eğri spektrumuna geçiş ise şöyle gerçekleştirilmiştir: Yüksekliği şiddet değeri kadar olan, her çizginin bulunduğu dalga boyunda maksimumu olan Gaussian fonksiyonlarının toplamı çizildiğinde sonuçta elde edilen eğri tipik bir UV spektrum eğridir. Teorik spektrumlar deneysel spektrumlarla bazı sistemler için karşılaştırılmıştır [80]. UV spektrumlarındaki değişiklikler yorumlanmaya çalışılarak elektronik yapıyla olan ilişkisi aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu moleküllerdeki UV bölgesinde ışık soğurma özelliği, kumarin halkasının ta eterlere kazandırmış olduğu bir özelliktir. Bu sayede, yapısal değişikliklerle kumarin kısmındaki elektron yoğunluğu veya π -sisteminin kararlılığı arasındaki ayrıca katyonun varlığında farklılaşan taç eter piklerindeki kaymalarla katyon ilgisi arasındaki korelasyonlara bakılmıştır.

3.4 Baz Hatalarına Göre Düzeltilmiş Bağlanma Enerjilerinin Hesaplanması

Katyonun taç eter tarafından tutulma enerjileri hesaplanırken BSSE düzeltilmiş bağ enerjileri kullanılmıştır. Etkileşimde bulunan iki veya daha fazla molekülün farklı baz fonksiyonlarını kullanmalarından kaynaklanan hatalara BSSE denir. Bu hatayı düzeltebilmek için, moleküllerin aynı baz fonksiyonlarını kullanmalarını sağlayabilmek için, bütün moleküllerin enerjileri aynı sistemde hesaplanmıştır. Bunun için B3LYP/6-31g(d) counterpoise=2 anahtar kelimesi kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.

Çalışılan moleküllerin çözücü içindeki enerji değerleri hesaplanırken enerji hesaplamalarında tek noktada daha büyük bir baz olan 6-31+g(d) bazı ile hesap yapılmıştır. Bu baz ile yapılan enerji hesaplamaları 6-31g(d) bazı ile yapılan

hesaplama sonuçlarına göre daha doğru sonuçlar vermektedir. Çözücü etkisi IEF-PCM (integral equation formalism polarized contining model) metodu ile hesaplanmıştır [81].

3.5 Metal Katyonu-Oksijen Mesafesine Bağlı Olarak Değişen Enerjilerin Hesaplanması

Katyonlu moleküllerin optimizasyonundan sonra, katyon bulunduğu konumdan z-yönünde molekülden belli mesafe adımlarıyla uzaklaştırılarak her adımda tek nokta enerjisi hesaplanmıştır. Bu hesaplamanın amacı enerjinin sabit kaldığı ya da sabit kalmaya başladığı iyon-molekül mesafesini bularak bu mesafenin iyon büyüklüğüyle nasıl değiştiği ve simülasyon çalışmaları sırasında gerek duyulan etkileşim çapı hakkında bilgi sahibi olmaktır. Daha sonra iyonun moleküle koordine olduğu sistemin toplam elektronik enerjisi iyon-molekül mesafesine göre çizilerek, iyonun Li^+ , Na^+ , ve K^+ olması halinde grafiğin nasıl değiştiği incelenmiştir.

3.6 Moleküler Dinamik Simülasyonları

MD simülasyonları DISCOVER modülü içinde yer alan MD yazılımı ile ve COMPASS [82] kuvvet alanı uygulanarak yapılmıştır. Bağlı olmayan atomlar arasındaki etkileşimler van der Waals ve Coulomb etkileşimleri olarak tanımlanmıştır. Etkileşim yarı çapı ortamda yüklü atomlar olması nedeniyle mümkün olduğunca geniş tutularak 9,5 Å alınmıştır. Simülasyonlar kanonik toplulukta, yani atom sayısı (N) , toplam hacim (V) ve sıcaklığın (T) sabit tutulduğu bir toplulukta gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığı 300 Kelvin’de sabit tutmak için Berendsen termostatu [57] kullanılmıştır. Simülasyon kutusu tüm açılar dik açı olan kübik bir kutu olup boyutları, sistemin yoğunluğunun suyun yoğunluğuna yani 1,00 g/cm³’ e eşit olabilmesi için her 3 boyutta da 18,6 Å alınmıştır. Simülasyon kutusu periyodik bir kutudur ve birim hücrede 198 su molekülü, 1 taç eter molekülü, 1 katyon (Li^+ , Na^+ , K^+) ve yük dengesini sağlamak için Cl^- iyonu olacak şekilde modellenmiştir. Su molekülü sayısı sulu ortam etkileşmelerini doğru bir biçimde hesaplayacağımız minimum sayıda alınmıştır. Su molekülü sayısının daha fazla alınması simülasyon sürelerini çok uzatacağından hesap açısından elverişli bir sistem olmamaktadır. Literatürde de benzer bir çalışmada su molekülü sayısı aynı alınmıştır [83]. Simülasyon çalışmaları gerçek su moleküllerinin varlığında ve H-bağı

etkileşimlerinin hesaba katıldığı bir ortamda gerçekleştirilebildiği için bağlanma enerjileri açısından YFT sonuçları kadar hassas olmasa da her yöntemi kendi içinde ve 3 farklı iyon için kıyasladığımızdan göreceli olarak iyona bağlı değişimler konusunda güvenilir sonuçlar vermektedir. Bu çalışmalar Li^+ , Na^+ , K^+ ile sadece 5a, 5b ve 5c molekülleri için yapılmıştır. Simülasyonla yapılan hesaplamalarda sadece taç eter halkasının büyüklüğü değiştirilmiş, kumarinin taç eter halkasına bağlanma pozisyonunun ve süstitüentlerin etkisine YFT ve ZBYFT ile yapılan hesaplamalarla bakıldığında burada bakılmamıştır. Yapıda bulunan tüm atomların yükleri YFT yöntemi ile hesaplanmış DBO yükleri (Ekler Tablo A 3) olup simülasyon sırasında sabit tutulmuşlardır. Su atomlarının yükleri ise aynı yöntemle O (-0,4) ve H (+0,2) elektrostatik yük birimi (eyb) olarak bulunmuştur. Taç eter oksijenlerinin ortalama yük değerleri ise -0,5 ila -0,6 eyb arasında değişmektedir. Bu oksijenler (+) yüklü iyonların koordinasyonu için daha tercih edilir bir konumdadır. Başlangıçta su molekülleri gelişigüzel olarak yerleştirilmiştir. Taç eter molekülü kutuda belirli bir yere, katyon ise taç eter halkasının merkezine z- yönünde 7 Å uzaklığa yerleştirilmiştir. Başlangıç yapısı tüm moleküllerin simülasyonlarında aynı alınmıştır. Sistemin 300 K' de 300 ps boyunca dinamiği izlenmiş, sonraki analizler için tüm atomların kartezyen koordinatları 0,5 ps aralıklarla kaydedilmiştir. Zaman adımı 1 fs alınmıştır. Katyonun taç eterin merkezine koordine olmasından sonra 100 ps süre ile katyonun boşluk içindeki davranışı izlenmiştir. Analiz kısmında taç eter oksijenlerinin katyona olan uzaklıklarının zaman ortalamaları alınarak YFT yöntemi ile bulunmuş uzaklıklar ile karşılaştırılmıştır. Daha sonra katyonlu taç eterin (A), katyonsuz taç eterin (B) ve sadece katyonunun (M) 198 su molekülü içindeki, ayrıca 198 su molekülünün tek başına simülasyonları yapılarak sistemlerin toplam enerjileri ortalama bir değer olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan enerjiler kullanılarak katyon bağlama enerjileri bulunmuştur. Son olarak, katyonun taç etere koordine olma aşamasında katyonun koordinatları kaydedilerek taç eter oksijenlerine olan mesafelerin zamanla değişimi ve YDK değerleri hesaplanmıştır. YDK değerlerinin zamana göre değişim doğrusunun eğiminden Einstein denkleminde [84] göre difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.

3.6.1 Difüzyon katsayısının hesaplanması

Difüzyon katsayıları katyonun başlangıç konumuna göre yer değiştirme karelerinin zamana göre değişiminden Eşitlik 3.1' de verildiği gibi hesaplanmıştır.

$$D_z = \frac{1}{6N_z} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_z} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle, \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1 genel bir difüzyon denklemi olup buradaki N_z bizim sistemimizdeki iyon sayısını $r_i(0)$ ve $r_i(t)$ iyonun başlangıçtaki ve zaman içinde değişen mesafesini, $\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle$ ise iyonun YDK değerlerini göstermektedir. Eşitlik 3.2' de genelleştirilmiş Einstein denklemi verilmektedir.

$$\langle r^2 \rangle = C t^a \quad (3.2)$$

Bu denklemdeki C bir sabit sayıyı a ise $\ln$ (YDK) vs $\ln(t)$ doğrusal grafiğinin eğimini göstermektedir. Eğer $a=1$ ise bu denklem difüzyon katsayısı hesaplamak için kullanılabilir. Eşitlik 3.3' de verilen denkleme göre k sistemin boyutunu göstermektedir.

$$\langle r^2(t) \rangle = 2kDt \quad (3.3)$$

3 boyuttaki bir difüzyon için Eşitlik 3.3 Eşitlik 3.4 'e dönüşmektedir.

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt \quad (3.4)$$

Böylece difüzyon katsayısı YDK vs. zaman grafiğinin eğiminden eşitlik 3.5 kullanılarak hesaplanır.

$$D = \text{eğim} / 6 \quad (3.5)$$

3.7 Ab- initio Moleküler Dinamik Simülasyonları

Ab-initio moleküler dinamik simülasyonları 5a, 5b, ve 5c serisi için yapılmıştır . Ayrıca 5b serisinin Cosmo metodu [85] ile ortamın dielektrik sabiti değiştirilerek su ve asetonitril içinde simülasyonlar tekrarlanarak çözücü etkisi incelenmiştir. Hesaplar NVT topluluğunda 0,5 ps süresince 1 fs adımlarla Nose termostadı kullanılarak yapılmıştır. Atomik potansiyeller hesaplanırken bir YFT yöntemi olan BLYP [86-87] kullanılmıştır. Baz olarak YFT hesaplamalarımızda kullandığımız 6-31g(d) ile aynı kalitede olan DND [88] bazı seçilmiştir. Katyon başlangıçta , taç eter düzlemine 6-7 Å uzaklıkta olacak şekilde gelişigüzel bir yere yerleştirilmiştir. Her on adımda bir katyon ile taç eter oksijenleri arasındaki mesafeler ölçülerek, katyonun zaman içinde taç eter düzlemine yaklaşması izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar yorumlanarak farklı katyonların taç eter molekülleri tarafından tutulmalarının çözücüsüz ve çözücülü ortamlardaki dinamiği incelenmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 YFT Yöntemiyle ile Elde Edilen Sonuçlar

Katyonsuz moleküllerin YFT yöntemiyle B3LYP/6-31g(d) seviyesinde yapılan optimizasyonları sonucunda elde edilen minimum enerjili geometrileri Ekler bölümünde Şekil A. 1 'de verilmiştir. Tüm şekil ve grafiklerde katyonlar, Li^+ mavi, Na^+ kavuniçi ve K^+ yeşil renkte olacak şekilde gösterilmiştir.

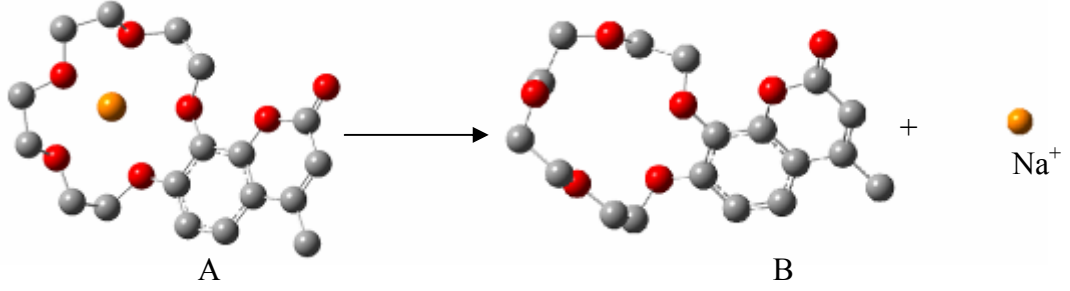
Katyon içermeyen I. grup moleküllerin UV bölgesindeki (200 nm - 400 nm) deneysel ve teorik olarak gaz fazında ile asetonitril çözücü ortamında hesaplanmış maksimum soğurma pik dalga boyları Tablo 4.1'de verilmektedir.

Tablo 4. 1 Taç Eter Moleküllerinin (M) Maksimum UV Soğurma Pik Dalga Boyları (nm)

M	Deneysel	Teorik Gaz Fazı	Teorik Asetonitrilde	M	Deneysel	Teorik Gaz Fazı	Teorik Asetonitrilde
6h	313	297	313	5h	340	329	344
6i	314	298	322	5i	323	322	344
6j	314	299	311	5j	342	334	347
6k	313	299	324	5k	342	334	347
6n	335	335	346	5l	347	350	361
6o	358	340	350	5m	347	353	361

Kumarinsiz taç eterler UV bölgesinde soğurma yapmadıkları halde, kumarin halkalarının eklenmesiyle UV bölgesinde soğurma yaptıkları gözlenmiştir. Asetonitril ortamında elde edilen maksimum UV soğurma pik dalga boyları, deneysel dalga boyları ile daha iyi uyum göstermektedir. . Sübstitüentin fenil gibi aromatik bir grup olması halinde kumarin halkalarının kararlılığı arttığından dolayı bu halkaların homo-lumo geçişlerine ait maksimum pik dalga boyu daha yüksek dalga boyuna kaymıştır. Kısa alkil zincirleri yerine fenil halkasının gelmesiyle maksimum pik dalga boylarında kırmızı bölgeye doğru 20 nm kadar kayma olmuştur. Kumarin halkalarının, kumarinsiz taç eter moleküllerinin optik özelliklerini iyileştirdiği, aromatik halkalar nedeniyle moleküllerin polar çözücü ortamından etkilendiği ve UV bölgesindeki spektroskopik davranışının deneyselle yaklaştığı görülmüştür.

Bu gruptaki 5i, 5h, 6i,6h,ve 6k molekülleri için ayrıca sodyum katyonu bağlama reaksiyon enerjileri hesaplanmıştır (Eşitlik 4.1). Reaksiyon şematik olarak Şekil 4.1’de gösterilmektedir. BSSE göre düzeltilmiş reaksiyon enerji değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4. 1 Reaksiyon şeması

$$\text{Sodyum Koparma Enerjisi} = [E(B) + E (Na^+)] - E(A) \quad (4.1)$$

Tablo 4. 2 Bazı Moleküllerden Sodyum Koparmak İçin Gerekli Enerjiler (Kkal/mol cinsinden) (B3LYP/6-31+g(d))

Molekül	Enerji (kkal/mol)	Molekül	Enerji (kkal/mol)
6h	84, 05	15C5	91, 52
6i	98, 93	18C6	103, 59
6k	98, 07	B15C5	86, 03
5h	83, 19	B18C6	100, 91
5i	96, 24		

Enerjiler kumarin halkasının taç etere bağlanma pozisyonuna bağlı olarak (5h ve 6h, 5i ve 6i) önemli ölçüde değişmedikleri, değişimin 1-3 kkal/mol arasında olduğu, 6h ve 6i moleküllerinde yani kumarin halkasının taç eter halkasına daha yakın bağlandığı moleküllerde sodyum iyonunun bu nedenle biraz daha iyi tutulduğunu söylemek mümkündür. Sübstitüentin –CH₃ ya da H olması (6i ve 6k) enerjide bir değişikliğe yol açmamıştır. En büyük değişiklik taç eter halkasının büyümesiyle olmuştur. Sodyum iyonu 18c6 halkasına, 15c6 halkasına nazaran çok daha iyi bağlanmaktadır. Aradaki enerji farkı 5h ve 5i için 13 kkal/mol, 6h ve 6i için 14 kkal/mol, 15c5 ve 18c6 için 12 kkal/mol ve B15c5 be B18c6 için ise 15 kkal/mol kadardır. Sonuç olarak bu moleküllerde taç eter halkasının bir oksijen köprüsü kadar (-CH₂ – O - CH₂ -) büyümesi ile yapıdan sodyum koparmak için gerekli enerji 12-15 kkal/mol arasında artmaktadır. Sodyum koparma enerjisi çıplak taç eter halkaları

için kumarinli hallerinden 3-5 kkal/mol, kumarinli taç eter halkaları için ise süstitüentli hallerinden 2-4 kkal/mol daha yüksektir. Kromoforik bir grubun yapıya sokulmasıyla taç eter halkalarını spektroskopik özellik kazanırken iyon bağlama kapasitelerinde yaklaşık % 1-2' lik bir azalma olmaktadır. Kromoforik gruba eklenen kısa alkil zincirleriyle bu azalma biraz daha artmaktadır. 6 serisinde kumarin halkalarının taç etere daha yakın bir pozisyondan bağlanması nedeniyle kumarin yapısı 5 serisine göre daha kararsız hale gelmektedir. Çıplak 6 oksijenli taç eter halkaları, çift sayıda oksijen atomu içermeleri nedeniyle simetriden dolayı 5 oksijenli halkalara nazaran daha kararlı olmaktadır. Bu iki etkiden dolayı 6 oksijenli taç etere sahip olan 6 serisinin sodyum bağlama kapasitesindeki azalma %7' ye kadar çıkmaktadır. Ne var ki molekülün büyüklüğü ve katyonlu yapının kazanmış olduğu yaklaşık 100 kkal/mol'lük bir kararlılık, UV bölgesinde soğurma ve floresans özellikleri gibi elde edilen kazanımlar bu azalmanın ihmal edilebileceği sonucunu doğurmaktadır.

I. grup moleküllerde sadece sodyum iyonu ile başlayan çalışmaların ilginç sonuçlar vermesi nedeniyle II. grup moleküllerde genişletilmiştir. Bu gruptaki moleküllerin sadece Na^+ bağlama enerjileri değil aynı zamanda Li^+ ve K^+ bağlama enerjileri de bulunarak iyon büyüklüğü ile halka büyüklüğü arasındaki uyumun enerjilere nasıl yansıdığı anlaşılmıştır. Başlangıç konumlarında metal üzerindeki (+1) eyb optimizasyon sonucunda metalin iyi koordine olabilmesine bağlı olarak 0,1 eyb kadar azalsa da pozitif yük her zaman metalin üzerinde kalmıştır. Katyon tutma özelliğini doğuran en önemli faktör metalin yükü ile taç eter oksijenlerinin ortaklaşmaması elektron çiftleri arasındaki elektrostatik etkileşmelerdir. Bu oksijenler üzerindeki elektron yükü taç etere eklenen kumarin halkaları ile arttırılabilirse elektrostatik etkileşmenin şiddeti de doğal olarak artacaktır. Bu nedenle taç eter halkası üzerindeki elektron yoğunluğuna bağlı olarak metal katyonu ile taç eter oksijenleri arasındaki uzaklıklara bakılmıştır (Tablo 4.3).

12c4 tipi halkalı moleküllerde (a ve d serisi), Li^+ iyonu taç eter oksijenlerine 1,9-2,0 Å uzaklıkta ve ve tüm oksijenlere eşit mesafede bulunmaktadır. Na^+ iyonu oksijenlere ortalama olarak 2,3 Å uzaklıkta ve eşit mesafededir. K^+ iyon mesafesi 2,6 Å ila 3,4 Å arasında değişmektedir. Bu sonuç potasyum iyonunun bazı taç eter oksijenlerine daha yakın olduğunu, halka boşluğu üzerinde merkezden uzak bir yere koordine olduğunu ve boşluğa daha fazla yaklaşmadığını göstermektedir. 15c5 tipi

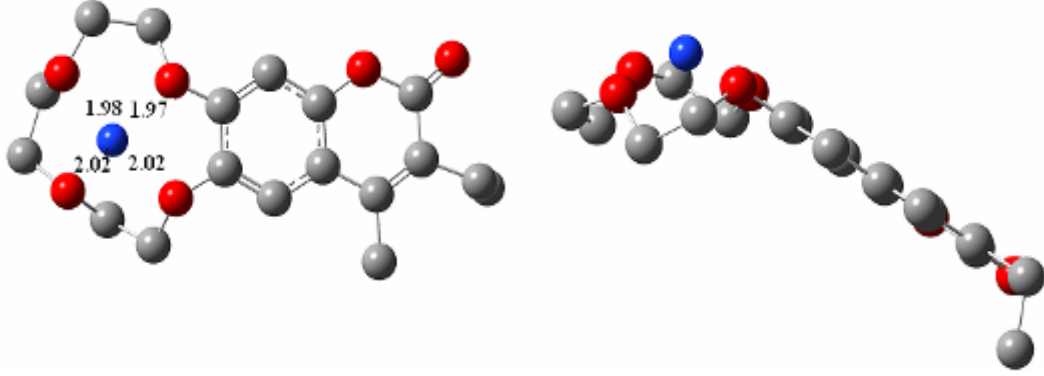
halkalı moleküllerde (b ve e serisi), Li^+ iyonunun taç eter oksijenlerine olan mesafesi 0,1 Å kadar artarken Na^+ iyonu mesafesi değişmemiştir. K^+ iyonu ise oksijenlere yaklaşılarak 2,76 Å uzaklıkta ve tüm oksijenlere eşit mesafededir. 18c6 tipi halkalı moleküllerde (d ve f serisi), Li^+ iyonu mesafesi 2,08 ila 2,47 Å arasında değişmektedir.

Tablo 4. 3 Metal iyonu ile taç eter oksijenleri arasındaki mesafeler (Å)

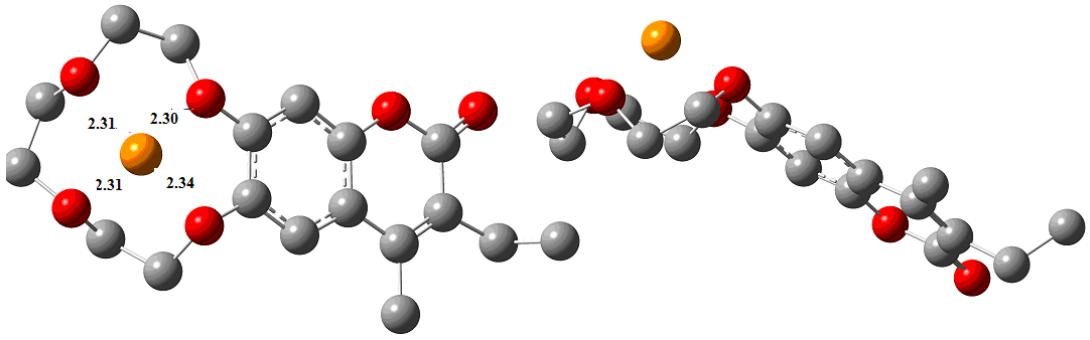
	5A				5B					5C					
Li ⁺	1,98	2,02	1,97	2,04	2,08	2,10	2,04	2,10	2,06	2,08	2,08	2,11	2,43	2,37	2,22
Na ⁺	2,30	2,31	2,31	2,34	2,37	2,30	2,34	2,34	2,33	2,38	2,38	2,38	2,38	2,39	2,39
K ⁺	2,72	2,60	2,73	3,41	2,73	2,76	2,77	2,85	2,87	2,79	2,81	2,76	2,78	2,81	2,81
	5D				5E					5F					
Li ⁺	1,88	1,89	1,85	1,85	2,05	2,02	2,08	2,22	2,06	2,28	2,23	2,12	2,26	2,29	2,20
Na ⁺	2,32	2,33	2,31	2,34	2,34	2,3	2,35	2,33	2,33	2,38	2,38	2,38	2,38	2,39	2,38
K ⁺	2,60	2,73	3,02	2,77	2,73	2,71	2,70	2,75	2,74	2,8	2,76	2,78	2,79	2,82	2,79
	6A				6B					6C					
Li ⁺	2,02	1,97	1,93	2,00	2,12	2,01	2,13	2,06	2,09	2,21	2,22	2,19	2,24	2,17	2,33
Na ⁺	2,31	2,34	2,31	2,33	2,39	2,30	2,34	2,37	2,31	2,35	2,36	2,36	2,38	2,37	2,40
K ⁺	2,75	2,97	2,79	2,60	2,71	2,73	2,75	2,71	2,72	2,79	2,76	2,80	2,78	2,80	2,79
	6D				6E					6F					
Li ⁺	1,88	1,84	1,84	1,90	2,12	2,01	2,13	2,06	2,08	2,23	2,21	2,19	2,23	2,18	2,31
Na ⁺	2,34	2,31	2,34	2,31	2,40	2,30	2,34	2,36	2,31	2,31	2,33	2,41	2,40	2,37	2,31
K ⁺	2,72	2,95	2,79	2,60	2,71	2,73	2,74	2,71	2,73	2,80	2,86	2,82	2,76	2,78	2,78

12c4 tipi halkalı moleküllerde (a ve d serisi), Li^+ iyonu taç eter oksijenlerine 1,9-2,0 Å uzaklıkta ve ve tüm oksijenlere eşit mesafede bulunmaktadır. Na^+ iyonu oksijenlere ortalama olarak 2,3 Å uzaklıkta ve eşit mesafededir. K^+ iyon mesafesi 2,6 Å ila 3,4 Å arasında değişmektedir. Bu sonuç potasyum iyonunun bazı taç eter oksijenlerine daha yakın olduğunu, halka boşluğu üzerinde merkezden uzak bir yere koordine olduğunu ve boşluğa daha fazla yaklaşmadığını göstermektedir. 15c5 tipi halkalı moleküllerde (b ve e serisi), Li^+ iyonunun taç eter oksijenlerine olan mesafesi 0,1 Å kadar artarken Na^+ iyonu mesafesi değişmemiştir. K^+ iyonu ise oksijenlere yaklaşılarak 2,76 Å uzaklıkta ve tüm oksijenlere eşit mesafededir. 18c6 tipi halkalı moleküllerde (d ve f serisi), Li^+ iyonu mesafesi 2,08 ila 2,47 Å arasında değişmektedir. Halka boşluğunun büyümesi ile Li^+ boşluk içinde bir tarafa kaydığı görülmektedir. Na^+ iyonu merkezde 2,38 Å mesafede bulunmakta ve boşluğa iyi koordine olmuş durumdadır. K^+ iyonu düzleme ve merkeze yaklaşmış, halkanın büyümesi ile taç eter oksijenleriyle daha iyi etkileşebilmekte ve yaklaşık 2,8 Å uzaklıkta bulunmaktadır. Katyonların boşluk içindeki pozisyonları ve taç eter

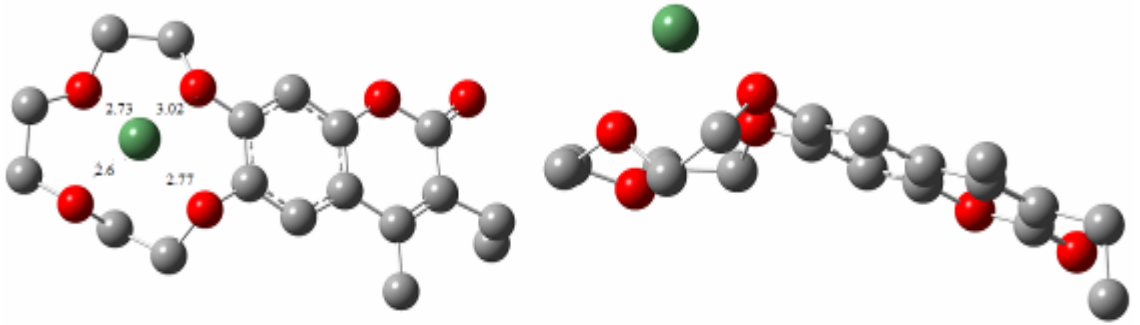
düzlemine yakınlıkları, komplekslerin önden ve yandan çizilmiş şekillerinde daha iyi görülebilmektedir (Şekil 4.2 - 4.10).



Şekil 4. 2 5aLi molekülünün önden (solda) ve yandan (sağda) görünümü

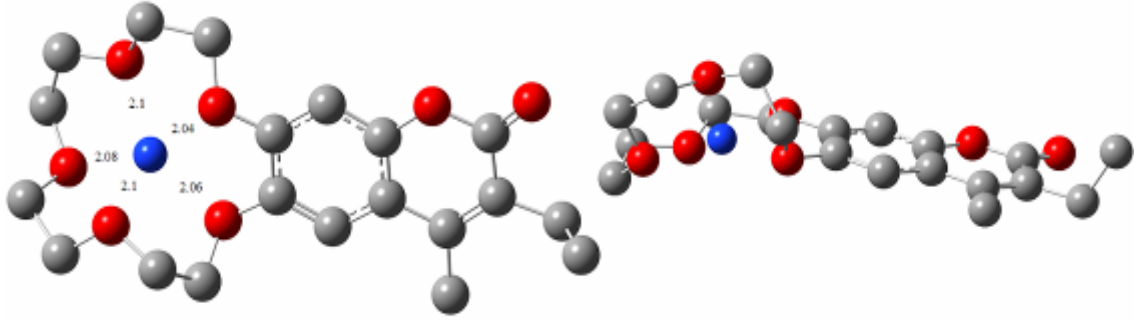


Şekil 4. 3 5aNa molekülünün önden (solda) ve yandan (sağda) görünümü

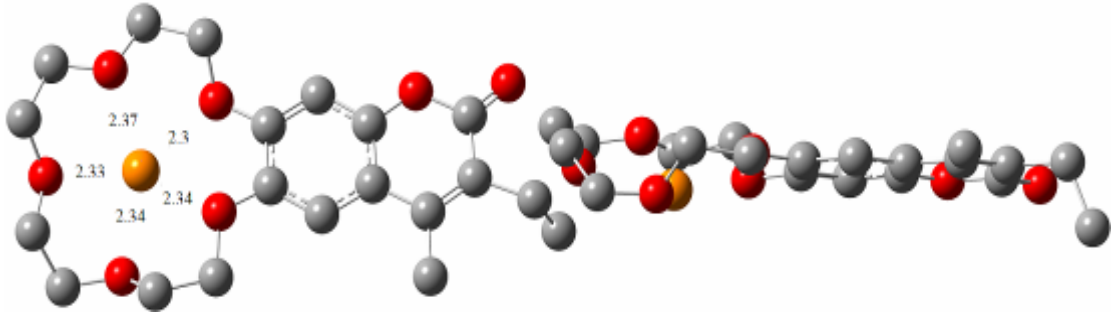


Şekil 4. 4 5aK molekülünün önden (solda) ve yandan (sağda) görünümü

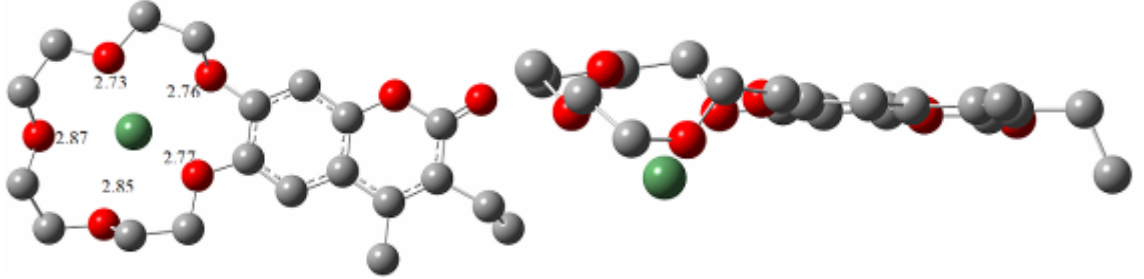
Bu gösterimlerde atomlar aynı büyüklükte çizildiği için boşluk çapı ile iyon çapı arasındaki uyum tam olarak görülmemektedir. Bu uyumun görsel olarak daha iyi algılanabilmesi bakımından doğru büyüklüklerde çizilmiş olan şekiller aşağıda verilmektedir.



Şekil 4. 5 5bLi molekülünün önden (solda) ve yandan (sağda) görünümü

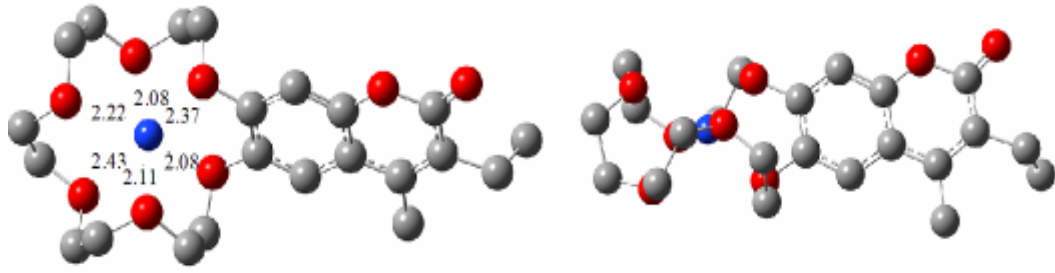


Şekil 4. 6 5bNa molekülünün önden (solda) ve yandan (sağda) görünümü

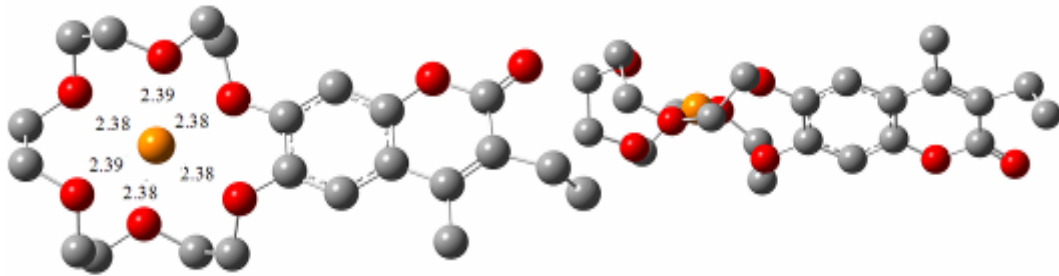


Şekil 4. 7 5bK molekülünün önden (solda) ve yandan (sağda) görünümü

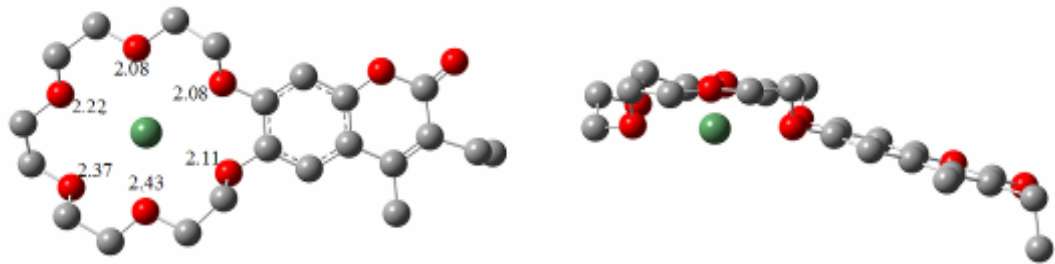
Şekillerde, metalin taç eter oksijenlerine olan uzaklığı Å cinsinden belirtilmiştir. Tüm mesafelerin eşit olması özellikle çift sayıda oksijen içeren halkalı yapılarda katyonun merkezde koordine olduğunu göstermektedir. Aşağıda tartışılacak olmasına rağmen şekillerin yanıltıcı olmaması bakımından burada da vurgulanması gereken nokta şudur: Tüm kompleksler kararlı, iyon koparma enerjileri pozitif ve yüksek bir değerdir. İyonlu yapıların UV spektrumundaki değişikliklerden iyonun tüm yapılarda kuvvetli bir koordinasyon bağı oluşturduğu ve taç eter halkası atomları ile etkileşim içinde olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4. 8 5cLi molekülünün önden (solda) ve yandan (sağda) görünümü

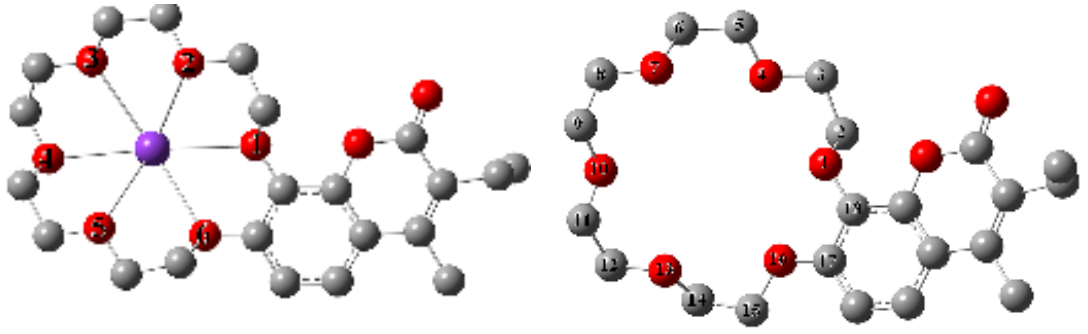


Şekil 4. 9 5cNa molekülünün önden (solda) ve yandan (sağda) görünümü



Şekil 4. 10 5cK molekülünün önden (solda) ve yandan (sağda) görünümü

Oksijen atomlarının numaralandırılması bazı sonuçların sunulmasında kolaylık sağlayacağı için, kumarin oksijenine en yakın olan oksijen atomu 1 numara olacak şekilde saat yönünün ters yönünde arttırılarak yapılmıştır. Eğer taç eter halkasındaki tüm atomlar numaralandırılacak olursa yine 1 numaralı oksijenden başlanarak atom numaraları saat yönünün ters yönünde artacak şekilde yapılmıştır. Atom numaraları tez boyunca aynı tutulmuştur (Şekil 4.11).



Şekil 4. 11 6c Molekülü Üzerinde Taç Eter Atomlarının Numaralandırılmasının Gösterilmesi

Düzlemsel olmayan makro halkaların optimizasyonları çok kolay olmamaktadır. Özellikle yukarıda bahsedildiği gibi tek sayıda oksijen içeren taç eter halkalarında simetri olmadığından optimizasyonları daha da güç olmakta gerçek minimumu bulmak için farklı yapılar denenmek zorundadır. Bulunan yapıların doğruluğu, ancak o sisteme ait mevcut X-ışını ile kristal yapı çalışması varsa test edilebilmektedir. Böyle bir çalışma $18c6K^+$ [89] ve $18c6Na^+$ [90] kompleksleri için yapılmıştır. Tablo 4.4 ve Tablo 4.5 ' de potasyumlu kompleks için teorik ve deneysel (X-ışını ile kristal yapı analizi kastedilmektedir) geometrik parametreler karşılaştırılmaktadır. Bu karşılaştırmanın dihedral açı düzlemi a,b,c,d atomlarıyla tanımlanmış ve bu harflere karşılık gelen atomlar tabloda belirtilmiştir.

Tablo 4. 4 ($18c6K^+$) Kompleksine Ait Geometrik Parametrelerin X-ışını Analizi ve YFT Sonuçlarıyla Karşılaştırılması

Atom	Mesafe (Å)		Açı (°)		Dihedral Açı (°)	
a-b-c-d	b-c		a-b-c		a-b-c-d	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
C(9)-O(1)-C(2)-C(3)	1, 42	1, 43	112, 9	113, 2	-170, 8	175, 1
O(1)-C(2)-C(3)-O(4)	1, 50	1, 51	108, 1	109, 3	-65, 2	64, 2
C(2)-C(3)-O(4)-C(5)	1, 41	1, 43	108, 9	108, 5	178, 9	171, 1
C(3)-O(4)-C(5)-C(6)	1, 42	1, 43	111, 6	115, 1	178, 1	82, 5
O(4)-C(5)-C(6)-O(7)	1, 51	1, 52	108, 2	113, 2	70, 0	60, 2
C(5)-C(6)-O(7)-C(8)	1, 42	1, 42	109, 4	108, 5	-175, 5	178, 4
C(6)-O(7)-C(8)-C(9)	1, 42	1, 42	112, 0	113, 2	-177, 4	-178, 0
O(7)-C(8)-C(9)-O(1)	1, 51	1, 51	108, 9	109, 1	-65, 3	-63, 2
C(8)-C(9)-O(1)-C(2)	1, 42	1, 43	107, 5	109, 0	-177, 5	-175, 1

Tablo 4. 5 Deneysel ve Teorik Olarak Bulunan Potasyum İyonu İle Taç Eter Oksijenleri Arasındaki Mesafelerin Karşılaştırılması (Å cinsinden)

	Deneysel	Teorik
K...O(1)	2, 770	2, 786
K...O(4)	2, 811	2, 813
K...O(7)	2, 833	2, 816

Tablo 4.6 ve Tablo 4.7 ' de sodyumlu kompleks için teorik ve deneysel geometrik parametreler karşılaştırılmaktadır.

Tablo 4. 6 (18c6Na⁺) Kompleksine Ait Geometrik Parametrelerin X-ışını Analizi ve YFT Sonuçlarıyla Karşılaştırılması

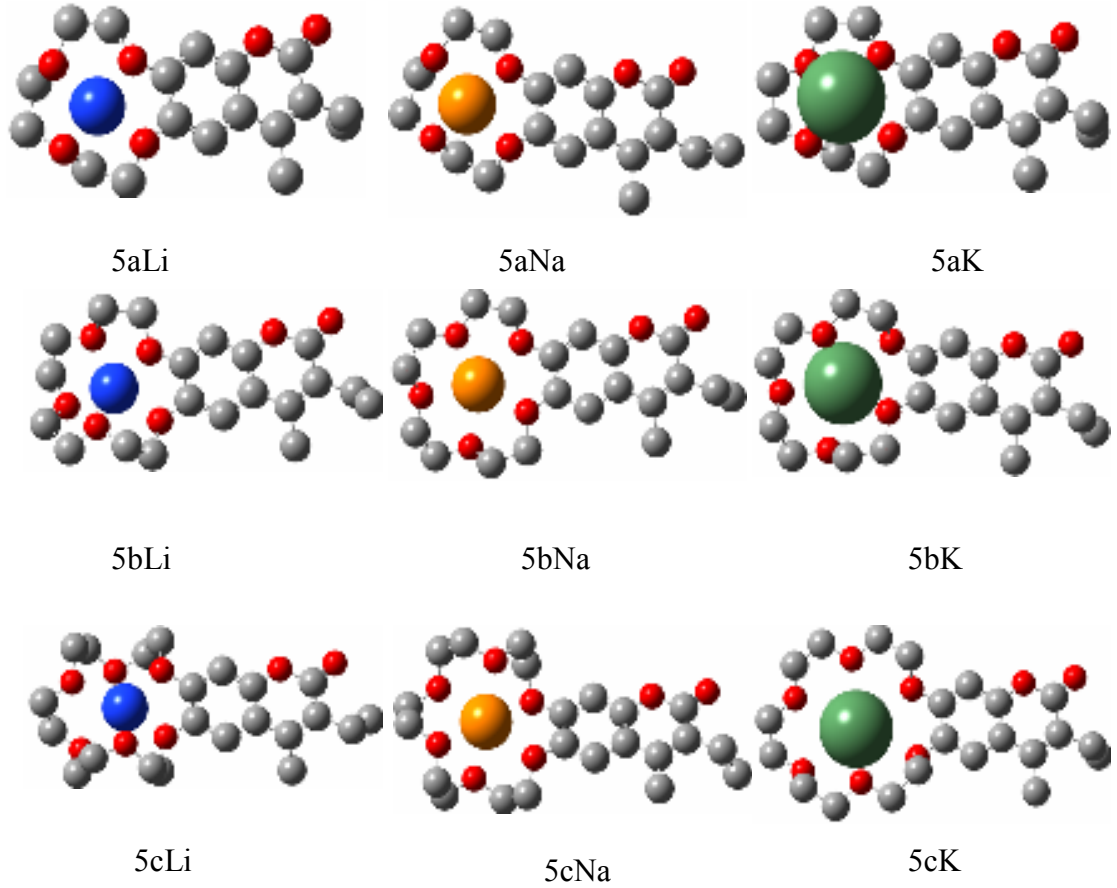
Atom	Mesafe (Å)		Açı (°)		Dihedral Açı (°)	
a-b-c-d	b-c		a-b-c		a-b-c-d	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
C(18)-O(1)-C(2)-C(3)	1, 42	1, 43	112, 2	112, 8	173, 0	162, 5
O(1)-C(2)-C(3)-O(4)	1, 50	1, 51	107, 6	108, 4	60, 7	-59, 1
C(2)-C(3)-O(4)-C(5)	1, 41	1, 43	108, 5	107, 4	-171, 3	-168, 8
C(3)-O(4)-C(5)-C(6)	1, 43	1, 43	111, 4	114, 7	-177, 4	-71, 8
O(4)-C(5)-C(6)-O(7)	1, 50	1, 52	108, 5	112, 0	-59, 4	-53, 5
C(5)-C(6)-O(7)-C(8)	1, 42	1, 42	107, 7	107, 4	-172, 6	173, 0
C(6)-O(7)-C(8)-C(9)	1, 41	1, 43	111, 9	113, 2	-176, 9	166, 5
O(7)-C(8)-C(9)-O(10)	1, 51	1, 51	107, 7	108, 1	52, 4	57, 7
C(8)-C(9)-O(10)-C(11)	1, 42	1, 42	112, 4	108, 9	70, 5	-175, 7
C(9)-O(10)-C(11)- C(12)	1, 43	1, 42	113, 9	111, 6	-172, 3	175, 7
O(10)-C(11)- C(12)-O(13)	1, 49	1, 51	108, 2	108, 9	63, 4	-57, 7
C(11)- C(12)-O(13)-C(14)	1, 44	1, 43	106, 0	108, 1	-176, 0	-166, 5
C(12)-O(13)-C(14)-C(15)	1, 42	1, 42	114, 1	113, 2	76, 8	-173, 0
O(13)-C(14)-C(15)-O(16)	1, 51	1, 52	113, 6	107, 4	46, 6	53, 5
C(14)-C(15)-O(16)-C(17)	1, 43	1, 43	111, 6	112, 0	114, 7	71, 8
C(15)-O(16)-C(17)-C(18)	1, 43	1, 43	116, 5	114, 7	-73, 7	168, 8
O(16)-C(17)-C(18)-O(1)	1, 51	1, 51	112, 1	107, 4	-58, 5	59, 1
C(17)-C(18)-O(1)-C(2)	1, 42	1, 43	107, 1	108, 4	166, 5	-162, 5

Metal ile taç eter oksijenleri mesafelerine bakıldığında deneysel ve teorik sonuçlar birbirine çok yakındır. Dihedral açılarda gözlenen 180°'ye yakın farklılıklar taç eter oksijenlerinden bazılarının molekül düzlemin altında ya da üzerinde olmasına göre oluşmuş farklılıklar olup iki geometri tamamen aynıdır. Yaklaşık 109 ° lik farklılıkların ise sp³ melezleşmesi yapan oksijen atomlarının bağ yapmamış elektronlarının tetrahedralin hangi köşesinde olduğuna bağlı olarak oluşabileceği düşünülmektedir.

Tablo 4. 7 Deneysel ve Teorik Olarak Bulunan Sodyum İyonu İle Taç Eter Oksijenleri Arasındaki Mesafelerin Karşılaştırılması

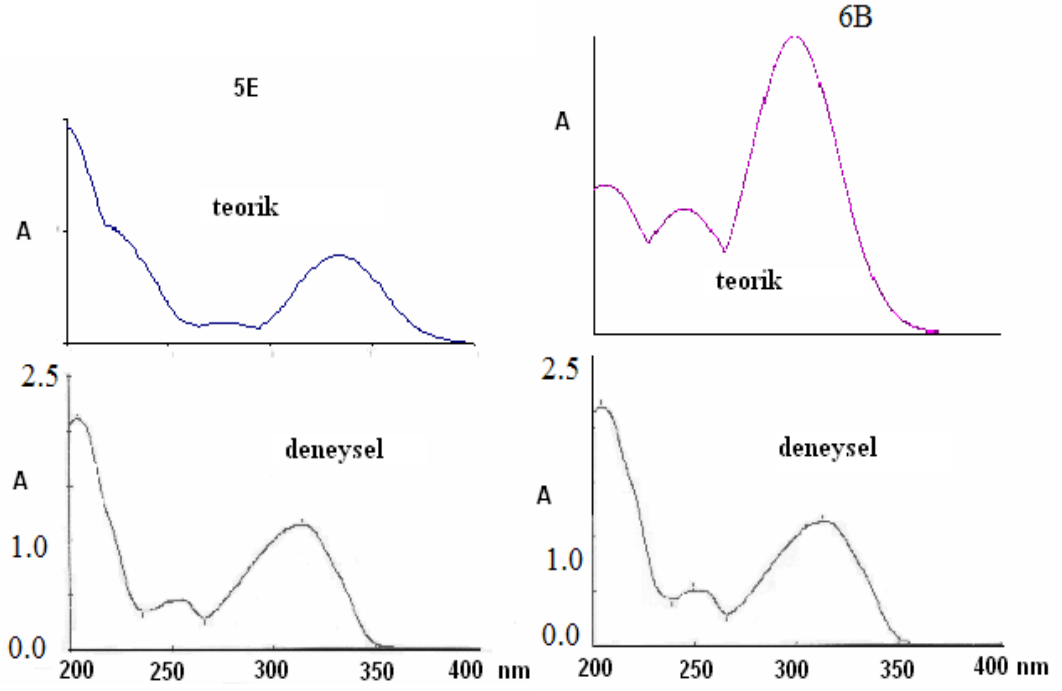
	Deneysel	Teorik
Na...O(1)	2, 6	2, 6
Na...O(4)	2, 6	2, 6
Na...O(7)	2, 5	2, 6
Na...O(10)	2, 6	2, 7
Na...O(13)	2, 4	2, 6
Na...O(16)	2, 6	2, 6

Lityum, sodyum ve potasyum iyonlarının taç eter halka boşluklarına uygunlukları ve konumları Şekil 4.12’ de verilen ve göreceli büyüklüklerine göre çizilmiş resimde daha iyi görülmektedir.



Şekil 4. 12 Katyonlu Moleküllerin Optimize Yapıları (Atomlar göreceli büyüklüklerine göre çizilmişlerdir)

UV spektrumları da mevcut deneysel spektrumlarla karşılaştırılarak gaz fazı teorik spektrumların asetonitrilde çözülerek alınmış spektrumlarla nasıl bir uyum içinde olduğu araştırılmıştır. 5e ve 6b moleküllerinin deneysel ve teorik UV spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 4.13’de verilmektedir.



Şekil 4. 13 5e ve 6b Moleküllerine Ait Deneysel Ve Teorik UV Spektrumları

Spektrumlar karşılaştırıldığında aromatik halkanın $\pi-\pi^*$ geçişine ait pikler 5 serisinde yüksek dalga boyuna, 6 serisinde ise daha düşük dalga boyuna kaymıştır. 6 serisindeki kayma daha azdır. Teorik spektrumlar 0 Kelvin gaz fazında, deneysel spektrumlar ise oda sıcaklığında çözücü olarak asetonitril varlığında elde edilen spektrumlardır. Spektrumlar birbirlerine çok benzemekle birlikte gözlenen kaymalar çözücü etkisine bağlanmıştır. 5 serisinde kumarin halkaların çözücü ile etkileşimi geometrik olarak daha engelsiz olduğu için çözücü ortamında karalılık kazandıkları söylenebilir. 6 serisinde kumarin halkaları taç eter halkasına bir pozisyon daha yakın olduğundan halkalar geometrik olarak engelli halkalardır. Çözücü ortamından çok fazla etkilenmemişlerdir.

Taç eter üzerindeki elektron yoğunluğu halkayı oluşturan hidrojen atomları dahil tüm atomlar üzerindeki toplam DBO yükleri ile ifade edilebilirler (Tablo 4.8). Taç etere koordine olan katyonun DBO yükü de Tablo 4.9 verilmektedir. Elde edilen sonuçlar ışığında, elektron yoğunluğunun bağlanma pozisyonuna göre değişmesi ve aromatik

halkalardan taç eter halkasına olan yük transferinde farklılık olması beklentisiyle yapılar incelendiğinde, halka büyüklüğü arttıkça toplam yük miktarının arttığı, kation büyüklüğü arttıkça toplam yük miktarı azaldığı. 6 serisinde bulunan moleküllerin toplam yük miktarının genel olarak 5 serisinde bulunan moleküllerden daha fazla olduğu, 6 serisinde kumarinin ta etere 5 serisine nazaran daha yakın bağlandığı için yük transferinin daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Taç eter üzerindeki yük miktarı arttıkça kasyonu daha kuvvetli çekeceği için oksijen- metal mesafeleri 6 serisinde 5 serisine göre daha kısadır. Kumarin zerine bağlanan fonksiyonel gruplar kısa alkil zincirleri olduğundan ve kumarin halkalarını aktive ya da deaktive edecek gte bulunmadıklarından, taç eter üzerindeki elektron yoğunluğuna etki etmemektedirler. Bu nedenle kısa alkil zincirlerinden oluğan sübstitüe grupların varlılığının kumarinin π - π^* pikine etki etmesi beklenmemektedir.

Tablo 4. 8 Kationlu Komplekslerde Taç Eter Halkası zerindeki Elektron Yoğunluğu (eyb cinsinden)

Molekül	Li	Na	K	Molekül	Li	Na	K
5a	-2,82	-2,81	-2,70	5d	-2,85	-2,80	-2,69
5b	-3,66	-3,60	-3,53	5e	-3,66	-3,60	-3,54
5c	-4,63	-4,52	-4,41	5f	-4,59	-4,52	-4,41
6a	-2,87	-2,83	-2,72	6d	-2,82	-2,82	-2,71
6b	-3,69	-3,63	-3,56	6e	-3,68	-3,61	-3,56
6c	-4,60	-4,54	-4,42	6f	-4,60	-4,59	-4,36

Tablo 4. 9 Ta Eter Halkası İle Koordine Olan Kationun Elektron Yoğunluğu (eyb cinsinden)

Molekül	Li	Na	K	Molekül	Li	Na	K
5a	0,89	0,95	0,96	5d	0,86	0,95	0,96
5b	0,87	0,92	0,94	5e	0,86	0,92	0,94
5c	0,89	0,92	0,92	5f	0,89	0,95	0,92
6a	0,89	0,95	0,96	6d	0,86	0,95	0,96
6b	0,87	0,94	0,94	6e	0,92	0,92	0,94
6c	0,89	0,91	0,92	6f	0,89	0,91	0,92

Taç eter halkası üzerindeki hesaplanan elektron yoğunluğu halka büyüdüğe artmaktadır, Li^{+} dan K^{+} a gidildikçe azalmaktadır. Bu durumda beklenileceği gibi metal kationun üzerideki pozitif yük ise Li^{+} dan K^{+} a gidildikçe artmaktadır. Yükteki artış veya azalış ihmal edilebilecek kadar küçük olup 0,03 ila 0,06 eyb

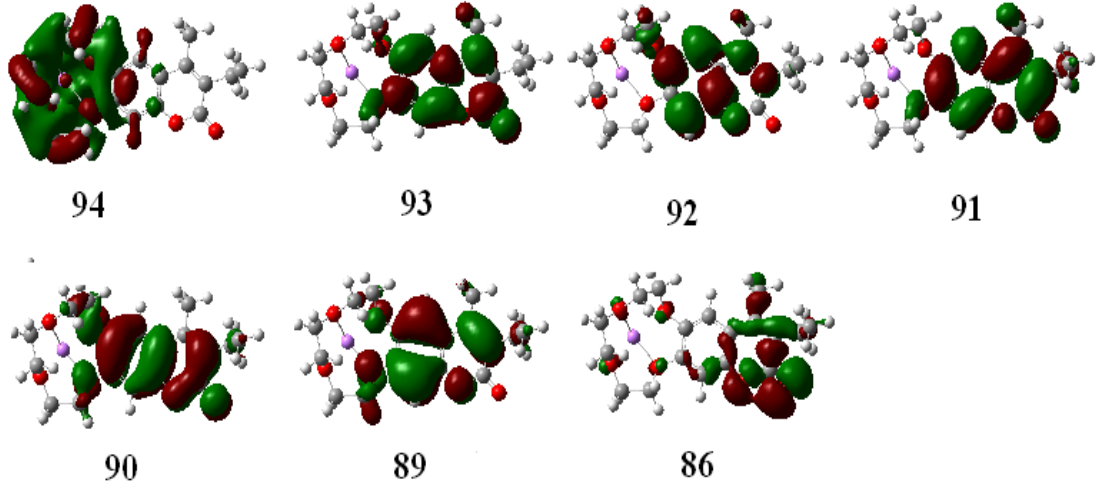
arasında değişmektedir. Birinci değer metale bağlı olarak azalma, ikinci değer ise halka büyüklüğüne bağlı artıştır.

UV bölgesinde soğurma yapmayan taç eterler kumarin halkalarının takılmasıyla optik özellik kazanırlar. Kumarin kısmının katılımıyla ve metalle kompleks oluşturduğunda taç eterlerin UV spektrumlarında gözlenen kaymaların analiz edilmiştir. Bu analiz tüm yapılar ve tüm katyonlar için yapılmış olup teorik UV spektrumlar Ekler bölümünde Şekil A.2- 13’de verilmiştir. UV spektrumları çıplak taç etere ait piklerinde gözlenebilmesi için 100 ila 400 nm aralığında çizilmiştir. Burada örnek olarak $5aLi^+$ yapısı incelenecektir. Bu moleküle ait hesaplanan 20 elektronik geçiş ve bu geçişlerin gözleendiği dalga boyları ile şiddetleri Tablo 4.10’ da verilmiştir. Bağlı şiddetler en büyük şiddet değerinin 1’e olacak şekilde yeniden ölçeklendirilmesiyle bulunmuştur. Bağlı şiddetleri 0,1 den büyük olan geçişlere ait moleküler orbitallerin molekülün hangi bölgesinde yoğunlaştığı Şekil 4.14’de gösterilmektedir.

Tablo 4. 10. $5aLi$ Molekülündeki Elektronik Geçişlere Ait Dalga Boyu ve Şiddet Değerleri

Elektronik Geçişler	Dalga Boyu (nm)	Şiddet	Bağlı şiddet	Geçişe Ait Olan Moleküler Orbital Numaraları
1	302.09	0,3414	1	90 -> 91
2	283.97	0,0001	0,0003	88 -> 91
3	264.46	0,0635	0,1862	90 -> 92
4	244.81	0,023	0,0674	90 -> 93
5	241.27	0,0401	0,1175	90 -> 93
6	224.32	0,0796	0,2332	90 -> 94
7	218.63	0,0004	0,0012	88 -> 92
8	214.97	0,0065	0,0190	90 -> 95
9	212.53	0,305	0,8934	89 -> 92
10	209.51	0,0086	0,0252	89 -> 93
11	207.87	0,0023	0,0067	88 -> 94
12	204.13	0,2189	0,6411	89 -> 92
13	202.76	0,0572	0,1676	86 -> 91
14	199.96	0,0002	0,0006	90 -> 96
15	198.17	0,0247	0,0724	85 -> 91
16	197.00	0,0004	0,0012	88 -> 93
17	196.42	0,003	0,0088	90 -> 97
18	193.55	0,3395	0,9945	89 -> 94
19	189.56	0,0107	0,0313	84 -> 91
20	187.67	0,0116	0,0340	89 -> 95

Tablo 4.10 incelendiğinde 302 nm gözlenen en yüksek şiddete sahip olan pik, aromatik halkaya ait $\pi \rightarrow \pi^*$ yada homo-lumo moleküler orbitaller arasındaki geçişe ait piktir. 224 ve 212 nm’ lerde gözlenen pikler kumarin ile taç eter halkaları arasındaki etkileşime yani bağlanma pozisyonuna ve taç eter büyüklüğüne bağlı olarak değişen piklerdir. 193, 202 ve 204 nm’ lerde gözlenen pikler ise kumarin halkalarının eklenmesiyle kırmızı bölgeye kayan, çıplak halde 150 nm gözlenen taç etere ait piklerdir. Taç eter oksijenlerinin ortaklaşmamış elektronlarına ait bağ yapmamış moleküler orbitalden lumo’ya olan yani $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait piktir. Genel olarak tüm UV spektrumları incelendiğinde, 190- 220 nm arasındaki pikler taç eterin halka büyüklüğüne ve metal koordinasyonuna bağlı olarak değişmektedir. 240- 270 nm arasındaki pikler kumarin halkasından ve taç eterin bağlanma pozisyonundan etkilenmektedir. 290-310 nm arasındaki pikler yine kumarin halkasından ve taç eterin büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. Kumarin halkasına bağlı süstitüe grubun değiştirilmesi ile 300 nm civarında beliren alçak şiddetteki piklerde küçük değişimler olmaktadır.



Şekil 4. 14 5aLi Molekülündeki Bazı Moleküler Orbitallerin Gösterimi

Tablo 4.11de verilen UVspektrumlarından elde edilen maksimum pik değerleri ayrıntılı bir şekilde analiz edilmiştir. Nötral moleküllerde, 5 serisi 12c4 yapılarında 308-309 nm, 15c5 ve 18c6 yapılarında ise 328-331 nm’ de $\pi-\pi^*$ geçişine ait pikler gözlenmektedir. 6 serisinde bu geçişler 12c4, 15c5, 18c6 yapılarının hepsinde 291-298 nm aralığında gözlenmektedir. 6 serisi moleküllerinde taç eter halkasına bağlı sistematik bir değişiklik gözlenmemektedir. Bu sonuçlar deneysel sonuçlarla da uyumludur. Nötral moleküllerin asetonitril içinde floresans spektrumlarından

bulunmuş dalga boylarına ait pik maksimumları 5 serisinde 341 nm’de 6 serisinde ise 335 nm’de gözlenmiştir [1]. Deneysel sonuçlar dalga boylarının halka büyüklüğüne bağlı olarak değişmediğini göstermektedir. Teorik olarak bulunan dalga boyları için de ortaya benzer bir sonuç çıkmakla beraber 5 serisinde taç eter halkası 12c4 ‘den 15c5’e geçildiğinde $\pi-\pi^*$ geçişlerinin çok az etkilendiği ve daha yüksek dalga boyuna kaydığı görülmüştür. Genel olarak 5 serisi taç eterler 6 serine göre bir pozisyon geriden bağlandığından aromatik halka üzerindeki pi elektron yoğunluğu daha fazladır. DBO yükleri bu sonucu desteklemektedir. Taç eter kısmına iyon bağlandığında $\pi-\pi^*$ geçişine ait pik daha düşük dalga boyuna kaymıştır. En büyük azalma 5cNa⁺ molekülünde gözlenmiştir. Taç eter kısmında kararlılık artmıştır. Aromatik halkadan taç eter oksijenlerine doğru bir yük transferi vardır. Bu transfer kumarin halkaları üzerindeki atomik yüklere bakarak da doğrulanmıştır. 5bK⁺ molekülü için elde edilen pik dalga boyu katyonsuz pik dalga boyuna eşittir. Bu da K⁺ iyonunun küçük halkalı taç eterle iyi etkileşmediğini göstermektedir. Optimize geometriler incelendiğinde K⁺ iyonunun 5b molekülü ile iyi koordine olmadığı ve iyonun taç eter halka boşluğunun üstünde durduğu görülmektedir. 6 serisinde büyük halkalı molekülde (6cLi⁺ ve 6fLi⁺) $\pi-\pi^*$ geçişine ait pik 20 nm kadar daha düşük dalga boyuna doğru kaymıştır. Na⁺ ve K⁺ içeren sistemler katyonsuz yapılarla kıyaslandıklarında, $\pi-\pi^*$ geçişine ait pikin daha düşük dalga boyuna kaydığı ve kaymaların Li⁺ iyonu içeren yapılarda daha fazla olduğu gözlenmiştir. Genel olarak 6 serisinde iyonlar 5 serisine kıyasla biraz daha iyi tutulmaktadır. Bu sonuç taç eterden katyon koparma reaksiyon enerjilerindeki değişim ile uyumludur. Kumarin kısmındaki özellikle aromatik fenil halkası üzerindeki elektron yoğunluğunun artması bu pikin kırmızı bölgeye kaymasına, azalması ise mavi bölgeye kaymasına yol açmaktadır. İyonun taç eter boşluğuna iyi koordine olması, fenil halkasındaki elektron yoğunluğunun azalmasına yol açmaktadır. Sodyum iyonu 15c5 molekülü ile potasyum iyonu ise 18c6 molekülü ile iyi etkileştiğinden 6 serisinde en düşük pik dalga boyları bu sistemlerde bulunmuştur. 5 serisinde süstitüsyonun daha uzun bir alkil zinciri olması halinde aromatik halka daha kararlı olduğundan, nötral ve iyonlu moleküldeki $\pi-\pi^*$ geçişine ait pik d,e,f serisinde (a,b,c serisine kıyasla) daha yüksek dalga boyuna kaymıştır. 6 serisinde nötral molekülde ve lityumlu molekülde kayda değer bir süstitüsyon etkisi görülmemiştir. Na⁺ iyonu 6e molekülünde (297 nm nötral →284 nm 6eNa⁺), K⁺ iyonu ise 6f molekülünde (295 nm nötral→277 nm 6fK⁺) iyi tutulduğundan en büyük mavi bölgeye kayma bu

sistemlerde gözlenmiştir. Li^+ iyonunu içeren yapıların gösterdiği eğilim 4 oksijen atomu içeren taç eter (12c4) ve 5 oksijen atomu içeren taç eter (15c5) yapılarında pikler yaklaşık olarak aynı yerlerde gözlenmektedir. Fakat şiddetleri farklıdır. 6 oksijen atomu içeren taç eter (18c6) yapılarının pikleri ise kırmızı bölgeye kaymaktadır. Na^+ iyonu içeren 18c6 moleküllerine ait pik maksimumları 12c4 ve 15c5 yapılarına göre daha düşük dalga boylarındadır. K^+ iyonu içeren taç eterlerinin UV grafikleri en düzensiz olan grafiklerdir. 240- 260 nm arasındaki pikler daha fazla belirgindir. 18c6 moleküllerine ait pikleri en fazla bu yapılarda mavi bölgeye kaymaktadır. 12c4 ve 15c5 moleküllerinin pikleri daha açık olarak birbirinden ayrılmaktadır. 15c5 moleküllerinin pikleri 12c4 moleküllerinin piklerine göre mavi bölgeye kaymaktadır.

Tablo 4. 11. UV Spektrumlarından Elde Edilen Pik Maksimumlarına Ait Dalga Boyları (nm)

	Nötr			Li			Na			K		
5a	192	272	308	196	213	302	212	263	301	213	264	300
5b	191	277	328	206	215	301	196	273	308	217	278	328
5c	221	268	328	201	258	320	197	289	289	217	258	303
5d	190	210	309	190	212	300	194	210	301	212	272	305
5e	191	279	333	194	281	328	198	262	328	261	212	311
5f	196	271	331	202	290		197	287		196	240	362
6a	191	212	291	197		291	201	215	292	217		292
6b	205	243	298	197	218	291	198	218	291	200	245	291
6c	194	241	295	199	246	275	181	256	274	184	201	264
6d	191		292	200	273	293	198	269	291	215		292
6e	197	243	297	199	215	292	192	216	284	199	245	290
6f	194	241	295	181	199	275	202	281	306	182	256	277

Katyonlu ve katyonsuz yapıların gaz fazında, baz setinden kaynaklanan hatalara göre düzeltilmiş (BSSE göre düzeltilmiş) enerjileri 6-31g(d) baz seti ile hesaplanarak katyon koparma reaksiyon enerjileri Eşitlik 4.2'deki bağıntı kullanılarak hesaplanmıştır. Reaksiyon şematik olarak Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Hesaplanan enerjiler Tablo 4.12'de verilmektedir.

$$\text{Reaksiyon enerjisi} = [E(\text{B}) + E(\text{M}^+)] - E(\text{A}) \quad (4.2)$$

Sonuçlar incelendiğinde halka büyüklüğü arttıkça reaksiyon enerjisi artmaktadır. Tüm iyonlar en büyük halkaya daha iyi koordine olmaktadır. Li^+ iyonu küçük bir iyon olduğu için tüm yapılarda en iyi tutulan katyondur. Katyon çapı arttıkça yani Li^+ 'dan K^+ 'ya gidildikçe koparma enerjisi en büyük halkalı yapı yaklaşık olarak 50 kkal/mol azalmaktadır. 5 ve 6 serisinin enerjileri çok benzer olmakla birlikte 6 serisi

enerjileri yaklaşık 1- 4 kkal/mol daha düşüktür. Katyon koparma enerjileri ile UV spektrumlarından elde edilen sonuçlar birleştirildiğinde 6 serisi moleküllerinin katyonları 5 serisi moleküllere kıyasla daha iyi tuttukları söylenebilir. Boşluk çapının iyon çapından daha büyük olması iyonun kolaylıkla koordine olmasını sağlamaktadır. Lityum b tipi moleküllerde iyi tutulurken sodyumun b ve c tipi moleküllerde, potasyumun ise c tipi moleküllerde en iyi tutulduğu görülmektedir. Potasyumun iyi koordine olmadığı küçük halkalı yapılarda etkileşim zayıf olduğundan enerjide büyük sapmalar gözlenmektedir.

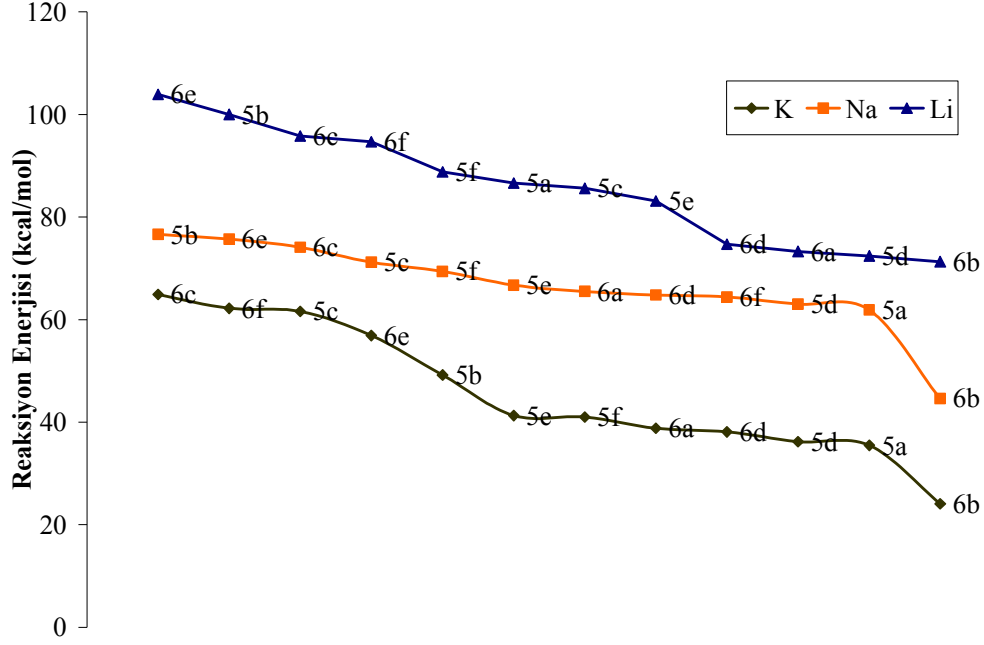
Tablo 4. 12 Katyon Koparma Enerjileri (kkal/mol)(Gaz Fazı, B3LYP/6-31g(d), BSSE Göre Düzeltilmiş Enerjiler)

Molekül	Li	Na	K	Molekül	Li	Na	K
5a	98,9	69,5	39,1	5d	91,7	68,6	40,0
5b	116,0	84,3	55,3	5e	113,4	83,7	56,4
5c	121,0	97,3	69,5	5f	121,7	96,7	67,5
6a	99,8	72,7	43,8	6d	94,9	72,0	43,4
6b	118,5	85,1	59,4	6e	117,9	84,6	58,9
6c	124,3	99,7	72,2	6f	123,9	97,4	71,6

Moleküllerin katyon tutuculuklarına çözücünün etkisini incelemek için daha büyük bir baz seti olan 6-31+g(d) seçilmiştir. Gaz fazında, çözücü olarak su ve asetonitril ortamında katyon koparma reaksiyon enerjileri hesaplanmıştır. Çözücü düzeltmesi ve baz hatalarına göre yapılan düzeltme aynı anda çok iyi yapılamadığından, çözücü ortamında hesaplanan enerjiler bsse göre düzeltilmiş enerjiler değildir. Bu nedenle, karşılaştırma yapabilmek için aynı bazda gaz fazı enerjileri de hesaplanırken bsse göre düzeltmesi yapılmamıştır. Tablo 4.13’de, gaz fazında hesaplanan katyon koparma reaksiyon enerjileri ve bu tablonun grafiksel olarak gösterimi Şekil 4.15’de verilmektedir.

Tablo 4. 13 Katyon Koparma Enerjileri (kkal/mol)(Gaz Fazı, B3LYP/6-31g(d))

Molekül	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Molekül	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
5a	86, 6	61, 9	35, 5	5d	72, 4	63	36, 2
5b	100	76, 6	49, 2	5e	83, 1	66, 7	41, 3
5c	85, 6	71, 2	61, 6	5f	88, 8	69, 4	41,0
6a	73, 3	65, 5	38, 8	6d	74, 7	64, 8	38, 1
6b	71, 3	44, 6	24, 1	6e	103, 9	75, 7	56, 9
6c	95, 8	74, 1	64, 9	6f	94, 7	64, 4	62, 2



Şekil 4.15 Gaz fazında B3LYP/6-31+g(d) bazı kullanılarak hesaplanan reaksiyon enerjileri değişim grafiği

Kasyon koparma reaksiyonu göz önüne alındığında, reaksiyon sonucunda molekül katyonsuz taç eter türevine ve katyona ayrıştırılmaktadır. Reaksiyon sonucunda kasyon gibi tek atomlu küçük bir sisteme ayrışması sonucunda beklenildiği gibi bsse çok önemli olmaktadır. Her ne kadar farklı bir baz setinde hesap yapılmış olsa da bsse'nin büyük olduğu görülmektedir. Bu enerji değerleri su (Tablo 4.14) ve asetonitril (Tablo 4.15 ve Şekil 4.16) ortamında hesaplanan enerji değerleri ile karşılaştırıldığında ilginç sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Enerji değerleri çözücüye bağlı olarak ciddi bir azalma göstermişlerdir. Gaz fazında elde edilen en büyük enerji değeri yaklaşık 104 kkal/mol ($6eLi^+$) iken su ve asetonitril ortamlarındaki en büyük enerji değerleri sırasıyla 34 kkal/mol ($5cK^+$) ve 17 kkal/mol ($5cK^+$) kadardır. Hatta negatif kasyon koparma enerji değeri bile bulunmuştur. Negatif değerler çapı en küçük olan lityum katyonuna ait enerji değerleridir ve en küçük taç eter halkalı yapılarda (5d, 6d) ortaya çıkmıştır. Bu sonuç ortamın polaritesinden en fazla en küçük iyonun etkilendiğini, bu etkinin daha polar bir çözücü olan su ortamında daha da fazla olduğunu, çözücü varlığında lityumun 12c4 tipi halkalarda tutulmayarak çözücüyle etkileştiğini ortaya çıkarmıştır.

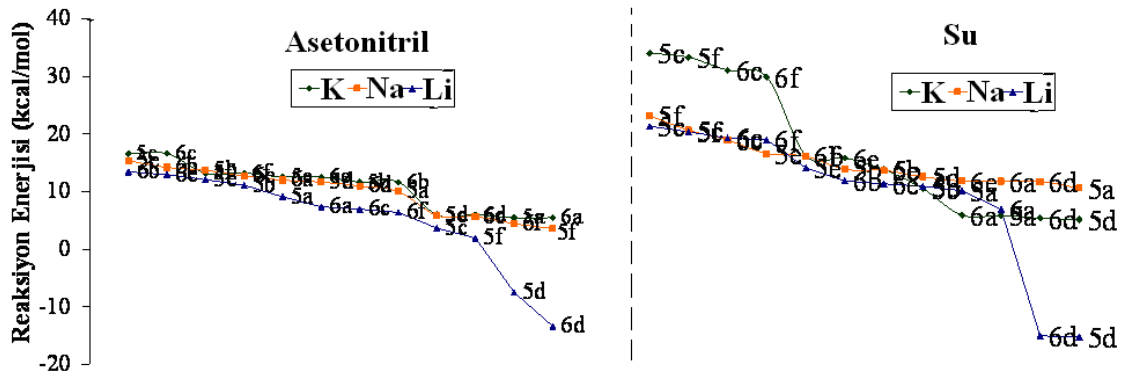
Tablo 4. 14 Katyon Koparma Enerjileri (kkal/mol)(Su çözücüsünde, B3LYP/6-31g(d))

Molekül	Li	Na	K	Molekül	Li	Na	K
5a	10, 1	10, 5	5, 8	5d	-15, 0	12, 5	5, 1
5b	10, 8	13, 7	10, 4	5e	14, 0	16, 4	13, 7
5c	21, 1	20, 4	33, 7	5f	20, 1	22, 9	32, 9
6a	6, 8	11, 7	5, 8	6d	-14, 8	11, 6	5, 3
6b	11, 7	13, 5	16, 1	6e	11, 2	11, 7	15, 7
6c	19, 1	18, 7	30, 7	6f	18, 8	16, 0	29, 5

Gaz fazında Li^+ ve Na^+ iyonları 15c5 tipi taç eter halkaları tarafından iyi tutulmalarına rağmen çözücünün su olduğu ortamda 18c6 tipi taç eter halkaları (5c, 5f, 6c, 6f) üç katyonu da en iyi tutan yapılar olmuşlardır. Şekil 4.16'da da net olarak görülen resim, potasyumlu 18c6 halkalarının su ortamında en kararlı yapılar olduğu ve lityumlu 12c4 halkalarının ise en kararsız yapılar olduğudur. Gaz fazı enerji değerleri arasındaki farklar oldukça belirgin iken su ortamında bu farklar birbirine yaklaşmıştır. Bunun nedeni gaz fazında en kararlı olan lityumlu yapılar çözücü ortamından negatif yönde en fazla etkilenen yapılar olduğundan enerji değerleri azalmıştır. Enerji değerlerindeki en düşük azalma potasyumlu yapılar için söz konusudur.

Tablo 4. 15 Katyon Koparma Enerjileri (kkal/mol) (asetonitrilde, B3LYP/6-31g(d))

Molekül	Li	Na	K	Molekül	Li	Na	K
5a	9, 1	10, 0	5, 5	5d	-7, 4	11, 7	6, 6
5b	11, 1	13, 7	11, 6	5e	12, 1	15, 4	12, 5
5c	3, 7	5, 9	16, 6	5f	2 0	3, 6	13, 2
6a	7, 4	12, 0	5, 5	6d	-13, 3	11, 0	6, 0
6b	13, 4	14, 2	11, 6	6e	13, 0	12, 8	12, 5
6c	7, 0	5, 7	16, 6	6f	6, 4	4, 4	13, 2



Şekil 4. 16 Katyon Kopma Reaksiyon Enerjilerinin (kcal/mol) Yapıyla Değişimi.

a)Asetonitril İçinde b)Su İçinde

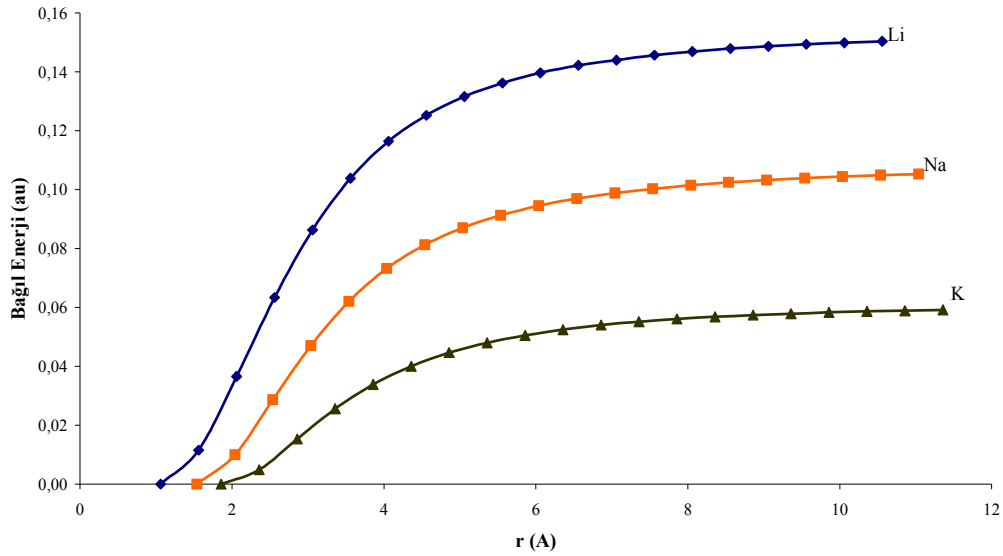
Asetonitril ortamındaki hesaplanan enerji değerlerine bakıldığında 12c4 ve 15c5 yapıları için enerji farklarının 0- 4 kkal/mol arasında değiştiği, 18c6 yapılarında ise bu farkın 15-20 kkal/mol arasında değiştiği görülmektedir. Asetonitril ortamında hesaplanan enerjiler su ortamındakilere nazaran daha yüksek ve gaz fazı değerlerine daha yakındır. Asetonitrilin polaritesi sudan daha düşüktür. Bu nedenle asetonitril içinde Na^+ ve K^+ iyonlu yapıların katyon tutma enerjileri birbirine daha yakın, Li^+ iyonu içeren moleküllerin katyon tutma enerji değerleri diğerlerinden daha düşük olarak hesaplanmıştır. Suda olduğu gibi burada da 12c4 halkaları Li^+ iyonunu tutamamaktadırlar. Grafikteki ani eğim değişiminin sebebi budur.

Çözücü ortamında hesaplanan enerjiler çok ilginç sonuçlar ortaya çıkarmıştır. Bu sonuçlar yukarıda ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Katyona, taç eter halka büyüklüğüne ve ortamın polaritesine bağlı olarak katyon koparma enerjileri değişmekte ve her bir parametre enerji değişimine farklı boyutlarda katkı yapmaktadır. Bu değişimleri daha iyi anlamak için ve gerçek su molekülleri varlığında H-bağı etkilerini de görmek için hem AIMD hem de sulu ortamda klasik MD simülasyonları yapılmıştır. AIMD hesaplamaları farklı bir yöntemle su ve asetonitril ortamında tekrarlanarak burada ortaya çıkan sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Simülasyon çalışmaları sırasında gerekli olan katyon- molekül etkileşim çapı hakkında bilgi sahibi olabilmek için yine gaz fazı B3LYP/6-31g(d) hesapları yapılmıştır. Bu hesaplarda optimize edilmiş yapıdan katyon 0,5 Å adımlarla uzaklaştırılarak tek noktada enerji değerleri bulunmuştur. Uzaklaştırma iki şekilde yapılmıştır. İlk olarak, katyonun x ve y koordinatı sabit tutularak z yönünde uzaklaştırılmıştır. Bu hesaplamalar tüm moleküller için değil sadece deneysel olarak floresan şiddet değerleri ölçülmüş 5a, 5e ve 5c molekülleri

için yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.16’da gösterilmektedir. Bu sonuçlara ait grafikler Şekil 4.17-19’da verilmiştir.

Tablo 4. 16 5a Molekülünde Katyonların z- Ekseninde Uzaklaştırılma Enerjileri

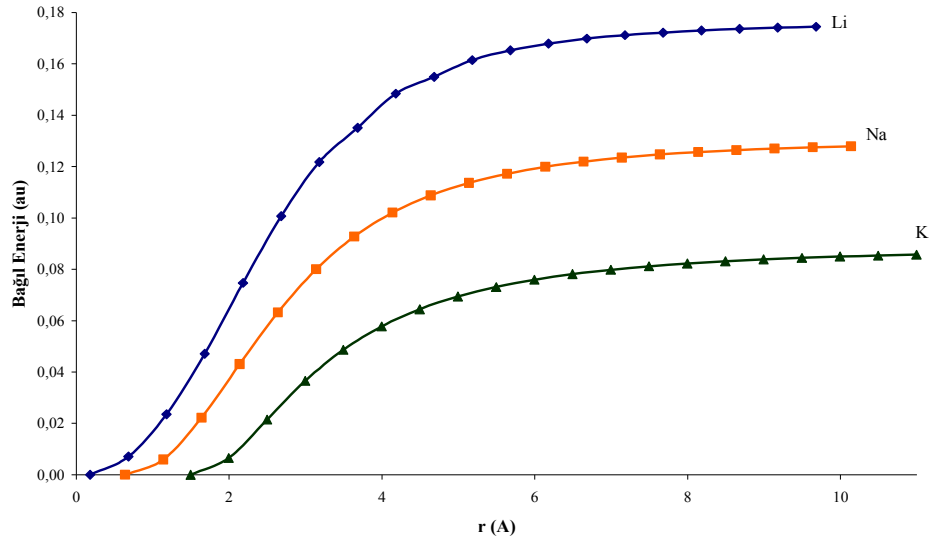
Molekül	Metal iyonu	Rmin (Å)	Rmin +2(Å)	Ekopma (akb)	Ekopma (kkal/mol)
5a	Li ⁺	1,06	10,56	0,15	94,4
	Na ⁺	1,54	11,04	0,11	66,1
	K ⁺	1,86	11,36	0,06	37,1
5e	Li ⁺	0,18	9,68	0,17	109,5
	Na ⁺	0,64	10,14	0,13	80,3
	K ⁺	1,50	11,00	0,09	53,8
5c	Li ⁺	0,03	9,53	0,18	115,7
	Na ⁺	0,13	9,63	0,15	96,2
	K ⁺	0,62	10,12	0,11	66,8



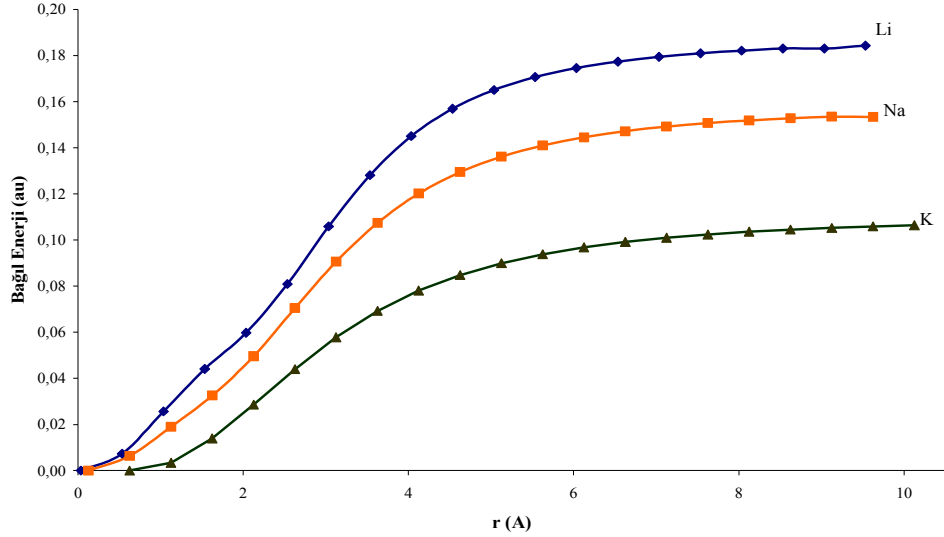
Şekil 4. 17 (5aM)⁺ Molekülünde Metal Katyonun z- Eksenini Doğrultusunda Molekülden Uzaklaştırılması ile Toplam Elektronik Enerjinin Değişimi (YFT, B3LYP/6-31g(d))

Teorik olarak hesaplanan katyon koparma enerjisi ile deneysel olarak ölçülen [1] floresans verimlerinin katyona bağlı olarak değişim grafikleri Şekil 4.20’de verilmiştir. Teorik grafik, daha önceki YFT sonuçlarıyla uyumlu olarak en büyük halkalı yapının (5c) katyonları en iyi tutan yapı olduğunu ve lityum iyonunun tüm yapılarda en iyi tutulan katyon olduğunu ayrıca 18c6, 15c5, 12c4 sırasıyla Li⁺’ dan K⁺ ‘a doğru, iyon büyüklüğüyle ters orantılı olarak gözlenen azalmanın doğrusal olduğunu söylemektedir. Deneysel grafikte ise doğrusal bir ilişki olmadığı için

grafikler ayrı ayrı çizilmişlerdir. Floresans şiddetleri lityumlu yapılar için en yüksektir. Sodyum ve potasyumlu yapılar için elde edilen şiddet değerleri ise hem çok küçük hem de birbirine çok yakındır. Deneysel ölçümlerdeki hata payı belirtilmediğinden dolayı güvenilirlikleri tartışmaya açıktır. Ayrıca 5a ve 5e yapılarına ilişkin ölçümlerde floresans verimi lityumdan sodyuma geçildiğinde hızlı bir düşüş göstermiş ve büyüklük olarak sodyum, potasyum sırası izlenmiştir. 5c yapısına ilişkin ölçümlerde ise adı geçen düşüş çok hızlı olmayıp, potasyum için elde edilen floresans verimi sodyumdan büyük olmuştur. Deneysel sonuçları şöyle yorumlamak mümkündür: Lityum en iyi 5a yani 12c4 tipi taç eter halkası tarafından tutulmaktadır. 5e'nin ve 5c'nin lityum tutma kapasiteleri aynıdır. Sodyum ve potasyum en iyi 5c yani 18c6 tipi taç eter halkası tarafından tutulmaktadır. Potasyum çok az farkla daha iyi tutulmaktadır. 5a ve 5c'nin sodyum tutma kapasiteleri de hemen hemen aynıdır.



Şekil 4. 18 $(5eM)^+$ Molekülünde Metal Katyonun z- Eksenine Doğrultusunda Molekülden Uzaklaştırılması ile Toplam Elektronik Enerjinin Değişimi (YFT, B3LYP/6-31g(d))

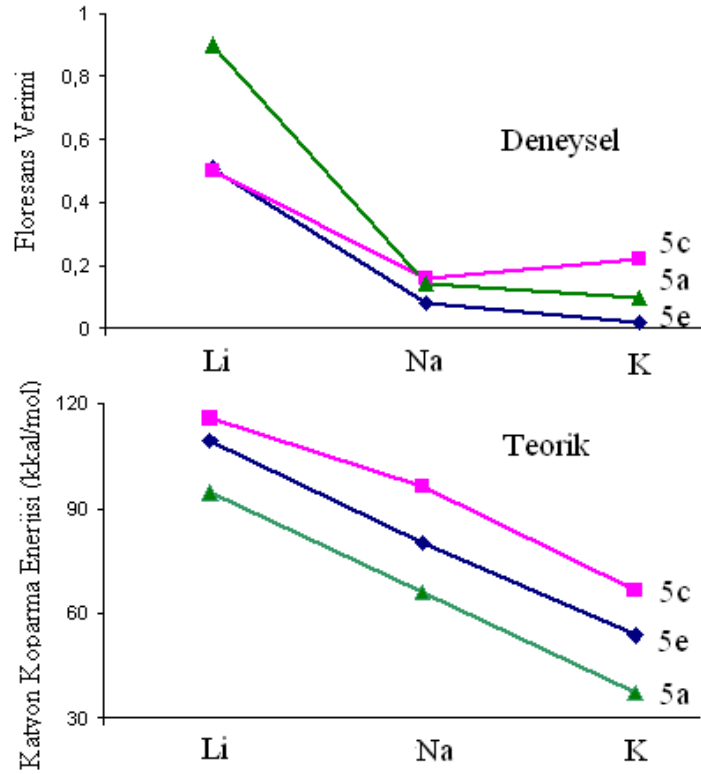


Şekil 4. 19 $(5cM)^+$ Molekülünde Metal Katyonun z- Eksenine Doğrultusunda Molekülden Uzaklaştırılması ile Toplam Elektronik Enerjinin Değişimi (YFT, B3LYP/6-31g(d))

Katyonun molekülden uzaklaştırılmasıyla elde edilen enerji değerleri (E_1) ile yukarıda verilen bsse göre düzeltilmiş YFT ile hesaplanan katyon koparma reaksiyon enerjileri (E_2) Tablo 17’de verilmiştir. E_1 enerjileri E_2 enerjilerinden 1-4 kkal/mol daha küçüktür çünkü E_1 enerjileri katyon molekülden 9,5 Å -11,5 Å uzakta olsa da molekülden kopmamış olduğu halin enerjisidir. E_2 enerjisi ise katyon ile molekül arasındaki mesafenin sonsuz olduğu yani katyonun moleküle ait olmadığı bir halin enerjisidir. Enerjilerin birbirine çok yakın olması, simülasyon çalışmalarında katyon etkileşim çapının 9,5 Å alınmasının büyük bir hata doğurmayacağına işaret etmektedir. Hata % 5’ten küçüktür.

Tablo 4. 17 YFT İle Hesaplanmış Katyon Uzaklaştırma (E_1) ile Katyon Koparma Enerjilerinin (E_2) Karşılaştırılması

Molekül	Katyon	E_1 (kkal/mol)	E_2 (kkal/mol)
5a	Li	94,4	98,5
	Na	66,1	69,5
	K	37,1	39,1
5e	Li	109,5	113,5
	Na	80,3	83,7
	K	53,8	56,4
5c	Li	115,6	121
	Na	96,2	97,3
	K	66,6	69,5



Şekil 4. 20 Teorik Olarak Hesaplanan Katyon Koparma Enerjileri (E_1) ile Deneysel Olarak Ölçülen Floresans Verimlerinin Katyona Bağlı Olarak Değişimi

Çalışılan moleküllerin DBO yükleri Ekler Tablo A 3’de verilmektedir. DBO yüklerinin Mulliken yüklere göre daha doğru olduğu literatürde de rapor edilmiştir [91]. Simülasyon çalışmalarında, bu bölümde hesaplanan DBO yükleri kullanılmıştır

4.2 Moleküler Dinamik Simülasyon Sonuçları

Katyonların yapıya koordine olduğu, molekül ile arasındaki mesafenin belli bir ortalama değerinde sabit kalmasıyla anlaşılmıştır. Katyonların taç eter oksijenleriyle aralarındaki mesafelerinin 100 ps boyunca izlenen dinamik sırasında hesaplanan ortalama değerleri, YFT sonuçlarıyla birlikte Tablo 4.18’ de verilmiştir.

Tablo 4. 18 Metal İyonu İle Taç Eter Oksijenleri Arasındaki Mesafelerin YFT Ve MD Simülasyon Sonuçları Arasındaki Korelasyonu

Molekül	Li ⁺		Na ⁺		K ⁺	
	Simülasyon	YFT	Simülasyon	YFT	Simülasyon	YFT
5a	1, 88	2, 00	2, 05	2, 32	2, 49	2, 87
5b	2, 06	2, 09	2, 25	2, 34	2, 43	2, 80
5c	2, 64	2, 22	2, 21	2, 38	2, 73	2, 79
5c	2, 64	2, 22	2, 21	2, 38	2, 73	2, 79

Simülasyon sonuçları, YFT sonuçlarıyla uyumlu olarak katyon büyüklüğü ile ve taç eter halka boşluğunun büyümesi ile hesaplanan mesafelerdeki artışı göstermektedir. Katyon çapı ile boşluk çapı birbirine yakın olduğu durumlarda her iki sonuç arasındaki fark çok az olmaktadır. Beklenildiği gibi, Li⁺ 12c4 ile Na⁺ 15c5 ile K⁺ ise 18c6 ile güçlü bir koordinasyon bağı oluşturmaktadır.

Katyon koparma reaksiyon enerjileri, 300 K’de dengeye gelmiş dört farklı sistemin (katyonlu (A), katyonsuz (B) moleküllerin ve sadece katyonun (M) 198 su molekülü içinde, ayrıca 198 su molekülü saf halde) 100 ps’lik analiz sırasında hesaplanan ortalama toplam enerjilerinden (Tablo 4.19) Eşitlik 4.3’e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Reaksiyon entalpisi} = [E(B) + E(M^+)] - [E(A) + E(\text{Su})] \quad (4.3)$$

Simülasyonla ve YFT ile hesaplanan katyon koparma enerjileri Tablo 4.20’de verilmiştir. Sonuçlar arasındaki korelasyonu daha iyi görebilmek için Şekil 4.21 ve 4.21 çizilmiştir. Şekil 4.40’de simülasyon sonuçlarının kendi aralarındaki korelasyon Şekil 4.22’de ise YFT ile aralarındaki korelasyon görülmektedir.

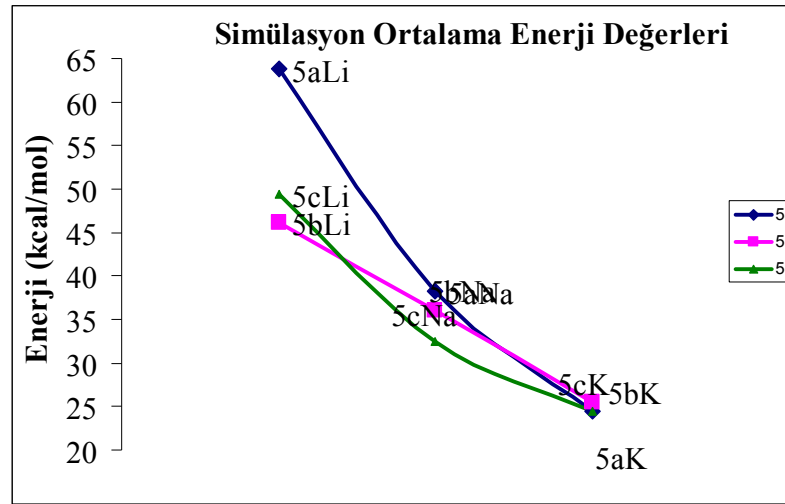
Simülayona göre halka boşluğunun büyüklüğü ve iyon çapı arttıkça tüm enerjiler azalmaktadır. En fazla etkilenen katyon, en küçük katyon olması nedeniyle lityumdur. Lityum bilindiği gibi 12c4 tipi halkalara iyi koordine olurken 18c6 tipi halka boşluğuna iyi koordine olabilmek için küçük kalmakta ve halka oksijenlerinin hepsiyle değil bazılarıyla etkileşmektedir. Sodyuma ait enerji değerleri halka büyüklüğü arttıkça 2 kkal/mol kadar azalırken potasyuma ait enerji değerleri değişmemektedir. Bir önceki bölümde de gözlenildiği gibi su molekülleri varlığında simülasyonla hesaplanan enerjiler gaz fazı YFT ile hesaplanan enerjilerden daha küçüktür. Bunun nedeni iyon-dipol etkileşmelerinden dolayı iyon-molekül etkileşmelerinin belli ölçüde zayıflamasıdır.

Tablo 4. 19 MD Simülasyonu İle Farklı sitemler İçin Hesaplan Toplam Enerjiler
(Kkal/mol)

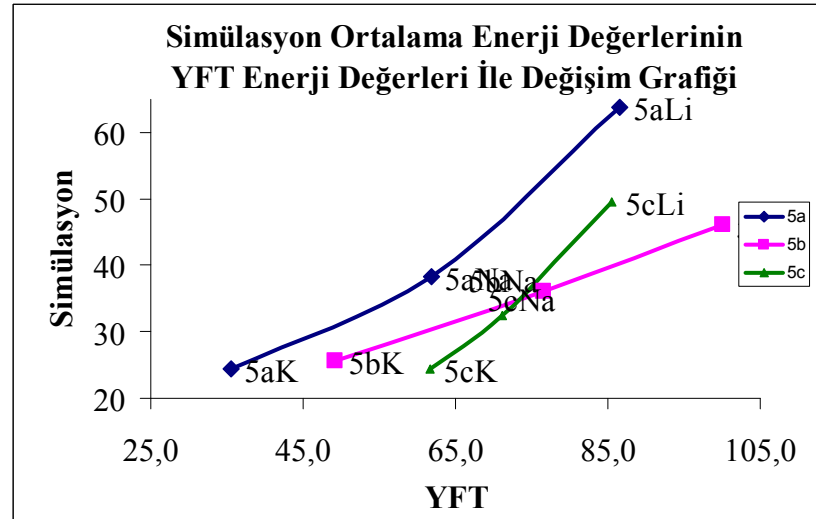
Molekül	Başlangıç Enerjisi (t=0) (kcal/mol)	t=100 ps sonraki Enerji (kcal/mol)	Ortalama Enerji (kcal/mol)	Standart Sapma (kcal/mol)
5a	583, 6	569, 2	575, 2	5, 1
5aLi	335, 0	327, 2	328, 7	4, 9
5aNa	362, 4	363, 9	370, 6	5, 7
5aK	395, 2	400, 1	397, 4	5, 6
5b	566, 6	566, 2	569, 6	5, 5
5bLi	342, 8	344, 7	340, 8	5, 4
5bNa	355, 6	359, 6	367, 2	6, 0
5bK	388, 2	393, 6	390, 7	5, 5
5c	613, 4	607, 3	610, 8	5, 6
5cLi	389, 0	385, 3	378, 8	5, 6
5cNa	409, 2	415, 7	412, 1	5, 4
5cK	427, 8	437, 6	433, 1	5, 9
Li	448, 1	346, 1	341, 8	6, 6
Na	447, 8	360, 3	358, 1	6, 2
K	447, 0	377, 8	371, 1	5, 8
Su	575, 2	517, 4	524, 4	4, 8

Tablo 4. 20 Katyon Koparma Enerjileri (kcal/mol). Simülasyon vs YFT
Sonuçlarının Karşılaştırılması

Molekül	Katyon	E _{Simülasyon} (kcal/mol)	E _{YFT} (kcal/mol)
5a	Li	63, 8	86, 6
	Na	38, 3	61, 9
	K	24, 4	35, 5
5b	Li	46, 2	100, 0
	Na	36, 1	76, 6
	K	25, 5	49, 2
5c	Li	49, 4	85, 6
	Na	32, 4	71, 2
	K	24, 4	61, 6



Şekil 4. 21 Taç Eterden Katyon Koparma Reaksiyon Enerjileri (Simülasyon kutusundan alınan ortalama enerjiler kullanılarak hesaplanan)



Şekil 4. 22 MD Simülasyon ve YFT Yöntemleri İle Hesaplanan Taç Eterden Katyon Koparma Reaksiyon Enerjilerinin Karşılaştırılması

Katyonların difüzyon olayları incelendiğinde ilginç sonuçlarla karşılaştırılmıştır (Tablo 4.21). Tüm katyonlar en küçük halkalı yapıya en hızlı ulaşmaktadırlar. Difüzyon katsayıları halka büyüklüğü arttıkça azalmaktadır. Tüm moleküllerde difüzyon katsayısı katyona bağlı olarak değişmemektedir. Sodyumun 5c yapısına difüzyonu diğerlerine göre çok hızlı olduğundan burada karşılaştırılabilecek sağlıklı sonuçlar elde edilememiştir.

Tablo 4. 21 5a, 5b ve 5c molekülleri için üç boyutta ve ortalama YDK

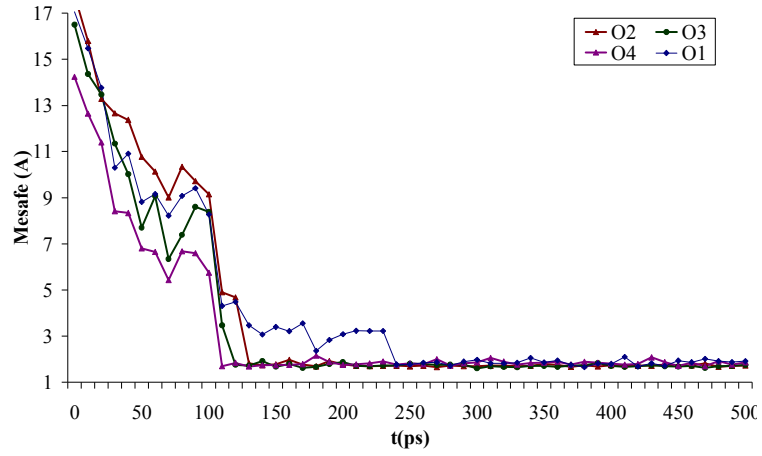
Molekül	Katyon	YDK _{toplam}	YDK _x	YDK _y	YDK _z
5a	Li	0,59	0,25	0,23	0,09
	Na	0,55	0,35	0,20	0,18
	K	0,50	0,19	0,16	0,15
5b	Li	0,41	0,18	0,13	0,10
	Na	0,40	0,15	0,14	0,11
	K	0,40	0,18	0,13	0,09
5c	Li	0,25	0,08	0,10	0,07
	K	0,28	0,12	0,10	0,06

Tablo 4.22’de verilen difüzyon katsayılarının hesaplandığı YDK değerleriyle bu değerlerin x,y, z koordinatlarına göre paylaşımları gösterilmektedir.

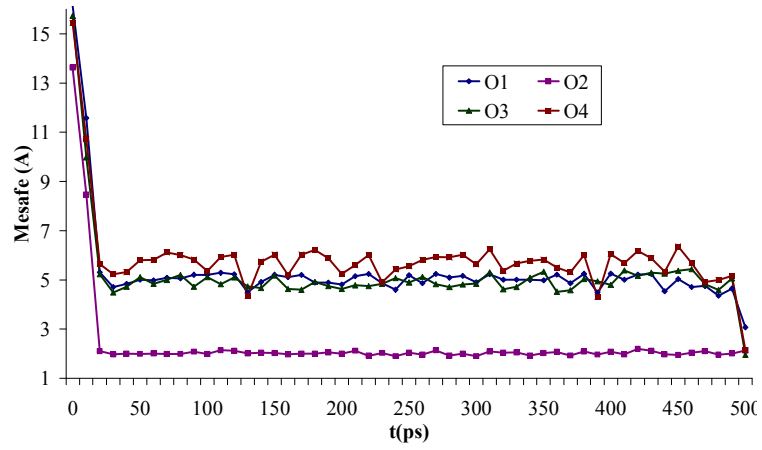
Tablo 4. 22 5a, 5b ve 5c Molekülleri İçin üç boyutta v difüzyon Katsayıları
 $D \times 10^9 \text{ m}^2/\text{sn}$

Molekül	Katyon	D _{toplam}	D _x	D _y	D _z
5a	Li	0,98	0,42	0,38	0,16
	Na	0,91	0,58	0,33	0,31
	K	0,83	0,32	0,26	0,25
5b	Li	0,68	0,29	0,22	0,17
	Na	0,67	0,25	0,23	0,18
	K	0,67	0,30	0,22	0,15
5c	Li	0,42	0,14	0,16	0,12
	K	0,46	0,20	0,17	0,10

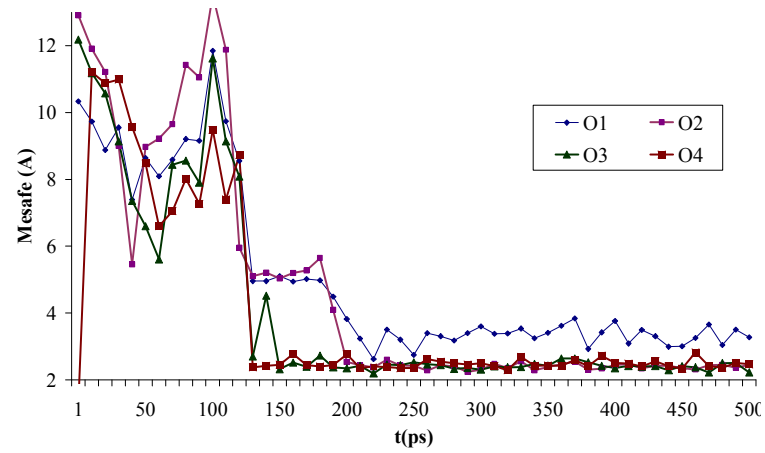
Difüzyon sırasında katyonun bulunduğu konumdan moleküle doğru hareket ederken , zaman içinde taç eter oksijenlerine yaklaşması ve koordine olduktan sonra mesafenin belirli bir değerde sabit kalması Şekil 4.23, 4.24 ve 4.25’deki grafiklerde görülmektedir. Eğrilerin sabit kalmaya başladıkları an difüzyon süresi olarak tanımlanmaktadır. Difüzyon süreleri Li^+ , ve K^+ için 110 ps ve 130 ps iken sodyum için bu değer 30 ps olarak gerçekleşmektedir. Sodyumun hesaplanan tüm yapılarıdaki difüzyon katsayısı potasyumun difüzyon katsayısına çok yakındır. Ancak 30 ps gibi bir difüzyon süresi düşündürücüdür. Grafikler daha yakından analiz edildiğinde ortaya çıkan sonuç şudur: Lityum ve potasyum halka boşluğundaki tüm oksijenlerle koordinasyon bağı yaparken, sodyum sadece bir oksijenle kimyasal bağ yapmıştır. Bu nedenle tüm oksijenlerle etkileşmediği, etkileştiği oksijene yaklaşık 2 Å mesafe dururken diğer oksijenlere olan mesafesi 5 Å kadardır. Burada sadece katyonların 5a yapısına olan difüzyonları örnek olarak incelenmiştir.



Şekil 4. 23 Lityum-5a Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi



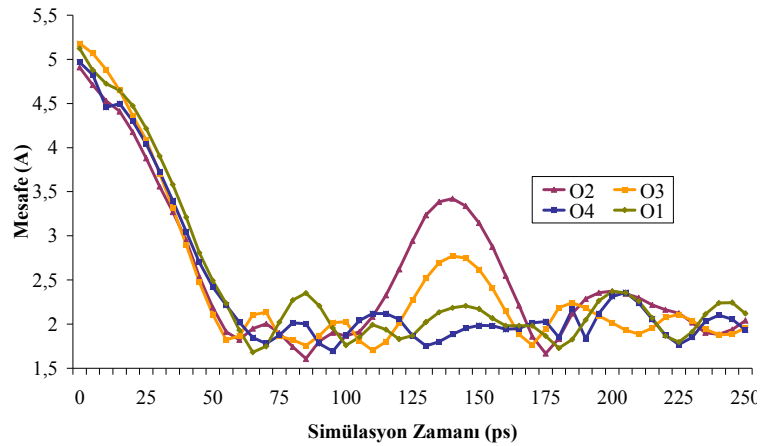
Şekil 4. 24 Sodyum-5a Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi



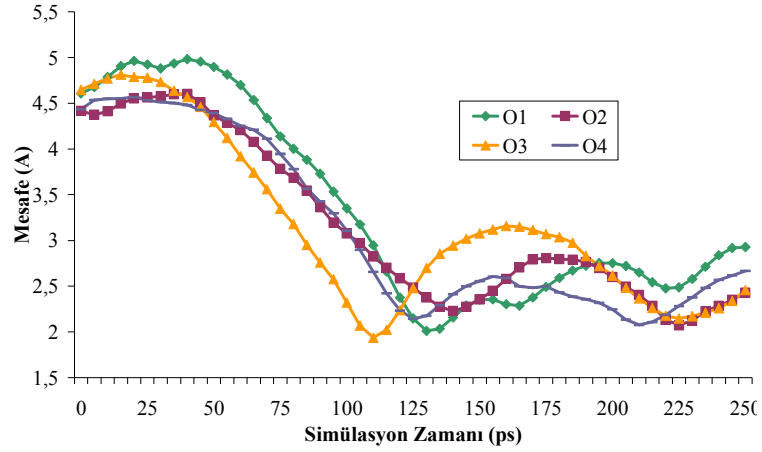
Şekil 4. 25 Potasyum-5a Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi

4.3 Ab- initio Moleküler Dinamik Simülasyonları

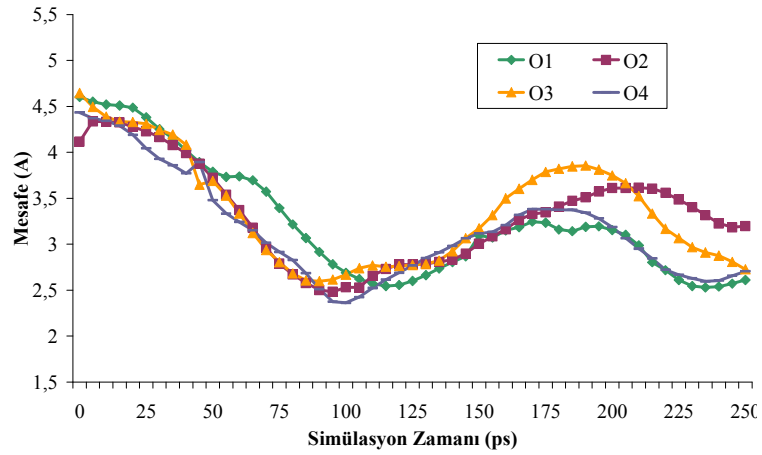
Kasyon difüzyonu sadece 5a, 5b, ve 5c yapıları için bu yöntemle incelenmiştir. Sistemi oluşturan iyon ve moleküllerin başlangıç konumları MD simülasyonlarındaki gibi alınmıştır. 5a için elde edilen sonuçlar şöyledir: Bu yöntemle elde edilen tüm difüzyon süreleri bir önceki bölümde elde edilen difüzyon sürelerinden daha kısadır (Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28). Bu süreler sırasıyla Li^+ , Na^+ ve K^+ için 130 fs, 220-260 fs arası ve 200 fs civarındadır. Sodyum için verile aralık daha öncede gözlenildiği gibi sodyum oksijenlerden birine daha önce bağlanması nedeniyledir. Grafiklerdeki dalgalanmanın nedeni ise kationların yapıya girip çıkmasından ya da yaklaşıp uzaklaşmasındandır. Lityum, yapıya girip çıktıktan sonra ortalama bir değer etrafında sabit kalırken sodyum ve potasyum, zayıf etkileştikleri için yapıya daha uzaktan koordine olmuşlar ve zaman içinde yaklaşıp uzaklaşmışlardır. Zaman içinde tüm oksijenlere aynı mesafede ya da bazı oksijenlere daha yakın mesafelerde bulunabilmelerinden ötürü tüm eğriler üst üste çakışık değildir.



Şekil 4. 26 Lityum-5a Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi

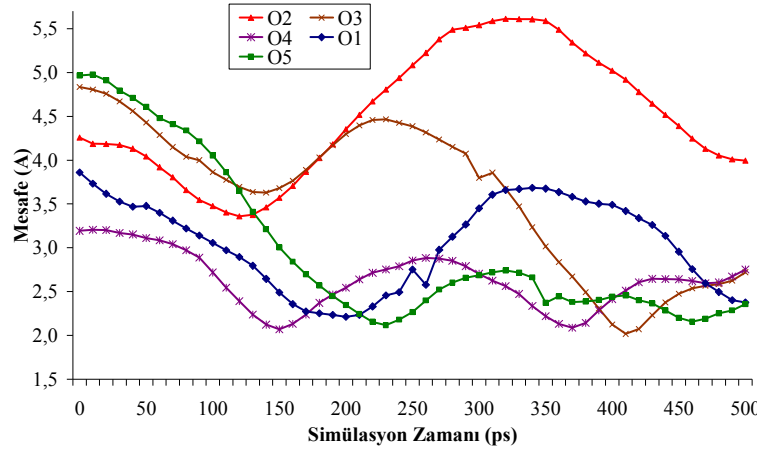


Şekil 4. 27 Sodyum-5a Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi

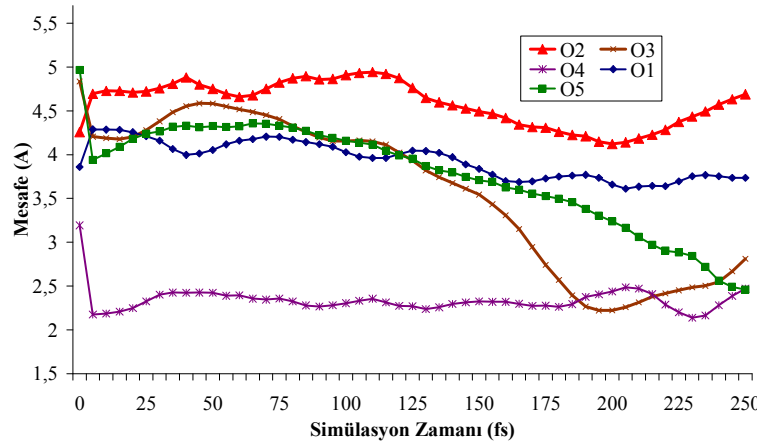


Şekil 4. 28 Potasyum-5a Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi

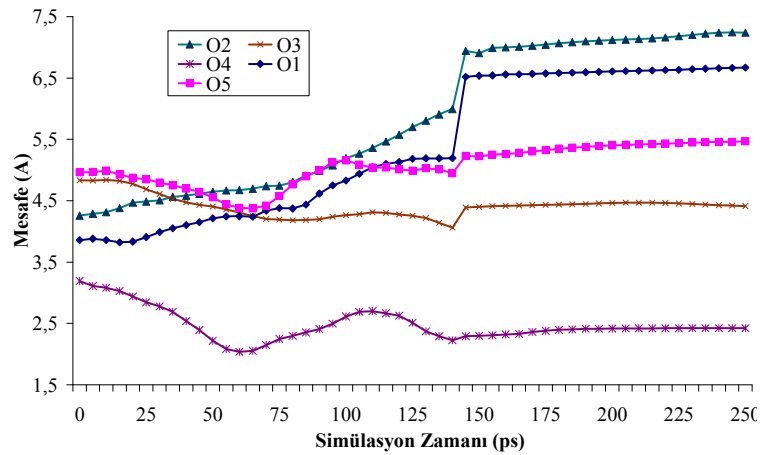
5b serisinde katyonların difüzyonu gaz fazında, su ve asetonitril çözücü ortamında ayrı ayrı incelenmiştir. Kullanılan çözücü modeli (COSMO), çözücü moleküllerin büyüklüğünü göz önüne alan bir modeldir. Asetonitril su molekülünden daha büyük olduğundan, katyonun hareketliliği bir miktar azalmaktadır. Katyon taç eterin halka büyüklüğüne uygunsa yapıyla iyi koordine olmakta ve çözücünden daha az etkilenmektedir. 5b molekülü ile en iyi Na^+ iyonu etkileşmektedir. Bu nedenle çözücünden en az Na^+ iyonu etkilenmektedir (Şekil 4.29- 4.37). Li^+ iyonu küçük bir iyon olduğu için çözücünün varlığından en fazla etkilenen iyondur



Şekil 4. 29 Gaz Fazında Lityum-5b Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi

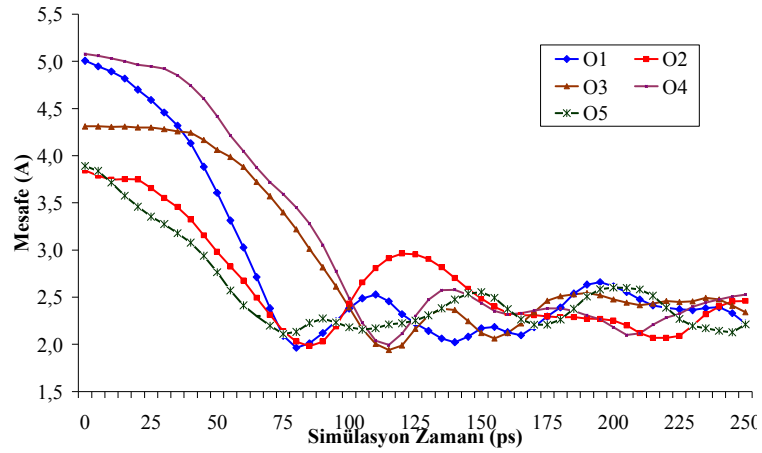


Şekil 4. 30 Su Çözücü Ortamında Lityum-5b Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi

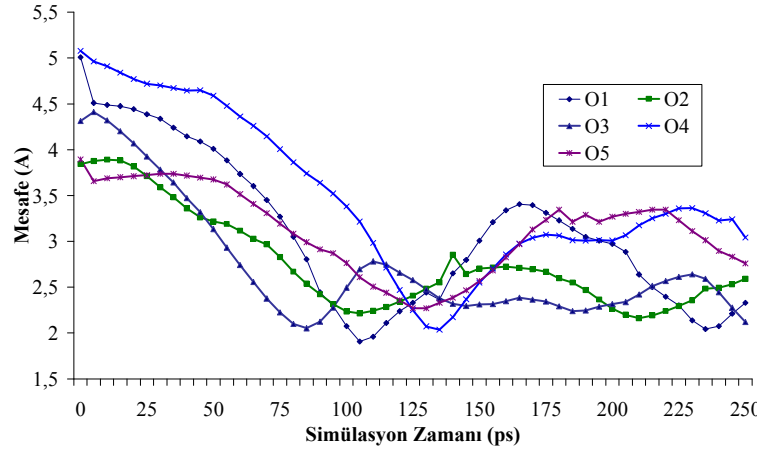


Şekil 4. 31 Asetonitril Çözücü Ortamında Lityum-5b Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi

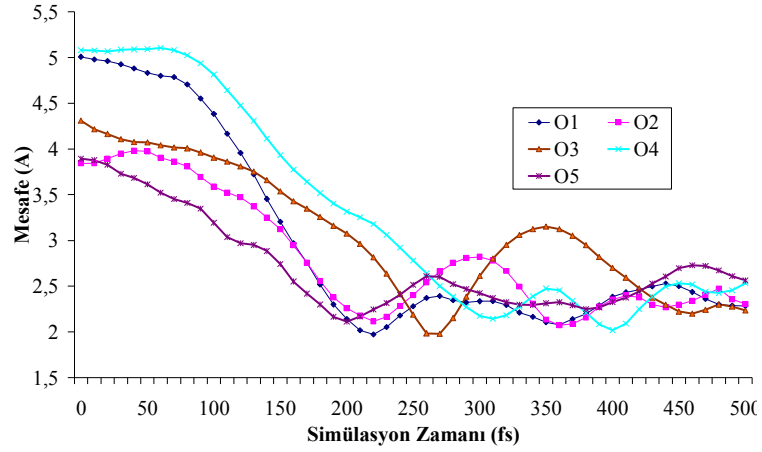
5b yapısında Li^+ iyonu dört oksijen atom ile iyi koordine olurken bir oksijen atomuna daha uzakta durmaktadır. Li^+ iyonu taç eterin halka boşluğuna tam uymadığı için bütün oksijen atomlarına eşit mesafede durması zaten beklenmemektedir. Bu sonuç MD simülasyon ve YFT sonuçları ile de uyum içindedir. Çözücünün su olduğu ortamda, Li^+ iyonunun iki oksijen atomuna yaklaştığı, asetonitril ortamında ise sadece bir oksijen atomuna yakın durduğu gözlenmiştir



Şekil 4.32 Gaz Fazında Sodyum-5b Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi

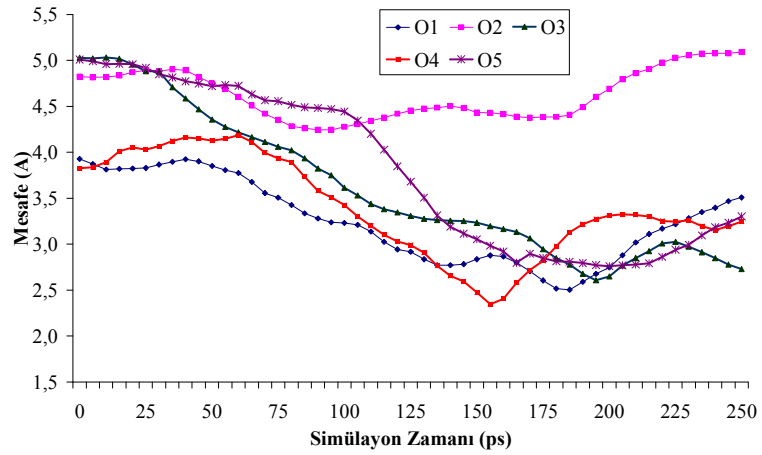


Şekil 4.33 Su Çözücü Ortamında Sodyum-5b Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi

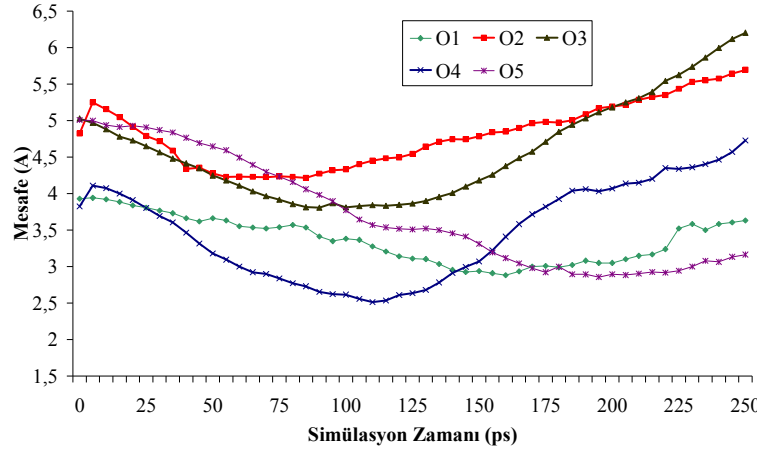


Şekil 4. 34 Asetonitril Çözücü Ortamında Sodyum-5b Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi

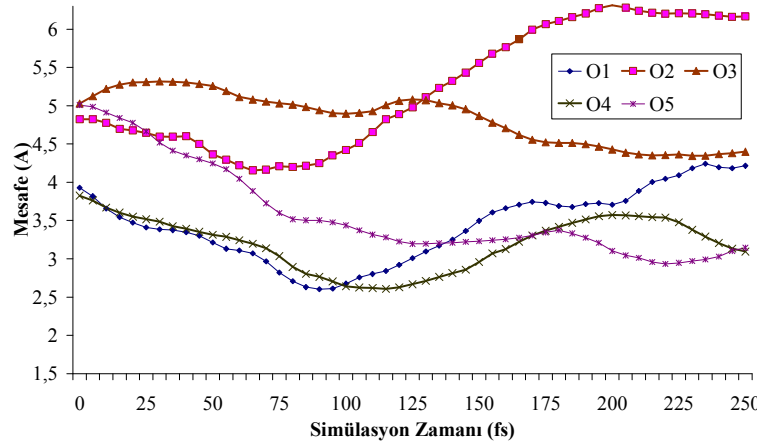
Na^+ iyonu 5b molekülünün halka boşluğuna iyi uymaktadır. Gaz fazında yapılan AİMD sonuçlarına göre bütün oksijen atomlarına Na^+ eşit mesafede durmaktadır ve yapı ile iyi koordine olmaktadır. Ortama çözücü eklendiğinde bu uyum biraz azalmaktadır. Difüzyon süresi 200 fs olup, taç eterin boşluğunun merkezine yerleşmektedir. En fazla hareketlilik çözücü olarak su kullanıldığında gözlenmektedir.



Şekil 4. 35 Gaz Fazında Potasyum-5b Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi



Şekil 4.36 Su Çözücü Ortamında Potasyum-5b Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi

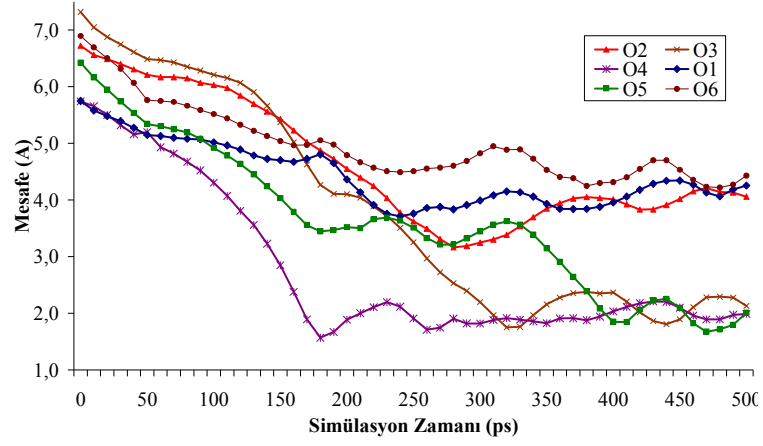


Şekil 4.37 Asetonitril Çözücü Ortamında Potasyum-5b Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi

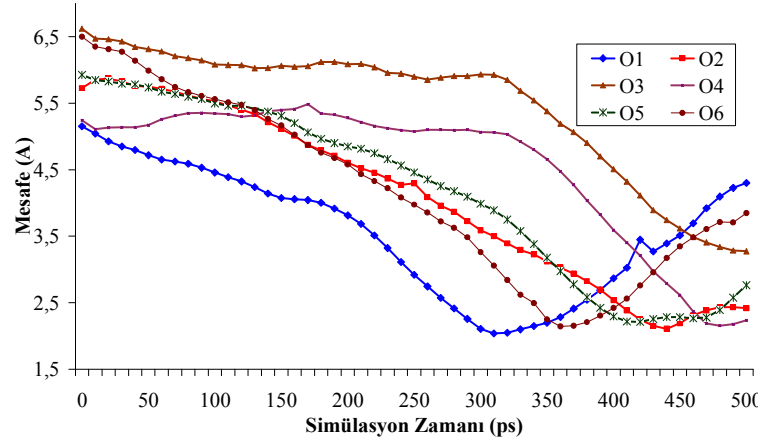
5b molekülünde, K^+ iyonu taç eter halka boşluğundan daha büyük olduğu için merkeze iyi yerleşememekte ve kısmen boşluğun dışında kalmaktadır. Gaz fazında dört oksijen atomuna yaklaşabilirken su ve asetonitril içerisinde yapılan çalışmada iki oksijen atomuna yaklaşabildiği görülmüştür.

5c serisi için AİMD simülasyon sonuçları incelendiğinde, Li^+ iyonunun molekül boşluğuna küçük geldiği için bütün atomlarla aynı şekilde koordine olmadığı görülmüştür (Şekil 4.38). Bu uyumsuzluk nedeniyle simülasyon esnasında boşluk içinde ve dışında sürekli bir hareketlilik göstermiştir. Bu hareketlilikten dolayı en az iki oksijen atomuna yakın diğer üç oksijen atomuma uzak kalmaktadır. Difüzyon süreleri artmakla birlikte benzer davranışlar Na^+ ve K^+ içinde gözlenmiştir (Şekil 4.39, 4.40).

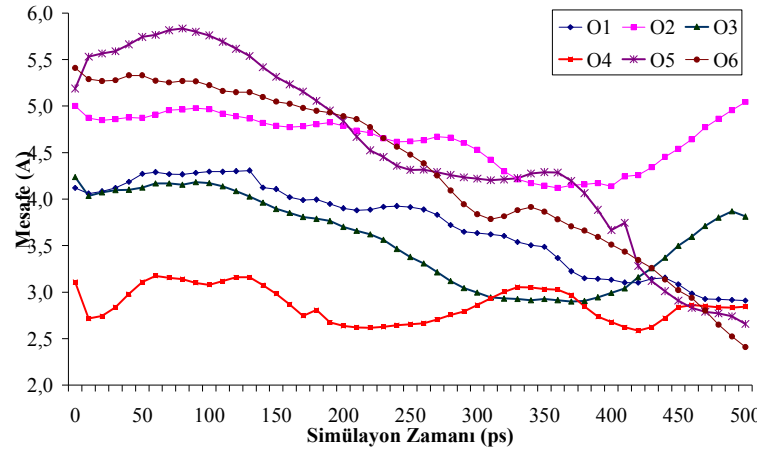
Metal- oksijen bağ uzunlukları karşılaştırıldığında en kısa mesafeler 5a molekülündeki oksijen atomları ile Li^+ iyonu arasında, en uzun mesafeler ise 5c molekülündeki oksijen atomları ile K^+ iyonu arasında gözlenmiştir. Bu sonuçlar YFT sonuçları ile uyumludur.



Şekil 4. 38 Gaz Fazında Lityum-5c Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi



Şekil 4. 39 Gaz Fazında Sodyum-5c Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi



Şekil 4. 40 Gaz Fazında Potasyum 5c Taç Eterinin Oksijenleri Arasındaki Mesafenin Difüzyon Sırasındaki Değişimi

5. GENL SONUÇLAR

5.1 YFT Sonuçları

Taç etere kumarin halkasının eklenmesi ile taç eterlerin UV bölgesinde soğurma yapımları sağlanmış, bu şekilde optik özellikleri incelenebilmiştir. Taç eter moleküllerinin optimize etmek için kullandığımız yöntemin doğruluğunu incelemek için, deneysel sonuçları bulunan I. Grup moleküllerle çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonucu, teorik hesaplamaların deneysel sonuçlarla iyi bir korelasyon gösterdikleri görülmüştür. Ayrıca çözücünün etkisi incelendiğinde asetonitril içinde yapılan teorik hesaplamaların deneysel sonuçlar ile daha iyi bir korelasyon göstermektedirler. Kumarin halkasına fenil gibi aromatik bir grup bağlandığında UV pikleirnde kırmızı bölgeye kayma olmaktadır. Bu moleküllerin katyon tutma reaksiyon enerjileri incelendiğinde katyon tutuculuklarının, taç eter halkasının büyüklüğüne, kumarinin taç eter halkasına bağlanma pozisyonuna ve kumarine bağlı sübsitüente bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir.

II. grup moleküller ile daha geniş kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. İlk olarak taç eter oksijenleri ile katyonun mesafeleri incelenmiş ve katyonun taç eter boşluğuna ne kadar koordine olabildiğine bakılmıştır. 12c4 tipi halkalı moleküllerde Li^+ ve Na^+ iyonları bütün oksijen atomlarına eşit mesafede dururken K^+ iyonları bazı oksijenlere yakın bazılarına uzakta durmaktadır. 15c5 tipi halkalı moleküllerde, 12c4 tipi halkalı moleküllere göre daha uzak mesafede durmalarına rağmen bütün katyonlar oksijenlere eşit mesafede bulunmaktadır. 18c6 tipi halkalı moleküllerde Li^+ iyonu taç eter halka boşluğuna küçük geldiği için bazı oksijenlere daha yakın koordine olmaktadır. Na^+ ve K^+ iyonları ise taç eterin halka boşluğuna yerleşmiştir. Optimize geometrilerin doğrulunu incelemek için bazı yapıların X ışını ile kristal yapı çalışmaları ile karşılaştırılmış ve sonuçların uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ayrıca deneysel ve teorik UV spektrumları incelendiğinde sonuçların uyumlu olması optimize yöntemlerinin doğruluğunu göstermektedir. Spektrumlar karşılaştırıldığında aromatik halkanın $\pi-\pi^*$ geçişine ait pikler 5 serisinde yüksek dalga boyuna, 6 serisinde ise daha düşük dalga boyuna kaymıştır.

Moleküllerin DBO yükleri incelenmiş ve taç eter ile kompleks oluşturan katyonun iyon çapı arttıkça taç eter üzerinde bulunan oksijen ve karbon atomlarının toplam yük miktarının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca 5 serisinde bulunan moleküllerinin taç eter kısmında bulunan oksijen ve karbon atomlarının toplam yük miktarı bütün yapılarda 6 serisinde bulunan moleküllerden daha az negatiftir. Bunun nedeni, 5 serisi taç eterleri 6 serine göre bir pozisyon geriden bağlandığından aromatik halka üzerindeki pi elektron yoğunluğu daha fazladır.

UV spektrumları incelendiğinde, 5 serisinde bulunan moleküllerin 300 nm civarında gösterdikleri maksimum UV pikleri 6 serisinde bulunan moleküllerin maksimum UV piklerine göre kırmızı bölgeye kaymaktadır. Buda 6 serisinin daha kararlı kompleksler oluşturduğunu göstermektedir.

Taç eter kısmına iyon bağlandığında $\pi-\pi^*$ geçişine ait pik daha düşük dalga boyuna kaymıştır. Taç eter kısmında kararlılık artmıştır. Aromatik halkadan taç eter oksijenlerine doğru bir yük transferi vardır. Bu transfer kumarin halkaları üzerindeki atomik yüklere bakarak da doğrulanmıştır. 6 serisinde iyonlar 5 serisine kıyasla biraz daha iyi tutulmaktadır. Bu sonuç taç eterden katyon koparma reaksiyon enerjilerindeki değişim ile uyumludur. Kumarin kısmındaki özellikle aromatik fenil halkası üzerindeki elektron yoğunluğunun artması bu pikin kırmızı bölgeye kaymasına, azalması ise mavi bölgeye kaymasına yol açmaktadır. İyonun taç eter boşluğuna iyi koordine olması, fenil halkasındaki elektron yoğunluğunun azalmasına yol açmaktadır. . Sodyum iyonu 15c5 molekülleri ile potasyum iyonu ise 18c6 molekülleri ile iyi etkileştiğinden 6 serisinde en düşük pik dalga boyları bu sistemlerde bulunmuştur. 5 serisinde süstitüsyonun daha uzun bir alkil zinciri olması halinde aromatik halka daha kararlı olduğundan, nötral ve iyonlu moleküllerdeki $\pi-\pi^*$ geçişine ait pik d,e,f serisinde (a,b,c serisine kıyasla) daha yüksek dalga boyuna kaymıştır.

Baz seti hatası düzeltilmiş reaksiyon enerjileri karşılaştırıldığında, halka büyüklüğü arttıkça reaksiyon enerjisi artmaktadır. Tüm iyonlar en büyük halkaya daha iyi koordine olmaktadır. Li^+ iyonu küçük bir iyon olduğu için tüm yapılarda en iyi tutulan katyondur. 6 serisi moleküllerinin katyonları 5 serisi moleküllere kıyasla daha iyi tuttukları söylenebilir. Boşluk çapının iyon çapından daha büyük olması iyonun kolaylıkla koordine olmasını sağlamaktadır. Lityum b tipi moleküllerde iyi tutulurken sodyumun b ve c tipi moleküllerde, potasyumun ise c tipi moleküllerde en

iyi tutulduğu görülmektedir. Çözücü olarak su ve asetonitril kullanıldığında reaksiyon enerjilerinde gaz fazında hesaplanan reaksiyon enerjilerine göre azalmaktadır. Ortamın polaritesinden en fazla en küçük iyonun etkilendiğini, bu etkinin daha polar bir çözücü olan su ortamında daha da fazla olduğu gözlenmektedir. Enerji değerlerindeki en düşük azalma potasyumlu yapılar için söz konusudur.

Kasyon taç eter halka boşluğundan 9,5-11,5 Å uzaklaştırılma enerjileri YFT yöntemi ile elde edilen kasyon koparma enerjilerine yakın olduğu için kasyon- taç eter etkileşim mesafesi simülasyon çalışmaları için 9,5 Å alınması uygundur.

5.2 Klasik Moleküler Dinamik Simülasyon Sonuçları

MD simülasyonları sonucunda deneysel yoğunlukta su molekülleri içerisinde periyodik sistemlerde davranışları incelenmiş, iyon difüzyon dinamiği ve kompleksin denge durumundaki dinamik atom-atom mesafeleri incelenmiştir. Simülasyon sonuçları, YFT sonuçlarıyla uyumlu olarak kasyon büyüklüğü ile ve taç eter halka boşluğunun büyümesi ile hesaplanan mesafelerdeki artışı göstermektedir. Beklenildiği gibi, Li^+ 12c4 ile Na^+ 15c5 ile K^+ ise 18c6 ile güçlü bir koordinasyon bağı oluşturmaktadır.

Kasyonların difüzyon olayları incelendiğinde, tüm kasyonlar en küçük halkalı yapıya en hızlı ulaşmaktadırlar. Difüzyon katsayıları halka büyüklüğü arttıkça azalmaktadır. MDS sonuçları incelendiğinde en hızlı Li^+ iyonu 5a molekülünün içine girmektedir. En yavaş ise 5c molekülü içine K^+ iyonu girmektedir. Lityum ve potasyum halka boşluğundaki tüm oksijenlerle koordinasyon bağı yaparken, sodyum sadece bir oksijenle kimyasal bağ yapmıştır. Bu nedenle tüm oksijenlerle etkileşmediği gözlenmektedir. Simülasyon sırasında taç eterin oksijenleri ile suyun hidrojenleri arasında hidrojen bağları gözlenmiştir.

5.3 Ab- initio MD Sonuçları (AIMD)

YFT sonuçları dinamik sonuçlar olmadığından, MD simülasyon sonuçları ise kullanılan kuvvet alanı parametreleri ile sınırlı olduğundan bağlı ve bağımsız atom-atom potansiyellerinin, YFT metodu ile belirlendiği dinamik bir metot olan AIMD simülasyon yöntemi ile daha düşük zaman aralığında sistemin dinamik yapısı

incelenmiştir. Kompleks oluşumu, denge sistemlerinde oksijen-metal iyonu mesafeleri ve çözücü etkisi açıklanmıştır.

AIMD simülasyonlarında 5a molekülü için Li^+ iyonunu taç eter oksijenlerine olan mesafelerinin eşit olması ve Na^+ ve K^+ iyonlarına göre daha kısa olması taç eter halka boşluğu ile iyi koordine olduğunu göstermektedir. AIMD 5b molekülü için su ve asetonitril içinde yapılmıştır. Burada kullanılan COSMO modeli çözücü atomlarını dielektrik boşluklar olarak aldığından katyon asetonitril ve su içerisinde daha yavaş hareket etmekte ve gaz fazına göre daha az sayıda taç eter oksijeni ile koordine olmaktadır. Bu etki 5b Na^+ gibi iyonun taç eter halka boşluğu ile iyi koordine olma yapılarında daha az gözlenmektedir.

Metal- oksijen bağ uzunlukları karşılaştırıldığında en kısa mesafeler 5a molekülündeki oksijen atomları ile Li^+ iyonu arasında, en uzun mesafeler ise 5c molekülündeki oksijen atomları ile K^+ iyonu arasında gözlenmiştir. Bu sonuçlar YFT sonuçları ile uyumludur.

KAYNAKLAR

- [1] **Tiftikçi E., Erk Ç.**, 2004. The synthesis of novel crown ethers, Part X - 4-propyl- and 3-ethyl-4-methylchromenone-crown ethers The synthesis of novel crown ethers, Part X - 4-propyl- and 3-ethyl-4-methylchromenone-crown ethers *J. Heterocyclic Chem* **41** 867-871.
- [2] **M. Saiful Islam, Richard A. Petrick, David Pugh and Mark J. Wilson**, 1997. Theoretical study of the substituent effects of 4-substituted monobenzo crown ethers and the effects of ring size of 3n-crown-n (n=4-7) ethers on the cation selectivity *J.Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93(3)**, 387-392
- [3] **M.J. Wilson, R. A. Petrick, D.Pugh and M.Saiful Islam**, 1997 Nuclear magnetic resonance and ab initio theoretical studies of 18-crown-6, benzo and dibenzo 18-crown-6 and their alkali-metal complexes. *J.Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93(11)**, 2097-2104
- [4] **Chia-Ching Su** 2007 article in press “A comparative study of density functional calculations with experimental molecular mechanics and analysis of complexation between the sodium ion and lariat crown ethers” *Journal of Molecular Structure*
- [5] **L.-H. Lu et al.** 2007. Density functional calculations and experimental studies of the sidearm remote controlling eVect in eight lariat crown ethers *Journal of Molecular Structure* **831** 151–164
- [6] **Susan E. Hill, David Feller** 2000. Theoretical study of cation/ether complexes: 15-crown-5 and its alkali metal complexes , *International Journal of mass spectrometry* **204**1-58
- [7] **Sabir H. Mashraqui, Subramanian Sundaram and A.C. Bhasikuttan**, 2007. New ICT probes: synthesis and photophysical studies of N-phenylaza-15-crown-5 aryl-heteroaryl oxadiazoles under acidic condition and in the presence of selected metal ions; *Tetrahedron* **63**, 1680-1688
- [8] **Sabir H. Mashraqui, Subramanian Sundaram and A.C. Bhasikuttan** 2007. New ICT probes: synthesis and photophysical studies of N-phenylaza-15-crown-5 aryl-heteroaryl oxadiazoles under acidic condition and in the presence of selected metal ions; *Tetrahedron* **63** 1680-1688
- [9] **K.G. Vladimirova, A.A. Bagatur'yants, S.P. Gromov, M.V. Alfimov A.Ya. Freidzon et al** 2007. Theoretical study of complexation of alkali

metal ions in the cavity of arylazacrown ethers” A.Ya. Freidzon ,
Journal of Molecular Structure: THEOCHEM **809** 61–71

- [10] **M.J. Wilson, R. A. Petrick, D.Pugh and M.Saiful Islam, 1997**, Nuclear magnetic resonance and ab initio theoretical studies of 18-crown-6, benzo and dibenzo 18-crown-6 and their alkali-metal complexes. *J.Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93(11)**, 2097-2104]
- [11] **Pedersen, C. J.**,1967. Macrocyclic polyethers, *J.Am. Chem. Soc.*, **Vol 89**, 2495-2500
- [12] **Pedersen, C. J.**, 1967.Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.* **Vol 89**, 7017-7036
- [13] **Patai, J.**, 1980.The chemistry of ethers, crown ethers, hydroxyl groups and their sulphur analogues, *Wiley & Sons New York* **Part I**,
- [14] **Blasius, E., Cram, D. J., Janzen, K. P., Muller, W. M., Sieger, H., Trueblood, K. N., Wögtle, F., and Weber, E.**,1981. *Current Chemistry*, Vol. 98, Host- Guest Complex Chemistry. I. F. L. Boscheke [ed.] Spriger Verlag, Heidelberg
- [15] http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_mechanics
- [16] **Martin Regueiro- Figueroa, David Gomez, Carlos Plats- Iglesia, Andres de Blas, and Teresa Rodriguez-Blas** 2007, Metal ion complementarity: Effect of rings- size variation on the conformation and stability of lead(II) and cadmium(II) complexes with pendant-armed crowns, , Eyr, *J. Inorg. Chem.*2198-2207
- [17] **Lindoy, L. F.**, 1989. *The Chemistry of Macrocyclic Ligant Complexe*, Cambridge Universty Press, Cambridge, 137-191
- [18] **Campbell, N.**, 1959. *Chemistry of Carbon Compounds* ed. RODD, E. H., ELSEVIER, Amsterdam, **Vol. 4B**, Chapter 8 pp. 875
- [19] **Susan E. Hill, David Feller**, 2000, Theoretical study of cation/ether complexes: 15-crown-5 and its alkali metal complexes, *International journal of mass spectrometry* **201**,41-58
- [20] **Izatt, R. M., Pawlak, K., Bradshaw, J. S., ve Bruening, R. L.**, Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interactions with cations and anions, *Chem. Rev.* **91**, pp. 1721-2085 (1991)
- [21] **Martin Regueiro- Figueroa, David Gomez, Carlos Plats- Iglesia, Andres de Blas, ve Teresa Rodriguez-Blas, Eyr**, 2007 Effect of rings- size variation on the conformation and stability of lead(II) and cadmium(II) complexes with pendant-armed crowns, , *J. Inorg. Chem.*, 2198-2207

- [22] **Hoşgören, H., Erk Ç.**, 1981. Some Aromatic Derivatives Of 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane *Polymer Bull.*, **5**, 47-51
- [23] **Yapar, G.**, 2000. Makrohalkalı Eterlerin Yeni Bir Yöntemle Sentezi; *Doktora Tezi*; İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.21-25
- [24] **Erk, Ç.**, 1984. Oligomeric cyclic esters from oxaalkanedicarboxylic acids and oxaalkanediols, 2. Chiral derivatives of dioxotetraoxa- and dioxopentaoxacycloalkanes *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **Vol. 5**, 269
- [25] **Sethna, M. And Shah, N. M.**, 1945. The Chemistry Of Coumarins *Chem. Reviews*, **Vol. 36**, 1-62
- [26] **Bulut, M. ; Erk, Ç. ; Göçmen, A.** 1993, Synthesis and characterization of coumarincrown ethers, *Pure & Appl. Chem.*, **65**,447-450.
- [27] **Murat Özdemir** 2007. Benzenesülfonikasıit hidrazit'in konformasyon analizi, titreşim ve kimyasal kayma değerlerinin DFT metodu ile hesaplanması *Yüksek Lisans Tezi* Kimya Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [28] **Foresman, B.**, 1996. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods – Second Edition*, Eelen Frisch Gaussian Inc., Pittsburg, USA, 4-7
- [29] **Pople, J.**, 1998. Theoretical models for chemistry: Ab initio and empirical, *Am. Chem. Soc.*, **215**, U209-U209 233-PHYS Part 2.
- [30] **Dewar, S., Zoebisch, G., Healy, F., Stewart, J.**, 1985. The development and use of quantum mechanical molecular models.76. AM1 – A new general- purpose quantum- mechanical molecular models, *Journal Of The American Chemical Society*, **107 (13)**, 3902-3909.
- [31] **Hartree, D. R.**, 1928, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89.
- [32] **Kuş N.** 2007. Matriks izole kumarin ve izomerik türevleri dewar kumarin ve konjuge ketenin yapısı spektroskopik özellikleri ve fotokimyasal reaktivitesi üzerinde deneysel ve teorik çalışmalar *Doktora Tezi* Fizik Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [33] **Orville W. J. and Thomas B. H.**,1974. *Internal Rotation in Molecules*, Wiley. New York, 385-424
- [34] **Atkins and Friedman** 1997 **Atkins, P.W. and Friedman, R.S.**, 1997, *Molecular Quantum Mechanics*, Third Edition, Oxford University Press, Malta.
- [35] **Levine I. N.**, 1991. *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall International, Inc. New Jersey, 281-288, 511-515

- [36] **Szabo, A. and Ostlund, N. S.**, 1989, Modern *Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York.
- [37] **W. Kohn and L. J. Sham**, 1965, Self-Consistent Equations including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* **140**, A1133
- [38] **Engin Durgun**, 2007, a dissertation submitted to the department of physics and the institute of engineering and science of bilkent university in partial fulfillment of the requirements *Doktora Tez*, Fizik Bilken Üniversitesi, Mühendislik ve Bilim Enstitüsü, Ankara
- [39] **Pulay, P.**, 1987 Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio methods in Quantum Chemistry-11, . P, *John Wiley & Sons Ltd.*, 220-240
- [40] **Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.v.R.**, 1986 J.A. Pople, Ab Initio Molecular Orbital Theory, *John Wiley & Sons*, 703-712
- [41] **Hohenberg, P., and W. Kohn**, 1964, Inhomogeneous Electron Gas *Phys. Rev.* **136**, 864b.
- [42] **A.D. Becke** ,1993. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* **98** 1372-1377
- [43] **John P. Perdew, Matthias Ernzerhof and Kieron Burke** 1996. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.* **105** 9982-9985.
- [44] **K. Kim and K. D. Jordan** 1994. Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer. *J. Phys. Chem.* **98** (40) 10089 - 10094.
- [45] **P.J. Adimhens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch** 1994 Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields, *J. Phys. Chem.* **98**. 11623 - 11627.
- [46] **Becke Axel D.**, 1993 Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange *Journal of Chemical Physics* **98(7)** 5648-5652
- [47] **Adimhens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski C. F., Frisch, M. J.**, 1994. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *Journal of Physical Chemistry*, **98(45)** 11623-11627
- [48] **Adimhens P. J., Devlin F. J., Ashvar C. S., Bak K. L., Taylor P. R., Frisch M. J.** 1996., Comparison of local, nonlocal, and hybrid density functionals using vibrational absorption and circular dichroism spectroscopy. *ACS Symposium Series* **629**, 105-113.

- [49] **A. D. Becke**, 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **38**: 3098 - 3100.
- [50] **Chengteh Lee, Weitao Yang and Robert G. Parr**, 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37**: 785.
- [51] **Miguel A. L. Marques and E. K. U. Gross** Time-dependent Density Functional Theory <http://www.physik.fu-berlin.de/~ags/articles/pdf/MG03.pdf>
- [52] **Fermeglia, M., Priol, S.**, 2007. Multiscale modeling for polymer systems of industrial interest, *Progress in Organic Coatings*, **58**, 187–199.
- [53] **Zühre Demircioğlu**, 2007. Alüminyum iridyum ve alüminyum rodyum alaşımlarının bazı termoelastik özelliklerinin moleküler dinamik simülasyon yöntemi ile incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [54] **Allen, M., Tildesly, D.**, 1987. *Computer Simulation Of Liquids*, 1-28, Clarendon Press, Oxford, UK.
- [55] **Allen, T., Andersen, O., Roux, B.**, 2006. Molecular dynamics - potential of mean force calculations as a tool for understanding ion permeation and selectivity in narrow channels, *Biophysical Chemistry*, **124 (3)**, 251-267.
- [56] **Mima, T., Yasuoka, K., Nose, S.**, 2007. Molecular dynamics simulation of time-irreversibility of stationary heat flux, *Molecular Simulation*, **33 (1-2)**, 109-113.
- [57] **Hoover, W., Pierce, T., Hoover, C., Shuart, J., Stein, C., Edwards, A.**, 1994. Molecular Dynamics, Smooted-Particle, Applied Mechanics and Irreversibility, *Computers and Mathematics with Applications*, **28 (10-12)**, 155-174.
- [58] **Michael P. Allen**, 2004. Introduction to Molecular Dynamics Simulation, John von Neumann Institute for Computing, *J. Ulich, NIC Series*, **Vol. 23**, ISBN 3-00-012641-4, 1-28.
- [59] **Victor Rühle**, 2007. **Berendsen and Nose-Hoover thermostats**, http://www.mpip-mainz.mpg.de/~andrienk/journal_club/thermostats.pdf
- [60] **P.H. Hünenberger**, 2005. Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations, *Adv. Polymer, Sci.*, **173**, 105-149.
- [61] **Sun, H.**, 1998. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications - Overview with details on alkane and benzene compounds, *Journal of Physical Chemistry B*, **102 (38)**, 7338-7364.

- [62] **Grujicic, M., Sun, Y.P., Koudela, K.L.**, 2007. The effect of covalent functionalization of carbon nanotube reinforcements the atomic-level mechanical properties of poly-vinyl-ester-epoxy, *Applied Surface Science*, **253**, 3009–3021.
- [63] **L. Verlet**.1967. Computer experiments on classical fluids. i. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.*, **103**,159:98.
- [64] **L. Verlet**. 1968.Computer experiments on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.*, **165**:201.214
- [65] **R. W. Hockney and J. W. Eastwood**. 1988. *Computer simulations using particles*. Adam Hilger, Bristol
- [66] **W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R.Wilson**. 1982. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters. *J. Chem. Phys.*, **76**:637.649.
- [67] **Norbert Attig, Kurt Binder, Helmut Grubmuller, Kurt Kremer (Eds.), John von Neumann** 2004. Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins,Lecture Notes, Institute for Computing, *J. ulich,NIC Series*, **Vol. 23**, ISBN 3-00-012641-4, . 1-28,
- [68]www.ipp.mpg.de/de/for/bereiche/stellarator/Comp_sci/CompScience/csep/csep1.phy.ornl.gov/mo/node17.html - 8k -
- [69] http://organ.chem.elte.hu/farkas/teach/opt_bev.html
- [70] **Car, R.; Parrinello, M.** 1985, Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471-2474.
- [71] **Laasonen, K.; ; Sprik, M.; Parrinello, M.; Car, R.** 1993Structures of Small Water Clusters Using Gradient-Corrected Density Functional Theory, *J. Chem. Phys.* **99**, 9081.
- [72] **Benoit, M.; Bernasconi, M.; Parrinello, M.** 1996,Ab-initio simulation of phase transformations under pressure *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2934.
- [73] **Trout, B. L.; Parrinello, M.** 1998, The dissociation mechanism of H₂O in water studied by first-principles molecular dynamics *Chem. Phys. Lett.* **288**, 343-347
- [74] **Ayten Göçmen, Mustafa Bulut, Çakıl Erk**, 1993. Synthesis and characterization of coumarin-crown ethers, *Pure & Appl. Chem.*, **Vol.65, No.3**, 447-450.
- [75] **Tiftikçi, E.**, 202. Yeni kumarin-crown eterlerin sentez yöntemleri, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [76] Gaussian 03, Revision B.04, **M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J.**
- [77] Materials Studio 4.1., Accelrys, San Diego.
- [78] **Mustafa Elik, Goncagül Serdaroğlu, Refik Özkan**, 2007. Mirisetin ve kuersetin bileşiklerinin antioksidan etkinliklerinin dft yöntemiyle incelenmesi, C.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Fen Bilimleri Dergisi ,**Cilt 28 Sayı 2** 53-65
- [79] **M. De Backer et al.** 2008. On the oxidation of Wurster's reagent and the Wurster's crown analog of 15-crown-5 in the presence of alkali metal cations, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **612** 97–104
- [80] **Çakıl Erk, Ayten Göçmen and Mustafa Bulut**, 1998. The Synthesis of Novel Crown Ethers, Part IV. Coumarin Derivatives of [18]crown-6 and Cation Binding from Fluorescence Spectra *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* **31**:319-331.
- [81] **J. Tomasi, B. Mennucci, E. Cancès**, 1999, The IEF version of the PCM solvation method, *J. Mol. Structure (Theochem)* 464, 211.
- [82] **Cramer, C.J.**, 2003. *Essentials of Computational Chemistry*, Wiley, England
- [83] **Allen T.W., Hoyles M., Kuyucak S., Chung S.H.**, 1999, Molecular and Brownian dynamics study of ion selectivity and conductivity in the potassium channel, *Chemical Physics Letters*, **313**, 358–365
- [84] **Einstein, A.** ,1905 Investigations on the Theory of the Brownian Movement *Ann. Physik*, **17**, 549
- [85] **A. Klamt and G. Schüürmann**,1993, COSMO, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 799-805.
- [86] **Becke, A. D.** 1988, A Multicenter Numerical-Integration Scheme For Polyatomic-Molecules *J. Chem. Phys.*, **88**, 2547.
- [87] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G, 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density *Phys. Rev. B*, **37**, 786
- [88] **Delley, B.** 1990, An All-Electron Numerical-Method For Solving The Local Density Functional For Polyatomic-Molecules *J. Chem. Phys.*, **92**, 508
- [89] **P. Seiler, M. Dobler and J.D. Duntz**, 1974. Potassium Thiocyanate Complex of 1,4,7,10,13,16- Hexaoxacyclooctadecane, *Acta Cyst.* **B 30**, 2744-2745.
- [90] **Dobler M., Duntz JD, Seiler P**, 1974. Hydrated Sodium Thiocyanate of 1,4,7,10,13,16,-Hexaoxacyclooctadecane, *Acta Cyst.* **B 30**, 2741.

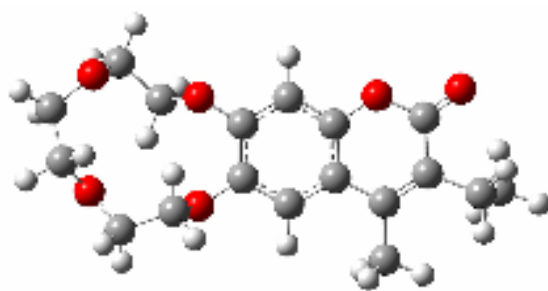
- [91] **Alan E. Reed, Robert B. Weinstock, and Frank Weinhold** 1985, Natural population analysis, *J. Chem. Phys.* **83**, 735

EKLER

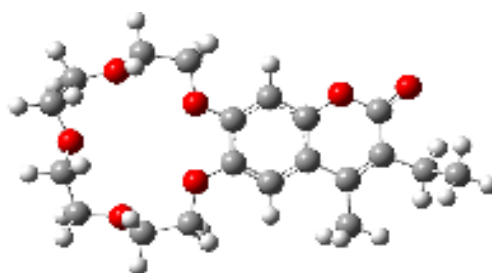
Tablo A. 1 Çalışılan Taç Eterlerin İsmi, Simgesi, Formülü Ve Molekül Ağırlıkları

Adı	Simge	Formül	M.A.
6, 7-(1, 4, 7, 10-tetraoksadekan)-3-etil-4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	5a	C ₁₈ H ₂₂ O ₆	334
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan)-3-etil-4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	5b	C ₂₀ H ₂₆ O ₇	378
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan)-3-etil-4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	5c	C ₂₂ H ₃₀ O ₈	422
6, 7-(1, 4, 7, 10-tetraoksadekan)-4-(n-propil)-2[H]-1-benzopiran-2-on	5d	C ₁₈ H ₂₂ O ₆	334
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan)-4-(n-propil)-2[H]-1-benzopiran-2-on	5e	C ₂₀ H ₂₆ O ₇	378
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan)-4-(n-propil)-2[H]-1-benzopiran-2-on	5f	C ₂₂ H ₃₀ O ₈	422
7, 8-(1, 4, 7, 10-tetraoksadekan)-3-etil-4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	6a	C ₁₈ H ₂₂ O ₆	334
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan)-3-etil-4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	6b	C ₂₀ H ₂₆ O ₇	378
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan)-3-etil-4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	6c	C ₂₂ H ₃₀ O ₈	422
7, 8-(1, 4, 7, 10-tetraoksadekan)-4-n-propil-2[H]-1-benzopiran-2-on	6d	C ₁₈ H ₂₂ O ₆	334
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan)-4-n-propil-2[H]-1-benzopiran-2-on	6e	C ₂₀ H ₂₆ O ₇	378
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan)-4-n-propil-2[H]-1-benzopiran-2-on	6f	C ₂₂ H ₃₀ O ₈	422
7, 8-(1, 4, 7, 10-tetraoksadekan)-4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	6g	C ₁₆ H ₁₈ O ₆	306
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan)-4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	6h	C ₁₈ H ₂₂ O ₇	350
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan)-4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	6i	C ₂₀ H ₂₆ O ₈	394
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan) 2[H]-1-benzopiran-2-on	6j	C ₁₇ H ₂₀ O ₇	336
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan) 2[H]-1-benzopiran-2-on	6k	C ₁₉ H ₂₄ O ₈	380

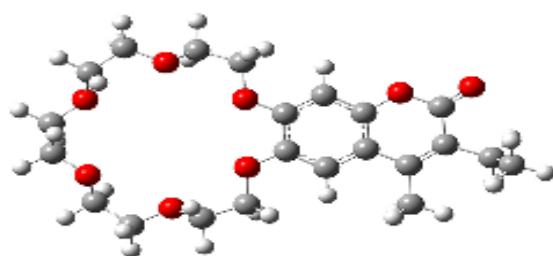
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan)-4-fenil-2[H]-1-benzopiran-2-on	6l	C ₂₃ H ₂₄ O ₇	412
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan)-4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	6m	C ₂₅ H ₂₈ O ₈	456
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan)-3-fenil-2[H]-1-benzopiran-2-on	6n	C ₂₃ H ₂₄ O ₇	412
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan)-3-fenil-2[H]-1-benzopiran-2-on	6o	C ₂₅ H ₂₈ O ₈	456
6, 7-(1, 4, 7, 10-tetraoksadekan)-4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	5g	C ₁₆ H ₁₈ O ₆	306
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan)-4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	5h	C ₁₈ H ₂₂ O ₇	350
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan)-4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	5i	C ₂₀ H ₂₆ O ₈	394
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan) 2[H]-1-benzopiran-2-on	5j	C ₁₇ H ₂₀ O ₇	336
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan) 2[H]-1-benzopiran-2-on	5k	C ₁₉ H ₂₄ O ₈	380
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan)-4-fenil-2[H]-1-benzopiran-2-on	5l	C ₂₃ H ₂₄ O ₇	412
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan)-4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	5m	C ₂₅ H ₂₈ O ₈	456
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan)-3-fenil-2[H]-1-benzopiran-2-on	5n	C ₂₃ H ₂₄ O ₇	412
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan)-3-fenil-2[H]-1-benzopiran-2-on	5o	C ₂₅ H ₂₈ O ₈	456
1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan	15C5	C ₁₀ H ₂₀ O ₅	220
1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan	18C6	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	264
Benzo-1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan	B15C5	C ₁₄ H ₂₀ O ₅	268
Benzo-1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan	B18C6	C ₁₆ H ₂₄ O ₆	312



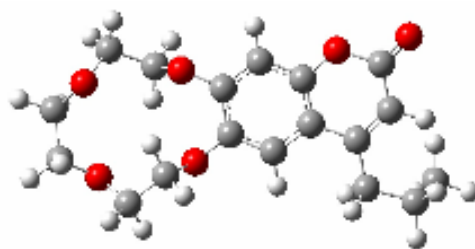
5a



5b



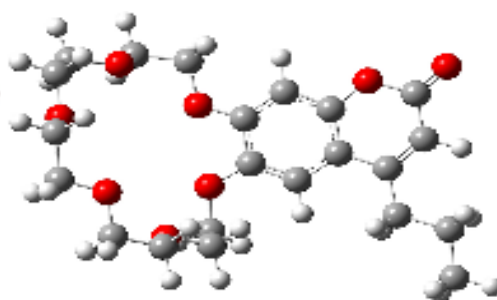
5c



5d



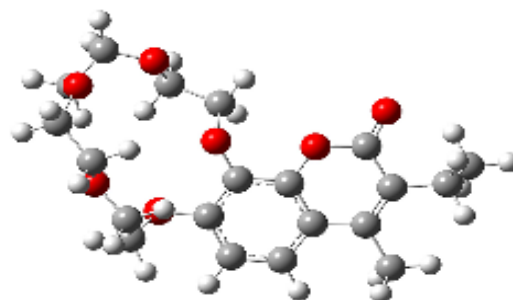
5e



5f



6a



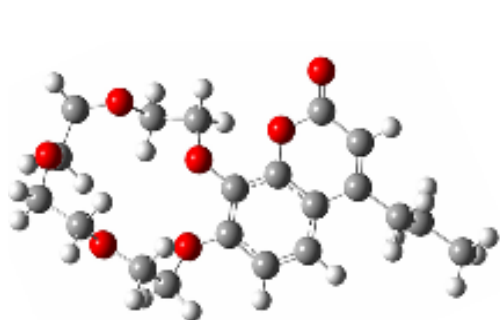
6b



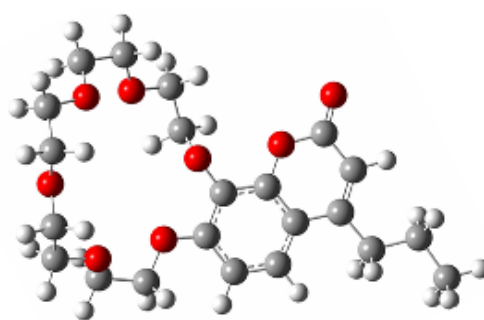
6c



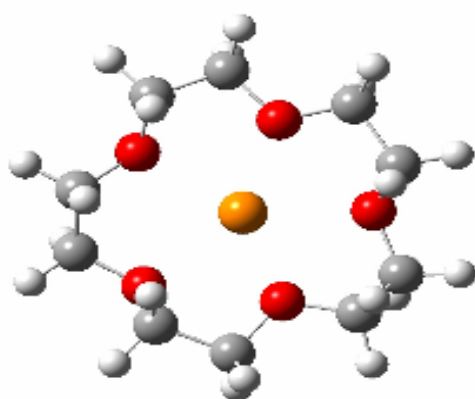
6d



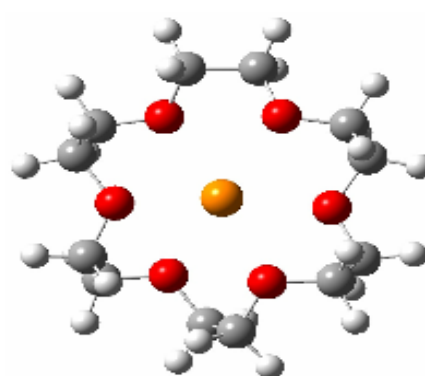
6e



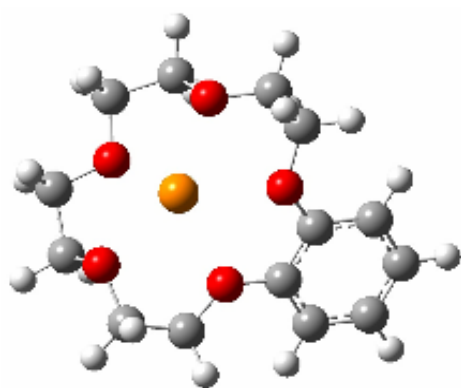
6f



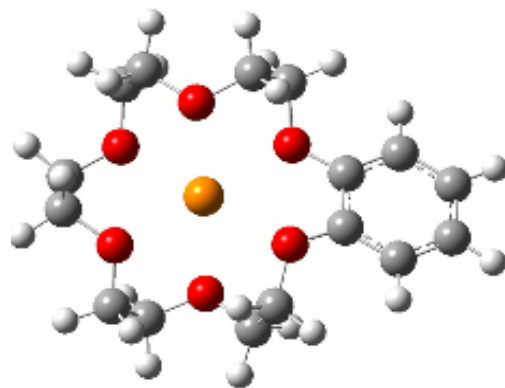
15c5 Na



18c6 Na



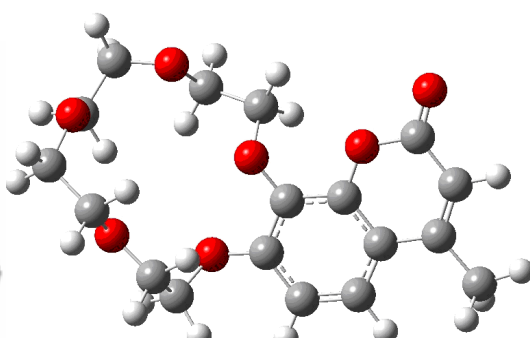
b15c5 Na



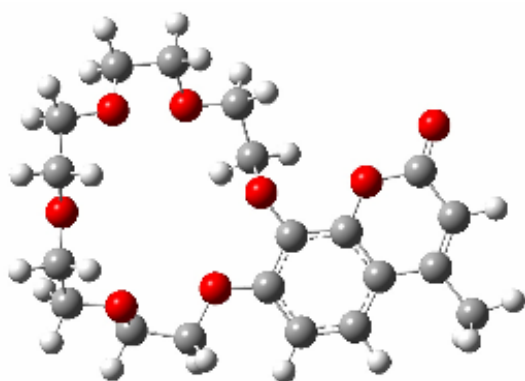
b18c6 Na



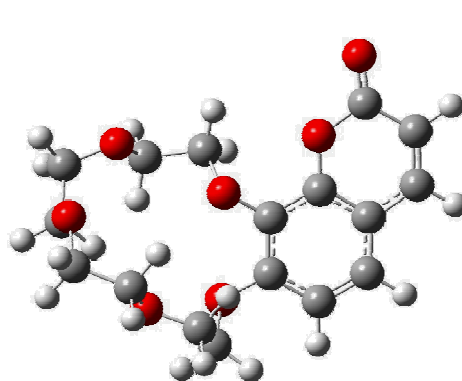
6g



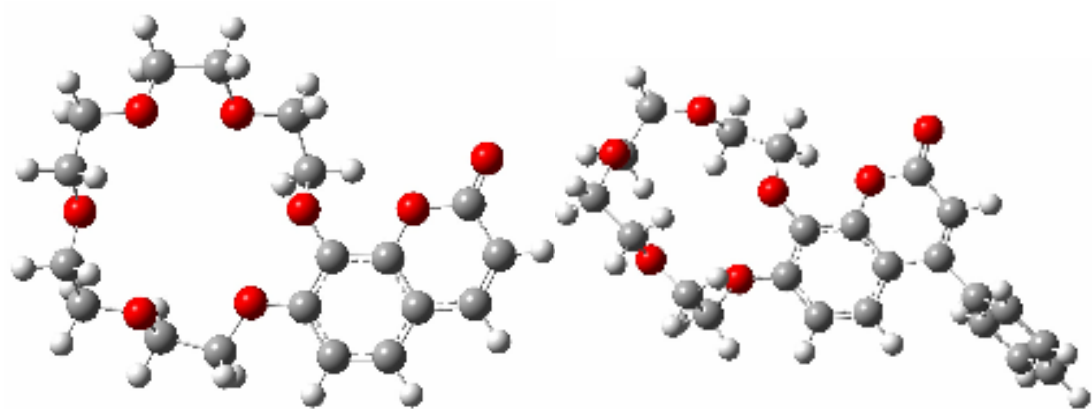
6h



6i

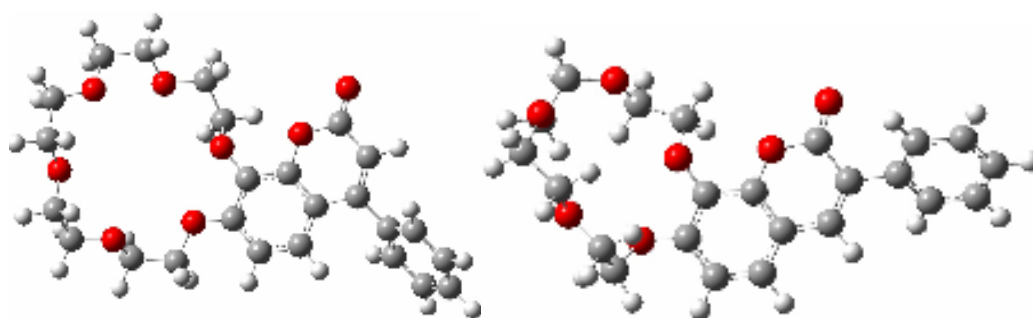


6j



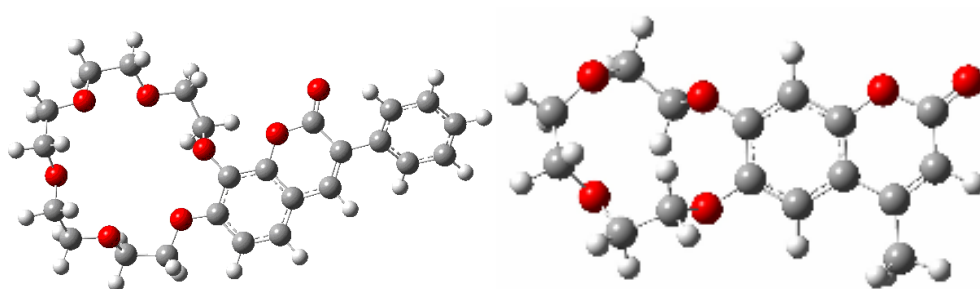
6k

6l



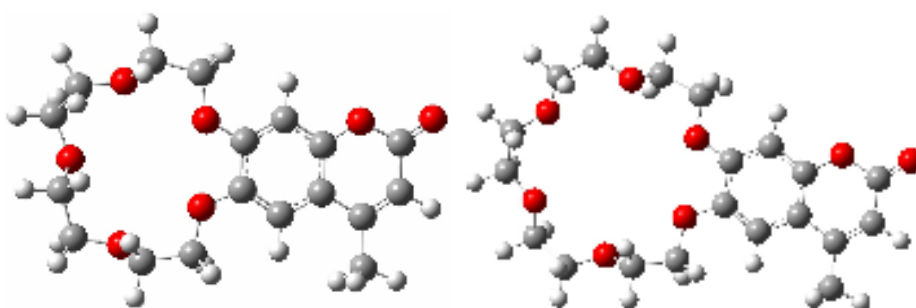
6m

6n



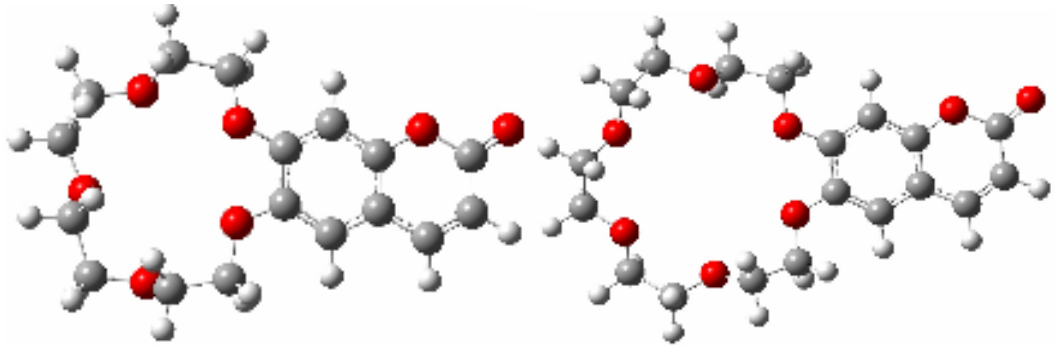
6o

5g



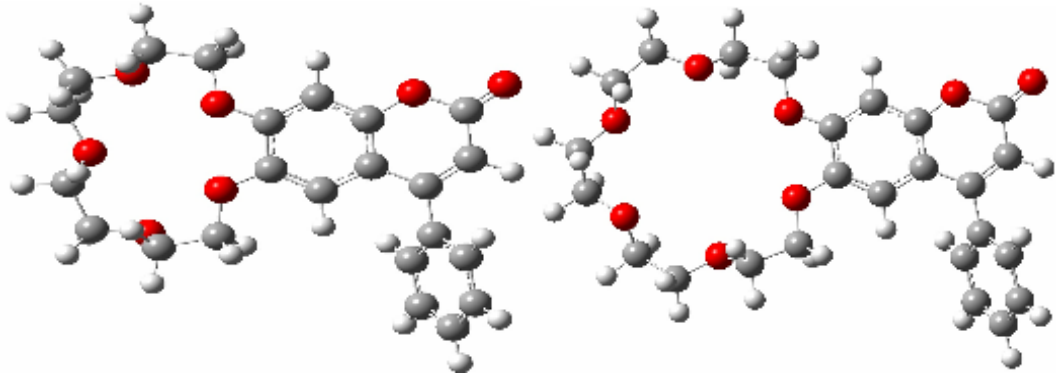
5h

5i



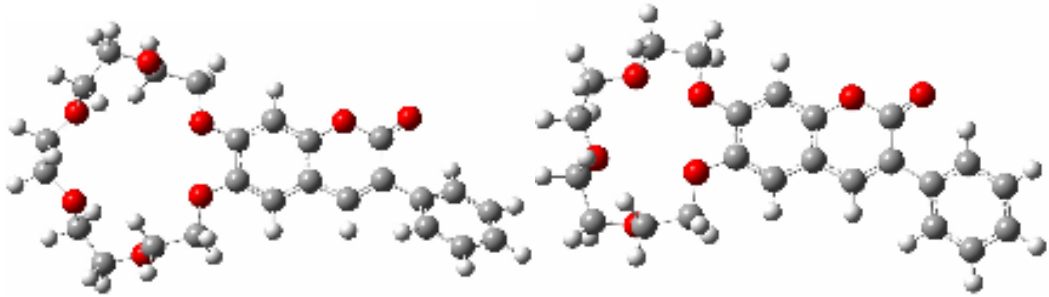
5j

5k



5l

5m



5n

5o

Şekil A. 1 Moleküllerin YFT B3LYP/6-31g(d) Seviyesinde Optimize Edilen Minimum Enerjili Geometrileri

Tablo A. 2 5a, 5b, 5c, 6d, 6e ve 6f Moleküllerindeki Atomların Optimizasyon Sonrasındaki Kartezyen Koordinatları (YFT, B3LYP/6-31g(d))

5a	X	Y	Z
C	-4,52217	1,355951	0,345906
O	0,776157	1,236486	0,165611
C	-1,86498	-1,32326	-0,13696
C	-4,74478	-1,65194	-0,27204
C	-1,58651	1,481852	0,359495
O	-3,71441	2,335385	-0,29028
O	-5,43238	0,684306	-0,51476
O	-3,92258	-2,11383	0,785304
O	-5,75136	-0,69942	0,033767
O	-0,64135	-0,7175	-0,07157
O	-2,69203	-1,26007	1,04461
O	-2,40013	1,757304	-0,79195
O	-0,49198	0,675421	0,136041
H	-6,36324	1,270087	-0,59787
H	-3,50104	3,105848	0,458481
H	-5,01648	0,563765	-1,525
H	-4,25123	2,811137	-1,12442
H	-5,9297	-0,63363	1,116633
H	-6,67898	-1,04835	-0,44059
H	-3,60369	-3,12125	0,496116
H	-4,49388	-2,19275	1,72396
H	-2,1367	-1,68043	1,895805
H	-2,57434	0,838525	-1,36371
H	-2,96504	-0,22653	1,264695
H	-1,8853	2,484193	-1,43831
O	0,490774	-1,49943	-0,28061
O	1,755834	-0,91288	-0,26385
O	1,936491	0,460309	-0,02785
H	0,388269	-2,56538	-0,44936
H	0,844834	2,304078	0,341528
C	2,818348	-1,74259	-0,46784
O	4,126306	-1,28355	-0,45219
O	3,291827	0,99449	-0,01062
O	4,346886	0,154948	-0,23454
O	5,806233	0,5554	-0,2436
H	5,916335	1,599751	-0,55104
H	6,316053	-0,05367	-0,99611
O	6,497173	0,334108	1,114595
H	7,55742	0,604972	1,055428
H	6,034298	0,939679	1,90244
H	6,431976	-0,71807	1,407517
O	3,458116	2,468945	0,261423
H	2,950019	3,067028	-0,50547
H	3,006499	2,735045	1,224795
H	4,503543	2,774306	0,289001
C	5,001694	-2,10513	-0,62129

6d	X	Y	Z
C	1,918799	-1,4805	-0,06295
H	6,230198	-1,08206	-0,85009
C	3,796157	1,151901	-0,51902
C	1,2185	1,078316	0,779345
C	4,733975	-1,59683	0,387523
O	2,488966	-1,8567	1,2099
O	0,613221	-1,08202	-0,07874
O	1,675493	2,135029	-0,08701
O	0,271355	0,233679	0,2692
O	4,579547	0,23064	-1,26095
O	2,631134	1,630338	-1,15685
O	3,831228	-1,17541	1,407303
O	5,440918	-0,57008	-0,28833
O	-0,37612	-1,97099	-0,52632
H	2,611756	-2,94688	1,205855
H	1,812354	-1,58005	2,026384
O	-1,07273	0,634359	0,155266
H	5,922429	0,120261	0,421178
H	2,1925	2,833807	0,574978
H	0,822513	2,649349	-0,54296
H	2,86573	2,457479	-1,84955
H	3,688709	-0,09404	1,39314
H	2,151676	0,832357	-1,7429
H	4,228532	-1,47441	2,390925
H	5,222092	0,762518	-1,98418
H	3,935998	-0,46771	-1,81432
H	-0,07652	-2,97726	-0,7996
O	-2,07664	-0,24817	-0,29312
O	-1,69371	-1,56023	-0,63404
H	-2,4401	-2,26094	-0,99109
C	-1,34524	1,922471	0,506745
O	-3,44015	0,261705	-0,3723
O	-3,6733	1,556915	-0,03132
O	-2,63348	2,462755	0,424773
C	-2,77594	3,620474	0,740539
H	-4,6683	1,987002	-0,07399
O	-4,58292	-0,63886	-0,77943
H	-5,41892	-0,0155	-1,11701
H	-4,28783	-1,25243	-1,64052
O	-5,07633	-1,55866	0,359387
H	-4,24403	-2,17044	0,728432
H	-5,39433	-0,93305	1,202867
O	-6,22973	-2,46211	-0,08396
H	-5,92174	-3,13117	-0,8968
H	-6,5825	-3,08483	0,745329
H	-7,08071	-1,87183	-0,44442

5b	X	Y	Z
O	0,064553	0,535103	-0,58985
C	-1,24951	-1,39303	-0,82629
O	-5,02764	-1,94015	0,008918
C	-3,67829	-2,23855	0,295053
C	-4,92568	0,232256	1,205306
O	-1,51851	-2,76174	-0,5425
O	-5,19424	1,143907	0,158314
C	-3,22751	2,573326	0,546374
O	-2,66105	2,949675	-0,69303
C	-1,10781	1,171173	-0,85776
H	-0,96935	-3,41889	-1,23244
H	-1,22141	-3,00057	0,486705
O	-1,19023	2,578206	-0,68162
O	1,281129	1,150753	-0,3523
O	-4,64449	2,510354	0,555814
O	-5,57201	-1,01979	1,096934
O	-3,01202	-2,95683	-0,71984
O	-0,02354	-0,88764	-0,56026
H	-3,14581	2,439376	-1,53844
H	-0,74601	2,876362	0,27709
H	-0,66106	3,099239	-1,49395
H	-2,76241	4,037376	-0,85185
H	-4,74074	0,816471	-0,79006
H	-4,95769	2,72386	1,583057
H	-5,076	3,282312	-0,10141
H	-6,28404	1,233169	-0,00522
H	-5,43588	-1,50408	2,069085
H	-5,11271	-1,46857	-0,98398
H	-6,65551	-0,8878	0,926113
H	-5,64696	-2,85515	-0,01347
H	-3,25002	-4,03363	-0,67434
H	-3,30224	-2,59016	-1,71702
O	1,107223	-1,641	-0,27722
O	2,323954	-0,99421	-0,03218
O	2,44748	0,398364	-0,06341
C	3,391815	-1,79944	0,233516
H	1,081542	-2,72308	-0,24165
H	1,3436	2,230809	-0,38126
O	3,7512	0,985442	0,201559
O	4,656371	-1,28905	0,485726
O	4,814072	0,170671	0,485247
C	5,544393	-2,09098	0,690008
O	6,226003	0,63102	0,777351
H	6,22133	1,630284	1,223535
H	6,651533	-0,04788	1,522626
O	7,131633	0,618731	-0,4678
H	7,179871	-0,3888	-0,89177
H	6,75739	1,299454	-1,24142
H	8,150741	0,926733	-0,20715
O	3,866106	2,489025	0,145431

6e	X	Y	Z
O	-1,54521	-2,91959	-0,36805
C	-3,50911	-1,90179	0,53889
O	-4,97847	0,55431	-0,77044
C	-5,27381	0,566924	0,620682
C	-3,22382	2,264223	-0,72315
O	-4,21943	-1,39663	1,6593
O	-2,21386	1,890727	-1,63999
C	-0,77669	0,75025	-0,07376
O	0,343347	-0,01307	-0,16952
C	-0,97036	-1,79376	-1,04449
H	-4,4827	-2,22313	2,344466
H	-3,59855	-0,67718	2,214587
O	0,242638	-1,34775	-0,59305
H	-2,2414	-3,36917	-1,08106
O	-0,87104	1,903686	-0,93675
H	-0,7709	-3,6562	-0,12003
O	-4,53814	1,957773	-1,16351
O	-5,49501	-0,70281	1,200672
H	-1,66989	-1,85337	1,505605
H	-2,48756	-3,43456	1,492442
O	-2,2939	-2,52507	0,894753
O	1,383582	-2,16793	-0,61237
O	1,606587	0,477836	0,2119
H	-2,38367	0,883507	-2,04767
H	-0,7607	2,807282	-0,33043
H	-0,06893	1,877577	-1,68277
H	-2,18496	2,600861	-2,48635
H	-5,20603	2,683048	-0,68664
H	-4,19103	-0,17352	-0,99756
H	-4,62369	2,081631	-2,25509
H	-5,88097	0,276762	-1,34427
H	-6,12089	-0,52908	2,084612
H	-6,05063	-1,36532	0,517913
O	2,761082	-0,33006	0,190178
O	2,616634	-1,66821	-0,22731
C	1,640103	1,778865	0,615192
O	2,819836	2,401028	1,034751
C	2,754605	3,561623	1,365033
O	4,011202	1,569672	1,021434
O	4,01612	0,272768	0,6158
O	5,308746	-0,50907	0,57686
H	5,149942	-1,51965	0,975202
H	6,032824	-0,02464	1,242357
H	4,917451	2,064522	1,354337
O	5,922295	-0,6069	-0,83775
H	5,203569	-1,07628	-1,52083
H	6,089328	0,408449	-1,21884
O	7,237555	-1,39105	-0,84819
H	7,658824	-1,44063	-1,85828
H	7,985464	-0,92202	-0,1975

H	4,883504	2,838584	0,317959
H	3,548063	2,862697	-0,83566
H	3,214992	2,958713	0,893596

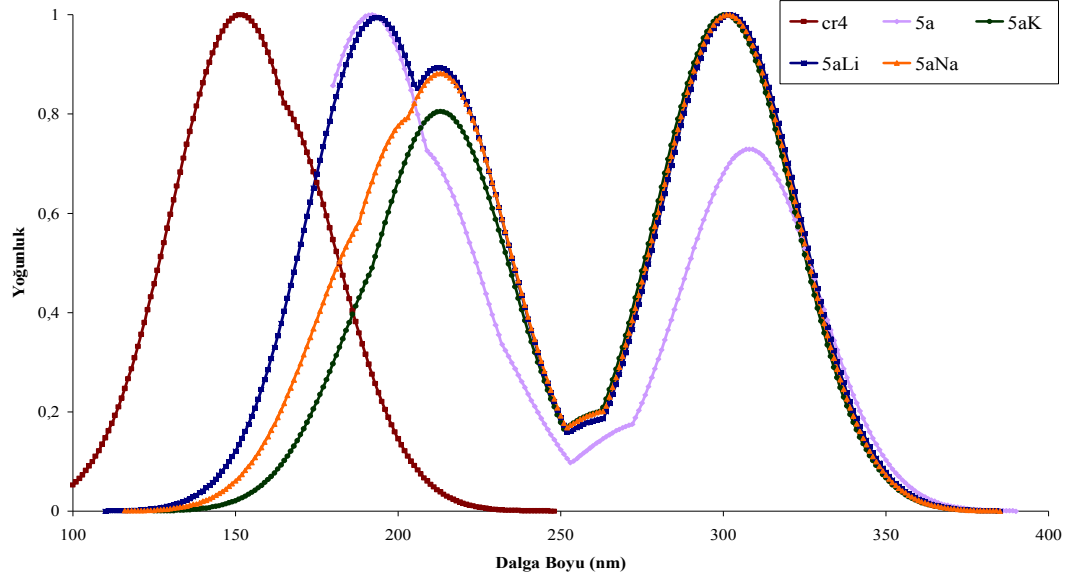
H	7,091427	-2,41992	-0,49678
H	1,294569	-3,19001	-0,96692
H	3,484209	-2,31775	-0,26003

5c	X	Y	Z
O	1,714651	3,082254	0,652537
O	0,351224	2,587622	0,215155
O	6,425477	-0,43277	0,486369
C	5,416841	-1,30876	0,030424
C	0,372693	1,174322	0,072099
C	2,951046	-2,86024	0,386293
C	5,270249	1,60937	0,077711
C	2,667616	2,891416	-0,3693
C	0,497865	-1,42164	-0,14414
O	-0,82338	0,529547	-0,03125
O	5,288306	-2,4813	0,806454
O	3,900439	3,540703	-0,10382
H	1,605056	4,153886	0,896918
O	4,25178	-3,37428	0,15269
O	0,624298	-2,83825	-0,23544
O	-0,74963	-0,89513	-0,10139
O	6,37661	0,838384	-0,34005
O	5,045563	2,756226	-0,71467
O	2,039444	-3,20175	-0,63337
O	-2,06327	1,148226	-0,06356
O	-1,92552	-1,63656	-0,1281
H	2,049319	-4,28924	-0,82703
H	-0,05066	-3,23108	-1,00789
H	0,363093	-3,29886	0,726687
H	2,300343	-2,69156	-1,57404
H	4,469428	-3,41548	-0,9248
H	4,333395	-4,39858	0,554157
H	4,983672	-2,24305	1,838201
H	6,248743	-3,02559	0,85501
H	6,295578	0,572259	-1,40614
H	6,281341	-0,17863	1,548792
H	7,316709	1,402451	-0,20345
H	7,421481	-0,89986	0,383462
H	4,801297	2,47905	-1,75273
H	5,944989	3,397878	-0,73903
H	4,079885	3,615651	0,97853
H	3,886418	4,563486	-0,51656
H	2,01997	2,557287	1,571164
H	-0,37409	2,88029	0,98838
H	0,060257	3,061489	-0,73312
H	-1,92402	-2,71839	-0,14284
O	-3,16324	-0,98534	-0,13722
O	-3,26934	0,406983	-0,1191
H	-2,11884	2,227932	-0,0494
O	-4,59472	1,003287	-0,15249
O	-5,69725	0,193799	-0,2105
C	-4,2669	-1,78606	-0,16883
O	-5,55257	-1,26714	-0,19454
C	-6,46898	-2,06324	-0,20332

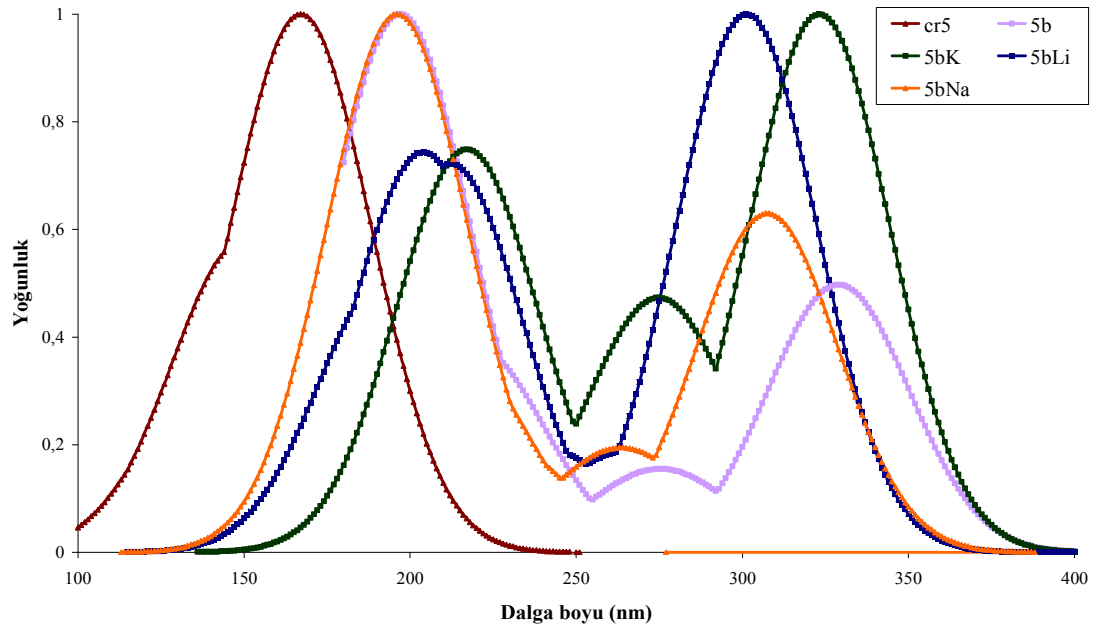
6f	X	Y	Z
O	5,155051	-2,29187	-1,0647
O	4,438333	-3,13982	-0,03047
O	3,130559	3,4603	0,212263
C	2,352684	2,498035	0,89067
C	3,04697	-2,88339	-0,09628
C	0,05155	0,807788	0,331049
C	4,626371	1,847404	-0,72002
C	5,265796	-0,97653	-0,5667
C	0,529174	-1,79594	0,761127
O	2,347708	-3,32406	1,044043
O	1,002333	2,882427	1,046874
O	5,830191	-0,0656	-1,48686
H	6,155107	-2,72047	-1,25849
O	0,181118	1,680988	1,465041
O	-0,75501	-1,44636	0,507362
O	0,857309	-3,1806	0,811285
O	4,564294	2,97461	0,126463
O	5,920932	1,297445	-0,82734
O	-0,99314	-0,06735	0,341889
H	0,581702	-3,66957	-0,13229
H	2,644549	-2,74796	1,935057
H	2,552282	-4,39043	1,249825
H	0,317836	-3,67184	1,634416
H	0,676962	1,144375	2,284046
H	-0,80525	2,021455	1,797894
H	0,588418	3,278384	0,107066
H	0,907968	3,670399	1,815663
H	4,926522	2,721696	1,136364
H	2,737111	3,63323	-0,80241
H	5,194624	3,795773	-0,26077
H	3,118699	4,427485	0,746798
H	6,38278	1,180124	0,1665
H	6,578036	1,95259	-1,42748
H	5,215823	0,00433	-2,39871
H	6,843683	-0,38956	-1,78516
H	4,590642	-2,31548	-2,01073
H	4,638116	-4,2093	-0,21805
H	4,83864	-2,89023	0,964155
O	-2,30163	0,366929	0,092048
O	-3,38813	-0,52868	-0,00081
O	-1,82515	-2,35377	0,407021
O	-3,11266	-1,89658	0,160862
C	-2,46319	1,713802	-0,06209
O	-4,70805	0,023056	-0,27124
O	-3,71014	2,287684	-0,31002
O	-4,83119	1,368228	-0,41518
C	-3,76092	3,491837	-0,41453
H	-1,655	-3,41673	0,526544
H	-3,91844	-2,61923	0,092102

O	-4,68816	2,509185	-0,11651
H	-4,19057	2,9038	0,777951
H	-4,18507	2,953569	-0,98473
H	-5,71807	2,864546	-0,10541
O	-7,13545	0,664	-0,25024
H	-7,20586	1,647584	-0,72509
H	-7,6976	-0,03327	-0,87891
O	-7,7938	0,705885	1,140929
H	-7,27908	1,408708	1,806536
H	-8,84212	1,016367	1,063143
H	-7,76726	-0,28555	1,603178

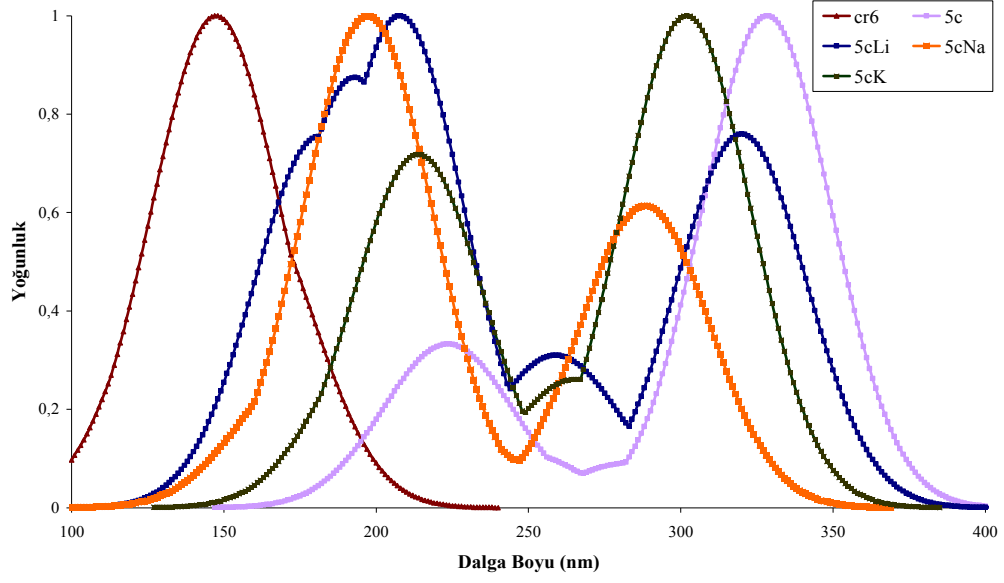
O	-5,88793	-0,91878	-0,38353
H	-5,66358	-1,65555	-1,16913
H	-5,95122	-1,50234	0,547021
H	-5,78199	1,845215	-0,616
O	-7,25492	-0,28688	-0,66929
H	-7,50166	0,433334	0,121232
H	-7,20984	0,282481	-1,60644
O	-8,36513	-1,3386	-0,76496
H	-8,45777	-1,9062	0,169055
H	-9,33453	-0,87074	-0,96757
H	-8,16624	-2,05556	-1,57086



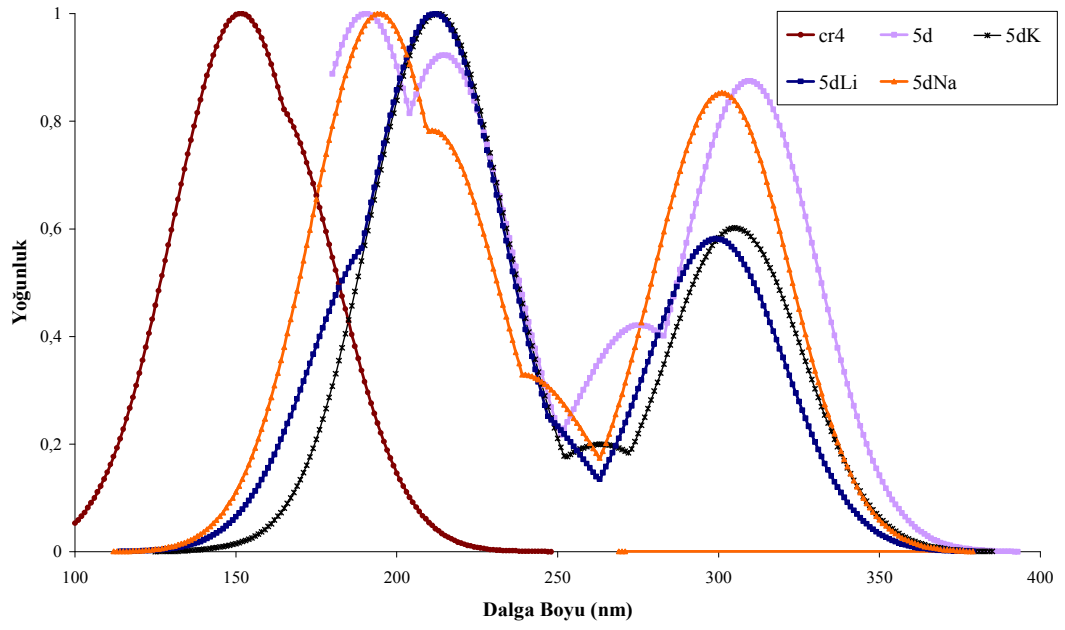
Şekil A. 2 5a Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu



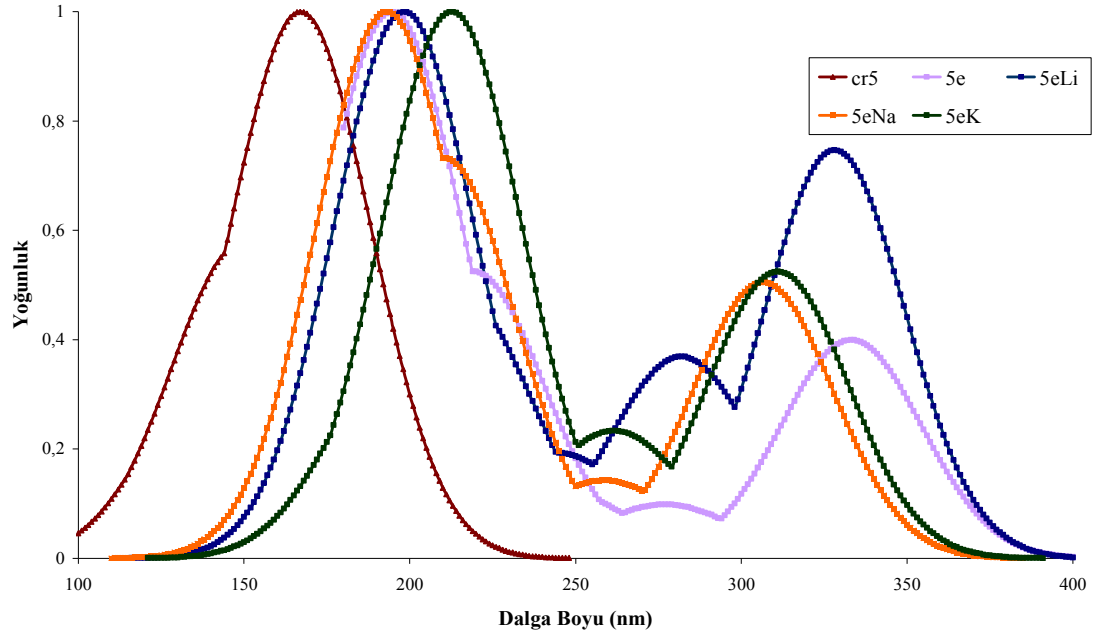
Şekil A. 3 5b Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu



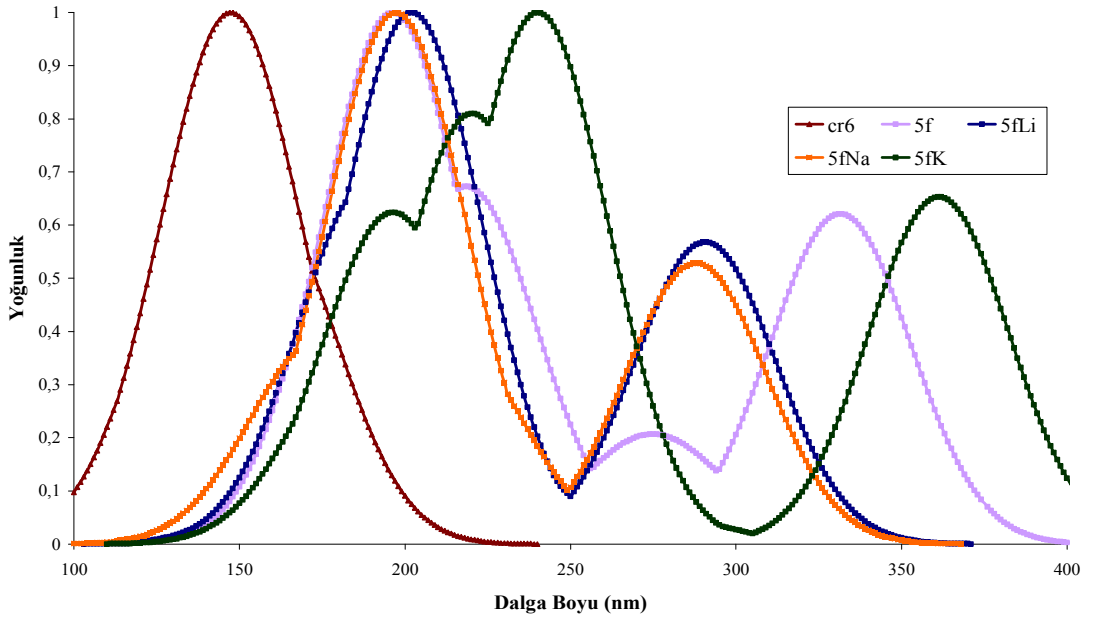
Şekil A. 4 5c Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu



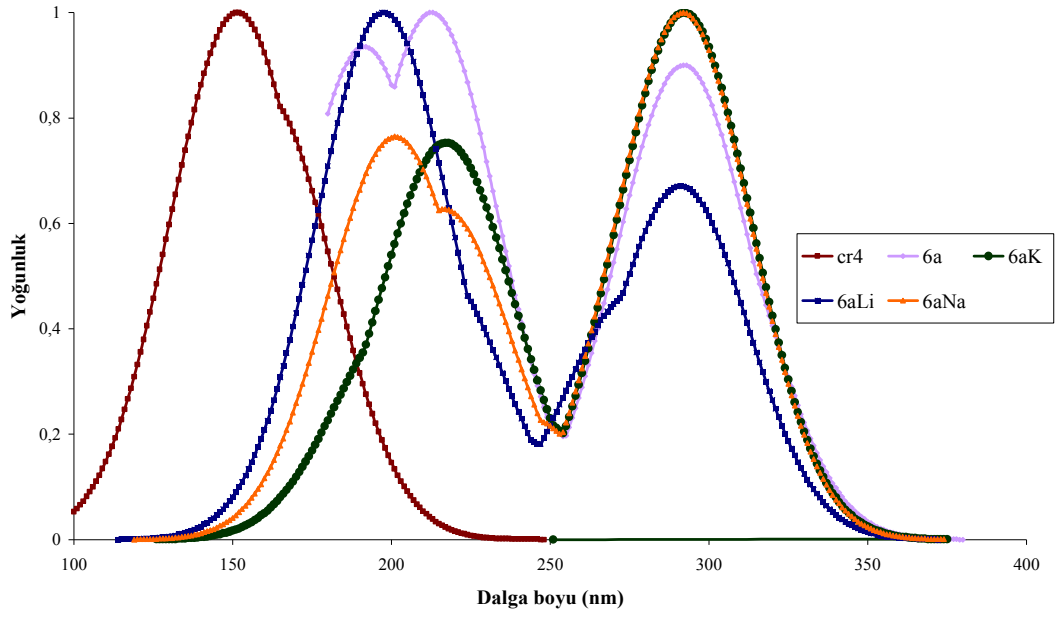
Şekil A. 5 5d Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu



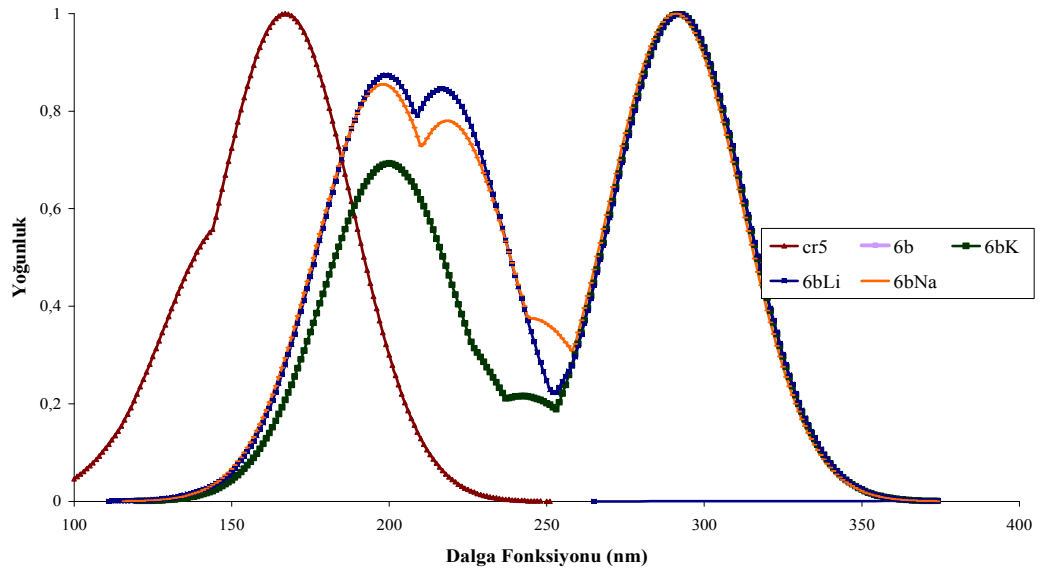
Şekil A. 6 5e Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu



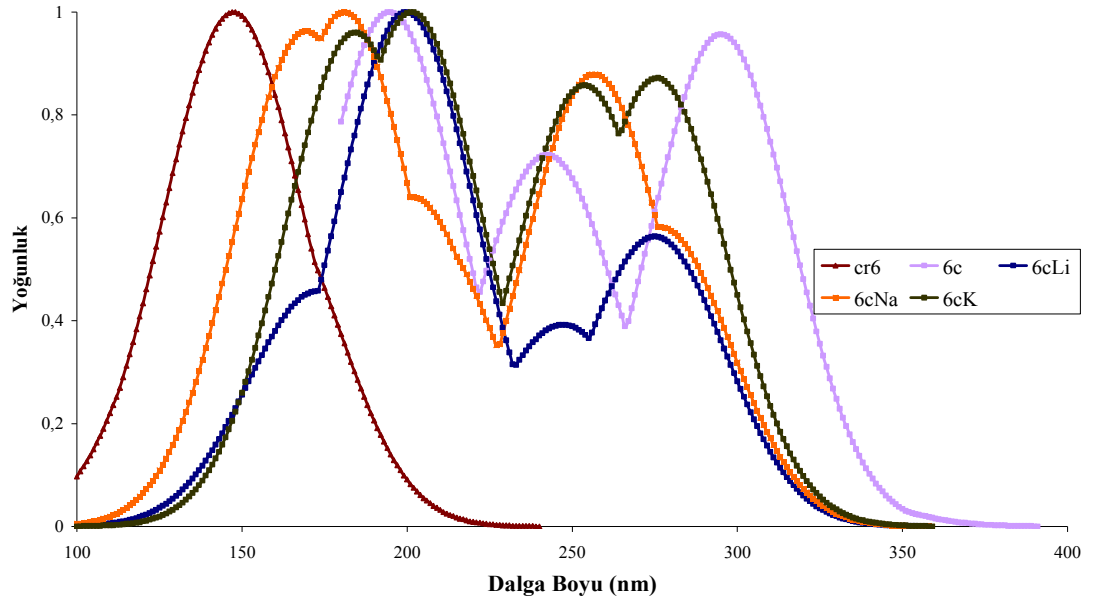
Şekil A. 7 5f Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu



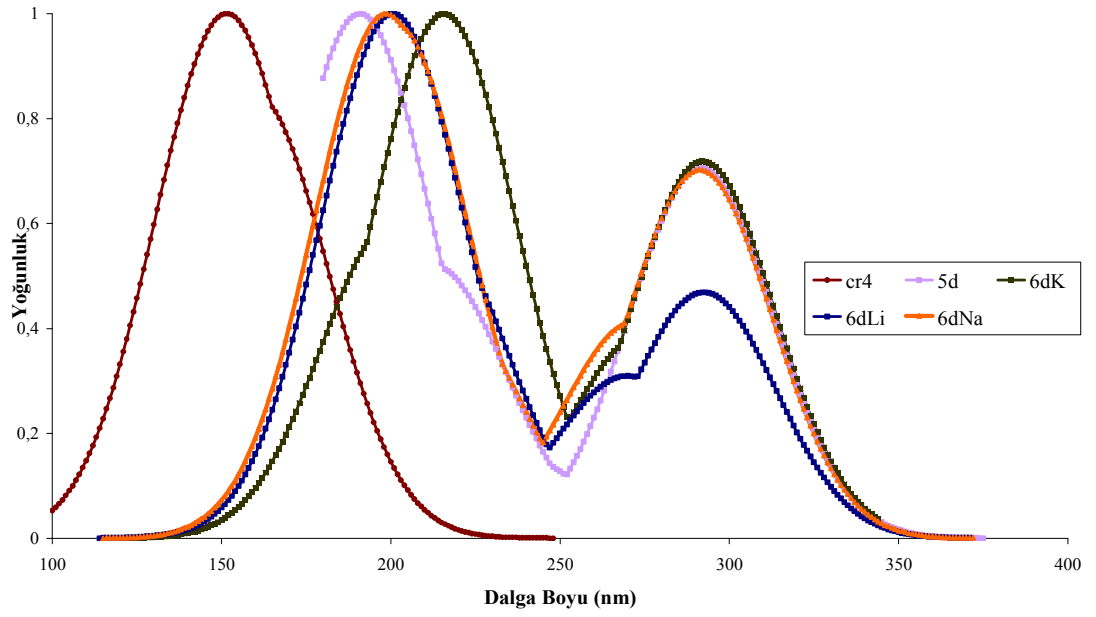
Şekil A. 8 6a Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu



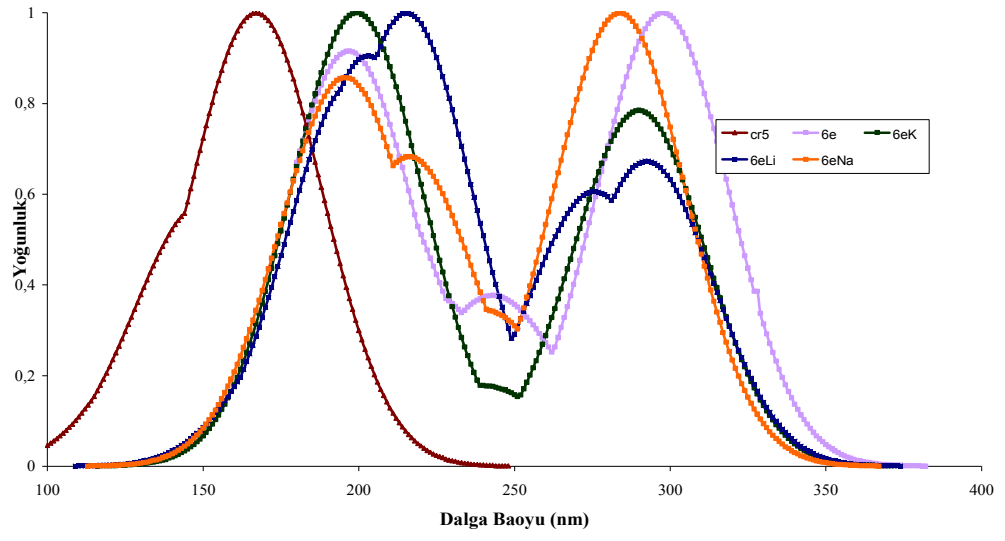
Şekil A. 9 6b Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu



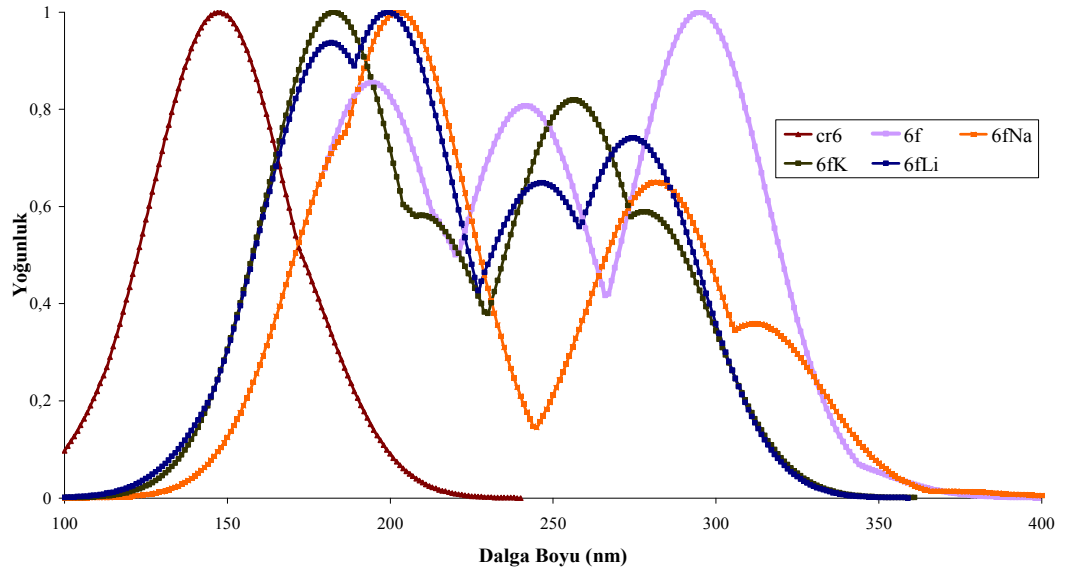
Şekil A. 10 6c Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu



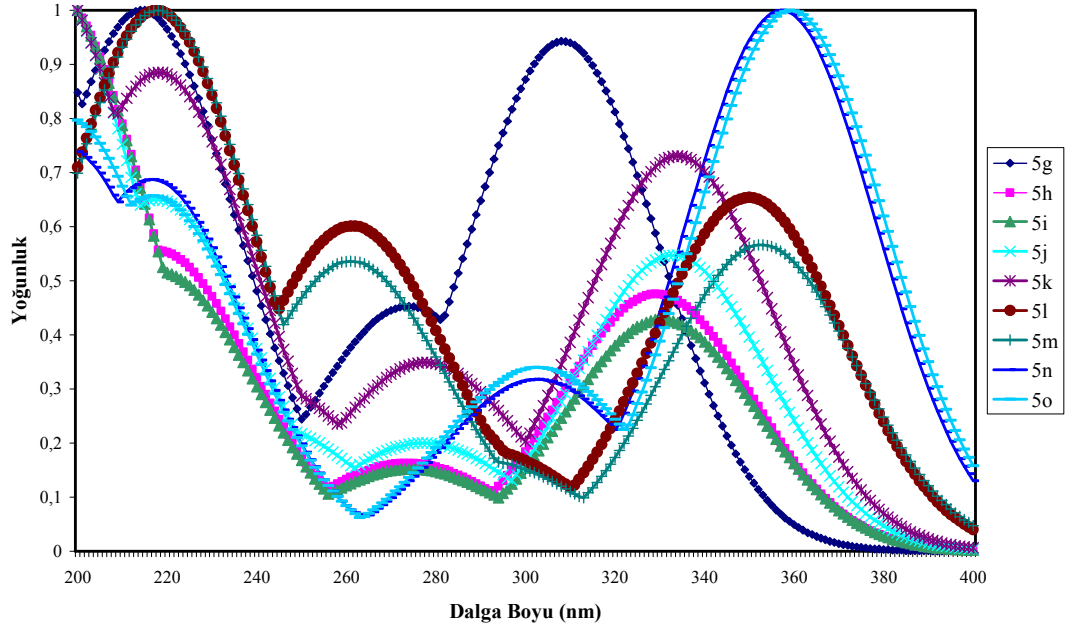
Şekil A. 11 6d Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu



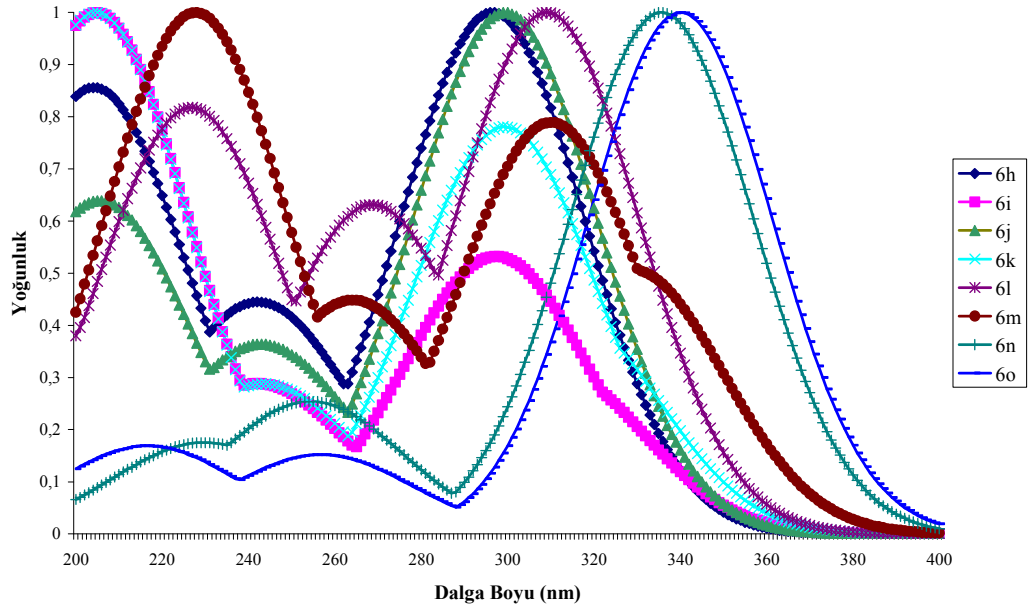
Şekil A. 12 6e Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu



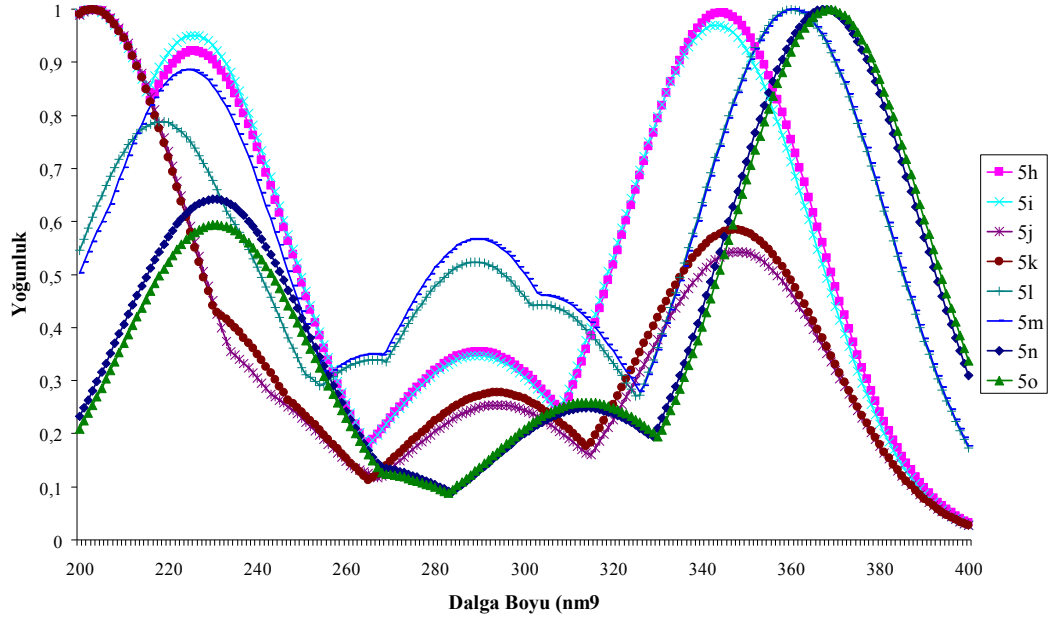
Şekil A. 13 6f Molekülünün Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu



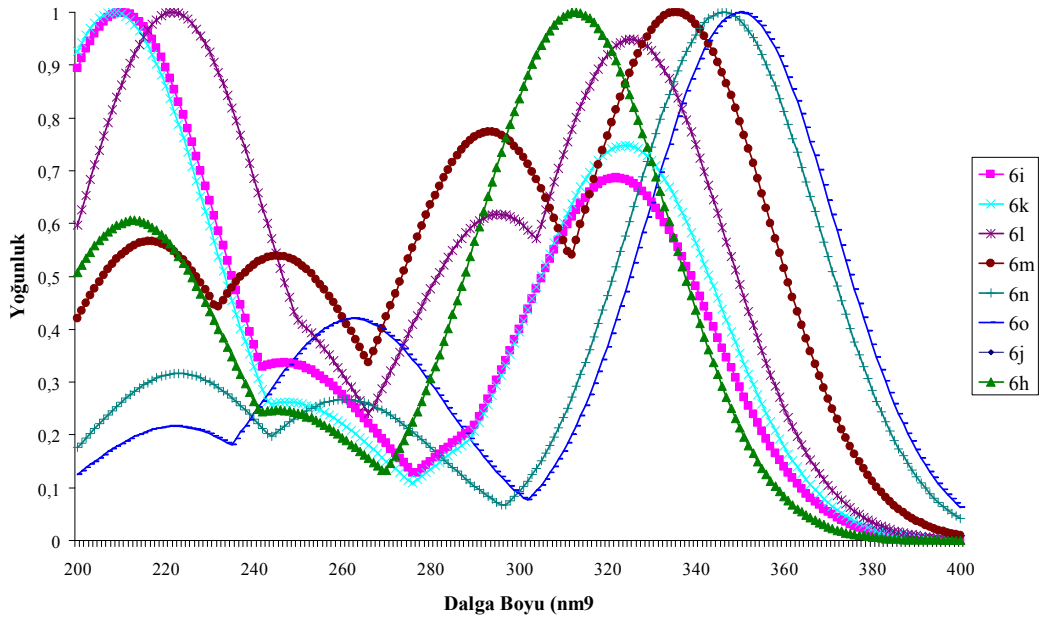
Şekil A. 14 5g, 5h, 5i, 5j, 5k, 5l, 5m, 5n ve 5o Moleküllerinin Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu



Şekil A. 15 6h, 6i, 6j, 6k, 6l, 6m, 6n ve 6o Moleküllerinin Gaz Fazında Hesaplanan UV Spektrumu



Şekil A. 16 5h, 5i, 5j, 5k, 5l, 5m, 5n ve 5o Moleküllerinin Asetonitril Çözücü Ortamında Hesaplanan UV Spektrumu



Şekil A. 17 6h, 6i, 6j, 6k, 6l, 6m, 6n ve 6o Moleküllerinin Asetonitril Çözücü Ortamında Hesaplanan UV Spektrumu

Tablo A. 3 Çalışılan Moleküllerin YFT Yöntemi ile Hesaplanan DBO Yük Dağılımları (Elektrostatik yük birimi cinsinden)

Atom No	Atom	5aLi	5aNa	5aK	5dLi	5dNa	5dK
1	O	-0, 61	-0, 61	-0, 60	-0, 62	-0, 61	-0, 61
2	C	-0, 14	-0, 14	-0, 13	-0, 15	-0, 14	-0, 13
3	C	-0, 13	-0, 13	-0, 12	-0, 13	-0, 13	-0, 14
4	O	-0, 64	-0, 64	-0, 60	-0, 66	-0, 64	-0, 64
5	C	-0, 14	-0, 14	-0, 12	-0, 12	-0, 14	-0, 13
6	C	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 12	-0, 13	-0, 13
7	O	-0, 65	-0, 65	-0, 65	-0, 66	-0, 65	-0, 60
8	C	-0, 14	-0, 14	-0, 14	-0, 13	-0, 14	-0, 12
9	C	-0, 12	-0, 12	-0, 12	-0, 15	-0, 12	-0, 13
10	O	-0, 62	-0, 62	-0, 62	-0, 62	-0, 62	-0, 60
11	C	0, 24	0, 24	0, 23	0, 23	0, 23	0, 25
12	C	0, 28	0, 28	0, 28	0, 27	0, 28	0, 28
13	M	0, 89	0, 95	0, 96	0, 86	0, 95	0, 96

Atom No	Atom	6aLi	6aNa	6aK	6dLi	6dNa	6dK
1	O	-0, 62	-0, 62	-0, 60	-0, 61	-0, 62	-0, 60
2	C	-0, 13	-0, 14	-0, 13	-0, 13	-0, 14	-0, 13
3	C	-0, 13	-0, 14	-0, 13	-0, 13	-0, 14	-0, 13
4	O	-0, 66	-0, 65	-0, 61	-0, 66	-0, 65	-0, 61
5	C	-0, 13	-0, 14	-0, 13	-0, 13	-0, 14	-0, 13
6	C	-0, 14	-0, 13	-0, 13	-0, 12	-0, 13	-0, 13
7	O	-0, 66	-0, 64	-0, 63	-0, 66	-0, 64	-0, 63
8	C	-0, 13	-0, 14	-0, 14	-0, 13	-0, 14	-0, 14
9	C	-0, 14	-0, 12	-0, 13	-0, 15	-0, 12	-0, 13
10	O	-0, 63	-0, 62	-0, 61	-0, 62	-0, 62	-0, 61
11	C	0, 26	0, 27	0, 28	0, 27	0, 28	0, 28
12	C	0, 23	0, 23	0, 23	0, 22	0, 23	0, 23
13	M	0, 89	0, 95	0, 96	0, 86	0, 95	0, 96

Atom No	Atom	5bLi	5bNa	5bK	5eli	5eNa	5eK
1	O	-0, 60	-0, 61	-0, 61	-0, 64	-0, 61	-0, 60
2	C	-0, 13	-0, 12	-0, 12	-0, 12	-0, 12	-0, 12
3	C	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 12	-0, 13	-0, 13
4	O	-0, 65	-0, 64	-0, 61	-0, 64	-0, 64	-0, 62
5	C	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13
6	C	-0, 13	-0, 12	-0, 12	-0, 12	-0, 12	-0, 12
7	O	-0, 64	-0, 64	-0, 62	-0, 62	-0, 64	-0, 63
8	C	-0, 13	-0, 14	-0, 13	-0, 13	-0, 14	-0, 13
9	C	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 12	-0, 13	-0, 13
10	O	-0, 65	-0, 64	-0, 62	-0, 64	-0, 64	-0, 63
11	C	-0, 14	-0, 13	-0, 13	-0, 14	-0, 13	-0, 13
12	C	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13
13	O	-0, 61	-0, 59	-0, 57	-0, 63	-0, 60	-0, 58
14	C	0, 24	0, 26	0, 26	0, 21	0, 26	0, 26
15	C	0, 29	0, 28	0, 26	0, 18	0, 28	0, 27
16	M	0, 87	0, 92	0, 94	0, 86	0, 92	0, 94

Atom No	Atom	6bLi	6bNa	6bK	6eli	6eNa	6eK
1	O	-0, 61	-0, 60	-0, 60	-0, 61	-0, 60	-0, 60
2	C	-0, 13	-0, 14	-0, 12	-0, 13	-0, 13	-0, 12
3	C	-0, 13	-0, 14	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13
4	O	-0, 65	-0, 65	-0, 62	-0, 65	-0, 65	-0, 62
5	C	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13
6	C	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 12
7	O	-0, 64	-0, 64	-0, 63	-0, 64	-0, 64	-0, 63
8	C	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13
9	C	-0, 13	-0, 12	-0, 13	-0, 13	-0, 12	-0, 13
10	O	-0, 65	-0, 64	-0, 62	-0, 65	-0, 64	-0, 62
11	C	-0, 14	-0, 13	-0, 13	-0, 14	-0, 13	-0, 13
12	C	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13
13	O	-0, 61	-0, 59	-0, 57	-0, 61	-0, 59	-0, 57
14	C	0, 27	0, 28	0, 29	0, 27	0, 29	0, 30
15	C	0, 23	0, 24	0, 22	0, 23	0, 24	0, 22
16	M	0, 87	0, 94	0, 94	0, 92	0, 92	0, 94

Atom No	Atom	5cLi	5cNa	5cK	5fLi	5fNa	5fK
1	O	-0, 62	-0, 59	-0, 59	-0, 60	-0, 58	-0, 59
2	C	-0, 13	-0, 13	-0, 12	-0, 13	-0, 13	-0, 13
3	C	-0, 14	-0, 14	-0, 13	-0, 13	-0, 14	-0, 13
4	O	-0, 64	-0, 64	-0, 63	-0, 64	-0, 64	-0, 62
5	C	-0, 14	-0, 13	-0, 13	-0, 14	-0, 13	-0, 13
6	C	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 14	-0, 13
7	O	-0, 63	-0, 64	-0, 62	-0, 63	-0, 64	-0, 62
8	C	-0, 14	-0, 13	-0, 14	-0, 14	-0, 13	-0, 14
9	C	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13
10	O	-0, 62	0, 64	-0, 62	-0, 64	-0, 64	-0, 62
11	C	-0, 15	-0, 13	-0, 13	-0, 14	-0, 13	-0, 13
12	C	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13
13	O	-0, 64	-0, 64	-0, 63	-0, 64	-0, 64	-0, 62
14	C	-0, 15	-0, 13	-0, 13	-0, 14	-0, 13	-0, 13
15	C	-0, 13	-0, 13	-0, 12	-0, 13	-0, 13	-0, 12
16	O	-0, 61	-0, 61	-0, 60	-0, 60	-0, 61	-0, 60
17	C	0, 22	0, 25	0, 24	0, 24	0, 25	0, 25
18	C	0, 27	0, 28	0, 29	0, 28	0, 28	0, 29
19	M	0, 89	0, 92	0, 92	0, 89	0, 95	0, 92

Atom No	Atom	6cLi	6cNa	6cK	6fLi	6fNa	6fK
1	O	-0, 61	-0, 60	-0, 59	-0, 61	-0, 60	-0, 59
2	C	-0, 13	-0, 13	-0, 12	-0, 13	-0, 14	-0, 12
3	C	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 14	-0, 13
4	O	-0, 64	-0, 64	-0, 63	-0, 64	-0, 64	-0, 63
5	C	-0, 14	-0, 13	-0, 13	-0, 14	-0, 13	-0, 13
6	C	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 14	-0, 13
7	O	-0, 64	-0, 64	-0, 62	-0, 64	-0, 64	-0, 62
8	C	-0, 14	-0, 13	-0, 14	-0, 14	-0, 13	-0, 14
9	C	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13
10	O	-0, 64	-0, 64	-0, 62	-0, 64	-0, 63	-0, 62
11	C	-0, 14	-0, 13	-0, 13	-0, 14	-0, 13	-0, 13
12	C	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 13	-0, 14	-0, 13
13	O	-0, 64	-0, 64	-0, 62	-0, 64	-0, 63	-0, 62
14	C	-0, 14	-0, 14	-0, 13	-0, 14	-0, 14	-0, 13
15	C	-0, 13	-0, 13	-0, 12	-0, 13	0, 13	-0, 12
16	O	-0, 58	-0, 58	-0, 59	-0, 58	-0, 61	-0, 59
17	C	0, 27	0, 28	0, 28	0, 28	0, 28	0, 29
18	C	0, 23	0, 23	0, 23	0, 23	0, 22	0, 28
19	M	0, 89	0, 91	0, 92	0, 89	0, 91	0, 92

Tablo A. 4 5d Molekülünde, Enerjinin Metalin Yapıdan Uzaklaştırılması Sırasında Değişimi (Enerji kkal/mol , Mesafe Å Olarak Verilmiştir.)

5dLi		5dNa		5dK	
R(Å)	Enerji Kkal/mol	R(Å)	Enerji Kkal/mol	R(Å)	Enerji Kkal/mol
1, 71	0, 00	2, 33	0, 00	2, 66	0, 00
1, 71	0, 22	2, 40	0, 29	2, 71	0, 28
1, 71	0, 11	2, 46	1, 13	2, 76	0, 85
1, 72	0, 73	2, 52	1, 97	2, 82	1, 67
1, 73	1, 10	2, 59	3, 25	2, 87	2, 68
1, 74	1, 62	2, 66	4, 72	2, 93	3, 82
1, 76	2, 32	2, 72	6, 36	2, 98	5, 06
1, 78	3, 25	2, 79	8, 12	3, 04	6, 38
1, 80	4, 43	2, 86	9, 99	3, 16	9, 15
1, 83	5, 88	2, 93	11, 94	3, 21	10, 20
1, 86	7, 74	3, 00	13, 95	3, 28	12, 14
1, 89	9, 61	3, 07	15, 99	3, 34	14, 39
1, 92	11, 87	3, 14	18, 04	3, 41	15, 78
1, 96	14, 33	3, 21	20, 13	3, 47	17, 13
2, 00	17, 00	3, 28	23, 14	3, 54	18, 42
2, 05	19, 81	3, 35	25, 16	3, 60	19, 67
2, 09	22, 74	3, 43	27, 14	3, 67	20, 86
2, 14	25, 73	3, 50	29, 08	3, 73	22, 00
2, 19	28, 74	3, 57	30, 99	3, 80	23, 08
2, 24	31, 74	3, 64	32, 86	3, 87	24, 11
				3, 93	25, 10
				4, 00	26, 03
				4, 14	27, 76

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Antakya’da doğdu. Ortaokul eğitimini İstanbul’da Vefa Lisesi’nde, lise eğitimini Antakya Lisesi’nde tamamladı. 1995 yılında girdiği Marmara Üniversitesi, Atatürk Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği Bölümü’nden 1999 yılında mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü’ne bağlı Kimya programında Yüksek Lisans çalışmalarına başladı. 1 yıl İngilizce hazırlık eğitimini olmak üzere 3 yılda eğitimini tamamlayarak 2002 yılında Mastır derecesini aldı. Ardından aynı programa doktora öğrencisi olarak kabul edildi. Doktora çalışmalarına Kimya Bölümü’nde, Hesaplamalı Kimya alanında Prof. Dr. Mine Yurtsever danışmanlığında devam etti.

Yüksek Lisans ve Doktora eğitiminin yanı sıra üniversite mezuniyetinden itibaren çeşitli okullarda öğretmenlik yapmıştır halen de yapmaktadır. 1999-2001 yılları arasında Dr. Teyfik Sağlam İlköğretim Okulu’nda Sınıf öğretmenliği, 2001-2002 yılları arasında Özel Yavuzlar Dershanesi’nde Kimya öğretmenliği, 2002- 2003 yılları arasında İ.T.Ü. G.V. Özel Natuk Birkan İlköğretim Okulu’nda Fen Bilgisi öğretmenliği, 2003-2004 yılları arasında Özel İlke Anadolu Lisesi’nde Kimya öğretmenliği yapmıştır. 2004 yılından beri MEV Özel Basıncıköy Lisesi’nde Kimya öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

Evli ve bir çocuk annesidir.