

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**BAZI CROWN ETERLERİN KOMPLEKSLEŞME VE İYON
SEÇİCİLİĞİNİN HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET ARSLAN

BALIKESİR, NİSAN - 2016

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



BAZI CROWN ETERLERİN KOMPLEKSLEŞME VE İYON
SEÇİCİLİĞİNİN HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEHMET ARSLAN

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. ÜMİT ÇAKIR (Tez Danışmanı)

Doç. Dr. SEDAT KARABULUT (Eş Danışmanı)

Prof. Dr. MUSTAFA TAVASLI

Prof. Dr. CENGİZ ÖZMETİN

Doç. Dr. BAKİ ÇİÇEK

BALIKESİR, NİSAN - 2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

MEHMET ARSLAN tarafından hazırlanan “BAZI CROWN ETERLERİN KOMPLEKSLEŞME VE İYON SEÇİCİLİĞİNİN HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 01.04.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

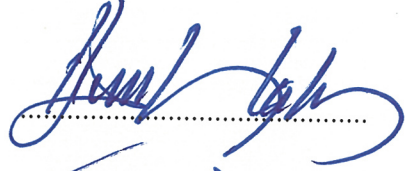
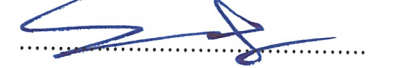
Danışman
Prof. Dr. Ümit ÇAKIR

Eş Danışman
Doç. Dr. Sedat KARABULUT

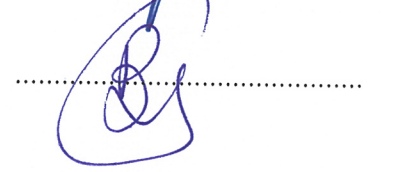
Üye
Prof. Dr. Mustafa TAVASLI

Üye
Prof. Dr. Cengiz ÖZMETİN

Üye
Doç Dr. Baki ÇİÇEK


.....

.....

.....

.....

.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

**Bu tez alışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeler
Birimi tarafından 2013/39 nolu proje ile desteklenmiştir.**

ÖZET

BAZI CROWN ETERLERİN KOMPLEKSLEŞME VE İYON SEÇİCİLİĞİNİN HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MEHMET ARSLAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ÜMİT ÇAKIR)
(EŞ DANIŞMAN: DOÇ. DR. SEDAT KARABULUT)
BALIKESİR, NİSAN - 2016

Taç eterlerin kuvvetli oksijen köprüleri sayesinde alkali ve toprak-alkali metal katyonları ile kararlı kompleksler oluşturdukları bilinmektedir.

Bu çalışmada, bazı taç eter bileşiklerinin Li^+ , Na^+ ve K^+ katyonları ile deneysel olarak belirlenen kompleksleşme ve iyon seçicilikleri kuantum hesaplamaları ile tekrar incelenmiştir. Bileşiklerin YFT metodu ile B3LYP seviyesinde 6-31+G(d,p) baz seti kullanılarak gaz ve çözücü fazında katyonlar ile oluşturdukları kompleksler modellenmiştir.

12-crown-4 halkasına sahip bileşiklerin Li^+ iyonu ile 15-crown-5 halkasına sahip taç eter bileşiklerinin Na^+ iyonu ile kararlı kompleksler oluşturdukları ve bu kompleksleşmeler esasında meydana gelen değişimler teorik olarak tespit edilmiştir.

Sonuç olarak deneysel çalışmalar sonucu elde edilmiş veriler ile teorik verilerin uyumlu oldukları tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELE: Taç eterler, YFT, Kompleksleşme, İyon seçiciliği.

ABSTRACT

INVESTIGATION ON COMPLEXATION AND ION SELECTIVITY OF SOME CROWN ETHERS WITH COMPUTATIONAL METHODS

**MSC THESIS
MEHMET ARSLAN
BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR: PROF. DR. ÜMİT ÇAKIR)
(CO-SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. SEDAT KARABULUT)
BALIKESİR, APRIL 2016**

It is known that the crown ethers establish stabilized complexes with metal cations alkalines and soil alkalines through strong oxygen bridges.

In this study, it was observed some crown ether compounds' experientally indicated complexation and ion selectivities with cations in gas and solvent phases using 6-31+G(d,p) base set in level of B3LYP with the method of DFT.

It was theoretically detected that compounds having 12-crown-4 chain establish stabilized complexes with Li^+ ion while crown ether compounds having 15-crown-5 chain do with Na^+ ion and differentiation during during these complexations.

As a result, it was detected that the data collected in the end of experimental studies were compatible with theoritical data.

KEYWORDS: Crown ethers, DFT, Complexation, Ion selectivity.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
GRAFİK LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	vii
KISALTMALAR LİSTESİ.....	ix
ÖNSÖZ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Makro Halkalı Eterler ve Genel Özellikleri	1
1.1.1 Makro Halkalı Eterlerin Adlandırılmaları	1
1.2 Makro Halkalı Eterlerin Kompleks Kararlılığını ve Katyon Seçiciliğini Etkileyen Etmenler	3
1.2.1 İyon Boşluğu.....	3
1.2.2 Katyonun Tipi ve Yüğü	4
1.2.3 Çözücünün Kararlılığa ve Seçiciliğe Etkisi	4
1.3 Kumarin ve Genel Özellikleri	5
1.4 Kumarin-Taç Eterlerin Genel Özellikleri.....	7
2. HESAPLAMALI KİMYA HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	8
2.1 Hesapsal Kimya	8
2.1.1 Hesapsal Kimyanın Tarihçesi	9
2.2 Hesapsal Kimyada Kullanılan Yöntemler.....	10
2.2.1 Moleküler Mekanik.....	12
2.2.2 Kuantum Mekaniği	12
2.2.2.1 Schrödinger Denklemi	12
2.2.2.2 Yarı Deneysel.....	14
2.2.2.3 Ab initio	14
2.2.2.4 Hartree-Fock	15
2.2.2.5 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT veya DFT)	15
3. HESAPLAMALAR VE YÖNTEM	16
3.1 Geometri Optimizasyonları.....	17
3.2 Kullanılan Bilgisayar Programları	17
3.3 Kullanılan Bilgisayar Donanımları	17
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	18
5. KAYNAKLAR.....	56
6. EKLER.....	62
EK A Çalışılan Taç Eterler, Adı, Simgesi, Kapalı Formülü ve Molekül Ağırlıkları.....	62
EK B Çalışılan Komplekslerin M-O Arasındaki Mesafeler.....	64

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Sentezlenen ilk taç eter (dibenzo-18-crown-6).....	2
Şekil 1.2: Bazı crown eter türleri.....	2
Şekil 1.3: 18-crown-6 ile K^+ iyonu.....	3
Şekil 1.4: Kumarin ve Kromon bileşiklerinin temel yapı birimleri.....	6
Şekil 2.1: Hesapsal yöntemler ve türleri.....	11
Şekil 4.1: a) $CC1+Li^+$, b) $CC3+Li^+$, c) $CC5+Li^+$, d) $CC7+Li^+$ Komplekslerinin DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle gaz fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.....	18
Şekil 4.2: a) $CC1+Li^+$, b) $CC3+Li^+$, c) $CC5+Li^+$, d) $CC7+Li^+$ Komplekslerinin DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle su fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.....	20
Şekil 4.3: a) $CC2+Li^+$, b) $CC4+Li^+$, c) $CC6+Li^+$, d) $CC8+Li^+$ Komplekslerinin DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle gaz fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.....	22
Şekil 4.4: a) $CC2+Li^+$, b) $CC4+Li^+$, c) $CC6+Li^+$, d) $CC8+Li^+$ Komplekslerinin ESP görüntüleri.....	24
Şekil 4.5: $CC8$ bileşiği ile izomer $CC6$ bileşiği üzerindeki köprü görevi gören C atomu.....	26
Şekil 4.6: a) $CC2+Li^+$, b) $CC4+Li^+$, c) $CC6+Li^+$, d) $CC8+Li^+$ Komplekslerinin DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle su fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.....	27
Şekil 4.7: a) $CC1+Na^+$, b) $CC3+Na^+$, c) $CC5+Na^+$, d) $CC7+Na$ Komplekslerinin DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle gaz fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.....	30
Şekil 4.8: a) $CC1+Na^+$ ön ve yan görünüm, b) $CC3+Na^+$ ön ve yan görünüm, c) $CC5+Na^+$ ön ve yan görünüm d) $CC7+Na^+$ ön ve yan görünüm.....	32
Şekil 4.9: a) $CC1+Na^+$, b) $CC3+Na^+$, c) $CC5+Na^+$, d) $CC7+Na^+$ Komplekslerinin DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle su fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.....	34
Şekil 4.10: a) $CC2+Na^+$, b) $CC4+Na^+$, c) $CC6+Na^+$, d) $CC8+Na$ Komplekslerinin DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle gaz fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.....	36
Şekil 4.11: a) $CC2+Na^+$, b) $CC4+Na^+$, c) $CC6+Na^+$, d) $CC8+Na^+$ Komplekslerinde katyon ile oksijen atomları arasındaki mesafeler ($\text{\AA}$, $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$).....	38
Şekil 4.11: a) $CC2+Na^+$, b) $CC4+Na^+$, c) $CC6+Na^+$, d) $CC8+Na$ Komplekslerinin DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle su fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.....	40
Şekil 4.13: a) $CC1+K^+$, b) $CC3+K^+$, c) $CC5+K^+$, d) $CC7+K^+$ Komplekslerinin DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle gaz fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.....	43
Şekil 4.14: a) $CC1+K^+$, b) $CC3+K^+$, c) $CC5+K^+$, d) $CC7+K^+$ Komplekslerinde katyon ile oksijen atomları arasındaki mesafeler ($\text{\AA}$, $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$).....	45

Şekil 4.15: a) CC1+K ⁺ , b) CC3+K ⁺ , c) CC5+K ⁺ , d) CC7+K ⁺ Komplekslerinin DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle gaz fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.....	47
Şekil 4.16: a) CC2+K ⁺ , b) CC4+K ⁺ , c) CC6+K ⁺ , d) CC8+K ⁺ Komplekslerinin DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle gaz fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.....	49
Şekil 4.17: a) CC2+K ⁺ , b) CC4+K ⁺ , c) CC6+K ⁺ , d) CC8+K ⁺ Komplekslerinin DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) yöntemiyle su fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.....	52



GRAFİK LİSTESİ

Sayfa

Grafik 4.1: 1. Grup bileşiklerinin Li^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri.....	18
Grafik 4.2: 1. Grup bileşiklerinin Li^+ iyonu ile su fazında yaptığı komplekslere ait ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri.....	20
Grafik 4.3: 2. Grup bileşiklerinin Li^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri.....	23
Grafik 4.4: $\text{CC2}+\text{Li}^+$, $\text{CC4}+\text{Li}^+$ ve $\text{CC6}+\text{Li}^+$ bileşiklerinin Li^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslerin ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri	26
Grafik 4.5: 2. Grup bileşiklerinin Li^+ iyonu ile su fazında oluşturdıkları komplekslerin ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri.....	28
Grafik 4.6: $\text{CC2}+\text{Li}^+$, $\text{CC4}+\text{Li}^+$ ve $\text{CC6}+\text{Li}^+$ bileşiklerinin Li^+ iyonu ile su fazında yaptığı komplekslerin ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri	29
Grafik 4.7: 1. Grup bileşiklerinin Na^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslerin ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri.....	31
Grafik 4.8: $\text{CC1}+\text{Na}^+$, $\text{CC3}+\text{Na}^+$ ve $\text{CC5}+\text{Na}^+$ bileşiklerinin Na^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslerin ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri	33
Grafik 4.9: 1. Grup bileşiklerinin Na^+ iyonu ile su fazında yaptığı komplekslere ait ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri.....	35
Grafik 4.10: 2. Grup bileşiklerinin Na^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslerin ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri.....	37
Grafik 4.11: $\text{CC4}+\text{Na}^+$, $\text{CC6}+\text{Na}^+$ ve $\text{CC8}+\text{Na}^+$ bileşiklerinin Na^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslerin ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri ...	39
Grafik 4.12: 2. Grup bileşiklerinin Na^+ iyonu ile su fazında yaptığı komplekslerin ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri.....	41
Grafik 4.13: $\text{CC2}+\text{Na}^+$, $\text{CC6}+\text{Na}^+$ ve $\text{CC8}+\text{Na}^+$ Komplekslerinin ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri.....	42
Grafik 4.14: 1. Grup bileşiklerinin K^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri.....	44
Grafik 4.15: $\text{CC1}+\text{K}^+$, $\text{CC5}+\text{K}^+$ ve $\text{CC7}+\text{K}^+$ Komplekslerinin ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri.....	46
Grafik 4.16: 1. Grup bileşiklerinin K^+ iyonu ile su fazında yaptığı komplekslerin ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri.....	48
Grafik 4.17: 2. Grup bileşiklerinin K^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslerin ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri.....	50
Grafik 4.18: $\text{CC2}+\text{K}^+$, $\text{CC4}+\text{K}^+$ ve $\text{CC6}+\text{K}^+$ Komplekslerinin ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri.....	51
Grafik 4.19: 2. Grup bileşiklerinin K^+ iyonu ile çözücü fazında yaptığı komplekslerin ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri.....	53

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Bazı crown eterlerin isimlendirilmesi.....	2
Tablo 4.1: CC3, CC5 ve CC7 Bileşiklerinin Li^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.....	19
Tablo 4.2: CC3, CC5 ve CC7 Bileşiklerinin Li^+ iyonu ile su fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.....	21
Tablo 4.3: 2. Grup bileşiklerinin Li^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.....	23
Tablo 4.4: 2. Grup bileşiklerinin Li^+ iyonu ile su fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.....	27
Tablo 4.5: 1. Grup bileşiklerinin Na^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.....	30
Tablo 4.6: 1. Grup bileşiklerinin Na^+ iyonu ile su fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.....	34
Tablo 4.7: 2. Grup bileşiklerinin Na^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.....	36
Tablo 4.8: 2. Grup bileşiklerinin Na^+ iyonu ile su fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.....	40
Tablo 4.9: 1. Grup bileşiklerinin K^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.....	43
Tablo 4.10: 1. Grup bileşiklerinin K^+ iyonu ile su fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.....	47
Tablo 4.11: 2. Grup bileşiklerinin K^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.....	49
Tablo 4.12: 2. Grup bileşiklerinin K^+ iyonu ile su fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.....	52
Tablo A.1: Çalışılan taç eterlerin adı, simgesi, kapalı formülü ve moleköl ağırlıkları.....	62
Tablo A.2: Çalışmamızda kullanılan taç eter bileşikleri.....	63
Tablo B.1: DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) Metodu ile hesaplanan CC1, CC3, CC5 ve CC7 bileşiklerinin Li^+ iyonu ile gaz ve su fazında yaptığı komplekslerin M-O arasındaki mesafeler (Å).....	64
Tablo B.2: DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) Metodu ile hesaplanan CC1, CC3, CC5 ve CC7 bileşiklerinin Na^+ iyonu ile gaz ve su fazında yaptığı komplekslerin M-O arasındaki mesafeler (Å).....	65
Tablo B.3: DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) Metodu ile hesaplanan CC1, CC3, CC5 ve CC7 bileşiklerinin K^+ iyonu ile gaz ve su fazında yaptığı komplekslerin M-O arasındaki mesafeler (Å).....	66
Tablo B.4: DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) Metodu ile hesaplanan CC2, CC4, CC6 ve CC8 bileşiklerinin Li^+ iyonu ile gaz ve su fazında yaptığı komplekslerin M-O arasındaki mesafeler (Å).....	67
Tablo B.5: DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) Metodu ile hesaplanan CC2, CC4, CC6 ve CC8 bileşiklerinin Na^+ iyonu ile gaz ve su fazında yaptığı komplekslerin M-O arasındaki mesafeler (Å).....	68

Tablo B.6: DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) Metodu ile hesaplanan CC2, CC4, CC6 ve CC8 bileşiklerinin K^+ iyonu ile gaz ve çözücü fazında yaptığı komplekslerin M-O arasındaki mesafeler (Å).....	69
---	----

KISALTMALAR LİSTESİ

DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
HF	Hartree-Fock
B3LYP	Becke 3 parametre fonksiyoneli ve Lee, Yang, Parr korelasyon fonksiyoneli
AM1	Austin model 1
PM3	Parametrik metod numara 3
PM6	Parametrik metod numara 6
MM	Moleküler mekanik
QM	Kuantum mekanik

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak hazırladığım bu çalışmanın her aşamasında maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, engin bilgilerinden ve tecrübelerinden yararlandığım Danışmanım Prof. Dr. Ümit ÇAKIR'a şükranlarımı arz ederim.

Çalışmalarım esnasında çok büyük yardımlarını gördüğüm ve engin tecrübelerinden faydalandığım Eş-Danışmanım Doç. Dr. Sedat KARABULUT'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmamda doktora tezinde hazırlamış olduğu bileşikleri kullanmama izin verdiği için bölümümüz öğretim görevlilerinden Yrd. Doç. Dr. İsmet BAŞARAN'a çok teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan ve hiçbir fedakarlıktan kaçınmayarak beni büyütüp bu günlere getiren canım annem Fatma ARSLAN'a, canım babam Fikret ARSLAN'a ve canım abim Hakan ARSLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

Mehmet ARSLAN

1. GİRİŞ

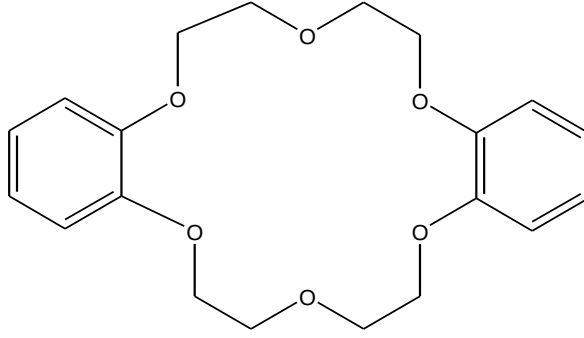
1.1 Makro Halkalı Eterler ve Genel Özellikleri

1967 yılında ilk defa Pedersen ve grubu tarafından aromatik visinal diolleri çıkış maddesi olarak kabul eden ve dokuz ile altmış arasında atom bulunduran, halkada üç ile yirmi tanesinin oksijen atomu olduğu otuz üç tane polieter sentezlemiştir [1]. Pedersen'den önce yapılan çalışmaların hiç birinde alkali ve toprak alkali metallere ilgili bileşiklerin kararlı kompleksler yaptığı belirtilmemiş ancak Pedersen tarafından şans eseri elde edilen bu yeni tür makro halkalı eterler ve türevlerinin alkali ve toprak alkali metal katyonları ile yaptığı seçimli kompleksleşmeler çok kısa zamanda uygulama ve araştırma konusu olmuştur. Bu alanda da birçok makale yayınlanmıştır [2].

Halkalı eterlerin Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Au^+ , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Cd^+ , Hg^+ , La^{+3} , Tl^+ , Ce^{+3} ve Pb^{+2} katyonlarıyla kararlı kompleksler oluşturdıkları tespit edilmiştir [1].

1.1.1 Makro Halkalı Eterlerin Adlandırılmaları

Pedersen sentezini yaptığı altmışa yakın eterin adlandırılmasının kolay olmayacağını ve IUPAC isimlendirme kurallarına göre çok uzun ve çok karmaşık olacağı düşüncesiyle, bu bileşikler için özel bir adlandırma yöntemi önermiştir. Bu bileşiklerin konformasyonları düşünüldüğünde, moleküllerin “taç”a benzer durumlarından dolayı, İngilizce’de “taç” anlamına gelen “crown” genel adı vermiştir. Böylece kimya bilimine bu bileşikler “crown eterler” olarak girmiştir. Sentezlenen ilk polieter dibenzo-18-crown-6 olarak adlandırılmış ve diğer halkalı polieterlere de “crown” yani “taç” bileşikleri olarak kabul edilmişlerdir [3].



Şekil 1.1: Sentezlenen ilk taç eter (dibenzo-18-crown-6).

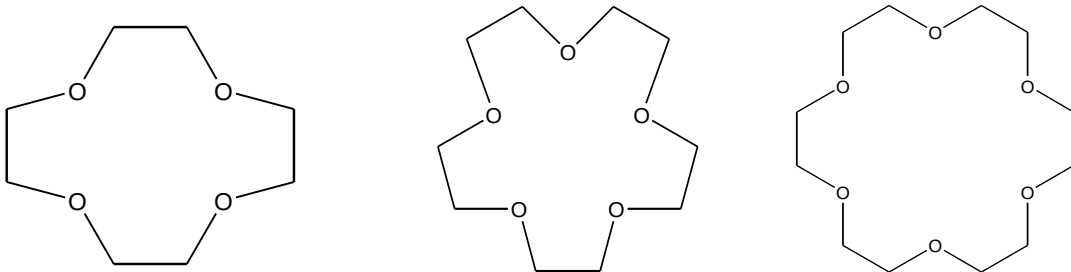
Buna göre isimlendirme şu basamakları izleyerek yapılır:

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

Tablo 1.1’de bazı crown eterlerin IUPAC sistemine göre isimlendirilmeleri verilmiştir.

Tablo 1.1: Bazı crown eterlerin IUPAC ve özel isimlendirilmesi.

IUPAC Sistemine Göre	Pedersen’e Göre
1,4,7,10-tetraoksasiklododekan	12-Crown-4
1,4,7,10,13-pentaoksasiklopentadekan	15-Crown-6
1,4,7,10,13,16-hegzaoksasiklooktadekan	18-Crown-6

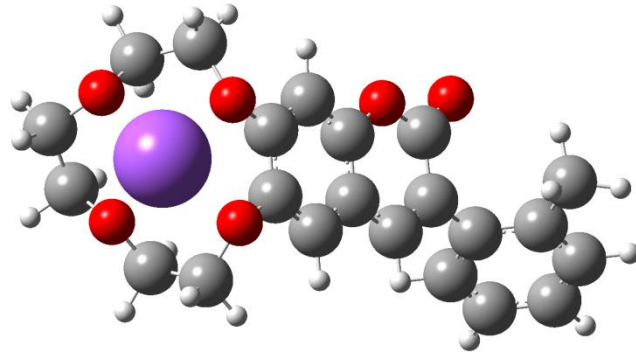


Şekil 1.2: Bazı crown eter türleri.

1.2 Makro Halkalı Eterlerin Kompleks Kararlılığını ve Katyon Seçiciliğini Etkileyen Etmenler

1.2.1 İyon Boşluğu

Taç eterler konformasyonları gereği halka yapılarının ortasında bir boşluk bulundurulur. Halka üyeleri arasında da elektron çifti sağlayabilen oksijen atomlarının varlığından dolayı katyonlar bu boşluğun içerisine girerek kompleksler oluşturabilir. Örneğin; 12 crown 4'ün 1,2 Å, 15 crown 5'in 1,72-1,84 Å, 18 crown 6'nın 2,67-2,86 Å genişliğinde boşluklara sahip olduğu bilinmektedir. Bununla beraber Li^+ , Na^+ ve K^+ iyonlarının çapları sırasıyla 1,2 Å, 1,9 Å ve 2,66 Å olduğu bilinmektedir. Bu verilerden de anlaşıldığı gibi 18-crown-6 ile K^+ iyonu en iyi kompleksi oluşturabilmektedir [4-5].



Şekil 1.3: CC1 ile Na^+ iyonu.

1.2.2 Katyonun Tipi ve Yüğü

Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının çapları kompleksleşme karakterlerini etkileyecek kadar önemlidir. Örneğın, Li^+ gibi daha küçük çapa sahip iyonlar, Cs^+ gibi daha büyük çapa sahip iyonlara göre genellikle ligant boşluğu içerisinde daha kuvvetle tutunurlar. Bunun nedeni halka boşluğu içerisine daha rahat girebilmeleridir.

Daha büyük çapa sahip katyonlar hacimsel engelden dolayı, küçük çapa sahip olanlar gibi ligantlarla kolay etkileşemezler. Bunun sonucu olarak, iki değerklikli katyonlar aynı büyüklükteki tek değerklikli katyonlara göre daha büyük kararlılık sabitine sahiptir. Küçük apa sahip iyonlarda ise bu durum tam tersidir. Örneğın: 18-crown-6, Na^+ iyonunu yaklaşık aynı büyüklükteki Ca^+ iyonuna tercih eder. Taç eter halkasının bu şekilde alkali ve toprak alkali metallere olan seçiciliğinden yararlanılarak ve disikloheksil-18-crown-6 kullanılarak ^{40}Ca ve ^{44}Ca izotopları ayrılabilmiştir [6].

Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının makro halkalı ligantlara bağlanmasının elektrostatik olduğu akla gelebilir. Bazık ligant gruplar küresel bir pozitif yükün çevresinde farklı şekillerde dağılma eğilimi gösterebilirler. Koordinasyon sayısı ve geometrideki çeşitlilik bu yüzden mümkündür. Örneğın K^+ iyonu bis-benzo-15-crown-5 kompleksinde 10 koordinasyonlu, 18-crown-6 kompleksinde 6 koordinasyonlu, dibenzo-24-crown-8 kompleksinde 8 koordinasyonludur. Alkali ve toprak alkali metal katyonları stereokimyasal koşullara çok fazla ihtiyaç duymazlar. Önemli olan elektron açısından zengin bir çevredir [7].

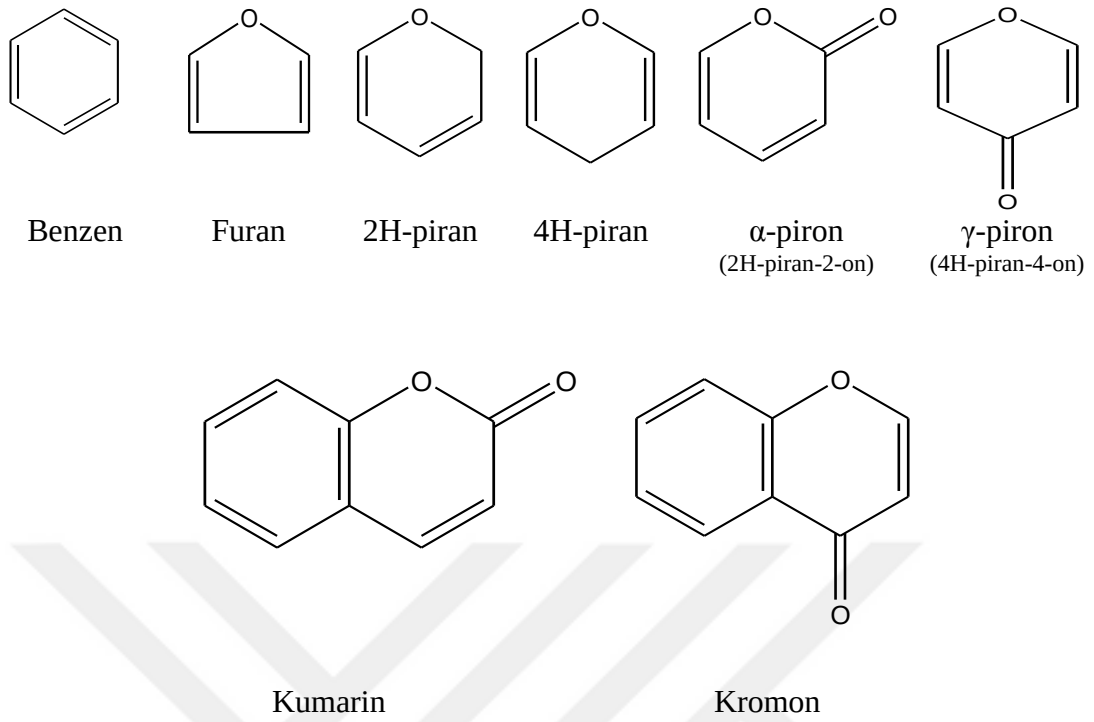
1.2.3 Çözücünün Kararlığa ve Seçiciliğe Etkisi

Kompleksleşme esnasında taç eter türevleri ile çözücü yarış halindedir. Çünkü bazı çözücü molekülleride elektron verici özelliğe sahip olabilirler. Örneğın MeOH, H_2O ve DMSO. Bunun sonucu olarak çözücü değışikliğı ile ligandın kompleks yapabilme özellikleri değıştirilebilir. Düşük dielektrik sabitine ve polar moleküller için çözme gücüne sahip çözücüler daha büyük kompleks kararlılığına neden olabilirler. Metil alkol içerisindeki reaksiyonların suya göre daha kararlı kompleksler verdiği tespit edilmiştir. Çözücünün donör sayısının kompleks kararlılığını etkileyen önemli bir parametre olduğu ispatlanmıştır [2].

En büyük seçicilik katyonu kuvvetli çözme gücü olan çözücülerde görülür. Bu çözücüler küçük çapa sahip katyonlar için daha büyük ilgiye sahiptirler. Bu durumda çapı küçük olan katyonun etrafı daha çok çözücü molekülü ile sarılmakta ve iyonun liganta olan ilgisini azalmaktadır. Bu durum kompleksin kararlılığını da azaltır. Fakat daha az çözme gücü olan bir çözücü, büyük iyon çapına sahip bir katyon ile birlikte kullanılır ise kompleks kararlılığını arttırıcı yönde destekler. Kısaca kompleks oluşumunda, katyonun çapı ile çözücünün çözme gücü arasında ters orantı vardır diyebiliriz. Katyonun çapı arttıkça daha az çözme gücüne sahip çözücü seçmek kompleks kararlılığını arttıracaktır [8].

1.3 Kumarin ve Genel Özellikleri

Kumarinler benzen halkası ile piron halkasının kondenzasyonu sonucu meydana gelen ve benzopiran olarak bilinen heterosiklik bileşiklerdir. İki ana gruba ayrılırlar: Bunlardan birincisi benzen halkası ile α -piron halkasına kondenze α -piron yani benzo- α -piron(2H-1-benzopiran-2-on) bileşikler, diğeri ise benzen halkasına kondenze γ -piron yani benzo- γ -piron(4H-1-benzopiran-4-on) bileşiklerdir. Bu bileşikler benzopiran halkasında bulunan karbonil grubunun bulunduğu yere göre farklılık gösterirler. Halkanın α -pozisyonunda karbonil grubu bulunuyorsa bu bileşiklere “coumarin” yani Türkçe’de “kumarin”, γ -pozisyonunda bulunuyor ise “chromone” yani Türkçe’de “kromon” olarak isimlendirilirler [9]. Şekil 1.4’te kumarin ve kromon bileşikleri ve temel yapı birimleri verilmiştir.



Şekil 1.4: Kumarin ve Kromon bileşiklerinin temel yapı birimleri.

Kumarin ve türevlerine bitkilerde tek başlarına ya da birçoğu kombine halde yaygın olarak rastlanmaktadır. Bu bileşikler çeşitli biyolojik ve farmakolojik aktiviteleri sebebiyle son yıllarda önem kazanmış doğal bileşiklerdir [8].

1820 yılında tonka baklasında serbest halde Vogel tarafından keşfedilen kumarin, Güney Amerika'da yetişmekte olan *fabaceae* familyasından *diteryx odorata* adlı ağacın kurutulmuş tohumlarından elde edilmiştir [9].

Stecker tarafından 1867 yılında ve Fitting tarafından 1870 yılında da kimyasal yapısı aydınlığa kavuşturulmuştur [8,10]. Günümüzde ise tonka baklası dışında, yaklaşık 600 tür bitkiden kumarin ve kumarin türevleri elde edilmiştir [11].

Kumarinler güzel kokulara sahip olmalarından dolayı parfüm sanayisinde esans katkı maddesi olarak ve kötü kokuları maskeleyerek için kullanılırlar [12]. En çok bilinen kullanım alanları, antikoagulan özellikleri [13-14], antibiyotik özelliği [15] ve antikanser özellikleridir [16]. Bu özellikleri sayesinde birçok farmakolojik çalışmalarda sıkça kullanılmışlardır [17-22].

1.4 Kumarin-Taç Eterlerin Genel Özellikleri

1967 yılında taç eterlerin bulunmasından bu yana birçok taç eter türevi sentezlenmiştir. Yapılarında bulunan kromofor grup sayesinde taç eterlerin faz transferi ve iyon bağlama özellikleri değiştirilebilir.

Kumarin-taça eterler, CHCl_3 ve CH_2Cl_2 çözücülerinde serbest ya da kompleks oluşturmuş halde çözünemedikleri için faz transfer katalizörü ya da sıvı membran sistemleri olarak da kullanılabilirler [23].

2. HESAPLAMALI KİMYA HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1 Hesapsal Kimya

Geleneksel olarak deneysel bir bilim dalı olan kimya çeşitli alt bilim dallarından oluşmaktadır. Kimya biliminde bir bileşik üzerinde çalışma yapabilmek için ya o bileşiğin laboratuvarında sentezlenmesi ya da bulunduğu doğal ortamından izole edilmesi gerekmektedir [24]. Kimyanın bir alt dalı olan teorik kimya son yıllarda hızla gelişen bir bilim dalıdır. Bununla beraber teorik kimyanın da bir alt dalı olan hesaplamalı kimya alanında ise son elli yılda, bilgisayar teknolojisindeki hızlı gelişmeye bağlı olarak, büyük bir gelişme kaydedilmiştir.. Hesaplamalı kimya yardımı ile kimya ve özellikle organik kimya ile ilgili problemler çözülmeye çalışılmıştır. Hesaplamalı kimyanın sağladığı avantajlar sayesinde bir bileşiğin neredeyse tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri artık hesapsal olarak incelenebilmektedir.

Hesapsal kimyada kullanılan yöntemler gün geçtikçe daha da hassas veriler üretilmesini sağlamaktadır. Bunun sonucu olarak da kullanılan yöntemler deneysel sonuçlar ile çok yakın derecede sonuçlar vermektedir. Kullanılan yöntemler hesaplama gücü sınırlamalarından dolayı, küçük sistemler için daha iyi sonuç vermektedir [25].

Hesapsal kimya ile kimyasal problemlerin çözümü 3 ana başlıkta incelenebilir. Bu 3 ana nokta şunlardır:

- Komutların Anlaşılması: Hesapsal kimyada deneysel problemler bilgisayar programları ile çözülür. Bilgisayar programlarına moleküllerin tanımlanabilmesi için pek çok kısaltma ve kod kullanılmaktadır. Bunların çok iyi şekilde bilinmesi gerekmektedir. Kullanıcıya kolaylık sağlayan arayüzlerin artmasıyla daha az kod kullanan yazılımların gün geçtikçe arttığı gözlemlenmektedir.
- Teknik Kısım: Hesaplamaların hepsi çeşitli yazılımlar ile yapıldığından, bu yazılımların çok iyi şekilde kullanılabilmesi gerekmektedir.
- Verilerin Doğruluğu: Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen verilerin literatürle veya deneysel verilerle uyumluluğu incelenir. Böylece yöntemin ürettiği verilerin doğruluğu tartışılabilir [26].

2.1.1 Hesapsal Kimyanın Tarihçesi

Kuantum mekaniğinin hesapsal kimya ile ilgili ilk teorik kısmını Walter Hitler ve Fritz London 1927 yılında oluşturmuştur [27]. Hesapsal kuantum kimyasının gelişimi; 1935 yılında Linus Pauling ve E. Bright Wilson'ın "Introduction to Quantum Mechanics-With Applications to Chemistry", 1944 yılında Eyring Walter ve Kimball'ın "Quantum Chemistry", 1945 yılında Heitler'in "Elementary Wave Mechanics-With Applications to Quantum Chemistry" ve 1952 yılında Coulson'ın "textbook Valance" adlı kitapların yayınlanması ile hesapsal kimya hızla gelişmiştir. 1940 yılından bu yana bilgisayar teknolojisinin de gelişimi ile karmaşık atom sistemleri için ayrıntılı dalga denklemlerinin çözümleri gerçekleştirilebilir olmaya başlamıştır. 1950'li yılların başlarına gelindiğinde ise ilk yarı-deneysel atomik yörünge hesaplamaları İngiltere'de dijital bilgisayarların kullanımı Smith ve Sutcliffe tarafından gerçekleştirilmiştir [28].

1956 yılında, Ab initio–HF hesaplamaları ilk olarak diatomik modellerde bir temel Slater orbitaller seti kullanılarak M.I.T. üniversitesinde gerçekleştirilmiştir. 1960 yılında diatomik moleküller için minimum temel set ve büyük temel set çalışmaları Ransil ve Nesbet tarafından yayınlanmıştır [29,30].

1970’li yılların başlarında, ATMOL, IBMOL, Gaussian ve POLYAYTOM gibi ab initio programları kullanılmaya başlanmış ama bunlardan sadece Gaussian geliştirilmiş ve günümüzde de geliştirilerek kullanılmaktadır.

“Hesapsal Kimya” terimi ilk olarak 1970 yılında Sidney Fernbach ve Abraham Haskell Taub tarafından yazılan “Computers and Their Role in the Physical Sciences” adlı kitapta kullanılmıştır. Ayrıca “Journal of Computational Chemistry” dergisi ilk olarak 1980 yılında yayın hayatına başlamıştır.

2.2 Hesapsal Kimyada Kullanılan Yöntemler

Hesapsal kimyada kullanılan yöntemler son derece önemlidir. Bu yöntemler sayesinde şu bilgilere ulaşılabilir:

a) Tek Nokta Enerjisi “Single Point Energy”

Bir molekülün bilinen bir konformasyonunun enerjisidir. Molekül gerçekte bu konformasyonda durmuyor olabilir ama bazı karformasyonel karşılaştırmalar yapabilmek için molekülün geometrisi dondurularak standart Gibbs enerjisi hesaplanabilir.

b) Geometri Optimizasyonu

Molekülün hesaplamalar sonucu en kararlı geometrisinin tespit edilmesini sağlar. Moleküler geometri birçok fiziksel ve kimyasal özeliği direk olarak etkilediğinden, geometri optimizasyonu birçok hesaplamadan önce yapılır ve en öncelikli basamaklardan birisidir.

c) NMR, IR, Raman Spektrumları

Molekülün çeşitli spektral özellikleri hesaplanabilir.

d) Konformasyonel Analiz Sonuçları

Esnek moleküllerde ve sigma bağının etrafındaki dönmelerden kaynaklanan konformasyonların enerji ve geometrileri tespit edilerek en kararlı ve en kararsız olanlar bulunabilir.

e) Termokimya Değerleri

Moleküllerin ΔH , ΔS , ΔG vs. termokimyasal özellikleri hesaplanabilir.

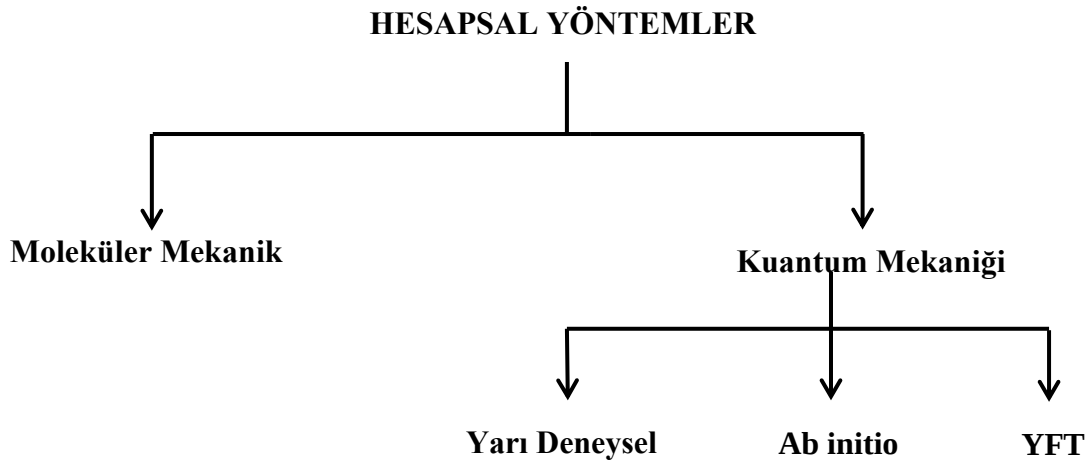
f) Reaksiyon Kinetiği

Reaksiyon esnasında oluşan geçiş konumları, oluşan ara ürünler, ürünlerin geometrisi ve enerjileri hesaplanarak aktivasyon enerjisi tespit edilebilir. Böylelikle bir reaksiyonun hızı hakkında hatta gerçekleşip gerçekleşmeyeceği hakkında da bilgi sahibi olunabilir.

g) Reaktivlik

Moleküllerin reaktiviteleri, HOMO-LUMO enerjileri, elektron yoğunlukları, sertlik-yumuşaklık, elektrostatik potansiyel gibi kavramlar tespit edilebilir [31].

Şekil 2.1’de hesapsal yöntemler ve türleri görülmektedir.



Şekil 2.1: Hesapsal yöntemler ve türleri.

2.2.1 Moleküler Mekanik

Moleküler mekanik hesaplamaları, klasik mekanik yöntemlerle hesaplanır. Bu hesaplamaları yapan programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile hesaplar. Bu hesaplamalar oldukça hızlı olmalarına karşın güvenilirlikleri çok düşüktür. Çok büyük moleküler sistemler için veya hızlı bilgi edinme amacıyla ön hesaplama olarak kullanılabilir [32].

2.2.2 Kuantum Mekaniği

2.2.2.1 Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniğinde bir molekülün enerjisi elektronik Schrödinger denkleminin çözümünden bulunur.

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + V(x) \Psi = E \Psi \quad (2.2)$$

m: parçacığın kütlesi

V: parçacığın potansiyel enerjisi

E: tanecığın kuantlaşmış enerjisi

Ψ : dalga fonksiyonu

olduğunu ifade eder.

Schrödinger denkleminde türetilen;

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.3)$$

ifadesinde H, sistemin kinetik veya potansiyel enerji işlemcilerini içeren toplam enerji işlemcisi ya da Hamiltonian işlemcisidir. Ψ , dalga fonksiyonudur. E ise enerjiyi ifade eder.

H işlemcisi çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerji işlemcilerini, tüm yüklü parçacıklar arasındaki potansiyel etkileşimleri kapsar. Hamiltonian işlemcisinin temsil ettiği sistemin toplam enerjisi:

$$E_T = T_C + T_e + V_{ce} + V_{ee} + V_{cc} \quad (2.4)$$

E_T : Sistemin toplam enerjisi

T_C : Çekirdeğin kinetik enerjisi

T_e : Elektronların kinetik enerjisi

V_{ce} : Çekirdeklerle elektronlar arasındaki çekim enerjisi

V_{ee} : elektron-elektron arasındaki itme enerjisi

V_{cc} : çekirdek-çekirdek arasındaki itme enerjisi

olarak ifade edilir.

Schrödinger denklemi çok elektronlu sistemler için tam olarak çözülemez. Çok elektrona sahip sistemlerde çözüm ancak yaklaşımlar yapılarak yapılabilir. Bunun sonucu sistemin büyüklüğüne bağlı olarak değişik doğruluk seviyelerinde birçok matematiksel yöntem geliştirilmiştir [33]. Bu yöntemlerin temeli ab initio yöntemler [34], yarı deneysel yöntemler [35] ve Hartree-Fock [36] yaklaşımlarına dayanmaktadır.

2.2.2.2 Yarı Deneysel

Semiempirik hesaplamalarında kuantum fiziği kullanılır. Hartree-Fock hesaplamalarından, Hamiltonian ve dalga fonksiyonunun basitleştirilmesi sonucu yarı deneysel hesaplamalar ayarlanabilir. Hesaplamalarında çekirdek elektronları dahil değildir. Ayrıca iki elektronlu integraller ihmal edilir. Daha net açıklayacak olursak hesaplamalarda bazı noktalar ihmal edilerek ya da deneysel verilerin hazır olarak kullanılmasıyla bir metot geliştirilmiştir. En büyük avantajı ab initio hesaplamalarından daha hızlıdır. Dezavantajları ise hesapların değişken ve düzensiz oluşu ayrıca daha az güvenilir sonuçlar vermesidir [37].

AM1, PM3 ve PM6 yarı deneysel yöntemlerde kullanılan birkaç metottan en yaygın olarak bilinen ve kullanılanlarıdır.

2.2.2.3 Ab initio

Ab initio Latince’de “en baştan” manasına gelmektedir. Moleküler mekanik veya semiempirik yöntemlerin hesaplamalarının aksine ab initio hesaplamalarında hiçbir deneysel veri kullanılmaz. Ab initio hesaplamaları, kuantum mekaniği kanunlarına uyar. Bu yüzden yarı deneysel ve moleküler mekanik hesaplamalarına göre hesaplama süreleri daha uzundur. Bu hesaplama türü Schrödinger denkleminin çözümünü benimser. Ayrıca ab initio hesaplamalarında ışık hızı, Plank sabiti, elektron ve çekirdeklerin kütlesi gibi fiziksel sabitler kullanılır. Bununla beraber hesaplamalarında pek çok matematiksel dönüşüm ve yaklaşım yöntemlerini benimser [38]. Bu yöntemle yapılan hesaplamaların, kimyasal doğruluk değerleri daha fazla olmasına rağmen bilgisayar zamanı uzun olması ve bu zamanında maliyeti arttırması nedeniyle ancak küçük moleküller ile çalışılabilmektedir.

2.2.2.4 Hartree-Fock

Eski literatürde SCF olarak bilinen HF metodunu, 1928 yılında Dr. Hartree tarafından yayınlandı [36]. Bu metot atomlar ve iyonlar için yaklaşık dalga fonksiyonlarını ve enerjilerini hesaplar. HF metodu N elemanlı bir sistemin dalga fonksiyonunun tam değerlerinin ya da yaklaşık değerlerinin hesaplanabileceğini varsayar.

HF metodu, atomların ve moleküllerin kuantum hesaplamalarında elektronik Schrödinger denkleminin çözümü ile ortaya koyar. Hesaplamalı kimya da olduğu gibi nükleer fizikte de geniş kullanım alanına sahiptir [39].

2.2.2.5 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT veya DFT)

YFT ilk olarak 1964'te Hohenberg-Kohn ve 1965'te Kohn-Sham tarafından Schrödinger denkleminin ortaya atılmasından 40 yıl sonra bilim dünyasında yerini bulmuştur.

YFT çoklu elektron dalga fonksiyonu yerine atom ve moleküllerin elektronik yapılarını tespit etmeyi amaçlayan bir yaklaşımdır.

Bu teorinin HF yönteminden farkları vardır. Bu farklardan bir tanesi, HF teorisinde çok-elektronlu dalga fonksiyonu Slater determinantı ile ifade edilir. Bunu şöyle açıklayabiliriz; moleküldeki elektron sayısına N dersek, HF teoremi N-elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplar. YFT ise tek-elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplar. Fakat toplam elektronik enerjiyi ve elektronik yoğunluk dağılımını da hesaplamaya çalışır. YFT'nin köklerindeki fikir, toplam elektronik enerji ile toplam elektronik yoğunluk arasında olan ilişkiye dayanır [40].

3. HESAPLAMALAR VE YÖNTEM

Bu çalışmada daha önce sentezlenen ve kompleksleşme sabitleri deneysel olarak saptanan benzer yapıdaki kumarin halkalı taç eterler incelenmiştir [41]. Bu kumarin halkalı taç eterler iki ana gruba ayrılmıştır. 1. grup içerisindeki moleküller, 12-crown-4 halkasına sahip CC1, CC3, CC5 ve CC7 olarak, 15-crown-5 halkasına sahip moleküller ise CC2, CC4, CC6 ve CC8 olarak kısa ad verilmiştir. Çalışılan moleküllerin şekilleri, IUPAC isimlendirilmeleri, kapalı formülleri ve molekül ağırlıkları ekler kısmında verilmiştir.

Bu çalışmada yapılan işlemler şu şekilde sıralanabilir;

- 1) YFT yöntemi ile moleküller gaz ve su fazında optimize edildi.
- 2) YFT yöntemi ile moleküllerin Li^+ , Na^+ ve K^+ iyonları ile oluşturduğu kompleksler gaz ve su fazında optimize edildi ve titreşim frekansları hesaplandı.
- 3) Optimizasyon sonunda elde edilen teorik veriler ile deneysel oluşum sabitleri karşılaştırılarak kullanılan teorik yöntemlerin doğruluğu, kompleks oluşturabilme kabiliyetleri, iyon seçicilikleri ve optimizasyon zorlukları tespit edilmeye çalışılarak deneysel veriler tartışılmıştır.
- 4) Endüstriyel uygulamaları bakımından büyük bir öneme sahip kumarin-taç eterlerin katyon bağlama özellikleri ve katyon seçicilikleri açısından önemli bilgiler ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir.

Moleküllerin Li^+ , Na^+ ve K^+ kanyonları ile oluşturdukları komplekslerin bağlanma enerjilerini hem gaz fazında hem de çözücü fazında hesaplamak için Eşitlik 3.1’den faydalanılmıştır.

$$(M + L) - (ML) = \text{Bağlanma Enerjisi (a.u)} \quad (3.1)$$

M=metalin hesapsal Gibbs enerjisi

L=Ligandın hesapsal Gibbs enerjisi

ML=Kompleksin hesapsal Gibbs enerjisi

Bu enerji hesaplamaları sonucu elde edilen değerler Gaussian programında ‘‘atomic unit (a.u)’’ birimi cinsinden olup bu değerler 627,5095 rakamıyla çarpılarak kcal/mol birimine dönüştürölür [24]. Daha sonra elde edilen bağlanma enerjilerinin ligandın ve metalin değişmesiyle nasıl değiştiği tartışılmıştır.

3.1 Geometri Optimizasyonları

Geometri optimizasyonları ve enerji hesaplamaları YFT yöntemi ile [42,43] B3LYP seviyesi [44-45] ve 6-31+G (d,p) [46-47] temel kümesi kullanılarak yapılmıştır.

3.2 Kullanılan Bilgisayar Programları

Bu çalışmada Gaussian 09W ve Gauss View 5.0 bilgisayar programı kullanılarak moleküllerin ve komplekslerin optimizasyonları gerçekteştirilmiştir [48].

3.3 Kullanılan Bilgisayar Donanımları

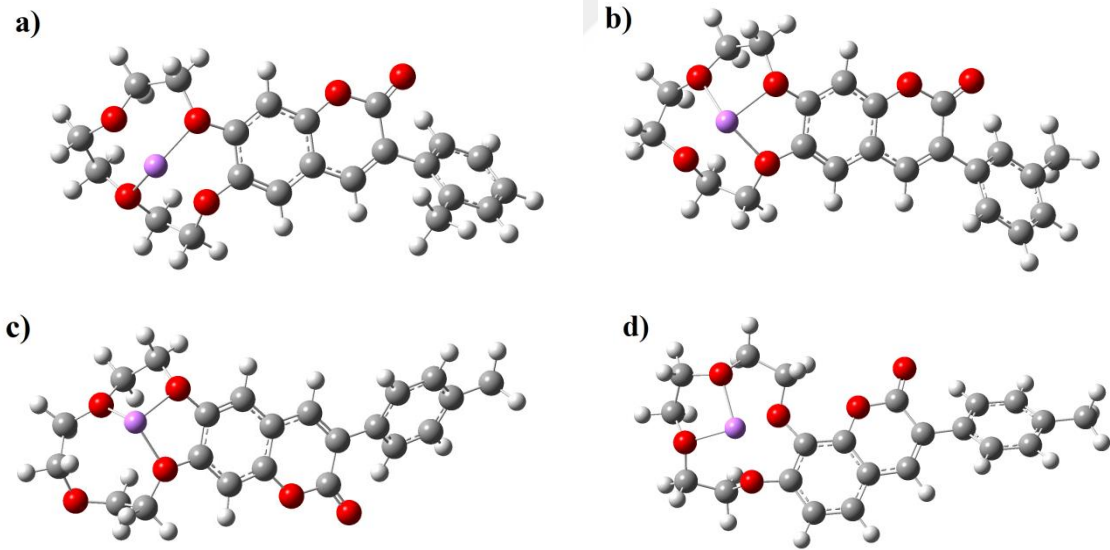
Intel Core İ7-3770 3,9 Ghz 8 MB 64 bit işlemci, 8 GB DDR3 1333 Mhz bellek, 2 TB 7200 rpm sabit diske sahip bir masaüstü bilgisayarı hesaplamalarda kullanılmıştır.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

YFT yöntemi ile B3LYP/6-31+G(d,p) seviyesinde optimizasyonları ve titreşim frekansı hesaplamaları yapılan komplekslerin M-O (Metal ile Oksijen) arasındaki mesafeler ekler bölümünde verilmiştir.

Modellenen komplekslerin ΔG değerleri verilmiş, bir seri kompleks içerisindeki bileşiklerden en küçük ΔG değerine sahip olanı sıfır kabul edilmiş ve diğerleri ile arasındaki farklar rakamsal olarak kcal/mol birimiyle tabloya yazılmıştır. Bunun yapılmasındaki sebep matematiksel karmaşıklığı ortadan kaldırmaktır.

CC1, CC3, CC5 ve CC7 kodlu bileşiklerin Li^+ iyonu ile oluşturduğu komplekslerin gaz fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları Şekil 4.1’ de verilmiştir.



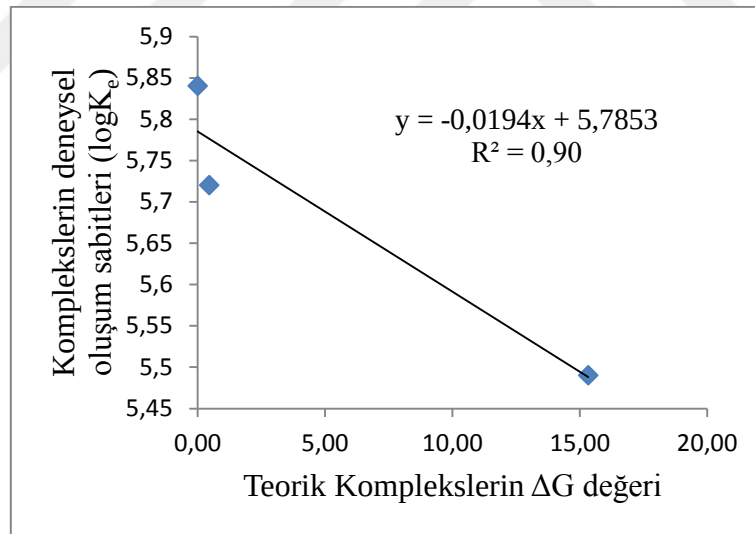
Şekil 4.1: a) $\text{CC1}+\text{Li}^+$, b) $\text{CC3}+\text{Li}^+$, c) $\text{CC5}+\text{Li}^+$, d) $\text{CC7}+\text{Li}^+$ Komplekslerinin (DFT/B3LYP/6-31+G(d,p)) yöntemiyle gaz fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.

CC1+Li⁺ kompleksinin deneysel oluşum sabitinin diğerkomplekslerin oluşum sabitlerinden çok yüksek olması sebebiyle tablodan çıkarılmıştır. Dolayısıyla teorik komplekslerin standart Gibbs enerjileri (ΔG) ile deneysel oluşum sabitleri ($\log K_e$, K_e : kompleks oluşum sabiti) kıyaslanırken CC1+Li⁺ kompleksi grafikten çıkarılmıştır.

Kompleks	ΔG	$\log K_e$
CC3+Li ⁺	0,00	5,84
CC7+Li ⁺	0,46	5,72
CC5+Li ⁺	15,31	5,49

Tablo 4.1: CC3, CC5, CC7 bileşiklerinin Li⁺ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.

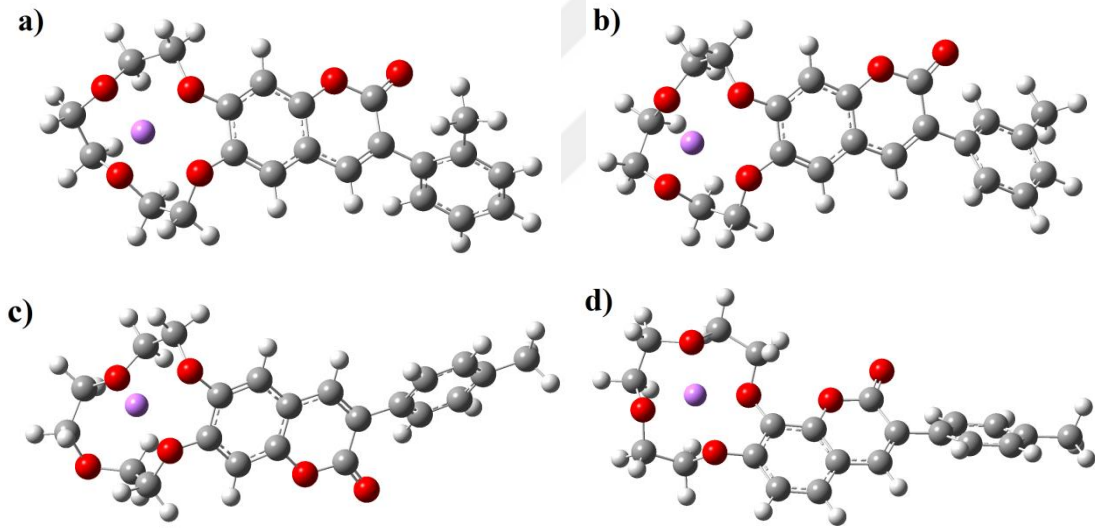
Tablo 4,1’den yararlanarak teorik komplekslerin bağlanma enerjilerine karşı deneysel oluşum sabitleri grafike edilecek olursa karşımıza Grafik 4.1 gelecektir.



Grafik 4.1: 1. Grup bileşiklerinin Li⁺ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ’ye karşılık $\log K_e$ değerleri.

Grafik 4.1’de görüldüğü üzere Li^+ katyonunun CC3, CC5 ve CC7 molekülleri ile oluşturduğu kompleksler deneysel verilerle de uyum göstermektedir. Bunun sebebi CC3, CC5 ve CC7 bileşiklerinin 12-crown-4 halkasına sahip olması ve bu halkanın 4 oksijen atomunun Li^+ iyonu ile çok iyi bir şekilde kompleks oluşturabilme kabiliyetleridir. Hesaplanan ΔG enerjileriyle kompleksleşme sabitlerinin grafikte negatif eğimle bir korelasyon oluşturduğu görülmektedir. Yani hesaplanan ΔG değeri düştükçe kompleksleşme sabiti yükselmektedir. Düşük ΔG değerine sahip olan komplekslerin daha kararlı olduğu düşünüldüğünde kompleksleşme sabitinin ΔG düştükçe artması gayet mantıklıdır. Şekilde verilen ligantların kompleksleşme dinamiklerini belirleyen önemli nedenlerden birisinin oluşan kompleksin kararlılığı olduğu anlaşılmaktadır.

CC3, CC5 ve CC7 bileşiklerinin Li^+ iyonu ile oluşturduğu komplekslerin su fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları Şekil 4.2’de yer almaktadır.



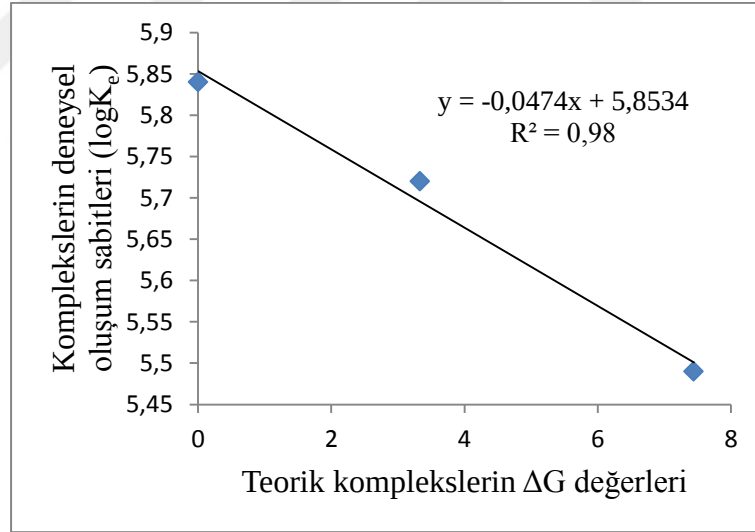
Şekil 4.2: a) $\text{CC1}+\text{Li}^+$, b) $\text{CC3}+\text{Li}^+$, c) $\text{CC5}+\text{Li}^+$, d) $\text{CC7}+\text{Li}^+$ Komplekslerinin (DFT/B3LYP/6-31+G(d,p)) yöntemiyle su fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.

CC3, CC5 ve CC7 bileşiklerinin Li^+ iyonu ile çözücü fazında oluşturduğu komplekslerin deneysel oluşum sabitleri ($\log K_e$) ile teorik komplekslerin standart Gibbs enerjileri (ΔG) Tablo 4.2’de verilmiştir.

Kompleks	ΔG	$\log K_e$
CC3+ Li^+	0,00	5,84
CC7+ Li^+	3,33	5,72
CC5+ Li^+	7,44	5,49

Tablo 4.2: CC3, CC5, CC7 bileşiklerinin Li^+ iyonu ile çözücü fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.

Tablo 4.2’deki değerler grafiğe geçirildiğinde gaz fazındakine benzer bir durum gözlenmiştir. Fakat bu durumda korelasyon sabiti daha yüksektir.

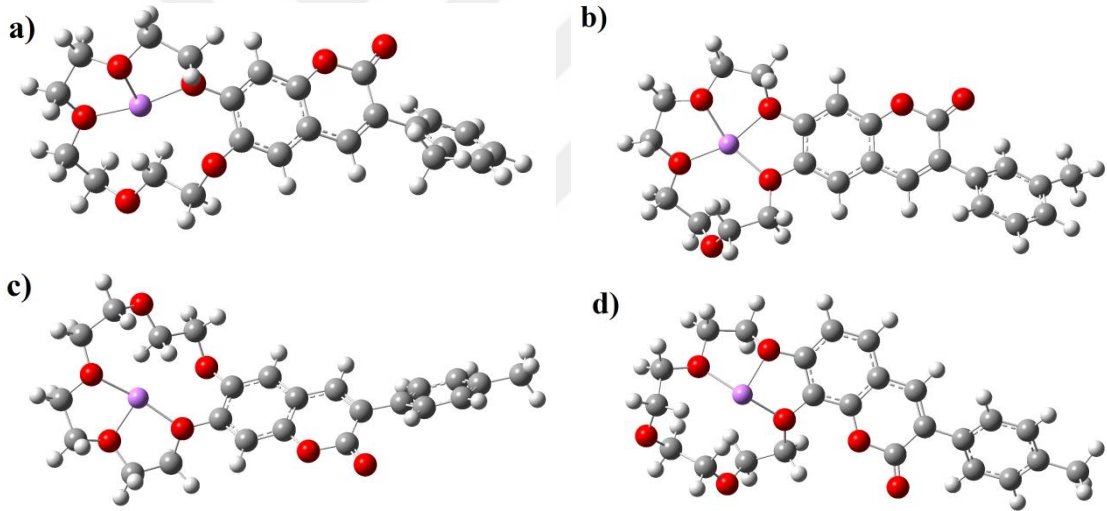


Grafik 4.2: 1. Grup bileşiklerinin Li^+ iyonu ile su fazında yaptığı komplekslere ait ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri.

CC3, CC5 ve CC7 bileşiklerinin Li^+ iyonu ile su fazında oluşturduğu komplekslerin deneysel veriler ile uyumluluğu burada da görülmektedir.

Bunun sebebi küçük iyon çapına sahip Li^+ iyonun 12-crown-4 halkasına rahatlıkla girip kompleks oluşturabilmesidir. Ayrıca $\text{CC3}+\text{Li}^+$ kompleksi deneysel verilerde olduğu gibi teorik olarak da en iyi oluşan komplekstir. Su fazı hesaplamalarında çözücünün dielektrik sabiti hesaplamalara dahil edilmektedir. Bunun sonucunda korelasyon katsayısında önemli bir yükselme gözlenmektedir. Bu da kullanılan çözücünün dielektrik sabitinin kompleksleşmede rol oynayan önemli bir faktör olduğunu göstermektedir.

15 crown 5 halkasına sahip CC2, CC4, CC6 ve CC8 bileşiklerinin Li^+ iyonu ile oluşturduğu komplekslerin gaz fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları Şekil 4.3'te verilmiştir.

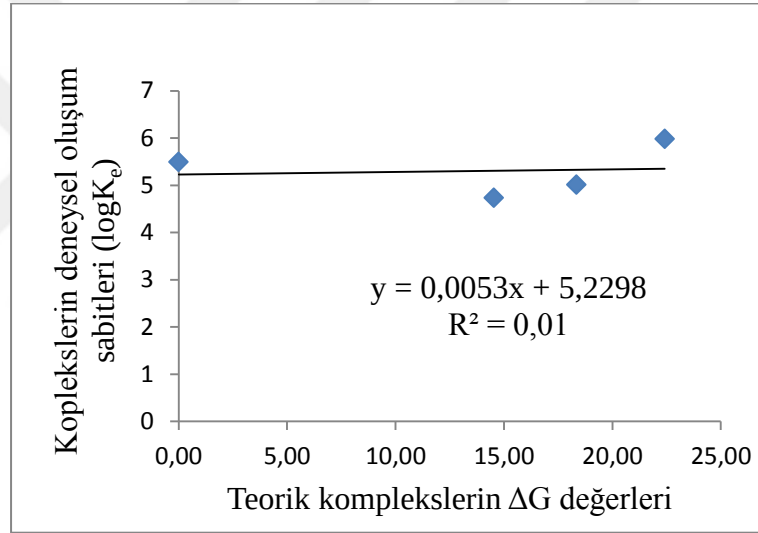


Şekil 4.3: a) $\text{CC2}+\text{Li}^+$, b) $\text{CC4}+\text{Li}^+$, c) $\text{CC6}+\text{Li}^+$, d) $\text{CC8}+\text{Li}^+$ Komplekslerinin (DFT/B3LYP/6-31+G(d,p)) yöntemiyle gaz fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.

Tablo 4.3'te CC2, CC4, CC6 ve CC8 moleküllerinin Li^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG değerleri ve $\log K_e$ değerleri görülmektedir. Bu değerlerin grafiksel gösterimi de Grafik 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3: 2. Grup bileşiklerinin Li^+ iyonu ile gaz fazında oluşturduğu komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.

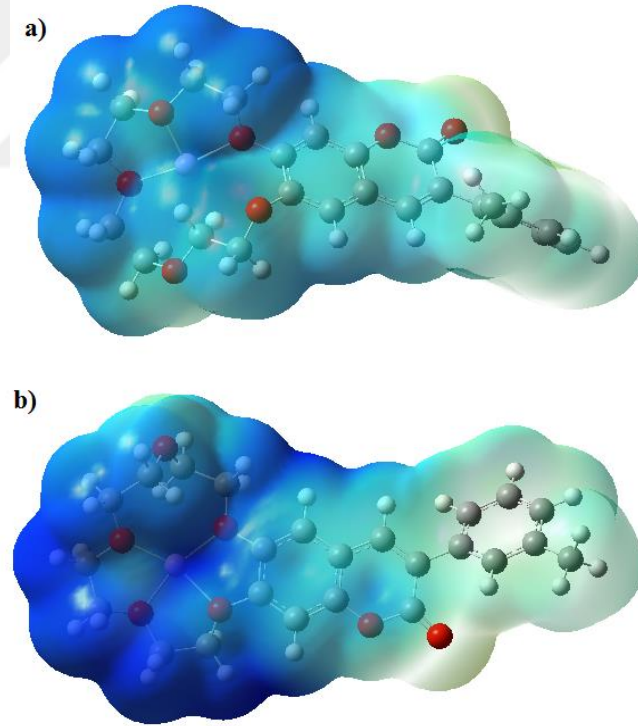
Kompleks	ΔG	$\log K_e$
$\text{CC4}+\text{Li}^+$	0,00	5,49
$\text{CC6}+\text{Li}^+$	14,53	4,73
$\text{CC2}+\text{Li}^+$	18,34	5,01
$\text{CC8}+\text{Li}^+$	22,42	5,98



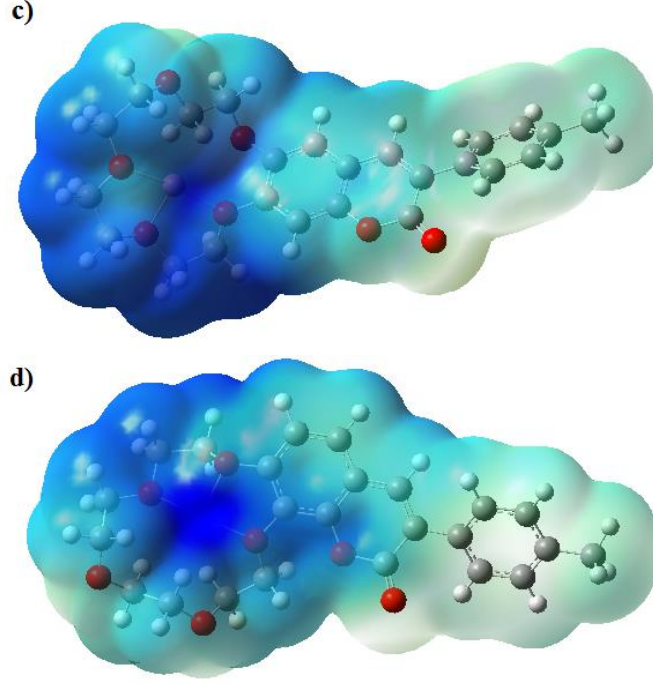
Grafik 4.3: 2. Grup bileşiklerinin Li^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri.

15-crown-5 bileşiği tek sayıda oksijen atomu içerir ve molekülün taç eter halkası simetrik değildir. Simetrik olmayan taç eterlerin optimizasyonları da oldukça zordur [49]. 2. Grup bileşikleri 15-crown-5 halkasına sahip oldukları için deneysel sonuçlarla yüksek korelasyonlu bir ilişki tespit edilememiştir.

Li^+ 'un iyon çapının kk oluşu ve 15-crown-5 taç eter halkasının da bk bir boşluğa sahip olması kompleks kararlılığını azaltmaktadır. Ayrıca CC8 bileşiinde taç eter halkası ile kumarin halkası arasında bir adet C atomu eksiki vardır. Bu durumda taç eter halkasındaki oksijen atomu ile kumarin halkasındaki oksijen ve kumarinin karbonil oksijeni birbirlerine daha yakın konumda yer almaktadırlar. Bu da CC8 bileşiinin halka yapısının bozulmasına neden olmaktadır. Bozulan halka yapısı katyon ile kararlı kompleks oluşturamamaktadır. Bu nedenden dolayı CC8 bileşiinin Li^+ iyonu ile oluşturduğu kompleksin kararlılığı olumsuz yönde etkilemektedir. Bu durumu komplekslerin ESP görüntülerinde de görmekteyiz. ESP (Elektronik Yüzey Potansiyeli) bir molekülde elektron yoğunluğunun dağılımını gösteren diyagramlardır. Elektron yoğunluğunun fazla oluğu yerler yani kısmi negatif kısımlar kırmızı renkte, az olduğu yerler yani kısmi pozitif yerler ise mavi renkte dağılım göstermektedir. şekil 4.4'te 2. Grup bileşiklerinin Li^+ katyonu ile yaptığı komplekslere ait ESP görüntüleri verilmektedir.



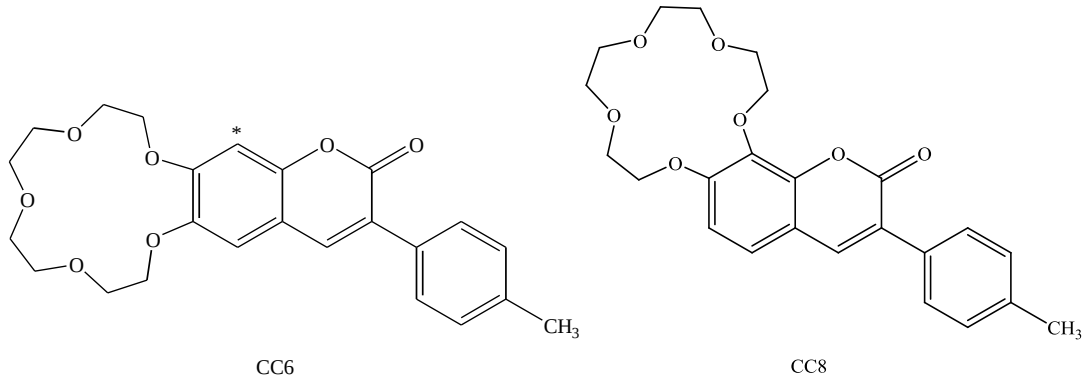
şekil 4.4: a) $\text{CC2}+\text{Li}^+$, b) $\text{CC4}+\text{Li}^+$, c) $\text{CC6}+\text{Li}^+$, d) $\text{CC8}+\text{Li}^+$ komplekslerinin ESP görüntüleri.



Şekil 4.4 (devam): a) $CC2+Li^+$, b) $CC4+Li^+$, c) $CC6+Li^+$, d) $CC8+Li^+$ komplekslerinin ESP görüntüleri.

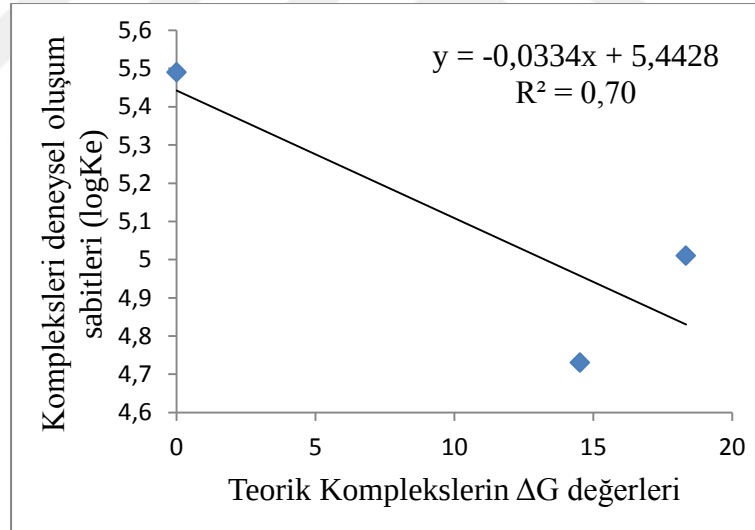
Komplekslerin ESP görüntülerini incelediğimizde kısmi pozitif yükün $CC2+Li^+$, $CC4+Li^+$ ve $CC6+Li^+$ komplekslerinde halka üzerinde dağılımını görmekteyiz. Fakat $CC8+Li^+$ kompleksinde ise kısmi pozitifliğin taç eter halkası üzerinde değil de katyon üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Bu da $CC8$ bileşiğinin taç halkasının ve halka içerisindeki oksijenlerin Li^+ katyonuna olan ilgilerinin azlığını gözler önüne koyar.

CC8 bileşiğinde ki bir adet C atomunun eksikliği Şekil 4.5'te izomeri olan CC6 bileşiğinde işaretlenerek karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



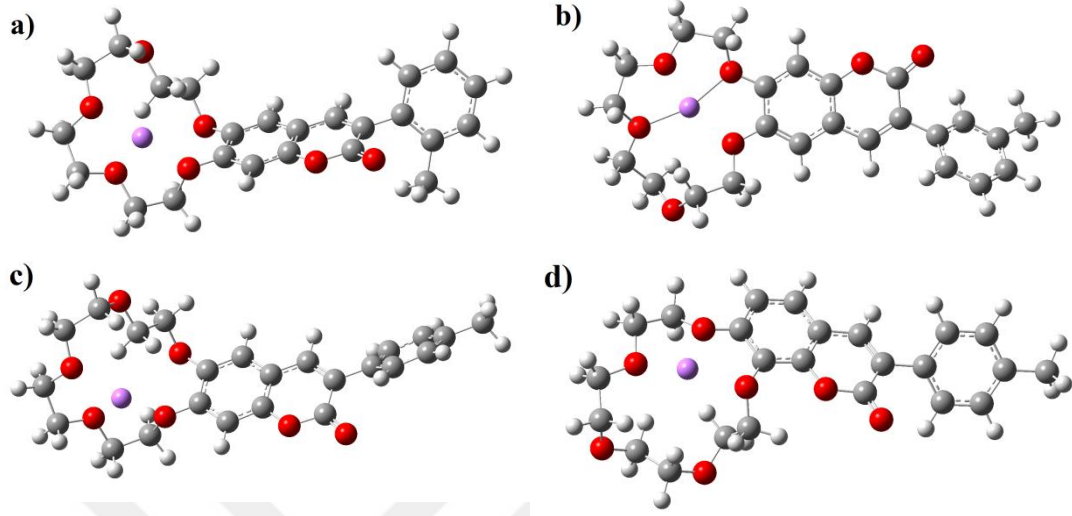
Şekil 4.5: CC8 bileşiği ile izomer CC6 bileşiği üzerindeki köprü görevi gören C atomu.

Dolayısıyla CC8+Li⁺ kompleksini Grafik 4.3'ten çıkararak yeni bir grafik oluşturacak olursak karşımıza Grafik 4.4 gelmektedir.



Grafik 4.4: CC2+Li⁺, CC4+Li⁺ ve CC6+Li⁺ Bileşiklerinin Li⁺ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG 'ye karşılık logK_e değerleri.

15-crown-5 halkasına sahip CC2, CC4, CC6 ve CC8 bileşiklerinin Li^+ iyonu ile oluşturduğu komplekslerin su fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları Şekil 4.6'da verilmiştir.

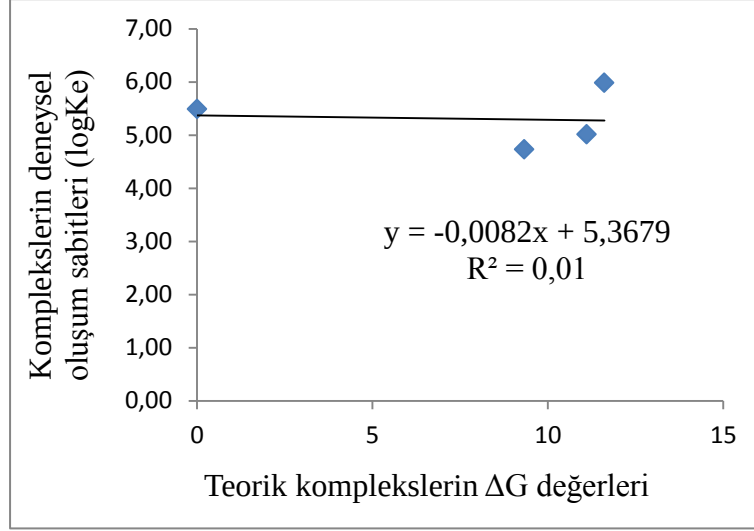


Şekil 4.6: a) $\text{CC2}+\text{Li}^+$, b) $\text{CC4}+\text{Li}^+$, c) $\text{CC6}+\text{Li}^+$, d) $\text{CC8}+\text{Li}^+$ Komplekslerin (DFT/B3LYP/6-31+G(d,p)) yöntemiyle su fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.

15-crown-5 halkasına sahip 2. Grup bileşiklerinin Li^+ iyonu ile su fazında yaptığı kompleksleşmelere ait ΔG değerleri ve $\log K_e$ değerleri Tablo 4.4'te, bu tablonun grafiksel gösterimide Grafik 4.5'te görülmektedir.

Tablo 4.4: 2. Grup bileşiklerinin Li^+ iyonu ile su fazında yaptığı kompleksleşmelerin ΔG ve $\log K_e$ değerleri.

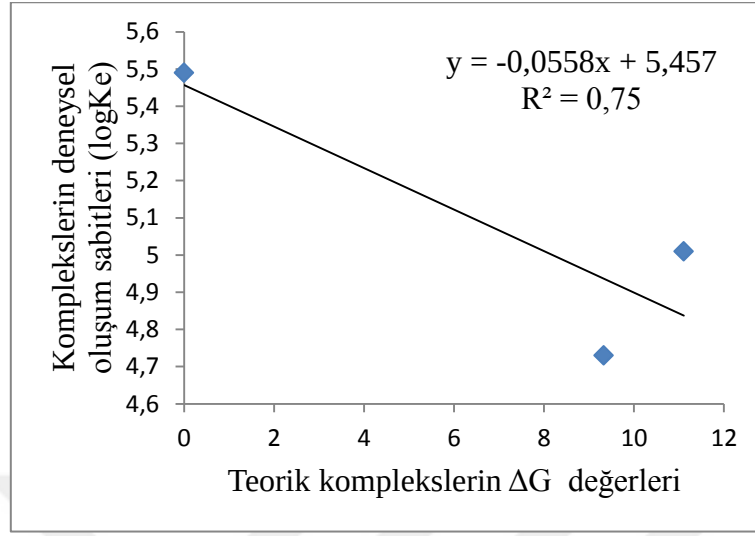
Kompleks	ΔG	$\log K_e$
$\text{CC4}+\text{Li}^+$	0,00	5,49
$\text{CC6}+\text{Li}^+$	9,33	4,73
$\text{CC2}+\text{Li}^+$	11,11	5,01
$\text{CC8}+\text{Li}^+$	11,61	5,98



Grafik 4.5: 2. Grup bileşiklerinin Li^+ iyonu ile su fazında oluşturdukları komplekslerin ΔG değerlerine karşılık $\log K_e$ değerleri.

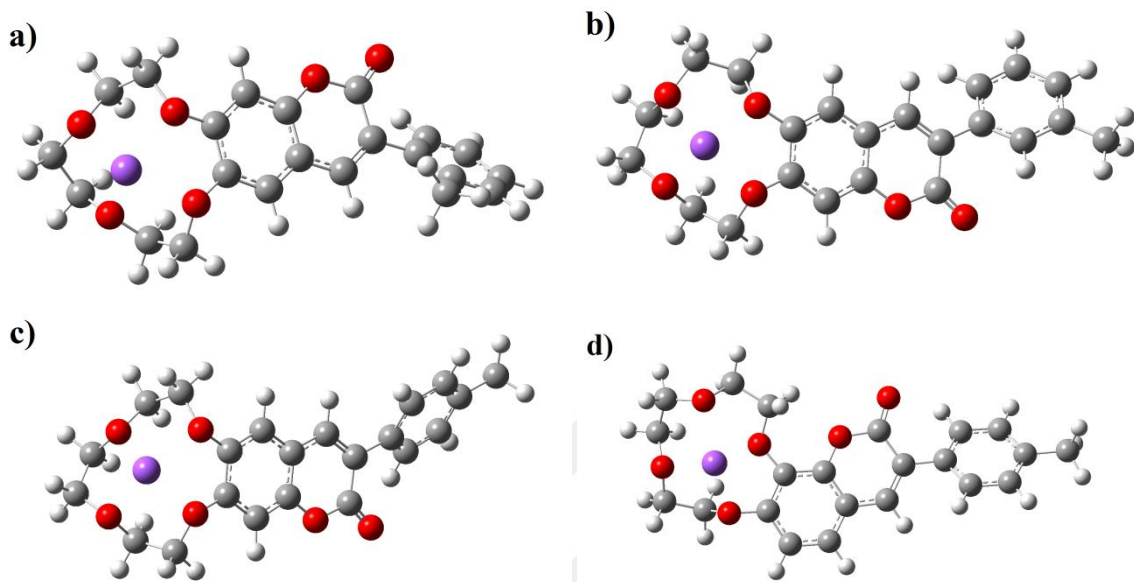
Gaz fazında olduğu gibi su fazında da $\text{CC8} + \text{Li}^+$ kompleksi aynı sebeplerden dolayı iyi bir şekilde optimize olamamaktadır. Bununla beraber çözücü içerisinde optimize edilen komplekslerde katyonun oksijen atomlarından daha da uzak konumda koordine oldukları tespit edilmiştir (bkz. Ekler). CC2 , CC4 ve CC6 bileşiklerinin katyon ile çözücü fazında kompleks oluştururken 4 adet oksijen atomunun etkileşim halindeyken, CC8 bileşiğinde ise 3 adet oksijen atomu katyon ile etkileşim halindedir. Yani CC2 , CC4 ve CC6 bileşiklerinin koordinasyon sayısı 4, CC8 bileşiğinin koordinasyon sayısı 3'tür.

Bu durumda CC_8+Li^+ kompleksini Grafik 4.5'ten çıkarıp yeni bir grafik oluşturursak karşımıza Grafik 4.6 gelmektedir.



Grafik 4.6: CC_2+Li^+ , CC_4+Li^+ ve CC_6+Li^+ Bileşiklerinin Li^+ iyonu ile su fazında yaptığı komplekslere ait ΔG 'ye karşılık logKe değerleri.

12-crown-4 halkasına sahip CC1, CC3, CC5 ve CC7 bileşiklerinin Na^+ iyonu ile oluşturduğu komplekslerin gaz fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları Şekil 4.7’de verilmiştir.



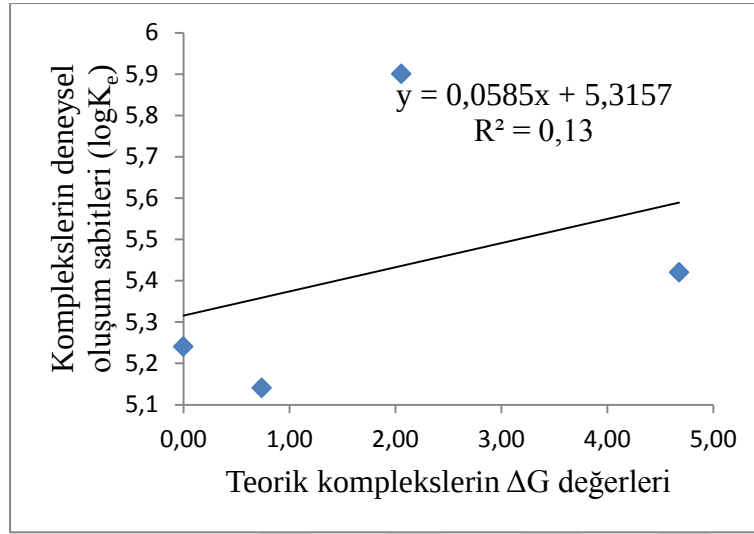
Şekil 4.7: a) $\text{CC1}+\text{Na}^+$, b) $\text{CC3}+\text{Na}^+$, c) $\text{CC5}+\text{Na}^+$, d) $\text{CC7}+\text{Na}^+$ Komplekslerin (DFT/B3LYP/6-31+G(d,p)) yöntemiyle gaz fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.

12-crown-4 halkasına sahip 1.grup bileşiklerimizin Na^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslerin ΔG ve $\log K_e$ değerleri Tablo 4.5’te yer almaktadır.

Tablo 4.5: 1. Grup bileşiklerinin Na^+ iyonu ile gaz fazında oluşturduğu komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.

Kompleks	ΔG	$\log K_e$
$\text{CC3}+\text{Na}^+$	0	5,24
$\text{CC5}+\text{Na}^+$	0,74	5,14
$\text{CC7}+\text{Na}^+$	2,06	5,90
$\text{CC1}+\text{Na}^+$	4,68	5,42

Tablo 4.5'in grafiksel gösterimi Grafik 4.7'de verilmiştir.

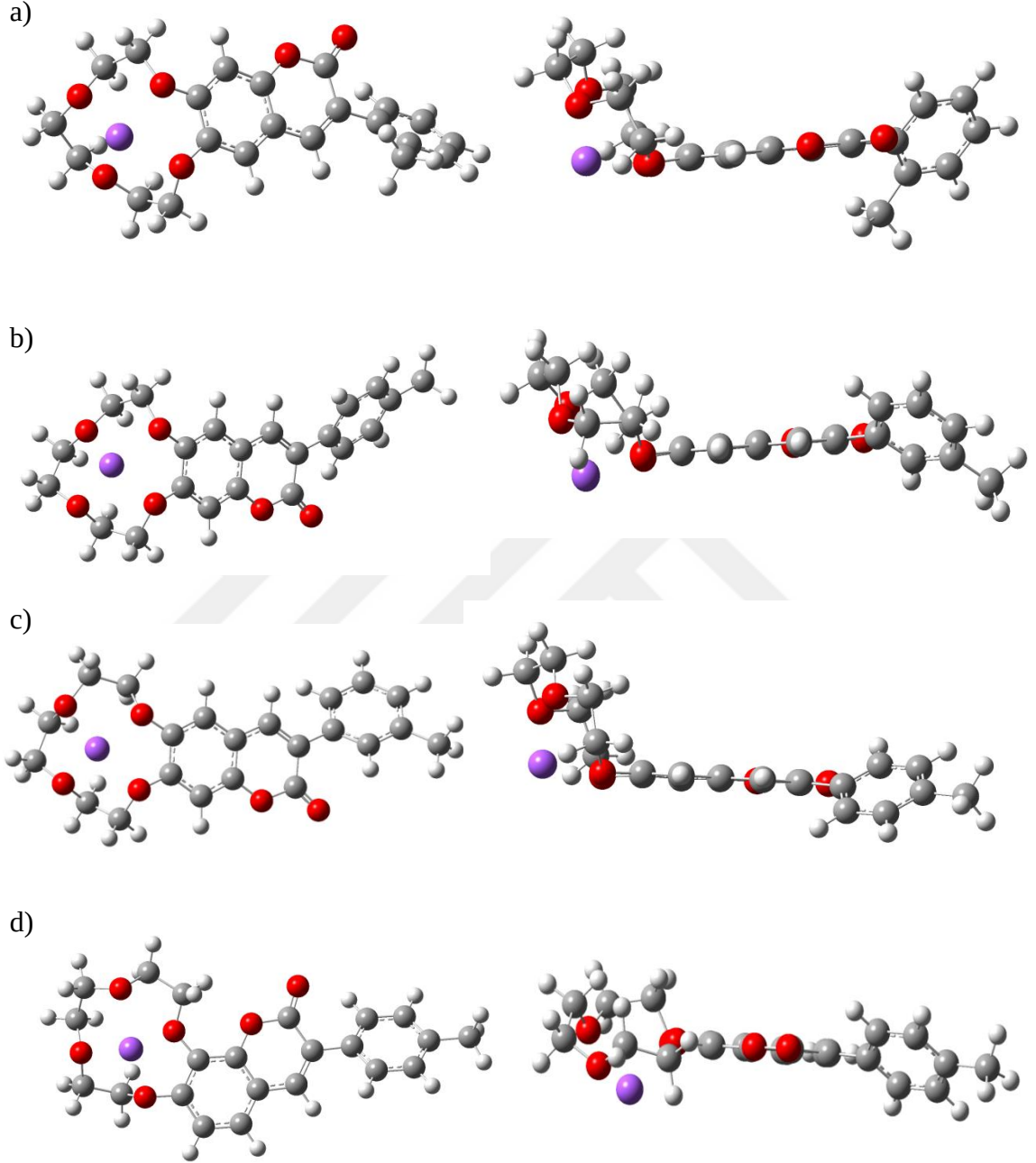


Grafik 4.7: 1. Grup bileşiklerinin Na⁺ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslerin ΔG değerlerine karşılık logK_e değerleri.

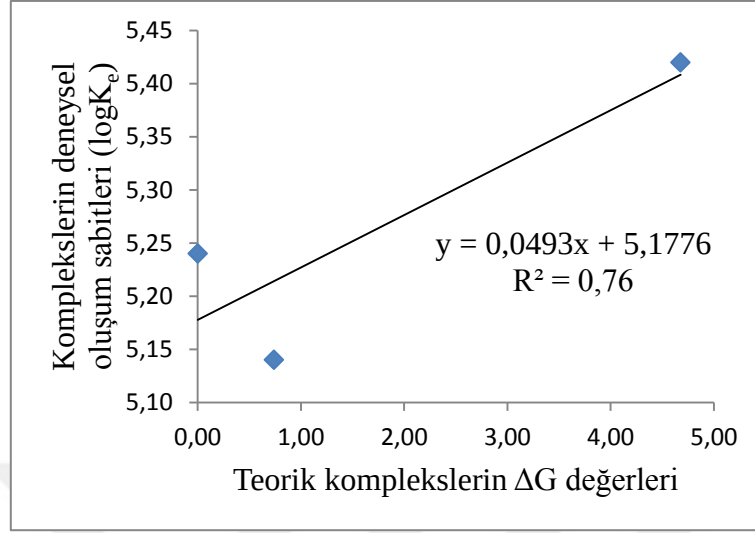
Grafik 4.7'ye bakıldığında korelasyon değerinin düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi araştırıldığında CC7 bileşiğinin gaz fazında Na⁺ iyonu ile oluşturduğu kompleksinde, CC7 bileşiğinin 12-crown-4 halkası ile kumarin halkası arasında 1 adet C atomu eksikliği vardır. Taç eterin oksijeni ile kumarin halkasındaki oksijen ve kumarinin karbonil oksijeni birbirlerine daha yakın konumda yer almaktadırlar. Dolayısıyla CC7 bileşiğinin konfigürasyonunun ve halka boşluğunun bozulmasına ve kompleks kararlılığının düşmesine neden olmaktadır.

Şekil 4.8'de komplekslerin önden ve yandan (taç eter halkasına süstitüe benzen halkası düzlemsel olduğu için yatay konuma getirilmiştir) optimize edilmiş üç boyutlu yapıları verilmiştir.

Şekil 4.8: a) CC1+Na⁺ ön ve yan görünüm, b) CC3+Na⁺ ön ve yan görünüm, c) CC5+Na⁺ ön ve yan görünüm, d) CC7+Na⁺ ön ve yan görünüm.



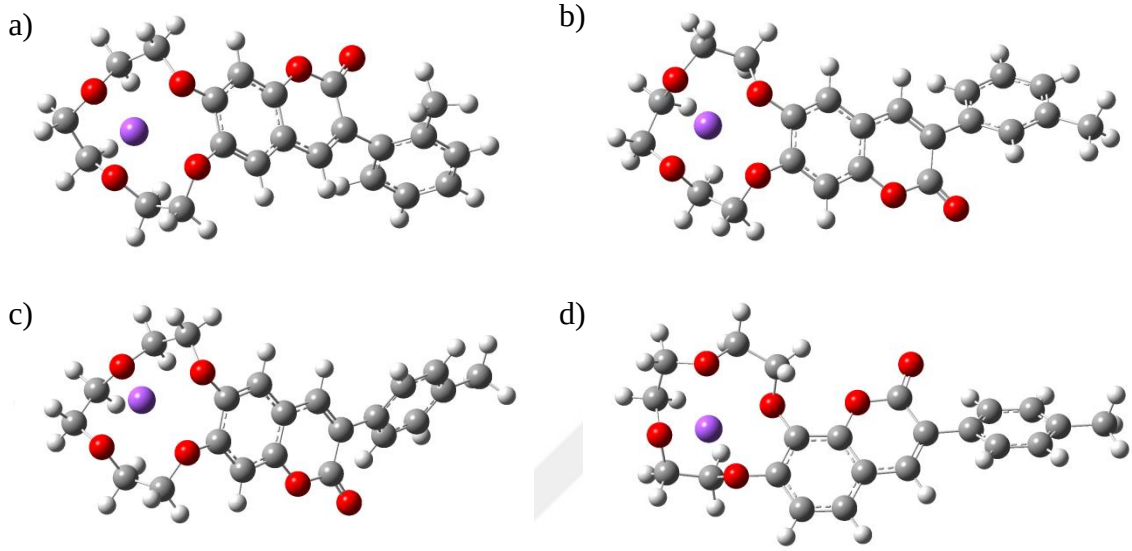
CC7 bileşiminin bu durumundan dolayı Grafik 4.7'den çıkartılıp yeni bir grafik oluşturduğumuzda karşımıza Grafik 4.8 gelmektedir.



Grafik 4.8: CC1+Na⁺, CC3+Na⁺ ve CC5+Na⁺ Bileşiklerinin Na⁺ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG 'ye karşılık logK_e değerleri.

Grafik 4.7 ile Grafik 4.8 karşılaştırıldığında korelasyon değerinin arttığı görülmektedir.

12-crown-4 halkasına sahip CC1, CC3, CC5 ve CC7 bileşiklerinin Na^+ iyonu ile oluşturduğu komplekslerin su fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları Şekil 4.9'da verilmiştir.



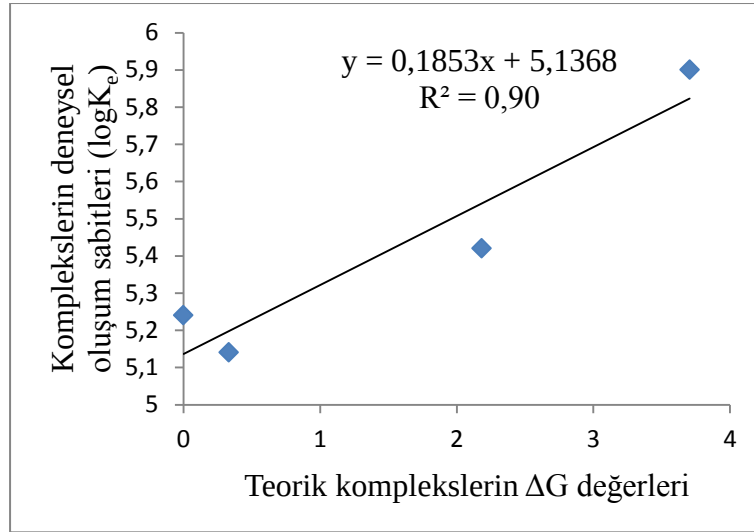
Şekil 4.9: a) $\text{CC1}+\text{Na}^+$, b) $\text{CC3}+\text{Na}^+$, c) $\text{CC5}+\text{Na}^+$, d) $\text{CC7}+\text{Na}^+$ Komplekslerinin (DFT/B3LYP/6-31+G(d,p)) yöntemiyle su fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.

12-crown-4 halkasına sahip 1. grup bileşiklerinin Na^+ katyonu ile oluşturdukları komplekslere ait $\log K_e$ ile ΔG değerleri Tablo 4.6'da verilmektedir.

Tablo 4.6: 1.Grup bileşiklerinin Na^+ iyonu ile su fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.

Kompleks	ΔG	$\log K_e$
$\text{CC3}+\text{Na}^+$	0	5,24
$\text{CC5}+\text{Na}^+$	0,33	5,14
$\text{CC1}+\text{Na}^+$	2,18	5,42
$\text{CC7}+\text{Na}^+$	3,70	5,90

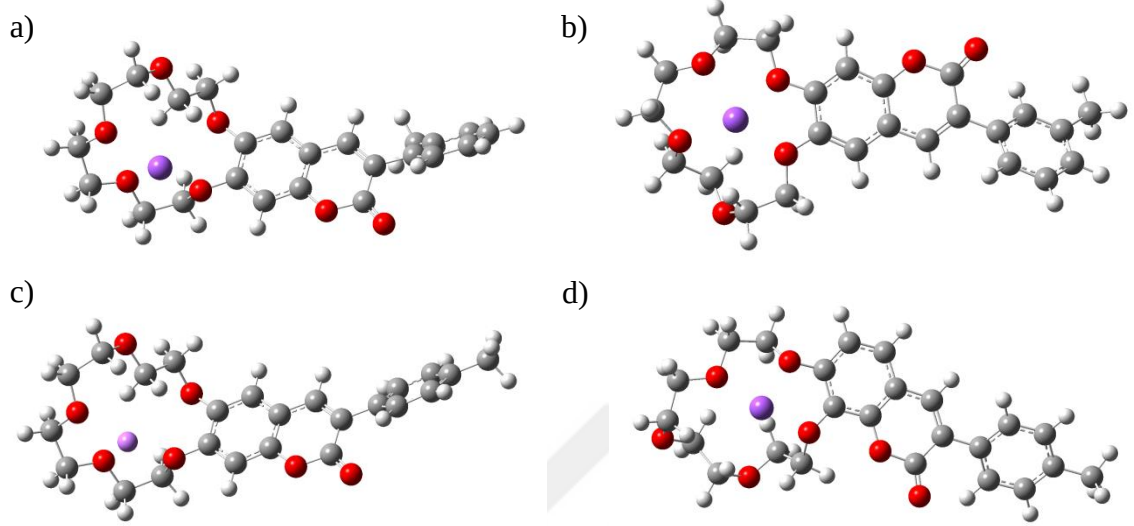
Tablo 4.6'nın grafiksel gösterimi de Grafik 4.9'da görülmektedir.



Grafik 4.9: 1. Grup bileşiklerinin Na⁺ iyonu ile su fazında yaptığı komplekslerin ΔG'ye karşılık logK_e değerleri.

1.grup ligantlarının Na⁺ iyonu ile su fazında gerçekleştirilen hesaplamaları sonucu elde edilen ΔG değerlerinin deneysel oluşum sabitleriyle gaz fazı hesaplamalarına nazaran yüksek oranda uyumlu olduğu gözlenmiştir (Grafik 4.9). Bu sonuç 1. grup komplekslerinin oluşumunda çözücü polaritesinin çok önemli olduğunu ortaya koymaktadır. Kompleks geometrilerinde gaz gazında gözlenen bozulmalar çözücü ortamında yok olmuş, düzgün bir kompleks yapısı hesaplanmıştır.

15-crown-5 halkasına sahip CC2, CC4, CC6 ve CC8 bileşiklerinin Na^+ iyonu ile oluşturduğu komplekslerin gaz fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları Şekil 4.10'da verilmiştir.



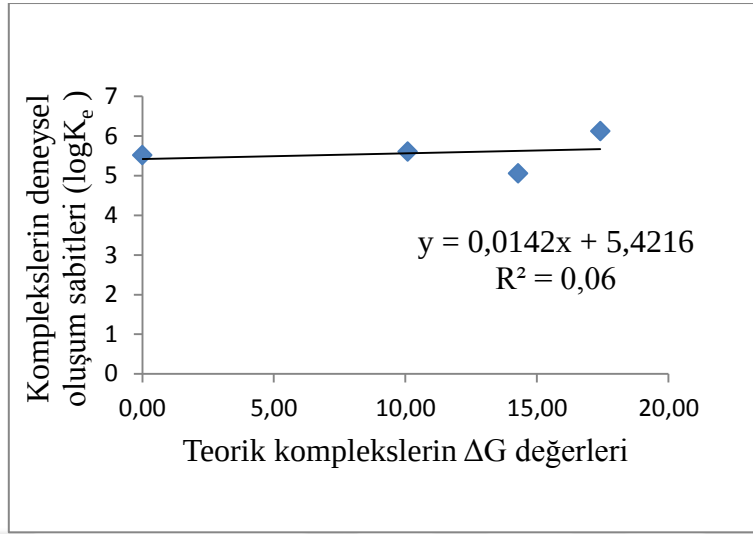
Şekil 4.10: a) $\text{CC2}+\text{Na}^+$, b) $\text{CC4}+\text{Na}^+$, c) $\text{CC6}+\text{Na}^+$, d) $\text{CC8}+\text{Na}^+$ Komplekslerin (DFT/B3LYP/6-31+G(d,p)) yöntemiyle gaz fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.

15-crown-5 halkasına sahip 2. grup bileşiklerinin Na^+ katyonuyla oluşturdukları komplekslere ait $\log K_e$ ile ΔG değerleri Tablo 4.7'de verilmektedir.

Tablo 4.7: 2. Grup bileşiklerinin Na^+ iyonu ile gaz fazında oluşturduğu komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.

Kompleks	ΔG	$\log K_e$
$\text{CC4}+\text{Na}^+$	0	5,51
$\text{CC6}+\text{Na}^+$	10,09	5,60
$\text{CC8}+\text{Na}^+$	14.29	5,05
$\text{CC2}+\text{Na}^+$	17,41	6,12

Tablo 4.7'nin grafiksel gösterimi Grafik 4.10'da yer almaktadır.

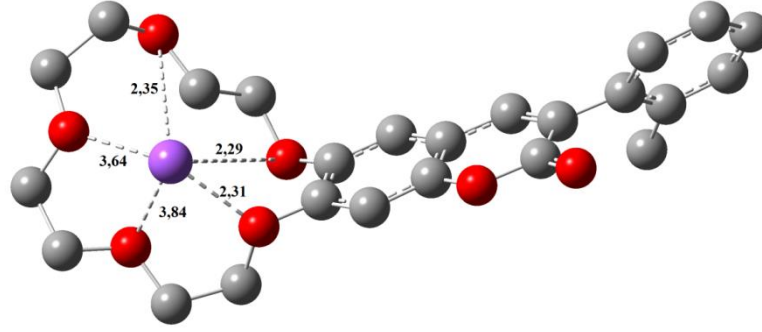


Grafik 4.10: 2. Grup bileşiklerinin Na^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslerin ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri.

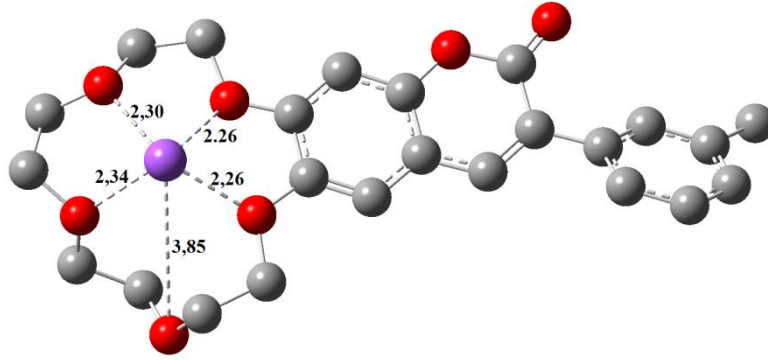
CC2, CC4, CC6 ve CC8 bileşiklerinin Na^+ iyonu ile yaptığı komplekslerde katyon ile 15-crown-5 halkasının oksijen atomları arasındaki uzaklıklar incelendiğinde CC2 bileşiğinin 2 oksijen atomu kompleks oluşturacak kadar yakın mesafededir. Fakat diğer bileşikler incelendiğinde CC4 bileşiğinde 4 oksijen atomu, CC6 ve CC8 bileşiklerinde ise 3 oksijen atomu katyona yakındır.

Bu durum Şekil 4.11’de moleküller üzerinde gösterilmiştir.

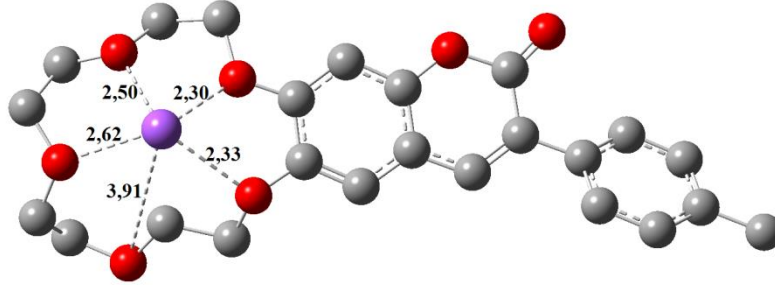
a)



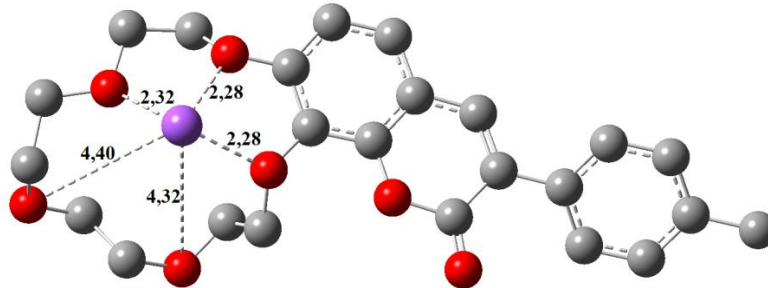
b)



c)

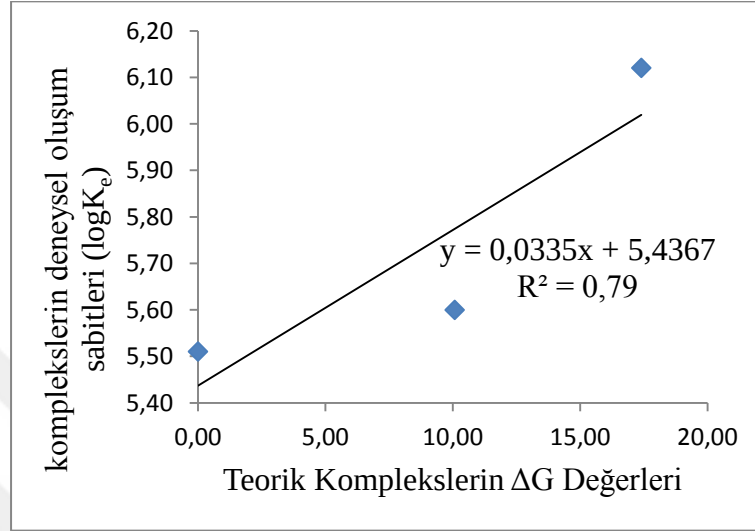


d)



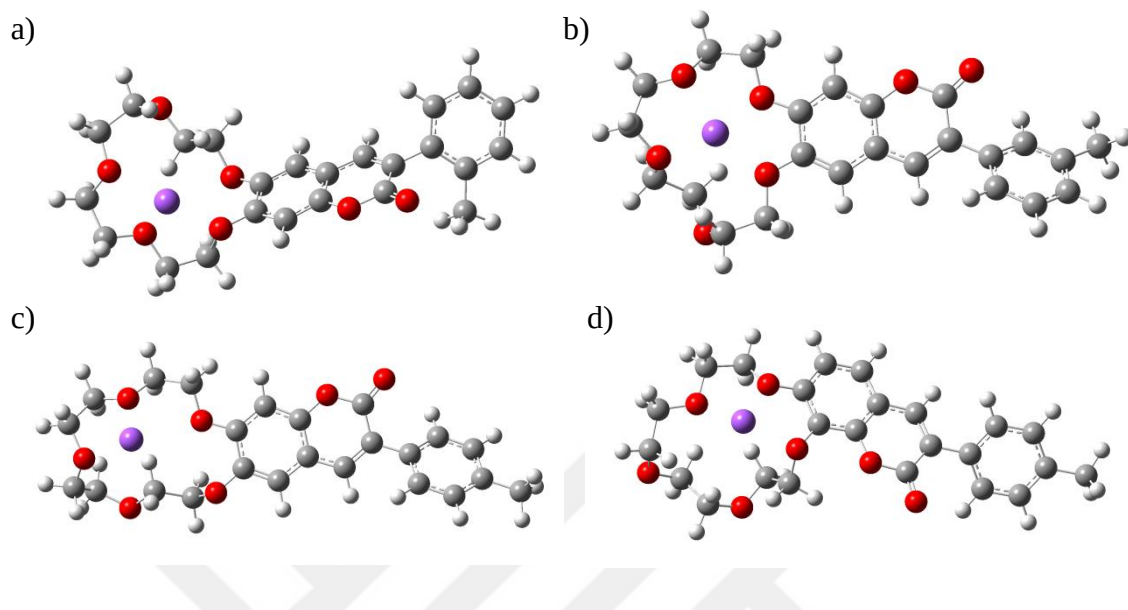
Şekil 4.11: a) CC_2+Na^+ , b) CC_4+Na^+ , c) CC_6+Na^+ , d) CC_8+Na^+ komplekslerinde kation ile oksijen atomları arasındaki mesafeler (Å, $1 \text{ Å}=10^{-10} \text{ m}$).

Şekil 4.11’de verilen komplekslerin Hidrojenleri daha kolay anlaşılması için gösterilmemiştir. Ayrıca CC_2+Na^+ kompleksi Grafik 4.10’dan çıkartılarak yeniden grafike edecek olursak karşımıza Grafik 4.11 gelmektedir.



Grafik 4.11: CC_4+Na^+ , CC_6+Na^+ ve CC_8+Na^+ Bileşiklerinin Na^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG 'ye karşılık $\log K_e$ değerleri.

15-crown-5 halkasına sahip 2. grup bileşiklerinin Na^+ iyonu ile oluşturduğu komplekslerin su fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları Şekil 4.12’de verilmiştir.



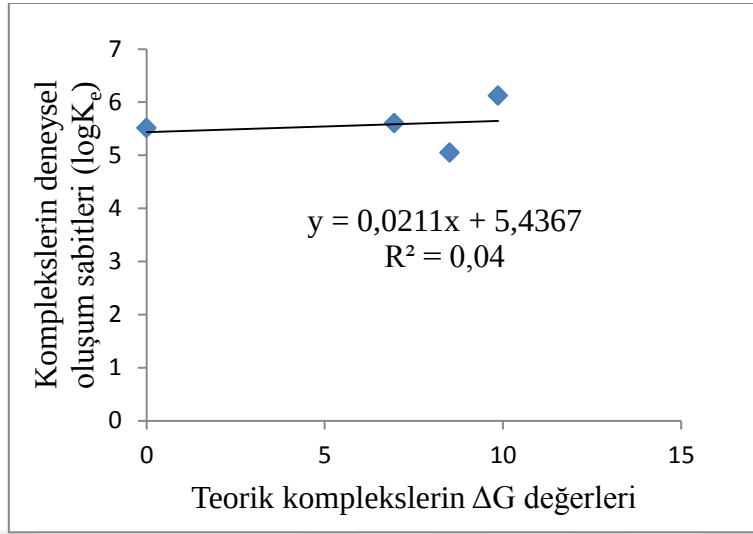
Şekil 4.12: a) $\text{CC2}+\text{Na}^+$, b) $\text{CC4}+\text{Na}^+$, c) $\text{CC6}+\text{Na}^+$, d) $\text{CC8}+\text{Na}^+$ Komplekslerinin (DFT/B3LYP/6-31+G(d,p)) yöntemiyle su fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.

15-crown-5 halkasına sahip 2. grup komplekslerinin Na^+ iyonu ile su fazında oluşturduğu komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri Tablo 4.8’de yer almaktadır.

Tablo 4.8: 2. Grup bileşiklerinin Na^+ katyonu ile su fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.

Kompleks	ΔG	$\log K_e$
$\text{CC4}+\text{Na}^+$	0	5,51
$\text{CC6}+\text{Na}^+$	6,95	5,60
$\text{CC2}+\text{Na}^+$	8,50	5,05
$\text{CC8}+\text{Na}^+$	9,86	6,12

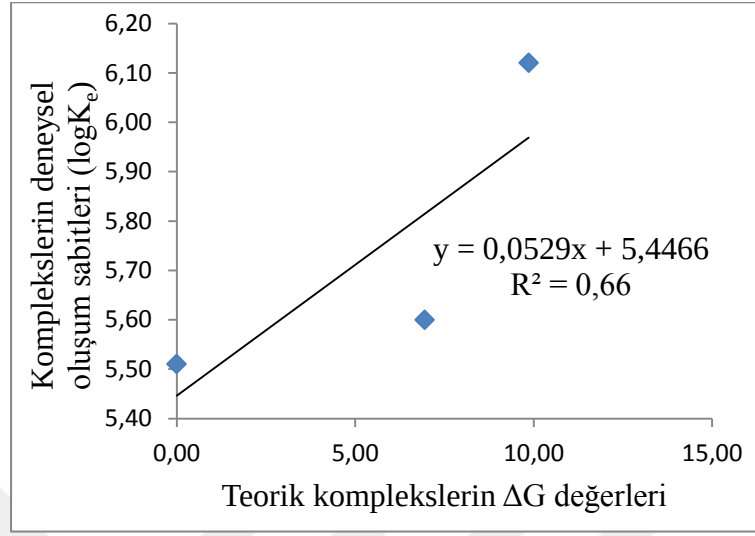
Tablo 4.8'in grafiksel gösterimi Grafik 4.12'de yer almaktadır.



Grafik 4.12: 2. Grup bileşiklerinin Na^+ iyonu ile su fazında yaptığı komplekslere ait ΔG değerlerine karşılık $\log K_e$ değerleri.

Komplekslerin gaz fazında olduğu gibi su fazında da optimizasyonları irdelenmiş ve birbirlerine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Çözücü fazında da CC2 bileşiğinin 2 oksijen atomu, CC4 bileşiğinde 4 oksijen atomu, CC6 ve CC8 bileşiklerinde ise 3 oksijen atomu katyona kompleks oluşturacak kadar yakın mesafededir. Su fazındaki komplekslerde, gaz fazındaki komplekslere göre katyonun taç eter halkasındaki oksijenlere daha uzak mesafede konumlandığı görülmüştür. (bkz. Ekler)

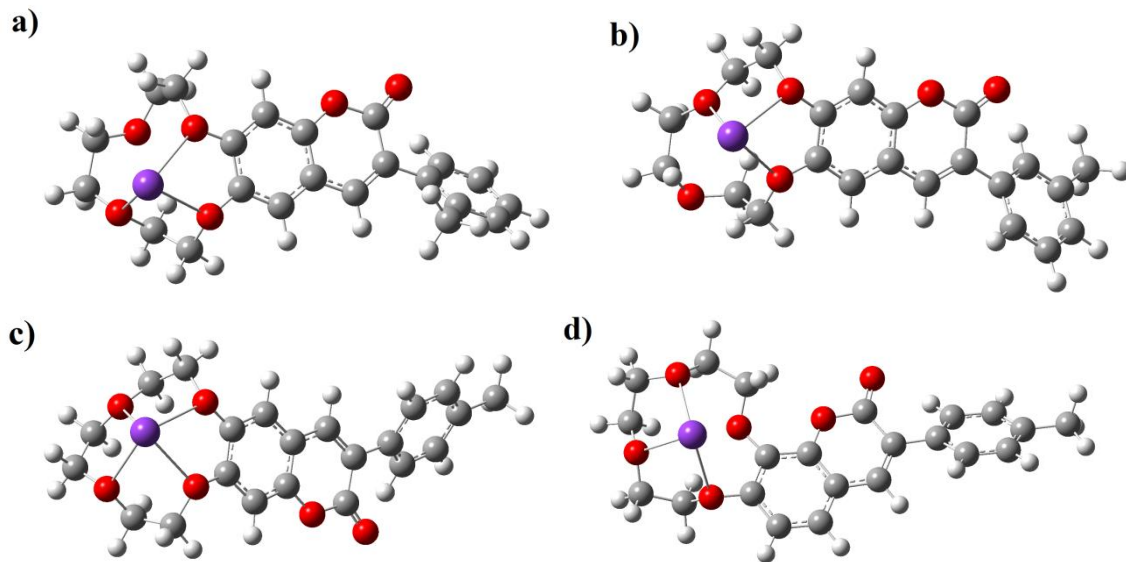
CC4, CC6 ve CC8 bileşiklerinin Na^+ iyonu ile su fazında yaptığı kompleksleşmeleri tekrar grafike edecek olursak karşımıza Grafik 4.13 gelmektedir.



Grafik 4.13: CC2+ Na^+ , CC6+ Na^+ ve CC8+ Na^+ Komplekslerinin su fazında ΔG değerlerine karşılık $\log K_e$ değerleri.

CC2+ Na^+ kompleksinin çıkarılmasıyla elde edilen yeni grafikte korelasyon değerinin yükseldiği görülmektedir. Bu da CC2+ Na^+ kompleksinin oluşumunda ΔG dışında kinetik ve mekanistik başka faktörlerin etkili olmuş olabileceğini göstermektedir.

12-crown-4 halkasına sahip 1. grup bileşiklerinin K^+ iyonu ile oluşturduğu komplekslerin gaz fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları Şekil 4.13'te verilmiştir.



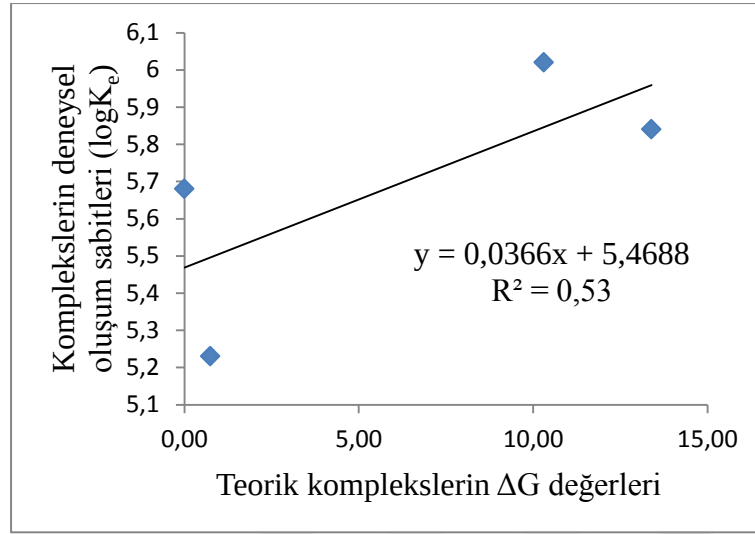
Şekil 4.13: a) $CC1+K^+$, b) $CC3+K^+$, c) $CC5+K^+$, d) $CC7+K^+$ Komplekslerin (DFT/B3LYP/6-31+G(d,p)) yöntemiyle gaz fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.

12-crown-4 halkasına sahip 1. grup komplekslerinin K^+ iyonu ile gaz fazında oluşturduğu komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri Tablo 4.9'da yer almaktadır.

Tablo 4.9: 1. Grup bileşiklerinin K^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.

Kompleks	ΔG	$\log K_e$
$CC5+K^+$	0	5,68
$CC7+K^+$	0,74	5,23
$CC1+K^+$	10,31	6,02
$CC3+K^+$	13,39	5,84

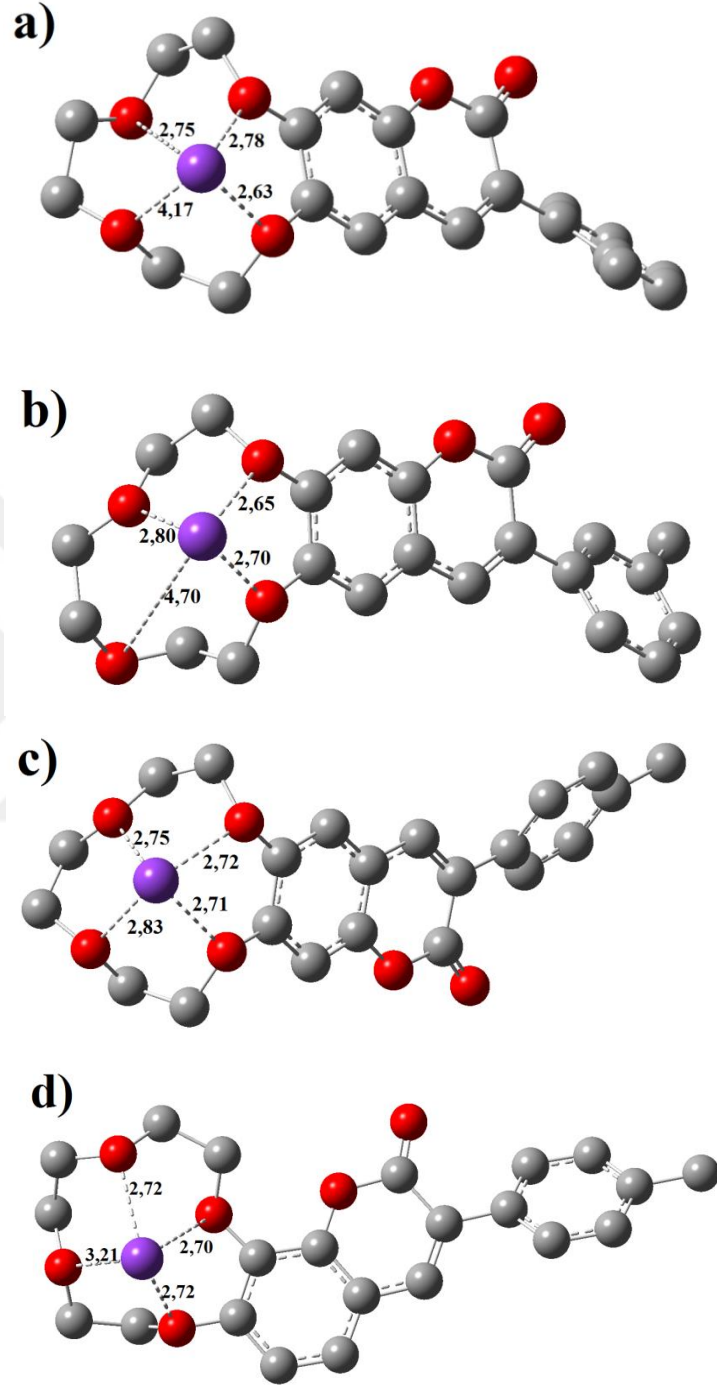
Tablo 4.9'un grafiksel gösterimi Grafik 4.14'te verilmiştir.



Grafik 4.14: 1. Grup Bileşiklerinin K^+ katyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslerin ΔG değerlerine karşılık $\log K_e$ değerleri.

12-crown-4'ün iyon boşluğunun 1,2 Å ve K^+ 'un iyon çapının 2,66 Å olduğundan daha önce bahsetmiştik. 1. Grup bileşiklerimizde 12-crown-4 halkasına sahip oldukları için K^+ katyonu ile kompleks oluştururken oldukça zorlanmışlardır.

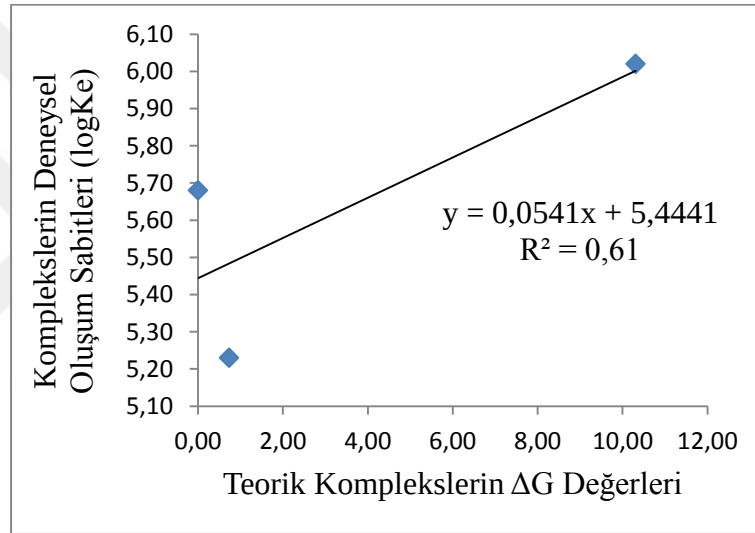
Katyonun halka boşluğuna büyük gelmesi ve halka merkezine girememesi sebebiyle katyon ile taç eter oksijenleri arasındaki mesafeler Şekil 4.14’te verilmiştir.



Şekil 4.14: a) CC1+K⁺, b) CC3+K⁺, c) CC5+K⁺, d) CC7+K⁺ Komplekslerinde katyon ile oksijen atomları arasındaki mesafeler (Å, 1 Å=10⁻¹⁰ m).

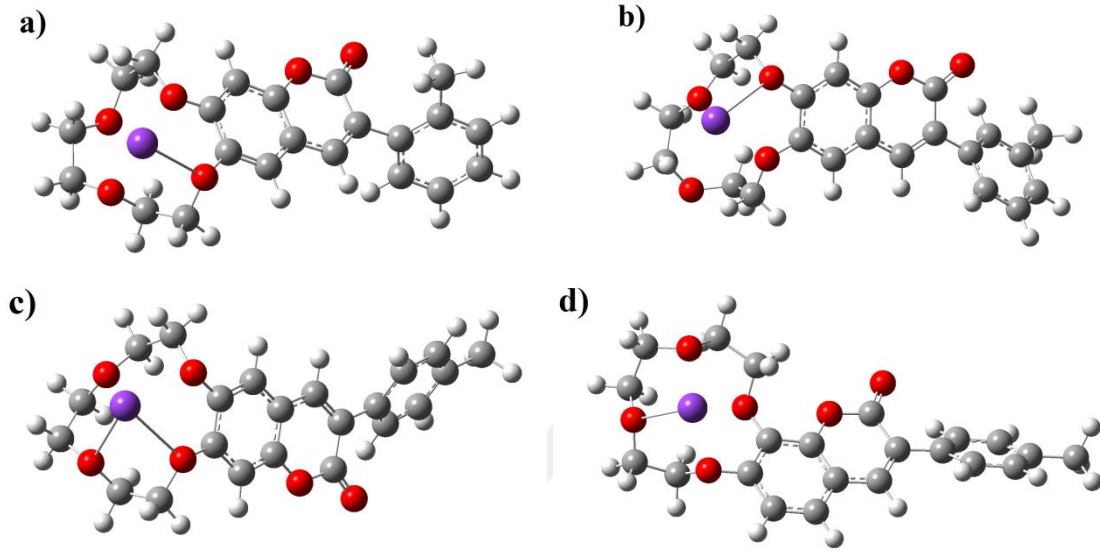
Şekil 4.14 incelendiğinde K^+ iyonunun taç eter oksijenleri ile arasındaki mesafelerin yüksek olduğu görülmektedir. Büyük iyon çapına sahip olan K^+ katyonu halka boşluğunun merkezine tam olarak yaklaşamamaktadır. Bununla beraber taç eterlerin 3 oksijeni ile yakın mesafede koordine olurken bir diğer oksijenle arasındaki mesafe oldukça uzaktır. Bu da kompleks kararlılığını oldukça düşürmektedir. Bu mesafeler arasındaki en uzak konum $CC3+K^+$ kompleksinde görülmekte ve 4,70 Å'dur. Bu durumda $CC3$ bileşiğinin diğer bileşiklere göre K^+ katyonuna en ilgisiz olduğunu söyleyebiliriz.

$CC1$, $CC5$ ve $CC7$ bileşiklerinin K^+ katyonu ile gaz fazında yaptığı kompleksler tekrar ele alınırsa karşımıza Grafik 4.15 çıkmaktadır.



Grafik 4.15: $CC1+K^+$, $CC5+K^+$ ve $CC7+K^+$ Komplekslerinin gaz fazındaki ΔG değerlerine karşılık $\log K_e$ değerleri.

12-crown-4 halkasına sahip 1. grup bileşiklerinin K^+ iyonu ile oluşturduğu komplekslerin su fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları Şekil 4.15'te verilmiştir.



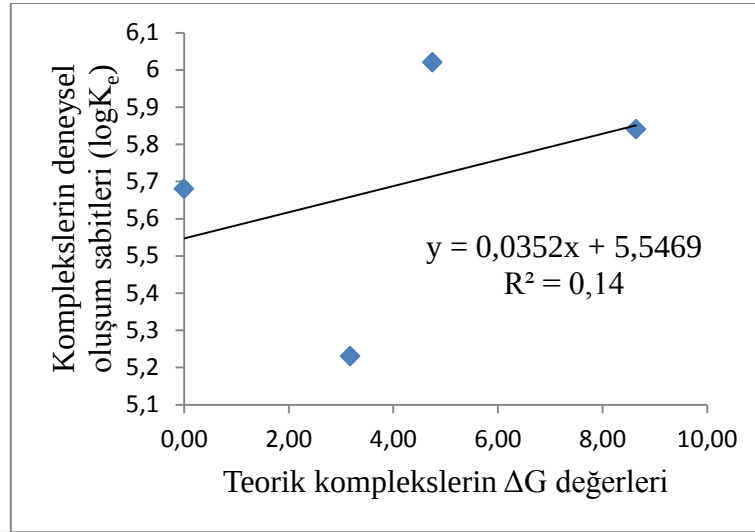
Şekil 4.15: a) $CC1+K^+$, b) $CC3+K^+$, c) $CC5+K^+$, d) $CC7+K^+$ Komplekslerinin (DFT/B3LYP/6-31+G(d,p)) yöntemiyle su fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.

12-crown-4 halkasına sahip 1. grup komplekslerinin K^+ iyonu ile gaz fazında oluşturduğu komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri Tablo 4.10'da yer almaktadır.

Tablo 4.10: 1. Grup bileşiklerinin K^+ iyonu ile su fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.

Kompleks	ΔG	$\log K_e$
$CC5+K^+$	0	5,68
$CC7+K^+$	3,18	5,23
$CC1+K^+$	4,75	6,02
$CC3+K^+$	8,64	5,84

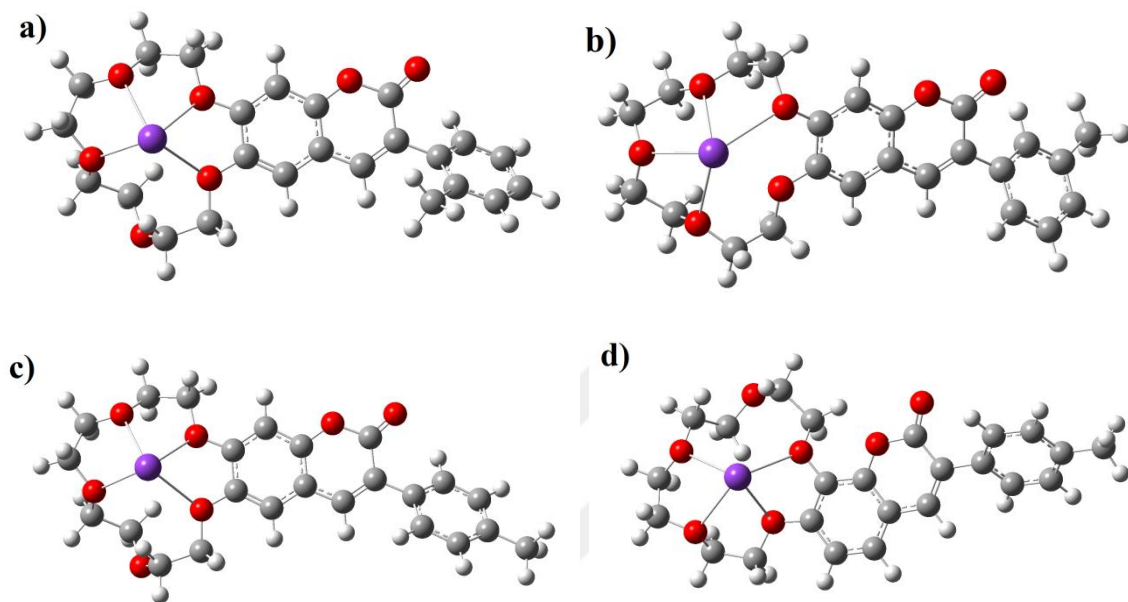
Tablo 4.10'un grafiksel gösterimi Grafik 4.16'da verilmiştir.



Grafik 4.16: 1. Grup bileşiklerinin K^+ iyonu ile su fazında yaptığı komplekslere ait ΔG değerlerine karşılık $\log K_e$ değerleri.

Kompleksleşme esnasında taç eter molekülleri ile çözücü molekülleri yarış halindedir. Su gibi yüksek dielektrik sabitine ve çözme kabiliyetine sahip çözücüler içerisinde kompleks oluşumu oldukça zordur. Fakat dioksan gibi düşük dielektrik sabitine sahip çözücüler içerisinde daha büyük kompleks kararlılığı ortaya çıkmaktadır. Kompleks kararlılığını etkileyen bir diğer etkende iyon boşluğudur. Taç eter merkezinin boyutu katyonla uyum içerisinde olmalıdır. Boşluğun merkezine yerleşemeyecek kadar büyük çapa sahip katyonlar kararlılığı düşürmektedir. Bu bilgiler ışığında potasyum gibi iyon çapı büyük bir katyonla halka boşluğu küçük 1. grup bileşiklerimizin su fazında kompleksleşmeleri oldukça zor olmuştur. Grafik 4.14 ile Grafik 4.16 karşılaştırıldığında su fazında gerçekleşen komplekslerin gaz fazında gerçekleşen komplekslere göre daha az kompleks kararlılığına sahip oldukları görülmektedir.

15-crown-5 halkasına sahip 2. grup bileşiklerinin K^+ iyonu ile oluşturduğu komplekslerin gaz fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları Şekil 4.16'da verilmiştir.



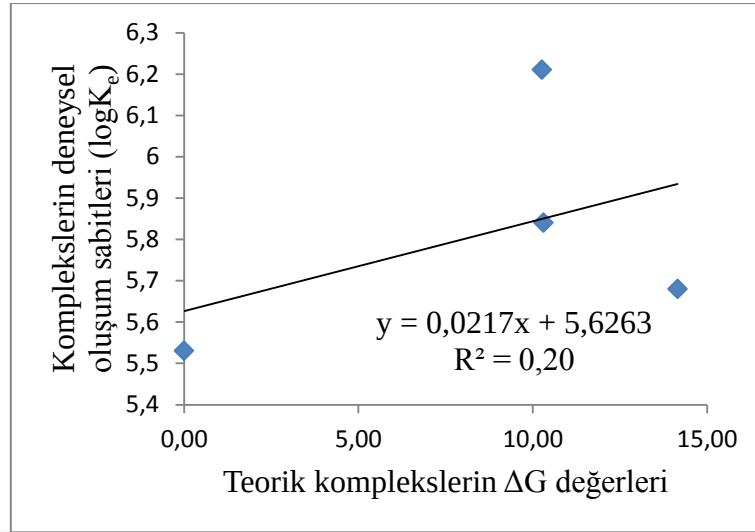
Şekil 4.16: a) $CC2+K^+$, b) $CC4+K^+$, c) $CC6+K^+$, d) $CC8+K^+$ + Komplekslerin (DFT/B3LYP/6-31+G(d,p)) yöntemiyle gaz fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.

15-crown-5 halkasına sahip 2. grup bileşiklerinin K^+ iyonu ile gaz fazında oluşturduğu komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri Tablo 4.11'de yer almaktadır.

Kompleks	ΔG	$\log K_e$
$CC4+K^+$	0	5,53
$CC8+K^+$	10,26	6,21
$CC6+K^+$	10,30	5,84
$CC2+K^+$	14,15	5,68

Tablo 4.11: 2. Grup bileşiklerinin K^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.

Tablo 4.11'in grafiksel gösterimi Grafik 4.17'de verilmiştir.

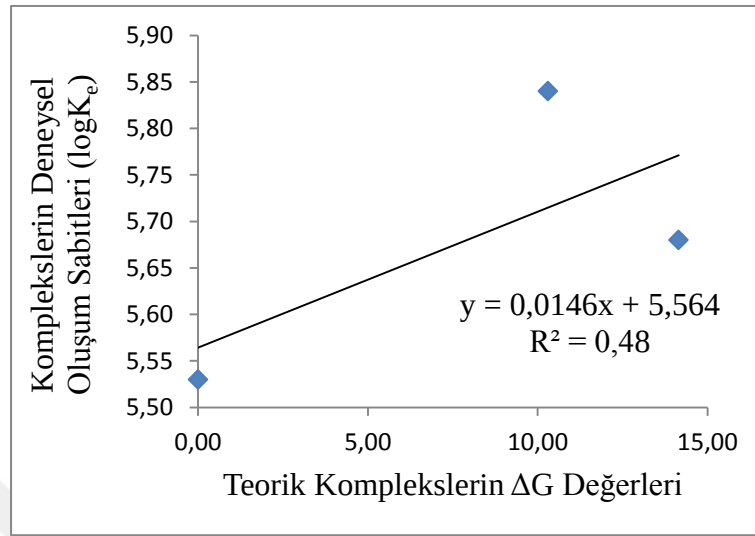


Grafik 4.17: 2. Grup Bileşiklerinin K^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG değerlerine karşılık $\log K_e$ değerleri.

K^+ iyonunun 1. grup bileşiklerinde taç eterin halka boşluğundan daha büyük olduğu için merkeze yerleşememesini tespit etmiştik. Fakat 15-crown-5 halkasına sahip 2. grup bileşiklerinde ise taç eter halka boşluğunun daha büyük olması sebebiyle K^+ katyonu merkeze girebilmekte ve kompleks oluşturabilmektedir.

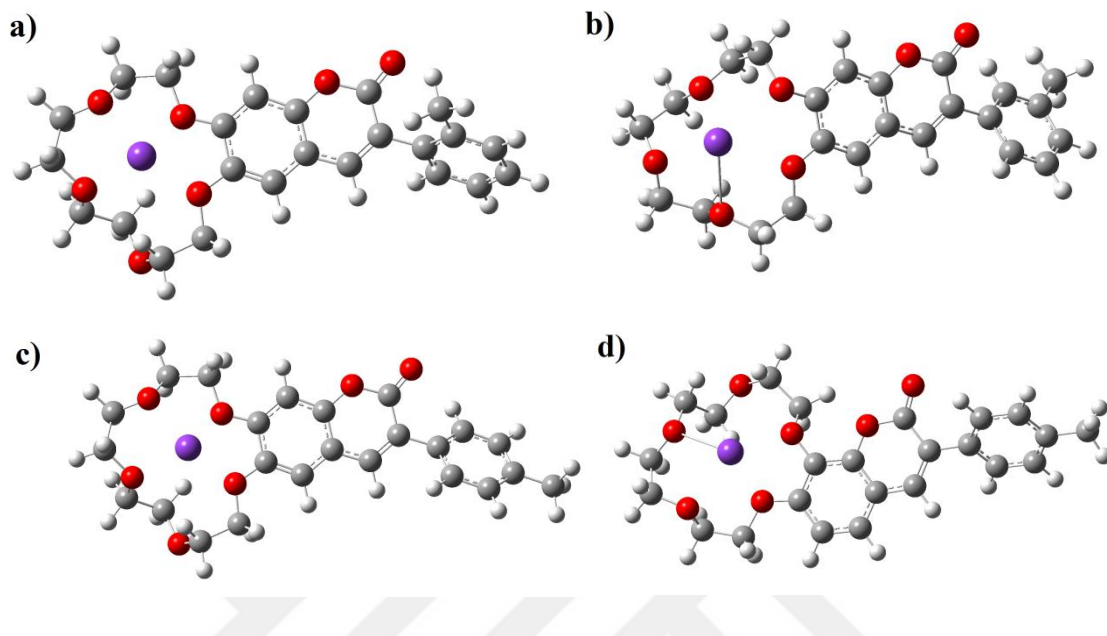
CC8 bileşiği K^+ iyonu ile gaz fazında kompleks oluştururken diğer bileşiklere göre daha ilgisiz kalmaktadır. Bunun sebebi daha önceden de bahsettiğimiz gibi CC8 bileşiğinin kofigürasyonundan kaynaklanmaktadır. CC8 bileşiğinde taç eter ile kumarin halkası arasındaki 1 adet C atomunun eksik olması ve taç eter oksijeni ile kumarin oksijeni ve kumarinin karbonil oksijeni etkileşmekte ve kofigürasyonu bozmaktadır. Bu sebeple taç eter halkası K^+ katyonu ile kararlı kompleks oluşturamamaktadır ve korelasyon değerini düşürmektedir.

Tablo 4.11'den $CC8+K^+$ kompleksi çıkarılarak tekrar bir grafik oluşturacak olursak karşımıza Grafik 4.18 gelmektedir.



Grafik 4.18: $CC2+K^+$, $CC4+K^+$ ve $CC6+K^+$ Komplekslerinin gaz fazındaki ΔG değerlerine karşılık logK_e değerleri.

15-crown-5 halkasına sahip 2. grup bileşiklerinin K^+ iyonu ile oluşturduğu komplekslerin su fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları Şekil 4.17’de verilmiştir.



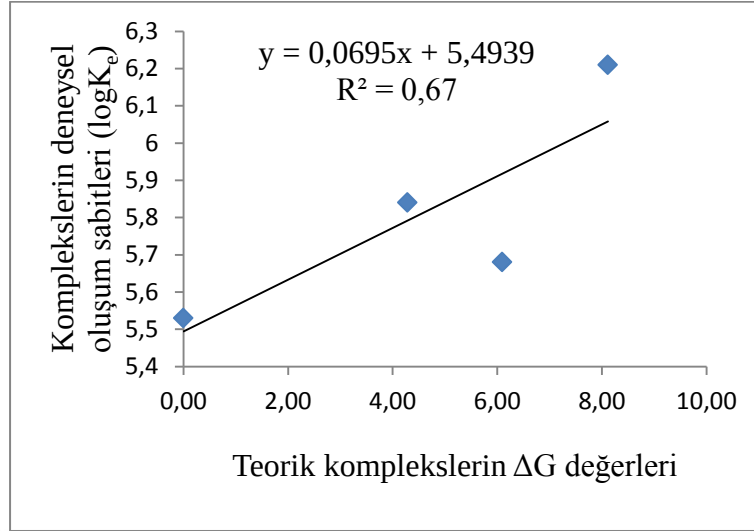
Şekil 4.17: a) $CC2+K^+$, b) $CC4+K^+$, c) $CC6+K^+$, d) $CC8+K^+$ + Komplekslerin (DFT/B3LYP/6-31+G(d,p)) yöntemiyle su fazındaki optimize edilmiş üç boyutlu yapıları.

15-crown-5 halkasına sahip 2. grup bileşiklerinin K^+ iyonu ile su fazında oluşturduğu komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri Tablo 4.12’de yer almaktadır.

Kompleks	ΔG	$\log K_e$
$CC4+K^+$	0	5,53
$CC6+K^+$	4,28	5,84
$CC2+K^+$	6,09	5,68
$CC8+K^+$	8,12	6,21

Tablo 4.12: 2. Grup bileşiklerinin K^+ iyonu ile gaz fazında yaptığı komplekslere ait ΔG ve $\log K_e$ değerleri.

Tablo 4.12'nin grafiksel gösterimi Grafik 4.19'da yer almaktadır.



Grafik 4.19: 2. Grup bileşiklerinin su fazında yaptığı komplekslerin ΔG değerlerine karşılık $\log K_e$ değerleri.

Küçük iyon boşluğuna sahip taç eterlerin çözücü içerisinde yeterli kompleks oluşturamadığını daha önce belirtmiştik. Fakat iyon boşluğu yeterli büyüklüğe sahip ise çözücünün dielektrik sabiti kompleks oluşumunu daha az etkilemektedir. Grafik 4.17 ile Grafik 4.19 karşılaştırıldığında su fazında gerçekleşen kompleksleşme olayının gaz fazına göre daha fazla ΔG faktörüne bağlı olduğu nu görmekteyiz. Gaz fazında ise ΔG dışında kinetik ve mekanistik faktörler rol oynamış olabilir.

Sonuç olarak, 1. grup bileşiklerinin Li^+ iyonu ile hem gaz hem de su fazında gerçekleştirmiş olduğu komplekslerin, Na^+ ve K^+ iyonlarından daha fazla termodinamik faktörlere (ΔG) bağımlı olduğu, yüksek korelasyon değerinden anlaşılmaktadır. Bunun sebebinin sodyum ve potasyum katyonlarının lityum iyonuna göre daha büyük iyon çapına sahip olmaları ve halka boşluğunun merkezine lityum katyonu kadar yaklaşamamaları olabilir. Bu durum su fazında gerçekleştirilen komplekslerde biraz daha az görülmüş olmasına rağmen katyonun taç eter oksijenlerinden daha da uzak konumda koordine oldukları belirlenmiştir. Bu durum teorik verilerle de desteklenmektedir.

15-crown-5 halkasına sahip 2. grup bileşiklerimiz daha büyük iyon boşluğuna sahip moleküllerdir. Bu bileşiklerin Li^+ iyonu ile kompleks oluştururken, katyonun halka boşluğuna küçük geldiği ve 4 oksijene daha yakın koordine olurken 1 oksijene daha uzak mesafede durduğu tespit edilmiştir. Çözücü fazında gerçekleştirilen kompleksleşmelerde ise bu mesafelerin daha da artmakta olduğu görülmüştür.

İkinci grup bileşiklerinin Li^+ iyonu ile Na^+ iyonuna göre daha ΔG faktörüne bağımlı kompleksler oluşturduğu tespit edilmiştir. Burada en büyük etken Na^+ iyon çapının daha büyük olması ve halka merkeziyle uyum içerisinde olmasıdır. İyon çapının halka boşluğuyla daha yakın olması daha kararlı geçiş yapılarının oluşmasında rol açıyor olabilir.

2. grup bileşiklerinin K^+ katyonu ile oluşturdukları komplekslerde ise iyon çapının büyük olmasından dolayı katyonun merkeze iyi yerleşemediği ve halka boşluğunun dışında kaldığı görülmüştür. Çözücü fazında oluşturulan komplekslerde bu durumun daha fazla olmasına rağmen gaz fazında oluşturulan komplekslere göre daha yüksek ΔG faktörüne bağımlı olması çözücünden daha az etkilenmeleriyle açıklanabilir.

Katyonlar ile taç eterin oksijeni arasındaki uzaklıklar karşılaştırıldığında en kısa mesafe CC6 ile Li^+ iyonu arasında $1,88 \text{ \AA}$, en uzak mesafenin ise CC3 ile K^+ iyonu arasında $4,76 \text{ \AA}$ olarak tespit edilmiştir.

Yapılan tüm çalışmalar, deneysel ve hesapsal yöntemlerin birlikte kullanılmasıyla, ta eterlerin gaz ve çözelti ortamında iyonlar ile yaptığı kompleksleşmeler esnasında hangi faktörlerin daha önemli rol oynadığı hakkında önemli bilgiler edilebileceğini göstermiştir.

Bir ligantla bir katyonun etkileşimi esnasında birçok belirleyici parametre vardır. Bu çalışmada oluşan kompleksler termodinamik açıdan kararlılığı incelenmiştir. Çözücü molekülleri, sıcaklık etkisi, geçiş kompleksi kararlılıkları ve kinetik faktörler hesaplamalarda göz önünde bulundurulmamıştır. Dolayısıyla elde edilen sonuçlar komplekslerin ΔG değerleriyle deneysel kompleksleşme sabitlerinin ilişkisini ortaya koymaktadır. Li^+ katyonu söz konusu olduğunda kompleksleşmeyi etkileyen en önemli faktörlerden birisinin ΔG değeri olduğu söylenebilir. Çünkü hesaplanan ΔG değerleriyle deneysel kompleksleşme sabitleri yüksek bir korelasyon göstermektedir. Aynı durum diğer katyonlar için geçerli değildir. Na^+ ve K^+ için deneysel kompleksleşme sabitlerini belirleyen ΔG 'den daha önemli bazı faktörlerin olduğu sonuçlardan anlaşılmaktadır.

Daha önce kompleksleşme ve iyon seçicilikleri deneysel olarak belirlenmiş taç eter bileşikleri bu tez kapsamında hesapsal yöntemlerle karşılaştırılmış ve hangi etkenlere maruz kaldıkları teorik olarak ele alınmıştır.

Bu tez kapsamında yapılan alımlar sayesinde ta eterlerin gaz ve çözücü ortamında kompleksleşme ve iyon seçiciliklerine yeni bir bakış açısı getirilerek literatüre yeni bilgilerin kazandırılması amaçlanmıştır.

5. KAYNAKLAR

- [1] Pedersen, C.J., “Macrocyclic polyethers”, *J.Am. Chem. Soc.*, 89, 2495-2500, (1967).
- [2] Erk,Ç.; Çakır,Ü. and Çiçek,B. “Estimation of the Li^+ , K^+ and Ca^{2+} binding with [12]-crown-4, [15]-crown-5 and [18]-crown-6 using a Na^+ ISE in dioxane-water, part IV”, *Microchimica Acta*, 132: 79-82, (1999).
- [3] Patai, J., *The chemistry of ethers, crown ethers, hydroxyl groups and their sulphur analogues*, Wiley & Sons New York, Part I.
- [4] Susan E. Hill and Feller D., “Theoretical study of cation/ether complexes: 15-crown-5 and its alkali metal complexes”, *International Journal of Mass Spectrometry*”, 201, 41-58
- [5] Hoşgören, H., Erk Ç., “Some aromatic derivates of 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane”, *Polymer Bull.*, 5, 47-51.
- [6] Izatt, R.M., Pawlak, K., Bradshaw, J. S., and Bruening, R. L., “Thermodynamic and kinetic data for macrocycle interactions with cations and anions”, *Chem. Rev.*, 91, 1721-2085, (1991).
- [7] Reguerio-Figuerio, M., Gomez, D., Plats-Iglesisa, C., Blas, A., and Rodrugez-Blas, T., “Effect of ring-size variation on the conformation and stability of lead(II) and cadmium(II) complexes with pendant-armed crowns”, *J. Inorg. Chem.*, 15, 2198-2207, (2007).
- [8] Sethna, S. M., Shah, N. M., “The chemistry of coumarins”, *Chem. Rev.*, 36, 1-62, (1945).
- [9] Karadeniz, Ş., “Bazı Sülfonamid Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Ana Bilim Dalı, Balıkesir, (2015).
- [10] Coffey, S., *Rood's Chemistry of Carbon Compounds*, vol.IV(E), 2nd Ed., Elsevier, New York, (1977).

- [11] Dodge, F. D., "Some derivatives of coumarins" *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 446, (1916).
- [12] Guenter, E., *The essential Oils*, vol.II, D.Von Nostrand Ltd., New York, (1975).
- [13] Shilling, W., Longland, R., and Cramton, C., *Nature*, 221, 664, (1996).
- [14] Chen, Y. L., et al., *helv. Chim. Acta*, 79, 651, (1969).
- [15] Lewis, R. J., et al., "The nature of inhibition of DNA gyrase by the coumarins and the cyclothialidines revealed by X-ray crystallography" *Embro.*, J15, 1412, (1996).
- [16] Manfredini et al., " Geiparvarin analogues 4. Synthesis and cytostatic activity of geiparvarin analogues bearing a carbamate moiety or a furocoumarin fragment on the alkenyl side chain" *J. Med. Chem.*, 37, 2401, (1994).
- [17] Sethna, S., Phadke, R., *Organic Reactions*, Wiley & Sons New York, 7, 1-58, (1953).
- [18] Hoult, J. R. S., Paya, M., "Pharmacological and biochemical actions of simple coumarins; natural products with therapeutic potential", *Gen: Pharmacol.*, 27, 13, (1996).
- [19] El-Sayed, A. M., et al., "Synthesis of some biologically-active coumarin derivatives" *II Farmaco*, 54, 56, (1999).
- [20] Belal, F., Al-Shaboury, S., Al-Tamrah, A. S., "Spectrofluorometric determination of labetolol in pharmaceutical preparations and spiked human urine through the of coumarin derivative" *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 30, 1191, (2002).
- [21] Bulut, M., Erk, Ç., "Improved synthesis of some hydroxycoumarins", *Dyes and Pigments*, 30, 99, (1996).
- [22] Noteboom, W. D., Gorski, J., "Estrogenic effect of genistein and coumestrol diacetate" *Endocrinology*, 73, 736, (1962).

- [23] Bulut M., Erk, Ç. and Göçmen, A., “Synthesis and characterization of coumarincrown ethers”, *Pure & Appl. Chem.*, 65, 447-450, (1993).
- [24] Karabulut, S., “Bazı Düz Zincirli İmitlerin Sentezi, İmitlerin ve 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Tautomer Oranlarının Deneysel ve Hesapsal Olarak İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Ana Bilim Dalı, Balıkesir, (2011).
- [25] Buenker, R. J., Peyerimhoff, S. D., “Ab initio SCF calculations for azulene and naphthalene” *Chemical Physics Letters*, 3, 37, (1969).
- [26] Yıldız, C. B., “Silasiklopropiliden-Silaallen Düzenlenmesinin Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Ana Bilim Dalı, Balıkesir, (2011).
- [27] Heitler, W. and London, F., “Wechselwirkung neutraler atome und homöopolare bindung nach der quantenmechanik”, *Zeitschrift für Physik*, 46, 455-72, (1927).
- [28] Smith, S.J., and Sutcliffe, B. T., “The development of computational chemistry in the united kingdom”, *Reviews in Computational Chemistry*, 70, 271-316, (1997).
- [29] Rode, J.E., Dobrowolski, J. Cz., “Theoretical VCD and IR spectra” *J. Mol. Struct(Theochem.)*, 635, 151-159, (2003).
- [30] Rezenka, T. and Dembitsky, V. M., “Bromoallenic lipid compounds from lichens of central asia” *Photochemistry*, 56, 869-874, (2001).
- [31] Erdem, S. S., “Organik kimyada teorik yöntemler ders notları[online]”, (23.01.2016), mimoza.marmara.edu.tr/~erdem/ , (2007).
- [32] Hinchliffe, A., *Molecular modeling for beginners*, 2nd Ed., 49, (2008).
- [33] Foresman, B., *Exploring chemistry with electronic structure methods*, 2nd Ed., Elen Frisch Gaussian Inc., USA, 4-7.
- [34] Pople, J., “Theoretical models for chemistry: Ab initio and empirical”, *Am. Chem. Soc.*, 215.

- [35] Dewar, S., Zoebisch, G., Healy, F. and Stewart, J., “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, 3902-3909.
- [36] Hartree, D. R., Proc., *Cambridge Philos. Soc.*, 24, 89, (1928).
- [37] Young, D. C., *Computational Chemistry 2001*, Wiley & Sons Ltd., 32, (2008).
- [38] <http://www.shodor.org/chemviz/overview/ccbasics.html>, (10.03.2016)
- [39] Cramer, C. J., *Essentials of computational chemistry*, Wiley & Sons Ltd., 153-189, (2002).
- [40] Levine, I. N., *Quantum chemistry*, Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice Hall., (1991).
- [41] Başaran, İ., “Yeni Coumarin Crown Eterlerin Sentezi Ve Kompleksleşme Sabitlerinin Belirlenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Ana Bilim Dalı, Balıkesir, (2007).
- [42] Kasapbaşı, E. E., and Yurtsever, M., “A dft study on the structural and optical properties and cation selectivities of some metal-coumarin-crown ether complexes”, *Turk. J. Chem.*, 36, 147-158, (2012).
- [43] Makrilik, E., Toman, P., and Vanura, P., “Extraction and dft study on the complexation of the sodium cation with dibenzo-18-crown-6”, *Acta Chim. Slov.*, 58, 355-359, (2011).
- [44] Diao, K.S., Wang, H. J., and Qui, Z. M., “A dft study on the selective extraction of metallic ions”, *J. Solution Chem.*, 38, 713-724, (2009).
- [45] Çiçek, B., Çakır, Ü. and Azizoğlu, A., “The associations of macrocyclic ethers with cations in 1,4-dioxane/water mixtures, potentiometric Na⁺ and K⁺ binding measurement and computational study”, *J. Incl. Phenom Macrocyclic Chem.*, 72, 121-125, (2012).

- [46] Raunagh, G. H., Razavipanah, I., Deiminit, B., Razghandi, F., Koohsarian, E., and Abedinzadeh, N., “A combined experimental and density functional theory study on the complexation ability of 15-crown-5 with Li^+ , Na^+ , K^+ and NH_4^+ cations”, *J. Iran Chem. Soc.*, 11, 599-606, (2014).
- [47] Wang, Q., Wang, X. And Li, L., “Density functional theory study on a fluorescent chemosensor device of aza-crown ether”, 27, 546-554, (2014).
- [48] Frisch, M. J., et al, Gaussian 03, Revision C02., Gaussian Inc., Pittsburgh, (2003).
- [49] Tiftikçi, E. E., “Taç Eterlerin Katyon Bağlama Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ve Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi ile İncelenmesi”, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Ana Bilim Dalı, İstanbul, (2008).



EKLER

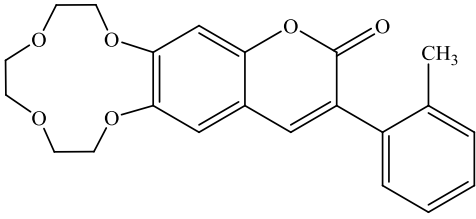
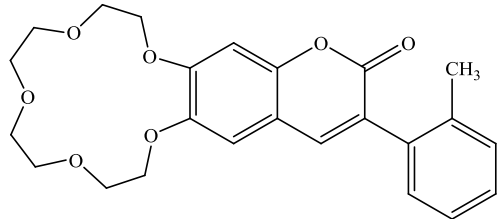
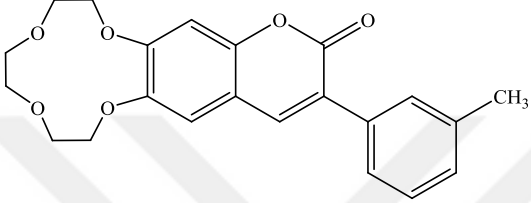
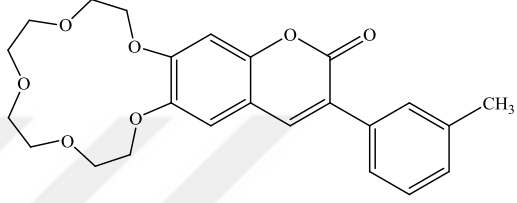
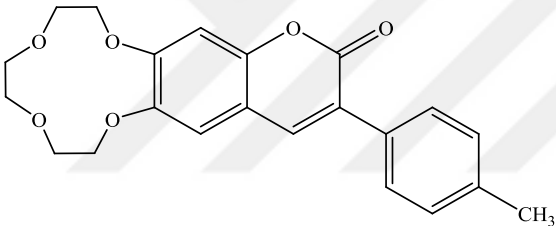
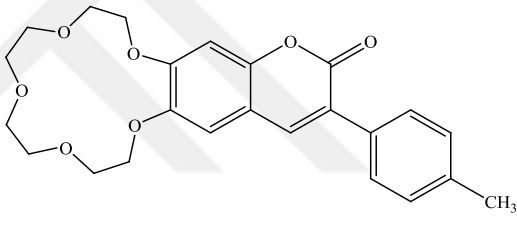
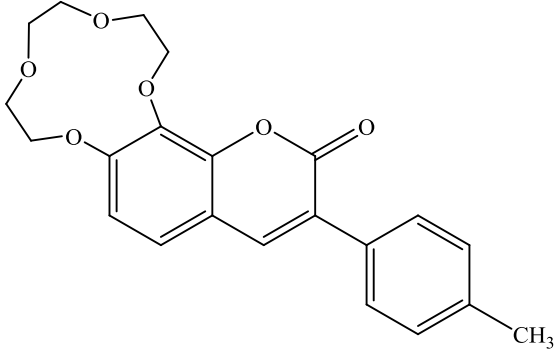
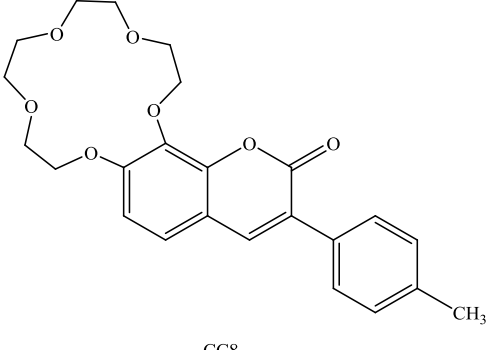
6. EKLER

EK A Çalışılan Taç Eterler, Adı, Simgesi, Kapalı Formülü ve Molekül Ağırlıkları

ADI	SİMGE	FORMÜL	M.A.
6,7-[12-crown-4]-3-(2-metilfenil)kumarin	CC1	C ₂₂ H ₂₂ O ₆	382
6,7-[15-crown-5]-3-(2-metilfenil)kumarin	CC2	C ₂₄ H ₂₆ O ₇	426
6,7-[12-crown-4]-3-(3-metilfenil)kumarin	CC3	C ₂₂ H ₂₂ O ₆	382
6,7-[15-crown-5]-3-(3-metilfenil)kumarin	CC4	C ₂₄ H ₂₆ O ₇	426
6,7-[12-crown-4]-3-(4-metilfenil)kumarin	CC5	C ₂₂ H ₂₂ O ₆	382
6,7-[15-crown-5]-3-(4-metilfenil)kumarin	CC6	C ₂₄ H ₂₆ O ₇	426
7,8-[12-crown-4]-3-(4-metilfenil)kumarin	CC7	C ₂₂ H ₂₂ O ₆	382
7,8-[15-crown-5]-3-(4-metilfenil)kumarin	CC8	C ₂₄ H ₂₆ O ₇	426

Tablo A.1: Çalışılan taç eterlerin adı, simgesi, kapalı formülü ve molekül ağırlıkları.

Tablo A.2: Çalışmamızda kullanılan taç eter bileşikleri.

 CC1	 CC2
 CC3	 CC4
 CC5	 CC6
 CC7	 CC8

EK B Çalışılan Komplekslerin M-O Arasındaki Mesafeler

Tablo B.1: DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) metodu ile hesaplanan CC1, CC3, CC5 ve CC7 bileşiklerinin Li^+ iyonu ile gaz ve su fazında yaptığı komplekslerin M-O arasındaki mesafeler (Å).

Kompleks	DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) GAZ	DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) ÇÖZÜCÜ
$\text{CC1}+\text{Li}^+$	O1-Li51= 2,02	O1-Li51= 2,12
	O4-Li51= 1,93	O4-Li51= 2,06
	O9-Li51= 1,97	O9-Li51= 2,06
	O27-Li51= 2,01	O27-Li51= 2,15
$\text{CC3}+\text{Li}^+$	O1-Li51= 2,00	O1-Li51= 2,11
	O4-Li51= 1,99	O4-Li51= 2,11
	O9-Li51= 1,99	O9-Li51= 2,07
	O27-Li51= 1,94	O27-Li51= 2,10
$\text{CC5}+\text{Li}^+$	O1-Li51= 1,89	O1-Li51= 2,06
	O4-Li51= 1,91	O4-Li51= 2,14
	O9-Li51= 1,90	O9-Li51= 2,05
	O27-Li51= 3,74	O27-Li51= 4,06
$\text{CC7}+\text{Li}^+$	O1-Li51= 2,01	O1-Li51= 2,17
	O4-Li51= 1,92	O4-Li51= 2,03
	O9-Li51= 1,98	O9-Li51= 2,09
	O27-Li51= 2,01	O27-Li51= 3,08

Tablo B.2: DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) metodu ile hesaplanan CC1, CC3, CC5 ve CC7 bileşiklerinin Na⁺ iyonu ile gaz ve su fazında yaptığı komplekslerin M-O arasındaki mesafeler (Å).

Kompleks	DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) GAZ	DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) ÇÖZÜCÜ
CC1+Na ⁺	O1-Na51= 2,33	O1-Na51= 2,41
	O4-Na51= 2,30	O4-Na51= 2,43
	O9-Na51= 2,35	O9-Na51= 2,47
	O27-Na51= 2,32	O27-Na51= 2,44
CC3+Na ⁺	O1-Na51= 2,34	O1-Na51= 2,46
	O4-Na51= 2,33	O4-Na51= 2,43
	O9-Na51= 2,33	O9-Na51= 2,42
	O27-Na51= 2,31	O27-Na51= 2,44
CC5+Na ⁺	O1-Na51= 2,31	O1-Na51= 2,43
	O4-Na51= 2,35	O4-Na51= 2,46
	O9-Na51= 2,34	O9-Na51= 2,42
	O27-Na51= 2,30	O27-Na51= 2,44
CC7+Na ⁺	O1-Na51= 2,33	O1-Na51= 2,46
	O4-Na51= 2,29	O4-Na51= 2,40
	O9-Na51= 2,32	O9-Na51= 2,44
	O27-Na51= 2,43	O27-Na51= 3,50

Tablo B.3: DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) metodu ile hesaplanan CC1, CC3, CC5 ve CC7 bileşiklerinin K⁺ iyonu ile gaz ve su fazında yaptığı komplekslerin M-O arasındaki mesafeler (Å).

Kompleks	DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) GAZ	DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) ÇÖZÜCÜ
CC1+K ⁺	O1-K51= 2,75	O1-K51= 2,96
	O4-K51= 2,78	O4-K51= 2,92
	O9-K51= 4,17	O9-K51= 4,47
	O27-K51= 2,63	O27-K51= 2,77
CC3+K ⁺	O1-K51= 2,65	O1-K51= 2,78
	O4-K51= 2,80	O4-K51= 2,99
	O9-K51= 4,55	O9-K51= 4,76
	O27-K51= 2,70	O27-K51= 2,85
CC5+K ⁺	O1-K51= 2,71	O1-K51= 2,86
	O4-K51= 2,83	O4-K51= 2,92
	O9-K51= 2,74	O9-K51= 2,82
	O27-K51= 2,70	O27-K51= 2,84
CC7+K ⁺	O1-K51= 2,72	O1-K51= 2,90
	O4-K51= 2,70	O4-K51= 2,81
	O9-K51= 3,21	O9-K51= 3,97
	O27-K51= 2,72	O27-K51= 2,87

Tablo B.4: DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) metodu ile hesaplanan CC2, CC4, CC6 ve CC8 bileşiklerinin Li^+ iyonu ile gaz ve su fazında yaptığı komplekslerin M-O arasındaki mesafeler (Å).

Kompleks	DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) GAZ	DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) ÇÖZÜCÜ
CC2+ Li^+	O1-Li51= 3,25	O1-Li51= 3,99
	O4-Li51= 3,32	O4-Li51= 3,68
	O7-Li51= 1,95	O7-Li51= 2,17
	O10-Li51= 1,89	O10-Li51= 2,01
	O13-Li51= 1,92	O13-Li51= 2,20
CC4+ Li^+	O1-Li51= 1,98	O1-Li51= 2,06
	O4-Li51= 3,73	O4-Li51= 3,78
	O7-Li51= 1,94	O7-Li51= 1,96
	O10-Li51= 1,99	O10-Li51= 2,03
	O13-Li51= 1,97	O13-Li51= 1,99
CC6+ Li^+	O1-Li51= 3,19	O1-Li51= 3,92
	O4-Li51= 3,34	O4-Li51= 3,61
	O7-Li51= 1,95	O7-Li51= 2,13
	O10-Li51= 1,88	O10-Li51= 2,01
	O13-Li51= 1,92	O13-Li51= 2,18
CC8+ Li^+	O1-Li51= 1,92	O1-Li51= 2,03
	O4-Li51= 1,93	O4-Li51= 2,12
	O7-Li51= 3,81	O7-Li51= 4,23
	O10-Li51= 3,52	O10-Li51= 4,17
	O13-Li51= 1,95	O13-Li51= 2,19

Tablo B.5: DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) metodu ile hesaplanan CC2, CC4, CC6 ve CC8 bileşiklerinin Na⁺ iyonu ile gaz ve su fazında yaptığı komplekslerin M-O arasındaki mesafeler (Å).

Kompleks	DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) GAZ	DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) ÇÖZÜCÜ
CC2+Na ⁺	O1-Na51= 3,84	O1-Na51= 4,36
	O4-Na51= 3,64	O4-Na51= 4,03
	O7-Na51= 2,35	O7-Na51= 2,52
	O10-Na51= 2,28	O10-Na51= 2,45
	O13-Na51= 2,31	O13-Na51= 2,56
CC4+Na ⁺	O1-Na51= 2,30	O1-Na51= 2,45
	O4-Na51= 3,85	O4-Na51= 4,13
	O7-Na51= 2,26	O7-Na51= 2,40
	O10-Na51= 2,34	O10-Na51= 2,41
	O13-Na51= 2,26	O13-Na51= 2,41
CC6+Na ⁺	O1-Na51= 2,62	O1-Na51= 4,21
	O4-Na51= 3,91	O4-Na51= 4,39
	O7-Na51= 4,49	O7-Na51= 2,44
	O10-Na51= 2,33	O10-Na51= 2,42
	O13-Na51= 2,30	O13-Na51= 3,46
CC8+Na ⁺	O1-Na51= 2,27	O1-Na51= 2,39
	O4-Na51= 2,32	O4-Na51= 2,59
	O7-Na51= 4,40	O7-Na51= 4,70
	O10-Na51= 4,31	O10-Na51= 4,52
	O13-Na51= 2,28	O13-Na51= 2,45

Tablo B.6: DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) metodu ile hesaplanan CC2, CC4, CC6 ve CC8 bileşiklerinin K⁺ iyonu ile gaz ve su fazında yaptığı komplekslerin M-O arasındaki mesafeler (Å).

Kompleks	DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) GAZ	DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) ÇÖZÜCÜ
CC2+K ⁺	O1-K51= 2,68	O1-K51= 2,87
	O4-K51= 2,77	O4-K51= 2,86
	O7-K51= 2,69	O7-K51= 2,86
	O10-K51= 4,36	O10-K51= 4,60
	O13-K51= 2,76	O13-K51= 2,93
CC4+K ⁺	O1-K51= 2,76	O1-K51= 2,91
	O4-K51= 2,78	O4-K51= 2,85
	O7-K51= 2,77	O7-K51= 2,87
	O10-K51= 2,72	O10-K51= 2,78
	O13-K51= 2,86	O13-K51= 2,86
CC6+K ⁺	O1-K51= 2,76	O1-K51= 2,95
	O4-K51= 4,36	O4-K51= 4,61
	O7-K51= 2,69	O7-K51= 2,86
	O10-K51= 2,77	O10-K51= 2,86
	O13-K51= 2,68	O13-K51= 2,87
CC8+K ⁺	O1-K51= 2,81	O1-K51= 3,01
	O4-K51= 2,78	O4-K51= 2,85
	O7-K51= 2,72	O7-K51= 2,82
	O10-K51= 4,52	O10-K51= 4,72
	O13-K51= 2,76	O13-K51= 3,01

