

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**YENİ FLORESAN ESASLI AZOKALİKS[4]ARENLERİN
SENTEZİ VE *Ab-initio* YÖNTEMİ İLE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

ALPASLAN BAYRAKDAR

DENİZLİ, ARALIK - 2015

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**



**YENİ FLORESAN ESASLI AZOKALİKS[4]ARENLERİN
SENTEZİ VE AB-*INITIO* YÖNTEMİ İLE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ.**

DOKTORA TEZİ

ALPASLAN BAYRAKDAR

DENİZLİ, ARALIK - 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

Alpaslan BAYRAKDAR tarafından hazırlanan “**YENİ FLORESAN ESASLI AZOKALİKS[4]ARENLERİN SENTEZİ VE AB-*INITIO* YÖNTEMİ İLE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 17.09.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Doç. Dr. Hasan Hüseyin KART (PAÜ)

.....

Eş Danışman

Doç. Dr. Mehmet KARABACAK (CBÜ)

.....

Üye

Prof. Dr. Ahmet ATAÇ (CBÜ)

.....

Üye

Doç. Dr. Yusuf ATALAY (SAÜ)

.....

Üye

Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ (PAÜ)

.....

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez alışması Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2013FBE2013 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

Alpaslan BAYRAKDAR

ÖZET

**YENİ FLORESAN ESASLI AZOKALİKS[4]ARENLERİN SENTEZİ VE AB-
INITIO YÖNTEMİ İLE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**
DOKTORA TEZİ
ALPASLAN BAYRAKDAR
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. H. HÜSEYİN KART)
(EŞ DANIŞMAN: DOÇ. DR. MEHMET KARABACAK)
DENİZLİ, KASIM - 2015

Bu tez çalışmasında Supramoleküler kimyada oldukça iyi bilinen ve özellikle son yıllarda kimyasal ve biyolojik ayırma tekniklerine ve metal iyonları için yeni ekstraksiyon yöntemlerinin sentezine ilgi oldukça artmasıyla tıpta, biyolojik moleküllerde, endüstride ve analitik kimyada oldukça yaygın uygulama alanlarına sahip olan azokaliksaren ve türevleri incelendi. Bu çalışma, azokaliksaren ve türevlerinin sentezlenmesi, sentezlenen moleküllerin yapısının spektroskopik yöntemler ile deneysel olarak ve kuantum kimyasal hesaplamalara dayanan *ab-initio* teorik hesaplama teknikleri ile teorik olarak aydınlatılması deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması olmak üzere üç ana başlıktan oluşmaktadır.

İlk olarak yeni azokaliksaren türevlerinden G09 molekülü ve 5,17-di(2-antresenilazo)-25,27-[1,3-etilen-bis(aminokarbonilmetoksi)]-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (G015) molekülleri sentezlendi.

İkinci olarak sentezlenen moleküllerin yapısı deneysel olarak FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatıldı. Bunun yanında *ab-initio* tabanlı teorik hesaplama tekniklerinden olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kullanılarak teorik olarak moleküllerin, optimizasyon, frekans ve NMR hesaplamaları ile yapıları tayin edildi. Diğer taraftan moleküllerin, HOMO-LUMO enerjileri, yoğunluk durum diyagramları ve moleküler elektro statik potansiyel yüzeyleri gibi elektronik karakteristikleri araştırıldı.

Üçüncü olarak ise deneysel ve teorik olarak elde edilen veriler karşılaştırılarak, teorik çalışmaların deneysel çalışmalar ile uyumlu olup-olmadığına bakıldı. Bunu anlayabilmek için deneysel ve teorik veriler arasında korelasyon grafikleri çizildi.

Sonuç olarak yapılan çalışmalar özellikle korelasyon grafiklerine dikkat edildiğinde *ab-initio* tabanlı teorik hesaplamalı yöntemlerin başarılı sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Bu durumun bize deneysel çalışmalar için bir öngörü sağlayacağı şüphesizdir.

ANAHTAR KELİMELELER: Azokaliks[4]aren, *Ab-initio*, DFT, FT-IR, NMR, HOMO-LUMO ve B3LYP.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF NOVEL FLUORESCENCE BASED-AZOCALIX[4]ARENES AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES WITH USING *Ab-initio* METHOD

PH.D THESIS

ALPASLAN BAYRAKDAR

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: DOÇ. DR. HASAN HÜSEYİN KART)

(CO-SUPERVISOR: DOÇ. DR MEHMET KARABACAK)

DENİZLİ, SEPTEMBER 2015

In this thesis study, azo-calixarene and its derivatives that are well known in Supramolecular chemistry are examined as they have quite widespread range of applications in medicine, biological molecules, industry and analytical chemistry because of the recent increasing interest in biological separation techniques and the synthesis of new extraction methods for metal ions. This study includes three main topics: the synthesis of azo-calixarene and its derivatives, the experimental and theoretical illumination of the structure of the synthesized molecules, respectively, using spectroscopic methods, and *ab-initio* theoretical calculation techniques that are based on quantum chemical calculations, and the comparison of experimental and theoretical data.

Firstly, the azo-calixarene derivatives 5,17-di(2-antracenyloxy)-25,27-di(ethoxycarbonylmethoxy)-26,28-dihydroxycalix[4]arene (G09) and 5,17-di(2-antracenyloxy)-25,27-[1,3-ethylene-bis(aminocarbonylmethoxy)]-26,28-dihydroxycalix[4]arene (G015) molecules are synthesized.

Secondly, synthesized molecular structures are illuminated by experimental FT-IR and ¹H-NMR spectroscopy methods. Besides, using the density functional theory, one of the *ab-initio* based theoretical calculation techniques, theoretically, the structures of the molecules are determined by using optimization, frequency and NMR spectrum. Moreover, electronic characteristics, such as HOMO-LUMO energies, density of state diagrams, and molecular electrostatic potential surface are investigated.

Thirdly, the experimental and theoretical data are compared and checked if the results matched or not. In order to understand this, correlation plots are drawn to show the comparison.

In conclusion, it is observed that the results of the studies that are conducted with *ab-initio* theoretical calculation methods are successful, especially when the correlation plots were concerned. It's certain that this situation will provide us foresight about experimental studies.

KEYWORDS: Azocalix[4]arene, *Ab-initio*, DFT, FT-IR, NMR, HOMO-LUMO and B3LYP.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı	5
2. KALİKSARENLER.....	7
2.1 Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi	9
2.2 Kaliksarenlerin Sentezi.....	11
2.3 Kaliksarenlerin Kullanım Alanları	12
2.4 Kaliksaren Konformasyonları	12
2.5 Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması	13
3. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR.....	14
3.1 Simülasyon ve Kimyasal Hesaplama Teknikleri.....	15
3.1.1 Simülasyon Teknikleri Kullanmanın Avantajları	17
3.1.2 Simülasyon Teknikleri Kullanmanın Dezavantajları	18
3.2 Moleküler Orbital Teorisi.....	19
3.2.1 Tarihçe	19
3.2.2 Teori.....	19
3.2.2.1 HOMO-LUMO Moleküler Orbitalleri	21
3.3 Moleküler Modelleme Yöntemleri	22
3.3.1 Moleküler Mekanik Yöntemler	22
3.3.2 Elektronik Yapı Yöntemleri.....	23
3.3.2.1 Ab-initio Elektronik Yapı Yöntemleri	24
3.3.3 Yarı Deneysel Yöntemler	24
3.4 Çok Parçacık Problemi	25
3.4.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı	27
3.4.2 Hartree Yaklaşımı	29
3.5 Hartree-Fock Yaklaşımı	31
3.5.1 LCAO Yaklaşımı	33
3.5.2 Varyasyon Metodu.....	35
3.5.3 Roothaan-Hall Denklemi	36
3.6 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....	37
3.6.1 Thomas-Fermi Teorisi	39
3.6.2 Hohenberg-Kohn Yaklaşımları.....	41
3.6.3 Kohn-Sham Yaklaşımı.....	43
3.6.3.1 Yerel Yoğunluk yaklaşımı (LDA)	46
3.6.3.2 Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA).....	48
3.6.3.2.1 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	50
3.7 Baz Setleri	51
3.7.1 Minimal Baz Setleri	53
3.7.2 Bölünmüş Valans Baz Seti (Split-Valance Basis Set).....	53

3.7.2.1	Pople Baz Setleri (Pople Basis Sets)	54
3.7.3	Polarizasyon Fonksiyonları	55
3.7.3.1	6-31G(d) Baz Seti	56
3.7.4	Difüzyon Fonksiyonları	56
3.8	Spektroskopi ve Yapı Analizi	57
3.8.1	Kızıl ötesi Spektroskopisi	58
3.8.2	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi	60
3.8.2.1	Kimyasal Kayma	64
4.	MATERYEL VE YÖNTEM	67
4.1	Deneysel Çalışmada Kullanılan Teknik ve cihazlar	67
4.1.1	Kızıl Ötesi (Infrared) Spektrometresi	67
4.1.2	NMR Spektrometresi	69
4.2	Yeni Azokaliks[4]aren G09 ve G015 Moleküllerinin Sentezlenmesi 70	
4.2.1	<i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]arenin Sentezi	70
4.2.2	Kaliks[4]aren Sentezi (Gutsche, 1986)	71
4.2.3	25,27-Dietilasetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi	71
4.2.4	5,17-di(2-antrasenilazo)-25,27-di(etoksikarbonilmetoksi)- 26,28-dihidroksikaliks[4]aren (G09)	72
4.2.5	5,17-di(2-antrasenilazo)-25,27-[1,3-etilen-bis(aminokarbonil metoksi)]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (G015)	74
4.3	Teorik Çalışmalar	75
4.3.1	Ölçeklendirme Faktörü	75
4.3.2	Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyi	76
4.3.3	Donanımsal Ögeler	76
4.3.4	Yazılımsal Ögeler	77
5.	BULGULAR	80
5.1	Moleküler Yapı	80
5.2	Titreşim Frekans Analizi	85
5.2.1	O-H Titreşimleri	90
5.2.2	C-H Titreşimleri	91
5.2.3	C=O Titreşimleri	91
5.2.4	N=N Titreşimleri	92
5.2.5	C-O Titreşimleri	92
5.3	HOMO-LUMO Moleküler Orbital Analizi	93
5.4	NMR Spektrum Analizi	97
5.5	Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Analizi	100
6.	SONUÇ VE ÖNERİLER	103
7.	KAYNAKLAR	106
8.	EKLER	117
EK A:	Teorik olarak hesaplanan titreşim frekansları ile deneysel olarak gözlenen titreşim frekansların korelasyonları	117
EK B:	Moleküllerin HOMO-LUMO orbitalleri ve bu orbitallere bağlı özelliklerin tabloları	119
EK C:	Moleküllerin teorik olarak hesaplanan ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri	121
EK D:	Moleküllerin deneysel ¹ H-NMR kimyasal kaymalarıyla teorik olarak hesaplanan kimyasal kayma değerleri	123
EK E:	Moleküllerin B3LYP/6-31G(d) seviyesi ile hesaplanmış Toplam DOS (density of states) grafikleri	125
9.	ÖZGEÇMİŞ	126

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]arenin farklı gösterimleri.....	7
Şekil 2.2: <i>p-ter</i> -Bütikaliks[<i>n</i>]arenlerin model yapıları.....	8
Şekil 2.3: Kaliks[<i>n</i>]aren ailesinden bazı örnekler.....	10
Şekil 2.4: 5,11,17,23-tetra- <i>ter</i> -Bütıl-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren... ..	11
Şekil 2.5: Kaliks[4]arenin sentez şeması.	12
Şekil 2.6: <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]aren'in konformasyonları	12
Şekil 2.7: <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]arenin <i>p</i> -konumunun ve fenolik-O bölgesinin şematik gösterimi.....	13
Şekil 3.8: Simülasyon ölçeği.....	17
Şekil 3.9: Orbital örtüşmeleri.....	21
Şekil 3.10: Born-Oppenheimer yaklaşımının basit modellemesi.....	28
Şekil 3.11: a) Üstel ve Gaussian fonksiyonların karşılaştırılması, b) Üstel fonksiyon ile üç Gaussian fonksiyonunun toplamı.....	34
Şekil 3.12: Sistemi tanımlamada baz seti büyüklüğünün etkisi.....	52
Şekil 3.13: Bölünmüş valans bant fonksiyonunun yapısı.....	54
Şekil 3.14: Baz setinin 4-31G seviyesi için tipik gösterimi.....	55
Şekil 3.15: polarize fonksiyonlar.....	55
Şekil 3.16: Yöntemler ve baz setleri arasındaki korelasyon.....	57
Şekil 3.17: Elektronik dalga spektrumu.....	59
Şekil 3.18: Spini olan yüklü parçacıklar.....	61
Şekil 3.19: Spin durumları a) Herhangi bir manyetik alan yokken spin yönelimleri, b) harici bir manyetik alan uygulanması durumundaki spin yönelimleri.....	61
Şekil 4.20: FT-IR spektrometresinin şematik gösterimi.....	68
Şekil 4.21: NMR spektrometresinin şematik gösterimi.....	69
Şekil 4.22: <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]aren sentezi.....	70
Şekil 4.23: Kaliks[4]aren sentezi.....	71
Şekil 4.24: 25,27-Dietilasetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren.....	72
Şekil 4.25: 5,17-di(2-antrasenilazo)-25,27-di(etoksikarbonilmetoksi)-26,28-dihidroksi-	73
Şekil 4.26: 5,17-di(2-antrasenilazo)-25,27-[1,3-etilen-bis(aminokarbonil metoksi)]-6,28-dihidroksikaliks[4]aren.....	74
Şekil 4.27: GAUSSIAN 09 ve GaussView 5.0.8 arasındaki ilişki.....	78
Şekil 5.28: G09 molekülüne ait B3LYP/6-31G(d) yöntemi kullanılarak elde edilmiş optimize yapı.....	81
Şekil 5.29: G015 molekülüne ait B3LYP/6-31G(d) yöntemi kullanılarak elde edilmiş optimize yapı.....	83
Şekil 5.30: G09 molekülünün B3LYP/6-31G(d) yöntemiyle belirlenen potansiyel enerji yüzeyleri a) C20-C21-N79-N81 dihedral açısı için, b) C15-C14-N80-N82 dihadral açısı için yapılan konformasyon analizi.....	83

Şekil 5.31: G015 molekülünün FT-IR spektrumları a) Deneysel FT-IR spektrumu, b) B3LYP/6-31G(d) yöntemiyle hesaplanan IR spektrumu, c) mPW1PW91/6-31G(d,p) yöntemiyle hesaplanan IR spektrumu.	87
Şekil 5.32: G09 molekülünün B3LYP/6-31G(d) seviyesiyle hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri.	93
Şekil 5.33: G15 molekülünün B3LYP/6-31G(d) seviyesiyle hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri.	94
Şekil 5.34: Moleküllere ait B3LYP/6-31G(d) seviyesi ile hesaplanmış PDOS grafikleri a) G09 molekülünü PDOS grafiği, b) G015 molekülünün PDOS grafiği.	95
Şekil 5.35: G09 molekülüne ait B3LYP/6-31G(d) seviyesi ile elde edilen OPDOS grafiği.	96
Şekil 5.36: G09 molekülünün deneysel ¹ H-NMR spektrumu.	97
Şekil 5.37: G015 molekülünün deneysel ¹ H-NMR spektrumu.	98
Şekil 5.38: Moleküllere ait B3LYP/6-31G(d) seviyesi ile hesaplanmış MEPs haritaları a) G09 molekülünü MEPs haritası, b) G015 molekülünün MEPs haritası.	101
Şekil A.39: Deneysel ve ölçeklendirilmiş teorik değerler arasındaki titreşim frekans korelasyon grafikleri a) Deneysel ve B3LYP/6-31G(d) seviyesi arasında, b) Deneysel ve B3LYP/LanL2DZ seviyesi arasında.	117
Şekil A.40: Deneysel ve ölçeklendirilmiş teorik değerler arasındaki titreşim frekans korelasyon grafikleri a) Deneysel ve B3LYP/6-31G(d) seviyesi arasında, b) Deneysel ve mPW1PW91/6-31G(d,p) seviyesi arasında.	118
Şekil D.41: Deneysel ve teorik değerler arasındaki ¹ H-NMR korelasyon grafikleri a) Deneysel ve B3LYP/6-31G(d) seviyesi arasında, b) Deneysel ve B3LYP/LanL2DZ seviyesi arasında.	123
Şekil D.42: Deneysel ve teorik değerler arasındaki ¹ H-NMR korelasyon grafikleri a) Deneysel ve B3LYP/6-31G(d) seviyesi arasında, b) Deneysel ve mPW1PW91/6-31G(d,p) seviyesi arasında.	124
Şekil E.43: Moleküllere ait B3LYP/6-31G(d) seviyesi ile hesaplanmış TDOS grafikleri a) G09 molekülünü TDOS grafiği, b) G015 molekülünün TDOS grafiği.	125

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: Molekül modelleme tekniklerinin özeti.....	16
Tablo 3.2: Bazı NMR aktif ($\ell > 0$) çekirdeklerin γ jromanyetik sabitleri ve m spin kuantum sayıları.	62
Tablo 5.3: G09 molekülünün taban durumundaki yapısal parametrelerden bazıları.	82
Tablo 5.4: G015 molekülünün taban durumundaki yapısal parametrelerden bazıları.	84
Tablo 5.5: G09 molekülünün seçilmiş bazı FT-IR deneysel soğurma dalga sayıları (cm^{-1}), B3LYP/ 6-31G(d) ve B3LYP/ LanL2DZ metodları ile elde edilen ham ve ölçeklendirilmiş soğurma dalga sayıları (cm^{-1}), IR şiddetleri, ve titreşimlerinin toplam enerji dağılımlarına (TED) göre işaretlemeleri.	88
Tablo 5.6: G015 molekülünün seçilmiş bazı FT-IR deneysel soğurma dalga sayıları (cm^{-1}), B3LYP/ 6-31G(d) ve mPW1PW91 / 6-31G(d,p) metodları ile elde edilen ham ve ölçeklendirilmiş soğurma dalga sayıları (cm^{-1}), IR şiddetleri, ve titreşimlerinin toplam enerji dağılımlarına (TED) göre işaretlemeleri.....	89
Tablo 5.7: G09 molekülü için elde edilen ^1H -NMR değerlerinin deneysel ve teorik sonuçlarının karşılaştırılması.	99
Tablo 5.8: G015 molekülü için elde edilen ^1H -NMR değerlerinin deneysel ve teorik.....	100
Tablo B.9: G09 molekülünün B3LYP/6-31G(d) ve B3LYP/LanL2DZ seviyeleri kullanılarak hesaplanan sırasıyla, HOMO- LUMO orbital enerjileri (eV), iyonlaşma potansiyeli I, elektron ilgisi A, global elektronegatiflik χ , global electrophilicity ω , kimyasal sertlik η , kimyasal potansiyel μ ve global yumuşaklık (S).	119
Tablo B.10: G15 molekülünün B3LYP/6-31G(d) ve B3LYP/LanL2DZ seviyeleri kullanılarak hesaplanan sırasıyla, HOMO- LUMO orbital enerjileri (eV), iyonlaşma potansiyeli I, elektron ilgisi A, global elektronegatiflik χ , global electrophilicity ω , kimyasal sertlik η , kimyasal potansiyel μ ve global yumuşaklık (S).	120
Tablo C.11: G09 molekülünün B3LYP/6-31G(d) ve B3LYP/LanL2DZ seviyeleri ile hesaplanan ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri.....	121
Tablo C.12: G015 molekülünün B3LYP/6-31G(d) ve mPW1PW91/6- 31G(d,p) seviyeleri ile hesaplanan ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri.	122

SEMBOL LİSTESİ

DFT	:	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
HF	:	Hartree-Fock
LDA	:	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGA	:	Genelleştirilmiş gradien yaklaşımı
MP2	:	Möller-Plesset 2
G09	:	5,17-di(2-antresenilazo)-25,27-di(etoksikarbonilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren
G015	:	5,17-di(2- antresenilazo)-25,27-di(etilen aminokarbonmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren
SCF	:	Self-Consistent Field
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	:	Infrared spektrumu
UV-vis	:	UV spektrumu
HOMO	:	Elektronlar tarafından doldurulmuş en üst orbital
LUMO	:	Elektronlar tarafından doldurulmamış en alt orbital
FMO	:	Öncü moleküler orbital
BMO	:	Bağ Moleküler Orbital
KBMO	:	Karşı Bağ Moleküler Orbital
BYMO	:	Bağ Yapmayan Moleküler Orbital
MM	:	Moleküler Mekanik
MNDO	:	Modified Neglect of Differential Overlap
AM1	:	Austin Model 1
PM3	:	PM3 (Parametric Model 3)
PM5	:	PM5 (Parametric Model 5)
LCAO	:	Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu
GTO	:	Gaussian Tipi Orbitaller
STO	:	Slater Tipi Orbitaller
DOS	:	Durum yoğunluğu
PDOS	:	Parçalı durum yoğunluğu
XC	:	Değiş-tokuş korelasyon terimi
TDOS	:	Toplam durum yoğunluğu

ÖNSÖZ

Doktora eğitim ve öğrenimim boyunca, bilgi ve tecrübeleriyle, teorik çalışmalarında bana yol gösteren, çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Hasan Hüseyin KART, Doç. Dr. Mehmet KARABACAK ve Doç. Dr. Sevgi ÖZDEMİR KART'a bunun yanında deneysel çalışmalarında bana yardımcı olan ve hiçbir desteği esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Hasalettin DELİGÖZ ve Yrd. Doç. Dr. Serkan Elçin'e saygı ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca tez izleme Komitesinde yer alan hocalarım, Prof. Dr. Mehmet KARAKUŞ, Doç. Dr. Metin AK ve Yrd. Doç. Dr. Pınar Tunay'a yönlendirmeleri ve desteklerinden dolayı teşekkürü borç bilirim.

Bu güne kadar benden desteğini esirgemeyen aileme ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca 2013BAP013 numaralı proje ile sağladıkları maddi desteklerden dolayı Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Bazık ortamda fenol ve formaldehitin kondenzasyonu ile üretilen halkalı yapıdaki oligomer bileşikler kaliksarenler olarak isimlendirilmektedir. Bu oligomer bileşikler taç (crown) eterler (Pedersen 1988), doğal siklodekstrinler, kriptantlar ve siklofanlarda olduğu gibi halkalı yapıya sahiptirler. Aynı zamanda bu bileşikler taşıdıkları bu özelliklerinden dolayı metal katyonları ve organik moleküller ile kompleks yapma özelliğine sahiptirler (Gutsche 1998).

Fizik, kimya ve biyoloji gibi temel bilimlerin ilerlemesiyle bir bileşiğin moleküler yapısının aydınlatılması konusunda önemli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların diğer bir uygulama alanı da moleküller arasındaki etkileşim ilişkilerinin açıklanmasıdır. Bütün bu çalışmalar sonucunda 1978 yılında "Supramoleküler Kimya" terimi ortaya çıkmıştır (Gutsche 1989).

Supramoleküler kimya terimi kimyanın, moleküllerin sahip oldukları hidrojen bağları, iyon-dipol, dipol-dipol etkileşimleri ve Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf kuvvetler ile etkileşmeleri sonucu konakçı-konuk (host-guest) türü bileşikler oluşturma özelliği gösteren moleküller ile ilgilenen bir dalı olarak tanımlanmaktadır. Konakçı-konuk bileşikleri, biri konakçı (host), diğeri konuk (guest) olmak üzere iki bileşenli moleküler yapılardır. Konakçı olarak adlandırılan ana örgü yapıda farklı boyut ve şekillerde boşluklar oluşur. İkinci bileşen olan konuk moleküller bu boşluklara değişik oranlarda girebilirler. Kaliksarenler de supramoleküler kimyanın içinde yer almakta ve aynı zamanda üçüncü kuşak supramoleküler olarak tanımlanmaktadır (Gutsche 1989).

Kaliksarenler özellikle tıpta, biyolojik moleküllerde, endüstride ve analitik kimyada oldukça yaygın uygulama alanlarına sahiptir. Özellikle son yıllarda, kimyasal ve biyolojik ayırma (seçme) tekniklerine ve metal iyonları için yeni ekstraksiyon yöntemlerinin sentezine ilgi oldukça artmıştır. Son zamanlarda artan çevre sorunları, enerjinin depolanabilmesi ve endüstriyel alandaki kaybın minimuma indirilmesi ve geri kazanım tekniklerinin geliştirilmesi gibi nedenler kaliksarenlere duyulan ilginin başlıca nedenlerindedir.

Deneysel olarak yapılan çalışmalar moleküler yapı hakkında şüphesiz oldukça önemli avantajlar sağlamakla beraber, sentezleme aşamasının özellikle kaliksaren ve türevi gibi çok sayıda atomdan oluşan büyük moleküllerde oldukça uzun zaman alması, yüksek derecede hassasiyet istemesi ve maliyet gibi bazı dezavantajları da beraberinde getirmektedir.

Son yıllarda bu dezavantajları ortadan kaldırabilmek için deneysel çalışmalara yön verebilmek ya da bir öngörüye sahip olabilmek için, kuantum mekaniği tabanlı *ab-initio* hesaplama tekniğine dayalı teorik çalışmalar da oldukça önemli mesafeler alınmıştır. Teorik çalışmalara duyulan ilginin başka bir nedeni de bileşiğe ait deneysel olarak gözlenemeyen yada gözlenmesi çok zor olan elektronik ve optik özelliklerin teorik çalışmalar sonucu oldukça kolay elde edilmesidir. Bununla beraber, teorik çalışmalar deneysel olarak elde edilen verilerin yorumlanmasında da oldukça kolaylık sağlamaktadır. Sayılan bütün bu sebeplerden dolayı teorik ve deneysel çalışmalar moleküler yapının; yapısal, elektronik ve optik özelliklerini açıklama noktasında birbirini tamamlayan alanlar olarak karşımıza çıkmaktadır.

Teorik çalışmaların temeli 1926 yılında Ervin Schrödinger 'in, de Broglie'nin ortaya attığı de Broglie dalgaları olarak da ifade edilen kütlesi ve momentumu olan her cisme, bir dalganın eşlik edeceği modellemesini esas alarak, bu modellemeyi farklı fiziksel problemlere matematiksel olarak uyarlaması ile elde ettiği ve kendi adıyla anılan Schrödinger denkleminin dayanır. Bu denklemi çözmek için Thomas ve Fermi tarafından 1927 yılında, uzayın belli bir bölgesindeki elektron yoğunluğu kullanma fikrini ortaya atmışlardır. Daha sonraki yıl Hartree tarafından 1928 yılında çok parçacıklı sistemler için Schrödinger denklemini çözmek için yaklaşımlar yapan Hartree denklemleri yazılmıştır (Hartree 1928).

1930 yılında ise Slater, elektron dalga fonksiyonlarında anti-simetrikliği sağlayacak şekilde Hartree denklemlerini determinant şeklinde yazmıştır (Slater 1930). Aynı yıl Fock bu denklemleri düzenleyerek son şeklini vermiş ve Hartree-Fock olarak bilinen Schrödinger denklemini çözmek için yaklaşımlar yapan Hartree-Fock denklem sistemini elde etmiştir (Fock 1930).

1927 yılında, Thomas ve Fermi tarafından ortaya atılan, daha sonra 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından geliştirilen Yoğunluk Fonksiyonel Teorisiyle

(Density Functional Theory, DFT), Hartree-Fock denklemlerinin karşılaştığı en büyük zorluk olan elektron korelasyon problemine, sisteme ait dalga fonksiyonlarının yerine, sistemin elektron yoğunluk fonksiyonlarının yazılması şeklinde alternatif bir çözüm sunan bir yaklaşım ortaya atılmıştır (Hohenberg ve Kohn 1964). 1969 yılında Pulay yaptığı çalışmada atomlara etki eden kuvvetlerin *ab-initio* metotlarda analitik olarak elde edilebileceği gösterilmiştir (Pulay 1969).

Bu tarihten sonra Pulay *ab-initio* metotlardan Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve Möller-Plesset teorisi (MP2) için enerji ifadesinin birinci ve ikinci analitik türevleri alınarak spektroskopik büyüklüklerin hesabı için kullanılabileceğini göstermiştir (Pulay 1987). Bu gelişmeler doğrultusunda, bileşiği modelleyerek çok parçalı sistem için Schrödinger denklemini yukarıda bahsedilen yaklaşımları kullanarak bileşiğin fiziksel ve kimyasal özelliklerini anlamamıza yardımcı olan ticari paket programlar geliştirilmiştir.

Bu tez çalışmasında bu programlardan **hesaplamalı kimya** alanında teorik hesaplar yaparak sistemin yapısal, elektronik ve optik özelliklerini anlama ve yorumlama da oldukça yaygın olarak kullanılan Gaussian 09 paket programı kullanılmıştır (Frisch 2009). Sistemin üç boyutlu modellemesinin yapılması ve teorik hesaplama sonucu elde edilen verilerin analiz edilmesinde yine aynı yazılım firması tarafından geliştirilen GaussView 5.0.8 moleküler modelleme ve görselleştirme programı kullanılmıştır.

Kaliksaren ve türevleri olan molekül ile ilgili literatürde GAUSSIAN 09 programıyla yapılan teorik çalışmalarda, Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve Yarı deneysel yöntemler çok yaygın olarak kullanılan hesaplama yöntemleridir. Teorik çalışmalarda kullanılan bu yöntemler, problemleri Öz Uyumlu Alan yaklaşımı (Self Consistent Field, SCF) altında çözerler. Bu hesaplama tekniklerinden HF tek elektronlu orbitallere ve onlardan oluşturulan pek çok dalga fonksiyonuna dayalıyken, DFT ise elektron yoğunluğuna ve sanal tek tanecikli orbitallere dayalıdır.

Son yıllarda bazı kaliksaren moleküllerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri *ab-initio* metodu ile detaylı çalışılmıştır. Suwattanamala ve arkadaşları kaliks[4]aren ve türevlerinin Zn^{+2} ile yaptıkları komplekslerinin 6-31G(d) seviyesinde DFT metodu

ile moleküler yapının en kararlı olduğu geometrik yapılarını bulmuş ve sonrasında DFT'nin diğer seviyeleriyle molekülün sahip olduğu konformasyonları ve bunlara karşılık gelen enerjileri hesaplamışlardır (Suwattanamala ve diğ. 2004).

Kara ve arkadaşları, kaliks[4]aren ve türevlerinin ^1H ve ^{13}C nükleer manyetik rezonanslarını (NMR) HF ve DFT yöntemlerine dayalı *ab-initio metodu ile* hesaplamışlar ve sonuçları deneysel olarak elde ettikleri veriler ile karşılaştırmışlardır (Kara ve diğ. 2009). Kurt ve arkadaşları, 5,11,17,23-tetra-*p-ter*-butil-25,27-bis[aminoetil]-26-28 dihidroksikaliks[4]aren molekülü ile yaptıkları başka bir çalışmada DFT yöntemini kullanarak, molekülün bağ uzunluğu bağ açıları gibi yapısal parametrelerini DFT yöntemiyle elde ederek sonrasında FT-IR, FT-Raman ve NMR spektrumlarını hesaplayarak deneysel olarak elde ettikleri verilerle kıyaslamışlar ve oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir (Kurt ve diğ. 2012).

Kumar ve arkadaşları kaliks[4]crown-4 eter molekülünü HF ve DFT yöntemlerinin çeşitli seviyeleriyle molekülün konformasyonlarını ve enerjilerini incelemişlerdir (Kumar ve diğ. 2014). Başka bir çalışmada, Kim ve arkadaşları DFT yöntemiyle *p-ter*-bütilkaliks[4]aren ve *p-ter*-bütilkaliks[5]aren moleküllerinin yapısal parametrelerini, konformasyonlarını ve moleküler yapıdaki hidrojen bağlarını teorik olarak incelemişlerdir (Kim ve diğ. 2008). Yine Cao ve arkadaşları, DFT yöntemi ve B3LYP ve MP2 seviyelerini kullanarak kaliksaren molekülünün Li^+ ve Na^+ ile meydana getirdikleri konak-konakçı etkileşimlerini incelemişlerdir (Cao ve diğ. 2010).

Literatürde verilen bu çalışmalarda da görüldüğü gibi, kaliksaren ve türevleri hakkında son yıllarda kuantum mekaniksel yöntemlere dayalı olarak yapılan teorik çalışmaların sayısı artmaktadır. Bu teorik çalışmalar, deneysel yöntemlerin izlenmesinde, test edilmesinde ve hatta deneysel yöntemlerin doğrulanmasında çok önemli bir aşama olarak değerlendirilmekte ve ilgi odağı olmaktadır. Zaman ve güvenilirlikleri de göz önüne alınarak, bu moleküllerin simülasyon yöntemleri ile sağlayacağı üstünlükler tartışılmazdır.

1.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, konuk-konak kimyasının önemli elemanlarından olan kaliksaren moleküllerinin bir sınıfı olan floresans esaslı dört fenol halkası içeren yeni azokaliks[4]aren türevlerinden litaretürde olmayan 5,17-di(2-antresenilazo)-25,27-di(etoksikarbonilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (G09) ve 5,17-di(2-antresenilazo)-25,27-di(etilene aminokarbonilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (G015) molekülleri, çıkış maddesi olan *p-ter*-bütilkaliks[4]aren molekülünden ilk defa sentezlendi. Sentezlenen bu moleküllerin yapısının, elemental analiz tekniklerinden FT-IR ve ¹H-NMR spektrumu ile aydınlatılması amaçlanmıştır.

Diğer taraftan deneysel çalışmalarına yanında her iki moleküle ait simülasyon çalışmaları gerçekleştirmek için GaussView 5.0.8 moleküler görüntüleme programı vasıtasıyla moleküllerin üç boyutlu modellenmesi yapıldı. Modelleme tamamlandıktan sonra GAUSSIAN 09 paket programını kullanarak, farklı baz setleri ile DFT yöntemleri ile gerçekleştirilen teorik hesaplamalarda aşağıda verilen amaçlanan adımlar takip edilmiştir;

- Sentezlenen moleküllerin optimizasyon işlemiyle minimum enerjiye sahip taban durumlarına karşılık gelen moleküler yapıları belirlendi.
- Moleküler yapı belirlendikten sonra FT-IR, ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları hesaplandı.
- Moleküllere ait HOMO-LUMO orbitalleri hesaplanarak bunlara bağlı elektronik özellikler belirlendi.
- GaussSum 3.0 programıyla moleküler orbitallerin birbiriyle olan etkileşimleri incelendi.
- Moleküllerin elektrostatik potansiyel enerjileri hesaplandı ve enerji haritaları oluşturuldu.
- Son olarak uyguladığımız metodun doğruluğunu görebilmek amacıyla deneysel olarak ölçtüğümüz veriler ile teorik olarak elde ettiğimiz verileri karşılaştırıldı.

Bu tez çalışmasında kaliks[4]aren ve türevleri hakkında genel bilgiler Bölüm 2’de verilmiştir. Bölüm 3’de kuantum kimyasal hesaplama teknikleri özetlenmiş olup Bölüm 4’de bu çalışmada kullanılan materyal ve metodlar tanıtılmıştır. Bölüm 5’de

yeni sentezlenen floresan esaslı azokaliks[4]aren türevlerinden G09 ve G015 molekülleri için deneysel ve teorik veriler tartışılmıştır. Son olarak çalışmalardan çıkan temel sonuçlar Bölüm 6'da verilmiştir.

2. KALIKSARENLER

Kaliks[n]arenler, *p-ter*-bütil fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu, fenolik hidroksil gruplarına göre *orto* köşelerinden metilen köprüleri ile birbirine bağlanarak oluşan makrosiklik moleküller olarak tanımlanırlar (Deligöz, 1994). Kaliksaren olarak adlandırılan moleküllerin ortaya çıkışı 1905’de kimya alanında Nobel ödülünü alan Alman bilim insanı Wilhelm Adolph von Baeyer 'in çalışmalarına dayanmaktadır (Gutsche, 1989).

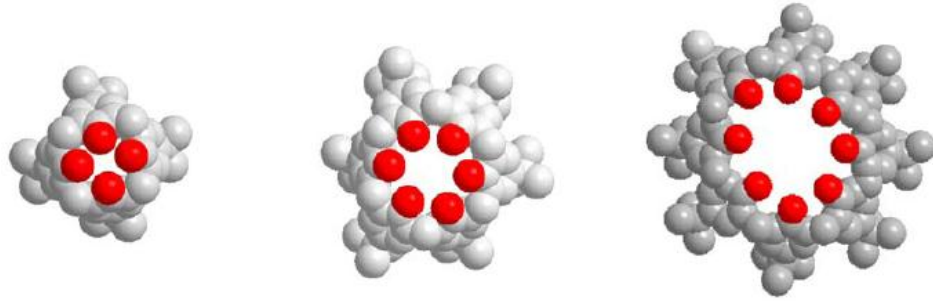
Baeyer 1872 yılında kuvvetli asidik ortamda fenol ve formaldehit arasındaki reaksiyonlar ile ilgilenmiş ve oluşan ürünü katı reçinemi bir madde olarak tanımlamıştır. 1907’de aynı çalışmayı Leo Hendrick Baekeland bazik ortamda tekrarlamış, fenolün *orto* ve para köşelerinden çarpaz bağlı olduğunu ifade ettiği bir bileşik elde etmiştir. Bu bileşik “bakalit” olarak isimlendirilmiştir (Gutsche, 1998). Kaliksarenlerin moleküler yapısının konformasyonu Şekil 2.1’de görüldüğü gibi kupa veya geniş ağızlı bir vazo yapısındadır.



Şekil 2.1: *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin farklı gösterimleri.

Supramoleküler kimyada taç (crown) eter ve siklodekstrinlerden sonra üçüncü kuşak bileşiklerden olan kaliksarenler, özellikle Lewis asitleri için olağanüstü konakçı moleküllerdir. Kaliksarenlerin yapısındaki fenolik hidroksil grupları metal iyonlarını tutacak şekilde yerleşirler. Kaliksarenler konakçı-konuk ilişkilerine oldukça uygun oldukları için, enzim taklitçileri, seçici iyonoforlar ve hatta pestisitler olarak geniş bir kullanım alanı bulabilirler (Solomons, 2002).

Kaliksaren ismi, ilk olarak tetramerik yapı ile anlaşıldığı için bununla özdeşleşmiş ve daha sonra diğer merik yapılarda bulunmuştur. Kaliksaren bileşikleri farklı iki yöntem ile sentezlenebilmektedirler. İlki çok basamaklı yöntem olup Hayes ve Hunter tarafından bulunup, Kammerer ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Diğeri ise *p*-süstitüe fenol, formaldehit ve baz katalizörlüğünde daha basit ve “tek basamak”ta (one pot) gerçekleştirilebilmektedir. İkinci yöntem ile siklik tetrameri ilk olarak Zinke ve arkadaşları elde etmişlerdir. Daha sonra, sırasıyla Cornforth, Buriks, Fauke ve Munch, Patrick, Egan ve Gutsche tarafından sentezlenerek Şekil 2.2’ de verilen *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (Gutsche, 1990a), *p-ter*-bütilkaliks [6]aren (Gutsche, 1990b), *p-ter*-bütilkaliks[8]aren’ ler elde edilmiştir (Gutsche, 1990c).



Şekil 2.2: *p-ter*-Bütilkaliks[n]arenlerin model yapıları.

Bu bileşiklere ilginin artmasının en büyük nedeni, bileşiğin fenolik -O- bölgesi (*lower rim*) ve fenolik birimlerin *p*-konum (*upper rim*)’larından kolaylıkla fonksiyonlandırılarak keton, ester, amid, karboksilli asit ve daha birçok türevleri elde edilebilmesidir. Ayrıca *p*-köşesinde konjüge halde azo (-N=N-) kromofor grubu içeren azokaliks[n]arenler, “tek basamak” yöntemiyle sentezlenebilmektedir. Bu yapılar üzerine ilk çalışmayı Shinkai ve grubu gerçekleştirmiş ve kaliks[4]aren ile *p*-nitrobenzen diazonyum tetrafloroborat ’ın reaksiyonundan diazo kenetli yapıları sentezlemişlerdir (Shinkai ve diğ. 1989).

Benzer bir çalışmayı da Deligöz ve ark. 1997 yılında yaparak, Morita ve Shinkai diazolama reaksiyonunu modifiye etmişlerdir (Deligöz, 2002). Daha sonraki çalışmalarında ise, değişik aril amin grupları ile diazo kenetli azokaliks[4, 6]aren türevleri elde etmişlerdir. Bu bileşiklerin fonksiyonel ve kimyasal özelliklerini belirlemişler ve bu konuda derleme bir çalışma da yapmışlardır (Deligöz, 2006).

Azo grubu içeren bileşikler anyon ve katyonlar için yapay reseptör eldesinde sık sık kullanılmaktadır. Çünkü kromojenik azo grupları metal katyonların veya anyonların varlığında şiddetli renk değişimi oluşturabilmektedirler.

Chen ve çalışma grubu Hg^{2+} katyonu için kromojenik sensör özelliği gösteren ve alkil grubu içeren *p*-metoksifenilazokaliks[4]aren bileşiğini sentezlemişlerdir. Aynı zamanda kaliksarenlerin anyonlar içinde iyi bir seçimli sensör özelliği gösterdiğini yayınlamışlardır (Chen, 2009).

Kaliksarenlerin azolanması üzerine Chawla grubuyla 2006' dan bugüne kadar birçok çalışma yapmışlardır. Aynı zamanda bu bileşiklerin metallere etkileşimleri ve absorpsiyon özellikleri üzerine ayrıntılı çalışmalar yapmaktadırlar (Chawla, 2006).

Kaliks[*n*]arenlerin azo türevleri sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile sulu fazdan organik faza değişik alkali, toprak alkali ve geçiş metal katyonlarının seçimli ekstraksiyonu incelenmiş ve Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Fe^{3+} iyonları içinden Fe^{3+} katyonunu seçici olarak ekstrakte ettiği görülmüştür. Aynı şekilde Hg^{2+} katyonunu sıvı membranlar da taşınması azokaliks[4]arenlerin özelliklerindedir (Alpoğuz, ve diğ. 2008).

Yılmaz ve arkadaşları da, telomer yapıları bileşiklerin monomer bileşiğe göre geçiş metallere ekstraksiyonunu daha yüksek verimle gerçekleştirdiğini göstermişlerdir (Memon ve diğ. 2001). Ayrıca selüloza tutturulmuş kaliks[4]aren polimerinin dikromat anyonunun tutulmasında CGC[4]P-2 sorbentinin CGC[4]P-1' den daha iyi sonuç verdiğini gözlemlemişlerdir (Tabakçı ve diğ. 2007).

Son zamanlarda kaliksaren monomerlerin de bu şekilde seçimli anyon ve katyon bağlama özelliklerinin gözlenmesi, bu bileşiklerin polimerleştirilerek tutma kapasitelerinin artırılması ile ilgili çalışmalar artmıştır.

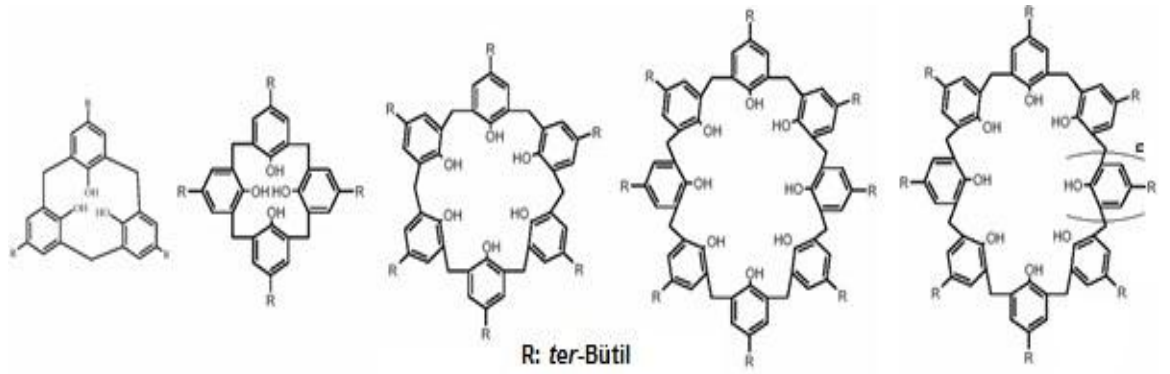
2.1 Kaliksarenlerin İsimlendirilmesi

Kaliksarenler, yapı olarak siklodekstrinlere benzeyen “metasiklofan” grubuna ait bileşikler olarak sınıflandırılırlar (IUPAC 1970). Kaliksaren molekülü ile çalışma yapan bilim insanları bu molekülü isimlendirirken farklı yöntemler takip etmişlerdir. Makrosiklik bileşiklerin IUPAC sistemine göre adlandırılması çok zor ve uzun

olduğu için David Gutsche bu bileşikler için daha kolay ve kısa bir isimlendirme önermiş ve bu isimlendirme IUPAC tarafından kabul görmüştür (Gutsche, 1989) .

Buna göre Gutsche bu makrosiklik bileşiklere **Kaliks[n]aren** adını vermiştir. Kaliks[n]aren terimindeki “Chalice” Yunancada tacı, “aren” organik kimyada aromatik halkayı, köşeli parantez içerisindeki “n” ise fenolik birimlerin sayısını ifade etmektedir (Gutsche, 1989). Kaliks ve aren kelimelerinin arasındaki köşeli parantez içine yazılan “n” harfi ise makrosikliğin büyüklüğünü, yani fenolik birimlerin sayısını gösterir (Gutsche, 1989) .

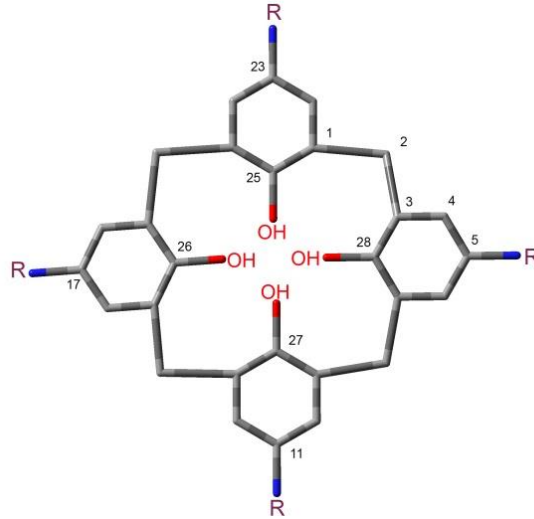
Son yıllarda bundan dolayı bu türden bileşiklerin isimlendirilmesinde, aromatik halka üzerindeki süstitüentlerin yerlerini ifade eden numaralandırma sistemi yada fenolün süstitüe kısmı ile fenolik birimin sayısını ifade eden isimlendirme sistemi kullanılır. Şekil 2.3’te kaliksaren ailesinin bazı üyelerinden örnekler verilmiştir.



Şekil 2.3: Kaliks[n]aren ailesinden bazı örnekler.

IUPAC’a göre kaliksarenlerin sistematik adlandırılması için numara sistemi kullanılmıştır. Şekil. 2.4’de görülen kısa ve pratik adı *p-ter-bütilkaliks[4]aren* olan bileşik, “5,11,17,23-tetraalkil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren” olarak adlandırılır.

Kaliks[n]arenler 4,5,6,7,8,... gibi farklı sayıda fenolik birimlerden ve süstitüe gruplardan meydana gelebilirler. Farklı süstitüe fenoller için kaliksarenler isimlendirilirken fenolün süstitüe kısmı kaliksarenlerin önüne yazılır.



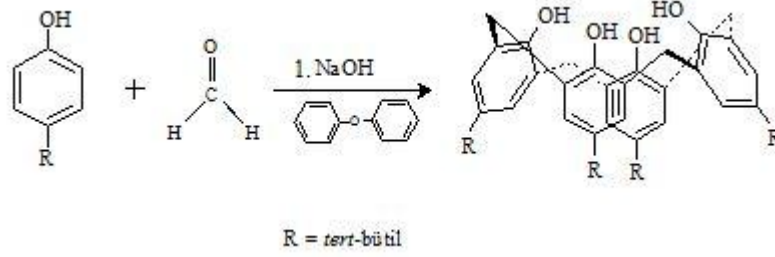
Şekil 2.4: 5,11,17,23-tetra-ter-Bütül-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren.

2.2 Kaliksarenlerin Sentezi

Kaliksarenlerin çok basamaklı sentezi ilk olarak 1956 yılında Hayes ve Hunter tarafından gerçekleştirilmiştir. Çok basamaklı sentez yöntemini Kammerer ve Happel sistematik bir şekilde genişleterek çalışmalarını sürdürmüşlerdir (Gutsche, 1989). Bu yöntemin dezavantajı veriminin çok düşük olmasıdır. Bununla beraber halojen ve nitro grubu içeren fenolik bileşiklerden oluşan kaliksarenlerin sentezinde kullanılabilir (Gutsche, 1987).

Gutsche kaliksarenleri tek basamakta sentezlemek için *para* köşesinde değişik fonksiyonel grup bulunduran fenoller kullanmıştır. 1A grubu metallerinin hidroksitleriyle etkileştirildiğinde bu fenollerden sadece *p-ter*-bütül fenolden saf ürünler izole edilebileceğini, bunun dışında fenoller kullanıldığında ise birden fazla ürünler oluştuğunu gözlemlemiştir. Bu fenolün kullanılmasının diğer avantajlı yanı da Şekil 2.5'de sentez şemasında da görüldüğü gibi *ter*-bütül grubunun kolaylıkla dealkilleme reaksiyonu ile kaliksarenden uzaklaştırılabilmesidir (Gutsche, 1990a; Gutsche, 1986b).

Günümüzde moleküler yapısı içerisinde 3'ten 20'ye kadar, farklı sayıda aromatik yapı içeren kaliksarenler sentezlenebilmektedir (McMahon ve diğ. 2002).



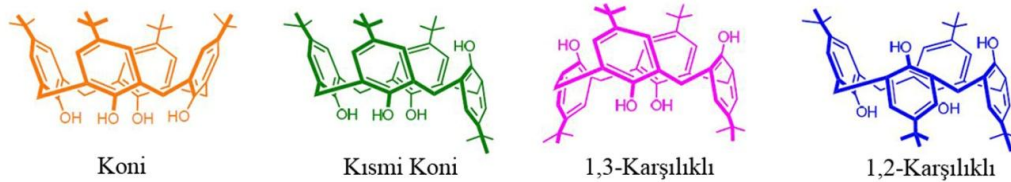
Şekil 2.5: Kaliks[4]arenin sentez şeması.

2.3 Kaliksarenlerin Kullanım Alanları

Kaliksarenler moleküler yapılarının çeşitliliği itibariyle oldukça yaygın bir kullanıma sahiptirler. Bunlardan başlıcaları; Molekül / İyon taşıyıcı olarak kullanılan kaliksarenler, biyolojik aktivitelerde kullanılan kaliksarenler, kromatografide sabit faz olarak kullanılan, sensör ve elektrod olarak kullanılan kaliksarenler, katalizör olarak kullanılan kaliksarenler ve boyar madde olarak kaliksarenlerdir.

2.4 Kaliksaren Konformasyonları

Süstitüe olmamış kaliksarenlerde, kullanılan baz ve ortamın sıcaklığına bağlı olarak çözücü, konformasyon değişikliği meydana getirmektedir. Konformasyon değişikliğinde fenolik birimler farklı iki şekilde dönme hareketi yaparlar. Bu hareketlerden birisi fenolik birimlerin oksijenli kısmının, diğeri ise p-substitüentli kısmının halkaya doğru yönelmeleridir. Kaliks[4]aren 4 farklı konformasyona sahiptir.



Şekil 2.6: *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren'in konformasyonları.

Bunlar Şekil 2.6'da gösterildiği gibi “*koni*”, “*kısmi koni*”, “*1,2-karşılıklı*”, “*1,3-karşılıklı*” olarak isimlendirilirler. Bir kaliks[4]arenin hangi konformasyonda olduğu

bu bileşimin köprü Ar-CH₂-Ar protonlarının ¹H NMR spektrumlarından tespit edilebilir.

2.5 Kaliksarenlerin Fonksiyonlandırılması

Kaliksarenler sınırlı çözünürlüklere sahip oldukları için, istenilen amaca yönelik kaliksarenler elde etmek için, kaliksarenlerin fenil halkasının *para* konumundan (*upper rim*) veya fenolik oksijen (*lower rim*) köşelerinden değişik fonksiyonel gruplar eklenmek suretiyle türevlendirilmesi gerekmektedir (Şekil 2.7). Bu şekilde yapılan fonksiyonlandırılma işleminin sonucunda, kaliksarenlerin hem çözünürlükleri hem de uygulama alanları artar.



Şekil 2.7: *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin *p*-konumunun ve fenolik-O bölgesinin şematik gösterimi.

Kaliksarenler fenolik-O (*lower rim*) köşesinden fonksiyonlandırılması neticesinde, kaliksarenlerin ester türevleri ve eter türevleri elde edilir.

Kaliksarenlere *p*-köşesinden (*upper rim*) köşesinden farklı alkil grupları eklenmek sureti ile fonksiyonlandırılır. Seçimli türevlendirme de; dealkillenme, *p*-claisen çevrilmesi, *p*-kinonmetit yolu, *p*-klormetilleme yolu ve elektrofilik yerdeğiştirme gibi bir çok sentez yöntemi geliştirilmiştir.

3. KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALAR

Kuantum kimyasal hesaplamalar veya diğer bir ismiyle Hesaplamalı Kimya, kimyasal problemlerin çözümüne yardımcı olmak amacıyla, matematiksel, fiziksel ve teorik prensipleri göz önünde bulundurularak yapılan bilgisayar yazılımlarıyla oluşturulan simülasyonları kullanarak sonuca ulaşan kimya dalıdır. Kimyasal hesaplama yöntemleri aslında, sistemlerin karakterizasyonu için çözülmesi gereken problemlerin çok parçacıklı sistemler için analitik olarak çözülememesi zorunluluğundan kaynaklanmıştır. Teorik kimyada kullanılan bu yöntemler, Gaussian, Vasp, Amber, Mopac, Ampac, Hyperchem, Casp, Avagadro gibi kuantum mekaniksel tabanlı simülasyon programlarının etkili bir şekilde kullanılması ile yaklaşımlar yaparak problemin nümerik olarak çözülmesinde oldukça etkilidir. Bu programlar yardımıyla elde edilen veriler normalde deneysel olarak yapılan çalışmaların tamamlayıcısı olduğu kadar aynı zamanda bazı durumlarda deneysel olarak gözlenmesi çok zor yada mümkün olmayan olaylar hakkında da öngörü sağlayarak tahminler yürütmemize olanak sağlar.

Bu yazılımlar sayesinde, sistemin moleküler yapısı aydınlatılarak, bağ açısı ve bağ uzunlukları gibi yapısal parametrelerini, yapının enerjisi, bağ ve reaksiyon enerjilerini, dipol momentlerini, termodinamik özelliklerini, UV-vis spektrumu ile elektronik geçişler ve atomik yüklerini, NMR spektrumu ile yapı analizini, FT-IR spektrumu ile titreşim frekansları ve HOMO-LUMO orbitalleri gibi daha pek çok özelliklerini hesaplayabiliriz (Dorsett ve diğ. 2000).

Kimyasal hesaplamalar için iki ana yöntem vardır. Bu yöntemlerden biri moleküler mekanik yöntemler, diğeri ise kuantum kimyasal hesaplamalar olarak da ifade edilen elektronik yapı yöntemleridir. Yöntemler farklı olsa da hesaplama basamakları benzerlik gösterir. İlk basamak moleküler yapının taban durumuna karşılık gelen en düşük enerjiye sahip olduğu geometrisinin belirlendiği optimizasyon adımıdır. Bu adımda optimizasyon işlemi atomların konumlarıyla ilgili olarak enerjinin birinci türeviyle bulunur. İkinci basamakta ise optimize yapıdan yola çıkarak hesaplanmak istenen özellikler bulunur.

3.1 Simülasyon ve Kimyasal Hesaplama Teknikleri

Bilimsel alanlardaki aşırı uzmanlaşma, verimlilik kavramının önem kazanması, problemlerin çok boyutlu ve karmaşık hale gelmesi gibi nedenlerle çeşitli disiplinlerdeki arayışların neticesi olarak yeni yaklaşımlar geliştirilmiştir (Uytes, 2004). Bu yaklaşımlardaki temel amaç sistemin ve sistemdeki problemlerin belirlenmesi, daha sonra da sistemin tanımından hareketle sistemdeki problemin bir bütünlük içerisinde ele alınıp olabilir çözüm seçeneklerinin geliştirilmesidir. Bu çözüm seçeneklerini belirlemede etkin olarak kullanılan bir teknik de simülasyon tekniğidir. Simülasyon, sistemdeki neden-sonuç ilişkilerini bilgisayara taşıyarak, değişik koşullar altında gerçek sisteme ait davranışların bilgisayar modelinde izlenmesini sağlayan bir modelleme tekniğidir (Murphy ve Perera 2001).

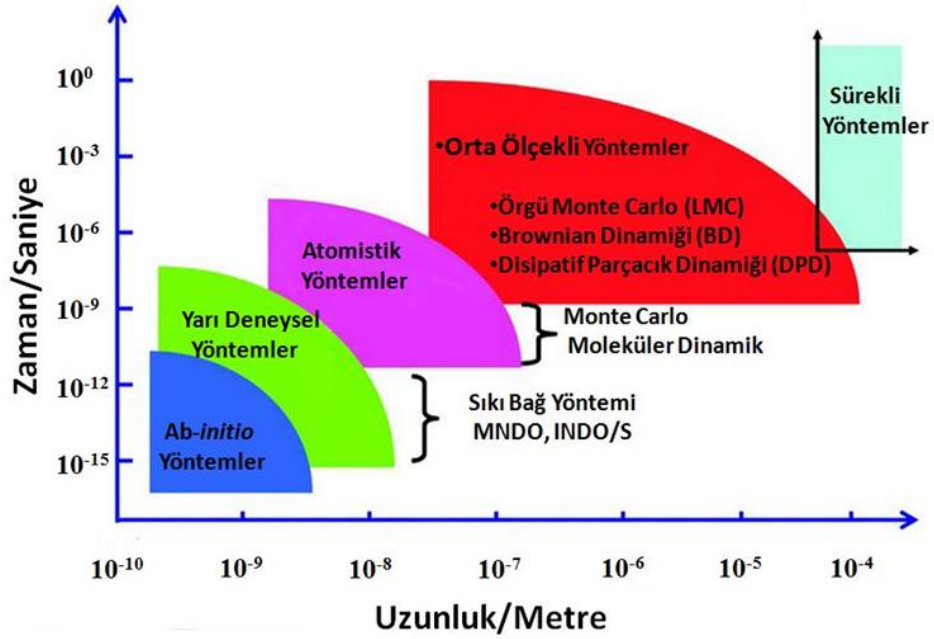
Simülasyon tekniği bir teoriden öte problemlerin çözümünde kullanılan bir metodolojidir (Öztürk 2004). Simülasyon tekniğinin problemlere yaklaşımı sistemin yapısına ve bu yapıya bağımlı olarak kurulacak modele göre değişiklik göstermektedir. Simülasyonun modern anlamda kullanılışı ilk defa John Von Neumann ve Stanislaw Ulam tarafından İkinci Dünya savaşının son yıllarında nükleer silahların geliştirilmesi sırasında olmuştur. Simülasyon tekniği ile analitik olarak çözülmesi çok zor yada mümkün olmayan çok parçacıklı sistemler için Schrödinger denkleminin çözümü gibi problemlere nümerik olarak başarılı çözümler sunmuştur. Bunun yanında gelişen simülasyon teknikleri sayesinde deneysel olarak çok pahalı problemler başarılı bir şekilde çözülebilmekte ve hatta artık bu teknikler sadece fizik, kimya gibi sayısal alanlar da değil sosyal bilimlerde de yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır.

Simülasyon tekniklerini, hesaplamalı kimya alanındaki uygulamalarında *ab-initio* hesaplama tekniğini kullanan Gaussian, Turbomole, NWChem, Avogadro ve Molpro gibi ticari paket programlar öne çıkmıştır. Sonuçların değerlendirilmesinde, görselleştirilmesinde ve grafik çiziminde ise GaussView, Molden, Cylview, Gnuplot ve Xmgrace paket programları yaygın olarak kullanılmaktadır. Molekül simülasyon tekniklerinin tümü üç temel kategoriye ayrılabilir: *ab-initio* elektronik yapı yöntemleri, yarı deneysel yöntemler ve moleküler mekanik yöntemleri. Her bir yöntemin genel özellikleri Tablo 3.1’de özetlenmiştir.

Tablo 3.1: Molekül modelleme tekniklerinin özeti.

Yöntem		Avantajları	Dezavantajları	Kullanım yerleri
Ab-initio	<ul style="list-style-type: none"> - Kuantum fiziğini kullanır. - Matematiksel açıdan ayrıntılıdır 	<ul style="list-style-type: none"> - Geniş çaplı sistemler için kullanışlıdır. - Deneysel verilere dayalı değildir. - Geçiş hallerini ve uyarılmış halleri hesaplar. 	<ul style="list-style-type: none"> - Hesaplama süresi uzun ve hesaplama açısından pahalıdır. 	<ul style="list-style-type: none"> - Küçük sistemler - Elektronik geçişler - Deneysel verileri olmayan sistemler - Yüksek doğruluk gerektiren sistemler
Yarı deneysel	<ul style="list-style-type: none"> - Kuantum fiziğini kullanır. - Deneysel parametreleri kullanır. - Yaygın olarak yaklaşımlar kullanır. 	<ul style="list-style-type: none"> - Hesaplama açısından ab <i>initio</i> yöntemlerine kıyasla daha kısa süre gerektirir. - Geçiş hallerini ve uyarılmış halleri hesaplar. 	<ul style="list-style-type: none"> - Parametreler için ab <i>initio</i> ya da deneysel verilere ihtiyaç duyarlar. - Ab <i>initio</i> yöntemlerine kıyasla daha az doğrudur. 	<ul style="list-style-type: none"> -Orta büyüklükteki sistemler- -Elektronik geçişler
Moleküler Mekanik	<ul style="list-style-type: none"> - Klasik fiziği kullanır. - Denel parametreleri içeren kuvvet alanlarına dayalıdır. 	<ul style="list-style-type: none"> - Hesaplama açısından zahmetsiz ve sınırlı bilgisayar kaynaklarıyla bile hızlı ve ucuzdur. -Enzimler gibi büyük moleküller için kullanılabilir. 	<ul style="list-style-type: none"> -Elektronik özellikleri hesaplamazlar. -Parametreler için ab <i>initio</i> ya da deneysel verilere ihtiyaç duyarlar. 	<ul style="list-style-type: none"> - Büyük sistemler - Bağ kırılması içermeyen sistemler ya da süreçler

Aşağıdaki Şekil 3.8’de verilen simülasyon ölçeğinde problemin boyutu ve geçen zamana göre sınıflandırılması verilmiştir.



Şekil 3.8: Simülasyon ölçeği.

Bu tez çalışmasında hesaplamalı kimya konusundaki teorik çalışmalar nanometre (10^{-9}) boyutlarında ve femtosaniye (10^{-15}) zamanında gerçekleşen atomik boyuttaki etkileşimleri ile ilgilenildiğinden, *ab-initio* tabanlı simülasyon yöntemlerine odaklanacağız. Aynı zamanda *ab-initio* yöntemleri ve yarı deneysel yöntemler kuantum mekaniksel yöntemler olup bu konuda detaylı bilgiler Bölüm 4’de detaylı olarak ele alınacaktır.

3.1.1 Simülasyon Teknikleri Kullanmanın Avantajları

Kimyasal bileşiklerin hesaplamalı kimya yolu ile fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi için yapılan simülasyonlar, deneysel yöntemlere göre aşağıda verilen avantajlara sahiptir.

- Sistemin modeli bir kere kurulduktan sonra farklı durumlar için istenildiği kadar kullanılabilir.

- Simülasyon modeli üzerinde daha sonra yapılacak analiz için veri çoğu zaman gerçek hayatta olduğundan daha ucuza temin edilir.
- Bir sistemdeki dahili karmaşık etkileşimleri inceleme ve bunlar üzerinde deney yapma imkânı sağlar.
- Simüle edilen sistemin ayrıntılı gözlemi, problemin daha iyi anlaşılmasını, daha önceden görülmemiş eksikliklerin giderilmesini, daha etkin fiziksel ve operasyonel sistemin kurulmasını sağlar.
- Simülasyon değişik koşullar altında sistemin nasıl olacağı hakkında çok az veya hiçbir veriye sahip olmadığımız yeni durumlar üzerinde deney yapma amacıyla kullanılabilir.
- Analitik çözümlerin doğruluğunu gerçekleştirmek amacıyla kullanılabilir.
- Simülasyon ile dinamik sistemlerin gerçek zamanı daraltılmış bir zaman dilimi içinde incelenebilir.

3.1.2 Simülasyon Teknikleri Kullanmanın Dezavantajları

Kimyasal bileşiklerin özelliklerinin tanımlanmasında kullanılan simülasyon yöntemlerinin sahip olduğu bazı dezavantajların önde gelenleri;

- Uygulanan yöntemlerin sınırlı kalması.
- Her yöntem her zaman doğru sonuç vermez, yöntem seçimi oldukça önemlidir.
- Genel olarak her sistem için ayrı bir program yazma gereği ortaya çıkabilir.
- Simülasyon dillerinin varlığı bunu bir ölçüde ortadan kaldırmıştır.
- Araştırmacılar simülasyon tekniklerini öğrendikten sonra analitik çözüm teknikleri var olmasına ve daha uygun olmasına rağmen simülasyona başvurabilir.

şeklinde verilebilir.

3.2 Moleküler Orbital Teorisi

3.2.1 Tarihçe

Moleküler orbital teorisi 1927 yılının sonlarına doğru başta Friedrich Hund, Robert Mulliken, John C. Slater ve John Lennard-Jones'in çabalarıyla geliştirilmiştir (Coulson 1952). Başlangıçta bu teori Hund-Mulliken teorisi olarak adlandırılmıştır. Orbital kelimesi ilk defa 1932 yılında Mulliken tarafından kullanılmıştır (Mulliken 1966). Moleküler orbital teori 1933 yılında literatürde geçerli ve oldukça kullanışlı bir teori olarak yerini almıştır (Hall 1991). Moleküler orbital dalga fonksiyonu ile ilgili ilk hesaplama 1938'de Charles Coulson tarafından H₂ molekülü için yapılmıştır (Coulson 1938). 1950' li yıllarda, moleküler orbitaller, öz uyumlu alan Hamiltoniyenin dalga fonksiyonları olarak tanımlanmıştır. Bu noktadan sonra moleküler orbital teorisi hassas ve tutarlı bir hale gelmiştir (Hall 1950). Başlangıçta bu yaklaşım her ne kadar atomlar üzerinde kullanılsa da daha sonra Hartree-Fock tarafından moleküller üzerindeki hesaplamalarda kullanılmışlardır. Moleküler orbital teorisinin moleküller üzerinde yapılan hesaplamalarda etkili kullanımı Roothaan-Hall tarafından yapılan yaklaşımla olmuştur. Bu gelişmeler birçok *ab-initio* kuantum kimyasal yöntemin geliştirilmesine sebep olmuştur. Buna paralel olarak bazı deneysel parametreler hesaba dahil edilerek yarı deneysel kuantum kimyasal hesaplama teknikleriyle moleküler orbital teorisine katkılar olmuştur (Jensen 1999).

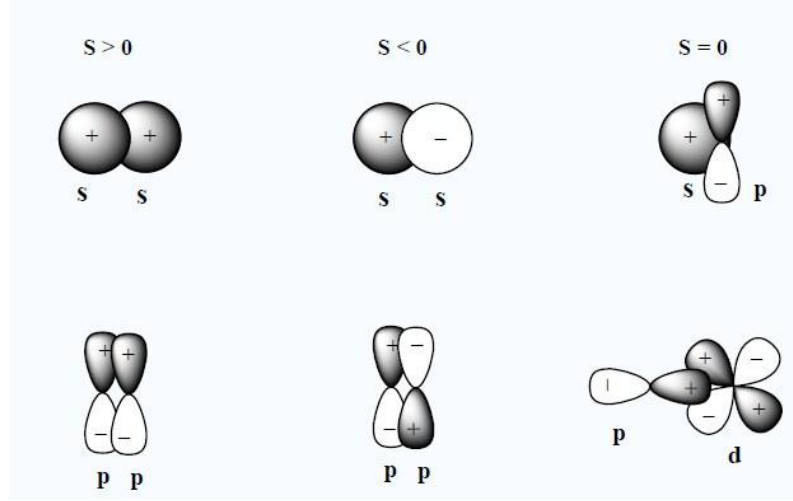
3.2.2 Teori

Moleküler orbital teori atomik orbitallerin birbirleri ile etkileşimlerini ve bunun sonucu olarak molekül orbitalleri oluşumu üzerine kurulan ve özellikle kovalent bağları açıklamada oldukça başarılı olan bir teoridir. Kuantum fiziğinden yararlanarak orbitallerin hangi durumlarda bağ oluşturacaklarını veya oluşturamayacaklarını açıklamaya çalışır. Moleküler orbital teorisine göre, molekülü oluşturan atomik orbitaller birbirleriyle etkileşerek kendi özelliklerini kaybederek meydana getirdikleri yeni moleküle ait orbitaller oluştururlar. Moleküler orbitaller olarak adlandırılan bu orbitaller, atomik orbitallerin doğrusal birleşiminden oluşurlar.

İlk olarak atomik orbitallerde yer alan bu elektronlar, artık bu moleküler orbitallere yerleşirler (Ölmez ve Yılmaz 2008; Kaya 2008).

Elektronlar çekirdek etrafında belirli enerji düzeylerinde bulunur. Elektronların çekirdek etrafında bulunma olasılığının en yüksek olduğu bu bölgelere orbital denir. Moleküler orbitaller, atomik orbitallere benzer şekilde matematiksel dalga fonksiyonları ile tanımlanabilir, farklı enerji değerlerine ve farklı şekillere sahip olabilirler. Moleküldeki toplam orbital sayısı, molekülü oluşturan atomik orbitallerin sayısına eşittir. Moleküller meydana gelirken, atomlar gerekli bağ mesafesinde birbirlerine yaklaştıklarında molekül oluşmadan önce atomlarda bulunan atomik orbitaller karışarak moleküle ait orbitalleri oluştururlar. Molekül oluşuktan sonra atomik orbitallerden bahsedilemez. Elektronların atomik yörüngelere yerleştirilmesinde kullanılan Pauli ilkesi ve Hund kuralları, elektronların moleküler orbitallere yerleştirilmesinde de aynı şekilde kullanılır.

Bu ilkelere göre bir moleküler orbitalde aynı kuantum durumunda en fazla zıt spinli iki elektron bulunabilir ve elektronlar orbitallere yerleşirken önce en düşük enerjili moleküler orbitale yerleşir. Aynı enerji seviyesine sahip moleküler orbitallere önce elektronlar paralel spinli olarak birer birer yerleştirilirler. Açısal kuantum sayısına bağlı olarak atom orbitallerinin *s*, *p*, *d* ve *f* ile isimlendirildikleri gibi, moleküler orbitaller de σ , π , δ ile gösterilir (Özkar ve diğ. 1999). Atomik orbitallerin etkileşebilmesi için ilk şart atomların birbirine yaklaşmasıdır. İkinci olarak, enerjileri birbirine eşit yada yakın olan orbitaller birbiriyle etkileşebilirler. Orbitallerin enerjileri birbirine ne kadar yakın olursa etkileşme o kadar güçlü olacaktır. Üçüncü olarak ise, atomik orbital overlap (örtüşme) integralleri sıfırdan farklı olmalıdır. Atomik orbitallerin dalga fonksiyonları ϕ_1 ve ϕ_2 olmak üzere, overlap integrali, $S = \int \phi_1 \cdot \phi_2 d\tau$ formunda ifade edilir. Örtüşen orbitallerin lopları aynı işaretli ise overlap integralinin işareti pozitif, farklı işaretli ise negatiftir. Her iki durum içinde sonuç sıfırdan farklıdır. Fakat bir orbital, diğer bir orbitalin zıt işaretli iki lobu ile eşit oranda örtüşüyor ise, örtüşme integrali sıfırdır. Bazı orbitaller arasındaki örtüşmeler Şekil 3.9'da görülmektedir.



Şekil 3.9: Orbital örtüşmeleri.

Moleküler orbitaller; bağ orbitalleri ve bunlara karşılık gelen karşı bağ orbitalleri olmak üzere iki tür bağ orbitalinden meydana gelir. Pozitif örtüşmede çekirdekler arasındaki bölgede elektron bulunma olasılığı vardır. Bu durum çekirdekleri birbirine yaklaştıracı bir etki yaptığını gösterir. Bu nedenle pozitif örtüşmede oluşan moleküler orbitale “Bağ Moleküler Orbital” (BMO) denir. Negatif örtüşmede, çekirdekler arasındaki bölgede düğüm düzlemi oluşur. Bu çekirdekleri birbirinden uzaklaştıracı etki göstererek negatif örtüşmede oluşan molekül orbitallerine “Karşı Bağ Moleküler Orbital” (KBMO) denir. Örtüşmenin sıfır olduğu durumlarda atomik orbitaller etkileşmez ve olduğu gibi kalır. Bu moleküler orbitaller ise “Bağ Yapmayan Moleküler Orbital” (BYMO) olarak tanımlanır (Ölmez, Yılmaz, 2004; Kaya, 2008).

Bir moleküle ait moleküler orbital enerji diyagramından yola çıkarak molekülün kimyasal özellikleri hakkında yorum yapılması mümkündür. Kimyasal tepkimelerin büyük bir kısmı moleküller arasında elektron alış-verişi şeklindedir. Bu etkileşim genellikle HOMO-LUMO adı verilen moleküler orbitaller arasında gerçekleşir.

3.2.2.1 HOMO-LUMO Moleküler Orbitalleri

HOMO ve LUMO orbitalleri frontier moleküler orbitalleri (FMOs) olarak da bilinir. HOMO moleküler orbitali (Highest Occupied Molecular Orbital) elektronlar tarafından doldurulmuş olan en yüksek dolu olan orbitali temsil ederken, LUMO orbitali (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ise doldurulmamış olan en düşük

orbital olarak tanımlanır. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı ise HOMO-LUMO band aralığı (gap) olarak adlandırılır. Frontier moleküler orbital teorisi Kenichi Fukui tarafından 1950 yılında ortaya atılmıştır. LUMO orbitalleri molekülün elektron alma, HOMO ise elektron verme kabiliyetini temsil eder (Kavitha ve diğ. 2010). Frontier moleküler orbitalleri quantum kimyasında, molekülün global ve lokal özelliklerinin tanımlanmasında rol oynayan önemli parametrelerdir. HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki aralık ne kadar büyükse yüksek enerji durumlarını elektron akışı daha az olacağı için molekül daha sert ve reaktivitesi daha az olur. Diğer taraftan HOMO-LUMO aralığı ne kadar küçük olursa molekül daha yumuşak ve reaktivitesi o kadar fazla olur.

3.3 Moleküler Modelleme Yöntemleri

3.3.1 Moleküler Mekanik Yöntemler

Klasik mekanik (Newton mekaniği) yasalarını kullanarak genelde proteinler ya da polimerler gibi çok büyük ve simetrik olmayan kimyasal sistemlerin molekül yapılarını tayin etmek için kullanılan yöntemlere Moleküler mekanik yöntemler adı verilir.

Moleküler mekanik (MM) yöntemler ile hesaplama yapılırken, elektron etkileşimleri doğrudan hesaba katılmaz. Bunun yerine sistemdeki çekirdekler arasındaki etkileşimleri dikkate alır. Elektronik etkiler dolaylı bir şekilde hesaplama dahil edilir. Bu durum moleküler mekanik yöntemleri ile yapılan hesaplamaları zaman ve hız olarak oldukça avantajlı hale getirir. Diğer taraftan elektronik etkiler hesaba katılmadığı için kimyasal problemlerin çözümü bu yöntem ile yapılamaz (Foresman ve Frisch 1996).

Bu eksikliklerine rağmen, moleküler mekanik, kuantum ve sürekli mekaniği arasında bağ kurarak, enerjik materyallerdeki ‘mezoskopik’ etkileri incelemek için yaygın olarak kullanılır. Klasik potansiyel enerji yüzeylerinde reaksiyon ve dissosiasyonun modellenmesi (Chambers ve Thompson 1995), dengedeki kristal özellikler üzerine çalışmalar (Dzyabchenko ve diğ. 1996 Filippini ve Gavezotti 1994), kristaller ile

kusurlar arasındaki vurma etkileşimlerinin dinamik incelemeleri (Phillips ve diğ. 1993) ve moleküler kristallerdeki patlamaların simülasyonu (Soulard 1996) gibi çalışmalar Moleküler mekanik yöntemlerin uygulamalarından bazılarıdır.

Moleküler mekanik yöntemlerde molekülün içinde yer alan atomların hareketlerinin potansiyel enerjisi, $V = V_{\text{gerilme}} + V_{\theta} + V_{\text{vdw}} + V_{\text{es}} + V_{\text{w}}$ şeklinde beş terimin katkısıyla hesaplanır.

Burada, V_{gerilme} : bağların esneyip gerilmesinden, V_{θ} bağların bükülmesinden, V_{vdw} Van der Waals etkileşimlerinden, V_{es} elektrostatik etkileşimden ve V_{w} molekül içindeki tekli bağların dönmesinden (internal rotation) kaynaklanan terimlerdir.

Moleküler mekanik modelleri kullanan MM1, MM2, MM+, CHARM, MMFF gibi farklı paket programları literatürde yer almaktadır (Woodward 1972).

3.3.2 Elektronik Yapı Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri ile yapılan hesaplamalarda, moleküler mekaniğin aksine klasik mekanik yasalarının yerine, kuantum mekaniği yasaları kullanılmaktadır. Kuantum mekaniği Schrödinger denkleminin çözülmesi ile bir sistemin enerjisinin ve diğer birçok özelliğinin bulunabileceği düşüncesi üzerine kurulduğundan, elektronik yapı yöntemleri sistemin davranışını temsil eden ilgili Schrödinger denklemini çözmeyi amaçlar. Diğer taraftan bu denklemin çok parçacıklı sistemler için günümüzde kesin ve tam bir çözümü henüz mümkün olmadığından, elektronik yapı yöntemleri bu denklemin çözümünü bulmak için bazı yaklaşımlar kullanırlar. Elektronik yapı yöntemleri yarı deneysel (semi-empirical) ve *ab-initio* yöntemler olarak iki gruba ayrılmıştır. Fakat son yıllarda Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi yöntemi (Density functional theory, DFT) elektronik yapı yöntemlerinin üçüncü bir grubu olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde en çok tercih edilen yöntemler ise *ab-initio* ve DFT yöntemlerinin birleştirilmesiyle oluşan hibrit yöntemlerdir (Foresman ve Frisch 1996).

3.3.2.1 Ab-initio Elektronik Yapı Yöntemleri

Hesaplamalı kimyada farklı kuantum mekaniksel metotlara dayalı olarak hesaplama yapan programlar, moleküler Hamiltonian ve ilgili Schrödinger denklemini çözmeye yönelik çalışmaktadır. Bu bilgisayar programlarının kullandığı yöntemlerden biri de hesaplama yaparken, çözülen denklemlerde hiçbir deneysel veya yarı deneysel parametre kullanmaksızın bu parametreleri doğrudan teorik prensiplerden elde ederek çözüme ulaşmaya çalışan *ab-initio* hesaplama yöntemidir. *Ab-initio* yönteminde genellikle karmaşık bir fonksiyonun daha basit fonksiyonlara indirgenmesine yönelik matematiksel yaklaşımlar kullanılır (Young 2001). *Ab-initio* hesaplamaları, sadece kuantum mekanik yasalarına, elektronların ve çekirdeğin kütleleri ve yükleri, ışık hızı ($c=2.998 \times 10^8$ m/s), Planck sabiti ($h=6.626 \times 10^{-34}$ J.s) gibi bazı fiziksel sabitlerin değerlerine bağlı olarak yapılır.

Ab-initio hesapları genel olarak çok iyi nitel sonuçlar verir ve molekül küçüldükçe nitel sonuçların kesinliği artar. *Ab-initio* yöntemlerinin avantajı, bütün yaklaşımlar yeterli küçüklükten yola çıkılarak yapıldığında kesin bir sonuca yaklaşıyor olmasıdır. Bu yöntemin dezavantajı ise hesaplanabilir sistemlerin boyutu iş yükünün fazlalığı nedeniyle yaklaşık 100 atom civarında olmasıdır. Atom sayısı arttıkça maliyet artar, yani daha güçlü bilgisayar donanımına ve zamana ihtiyaç duyarlar.

Ab-initio yöntemlerini yarı deneysel yöntemlerle kıyasladığımız zaman hesaplama maliyetleri ve elde edilen sonuçların hassasiyeti açısından büyük farklılıklar ihtiva eder. Yarı deneysel yöntemlerde incelenecek sisteme uygun parametreler seçildiğinde sonuca oldukça hızlı bir şekilde ulaşır ve çok hassas olmasa da kabul edilebilir derecede çözümler sunar. *Ab-initio* yöntemleri ise hesaplama maliyeti olarak dezavantajlı gibi dursa da, incelenen sistem için yaptığı yaklaşımlar ile oldukça hassas sonuçlar elde edilmesini sağlaması bakımından oldukça avantajlıdır.

3.3.3 Yarı Deneysel Yöntemler

Şekil 3.8' de verilen simülasyon ölçeği grafiğinde de görüldüğü gibi bu yöntem *ab-initio* ve moleküler mekanik yöntemleri arasında ki bölgede yer alır. Bu yöntem hesaplamaları kuantum mekaniksel yöntemlere dayalı olarak yapar. Yarı-

deneysel hesaplama tekniklerinin çoğunda, sistemin sahip olduğu tüm orbitalleri küresel simetrik olarak ele alırlar ve sadece valans elektronlarını göz önünde bulundururlar.

Diğer taraftan bu yöntemle yapılan hesaplama algoritmasında moleküler parametrelerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar, verecek parametreler mevcuttur (Donald 1984). Mesela yarı deneysel yöntemler Coulomb ve değiş-tokuş etkileşim integrallerini çözmek yerine deneysel parametrelerini kullanılır. Böylece bu yöntemlerde ilgili parametreye ait hesaplama yapmadığı için oldukça hızlı ve basit bir şekilde yaklaşımlar yaparak Schrödinger denklemini sonuçlandırmaktadır. Fakat bunun olabilmesi için moleküler mekanikte olduğu gibi incelenen sistem için tüm parametrelerin doğru ve hassas bir şekilde seçilmesi gerekmektedir.

Hesaplamalarda kullanılan parametrelerin incelenen sistem için uygunluğu ölçüsünde Schrödinger denkleminin çözmek için yapılan hesaplamalar ile iyi sonuçlar elde etmek mümkün olacaktır. Literatürde öne çıkan yarı deneysel yöntemlerden bazıları şunlardır; MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap), AM1 (Austin Model), PM3 (Parametric Model 3), PM5 (Parametric Model 5). Yarı deneysel hesaplamalar, organik kimyada orta büyüklükteki moleküllerin tanımlanmasında oldukça başarılı olmuştur. Bununla beraber bu yöntem farklı parametre tanımlamalarıyla nano yapı (Mudar 2007) ve katıların (Mudar 2009) tanımlanmasında dahi kullanılmıştır. Yarı-deneysel hesaplama teknikleri yüzlerce atomdan oluşana büyük sistemlerin özelliklerinin incelenmesinde bir öngörü sağlamak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.4 Çok Parçacık Problemi

Çok parçacık problemi, çok sayıda birbiriyle etkileşen parçacıktan oluşan mikroskopik sistemlerin özelliklerine ilişkin fiziksel problemleri içine alan çok geniş bir kategorinin genel adıdır. Geçtiğimiz yüzyılın en önemli ve aynı zamanda en zor problemlerinden biri atomlar, moleküller ve katılar gibi çok-parçacıklı sistemlerin özelliklerinin kesin ve tam olarak tanımlanabilmesi olmuştur. Bu noktadaki çalışmalar günümüzde de yoğun olarak sürdürülmektedir.

Çok parçacıklı sistemlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini tam olarak tanımlanabilmesi, sistemin elektronik özelliklerinin belirlenebilmesi ile mümkündür. Elektronik özellikler malzemenin atomik boyutlardaki (1 Å mertebesinde) etkileşimleri ile ilgili olduğundan, malzemeleri oluşturan atomların özellikleri incelenirken kuantum mekaniği yasaları kullanılır (Akkuş 2007). Çok parçacık problemini çözmekte yaygın olarak kullanılan üç yöntem vardır:

1. Dalga fonksiyonları metodu, çeşitli yaklaşımlar ile çok-elektron dalga fonksiyonunu bulmaya dayanır,

2. Green fonksiyonları yöntemi,

3. Elektronik yoğunluk metodu, Bu yöntemde başlangıç noktası olarak elektron yoğunluğu kullanılır.

Zamandan bağımsız bir kuantum sisteminin özellikleri (3.1) eşitliği ile verilen zamandan bağımsız Schrödinger (Schrödinger 1926) denklemi çözülerek hesaplanabilir:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N) . \quad (3.1)$$

Burada, \hat{H} incelenecek olan kuantum mekaniksel sistemin Hamiltoniyeni, $\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N)$ çok parçacıklı sistemin dalga fonksiyonu, E ise sistemin toplam enerjisidir. Literatürde hidrojen atomu, bilinen bir kutu içindeki parçacık veya harmonik salıncı problemleri gibi çok az sayıdaki basit sistem için bu denklemin çözümü analitik olarak mümkündür. Hamiltoniyen ifadesi 3.2 eşitliğinde verildiği gibidir:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_i + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ii} + \hat{V}_{ei} + \hat{V}_{ext} . \quad (3.2)$$

Burada, \hat{T}_e elektronların kinetik enerji terimi

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 , \quad (3.3)$$

\hat{T}_i iyonların kinetik enerji terimini

$$\hat{T}_i = \sum_{j=1}^M -\frac{1}{2} \nabla_j^2, \quad (3.4)$$

\hat{V}_{ee} elektron-elektron etkileşim enerji terimini

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (3.5)$$

\hat{V}_{ii} iyon-iyon etkileşim enerji terimini

$$\hat{V}_{ii} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}, \quad (3.6)$$

\hat{V}_{ei} elektron-iyon etkileşim enerjisi terimini

$$\hat{V}_{ei} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}, \quad (3.7)$$

ve \hat{V}_{ext} tüm parçacıkların dış alandaki enerji terimlerini

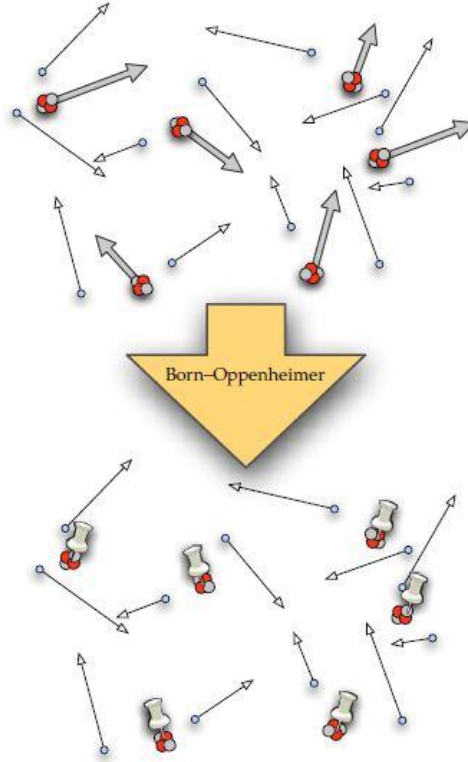
$$\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{ext}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots), \quad (3.8)$$

ifade etmektedir.

3.4.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Çok parçacıklı sistemler için analitik çözümü olmayan karmaşık problemlerin çözümüne ulaşmak için ilk katkı 1927 yılında Born ve Oppenheimer tarafından yapılmıştır. Born-Oppenheimer yaklaşımın da elektron ve iyonların (çekirdeklerin) hareketleri ayrı ayrı incelenir (Born ve Oppenheimer 1927).

Adyabatik yaklaşım olarak da bilinen Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, iyonlar elektronlar ile kıyaslandığında 1836 defa daha ağır oldukları için iyonların hareketleriyle karşılaştırıldığında çok daha hızlı parçacıklar olduklarından, elektronlara göre düşük hızlarda hareket eden iyonların hareketsiz olduğu ve iyonun kinetik enerjisinin sıfır olduğu kabul edilir. Bu yaklaşımın basit modellesi Şekil 3.10’da gösterildiği gibidir. İyonlar elektronların anlık pozisyonlarından etkilenmezler. Ancak elektronların ortalama hareketlerinden etkilenebilirler. Dolayısıyla, iyonlar sadece elektronların oluşturduğu ortalama alanda hareket edebilirler ve elektronların tek tek ani hareketleri Şekil 3.10’da da modellendiği gibi iyon pozisyonlarını değişmez bırakır.



Şekil 3.10: Born-Oppenheimer yaklaşımının basit modellemesi.

Born-Oppenheimer yaklaşımı ile (3.1) eşitliğinde verilen Schrödinger denkleminin çözümü kolaylaşır, iyonlar kararlı olduklarından iyonlara ait kinetik enerji terimi sıfır alınabilir ($\hat{T}_i = 0$). İyon-iyon etkileşim enerji terimleri de sabit olacağından uygun bir referans enerji seçimi ile sıfır olur ($V_{ii} = 0$). Sistemin içinde bulunduğu dış alan da sıfır alınırsa ($V_{ext} = 0$) bu durumda (3.2) eşitliğindeki ifade;

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ei} , \quad (3.9)$$

şekline indirgenmiş olur. Aynı zamanda (3.9) eşitliğinde verilen Schrödinger denkleminin kütlelen bağımsız bu yeni şekli elektronik Schrödinger denklemi veya elektronik Hamiltoniyen olarak da isimlendirilir. Fakat bütün bunlara rağmen elektronik Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zordur.

3.4.2 Hartree Yaklaşımı

Çok parçacıklı sistemler için Schrödinger denkleminin çözümüne bir sonraki katkı Hartree' den geldi. Aynı zamanda elektronik Hamiltoniyen olarak adlandırılan (3.9) bağıntısı, (3.1) denkleminde yerine konulduğu zaman sistemdeki elektronlar için Schrödinger denklemi,

$$(\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee})\Psi_e = E_e \Psi_e , \quad (3.10)$$

şeklinde yazılır. Burada elektronik Hamiltoniyeni daha açık bir şekilde yazarsak,

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi_e = E_e \Psi_e , \quad (3.11)$$

bağıntısı elde edilir. 1928 yılında Hartree (Hartree 1928), bu haliyle bile çözülmesi mümkün olmayan elektronik Schrödinger denkleminin çözümünü daha da basitleştirecek bir yaklaşım ileri sürdü. Hartree yaptığı yaklaşım ile, çok-cisim dalga fonksiyonlarının formu hakkında bir varsayım yaparak (3.13) eşitliğinde olduğu gibi çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonun, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılabileceğini öne sürdü. Böylece Ψ çok-elektron Schrödinger denklemi, χ tek-elektron Schrödinger denklemine indirgenerek daha da basitleştirilmiştir.

Bu yapılırken Schrödinger denkleminde, elektron-elektron etkileşimlerinin toplamı direkt olarak eklenmez, bunun yerine bir elektron üzerine öteki elektronların ortalama etkisi denkleme eklenir. Bu durumda, çok parçacıklı sistem için enerji operatörü yazılabilir, ancak bu operatöre karşılık gelen dalga fonksiyonu

bilinmemektedir. Bu yüzden sistemin gerçek dalga fonksiyonuna en yakın yaklaşık dalga fonksiyonu elde edilmeye çalışılır.

Bu yaklaşıma göre elektronik dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \chi_i(\vec{r}_i) , \quad (3.12)$$

şeklinde ki (3.12) eşitliği ile ifade edilir. N elektronlu sistem için, N tane denklem vardır. N tek elektron dalga fonksiyonlarının her biri, çarpım şeklinde çok elektron dalga fonksiyonunu oluşturur. Burada, i . elektrona etki eden potansiyel $V_i(\vec{r})$,

$$V_i(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (3.13)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlik potansiyelin, iyon potansiyeli ($V_{iyon}(\vec{r})$) ile Hartree potansiyelinin toplamı olduğunu ifade eder. Buradan (3.12) eşitliğini kullanarak iyon ve Hartree potansiyellerini sırasıyla;

$$V_{iyon}(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|} , \quad (3.14)$$

$$V_H(\vec{r}) = -\int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} , \quad (3.15)$$

şeklinde elde edilir. Bu yaklaşıma göre sistemdeki i . elektrona etkiyen Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimi;

$$\rho(\vec{r}') = \sum_{i \neq j} |\Psi_j(\vec{r}')|^2 , \quad (3.16)$$

olarak verilir.

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \quad (3.17)$$

Eşitlik (3.17)'de tanımlanan Hamiltoniyen ve (3.12) eşitliğinden elde edilen tek elektron dalga fonksiyonları (3.10) eşitliğinde yerine konulduğunda elde edilen bağıntıya Hartree yaklaşımı adı verilir.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{\Psi_j(\vec{r}')^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(r) . \quad (3.18)$$

Eşitlik (3.18)'de verilen yaklaşım öz uyumlu alan (self-consistent field, SCF) yöntemi ile çözümlenerek, sistemin dalga fonksiyonları elde edilebilir. SCF yöntemine göre, minimum enerjili moleküler orbitaller aynı orbitallerden dolayı oluşan elektrik alana neden olurlar. Sonuç olarak, burada kendi alanı ile uygunluk söz konusudur. Öz uyumlu alan yöntemiyle perdelenmiş alan yaklaşımı kullanılarak çok elektronlu problem tek elektronlu probleme indirgenir, çözüm yapılır. Bu yöntemde, sistemin herhangi bir elektronunun, sistemdeki çekirdeklerin ve diğer elektronların ortalama bir alanda hareket ettiği varsayılır. Bu yöntem deneysel sonuçlar ile uyumludur (Hartree 1928).

Hartree yaklaşımının iki büyük eksikliği vardır. Birincisi değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini hesaba katmaması, ikincisi ise Pauli dışarlama ilkesini sağlamamasıdır. Pauli dışarlama ilkesine göre elektronlar fermiyon oldukları için, iki elektron birbirleriyle yer değiştirdiğinde dalga fonksiyonunun işaret değiştirmesi gerekmektedir. Fakat (3.12) eşitliğinde görüldüğü gibi elektronik dalga fonksiyonu, tek elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır ve herhangi iki elektronun yer değiştirmesiyle simetrik kalır. Oysa Pauli dışarlama ilkesine göre bu durumda elektronik dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Bu eksikliklerinden dolayı Hartree yaklaşımı günümüzde çok az kullanılmaktadır.

3.5 Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree yaklaşımındaki eksiklikleri gidermek ve yaklaşımı kullanılabilir hale getirmek için Fock bazı çalışmalar yapmıştır. Fock 1930 yılında antisimetrikliği

sağlayabilmek için sistemdeki elektronların hareketini ayrıştırarak, birbiriyle etkileşmeyen elektron orbitallerine karşılık gelen dalga fonksiyonlarını temsil eden bir düzeltme yaptı (Fock 1930). Elektronlardan oluşan bir sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışarlama ilkesi gereği iki elektronun yer değiştirmesi altında, (3.19) denkleminde verilen eşitliği sağlamalıdır.

$$\chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) . \quad (3.19)$$

Bu eşitliği sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinantıdır (Slater 1930). Hartree-Fock yaklaşımında çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamları halinde yazarak anti simetrikliği sağlamak için aynı zamanda elektronların değiş tokuşunun fiziksel tanımı olan (3.20) eşitliği ile verilen Slater determinantından faydalanılır.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \chi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \chi_1(\vec{r}_N) \\ \chi_2(\vec{r}_1) & \chi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \chi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_N(\vec{r}_1) & \chi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} . \quad (3.20)$$

Burada, $\chi_i (i=1,2,..N)$ atomik orbitalleri, $\vec{r}_j (j=1,2,..,N)$ elektronların konum vektörlerini ve N sistemdeki parçacık sayısını ifade etmektedir. $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ sabiti ise normalizasyon katsayısıdır. Determinanttaki $\chi_i(\vec{r}_j)$ tek elektron dalga fonksiyonlarıdır. Buradan yola çıkarak Hartree-Fock denklemini tekrar düzenleyecek olursak (3.21) eşitliği elde edilir;

$$\left[\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right) + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \Psi_i(\vec{r}) - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.21)$$

Burada, eşitliğin üçüncü terimi değiş tokuş terimidir ve bu ifadedeki σ_i ve σ_j terimleri spinleri temsil etmektedir. Bu yeni yaklaşımın çözüme sunduğu katkıları;

tek elektron dalga fonksiyonlarını içeren bir Slater determinantı kullanarak anti simetrikliği hesaba katması, yaklaşımın varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme fonksiyonu kullanması olarak sıralanabilir. Diğer taraftan Hartree-Fock yaklaşımının, elektronlar arasındaki korelasyon etkileşimi göz önüne alınması ise bu yaklaşımın dezavantajıdır. Korelasyon hesaba katılmadığı için bu yöntemle yapılan hesaplamalarda enerji gerçek değerinden büyük çıkar (Sholl ve Steckel 2009). Kısaca özetlenecek olursa, bu yaklaşım ile yapılan, başlangıçta seçilen anti simetrikliği sağlayan bir deneme fonksiyonundan yola çıkarak iteratif işlemler yaparak çözüme ulaşmaya çalışmaktır. Yapılan bu hesaplama SCF yaklaşımına göre yakınsaklık limiti sağlanıncaya kadar devam eder.

3.5.1 LCAO Yaklaşımı

Birçok fiziksel sistem lineer sistem olarak modellenabilir (Huhey 1997). Bu modellemeye dayanarak burada yapılan başka bir yaklaşımda her bir moleküler orbitalin, atomik orbitallerin lineer kombinasyonu halinde düşünülmesidir. Bu yaklaşıma literatürde LCAO (linear combination of atomic orbitals) yaklaşımı adı verilir. Dolayısıyla bir moleküle ait tek orbital (3.22) eşitliği ile ifade edilir;

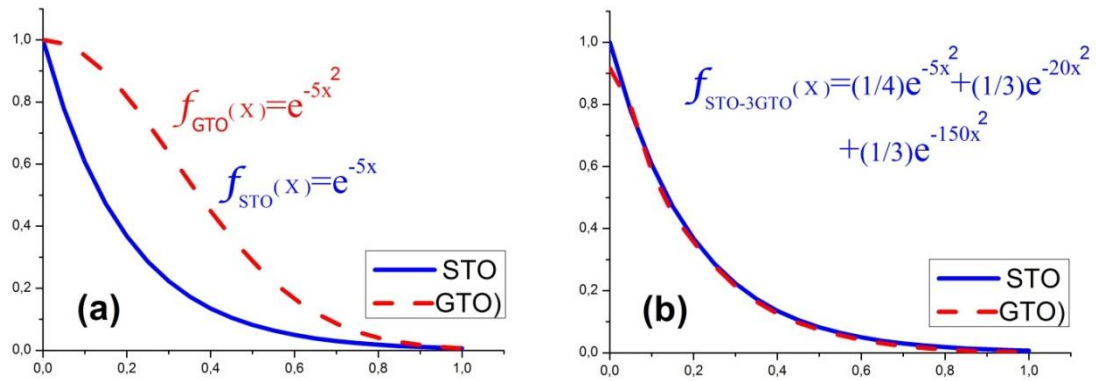
$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu}(\vec{r}) . \quad (3.22)$$

Burada, N atomik orbitallerin sayısı, $\chi_{\mu}(\vec{r})$ baz fonksiyonlarını temsil eder. Moleküler orbital katsayıları olarak adlandırılan $c_{\mu i}$ parametreleri ise genişleme katsayılarıdır. Bu yaklaşım yardımıyla problem, (3.21) eşitliğinde verilen denklemi çözecek en iyi fonksiyonu bulmak yerine, problemin çözümünü cebirsel olarak oldukça kolaylaştıran en iyi lineer katsayıları bulma problemine dönüşür. Atomik yapıda elektronların s, p, d, f gibi atomik orbitallere yerleştiğini biliyoruz. Denklemdaki χ_{μ} terimini bu atomik orbitaller olarak kabul edebiliriz. Aslında bunlar Gaussian baz fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarıdır. “Gaussian Basis Functions” x, y, z cinsinden polinomların r^2 ’li bir eksponensiyel ile çarpımdır ve (3.23) eşitliğinde verilen form’a sahiptirler;

$$x^l y^m z^n \exp(\alpha r^2) . \quad (3.23)$$

Bu ifadede α , fonksiyonun büyüklüğünü gösteren bir sabit sayıdır. Polinomun derecesine göre bu fonksiyonlar s, p, d vs. diye adlandırılırlar. Bu fonksiyonlar (orbitaler), polinomların üslerindeki sayıların ($l + m + n$) toplamı 0 ise s, 1 ise p ve 2 ise d olarak adlandırılırlar. Atomik orbitaler ifade edilirken farklı tür matematiksel fonksiyonlar kullanılabilir. Moleküler dalga fonksiyonu için, molekülü oluşturan atomların elektronik orbitaleri doğal bir baz seti fonksiyon kümesi oluştururlar. Günümüzde yaygın olarak kullanılanlardan biri Slater tipi orbital (STO) diğeri ise Gaussian tipi orbitaler (GTO) olmak üzere iki önemli temel küme geliştirilmiştir;

$$\chi_{STO}(\vec{r}) \approx Ce^{-\alpha r} . \quad (3.24)$$



Şekil 3.11: a) Üstel ve Gaussian fonksiyonların karşılaştırılması, b) Üstel fonksiyon ile üç Gaussian fonksiyonunun toplamı.

Slater tipi orbitalerin temeli (3.24) eşitliğinde verilen forma sahip hidrojen dalga denkleminde dayandırılır. Üstel fonksiyonlarda nümerik hesaplama yapmak çok zor olduğundan, Gaussian gibi pek çok kuantum mekaniksel teorik hesaplamalar yapan elektronik yapı hesaplama programları Gaussian tipi fonksiyonları kullanarak (Foresman ve Frisch 1996) bu fonksiyonların lineer kombinasyonu ile Slater tipi orbitalere yaklaşımlar yapar (Gill 1994);

$$\chi_{STO}(\vec{r}) \approx \chi_{\mu} = \sum_{\nu} d_{\mu\nu} e^{-\alpha_{\nu} r^2} . \quad (3.25)$$

Burada, χ_{STO} slater tipi atomik orbitaler ve $d_{\mu\nu}$ büzülme katsayısıdır. Şekil 3.11'de görüldüğü gibi, Gaussian tipi fonksiyonlar, çekirdeğe yakın yerler haricinde Slater

tipi orbitallere uygun yaklaşımlar yapar. Bundan dolayı en az üç farklı α katsayısına sahip exponansiyel Gaussian tipi fonksiyon verilmelidir. Denklem (3.25) eşitliğinde verilen exponansiyel α_v ve $d_{\mu v}$ katsayıları Slater tipi fonksiyona fit edilerek ya da moleküller, küçük molekül yada atom üzerinden *ab-initio* hesaplamalarıyla enerji optimizasyonu yapılmasıyla elde edilebilir. Bu katsayılar belirlendikten sonra standart baz setleri tanımlanır ve bu baz setleri diğer başka moleküllerin hesaplanmalarında kullanılır. Dolayısıyla moleküler bir sistemde kimyasal problemleri çözmek için kuantum kimyasal hesaplama yapan paket programlar, optimizasyonu yapılmış Gaussian tipi fonksiyonları içeren baz setleri seçilmesini sağlamaktadırlar.

3.5.2 Varyasyon Metodu

Hartree-Fock denkleminin temel özelliklerinden biri de denklemin varyasyonel olmasıdır. Bu yaklaşımda varyasyon yöntemi, enerjinin minimize edilmesi için kullanılır. Bu yöntem hesaplamalarda (3.26) eşitliğinde verilen ifade ile tanımlanır;

$$E_0 = \frac{\int \psi_0^* H \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau} . \quad (3.26)$$

Burada, E_0 minimum enerjiyi, ψ_0 temel durum moleküler dalga fonksiyonunu temsil etmektedir. Bu eşitlikte, ψ_0 yerine herhangi bir başka ψ moleküler dalga fonksiyonunu koyarak enerji hesaplanırsa, elde edilen enerji mutlaka ψ_0 'a karşılık gelen E_0 'dan yani molekülün temel durum enerjisinden daha büyük olacaktır. Varyasyon metodu bu $E_\psi \geq E_0$ ilişkisine dayanır. Moleküler dalga fonksiyonları (3.26) eşitliğinde yerine yerleştirilerek bunlara karşılık gelen enerjiler hesaplanır. Denediğimiz ψ moleküler dalga fonksiyonu, ψ_0 'a ne kadar yakın ise elde edilen E_ψ enerjisi o kadar E_0 'a yakındır (Erdem 2006).

Örneğin, yukarıdaki işlem Sodyum (Na) atomu için şu şekilde gerçekleşir: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ orbital sıralamasına sahip olan Na atomunun 3s orbitalindeki bir elektronu düşünelim. Bu elektronun Schrödinger denklemi yazılıp, varyasyon yöntemiyle enerjisi bulunur. Bulunan bu enerji başlangıçtaki tahmin edilen enerjiden farklı olacaktır. İşlem başka bir orbital ile tekrarlanır.

Örneğin 2p orbitali için Schrödinger denklemi tekrar yazılır ama bu sefer denklemdaki elektron-elektron itme terimi, geliştirilmiş 3s orbitalleri kullanılarak ayarlanır. Enerji tekrar hesaplanır ve 2p orbitalinin de geliştirilmiş şekli elde edilir. İşlem 2s ve 1s orbitalleri için de yapılır. Döngü bu şekilde devam eder, ta ki artık elde edilen enerji ve orbitaller bir önceki döngüdekinden farksız hale gelene kadar. Böylece her elektronun diğer bütün elektronların oluşturduğu statik alanda en iyi şekilde tarifi yapılır. Bu tarif tekrar geriye elektronların alanına konularak sıradaki diğer bir elektronun en iyi tarifi yapılır ve işlem kendi içinde tutarlılığa ulaşana kadar devam eder (Erdem 2006).

3.5.3 Roothaan-Hall Denklemi

Clemens C. J. Roothaan ve bir IBM araştırmacısı bilgisayar yardımıyla Hartree-Fock denklemlerini çözecek bir yöntem geliştirdiler (Roothaan 1951). Aynı yöntem Roothaan' dan bağımsız olarak yine aynı yıl George G. Hall tarafından da bulunmuştur (Hall 1951). Bundan dolayı literatürde bu denkleme Roothaan-Hall denklemleri adı verilmiştir. Roothaan-Hall denklemleri, ortonormal olmayan baz setlerinde Gaussian ve Slater tipi orbitaller için Hartree-Fock denklemlerini ifade eder. Roothaan-Hall denklemleri moleküler ya da atomik orbitallerin tamamen dolu olduğu kapalı kabuğa sahip atom veya moleküllerde geçerlidir. Denklem (3.22)'de verilen denklemin varyasyon metoduyla çözülebilmesi için, genişleme katsayısı değerleri belirlenmelidir. Bunun için Hartree-Fock denklemi matris formuna çevrilmelidir (Dorsett ve White 2000). Roothaan-Hall denklemleri doğrusal olmadıkları için standart özdeğer denklemleri değildir. Buna rağmen (3.27)'de verilen genelleştirilmiş özdeğer problemi formunda yazılabilirler:

$$FC = SC\varepsilon . \quad (3.27)$$

Burada, F Fock matrisi olarak adlandırılır ve elektron-elektron etkileşmesi nedeniyle C katsayılarına bağlıdır. C katsayılar matrisi, S moleküler orbitallerin örtüşme matrisi ve \mathcal{E} moleküler orbital enerjisilerini içeren köşegen bir matrisi tanımlamaktadır. Bu denklemler aslında Roothaan-Hall denklemleri Hartree-Fock denklemlerinin aksine matris formuna sahiptirler. Bundan dolayı bu denklemler standart tekniklerin kullanımı ile çözülebilir.

3.6 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk Fonksiyonları Teorisi (Density Functional Theory, DFT) bir hesaplamalı kuantum mekanik modelleme metodudur. DFT'nin adı, yapılan hesaplamalarda elektron yoğunlukları fonksiyonellerinin kullanılmasından ileri gelir. Bu teorinin temelleri, Thomas-Fermi tarafından 1927 yılında geliştirilen Yoğunluk Fonksiyonelleri teorisini geliştirmesi ile atılmıştır (Thomas 1927). Bu teori Hohenberg ve Kohn tarafından 1964 yılında çok parçacıklı sistemlerin taban durum özelliklerini araştırmak için geliştirilmiştir (Hohenberg ve Kohn 1964). Daha sonraki zamanda ise Kohn-Sham teoremiyle genişletilmiştir. DFT, hem bulk malzemelerin hem de moleküller, proteinler ve nano parçacıklar gibi karmaşık materyallerinde elektronik yapı ve buna bağlı özelliklerinin tanımlanmasında başarılı sonuçlar vermiş ve bu nedenle bu metod, fizik, kimya ve malzeme bilimlerinde, özel bir atomun, molekülün veya yoğunlaştırılmış fazın elektronik yapısını incelenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Cramer 2004).

DFT kullandığı yaklaşım ile N parçacıklı sistemin elektronik özelliklerin hesaplanması için $3N$ değişkene bağlı çok parçacık dalga fonksiyonlarının yerine sadece üç konumsal değişkene bağlı $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluklarını temel alarak fermiyonların etkileştiği bir sistemi tanımlamaktadır. Bu durum çok büyük sistemlerin bile elektronik özelliklerinin hesaplanabilmesine imkân tanır. Tek bir elektronun sistemdeki bütün diğer parçacıklar ile etkileşmelerinden kaynaklanan ortalama bir potansiyel tanımlayarak yola çıkan Hartree-Fock teorisinin aksine DFT'de bütün sistem göz önünde bulundurulur.

Bu yaklaşımın temelinde bir sistemin bütün özelliklerini, taban durumu yoğunluğunun özel fonksiyonları ile temsil edileceğini ileri süren Hohenberg-Kohn teoremi vardır. Bu hesaplama yönteminde karşımıza elektronların saf elektrostatik etkileşmelerinin dışında Pauli dışarlama ilkesini ve Coulomb potansiyelini hesaba dahil eden değiş-tokuş korelasyon potansiyeli terimi çıkar. 1990 yıllarından itibaren Born-Oppenheimer (Born ve Oppenheimer 1927) ve Kohn-Sham (Kohn ve Sham 1965) yaklaşımları ile birlikte değiş-tokuş ve korelasyon potansiyel teriminin kullanılması, DFT hesaplamalarının daha hassas ve pratik bir şekilde yapılabilmesini mümkün kılmıştır.

Schrödinger denklemini kullanarak N parçacıktan meydana gelen r noktasında konumlanmış ve $V_d(r)$ olarak tanımlanan potansiyele sahip bir sistemin özelliklerini belirleyen sistemin Hamiltoniyeni;

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_i V_d(r_i) + \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}, \quad (3.28)$$

ile verilir. (3.28) eşitliğinde verilen N parçacık için yazılan Schrödinger denklemini, N tane tek elektron Schrödinger denklemine indirgediğimizde,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon \Psi_i(r), \quad (3.29)$$

olarak yazılır. Burada, $\Psi_i(r)$ 'ler tek elektron dalga fonksiyonları ve $V(r)$ tek elektronun tüm etkileşmelerini ifade eden terim olup aşağıdaki gibi verilir;

$$V(r) = V_d(r) + V_H(r) + V_{xc}(r). \quad (3.30)$$

Burada, ilk terim iyonlarla olan etkileşimi gösterirken, ikinci terim elektronlarla olan etkileşmeleri gösterir. Üçüncü terim ise değiş-tokuş ve korelasyon etkileşmelerini tanımlayan terimdir.

DFT ile yapılan birçok çalışmada, teorik olarak elde edilen veriler ile deneysel veriler kıyaslandığında DFT oldukça tatmin edici olduğu görülür (Hohenberg ve Kohn 1964). Aynı zamanda, DFT karmaşık çok parçacık fonksiyonlarına dayanan

Hartree-Fock ile kıyaslandığında daha düşük hesaplama maliyete sahiptir (Fock 1930). DFT alanındaki bütün bu gelişmelere rağmen, moleküller arası etkileşmeler, yük transferleri, geçiş durumları, potansiyel enerji yüzeyleri ve bazı yarı iletkenlerin band aralığını hesaplamak gibi bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri uygun bir şekilde tanımlamak noktasında DFT kullanmanın bazı sıkıntıları hala mevcuttur (Hussein ve diğ. 2013).

3.6.1 Thomas-Fermi Teorisi

Geleneksel yaklaşımlar bir sistemin bütün özelliklerini içerdiği için temel büyüklük olarak Ψ dalga fonksiyonunu baz alarak hesaplama yaparlar. Buna rağmen Ψ dalga fonksiyonu çok karmaşık bir büyüklüktür ve deneysel olarak ölçülemez. Ψ dalga fonksiyonu üçü uzaysal ve biri spinsel değişken olmak üzere $4N$ tane değişkene bağlıdır. Burada N elektronların toplam sayısıdır.

L. Thomas ve E. Fermi 1927’ de yaptıkları çalışmada (Fermi 1927), atomun enerjisini homojen elektron gazı sistemine dayanarak, kinetik enerjiyi elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak temsil etmek sureti ile bir atomun enerjisini hesaplamışlardır (Thomas 1927). Elektron yoğunluğu ifadesi,

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N , \quad (3.31)$$

olarak verilir. Bu integralde elektronlara ait bütün spin koordinatları ve konumsal değişkenlerden sadece biri tanımlanmıştır ($x \equiv \vec{r}, s$). İlk olarak elektron yoğunluğunu (3.31) eşititliğinde verildiği gibi ifade etmişlerdir. Daha sonra elektron gazının kinetik enerji terimi için aşağıdaki fonksiyoneli önermişlerdir;

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} . \quad (3.32)$$

Burada $\rho(\vec{r})$, herhangi bir $d\vec{r}$ hacim elemanı içerisinde lokalize olmuş elektronların bulunma ihtimaliyetini ifade eder. Daha sonra bunu iyon-elektron ve elektron-elektron etkileşmelerine ait klasik ifadelerle birleştirmişlerdir. Her iki etkileşmede

elektron yoğunluğu cinsinden ifade edildiğinde, sistemin enerjisi aşağıdaki eşitlik ile verilir;

$$E_{TF} [\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 . \quad (3.33)$$

Burada, ikinci ve üçüncü terimler sırasıyla elektron-iyon ve elektron-elektron etkileşme terimlerini temsil eder. Görüldüğü gibi, enerji ifadesi tamamen elektron yoğunluğuna bağlı olarak yazılmıştır. Thomas-Fermi yaklaşımı elektron yoğunluğunu kullanmak noktasında önemli bir adım olmasına karşın, sistemdeki parçacıkların değiş-tokuş enerjisi ve korelasyonu hesaba katılmadığı için sınırlı bir çözüm olarak kalmıştır.

1930 yılında, Dirac (3.34) eşitliğinde verilen lokal değişim (değiş-tokuş enerjisi) $\epsilon_x \rho(r)$ terimini, (3.33) eşitliğine ilave ederek Thomas-Fermi yaklaşımını iyileştirmiş olup, denklem (3.35)'da verilen Thomas-Fermi-Dirac denklemini elde etmiştir (Dirac 1930).

$$\epsilon_x \rho(r) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} , \quad (3.34)$$

$$E_{TFD} [\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} . \quad (3.35)$$

Bu eşitlik N elektronlu sistemin temel durum yoğunluğu ve enerjisi minimize edilmesini sağlar. Bu denklemi Lagrange çarpanı kullanarak çözebiliriz;

$$\delta \left\{ E_{TFD} [\rho(\vec{r})] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right\} = 0 . \quad (3.36)$$

Burada, μ Lagrange çarpanı olarak bilinir ve kimyasal potansiyeli verir. Bu eşitliği (3.36) eşitliğinde yerine yazıp ilgili türevleri aldığımızda, (3.36) eşitliğinde verilen temel durum yoğunluğunu bulmuş oluruz. Bu iyileştirmeye rağmen teori

uygulamalarda tam doğru sonuçlar vermemiştir. Bunun en önemli nedeni kinetik enerjinin temsilinde hesaba katılmayan, değiş-tokuş enerjisi ve elektron korelasyon etkileşim terimleridir. Bu yaklaşım bir diğer önemli eksikliği de moleküllerde ve katılarda atomlar arasındaki bağları tanımlayamamasıdır.

3.6.2 Hohenberg-Kohn Yaklaşımları

Çok parçacıklı sistemlerin özelliklerini belirleyebilmek için Schrödinger denklemini çözmek gerektiği ve bu denklemi çözmek için yapılan bazı yaklaşımlardan daha önce bahsedilmişti. Bu yaklaşımlardan biri de Hohenberg ve Kohn tarafından Thomas-Fermi teorisinden yola çıkarak elektron yoğunluğu ile çok parçacıklı sistemlerin Schrödinger denklemi arasındaki bağlantıyı kurmak amacıyla 1960’larda ortaya atılan ve aynı zamanda DFT’nin kalbi olarak tanımlayabileceğimiz Hohenberg-Kohn yaklaşımlarıdır. Hohenberg ve Kohn 1964 yılında “Inhomogeneous Electron Gas” başlığıyla yayınladıkları çalışmalarında bir $V(r)$ dış potansiyelinde etkileşen homojen olmayan elektron gazı için elektron yoğunluğunu temel alarak, toplam enerjiyi yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gösterilebileceğini kanıtlamışlardır (Hohenberg ve Kohn 1964). Bu toplam enerji fonksiyonunun minimum değeri aynı zamanda taban durumu enerjisine karşılık gelmektedir.

DFT’ de temel değişken olan $\rho(r)$ elektron yoğunluğunu tanımlamak için, sistemin Hamiltoniyen operatöründe, çekirdeğin atom numarası (Z_k), çekirdeğin konumu (R_k) ve elektron sayısının (N) tanımlanması yeterlidir. M çekirdek ve N elektrondan oluşan moleküler bir sistem için Hamiltoniyen;

$$H = H_{el} + H_{nucl} , \quad (3.37)$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu ifade biraz daha açılırsa, H_{el} ve H_{nucl} terimleri sırasıyla,

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} , \quad (3.38)$$

ve

$$H_{nucl} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \sum_{k=1}^M \sum_{k<l}^M \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} , \quad (3.39)$$

şeklinde tanımlanır. Eşitlik (3.38) ve (3.39), (3.37) eşitliğinde yerine yazıldıktan sonra Born-Oppenheimer yaklaşımı uygulandığında Hamiltoniyen, elektronik Hamiltoniyene (H_{el}) indirgenir;

$$H_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} . \quad (3.40)$$

Buradan, özdeğer problemi (3.40) eşitliğini kullanarak çözülür. Moleküler sistemin toplam enerjisi bu yaklaşım altında aşağıdaki ifade ile edilir;

$$E_{tot} = E_{el} + E_{nucl} . \quad (3.41)$$

Eşitlik (3.41) ifadesindeki E_{nucl} terimi (3.39) eşitliğindeki ikinci terime karşılık gelir ve bir sabit değerdir. Bu durum, herhangi bir sistem için Hamiltoniyenin N , R_k ve Z_k 'nın bilinmesi ile tanımlanabileceğini gösterir.

Temel durumda elektron yoğunluğu $\rho(r)$ aşağıdaki denklem ile verilir;

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_n = \langle \Psi | \psi_{el}^*(r) \psi_{el}(r) | \Psi \rangle . \quad (3.42)$$

Burada,

$$N = \int \rho(r) dr , \quad (3.43)$$

şeklinde sistem normalize edilmiştir. (3.42) eşitliğinde verilen bu sonuç Hohenberg-Kohn yaklaşımının ilk teoremi olan Kuantum mekaniksel bir sistem temel durumda ise sistemin bütün özellikleri, temel durum yoğunluğundan hesaplanabilir ifadesini doğrulamaktadır (Hohenberg ve Kohn 1964).

Hohenberg-Kohn yaklaşımının ikinci teoremi ise varyasyon teoremidir. $\rho(r) \geq 0$ ve $\int \rho(r) dr = N$ olmak üzere $\rho(r)$ deneme yoğunluğu için; $E_0 \leq E[\rho]$ olarak ifade

edilir. Burada, $E[\rho]$ enerji fonksiyoneli. Bu durumu başka bir şekilde ifade edilirse; eğer $\rho(r)$ elektron yoğunluğu moleküler sistemdeki elektron sayısı olan N 'i doğru bir şekilde temsil ediyorsa, $\rho(r)$ yoğunluğundan hesaplanan toplam enerji taban durumu enerjisinden daha az olamaz (Hohenberg ve Kohn 1964). $\rho(r)$ elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olan E enerjisi; $T[\rho]$ kinetik enerji fonksiyoneli, $V_{ne}[\rho]$ çekirdek-elektron etkileşme potansiyel fonksiyoneli ve $V_{ee}[\rho]$ elektron-elektron etkileşme potansiyeli terimlerinden olup şöyle yazılır;

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho] , \quad (3.44)$$

Burada,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] , \quad (3.45)$$

eşitliği ile ifade edilen terim herhangi bir $v(r)$ dış potansiyelinden bağımsız, sadece yoğunluğa bağlıdır ve Hohenberg-Kohn fonksiyoneli olarak adlandırılır. Görüldüğü gibi, bu fonksiyonel sistemdeki N elektron sayısından, Z_k çekirdeğin atom numarasından ve R_k çekirdek koordinatlarından bağımsızdır.

3.6.3 Kohn-Sham Yaklaşımı

Kohn ve Sham 1964 yılında, Hohenberg-Kohn teoremini daha etkin kullanarak (Hohenberg ve Kohn 1964), DFT hesaplamaları yapan yeni bir yaklaşım ortaya koydular. Geliştirdikleri bu yaklaşımlara dayanan yazılımlar ile DFT hesaplamalarını tek bir kişisel bilgisayarda bile yapılmasını mümkün kılmışlardır. Bu durum DFT'nin elektronik yapı hesaplamalarında popüler olarak kullanılmasının da ana nedenini teşkil etmektedir. Kohn-Sham yaklaşımı hesaplama tekniklerinde sağladığı kolaylık ve başarı dolayısıyla 1998 yılında Kohn Nobel kimya ödülü ile onurlandırılmıştır.

Kohn-Sham yaptıkları çalışma ile elektron sistemleri için, değiş-tokuş korelasyon enerji terimini de içeren, Hartree-Fock denklemlerinde olduğu gibi öz-uyumlu

denklemler için bir yaklaşım yaptılar. Bu yaklaşıma göre, gerçek ve birbiriyle etkileşen bir elektron sistemi, birbiriyle etkileşmeyen hayali bir sisteme dönüştürülerek elektronlar etkin bir potansiyelde hareket ettiği kabul edilir. Bu potansiyel “Kohn-Sham tek-parçacık potansiyeli” dir. N elektron içeren rölativistik olmayan Schrödinger denklemi için elektronik Hamiltonyen ifadesi;

$$H_s = T + V_{dış} = \sum_i^N \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{dış}(r_i) \right), \quad (3.46)$$

olarak verilir. Bu sistemin dalga fonksiyonu ise;

$$\Psi_s(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N), \quad (3.47)$$

şeklinde ifade edilir. Buradan parçacık için Schrödinger denklemi aşağıdaki gibi olur;

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi_i(r) + V_{dış}(r_i) \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r). \quad (3.48)$$

Bu bağıntıda $V_{dış}(r_i)$, i.elektrona etkileyen dış potansiyeldir. Bağıntıdaki dış potansiyel terimi atomlar, moleküller ve katılar için R_k konumunda Z_k yüklü çekirdeklerin Coulomb potansiyeli olup aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$V_{dış}(r_i) = - \sum_k \frac{Z_k}{|r_i - R_k|}. \quad (3.49)$$

Sistem fermiyon sistemini teşkil ettiği için dalga fonksiyonları Slater determinantı ile belirlenir. Elektron yoğunluğu dalga fonksiyonu cinsinden aşağıdaki eşitlik ile verilir;

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2. \quad (3.50)$$

(3.51) bağıntısında verilen notasyondan faydalanarak Kohn-Sham denklemleri yazılabilir;

$$T_s[\rho] = \langle \Psi_s | T | \Psi_s \rangle . \quad (3.51)$$

Burada, $T_s[\rho]$ etkileşen parçacıkların dikkate alınmadığı, sistemin kinetik enerji terimidir. Bu terim, görüldüğü gibi ρ yoğunluğunun bir fonksiyonu olup sistemin toplam enerjisini tanımlamak için de kullanılır. Bu durumda enerji ifadesi;

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int V_{dış}(r)\rho(r)dr , \quad (3.52)$$

olarak yazılır. Bu eşitlik Euler denklemini kullanarak tekrar yazıldığında;

$$\mu = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} + V_{dış} , \quad (3.53)$$

denklemini elde edilir. Burada, μ sistemin elektrokimyasal potansiyeli olarak tanımlanır. Bu denklemler sistemin tüm taban durumu özelliklerini hesaplamak için kullanılır. Bahsedilen sistem için Hamiltoniyen denklemini, T kinetik enerji, U potansiyel enerji ve $V_{dış}$ dış potansiyel terimlerinden oluşur;

$$H = T + U + V_{dış} . \quad (3.54)$$

Sistemin toplam enerjisi ise aşağıdaki gibi olur;

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V[\rho] . \quad (3.55)$$

Burada $V[\rho]$ zamana bağlı bilinmeyen bir fonksiyondur. (3.51) bağıntısında ki notasyon kullanıldığında,

$$V_{etkin}(r) = \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(r)} , \quad (3.56)$$

ifadesi elde edilir, Buradan, (3.53) eşitliğinde verilen denklem aşağıdaki şeklini alır;

$$\mu = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} + V_{etkin} . \quad (3.57)$$

Aynı zamanda, (3.50) eşitliğinde verilen $\rho(r)$ ifadesi denklemlerde kullanıldığında Schrödinger denklemi;

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_i(r)+V_{etkin}(r)\Psi_i(r)=\varepsilon_i\Psi_i(r), \quad (3.58)$$

şeklinde ifade edilir. Yukarıdaki eşitliklerden (3.56) ve (3.58) Kohn-Sham eşitlikleri olarak isimlendirilir. Bu eşitliklerden yararlanarak taban durumda etkileşen çok cisim için taban durum yoğunluğu hesaplanabilir. Eşitlik (3.58) de verilen etkin potansiyel olarak tanımlanan V_{etkin} terimi değiş-tokuş korelasyon etkisini içerir. Bu potansiyel ifadesi açıldığında, aşağıdaki gibi tanımlanır;

$$V_{etkin}(r)=\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(r)}. \quad (3.59)$$

Bu eşitlikte verilen değiş-tokuş korelasyon enerji terimi;

$$E_{xc}[\rho]=E[\rho]-T_s[\rho]-V_{dış}[\rho]-H[\rho], \quad (3.60)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte sadece $V_{dış}[\rho]$ terimi bilinmemektedir. Dolayısıyla bu terim doğru bir şekilde tanımlandığında, kesin çözüme oldukça yaklaşılabilecektir. Bu enerjinin tanımlanmasında farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu tezde literatürde en yaygın olarak kullanılan yaklaşımlar olan Yerel Yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyent yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA) tanımlanacaktır.

3.6.3.1 Yerel Yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Kohn ve Sham 1965'de yayınladıkları makalelerinde, Kohn-Sham yaklaşımlarının problemlili kısmı olan değiş - tokuş korelasyon enerjisini (XC) tanımlamaya çalıştılar (Kohn ve Sham 1965). Çalışmalarında her bir lokalize edilmiş (yerel) bölgenin elektron yoğunluğunu kullandığı için bu yaklaşıma Yerel Yoğunluk yaklaşımı adı verilir. Yani bir katı veya moleküler sistemdeki herbir noktada belirli bir $\rho(r)$ elektron yoğunluğunun bulunduğu kabul edilir ve herbir noktadaki

elektronun, çevresindeki öteki elektronlarla aynı çok cisim etkileşmesine maruz kaldığı düşünülerek hesaplama yapılır. LDA yaklaşımı, E_{xc} değiş-tokuş korelasyon enerjisini sabit yoğunluklu (“homojen elektron gazı”) elektron sistemindeki çok-elektron etkileşmelerine ait bilinen sonuçları kullanarak hesaplamaya çalışır. LDA’ de değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{xc}[\rho] \approx E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(r)) dr , \quad (3.61)$$

şeklinde yazılır. Daha sonra (3.59) eşitliğine benzer bir şekilde $V_{xc}^{LDA}(r)$ potansiyeli;

$$V_{xc}^{LDA}(r) \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}} \rho(r) + \frac{\rho(r) \partial \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}}{\partial \rho(r)} , \quad (3.62)$$

olarak bulunur. Burada $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}} \rho(r)$ terimi, $\rho(r)$ yoğunluğuna sahip elektron gazının parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Buradan LDA yaklaşımı altında, Kohn-Sham denklemleri aşağıdaki denklem şeklini alır;

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}^{LDA}(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i . \quad (3.63)$$

Değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonu değiş-tokuş ve korelasyon terimleri olmak üzere iki parçadan oluşmaktadır;

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}} \rho(r) = \varepsilon_x^{\text{hom}} \rho(r) + \varepsilon_c^{\text{hom}} \rho(r) , \quad (3.64)$$

Burada, $\varepsilon_x^{\text{hom}} \rho(r)$ terimi denklem (3.34)’de verilmiş olup, Thomas-Fermi-Dirac tarafından tanımlanmıştır. Bu terim Wigner-Seitz tarafından (r_s) yarıçapı cinsinden aşağıdaki gibi hesaplanmıştır (Perdew ve Zunger 1981);

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s} = -\frac{0.458}{r_s} . \quad (3.65)$$

Burada, r_s aşağıdaki eşitlik ile verilir;

$$r_s = \left(\frac{4\pi\rho(r)}{3} \right)^{-1/3} . \quad (3.66)$$

Bununla birlikte, (3.64) eşitliğindeki $\varepsilon_c^{\text{hom}} \rho(r)$ korelasyon terimi Ceperly ve Alder tarafından Monte-Carlo hesaplamalarıyla tam olarak hesaplanarak verilmiştir (Ceperley ve Alder 1980) Bu hesaplanan değerler, $\varepsilon_c^{\text{hom}} \rho(r)$ terimine analitik bir çözüm elde etmek için kullanılır. Bu durum için kullanılan en yaygın yöntem Perdew ve Zunger tarafından 1980 yılında tanımlanmıştır (Perdew ve Zunger 1981). Bununla beraber Vosko, Wilk and Nusair tarafından homojen olmayan elektron gazının bir kaç değişik ifadelerinde, korelasyon enerji teriminin sayısal çözümü sunulmuştur (Vosko ve diğ. 1980).

LDA yaklaşımı her ne kadar başarılı olsa da, gerçek değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli kullanılmaması nedeniyle Schrödinger denkleminde tam doğru bir çözüm sunmaz. Diğer bir yanda, LDA yöntemi metaller ve geçiş metallerinin oluşturduğu bileşiklerin yapısal özelliklerinin incelenmesine başarılı sonuçlar vermektedir.

3.6.3.2 Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)

Değiş-tokuş korelasyon enerji teriminin tanımlanmasında ilk yerel yaklaşım yöntemi olan LDA yaklaşımının getirdiği kolaylık, bu konuda yapılan çalışmalara hız kazandırmıştır. Bu çalışmalardan bir tanesi de Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımıdır. GGA'nın LDA'dan en önemli farkı, GGA'nın sadece uzayın belirli bir r noktasındaki $\rho(r)$ parçacık yoğunluğu değil, bununla beraber $|\nabla_{\rho(r)}|$ yük yoğunluğu gradyenti büyüklüğü fonksiyonelinin de hesaba dahil edilmesidir. Değiş-tokuş korelasyon enerji ifadesi bu yaklaşımda aşağıdaki gibidir;

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int F_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] dr . \quad (3.67)$$

Bu eşitlikteki F_{xc} terimi için literatürde farklı çalışmalar bulunmaktadır; Katıları içeren hesaplamalarda yaygın bir şekilde kullanılan fonksiyonellerden ikisi, Perdew-Wang fonksiyoneli (PW91) (Perdew ve Wang 1986) ve Perdew-Burke-Enzerhof

fonksiyonelidir (PBE) (Perdew ve diğ. 1996). GDA' da, değiş-tokuş korelasyon enerjisi bir F_{xc} faktörü LDA'na eklenerek oluşturuldu;

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_x^{\text{hom}} F_{xc}(r_s, s) dr . \quad (3.68)$$

Burada, $s(r) = \frac{|\nabla\rho|}{2kF\rho}$ boyutsuz yoğunluk gradyentidir. PBE parametrizasyonunda

$F_x(s)$ değiş-tokuş terimi,

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}} , \quad (3.69)$$

şeklinde verilir. Burada μ kimyasal potansiyel terimi;

$$\mu = \beta \left(\frac{\pi^2}{3} \right) , \quad (3.70)$$

olarak verilir. Düzeltme yapılan F_c kısmı ise,

$$F_c^{PBE}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] = \int \rho(r) \left[\varepsilon_c^{\text{hom}}(\rho(r)) + H_c^{PBE}(r_s, t) \right] dr , \quad (3.71)$$

eşitliği ile ifade edilmiştir. Bu eşitliğin çözümünde aşağıdaki denklem elde edilir;

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^2} \right) \right] . \quad (3.72)$$

Burada,

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{e^{\left(\frac{\varepsilon_c^{\text{hom}}}{\gamma-1} \right)}} , \quad (3.73)$$

ve

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2} , \quad (3.74)$$

olarak tanımlanır. $t = \frac{\nabla \rho}{2k_s \rho}$ ise boyutsuz bir yoğunluk gradyentini temsil eder.

Birçok sistemde deneye yakın taban durum özelliklerini (bağ uzunlukları, kohesif enerjileri) iyi bir şekilde belirleyebilmesinden dolayı GGA yaygın bir şekilde kullanılır. Katılarda ve moleküllerde GGA hesaplarında bağ uzunlukları deneysel sonuçlardan büyük, hacim modülü ise küçük çıkmaktadır. Diğer taraftan reaksiyon bariyerleri hesaplarında ise GGA'de daha iyi sonuç verir (Hammer ve diğ. 1994; Johnson ve diğ. 1994). Diğer bir yanda, LDA yüzey, ara yüzey ve dinamik hesaplamalar için fonon dispersiyon bağıntısı hesaplamalarında iyi sonuçlar vermektedir (Giannozzi ve diğ. 1991). Son yıllarda gradiyent-düzeltilmeli fonksiyoneller kullanılmaya başlandı. Özellikle hidrojen bağlarının tanımlanmasında BLYP (Gonze ve diğ. 1992) iyi sonuçlar vermiştir.

3.6.3.2.1 B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi kinetik enerji için uygun bir ifade verir. Diğer taraftan değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermez ve bu metotla korelasyon enerjileri hesaplanamaz. DFT modelleri ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplar ve böylece tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin enerji ifadelerinin, toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu, karma (hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi birçok büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır. Bir karma modelde bu enerji ifadeleri birleştirilerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Bu karma modellerden en çok kabul gören ve deneylerle uyum sağlayan B3LYP olarak bilinen Lee, Young, Parr korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma metodudur. Becke geliştirdiği üç parametrelili hibrit fonksiyonelleri (Becke 1993) ile Lee, Yang ve Parr (Lee ve diğ. 1988) tarafından tanımlanan korelasyon fonksiyonellerini birleştirerek, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için karma modeli geliştirmiştir;

$$E_{B3LYP}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} . \quad (3.75)$$

Burada, C katsayıları deneyler ile belirlenen sabitlerdir. Bu modelde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X + E_{LDA}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^c + c_2(E_{LYP}^c + E_{VWN3}^c) , \quad (3.76)$$

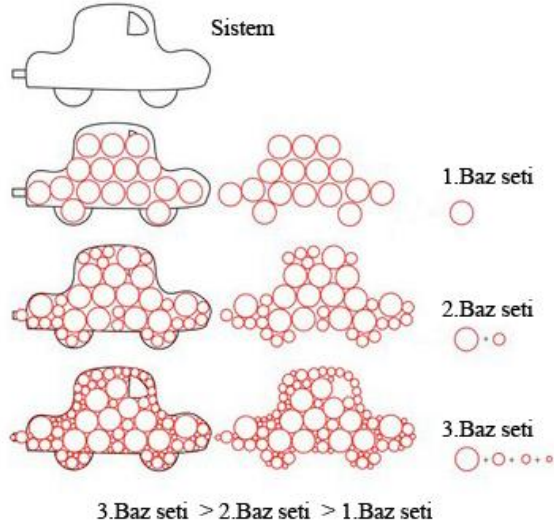
ifadesiyle verilmektedir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitler olup değerleri sırası ile 0.2, 0.7 ve 0.8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi aşığıdaki gibi verilir (Bahat, 2000; Becke, 1993).

$$E_{B3LYP} = E_v + E_j + E_{B3LYP}^{XC} . \quad (3.77)$$

3.7 Baz Setleri

Atomik ve moleküler sistemlerin kuantum mekaniksel hesaplamalarında uygulanan ilk adım atomik orbitallerin seçilmesidir. Bu seçim, atomik orbitallerin özelliklerini tanımlayan baz seti adı verilen matematiksel fonksiyonlar vasıtasıyla yapılır. Moleküller, atomlardan oluştuğu ve aynı atomların farklı moleküllerde benzer özellikleri göstermesi dolayısıyla moleküler orbitaller, Gaussian tipi orbitallerin lineer kombinasyonları şeklinde yazılabilir. Molekülleri oluşturan atomik orbitallerin büyüklüğünde, şeklinde ve yüklerinde önemli değişikler meydana gelir. Bu durum için yeni baz setleri tanımlanması gerekir (Schaefer 1972). Dikkat edilmesi gereken, seçilen baz setleri sistemi en iyi şekilde tanımlaması gerekir.

Basit HF modelinde, baz seti fonksiyonları küresel simetriyi sağlayacak ve bütün elektronları içine alabilecek minimum sayıdadır. Yani MO'lerin esnekliği minimum seviyededir. Eğer daha büyük baz setleri kullanılırsa, varyasyonla enerji minimizasyonu esnasındaki bulunacak uygun katsayıların sayısı artacağından, moleküler orbitaller daha iyi tanımlanabilir. Böylece temel kümeler geliştirilerek moleküle daha çok esneklik kazandırılır. Böylece Şekil 3.12'de görüldüğü gibi sistem daha doğru modellenir ve bu sayede yapılan hesaplamalarda daha doğru sonuçlar elde edilebilir.



Şekil 3.12: Sistemi tanımlamada baz seti büyüklüğünün etkisi.

Bu amaçla ortaya atılan geliştirilmiş baz setleri, minimum baz setlerinin üzerine yarılmış valans setleri, polarize ve difüze fonksiyonlar eklenerek oluşturulur. Bu geliştirilmiş setler moleküllerin yüksek dereceden orbitallerini hesaba kattığı için moleküler yük dağılımındaki komşu atomların etkileşmesinden kaynaklanan şekil ve boyut değişkenlerini tanımlar. *Ab-initio* teknikleriyle elektronik yapının incelenmesi amacıyla yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalarda kullanılan çok çeşitli sayıda atom orbitalleri bulunmaktadır.

Bunlardan en yaygın olarak kullanılanlar Gaussian tipi (GTO) ve Slater tipi orbitallerdir (STO). GTO tipi orbitaller, elektronun, çekirdeğin çok yakın ve çok uzağındaki durumlarını iyi temsil edemedikleri için, sistemin fiziksel özelliklerinin etkili biçimde tanımlanmasında yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle, STO tipi orbitaller sistemin fiziksel özelliklerinin etkili bir biçimde tanımlanması açısından GTO tipi orbitallere göre çok daha hassas sonuçlar vermekte olup daha avantajlıdır. Ancak STO tipi orbitallerin kullanılması, moleküller için Hartree-Fock-Roothaan denklemlerinin çözümünde ortaya çıkan, çok merkezli moleküler integrallerin hesaplanmasındaki zorlukları beraberinde getirmektedir. Bu durumda yapılması gereken, GTO orbitallerini STO orbitallerine benzetmektir. Bu da yeterli sayıdaki GTO orbitallerinin lineer kombinasyonunun kullanımı ile mümkündür. Hartree-Fock-Roothaan denklemlerinin çözümünden gelen integralleri çözmek için kullanılan dört temel baz seti çeşidi vardır: Minimal baz setleri, Bölünmüş valans baz setleri, Polarizasyon fonksiyonları ve Difüzyon fonksiyonlarını içeren baz setleridir.

3.7.1 Minimal Baz Setleri

Minimal Baz Seti (Minimal Basis Set) hesaplamalı kimyada kullanılan ve hesaplama kolaylığı olan GTO fonksiyonlarının ve sistemi tanımlayabilen STO fonksiyonların karışımı olan en basit temel baz seti çeşididir. Minimum baz setleri STO-nG formülünde olup, her bir atom için ihtiyaç duyulan minimum sayıda baz fonksiyonu ve sabit büyüklükte atomik orbital tipini kullanırlar (Davidson, ve Feller 1986). STO-3G bu temel baz setinde en çok tercih edilen seviyedir. Burada, STO Slater tipi orbital fonksiyonunu temsil ederken, 3G ise üç tane Gaussian fonksiyonunun kullanıldığını ifade eder. Başka bir deyişle, STO-3G baz setinin, Slater tipi orbitallerin her biri için üç Gaussian tipi orbitalin kullanılması ile meydana getirildiğini gösterir. Örneğin, bu baz seti bir Li atomunda iki kabuğu tanımlar. İlki 1s Slater orbitali ile s kabuğu, diğeri 2s ve 2p Slater tipi orbitalleri ile sp kabuğudur. Bu baz seti karbon atomu için ise beş fonksiyon kullanır (1s, 2s, 2px, 2py, 2pz).

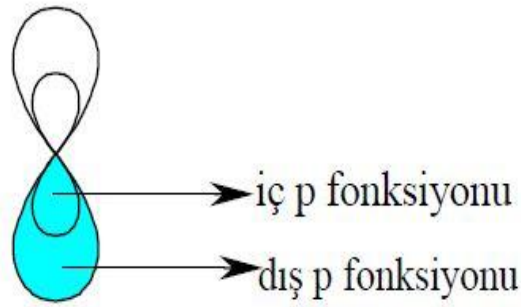
Minimum baz setleri moleküler orbital tanımlamalarında esnek bir yapıya sahip olmadığından, moleküler enerjilerin doğru hesaplanmasında hassas sonuçlar vermez. Bununla beraber basitlikleri ve hızlı sonuç vermeleri nedeniyle kimyasal bağlanmanın nitel özelliklerini göstermek için iyi bir araçtır.

3.7.2 Bölünmüş Valans Baz Seti (Split-Valance Basis Set)

STO-3G standart baz seti olarak kullanılmasına rağmen, son zamanlarda STO-3G yerine bölünmüş valans temel kümesi kullanılmaktadır. Moleküler etkileşimler esnasında oluşan bağlar genellikle farklı atomların valans orbitallerindeki değerlik elektronları arasında meydana gelir. Dolayısıyla, birden fazla baz fonksiyonu ile bu atomik valans orbitallerinin temsil edilmesi yaygındır. Bu baz fonksiyonlarının herbiri ilkel Gaussian tipi orbitallerin lineer kombinasyonundan meydana getirilebilir. Baz setlerinde her bir atomik valans orbitaline karşılık gelen birden fazla baz fonksiyonu vardır. Baz setleri, baz fonksiyonlarının sayısına göre ikili, üçlü, dördü zeta baz setleri olarak adlandırılır.

Minimal baz seti çeşitlerinin en önemli eksiği, moleküler orbitalleri oluşturulurken değişen koşullara göre molekülün orbitallerini kolayca genişletebilme ve

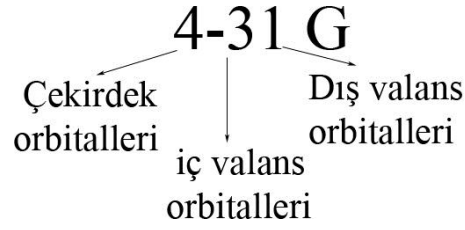
daraltabilme esnekliğinin olmayışıdır. Bölünmüş valans baz setleri tercih edilir. Bu set her ne kadar moleküler orbitalin büyüklüğünü değiştirirse de şeklini değiştiremez. Bu yöntemde, atomik orbitaller Şekil 3.13’de gösterildiği gibi iç ve dış kısım olmak üzere ikiye bölünürler. İç kısım sıkıştırılmış, dış kısım ise daha gevşektir. Böylece moleküler orbitali oluşturan atomik orbitallerin büyüklüğü bu limitler arasında değiştirilerek moleküle esneklik kazandırılır (Hehre ve diğ. 1986). Bölünmüş valans baz seti (Split-valence basis set) yalnızca valans orbitallerini bu şekilde bölerken, çift zeta baz seti iç kabuktaki orbitalleri de böler.



Şekil 3.13: Bölünmüş valans bant fonksiyonunun yapısı.

3.7.2.1 Pople Baz Setleri (Pople Basis Sets)

Bölünmüş valans baz setleri John Pople ve grubunun çalışmalarına dayanan X-YZg formülüne sahiptir.(Ditchfield ve diğ. 1971). Bu ifadede X çekirdek atomik orbitallerinin her birinin baz fonksiyonlarını içeren Gaussian tipi orbitallerin sayısını temsil eder. Y ve Z ise sırasıyla iç valans ve dış valans orbitallerini temsil eder. Bu temel kümenin de birçok seviyesi bulunmaktadır. Daha önceleri 4-31 G en çok kullanılanı idi. Bu gösterimde, Şekil 3.1’de de gösterildiği gibi baz seti iç yörüngedeki orbitallerin dört Gaussian fonksiyonundan, valans yörüngesindekilerin ise iç p-fonksiyonu üç, dış p-fonksiyonu ise bir Gaussian fonksiyonundan oluşmuş anlamına gelmektedir. Yine bu gösterimde tireden sonra gelen iki sayı çiftli zeta yarılmış valans baz setlerini vurgular. Eğer sayı üç olursa (X-YZWg) üçlü, dört olursa (X-YZWVg) dördü zeta yarılmış valans baz setlerini gösterir.

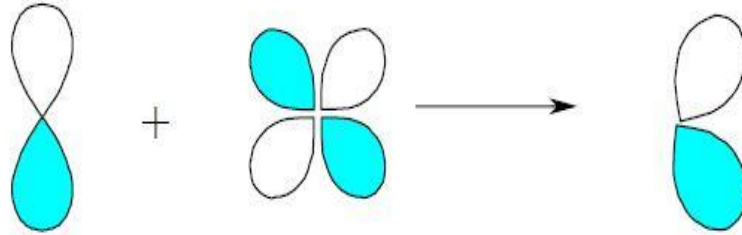


Şekil 3.14: Baz setinin 4-31G seviyesi için tipik gösterimi.

3-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G ve 6-311G en çok tercih edilen yarılmış valans baz setlerine örneklerdir. Son yıllarda molekülün başlangıç geometrik yapısını tayin etmede STO-3G baz seti yerine 3-21G baz seti kullanılmaktadır. Aynı zamanda daha ileri seviyeli hesapları yapmadan önce iyi bir başlangıç noktası bulmak için de kullanılmaktadır.

3.7.3 Polarizasyon Fonksiyonları

Baz setini daha da geliştirmek için, hidrojen atomu hariç bütün atomlara d ve f orbitalleri gibi yüksek açıl momentum kuantum sayısına sahip atomik orbitalleri eklenir ve p orbitalleri ile karıştırılır. Sonunda bir polarizasyon oluşur ve Şekil 3.15'de görüldüğü gibi yeni meydana gelen orbital başka bir yöne doğru bakar.



Şekil 3.15: polarize fonksiyonlar.

Yarılmış valans baz setlerinde moleküler orbitallerin büyüklüğü değişmekte fakat şekilleri korunmakta idi. Polarize baz setleri ise bu sınırlamayı kaldırarak orbitallerin hem büyüklüğünü hem de şeklini değiştirebilmektedir. Bu fonksiyonlardan en popüler olanı 6-31G(d) baz setidir.

3.7.3.1 6-31G(d) Baz Seti

6-31G(d) baz seti her ağır atoma altı tane polarize d-tipi basit Gaussian fonksiyonunun eklendiğini ifade eder. Böylelikle bu baz seti sayesinde, iç yörüngelerde bulunan (core) elektron yörüngeleri daha esnek bir şekilde tanımlanmıştır. Literatürde bu baz seti, 6-31G* olarak da isimlendirilir. Anlaşılacağı üzere yıldız eklenen polarize d fonksiyonlarını temsil eder. Bu baz setinin geliştirilmesi, Pople ve grubunun çalışmalarına dayanmaktadır. Bununla beraber 6-31G(d) baz seti günümüzde, hassas hesaplama yapan, oldukça kullanışlı bir temel set olarak bilinir. Bundan dolayı, bu tez çalışmasında 6-31G(d) polarize baz seti B3LYP (Lee, Young, Parr korelasyon enerjili, üç parametrelili) Becke karma yoğunluk fonksiyonu teorisi bazlı *ab-initio* simülasyon hesapları için kullanılmaktadır.

3.7.4 Difüzyon Fonksiyonları

Difüzyon fonksiyonları geniş s ve p tipi fonksiyonlardır. Boş elektron çiftleri bulduran, özellikle anyonlar ve uyarılmış sistemlerin daha iyi tarif edilebilmesi için kullanılır. Elektronların nispeten çekirdekten uzak olduğu sistemler, negatif yüklü iyon yada diğer sistemler, düşük potansiyelli sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler ve ortaklaşmamış elektron çifti taşıyan moleküller sistemlerin elektron yoğunluğu, molekülün temel durumuna göre daha dağınıktır. Bu durumda bu sistemleri matematiksel olarak modellemek için baz setlerine difüzyon fonksiyonları ilave edilir. Örneğin 6-31+G baz setindeki (+) işareti 6-31G'ye difüzyon fonksiyonu eklendiği anlamına gelir.

Anlaşıldığı üzere, yöntem ve baz seti seçimi sistemimize ait gerek yapısal ve gerekse elektronik özelliklerin araştırılması ve yorumlanmasında oldukça önemlidir. Şekil 3.16'da görüldüğü gibi yöntemin ve baz setinin genişletilmesi, sistemin davranışını temsil eden Schrödinger dalga denkleminin gerçek çözümüne yakın sonuçlar elde edilmesine imkan tanıyacaktır.

Elektron Korelasyon →

	HF	MP2	MP3	CCSD	MP4	CCSD(T)	...	full CI
Minimal STO-3G								
Split valence 3-21G								
Polarized 6-31G(d)								
Baz Seti 6-311G(d,p)								
↓ Diffuse 6-311+G(d,p)								
High angular momentum 6-311+G(2df,2p)								
6-311++G(3d4,3pd)								
...								
Mükemmel (∞)	HF limit							Schrödinger Denkleminin Gerçek Çözümü

Şekil 3.16: Yöntemler ve baz setleri arasındaki korelasyon.

Şekil 3.16’da sütunlar teorik hesaplama metotlarını, satırlar ise farklı baz setlerini ve bunlara karşılık gelen soldan sağa doğru artan korelasyon seviyelerini gösterir. Genel olarak sağa doğru hesaplama maliyeti (zaman-sistem gereksinimi) ve hassasiyet artar. Satırla yukarıdan aşağı doğru artan baz setlerine karşılık gelmektedir. Grafiğin en alt satırı eksiksiz baz setini tanımlarken her bir hücre o sütundaki metod için baz seti limitine karşılık gelir. Tablonun sağ alt köşesindeki Schrödinger denkleminin gerçek çözümünü veren hücre, elektron korelasyonunu tam ifade eden yönteme karşılık gelen sonsuz ve esnek baz setini temsil eder. İlk sütunun son satırındaki hücre HF limitini temsil eder. Yani elektron korelasyonunu hesaba katmadan çözüm elde eder. Fakat bu çözüm gerçek çözümden oldukça uzaktır.

3.8 Spektroskopi ve Yapı Analizi

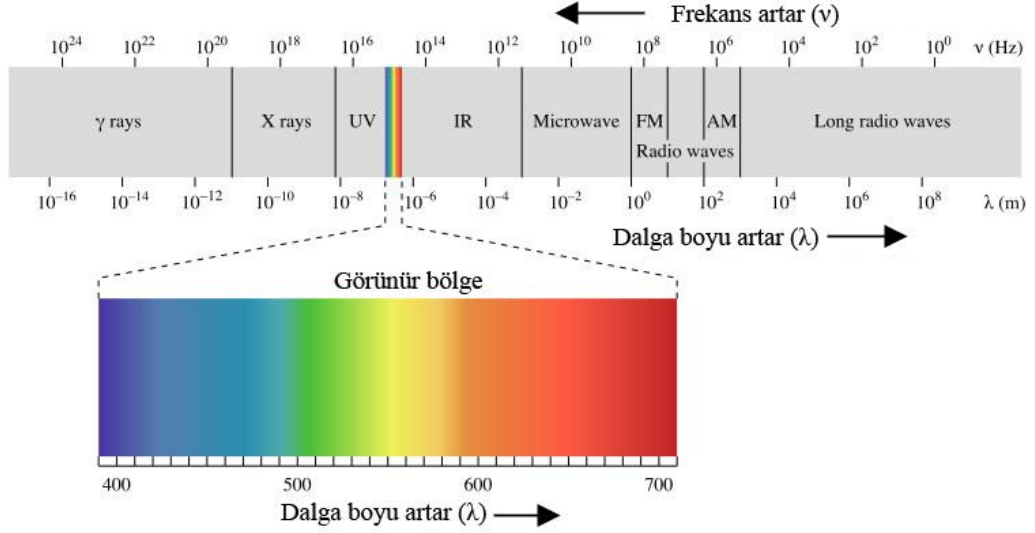
Çoğu zaman kimyasal incelemeler ile eşanlı olarak kullanılan spektroskopi, aslında kendi içinde birçok farklı yöntem içeren ve bu nedenle de yalnızca kimyasal analizle tanımlanabilen bir inceleme yöntemi değildir. En yalın anlatımla spektroskopi, maddeyi oluşturan temel parçacıkların ve maddenin tüm özelliklerinin ses, ışık veya diğer parçacıklarla incelenmesidir. Spektroskopi, analitik kimyada ve moleküler biyolojide maddelerin ışık aracılığı ile tanımlanmaları amacıyla kullanılmaktadır. Geçmişte spektroskopi işlemlerinde sadece görünür ışık

kullanılırken, günümüzde yeni yöntemler de kullanılmaktadır. Spektroskopik analiz yöntemlerinde örnek üzerine bir uyarıcı tanecik gönderilir ve örneğin bu uyarıcı taneciğe (elektron, nötron, proton, atom, molekül gibi) karşı davranışı ölçülür. Bunlar dışında, elektromanyetik olan ve olmayan ışınım da kullanılmaktadır (mikrodalgalar, radyo dalgaları, X ışınları, vs. gibi). Spektroskopik yöntemlerde maddenin elektromanyetik radyasyonu yayması, absorplaması, saçması, saptırması, genel olarak maddenin elektromanyetik radyasyonla etkileşimi ve bu etkileşimin sonuçları analitik amaçlara dönük olarak incelenir. Kızılötesi Spektroskopisi, Morötesi Işık Spektroskopisi, Raman Spektroskopisi, Elektron Spin Rezonans (veya Elektron Paramanyetik Rezonans) Spektroskopisi ve Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR Spektroskopisi) kullanılan başlıca spektroskopi yöntemleridir. Bu çalışmada bileşiklerin özelliklerinin yapı tayininde Kızılötesi (infrared, IR) Spektroskopisi ve Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisinden faydalandığı için, bu bölümde bu iki spektroskopi tekniği hakkında teorik bilgi verilmektedir.

3.8.1 Kızıl ötesi Spektroskopisi

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içinde olduklarından, molekülün öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açıların periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri meydana gelir.

Kızılötesi spektroskopisi moleküllerin, Şekil 3.17’de de görüldüğü gibi dalga boyu spektrumunda ışının 12800 ile 10 cm^{-1} dalga sayılı veya $0,78$ ile $1000\text{ }\mu\text{m}$ dalga boylu kısmını kapsayan ve görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında yer alan kızılötesi ışınlarını soğurulmasına dayanan bir spektroskopi tekniğidir. Molekülün kızılötesi ışınını soğurulması için gönderilen ışının frekansının molekülün doğal titreşim frekansına uygun olmalıdır. Molekül kendi titreşim frekansına eşit frekansa sahip ışını absorbe ettiği zaman molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur. Bu durum elektronik dalga spektrumunda kızılötesi bölgesinde gözlemlenir.



Şekil 3.17: Elektronik dalga spektrumu.

Kızılötesi bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. İnfrared ışınları UV, GB ve X-ışınları ile ilgili incelenen elektronik geçişlerin hepsini oluşturacak kadar enerjili değildir. Bu nedenle kızılötesi ışımanın enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz, fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Bu nedenle, kızılötesi ışınının soğurulması, çeşitli titreşim ve dönme halleri arasındaki enerji farklarının küçük olması yüzünden daha çok moleküler yapılarla sınırlıdır

Kızılötesi bölgesi yakın, orta ve uzak olmak üzere üç bölgede incelenir. Yakın kızılötesi bölgesi molekül titreşim frekanslarının üst-tonları ve harmoniklerinin gözlemlendiği 0.78-2.5 μm arasındaki bölgedir. Moleküllerin sahip oldukları tüm titreşimlerin gözlemlendiği ve 2.5-25 μm arasındaki bölge orta kızılötesi bölgesidir. Uzak kızılötesi bölgesi 25-1000 μm arasında kalan ve özellikle metal ametal bağlarını içeren anorganik bileşiklerin yapılarının aydınlatılması açısından incelenen bölgedir. Ayrıca, bu bölge mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönme hareketleri de incelenebilir.

Kızılötesi spektroskopisinde genellikle frekans yerine dalga sayısı kullanılır. Dalga sayısı, hem enerji ve hem de frekansla doğru orantılı olduğundan, kızılötesi spektroskopide genellikle doğrusal bir dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. Dalga sayısı dalga boyunun tersidir. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak

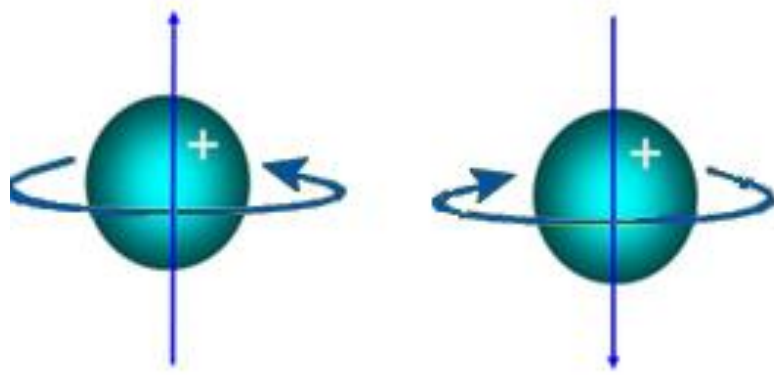
ölçeklenmeye uygun olmadığından dalga sayısının kullanılması tercih edilmektedir. Homonükleer (polar) moleküller (N_2 , O_2 ve Cl_2 gibi) hariç bütün moleküller kızılötesi ışınlarını soğururlar ve kızılötesi spektrumunu, homonükleer moleküller de Raman Spektroskopisinde sinyal verirler.

Her bir fonksiyonlu grubun teşhisi o grup için belirgin olan titreşim frekansları ile sağlanır. Organik ve inorganik birçok bileşikte yer alan fonksiyonlu gruplara ait titreşim frekansları literatürde yer alan ölçümlerden bulunur. Karakteristik fonksiyonlu grup frekansları ve IR-Raman çizelgeleri yardımıyla belirlenen bilinmeyen bileşiğe ait fonksiyonlu grupların hem IR'de hem de Raman'da verdikleri sinyallerden o grubun bileşikteki sayısı, bulunduğu kimyasal çevre (konjügasyon, elektronegatif komşu atomlar vb.) hakkında sonuçlar çıkarılabilir. Buna rağmen çoğu zaman maddelerin yapı tayininde IR ve Raman spektrumu yalnız başına yeterli olmaz. Böyle durumlarda söz konusu maddenin IR ve Raman spektrumu, UV, Kütle ve NMR spektrumları ile birlikte yorumlanır.

Titresim spektrumu yorumu bir bileşiğin yapısını tümüyle aydınlatmaya yeterli olmamakla birlikte, bileşikteki bağ türleri ve fonksiyonlu gruplar hakkında önemli bilgi ve ipuçları verir. Bir bileşiğin titreşim spektrumu o bileşik için belirleyicidir (o bileşiğe özgüdür) ve optik izomerler dışında hiçbir bileşiğin titreşim spektrumu bir başkası ile aynı değildir. Moleküler yapıların detaylı incelenmesinde özellikle organik ve organometalik bileşiklerin yapıları aydınlatılırken kızılötesi spektroskopisi oldukça önemlidir.

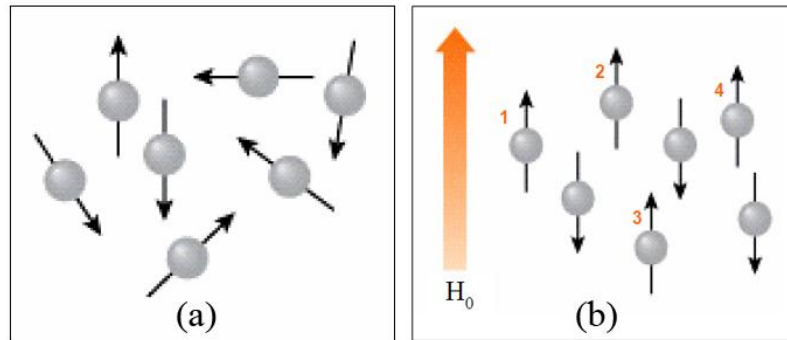
3.8.2 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

Atomun yapısında yer alan yüklü parçacıklar olan elektronlar ve çekirdekler kendi eksenleri etrafında dönen yani spini olan yüklü taneciklerdir. Bu dönme hareketi sırasında etraflarında bir elektrik alan meydana gelir. Yüklü parçacıkların spin hareketleri sonucunda meydana gelen elektrik alanlar, Şekil 3.18'de görüldüğü gibi bir manyetik alan oluşumuna sebep olurlar. Aynı zamanda, bu manyetik alanlar da bir manyetik dipol momentini oluştururlar.



Şekil 3.18: Spini olan yüklü parçacıklar.

Atom çekirdeklerinde proton ve nötron sayıları çift sayılı ise (^4He , ^{12}C , ^{16}O gibi) bu çekirdeklerin net spini yoktur. Çekirdekteki nötron ve proton sayıları tek sayılı ise yani nötron ve proton sayılarının toplamı çift sayılı ise çekirdeğin net spini tam sayıdır. Çekirdekteki nötron veya proton sayısı tek sayılı ise spini buçuklu değer alır. Başlangıçta bir dış magnetik alan bulunmadığı zaman nükleer spinlerin dağılımı Şekil 3.19 a'da görüldüğü gibi rastgeledir. Sisteme bir dış manyetik alan uygulandığında, Şekil 3.19 b'de görüldüğü gibi spinler uygulanan alana paralel ve antiparalel olarak yönlenecek nükleer magnetik momentler oluşmasını sağlar. Uygulanan alana paralel olarak yönlenen (1, 2, 3, 4) spinlerin magnetik momentleri biraz daha yüksektir.



Şekil 3.19: Spin durumları a) Herhangi bir manyetik alan yokken spin yönelimleri, b) harici bir manyetik alan uygulanması durumundaki spin yönelimleri.

Manyetik dipol moment " μ " ile gösterilir ve yönü olan vektörel bir büyüklüktür. Spinleri, dolayısıyla yüklü bir tanecik, küçük bir mıknatıs gibi davranır dolayısıyla manyetik momentleri olan elektron ve çekirdekler bir dış manyetik alanın etkisine girdiklerinde oluşturdukları manyetik dipol moment, bu alan içinde Larmor dönmesi

hareketini yapar. Aynı zamanda bu parçacıklar belirli bir potansiyel enerjiye sahip olurlar. Bu enerji (3.78) eşitliğinde görüldüğü gibi, parçacığın manyetik momentine ve uygulanan manyetik alanın şiddetine bağlıdır;

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 . \quad (3.78)$$

Burada, E potansiyel enerji, μ manyetik moment ve H_0 uygulanan manyetik alan şiddetidir. Elektronlar veya çekirdekler bir dış manyetik alanın etkisinde olmadıklarında enerji düzeyleri arasında bir fark oluşmaz, yani bu parçacıkların enerjileri katlıdır. Diğer taraftan manyetik momenti olan bu parçacıklar bir manyetik alan ile etkileştirildiğinde belirli enerji düzeylerine yarılabirler.

NMR yönteminde, NMR aktif bir çekirdeğin manyetik momenti, çekirdeğin γ jiromanyetik sabitine ve m manyetik kuantum sayısına bağlıdır;

$$\mu = \gamma \cdot \frac{\hbar \cdot m}{2\pi} . \quad (3.79)$$

Tablo 3.2’de de görüldüğü gibi her elementin kendine özgü bir jiromanyetik sabiti ve spin kuantum sayısı (I) bulunmaktadır.

Tablo 3.2: Bazı NMR aktif ($\ell > 0$) çekirdeklerin γ jiromanyetik sabitleri ve m spin kuantum sayıları.

Çekirdek	Jiromanyetik Sabiti γ ($10^8 \text{s}^{-1} \text{T}^{-1}$)	Spin kuantum sayısı (I)	Doğadaki bolluğu (%)
^1H	2.674	1/2	99.98
^2H	0.410	1	0.01
^{10}B	0.287	3	19.90
^{11}B	0.858	3/2	80.10
^{13}C	0.672	1/2	1.07
^{14}N	0.913	1	99.64
^{15}N	-0.271	1/2	0.36
^{17}O	-3.620	5/2	0.04
^{19}F	2.516	1/2	100.0
^{31}P	1.083	1/2	100.0

Eşitlik 3.80'deki μ değeri, Eşitlik 3.79'deki enerji formülünde yerine konulduğunda, manyetik alanın etkisindeki bir çekirdeğin, kaç farklı enerji düzeyinde olabileceğini, spin kuantum sayısını belirlemektedir;

$$E_c = \frac{\gamma \cdot \hbar \cdot H_0 \cdot m}{2\pi} . \quad (3.80)$$

Burada, E_c bir çekirdeğin potansiyel enerjisidir. Diğer taraftan, bir çekirdeğin manyetik kuantum sayısı ile spin kuantum sayısı arasında aşağıdaki gibi bir ilişki vardır;

$$m = -I, -I+1, -I+2, \dots, 0, \dots, I-1, I-2, I . \quad (3.81)$$

Herbir atomun NMR da kaç pik vereceği $(2I+1)$ eşitliği ile bulunur. Eşitlik 3.81'de verilen enerji formülü, NMR ile yapı belirlenmesinde sıklıkla kullanılan ^1H çekirdeğine uygulandığında, bir dış manyetik alanın etkisinde olan ^1H çekirdeğinin iki farklı enerji düzeyine yarılacağını gösterir. $m_1 = -1/2$ ve $m_2 = +1/2$ manyetik kuantum sayılarına sahip olan ^1H çekirdeği iki enerji seviyesi (E_1 ve E_2) eşitlik 3.82 ile elde edilir. ^1H çekirdeklerinin rezonans için $\Delta E = E_2 - E_1$ kadar enerji soğurması gerekmektedir:

$$E_1 = \left(-\frac{1}{2}\right) \frac{\gamma \hbar H_0}{2\pi}, \quad E_2 = \left(+\frac{1}{2}\right) \frac{\gamma \hbar H_0}{2\pi} \quad \text{ve} \quad \Delta E = \gamma \frac{\hbar H_0}{2\pi} . \quad (3.82)$$

Bir genelleme yapılacak olunursa, bir çekirdek manyetik alanın etkisiyle farklı enerji seviyelerinde bulunabiliyorsa, düşük enerji seviyesinde bulunan çekirdeklerin spinleri, uygulanan dış manyetik alanın yönüyle aynı yönlenmiştir ve bu çekirdeklere paralel çekirdekler denir. Diğer taraftan, üst enerji seviyesinde bulunan çekirdeklerin spinleri dış manyetik alanın yönüne zıt yönlenmiştir ve bu çekirdekler de anti-paralel çekirdekler olarak adlandırılır. Böylece, NMR spektroskopisinde rezonans, bir çekirdeğin spininin, uygulanan radyo frekansı ile paralelden anti-paralele dönüşmesi olarak tanımlanabilir.

Özet olarak, organik bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan en güçlü teknik olan NMR spektroskopisi manyetik alanda tutulan ve spini olan (dönme hareketi olan) bir çekirdeğin uygun frekanstaki bir radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi ilkesine dayanır.

NMR spektroskopisiyle bir molekülde bulunan fonksiyonel gruplar ve bu grupların birbirleriyle nasıl bağlandığı belirlenebilir. Diğer taraftan dinamik bir denge ve molekül geometrisi (konformasyon, *cis-trans* izomer vb.) de NMR ile aydınlatılabilecek önemli bilgilerdir. Geliştirilen çeşitli teknikler (tek boyutlu ve iki boyutlu) yardımıyla, NMR spektroskopisi ile analiz edilen bir bileşiğin molekül formülü kolaylıkla belirlenebilmektedir. Günümüzde yapı aydınlatılmasında çok sıklıkla kullanılan NMR analizleri ^1H (proton) ve ^{13}C -NMR analizleridir.

Manyetik alan içinde tutulan bir çekirdeğin elektromanyetik ışımayı önemli ölçüde soğurması için, örnek içerisindeki bolluğu çok olmalı ve büyük bir manyetik moment değerine sahip olmalıdır. Bu iki özelliği bir arada taşıyan çekirdekler ^1H , ^{19}F , ^{31}P 'dur. Uygun bir radyo dalgası fotonu ile etkileştiğinde proton manyetik rezonansa gireceğinden ^1H -NMR yöntemiyle bir örnekte hidrojen atomu olup olmadığını anlamak ve varsa ne kadar hidrojen atomu olduğunu ölçmek mümkündür. Diğer taraftan organik ve inorganik bileşikler hidrojenden daha az karbon içerdiklerinden ^{13}C -NMR spektrumu daha sadedir. Yani ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri protonunkinden çok daha geniş bir aralıkta gözlenir.

Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin uygulanan radyo dalgası fotonu ile farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesine kimyasal kayma denir. Kimyasal kayma değerlerini birbirleri ile karşılaştırabilmek ve tablo haline getirebilmek için incelenen örneklerle beraber bir karşılaştırma maddesinin de kullanılması gerekir (Ersöz, 2010).

3.8.2.1 Kimyasal Kayma

NMR analizlerinde, bir molekülün yapısında bulunan kimyasal çevreleri farklı (özdeş olmayan) çekirdekler, dış manyetik alanla farklı şekilde etkileştiklerinden, farklı frekanslarda rezonans olurlar, böylece spektrumda farklı yerlerde ve şekillerde sinyaller verirler. Buna kimyasal kayma denir. Çekirdeklerin

kimyasal kayma değerlerinin sayılar ile ifade edilebilmesi için ppm skalası geliştirilmiştir ve NMR aktif çekirdeklerin kimyasal kayma değerleri, bu skalada herhangi bir noktada (genellikle sıfır) sinyal veren bir standardın sinyaline olan uzaklık olarak ifade edilir. Kimyasal kayma değerleri δ sembolü ile gösterilir ($\delta=3,25$ ppm, $\delta=7,58$ ppm vb.). $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ 'da sıklıkla kullanılan standart, her iki analiz yönteminde de sıfır noktasında sinyal veren Tetrametilsilan (TMS) bileşiğidir. TMS, özde 4 karbon ve 12 proton içerir; dolayısıyla çok az miktarı bile sinyal verir. Ayrıca, organik bileşiklerin büyük çoğunluğundan daha yüksek alanda rezonans olduğundan, sinyali incelenen bileşiğin sinyaliyle çakışmaz. Kaynama noktası düşük olduğu için kolaylıkla uzaklaştırılabilir ve bileşiklerle tepkimeye girmez.

Rezonans formülünden, farklı manyetik alan şiddetlerine sahip iki farklı cihazda aynı molekülün aynı çekirdeklerinin farklı kimyasal kayma değerleri vereceği görülebilir. ppm skalası, NMR analizlerini, tüm dünyada cihazdan bağımsız hale getirmek üzere geliştirilmiştir. Böylece bir molekül için, manyetik alan şiddeti (H_0) ne olursa olsun tüm cihazlarda aynı kimyasal kayma değerleri kaydedilmektedir. Kimyasal kayma değeri (3.83) eşitliği ile verilir;

$$\delta = \frac{\nu(\text{örnek}) - \nu(\text{standart})}{\nu(\text{cihaz})} \times 10^6 . \quad (3.83)$$

Burada, δ kimyasal kayma değeri, $\nu(\text{örnek})$ örneğin rezonans frekansı, $\nu(\text{standart})$ standardın rezonans frekansı, $\nu(\text{cihaz})$ cihazın çalıştığı frekanstır. Ayrıca $\nu(\text{standart})$ sifira eşit olduğu için kimyasal kayma değeri yeni değerini alır:

$$\delta = \frac{\nu(\text{örnek})}{\nu(\text{cihaz})} \times 10^6 . \quad (3.84)$$

Bir atom, manyetik alanın etkisine girdiğinde sadece çekirdeği uygulanan alandan etkilenmez, çekirdek etrafındaki elektronlar da bir eksen etrafında dönen yüklü tanecikler olduklarından uygulanan manyetik alandan etkilenirler. Lenz yasasına göre elektronlar, oluşturdukları ikincil manyetik alan ile uygulanan dış manyetik alanın şiddetini azaltırlar. Böylece elektronların etraflarında buldukları çekirdeklere etki eden manyetik alan zayıflar ve bu çekirdekleri rezonansa getirmek

için daha kuvvetli bir dış manyetik alan uygulanması gerekir. Yani, çekirdeğin rezonans frekansı yukarı alana kayar ve NMR sinyali düşük ppm değerlerinde görülür (diyamanetik kayma).

Diğer taraftan bazı durumlarda elektronların oluşturduğu ikincil manyetik alan, dış manyetik alanla aynı yönde olabilir. Böyle durumlarda çekirdeklerin rezonansı için daha zayıf bir alan uygulanması gerekir. Yani çekirdeğin rezonans frekansı düşük alana kayar ve NMR sinyali yüksek ppm değerlerinde görülür (paramanyetik kayma). Bir çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğu arttıkça, daha yüksek alanda rezonans olur ve NMR sinyali daha düşük ppm değerlerinde kaydedilir. Bir çekirdeğin etrafında net elektron itici atom veya gruplar var ise, bu gruplar çekirdeğe olan uzaklıklarına bağlı olarak, çekirdek etrafındaki elektron yoğunluğunu artırır ve kimyasal kayma değerini düşürür. Öte yandan, net elektron çekici gruplar ise, bu çekirdeğin kimyasal kayma değerini artırır.

4. MATERYEL VE YÖNTEM

4.1 Deneysel Çalışmada Kullanılan Teknik ve Cihazlar

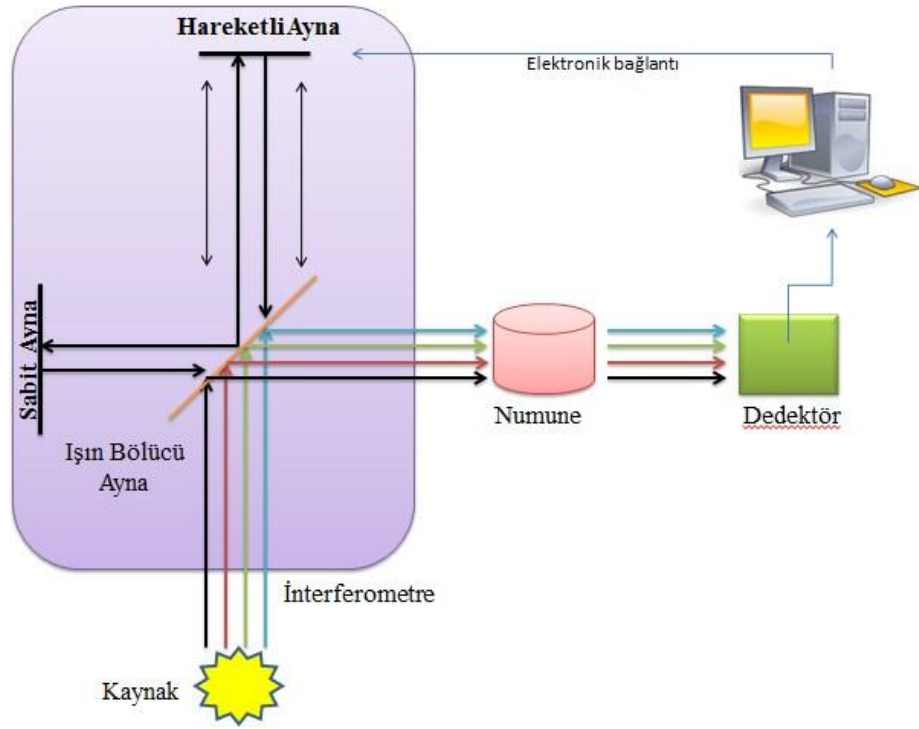
4.1.1 Kızıl Ötesi (Infrared) Spektrometresi

Çalışmada elde edilen numunelerin infrared spektrumları Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Kaliksaren Laboratuvarında bulunan Perkin-Elmer FT-IR 2000 (Fourier Transform Infrared) spektrometresi ile 4 cm^{-1} çözünürlükle, $(4000 - 400)\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde alınmıştır.

Bileşiklerin infrared spektrumlarının alınmasında, sağladığı avantajlardan dolayı Fourier dönüşümlü spektrometrelerin (FT-IR) kullanılması tercih edilir. Mesela FT-IR, her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir ve yarık veya prizma kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek ayırmalı spektrum elde edilir. Ayrıca alınan spektrumda S/N (Signal/Noise – Sinyal/Gürültü) oranı diğer spektroskopi yöntemlerine göre çok yüksek olduğundan bantlar net ve şiddetli bir şekilde gözlenebilir (Woodward 1972).

Şekil 4.20'den anlaşılacağı üzere ışık kaynağından ayrıldıktan sonra bir ışın bölücü aynaya gelir. Burada ışın hem sabit aynaya hem de hareketli ayna gönderilir. Daha sonra ışınlar aynadan yansır ve ışın bölücü aynaya geri gelir. Buradan da örneğin bulunduğu yere gider. Örnek ile etkileşen ışın heterokromatik yapıdadır. IR spektroskopisinde monokromatörden geçirilen bu ışın tek dalga boyuna indirilir, yani ışın monokromatik yapıdadır. Işın örnek ile etkileştikten sonra algılayıcılar tarafından algılanır ve bilgisayar ile ölçülebilecek anlamlı sinyallere dönüştürülür.

FT-IR spektrometresinde ışık demetini iki kısma ayırıp daha sonra bu kısımları birleştirerek girişim desenini oluşturan Michelson interferometresi (girişim ölçeri) kullanılır. Michelson interferometresi bugünkü fizik laboratuvarlarında kullanılan önemli bir araçtır. Hassas uzunluk ölçümleri ve dalga boylarının ölçümlerinde kullanılır.



Şekil 4.20: FT-IR spektrometresinin şematik gösterimi.

Dedektör yardımıyla veriler alındıktan sonra numunenin infrared spektrumu bilgisayar programı vasıtasıyla alınır. Spektrumda çeşitli bağ titreşimleri için gözlenen IR bantları aynı grubu içeren çok farklı moleküllerde de birbirine yakın yerlerde gözlenir. Dolayısıyla IR spektrumunun incelenmesiyle bir molekülde hangi kimyasal bağların bulunduğu anlaşılabilir. Hangi kimyasal bağların hangi dalga sayısı değerlerinde gözleneceği çeşitli tablolarla düzenlenmiştir. Bu tablolara korelasyon tabloları denir.

IR spektroskopisi yöntemiyle, bir maddenin yapısının incelenmesi için, incelenecek madde saflaştırıldıktan sonra spektrumu kaydedilir. Spektrumdaki piklerin dalga sayısı değerleri belirlenir ve bu dalga sayısı değerleri korelasyon tabloları ile karşılaştırılarak o molekülde hangi kimyasal bağların bulunduğu belirlenir.

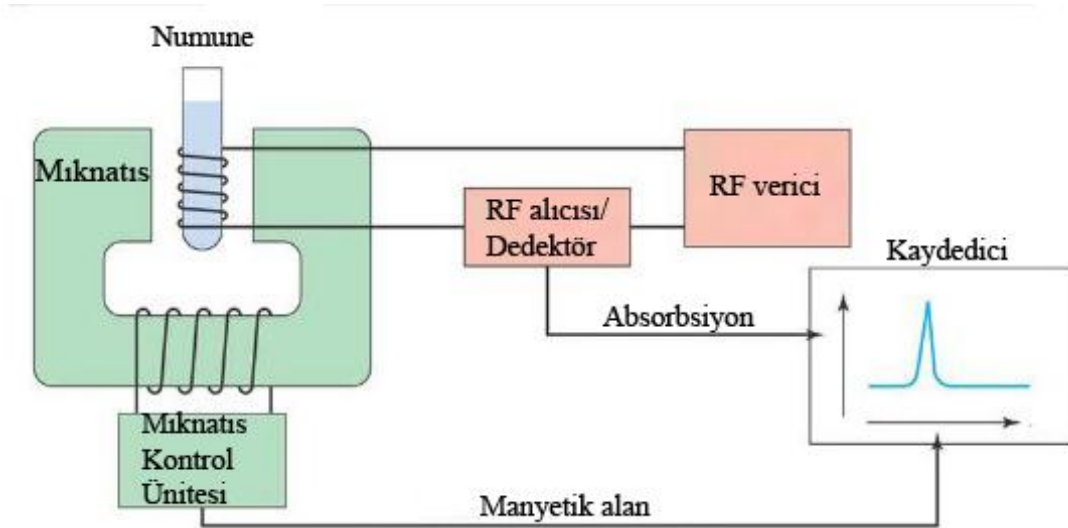
Spektrumdan elde edilen bilgiler o molekülün element analizi fiziksel ve kimyasal özellikleri gibi bilgilerle birleştirilerek molekülün yapısı belirlenir. En son olarak da elde edilen spektrum bilinen bileşiklerin aynı koşullarda çekilmiş bilinen madde spektrumlarıyla karşılaştırılır ve maddenin hangi madde olduğuna karar verilir.

4.1.2 NMR Spektrometresi

Çalışmada elde edilen bileşiklerimize ait ^1H -NMR spektrumları Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü kalilks[4]aren araştırma laboratuvarlarında bulunan Bruker Avance DPX-400 Mhz yüksek performanslı Digital FT-NMR spektrometresiyle alındı. Çalışmada çözücü olarak CDCl_3 referans alınmıştır.

En basit anlatımı ile proton NMR; analiz edilen numunenin içindeki hidrojen atomunun çekirdeğindeki protonlar bir radyo frekans kaynağından gelen bir belirli frekanstaki bir elektromanyetik bir enerjiye maruz kaldıklarında manyetik sahanın gücüne bağlı olarak bu enerjiyi absorplaması olayıdır.

NMR spektrometreler uzun yıllardan beri laboratuvarlarda başlıca analitik metot olarak kullanılmaktadır. Yüksek ayırım gücündeki on-line NMR cihazları 1995 yılından beri gerçek zamanlı süreç uygulamalarında kullanılmaktadır. NMR spektrometreleri, günümüzdeki teknolojik gelişmeler sayesinde akademik araştırma, sağlık gibi temel alanların yanı sıra, petrol, petro-kimya, gıda-içecek, ilaç eczacılık ve diğer birçok endüstriyel alanda çok farklı uygulamalarda kullanılmaktadır.



Şekil 4.21: NMR spektrometresinin şematik gösterimi.

NMR spektrometresi; Şekil 4.21'den de anlaşılacağı gibi kutup uçları arasında yüksek derecede homojen alan içeren mıknatıs, radyo frekans vericisi, dedektör/radyo frekans alıcısı ve kaydedici olmak üzere dört ana bölümden oluşur.

Örnek (proton içeren herhangi bir bileşik) homojen alan içerisine koyulur. Daha homojen bir alan elde etmek için numune döndürülür. Manyetik alanda proton farklı enerji seviyelerine dağılır. Radyo frekans vericisi tarafından oluşturulan değişken alan numune üzerine gönderilir. Radyo frekans vericisinin oluşturduğu değişken alanın frekansı rezonans koşulunu sağladığı zaman enerji absorblanır. Böylece kaybolan enerji radyo frekans alıcısı tarafından ölçülerek kaydedici tarafında sinyal olarak kaydedilir.

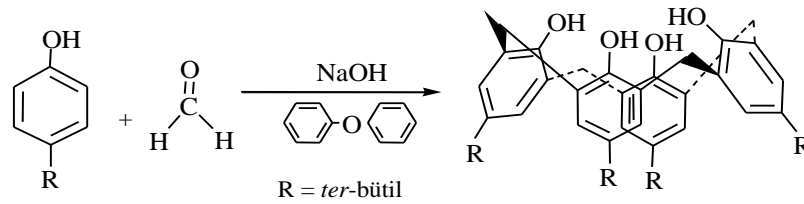
4.2 Yeni Azokaliks[4]aren G09 ve G015 Moleküllerinin Sentezlenmesi

4.2.1 *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin Sentezi

3 L'lik üç boyunlu bir balona 100 g (0,67 mol) *p-ter*-bütilfenol, 62 mL (0,83 mol) % 37'lik formaldehit ve 1,2 g (0,03 mol) NaOH ilave edildi. 110–120 °C sıcaklıkta 2 saat ısıtıldı. Reaksiyon karışımı önce viskoz haldeyken sonra berraklaştı. Daha sonra soğutulup 800–1000 mL'lik difenil eter ilave edildi. 2-3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığında soğutulduktan sonra 1,5 L EtOAc ilave edilip 30 dakika karıştırılıp süzüldü. Süzülen madde sırasıyla etil asetat, asetik asit, su ve aseton ile yıkandı. Beyaz toz halinde elde edilen ve Şekil 4.22'de sentez şeması görülen *p-ter*-bütikaliks[4]aren toluenden kristallendirildi. **Verim:** 66 g (%61); **en:** 340 °C (lit. 344-346 °C). (Gutsche, 1990a).

IR ν_{\max} (KBr)/ cm^{-1} : 3175 (OH gerilmesi).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.20 (s, 36H, **Bu**), 3.52 (d, $J = 13.67$ Hz, 4H, ArCH₂Ar), 4.32 (d, $J = 13.43$ Hz, 4H, ArCH₂Ar), 7.15 (s, 8H, ArH), 10.36 (s, 4H, ArOH).



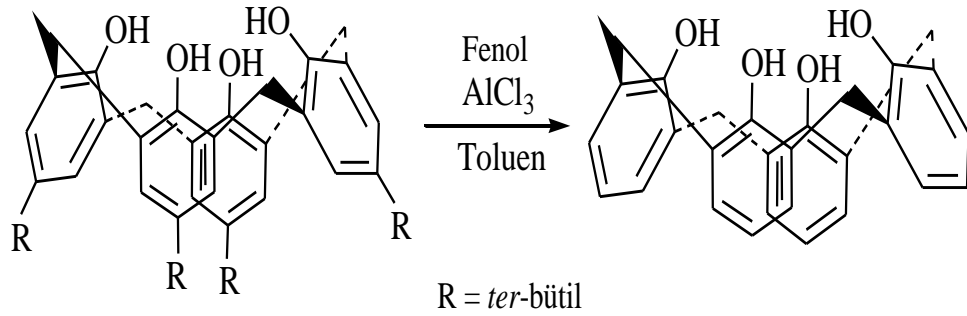
Şekil 4.22: *p-ter*-Bütikaliks[4]aren sentezi.

4.2.2 Kaliks[4]aren Sentezi (Gutsche, 1986)

500 mL'lik iki ağızlı bir balona 13,30 g (0,02 mol) *p-ter*-bütilkaliks[4]aren, Şekil 4.23'de sentez şemasına uygun olarak, 9,02 g (0,10 mol) fenol ve 14,00 g (0,11 mol) AlCl₃, 125 mL toluen içinde oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Karışıma yavaş yavaş 0,20 M 250 mL HCl ilave edilip organik faz ayrıldı. Toluenin bir kısmı destillendi. Metil alkol ilave edilerek çöktürüldü. Çökelek süzülüp kurutuldu. 7,40 g gelen beyaz ham ürün CH₃OH / CHCl₃'dan kristallendirildi. **Verim:** 6,77 g (%78); **en:** 312 °C (lit. 313–315 °C) (Gutsche, 1986).

IR v_{\max} (KBr)/cm⁻¹: 3154 (OH gerilmesi).

¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.60 (s, 4H, ArCH₂Ar), 4.38 (s, 4H, ArCH₂Ar), 6.80 (t, 4H, ArH), 7.18 (d, 8H, ArH), 10.28 (s, 4H, ArOH).



Şekil 4.23: Kaliks[4]aren sentezi.

4.2.3 25,27-Dietilasetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren Sentezi

25,27-Dietilasetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren, Şekil 4.24'te verilen sentez şeması kullanılarak Kaliks[4]aren molekülünden sentezlendi. 250 mL 'lik iki ağızlı bir balona 9,8 g (0,023 mol) kaliks[4]aren, 3,5 g (0,026 mol) K₂CO₃ ve 300 mL kuru asetonitril ilave edildi. Mantolu ısıtıcıda geri soğutucu altında karışırken üzerine 5,7 mL etilbromasetat ilave edildi. 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonra karışım süzüldü ve kuruluğa kadar destillendi. Balonda kalan madde diklormetan ile çözülerek 2 defa su ve 1 defa tuzlu su ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Sonra süzüldü ve çözücüsü buharlaştırıldı. CHCl₃/

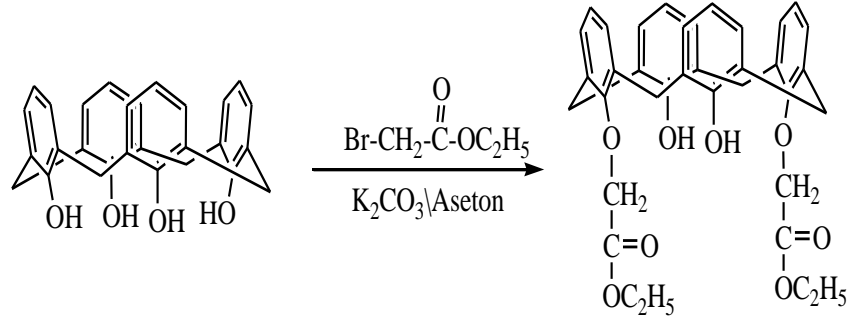
MEOH' den kristallendirilir. **Verim:** 10,36 g (%78); **en:** 165-170 °C (lit. 169-173 °C) (Collins, 1991).

Element Analizi: C₃₆H₃₆O₈ Hesaplanan: C: 72.47; H: 6.08.

Bulunan : C: 72.39; H: 6.28.

IR (KBr) ν_{\max} cm⁻¹ : 3426 (OH gerilmesi), 1752 (C=O gerilmesi)

¹H-NMR (CDCl₃): δ 1,38 (t, 6H, -CH₃), 3.40 (d, $J = 13.13$ Hz, 4H, ArCH₂Ar), 4.35 (q, 4H, O-CH₂) 4.45 (d, $J = 13.17$ Hz, 4H, ArCH₂Ar), 4.75 (s, 4H, CH₂-C=O) 6.65 (t, 2H, ArH), 6.75 (t, 2H, ArH), 6.90 (d, 4H, ArH), 7.05 (d, 4H, ArH), 7.60 (s, 2H, ArOH).



Şekil 4.24: 25,27-Dietilasetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren.

4.2.4 5,17-di(2-antrasenilazo)-25,27-di(etoksikarbonilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (G09)

Şekil 4.25'te verilen şemaya göre 5,17-di(2-antrasenilazo)-25,27-di(etoksikarbonilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren molekülünü sentezlemek için; 100 mL beher içine 0.68 g (3.52 mmol) 2-aminoantrasen, 1-2 mL su konup karıştırıldı. Üzerine 0.85 mL der. HCl ilave edilerek aminin çözünmesi sağlandı. Çözelti 0 °C'ye kadar soğutuldu. 2 mL suda çözünen 0.49 g (7.04 mmol) NaNO₂ damla damla ilave edilip manyetik karıştırıcıda buz banyosu içinde 2 saat karıştırıldı. Elde edilen diazonyum çözeltisi sirkülatörde 0 °C'ye soğutulularak, 20 mL DMF - 10 mL THF'de çözünen ve 1.10 g (8.08 mmol) NaOAc içeren 1.00 g (1.68 mmol) 25,27-dietilasetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren çözeltisine damla damla ilave

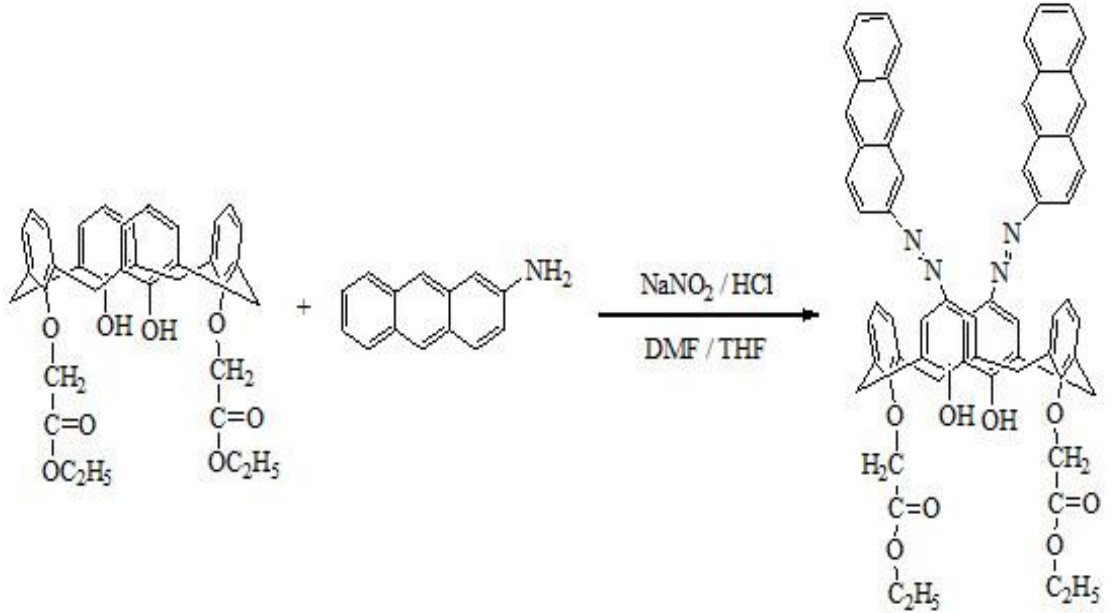
edildi. 12 saat boyunca reaksiyon 0 °C'de manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı ve daha sonra çözelti oda sıcaklığına getirildikten sonra 2 M HCl ile asitlendirilip pH 3-4 civarına getirilerek 30 dk karıştırıldı. Elde edilen ürün süzülerek, bol su ile yıkandı ve etüvde kurutuldu. Ham ürün CHCl₃ / EtOH çözücü sisteminden kristallendirildi ve koyu kahverengi renkli kristaller elde edildi. **Verim:** 1.06 g (63%); **en:** 211-212 °C.

Element Analizi: C₆₄H₅₂N₄O₈ Hesaplanan: C: 76.48; H: 5.21; N: 5.57.

Bulunan: C: 76.39; H: 5.17; N: 5.66.

IR (KBr) ν_{\max} cm⁻¹: 3370 (OH gerilmesi), 2930 (CH gerilmesi), 1740 (C=O gerilmesi), 1465 (N=N gerilmesi), 1189 (CO gerilmesi)

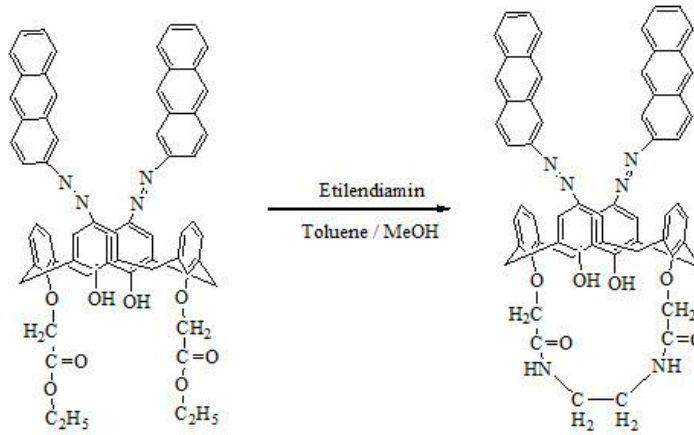
¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.43 (6H, t, $j = 7.15$ Hz, CH₂-CH₃), 3.64 (4H, d, $J = 13.22$ Hz, ArCH₂Ar), 4.42 (4H, q, $j = 7.17$ Hz, CH₂-CH₃), 4.58 (4H, d, $J = 13.18$ Hz, ArCH₂Ar), 4.81 (4H, s, CH₂-C=O), 6.85 (2H, t, $j = 7.59$ Hz, ArH), 7.15 (4H, d, $j = 7.63$ Hz, ArH), 7.55-8.60 (22H, m, ArH), 8.47 (2H, s, ArOH).



Şekil 4.25: 5,17-di(2-antrasenilazo)-25,27-di(etoksikarbonilmetoksi)-26,28-dihidroksi- kaliks[4]aren.

4.2.5 5,17-di(2-antrasenilazo)-25,27-[1,3-etilen-bis(aminokarbonil metoksi)]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (G015)

Şekil 4.26’te verilen şemaya göre 5,17- di(2-antrasenilazo)-25,27-[1,3-etilen-bis(aminokarbonil metoksi)]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren molekülünü sentezlemek için; 250 mL ’lik iki ağızlı bir balona 1.00 g (0.99 mmol) diazokaliks[4]aren bileşiği ve 0.06 g (0.99 mmol) etilendiamin bileşiği 60 mL toluen ve 40 mL metanol karışımında 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon İTK ile takip edildi ve sonunda çözücü buharlaştırılıp, kalan kısım CHCl_3 ’ da çözüldü. Önce 1 N H_2SO_4 ve sonra H_2O ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutulup, süzülüp ve tekrar çözücü buharlaştırılarak amid gruplu kaliks[4]aren elde edildi. Elde edilen ham ürün CHCl_3 -EtOH ’den kristallendirildi. **Verim:** 0.83 g (86%); **en:** 195 °C.



Şekil 4.26: 5,17-di(2-antrasenilazo)-25,27-[1,3-etilen-bis(aminokarbonil metoksi)]-26,28-dihidroksikaliks[4]aren.

Element Analizi: $\text{C}_{62}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_9$ Hesaplanan: C: 76.53; H: 4.97; N: 8.64.

Bulunan: C: 76.61; H: 5.02; N: 8.59.

IR (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3501 (NH gerilmesi), 3354 (OH gerilmesi), 3047 (ArH gerilmesi), 2924 (CH gerilmesi), 1732 (C=O gerilmesi), 1465 (N=N gerilmesi), 1189 (CO gerilmesi).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.77 (4H, d, $J = 13.41$ Hz, Ar CH_2 Ar), 3.80 (4H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 4.28 (4H, d, $J = 13.38$ Hz, Ar CH_2 Ar), 4.70 (4H, s, $\text{CH}_2\text{-C=O}$), 6.99 (2H, m, ArH), 7.24 (4H, d, $j = 7.62$ Hz, ArH), 7.54 (4H, m, ArH), 7.90 (4H, s, ArH), 8.03-8.11

(8H, m, ArH), 8.47 (4H, m, ArH+NH), 8.62 (2H, s, ArH), 8.64 (2H, s, ArH), 8.90 (2H, s, ArOH).

4.3 Teorik Çalışmalar

Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Kaliksaren laboratuvarında sentezlediğimiz floresan esaslı yeni azokaliks[4]aren türevlerinden olan G09 ve G015 molekülleri için kuantum kimyasal hesaplamalar Fizik Bölümü Malzeme Fiziği ve Simülasyon laboratuvarında yapıldı.

4.3.1 Ölçeklendirme Faktörü

Ab *initio* tabanlı kuantum kimyasal hesaplama yapan programlar tarafından üretilen titreşim frekansları deneysel olarak gözlenen frekans değerlerinden daha büyüktür. Bunun iki temel sebebi vardır. İlk olarak, sistemdeki parçacıklar arasındaki etkileşmeler net olarak ifade edilemediğinden, elektronik yapı hesaplamalarında bu etkileşmeler yaklaşımlar ile ifade edilir. Buna ek olarak teorik hesaplamalar gaz fazında tek bir molekül dikkate alınarak yapılırken, deneysel çalışmalar ise katı fazda yapılır. Dolayısıyla hesaplamalarda diğer moleküllerin etkileşimleri hesaba katılmaz. İkinci olarak gerçekte potansiyel enerji yüzeyi harmonik olmamasına rağmen teorik hesaplamalarda anharmonik etkiler göz ardı edilerek, harmonikmiş gibi hesaplama yapılır.

Bu nedenlerden dolayı hesaplanan frekans değerleri deneysel frekans değerlerinden her zaman büyük çıkar. Teorik çalışmalar ile deneysel çalışmalar arasındaki bu uyumsuzluğu ortadan kaldırmak için teorik olarak elde edilen veriler ölçeklendirme faktörü adı verilen bir sabit ile çarpılır. Ölçeklendirme faktörü, hesaplamada kullanılan yöntem ve tercih edilen baz setine göre 0.8-1.0 aralığında değişir. Ölçeklendirme faktörü,

$$c = \frac{\sum (v_i \cdot \omega_i)}{\sum (\omega_i^2)}, \quad (4.1)$$

eşitliğinden faydalanılarak hesaplanır. Burada ν_i ; deneysel olarak gözlenen titreşim frekansı ve ω_i ; teorik olarak hesaplanan titreşim frekansı ve ℓ ; ölçeklendirme faktörüdür. Her bir yöntem için, National Institute of Standards and Technology (NIST) tarafından ayrı ayrı hesaplanan ℓ değerleri literatürde mevcuttur. Daha detaylı bilgi için “nist” tarafından hazırlanan internet sayfasına bakılabilir (nist site 2013).

4.3.2 Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzeyi

MEPs olarakta bilinen moleküler elektrostatik potansiyel haritaları, molekülün yük dağılımını üç boyutlu olarak görmemize imkân tanır. Yük dağılımının bilinmesi ise moleküler etkileşmeleri anlamak için kullanılan yöntemlerden biridir. MEPs haritalarında kırmızı renkli bölgeler negatif bölgeyi temsil ederken mavi renkli bölgeler pozitif bölgeyi temsil eder ve yeşil renk potansiyelin sıfır olduğu yerleri temsil eder (kırmızı < turuncu < sarı < yeşil < mavi).

MEPs değerleri aşağıdaki (4.2) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır (Politzer ve Murray 2002) ;

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d^3r' . \quad (4.2)$$

Burada Z_A , A çekirdeğinin üzerindeki yük, R_A çekirdeğin konumu ve $\rho(r')$ molekülün elektronik yoğunluk fonksiyonu, r' ise tahmini integrasyon değişkenidir.

4.3.3 Donanımsal Öğeler

Pamukkale Üniversitesi, Fizik Bölümünün Malzeme Fiziği ve Simülasyon laboratuvarında yapılan çalışmalarda, teorik hesaplamalar için 16 çekirdekli ve 32 Gb ram belleğe sahip HP Z600 iş istasyonu kullanıldı.

4.3.4 Yazılımsal Öğeler

Bu çalışmada “5,17-di(2-antresenilazo)-25,27-di(etoksikarbonilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren” (G09) molekülü ve "5,17-di(2-antresenilazo)-25,27-di(etilene aminokarbonilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren" (G15) molekülüne ait yapısal ve elektronik özelliklerin belirlenmesinde *ab-initio* tabanlı Kuantum kimyasal hesaplama teknikleri kullanılarak hesaplama yapan Gaussian 09 paket programı (Frisch ve diğ. 2009) kullanılmıştır. Gaussian 09 paket programı çok parçacıklı sistemlerin davranışını temsil eden Schrödinger denklemini çözmek için yaptığı çeşitli yaklaşımlar ile sistemin optimizasyonunu yaparak, taban durumuna ait; moleküler geometrisini, bağ açılarını, bağ uzunluklarını ve enerjisini belirleyerek moleküler yapının şekil ve bağlanmalarını öğrenmemize imkân tanır. Bunun yanında elde ettiği parametrelerden yola çıkarak, içeriğinde bulunan HF, MP2, MP4, DFT gibi yöntemler ile FT-IR spektrumu, ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları ve UV spektrumlarını hesaplamamıza imkan tanır. Yine bu yöntemler yardımıyla moleküllerin belirli çözücüler içerisindeki durumları, geçiş enerjileri ve stabilizasyonları hesaplanabilir. Dahası moleküllerin potansiyel haritaları hesaplanabilir, HOMO-LUMO orbitalleri hesaplanabilir ve burdan yola çıkarak molekülün kimyasal reaktivitesi gibi daha birçok konu teorik olarak incelenebilir. Gaussian 09 paket programı hakkında daha ayrıntılı bilgi için (Gaussian 09 site 2009) referansı incelenebilir.

GaussView 5.0.8, hem Gaussian 09 ile yapılacak hesaplamalar için girdi dosyası oluşturmak ve hem de hesaplama sonucu elde edilen çıktı dosyasını incelemek ve yorumlamaya yardımcı olmak için tasarlanmış grafiksel kullanıcı ara yüzüne sahip bir görüntüleme programıdır (Dennington ve diğ. 2008).

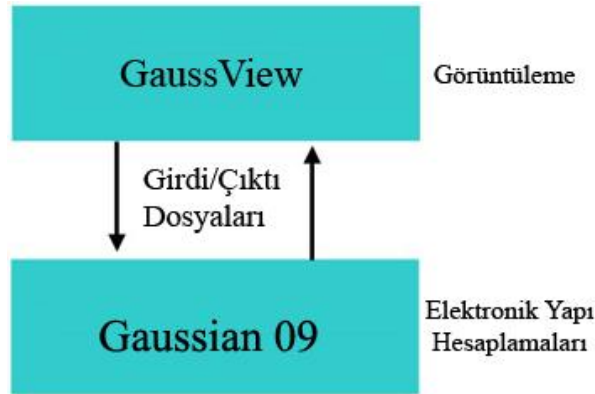
Gaussian 09'da teorik olarak özellikleri araştırılacak molekülün için GaussView 5.0.8 ile hazırlanan girdi dosyasında, hesaplanacak özellik, hesaplamanın yapılacağı yöntem ve bu yöntemin altında çalışacak olan baz setinin tercihi gibi pek çok hesaplama detayı kolayca tanımlanır.

GaussView 5.0.8 görüntüleme programı Gaussian 09 hesaplama modülü ile entegre olmaktan ziyade, aralarında Şekil 4.27'de görüldüğü gibi bir ilişki olan Gaussian 09'un kullanımına yardımcı bir programdır.

Gelişmiş görüntüleme kabiliyeti sayesinde GaussView 5.0.8 büyük molekülleri hızlı ve rahat bir şekilde tasarlamamıza, fare yardımıyla istediğimiz gibi döndürmemize, yaklaştırmamıza yardımcı olur. Ayrıca PDB (Protein Data Bank) gibi birçok standart molekül dosya formatlarını içe aktarmaya izin vermesi GaussView'in Gaussian 09 kullanıcılarına sağladığı en önemli faydalardandır.

Hesaplamalarda kullandığımız bir diğer programda Phyton diliyle yazılan GaussSum 3.0 programıdır (O'Boyle ve diğ. 2008). Bu program hesaplamalı kimya alanındaki en popüler iki program olan Gaussian ve GAMESS'in çıktı dosyalarını analiz ederek verileri ayrıştırmak amacıyla yazılmıştır.

GaussSum 3.0 programı yardımıyla, çıktı dosyasından çekilen veriler ile yeni hesaplamalar yaparak TDOS (Total Dos Spectrum) durum yoğunluğu hesaplanarak konvolusyonu (sinyal işleme, bir sinyal fonksiyonunun küçük küçük sinyallere bölünerek, her bir delta değerinin toplanması işlemi) yapılarak spektrumunu çizer. Spektrumu çizmek için Gnuplot grafik çizim programını kullanır. Ayrıca bu veriler ile moleküler orbitallere, moleküldeki seçilen grupların katkıları da hesaplanabilir.



Şekil 4.27: Gaussian 09 ve GaussView 5.0.8 arasındaki ilişki.

Hesaplamalarımızda kullandığımız bir diğer yazılım ise VEDA programıdır (Jamroz 2004). Bu program teorik olarak hesaplanan FT-IR ve FT-Raman spektrumlarının analiz edilmesi için moleküllerin en düşük enerjiye sahip oldukları optimize edilmiş molekül geometrisini tanımlayan içsel koordinatlardan (internal Coordinates) yola çıkarak, toplam enerji dağılımından (TED) yola çıkarak titreşim frekans atamalarını yüksek hassasiyet ile yapmaya imkân tanır.

Bunun bir sonucu olarak kullanıcılara, moleküllere ait teorik olarak hesaplanan normal modlar moleküler hareketleri daha sezgisel bir görünüm veren içsel koordinatlar ile temsil edilebilmektedir.

Her bir içsel koordinat, bağlar ile birbirine bağlı iki, üç ya da dört atomun sırasıyla germe, eğilme veya burulma ve düzlem dışı gibi bir yada daha fazla yerel modun üst üste binmesini sonucu oluşan durumu temsil eder.

Bu tez çalışmasında sentezlenen G09 ve G15 moleküllerinin teorik olarak hesaplanması için ilk olarak moleküler yapıları üç boyutlu olarak GaussView 5.0.8 programı vasıtasıyla tasarlanmıştır. Aynı zamanda Gaussian 09 ile moleküllerin elektronik ve yapısal karakterizasyonu için yapılacak teorik çalışma için gerekli girdi dosyası da bu program yardımıyla hazırlandı. Yapılan teorik çalışmanın neticesinde elde edilen verilerin analiz edilip yorumlanması yine GaussView 5.0.8 programı yardımıyla yapıldı.

Diğer taraftan GaussSum 3.0 programı yardımıyla her iki molekül için de ayrı ayrı toplam enerji dağılımı (TED), molekül içerisindeki fonksiyonel grupların moleküler orbitallere katkılarını ifade eden kısmi enerji dağılımları (PDOS) ve molekül içerisindeki iki farklı grubun birbiriyle olan etkileşmelerini ifade eden kristal orbital örtüşme popülasyon (COOP) diyagramları çizilmiştir. VEDA programı sayesinde de her iki molekül içinde hesaplanan titreşim frekanslarının işaretlemeleri yapılarak her bir frekansın hangi modlardan meydana geldiği ve bu modların ilgili titreşim frekansına katkıları analiz edilerek yorumlamaları yapılmıştır.

5. BULGULAR

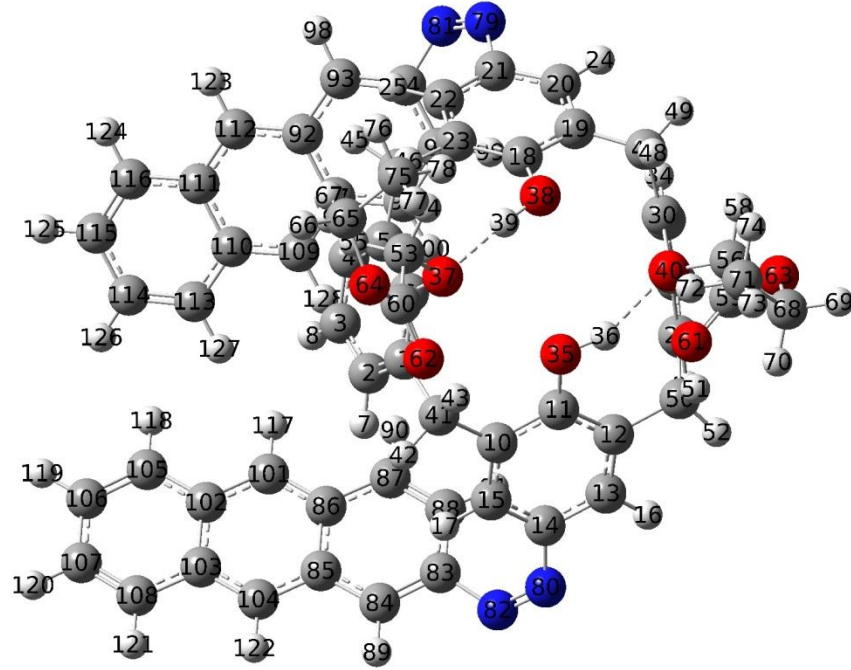
Buradaki BULGULAR ana başlığı altında azokaliksaren[4]aren G09 ve G015 molekülleri üzerine yaptığımız çalışmaların deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmasını detaylı olarak inceleyeceğiz.

5.1 Moleküler Yapı

Sentezlenen floresan esaslı yeni azokaliks[4]aren türevi G09 (5,17-di(2-antrasenilazo)-25,27-di(etoksikarbonilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren) ve G15 (5,17-di(2-antrasenilazo)-25,27-di(etilen aminokarbonilmethoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren) moleküllerinin taban durumuna karşılık gelen, bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar gibi yapısal parametrelerini belirleyerek sahip oldukları moleküler geometriyi Gaussian paket programıyla bulmak (optimize edilmiş yapı) için ilk olarak her iki molekül de GaussView moleküler görüntüleme programı yardımıyla üç boyutlu olarak modellendi.

Daha sonra bu hesaplamayı yapmak üzere G09 molekülü için sırasıyla DFT'nin B3LYP yöntemi ile 6-31G(d) ve LanL2DZ baz setleri kullanılırken, G015 molekülü için sırasıyla DFT'nin B3LYP yöntemi ile 6-31G(d) ve mPW91PW1 yöntemiyle 6-31G(d,p) baz setleri kullanıldı.

Her iki moleküle ait B3LYP yöntemi ve 6-31G(d) baz seti altında optimize edilmiş geometrik yapılar Şekil 5.28 ve Şekil 5.29'da sırasıyla G09 ve G015 için verilmiştir. Optimize yapılarından da anlaşılacağı üzere her iki molekülde düzlemsel olmayan bir geometriye sahiptirler. G09 ve G015 moleküllerinin yapısında sırasıyla 128 ve 122 atom vardır. Bununla beraber G09 molekülünde, O(35)-H(36)...O(40) atomları ve O(38)-H(39)...H(37) atomları arasında olmak üzere iki ve G015 molekülünün moleküler yapısında ise O(35)-H(36)...O(40) atomları, O(38)-H(39)...O(37) atomları ve N(121)-H(122)...O(38) atomları arasında olmak üzere üç tane hidrojen bağı olduğu hesaplamalar sonucunda bulunmuştur.



Şekil 5.28: G09 molekülüne ait B3LYP/6-31G(d) yöntemi kullanılarak elde edilmiş optimize yapı

Bu bahsedilen atomlar arasındaki bağ uzunluklarına dikkat edilirse; G09 molekülü için bu bağ uzunlukları; O(35)-H(36) ve O(38)-H(39) arasındaki bağlar için sırasıyla 0.978 ve 0.980 Å iken H(36)-O(40) ve H(39)-O(37) atomları arasındaki bağ ise 1.891 ve 1.823 Å olduğu hesaplamalar sonucu bulunmuştur.

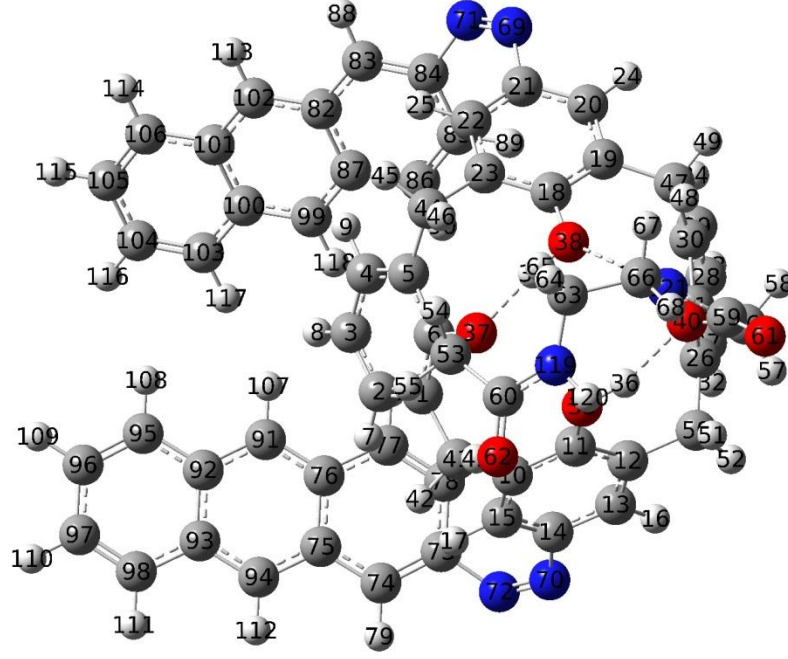
Aynı şekilde G015 molekülüne dikkat edildiğinde O(35)-H(36), O(38)-H(39) ve N(121)-H(122) atomları arasındaki bağ uzunlukları sırasıyla 0.980, 0.986, ve 1.017 Å iken, H(36)-O(40), H(39)-O(37) ve H(122)-O(38) atomları arasındaki bağ uzunluklarının sırasıyla 1.774, 1.697 ve 1.948 Å olduğu bulunmuştur. Bu durum her iki moleküler yapıda da hidrojen bağı olduğunun bir kanıtıdır.

Moleküllere ait bahsedilen bağ uzunlukları yine diğer bir kısım yapısal parametreler ile birlikte Tablo 5.3 ve Tablo 5.4'te sırasıyla G09 ve G015 molekülleri için verilmiştir. G09 molekülü için G015 molekülünden farklı olarak Gaussian 09 programının içeriğinde bulunan tarama özelliğinden faydalanarak konformasyon analizi yaparak moleküldeki belli grupları bir bağ etrafında değişik açılarda döndürerek toplam enerjinin en düşük olduğu konformasyon bulunması amaçlanmıştır.

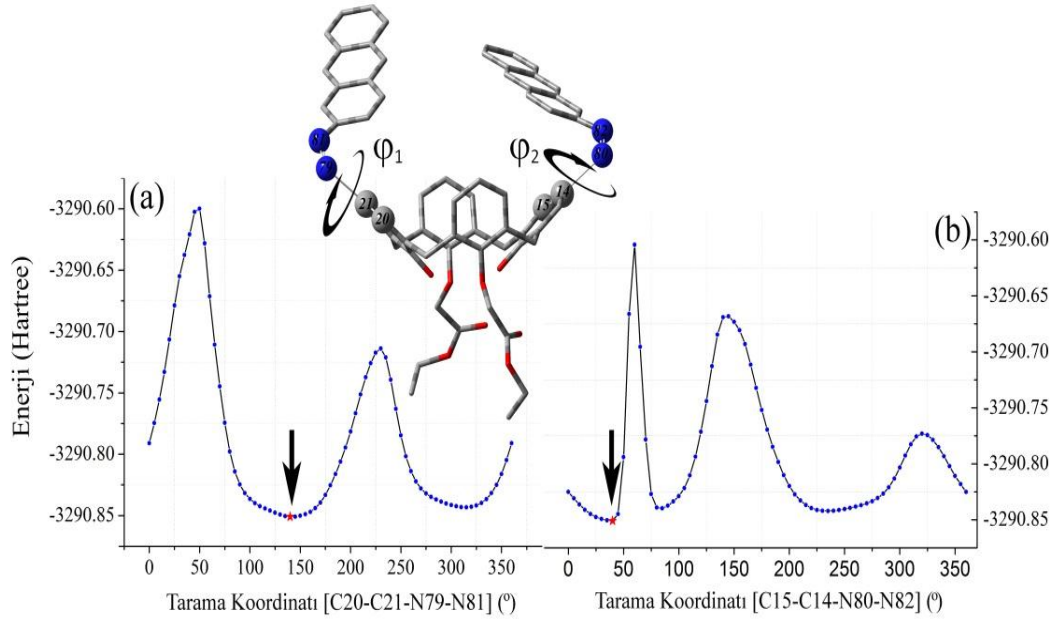
Tablo 5.3: G09 molekülünün taban durumundaki yapısal parametrelerden bazıları.

Gaussian ile elde edilen parametreler	Bağ Uzunlukları (Å)	DFT/B3LYP/6-31G(d)	DFT/B3LYP/LanL2DZ
R(1-2)	C1-C2	1.401	1.414
R(1-6)	C1-C6	1.403	1.410
R(1-41)	C1-C41	1.524	1.530
R(2-3)	C2-C3	1.392	1.404
R(2-7)	C2-H7	1.086	1.087
R(3-4)	C3-C4	1.393	1.405
R(3-8)	C3-H8	1.086	1.087
R(4-5)	C4-C5	1.399	1.409
R(4-9)	C4-H9	1.087	1.087
R(5-6)	C5-C6	1.407	1.416
R(35-36)	O35-H36	0.978	0.998
R(38-39)	O38-H39	0.980	1.000
R(36-40)	H36-O40	1.892	1.632
R(39-37)	H39-O37	1.823	1.688
	Bağ açıları (°)		
A(2-1-6)	C2-C1-C6	117.091	116.749
A(2-1-41)	C2-C1-C41	119.642	119.667
A(6-1-39)	C6-C1-C41	123.209	123.538
A(1-2-3)	C1-C2-C3	121.639	121.505
A(1-2-7)	C1-C2-H7	118.834	118.827
A(3-2-7)	C3-C2-H7	119.523	119.664
A(2-3-4)	C2-C3-C4	119.838	120.133
A(2-3-77)	C2-C3-H77	120.025	119.918
A(4-3-77)	C4-C3-H77	120.123	119.940
A(3-4-5)	C3-C4-C5	120.605	120.335
	Dihedral Açılar (°)		
D(38-18-19-47)	O38-C18-C19-C47	6.542	6.444
D(19-20-21-79)	C19-C20-C21-N79	176.764	175.246
D(47-30-31-40)	C47-C30-C31-O40	-4.362	-3.334
D(15-14-80-82)	C15-C14-N80-N82	38.653	31.141
D(20-21-79-81)	C20-C21-N79-N81	141.917	152.377
D(18-19-47-48)	C18-C19-C47-H48	-41.681	-38.176
D(18-19-20-24)	C18-C19-C20-H24	176.644	175.937
D(22-23-44-46)	C22-C23-C44-H46	-130.911	-129.803
D(27-26-50-51)	C27-C26-C50-H51	159.149	153.891
D(27-28-29-34)	C27-C28-C29-H34	-177.276	-176.780

Bu doğrultuda G09 molekülü için yapılacak konformasyon analizi için, yapıda bulunan her iki koldaki azo gruplarıyla bağlanmış olan antrasen gruplarını tercih ettik. İlk olarak Şekil 5.30'da görüldüğü gibi C20-C21-N79-N81 dihedral açısı etrafında, daha sonrada C15-C14-N80-N82 dihedral açısı etrafında her iki koldaki grupları ayrı ayrı 0°'den 360°'ye kadar beşer derecelik artışlarla döndürülerek 72 adımda hesaplandı.



Şekil 5.29: G015 molekülüne ait B3LYP/6-31G(d) yöntemi kullanılarak elde edilmiş optimize yapı.



Şekil 5.30: G09 molekülünün B3LYP/6-31G(d) yöntemiyle belirlenen potansiyel enerji yüzeyleri a) C20-C21-N79-N81 dihedral açısı için, b) C15-C14-N80-N82 dihedral açısı için yapılan konformasyon analizi.

Tablo 5.4: G015 molekülünün taban durumundaki yapısal parametrelerden bazıları.

Gaussian ile elde edilen parametreler	Bağ Uzunlukları (Å)	DFT/B3LYP/6-31G(d)	mPW1PW91/6-31G(d,p)
R(3-4)	C3-C4	1.393	1.389
R(4-5)	C4-C5	1.399	1.394
R(83-88)	C83-H88	1.087	1.085
R(91-107)	C91-C107	1.089	1.087
R(69-71)	N69-N71	1.253	1.246
R(70-72)	N70-N72	1.255	1.248
R(119-60)	N119-C60	1.365	1.358
R(119-120)	N119-H120	1.015	1.011
R(60-62)	C60-O62	1.225	1.221
R(35-36)	O35-H36	0.980	0.974
R(38-39)	O38-H39	0.986	0.982
R(121-122)	N121-H122	1.017	1.015
R(36-40)	H36-O40	1.774	1.753
R(39-37)	H39-O37	1.697	1.659
R(122-38)	H122-O38	1.948	1.922
	Bağ açıları (°)		
A(87-99-100)	C87-C99-C100	121.787	121.687
A(93-94-112)	C93-C94-H112	119.114	119.166
A(69-71-84)	N69-N71-C84	124.095	123.812
A(53-60-62)	C53-C60-O62	119.774	119.727
A(54-53-55)	H54-C53-H55	108.972	108.873
A(18-38-39)	C18-O38-H39	113.878	114.489
A(51-50-52)	H51-C50-H52	106.075	106.143
A(61-59-121)	O61-C59-N121	125.412	125.411
A(31-40-56)	C31-O40-C56	118.107	117.920
A(68-66-121)	H68-C66-N121	107.399	107.326

Her bir adım için enerji hesaplanarak en düşük enerjiye sahip oldukları konformasyonlara bakıldı. Yapılan bu analiz neticesinde C20-C21-N79-N81 en düşük enerjiye karşılık gelen dihedral açı değeri yaklaşık 140° ve C15-C14-N80-N82 için ise 40° derece olarak hesaplandı. Tablo 5.3'te de görüldüğü gibi C20-C21-N79-N81 ve C15-C14-N80-N82 dihedral açıların değerleri sırasıyla 141.917° ve 38.653° olarak hesaplanmıştır. Yapısal parametreler ile potansiyel enerji yüzeyi taraması sonucu elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında her bir antrasen grubu için elde edilen her iki konformasyonunda optimize yapıyla oldukça uyumlu olduğu görüldü.

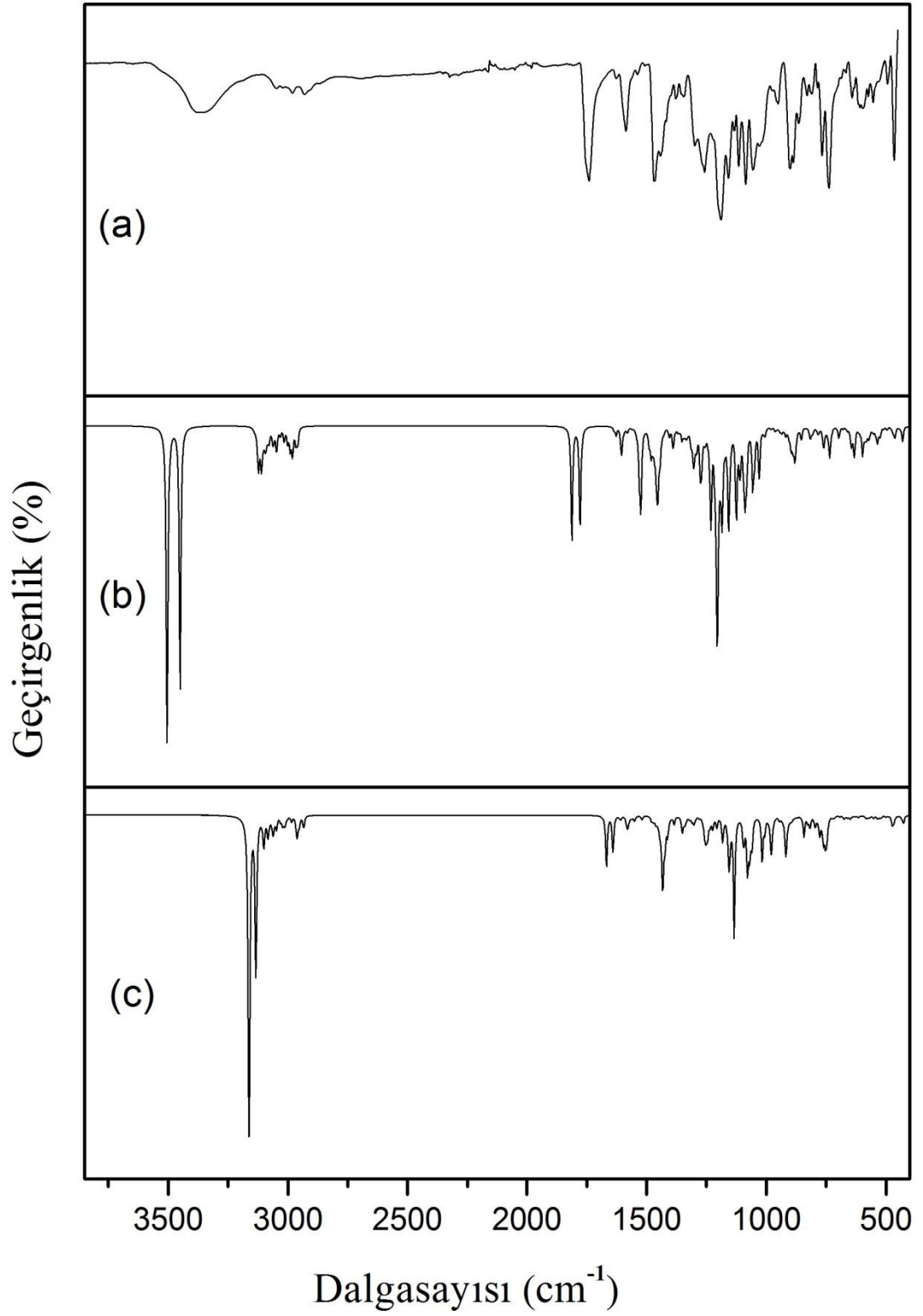
5.2 Titreşim Frekans Analizi

Titreşim analizinde temel amaç moleküler yapının taban durumu geometrisine bağlı olarak molekülün titreşim modlarını bulmaktır. Taban durumu geometrisi atomik konumlar ile ilgili olarak enerjinin birinci türevine bağlıdır. Titreşim frekansları ise atomik yapıya bağlı olarak enerjinin ikinci türevine bağlı olarak hesaplanır (Foresman ve Frisch 1996).

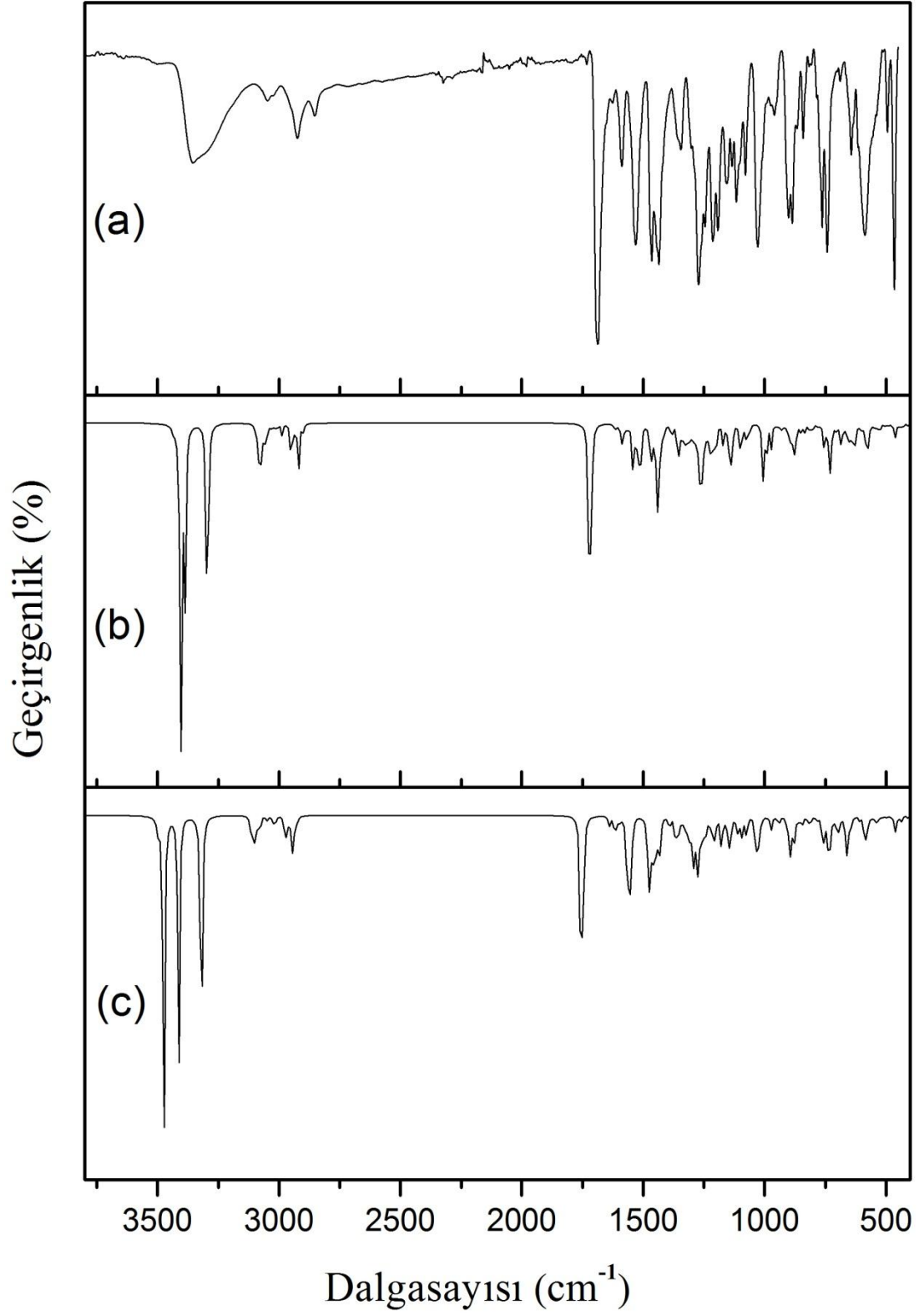
Çok sayıda atomdan oluşan moleküllerde, dispersiyon kuvvetlerinin önemli ölçüde etkili olmadığı durumlarda yüksek hassasiyette titreşim spektrumunun tahmin edilmesinde, literatürde DFT yöntemleri oldukça etkin ve tatmin edici bir yöntem olduğundan (Karabacak ve diğ. 2014) titreşim frekans analizi için bu tez çalışmasında G09 molekülü için B3LYP yöntemi ile 6-31G(d) ve LanL2DZ baz setleri ve G015 molekülü için B3LYP yöntemi 6-31G(d) baz seti ve mPW1PW91 yöntemiyle 6-31G(d,p) baz seti kullanılmıştır.

Her iki molekülde düzlemsel geometriye sahip olmadıkları için, N yapıdaki atom sayısı olmak üzere $3N-6$ normal titreşim moduna sahiptir. Buna göre G09 molekülü 378 ve G015 molekülü ise 360 normal titreşim moduna sahiptir. Bununla beraber molekülerin bütün normal titreşim modlarının hepsi C_1 simetri grubuna göre infrared absorpsiyonunda aktif oldukları gözlemlendi. Hesaplanan titreşim modlarında sanal bir değere rastlanmaması bize yaptığımız optimizasyon işleminin doğru olduğunu ve potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları doğru olarak bulduğumuzun bir göstergesidir. Bu durum titreşim frekanslarını doğru bir şekilde belirlediğimizi göstermiştir.

Bu yöntemler ile hesaplanan FT-IR spektrumları ve bunların deneysel olarak elde edilen spektrumlar ile karşılaştırılmaları Şekil 5.31 ve Şekil 5.32’de sırasıyla G09 ve G015 molekülleri için verilmiştir. Aynı zamanda her iki molekülde de deneysel olarak FT-IR spektrumunda öne çıkan titreşim frekans modlarına ait işaretlemeler ve bu modların teorik olarak hesaplanan değerleriyle karşılaştırılmaları Tablo 5.5 ve Tablo 5.6’ da verilmiştir.



Şekil 5.31: G09 molekülünün FT-IR spektrumları a) Deneysel FT-IR spektrumu, b) B3LYP/6-31G(d) yöntemiyle hesaplanan IR spektrumu, c) mPW1PW91/6-31G(d,p) yöntemiyle hesaplanan IR spektrumu.



Şekil 5.31: G015 molekülünün FT-IR spektrumları a) Deneysel FT-IR spektrumu, b) B3LYP/6-31G(d) yöntemiyle hesaplanan IR spektrumu, c) mPW1PW91/6-31G(d,p) yöntemiyle hesaplanan IR spektrumu.

Tablo 5.5: G09 molekülünün seçilmiş bazı FT-IR deneysel soğurma dalga sayıları (cm⁻¹), B3LYP/ 6-31G(d) ve B3LYP/ LanL2DZ metodları ile elde edilen ham ve ölçeklendirilmiş soğurma dalga sayıları (cm⁻¹) ve titreşimlerinin toplam enerji dağılımlarına (TED) göre işaretlemeleri.

Mod	B3LYP/LanL2DZ		B3LYP/6-31G(d)		Deneysel	İşaretleme(%)
	ölçeklenmemiş	ölçeklenmiş	ölçeklenmemiş	ölçeklenmiş		
84	486	468	482	463	466	Butterfly CHring(35)+ δ {CC-CH ₃ }(13)+ δ CCN(10)
92	514	494	513	493	494	δ CCN(15)+ β OCOC(12)
103	573	551	573	551	554	δ CCC(12)
112	627	603	619	594	596	δ OCO(15)+ δ COC(10)
120	676	650	666	640	642	τ HOCC(34)+ ν COH(15)
134	782	751	767	737	737	τ HCCC(37)
142	810	779	791	760	767	γ CHring(65){ τ CCCH}+ δ CCC(11)
156	877	843	861	827	829	γ CHring(65){ τ CCCH}
175	965	927	935	899	900	τ HCCC(31)+ γ CH ₂ (16)
178	971	933	948	911	951	τ HCCC(36)+ γ CH ₂ (28)
202	1059	1018	1090	1047	1055	ν CCring(20)+ δ CCHring(13)+ ν CO(27)
208	1122	1079	1129	1085	1086	δ OCC(48)+ ω CH ₂ (19)
213	1142	1098	1160	1115	1115	ν CO(45)+ γ CH ₂ (22)
226	1210	1164	1209	1161	1159	ν CO(18)+ γ CH ₂ (15)
232	1232	1185	1240	1191	1189	ν CO(54)+ δ COH(15)+ γ CH ₂ (15)+ ω CH ₂ (13)
248	1309	1259	1308	1257	1258	τ CH ₂ (19)+ δ COH(15)+ δ CCH(14)
267	1398	1344	1403	1348	1344	ν CC(51)+ δ HCC(30)
273	1441	1385	1433	1377	1378	δ HCC(28)+ ν CC(21)
306	1540	1481	1576	1514	1465	ν NN(51)+ ν CC(25)+ δ HCC(18)
319	1644	1580	1652	1587	1587	ν CCring(20)+ δ CCHring(15)+ ν NN(11)
325	1707	1641	1829	1758	1740	ν CO(84)+ ν CH(11)
328	3053	2935	3048	2929	2930	ν_{sym} CH ₂ (81)
338	3131	3010	3099	2978	2980	ν_{sym} CH ₂ (91)
349	3184	3061	3170	3047	3049	ν CH(81)
377	3261	3135	3545	3406	3370	ν OH(99)

ν : gerilme, ν_{sym} : simetrik gerilme, δ : düzlem içi bükülme, ω : sallanma, τ : burkulma, t : kıvrılma, γ : bükülme, s : makaslama, β : düzlem dışı bükülme.

Tablo 5.5 ve Tablo 5.6'da görüldüğü gibi titreşim frekansları için hesaplanan değerler deneysel olarak gözlenen değerlerden büyük çıkmıştır. Bu durum Bölüm 4.3.1'de detaylı bir şekilde anlatılmıştı. Bu uyumsuzluğu ortadan kaldırmak için teori olarak hesaplanan frekans değerleri, G09 molekülü ile yapılan çalışmalarda B3LYP/6-31G(d) seviyesi ve B3LYP/LanL2DZ seviyesi için ise 0.961 ile ölçeklendirilirken, G015 molekülünde B3LYP/6-31G(d) seviyesi için 0.961 ve mPW1PW91 seviyesi için 0.952 ile ölçeklendirilmiştir. Ölçeklendirme işleminin ardından elde edilen titreşim frekans değerleri ile deneysel olarak gözlenenler arasında, G09 ve G015 molekülü için sırasıyla Şekil A.39 ve Şekil A.40'da görüldüğü gibi korelasyon grafikleri çizilmiştir.

Tablo 5.6: G015 molekülünün seçilmiş bazı FT-IR deneysel soğurma dalga sayıları (cm^{-1}), B3LYP/ 6-31G(d) ve mPW1PW91 / 6-31G(d,p) metodları ile elde edilen ham ve ölçeklendirilmiş soğurma dalga sayıları (cm^{-1}) ve titreşimlerinin toplam enerji dağılımlarına (TED) göre işaretlemeleri.

Mod	B3LYP/6-31G(d)		MPW1PW91/6-31G(d,p)		Deneysel	TED \geq %10
	Ölçeklenmemiş	Ölçeklenmiş	Ölçeklenmemiş	Ölçeklenmiş		Assignment
78	485	466	486	462	465.93	Butterfly CHring(35)+ δ {CC-CH ₃ }(13)+ δ CCN(10)
84	515	495	518	493	493.84	δ CCN(15)+ β OCOC(12)
87	531	510	536	510	511.96	γ CHring(17){ τ CCCH}+sCCN(23)+tCH ₂ (19)
93	560	538	563	536	539.41	γ CHring(14){ τ CCCH}+ γ CH ₂ (21)+sOCN(15)
103	608	584	611	581	586.82	δ OCO(15)+ δ COC(10)
108	636	611	635	605	614.9	γ CHring(24){ τ CCCH}+ τ CCNN(13)
131	774	744	780	742	742.52	τ HCCC(37)
137	790	759	797	758	763.09	γ CHring(65){ τ CCCH}+ δ CCC(11)
140	818	786	827	787	785.65	δ CCNring(20)+ γ CH ₂ (21)+ ω CCH(19)
144	841	808	850	809	808.2	γ CHring(45){ τ CCCH}
147	848	815	856	814	816.67	γ CHring(23){ τ CCCH}+ δ CCC(14)+vCC(20)
151	881	847	888	846	841.44	γ CHring(65){ τ CCCH}
155	902	867	907	864	866.68	γ CHring(29){ τ CCCH}
163	921	885	922	878	886.23	τ HCCC(28)+ γ CH ₂ (13)
169	942	905	943	898	900.93	τ HCCC(31)+ γ CH ₂ (16)
186	994	955	1009	961	959.68	τ HCCC(36)+ γ CH ₂ (28)
193	1047	1006	1078	1026	1028.4	vCCring(20)+ δ CCHring(13)+vCO(27)
198	1123	1079	1137	1083	1078.7	δ OCC(48)+ ω CH ₂ (19)
203	1147	1102	1160	1104	1116.1	vCO(45)+ γ CH ₂ (22)
206	1180	1134	1183	1126	1133.5	vCO(24)+ γ CH ₂ (17)+ ω CH ₂ (10)
213	1201	1154	1201	1144	1154.1	vCO(18)+ γ CH ₂ (15)
221	1245	1197	1249	1189	1192	vCO(54)+ δ COH(15)+ γ CH ₂ (15)+ ω CH ₂ (13)
232	1294	1244	1297	1235	1245.5	tCH ₂ (19)+ δ COH(15)+ δ CCH(14)
241	1326	1275	1334	1270	1271.7	vCC(28)+ δ HCC(24) + δ COH(11)
257	1402	1348	1406	1338	1344.80	vCC(51)+ δ HCC(30)
283	1525	1465	1523	1450	1464.50	vNN(51)+vCC(25)+ δ HCC(18)
293	1588	1526	1622	1544	1530.70	vCCring(20)+ δ CCHring(15)+vNN(11)
305	1650	1586	1680	1600	1587.70	vCCring(20)+ δ CCHring(15)+vNN(11)
310	1685	1619	1709	1627	1625.30	vCCring(225)+ δ CCHring(18)
312	1793	1723	1828	1741	1731.60	vCO(87)+vCH(11)
315	3040	2921	3064	2916	2924.10	v _{sym} CH ₂ (91)
329	3171	3047	3200	3046	3046.80	vCH(81)
357	3429	3295	3455	3289	3354.20	vOH(99)
358	3525	3388	3551	3381	3500.80	vNH(99)

v: gerilme, v_{sym}: simetrik gerilme, δ : düzlem içi bükülme, ω : sallanma, τ : burkulma, t: kıvrılma, γ : bükülme, s: makaslama, β : düzlem dışı bükülme.

G09 molekülünün B3LYP/6-31G(d) seviyesi ve B3LYP/LanL2DZ seviyesi için bu korelasyon değerleri sırasıyla 0.9997 ve 0.9965 olarak bulundu. G015 molekülümüz için ise bu korelasyon değerleri B3LYP/6-31G(d) seviyesi ve mPW1PW91/6-31G(d) seviyesi için sırasıyla 0.9973 ve 0.9979 olarak bulunmuştur.

Bu tez çalışmasında, iki bileşiminin yapısında bulunan bazı spesifik atomlar arasındaki hem deneysel hem de teorik olarak hesaplanan titreşim frekanslarını da inceleyerek literatürdeki değerler ile kıyasladık. Genel olarak, çok sayıda atomdan oluşan moleküler yapılar da, titreşim bantlarının karmaşıklığı nedeniyle moleküle ait tüm bantların işaretlenmesi çok zordur. Bu nedenle bu çalışmada sadece karakteristik gerilme titreşim bantları tanımlanmıştır.

5.2.1 O-H Titreşimleri

Literatürde moleküler yapıdaki hidroksi gruplarının gerilme titreşim hareketi sergiledikleri bilinir. Literatüre göre moleküler yapı serbest hidroksi grup ihtiva ediyorsa ya da eğer hidrojen bağı içermiyorsa $3550-3700\text{ cm}^{-1}$ bandında güçlü gerilme titreşim hareketi sergiler (Teimouri ve diğ. 2009). Fakat moleküler yapı fenol grupları ve hidrojen bağı içeriyorsa O-H gerilme titreşim bandı $3200-3550\text{ cm}^{-1}$ bölgesine doğru azalır (Dabbagh ve diğ. 2008 ; Mahadevan ve diğ. 2012) .

Yaptığımız teorik hesaplamalara göre her iki molekülün yapısında da hidrojen bağı vardır. Deneysel olarak G09 molekülü için O-H titreşim frekans değeri literatürde verilen aralıkta 3370 cm^{-1} de gözlemlenirken, O-H gerilme titreşiminin B3LYP/6-31G(d) seviyesi ile yapılan hesaplama da 3406 cm^{-1} ve B3LYP/LanL2DZ seviyesi ile yapılan hesaplamada ise 3135 cm^{-1} olduğu görülmüştür. Aynı zamanda titreşim bantlarının işaretlenmesi için yaptığımız PED analizi, %99 ile O-H gerilme bandı katkısını her iki hesaplama seviyesi içinde doğruladı (Bkz. Tablo 5.5).

Diğer taraftan deneysel olarak G015 molekülü için O-H titreşim frekans değeri 3354 cm^{-1} ile yine literatür de verilen aralıkta gözlemlenmiştir. Bu titreşim bantı B3LYP/6-31G(d) seviyesi ile yapılan hesaplama da 3295 cm^{-1} ve mPW1PW91/6-31G(d,p) seviyesi ile yapılan hesaplamada ise 3289 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Aynı zamanda titreşim bantlarının işaretlenmesi için yaptığımız PED analizi, %99 ile O-H gerilme bandı katkısını her iki hesaplama seviyesi içinde doğruladı (Bkz. Tablo 5.6).

5.2.2 C-H Titreşimleri

Aromatik C-H gerilme titreşim bantı literatürde moleküler yapının infrared spektrumunda genellikle 3100-3000 cm^{-1} aralığında gerilme titreşim bandında gözlenir (Krishnakumar ve Xavier 2003). Bununla beraber alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarındaki C-H gerilme titreşimleri ise 3000 - 2850 cm^{-1} bölgesindeki absorpsiyon pikleriyle tanımlanır (Pretsch ve diğ. 2009; socrates 2004).

Bu çalışmada C-H gerilme titreşim bantını G09 molekülü için FT-IR spektrumunda 3049 ve 2980 ve 2930 cm^{-1} olarak gözlemlendi. Teorik hesaplamalar sonucunda ise C-H gerilme titreşim bantları, B3LYP/6-31G(d) seviyesi için 3049, 2978 ve 2929 cm^{-1} ve B3LYP/LanL2DZ seviyesi için 3061, 3010 ve 2935 cm^{-1} olarak işaretlendi.

G015 molekülü için ise C-H gerilme titreşim bantları FT-IR spektrumunda 3046 ve 2924 cm^{-1} olarak gözlemlendi. C-H gerilme titreşimlerini teorik hesaplamalar sonucunda, B3LYP/6-31G(d) seviyesi için 3047, 2921 cm^{-1} ve mPW91PW1/6-31G(d,p) seviyesi için 3046, 2916 cm^{-1} olarak hesaplandı.

5.2.3 C=O Titreşimleri

Çalışmamızdaki bir diğer spesifik titreşim bandımız, spektrumdaki en belirgin fonksiyonel gruplardan biri olan C=O titreşim bandıdır. Literatürde C=O titreşim bandının, 1600 cm^{-1} ile 1800 cm^{-1} aralığındaki bölgede güçlü gerilme hareketi sergilediği bilinir (Varsanyi ve Szoke 1969; Socrates 2004; Atac ve diğ. 2012). Bu tez çalışmasında C=O grup titreşim bandı G09 molekülü için FT-IR spektrumunda 1740 cm^{-1} olarak gözlenirken, hesaplamalarımızda bu titreşim bandı B3LYP/6-31G(d) seviyesi için 1758 cm^{-1} ve B3LYP/LanL2DZ seviyesi için 1641 cm^{-1} olarak hesaplandı. Yapılan PED analizi bu titreşim bandına C=O katkısının %84 olduğunu doğruladı (Bkz. Tablo 5.5).

Bu titreşim bandı G015 molekülü için incelendiğinde ise, deneysel olarak C=O titreşim bandı FT-IR spektrumunda 1732 cm^{-1} olarak gözlenirken teorik hesaplamalarda ise B3LYP/6-31G(d) seviyesi için 1723 cm^{-1} ve mPW1PW91/6-31G(d,p) seviyesi için ise 1741 cm^{-1} olarak hesaplanarak işaretlemesi yapılmıştır.

G015 için PED analizine bakıldığında ise titreşim bandına C=O titreşiminin katkısının %87 olduğu görüldü.

5.2.4 N=N Titreşimleri

Literatürde N=N çok güçlü bağ çeşitlerinden biri olup, titreşim bandının, gerilme titreşim hareketi sergilediği bilinir. Bu çalışmada deneysel olarak G09 molekülü için N=N gerilme titreşim bandının değeri 1465 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Bununla beraber yapılan hesaplamalar da B3LYP/6-31G(d) seviyesi için 1514 cm^{-1} ve B3LYP/LanL2DZ seviyesi için 1481 cm^{-1} olarak hesaplanarak işaretlenmiştir.

Aynı şekilde G015 molekülü için yapılan deneysel çalışmada N=N gerilme titreşim bandının değeri 1465 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Teorik hesaplamalarda ise B3LYP/6-31G(d) seviyesi ve mPW91PW1/6-31G(d,p) için sırasıyla 1465 cm^{-1} ve 1450 cm^{-1} olarak hesaplanarak işaretlemesi yapılmıştır.

5.2.5 C-O Titreşimleri

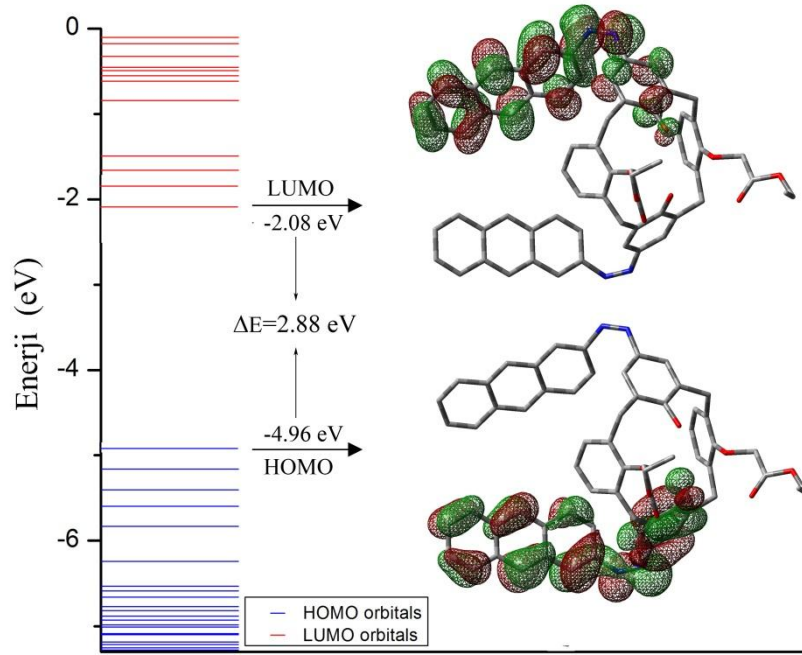
FT-IR spektrumunda C-O grupları $1260-1000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölgede, güçlü gerilme titreşim bandına sahiptirler (Kubinyi ve diğ. 1992). Bu çalışmada C-O titreşim bandı deneysel çalışmada 1189 cm^{-1} olarak gözlenmiştir. Diğer taraftan C-O bandı için yapılan teorik hesaplamalarda göre B3LYP/6-31G(d) seviyesi için 1191 cm^{-1} ve B3LYP/LanL2DZ seviyesi için 1185 cm^{-1} olarak bulundu.

Bu çalışmada C-O titreşim frekans bandını diğer molekülümüz olan G015 için incelediğimizde, deneysel olarak bu titreşim bandının 1192 cm^{-1} olduğu gözlendi. Diğer taraftan C-O titreşim bandı teorik olarak B3LYP/6-31G(d) seviyesi ve mPW91PW1/6-31G(d,p) seviyesi için hesaplandığında sırasıyla, 1197 cm^{-1} ve 1189 cm^{-1} olarak hesaplandı.

5.3 HOMO-LUMO Moleküler Orbital Analizi

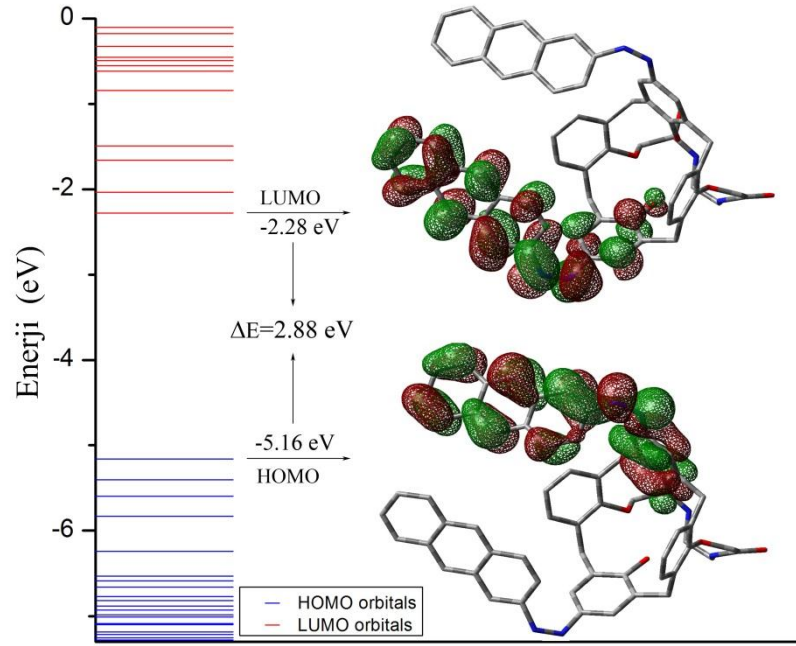
Moleküllerin reaktivitesi hakkında bilgi edinebilmek amacıyla Gaussian 09 ve GaussSum 3.0 programları yardımıyla yapılan moleküllere ait HOMO-LUMO orbital analizi sonucu elde edilen Orbital diyagramları Şekil 5.32 ve Şekil 5.33'de verilmiştir.

HOMO-LUMO enerji farkı yapılan hesaplamalarda G09 molekülü için B3LYP/6-31G(d) seviyesi için 2.88 eV bulunurken B3LYP/LanL2DZseviyesi için 2.66 eV olarak elde edilmiştir. Diğer taraftan benzer şekilde bu analizi G015 molekülü için yapıldığında HOMO-LUMO enerji farkı B3LYP/6-31G(d) seviyesi için 2.88 eV ve mPW91PW1/6-31G(d,p) seviyesi için ise 3.24 eV olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.32: G09 molekülünün B3LYP/6-31G(d) seviyesiyle hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri.

Molekülün sahip olduğu HOMO-LUMO orbital enerjileri ve bu veriler kullanılarak hesaplanan iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi global elektronegativitesi, kimyasal sertliği ve kimyasal yumuşaklığı gibi özellikler Tablo B.9 ve Tablo B.10'da görüldüğü gibi verilmiştir. Molekülün frontier moleküler orbital analizi yüklerin delokalizasyonu Antrasen grupları ve N=N bağı ile bağlandıkları benzen grupları üzerinde meydana gelmektedir, dolayısıyla moleküldeki antrasen ve N=N bağıyla bağlandıkları benzen grupları diğer moleküllerle kolayca etkileşebilirler.

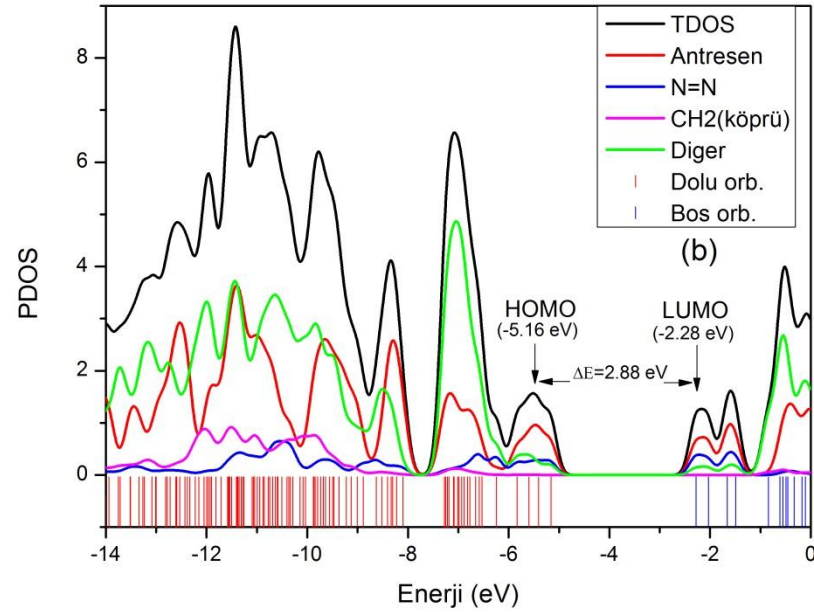
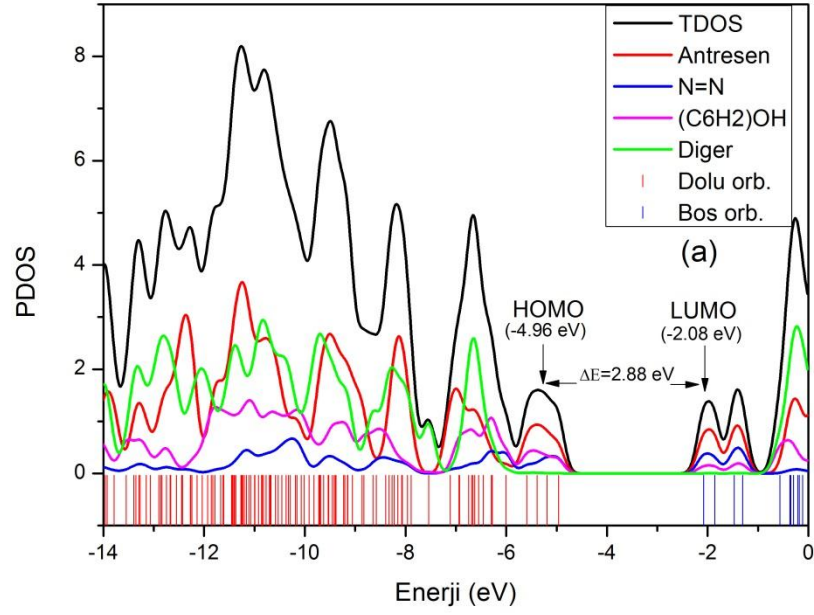


Şekil 5.33: G15 molekülünün B3LYP/6-31G(d) seviyesiyle hesaplanmış HOMO-LUMO orbitalleri

Her iki moleküle de dikkat ettiğimizde B3LYP/6-31G(d) seviyesiyle yapılan hesaplamalarda her ne kadar farklı HOMO-LUMO orbital enerjilerine sahip olsalar da her iki molekülümüzün de aynı enerji farkına sahip olduğu görüldü.

Bunun yanında HOMO-LUMO orbitallerinden faydalanarak GaussSum 3.0 programı ile yaptığımız başka çalışmayla moleküllere ait orbitallerden ki parçacıkların durum yoğunluklarını elde ettik. Elde edilen bu toplam durum yoğunluğu grafikleri Şekil E.43 a ve b’de her iki molekül içinde verilmiştir. Moleküler orbitallerde ki durum yoğunluklarına, moleküler yapıdaki fonksiyonel gruplardan gelen katkıları görebilmek için gerekli olan PDOS (Partial Density of States) grafikleri yine GaussSum programı yardımıyla hesaplayarak G09 ve G015 molekülleri için sırasıyla, Şekil 5.34 a ve b’de verilmiştir.

G09 molekülü için HOMO-LUMO orbitalleri GaussSum programı ile analiz edildiğinde karşımıza çıkan bir diğer sonuç ise, Şekil 5.32 ve Şekil 5.34 a’da görülebileceği gibi LUMO elektronları genellikle antresen grubu üzerinde ki C ve H atomları üzerinde %60 oranında, çift bağlı N grubu üzerinde N=N %29 oranında ve %11 oranında da (C6H2)OH grupları üzerinde lokalize olmuştur.



Şekil 5.34: Moleküllere ait B3LYP/6-31G(d) seviyesi ile hesaplanmış PDOS grafikleri a) G09 molekülünü PDOS grafiği, b) G015 molekülünün PDOS grafiği.

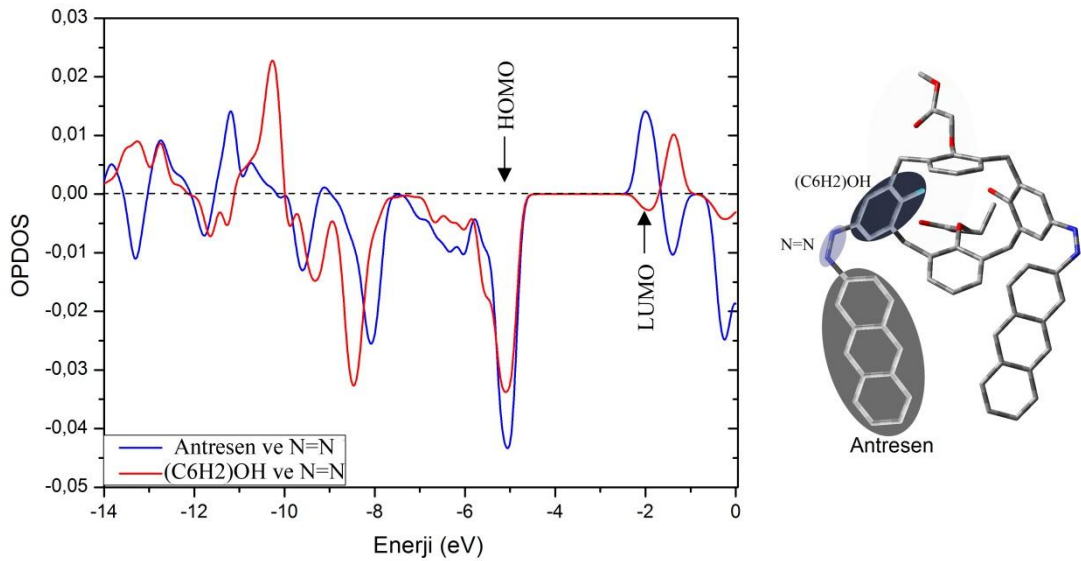
HOMO elektronları ise antresen grubu üzerindeki C ve H atomları üzerinde %49 oranında, çift bağlı N grubu üzerinde N=N %26 oranında ve %25 oranında da (C6H2)OH grupları üzerinde lokalize olmuştur.

Diğer taraftan aynı incelemeyi G015 molekülü içinde yaptığımızda karşımıza G09 molekülü ile oldukça benzer sonuçlar çıkmıştır. G015 molekülü için; Şekil 5.33 ve Şekil 5.34' b den de görüleceği üzere LUMO elektronları genellikle antresen grubu

üzerindeki C ve H atomları üzerinde %56 oranında, çift bağı N grubu üzerinde N=N %32 oranında ve %11 oranında da CH₂ (bridge) grupları üzerinde lokalize olmuştur. Diğer taraftan HOMO elektronları ise antrasen grubu üzerinde ki C ve H atomları üzerinde %58 oranında, çift bağı N grubu üzerinde N=N %24 oranında ve %17 oranında da CH₂ (bridge) grupları üzerinde lokalize olmuştur.

PDOS spektrum analizi her iki molekül için de FMOs orbital analizinde ki gibi yük delokalizasyon ve diğer moleküller ile etkileşimin antrasen grupları ve N=N üzerinden olduğunu doğrulamıştır.

Diğer taraftan bu çalışmada OPDOS (Overlap Population electronic Density of States) grafiğinin çizilmesi ile G09 molekülündeki seçilen Antrasen, N=N ve (C₆H₂)OH fonksiyonel grupları arasındaki etkileşim türünü de inceledik. B3LYP/6-31G(d) seviyesiyle hesaplanarak çizilen OPDOS grafiği Şekil 5.35’de verilmiştir.



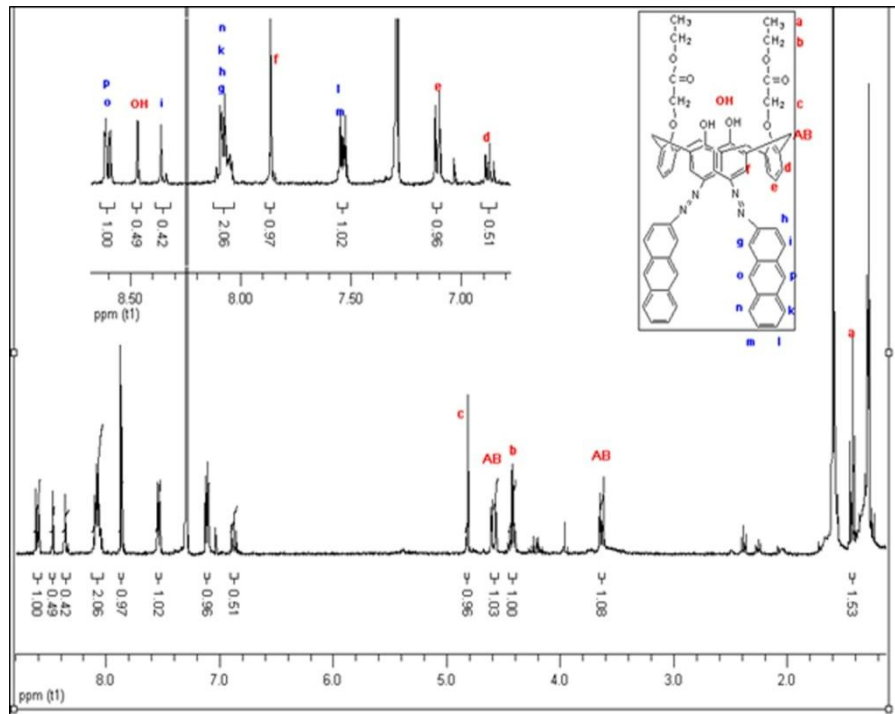
Şekil 5.35: G09 molekülüne ait B3LYP/6-31G(d) seviyesi ile elde edilen OPDOS grafiği.

Buna göre LUMO orbitalinde seçilen gruplardan Antrasen ↔ N=N grupları arasında bağlanma (bonding) etkileşmesi gerçekleşirken, N=N ↔ (C₆H₂)OH grubu arasında anti-bağ (anti-bonding) etkileşmesi gerçekleştiği anlaşılmıştır. HOMO orbitalini incelediğimiz zaman Antrasen↔N=N ve N=N ↔ (C₆H₂)OH grupları arasında anti-bağ etkileşmesi olduğu yapılan OPDOS hesaplaması sonucu elde edilen grafikten anlaşılmıştır.

5.4 NMR Spektrum Analizi

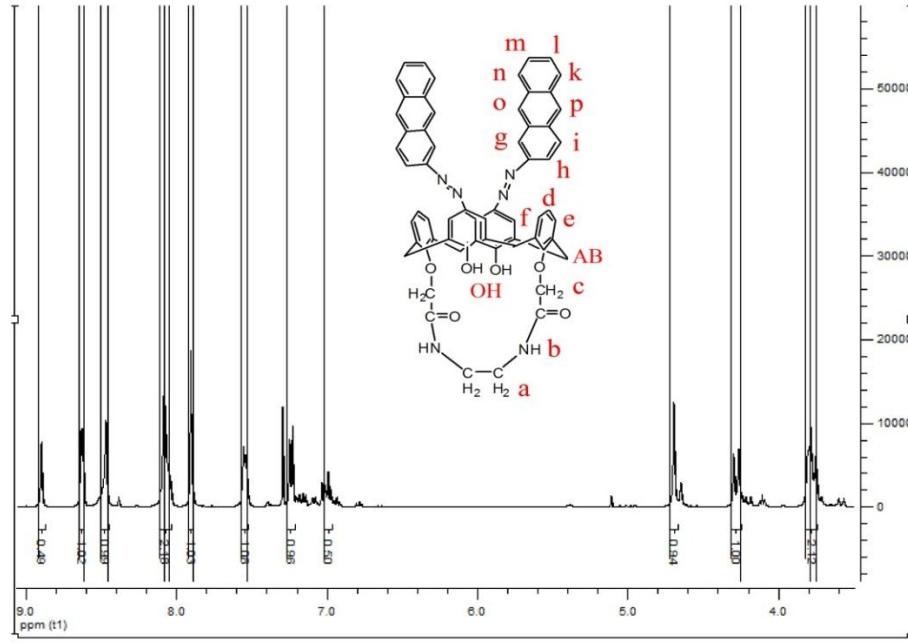
Bilgisayar simülasyon yöntemlerinin NMR spektrumunun hesaplanmasında kullanılması büyük moleküllerin yapılarının tayininde oldukça kullanışlıdır. Bu çalışmada, moleküllerin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarını hesaplamak için, GIAO (gauge-including atomic orbital) yöntemini içerisinde barındıran Gaussian 09 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Bununla beraber deneysel NMR çalışmasında çözücü olarak kloroform kullanıldığından dolayı, Gaussian programı yardımıyla yapılan hesaplama çözücü etkisi kloroform olarak dahil edilmiştir. Teorik NMR çalışmalarında optimize yapılar üzerinden, G09 molekülü için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin B3LYP/6-31G(d) ve B3LYP/LanL2DZ seviyeleri kullanılırken, G015 molekülü için ise B3LYP/6-31G(d) ve mPW91PW1/6-31G(d,p) seviyeleri kullanılmıştır.

Her iki molekül içinde sadece ^1H -NMR spektrumu deneysel olarak kloroform çözeltisi içerisinde alınmıştır. Elde edilen ^1H -NMR spektrumları harflendirilmiş bir biçimde Şekil 5.36 ve Şekil 5.37'de verilmiştir.



Şekil 5.36: G09 molekülünün deneysel ^1H -NMR spektrumu.

Her iki molekül içinde deneysel olarak elde edilen $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerlerin karşılaştırılması, sırasıyla G09 ve G015 molekülleri için sırasıyla, Tablo 5.7 ve Tablo 5.8’de verilmiştir. Deneysel olarak elde edilen veriler ile teorik olarak elde edilen veriler arasındaki tutarlılığı görebilmek amacıyla Şekil D.41 ve Şekil D.42’de görüldüğü üzere korelasyon grafikleri çizildi.



Şekil 5.37: G015 molekülünün deneysel $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

G09 molekülü için $^1\text{H-NMR}$ korelasyon grafiklerinden B3LYP/6-31G(d) ve B3LYP/LanL2DZ seviyeleri için deneysel ve hesaplanan kimyasal kayma korelasyon değerlerinin sırasıyla;

$$^1\text{H}: \delta_{cal.} (ppm) = 0.97\delta_{exp.} - 0.477 (R^2 = 0.9308),$$

$$^1\text{H}: \delta_{cal.} (ppm) = 1.07\delta_{exp.} - 0.999 (R^2 = 0.9209),$$

olduğu görülmüştür. Aynı şekilde G015 molekülü için $^1\text{H-NMR}$ korelasyon grafiklerinden B3LYP/6-31G(d) ve mPW1PW91/6-31G(d,p) seviyeleri için deneysel ve hesaplanan kimyasal kayma korelasyon değerlerinin sırasıyla;

$${}^1\text{H}: \delta_{cal.} (ppm) = 0.93\delta_{exp.} - 0.312 (R^2 = 0.8246),$$

$${}^{13}\text{C}: \delta_{cal.} (ppm) = 1.04\delta_{exp.} - 0.258 (R^2 = 0.8362),$$

şeklinde olduğu görüldü.

Moleküllerin teorik olarak hesaplanan ${}^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma değerleri G09 ve G015 molekülleri için sırasıyla, Tablo C.11 ve Tablo C.12' verilmiştir. ${}^1\text{H}$ and ${}^{13}\text{C}$ NMR spektrumunun teorik olarak hesaplanmasında, Tetrametilsilane (TMS) referans olarak alınmıştır.

Tablo 5.7: G09 molekülü için elde edilen ${}^1\text{H}$ -NMR değerlerinin deneysel ve teorik sonuçlarının karşılaştırılması.

H Atom	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/LanL2DZ	Exp.	H Atom	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/LanL2DZ	Exp.		
7	e	5.32	6.32	7.15	69	b	3.58	3.33	4.42
8	d	6.00	6.75	6.85	70	b	4.67	4.44	4.42
9	e	5.32	5.98	7.15	72	a	1.39	1.00	1.43
16	f	7.31	7.56	7.85	73	a	0.76	0.45	1.43
17	f	5.93	6.18	7.85	74	a	1.02	0.71	1.43
24	f	7.31	7.64	7.85	76	a	0.66	0.38	1.43
25	f	5.73	5.93	7.85	77	a	1.17	0.89	1.43
32	e	6.92	6.88	7.15	78	a	0.93	0.55	1.43
33	d	6.79	6.83	6.85	89	g	7.80	7.88	8.05
34	e	6.95	7.16	7.15	90	i	7.58	7.70	8.40
36	OH	7.70	10.30	8.45	91	h	6.24	6.65	8.05
39	OH	7.17	9.64	8.45	98	g	7.91	8.00	8.05
42	AB	2.16	1.81	3.64	99	h	6.06	6.47	8.05
43	AB	5.21	5.50	4.58	100	i	7.21	7.40	8.40
45	AB	2.60	1.99	3.64	117	p	8.28	7.95	8.60
46	AB	3.13	2.61	4.58	118	n	7.80	7.69	8.05
48	AB	4.28	3.67	4.58	119	l	7.22	7.36	7.55
49	AB	3.15	2.69	3.64	120	m	7.25	7.27	7.55
51	AB	3.99	5.39	4.58	121	k	7.70	7.62	8.05
52	AB	3.19	2.78	3.64	122	o	8.12	7.94	8.60
54	c	4.63	4.46	4.81	123	o	8.21	7.98	8.60
55	c	3.67	3.29	4.81	124	n	7.85	7.66	8.05
57	c	3.76	3.98	4.81	125	l	7.49	7.33	7.55
58	c	4.59	5.00	4.81	126	m	7.62	7.46	7.55
66	b	3.65	3.49	4.42	127	k	8.22	7.82	8.05
67	b	3.58	3.40	4.42	128	p	8.31	7.99	8.60

Bu tez çalışmasında, moleküler yapılarıdaki fenolik birimleri birbirine bağlayan metilen köprülerinin sahip oldukları eksenel (H43, H46, H48 ve H51) ve ekvatoriyal (H42, H45, H49 and H52) hidrojenlerin aynı çevreye sahip olmalarına karşın ¹H-NMR kimyasal kayma değerlerinin farklı olduğu deneysel olarak görülmüştür. Teorik olarak yapılan hesaplamalarda da bu durum gözlemlendi. Buna göre metilen grubundaki eksenel hidrojenler halkalı yapıdaki rezonansın yol açtığı halka akımından dolayı daha düşük manyetik alanda görülür.

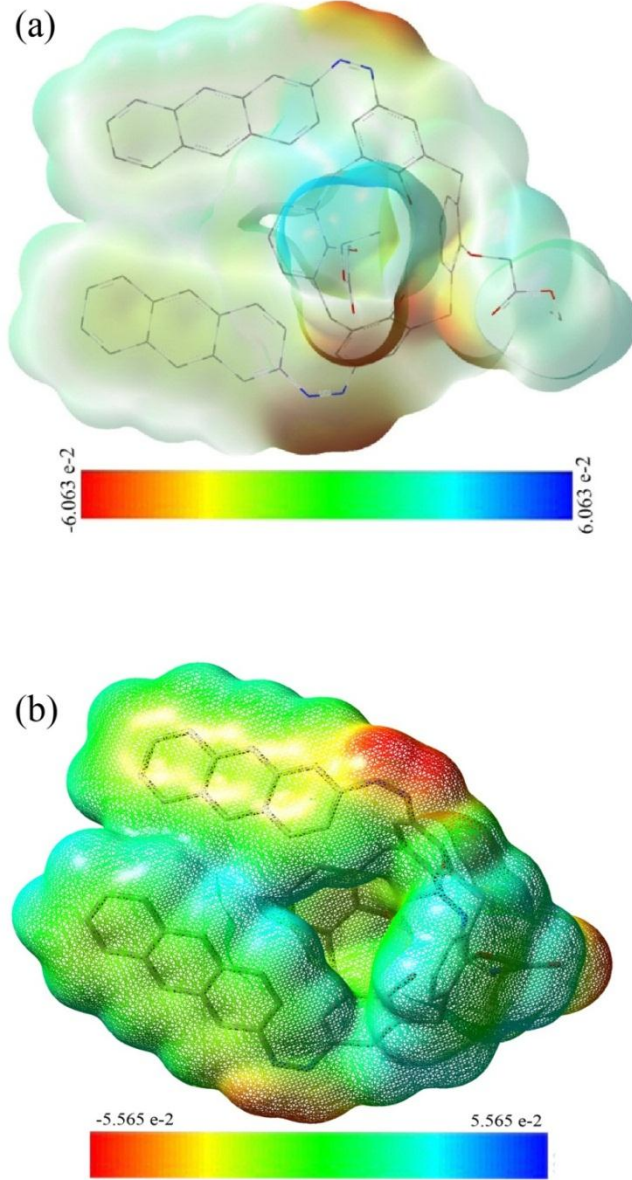
Tablo 5.8: G015 molekülü için elde edilen ¹H-NMR değerlerinin deneysel ve teorik sonuçlarının karşılaştırılması.

H Atom	B3LYP/6-31G(d)	MPW1PW91/6-31G(d,p)	Exp.	H Atom	B3LYP/6-31G(d)	MPW1PW91/6-31G(d,p)	Exp.
7	e	5.41	7.24	64	a	3.16	3.80
8	d	5.58	6.99	65	a	3.66	3.80
9	e	5.37	7.24	67	a	2.76	3.80
16	f	7.40	7.90	68	a	3.86	3.80
17	f	5.92	7.90	79	g	7.79	8.47
24	f	7.34	7.90	80	i	7.63	8.03
25	f	5.84	7.90	81	h	6.16	8.05
32	e	7.00	7.24	88	g	7.98	8.47
33	d	6.87	6.99	89	h	6.01	8.05
34	e	7.07	7.24	90	i	7.15	8.03
36	OH	7.91	8.90	107	p	8.31	8.64
39	OH	8.22	8.90	108	k	7.75	8.08
42	AB	2.70	3.77	109	m	7.27	7.54
43	AB	4.11	4.28	110	l	7.28	7.54
45	AB	2.70	3.77	111	n	7.88	8.11
46	AB	3.44	4.28	112	o	8.15	8.62
48	AB	4.09	4.28	113	o	8.25	8.62
49	AB	3.31	3.77	114	n	7.88	8.11
51	AB	3.76	4.28	115	l	7.50	7.54
52	AB	3.42	3.77	116	m	7.60	7.54
54	c	4.56	4.70	117	k	8.21	8.08
55	c	3.20	4.70	118	p	8.34	8.64
57	c	4.27	4.70	120	b	3.99	8.47
58	c	3.93	4.70	122	b	7.99	8.47

5.5 Moleküler Elektrostatik Potansiyel Yüzey Analizi

G09 ve G015 moleküllerinin yük dağılımını anlayabilmek için B3LYP/6-31G(d) seviyesiyle yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçlar GaussView moleküler görselleştirme programı kullanılarak üç boyutlu olarak görselleştirildi.

Elde edilen bu moleküler elektrostatik potansiyel yüzey haritaları G09 ve G015 molekülleri için Şekil 5.38 a ve b’de verilmiştir.



Şekil 5.38: Moleküllere ait B3LYP/6-31G(d) seviyesi ile hesaplanmış MEPs haritaları a) G09 molekülünün MEPs haritası, b) G015 molekülünün MEPs haritası.

Şekil 5.38’deki şekillerde görünen MEPs haritalarında kırmızı olan bölgeler elektron yoğunluğu olarak zengin atom veya atom grupları olan nükleofilik bölgeleri gösterir iken mavi olan bölgeler ise elektron yoğunluğu olarak fakir olan atom veya atom grupları olan elektrofilik bölgeleri göstermektedir.

Şekil 5.38'a ve b'de görülebileceği harita renk skalası, G09 molekülü için -0.06063 (koyu kırmızı bölge)'den 0.06063 (koyu mavi bölge) ye kadar olan bölgede değişirken, G015 molekülünde -0.05565 (koyu kırmızı bölge)'den 0.05565 (koyu mavi bölge) ye kadar olan bölgede değişmektedir.

MEPs haritası bize, elektrofilik saldırı için en uygun atomik bölgenin çift bağlı azot (N=N) grubu olduğunu, diğer taraftan nükleofilik süreç için en uygun bölgenin O-H grupları olduğunu gösterdi.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada boyarmadde anyon ve katyonlar için yapay reseptör olarak sık sık kullanılan azokaliksaren türevi, azo grubu içeren G09 (5,17-di(2-antresenilazo)-25,27-di(etoksikarbonilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren) ve G015 (5,17-di (2-antresenilazo)-25,27-di(etilene-aminokarbonilmetoksi)-26,28-di-hidroksikaliks[4]aren) molekülleri deneysel olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen moleküllerin yapıları spektroskopik olarak ¹H-NMR ve FT-IR teknikleri ile aydınlatıldı.

Bu aşamadan sonra Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi yardımıyla yapılan hesaplamalar ile sentezlenen moleküllerin yapısal ve elektronik özellikleri değişik baz setleri ve fonksiyoneller kullanılarak teorik olarak hesaplandı.

İlk olarak yapılan optimizasyon işlemi yardımıyla moleküllerin minimum enerjiye sahip oldukları taban durumu geometrileri hesaplandı. Hesaplamalar sonucunda elde edilen verilerden, moleküllerden G09'un yapısında iki ve G015'in moleküler yapısında ise üç adet hidrojen bağı olduğu anlaşılmıştır.

Moleküllerin yapısındaki hidrojen bağlarının varlığı, sentezlenen moleküllerin FT-IR spektrumlarının alınması ile doğrulanmıştır. Normalde FT-IR spektrumunda, moleküler yapı hidrojen bağı içermiyorsa O-H gerilmeleri 3700-3550 cm⁻¹ arasında ve keskin pikler şekilde kendilerini göstermeleri beklenir. Fakat moleküler yapı hidrojen bağı içeriyorsa O-H piki 3550-3200 cm⁻¹ aralığında ve geniş bir pik şeklinde kendini gösterir. Buna göre spektrumlara dikkat edildiğinde G09 için O-H pikinin 3370 cm⁻¹ ve G015'in ise 3354 cm⁻¹ ve geniş pikler ile kendilerini göstermişlerdir. Aynı zamanda bu titreşim bantları hesaplama sonucu elde edilen çıktı dosyasının GaussView programıyla incelenmesi ile işaretlenmiş ve deneysel olarak hidrojen bağı varlığı teorik olarakta doğrulanmıştır.

B3LYP/6-31G(d) ile yapılan teorik titreşim frekansı hesaplamaları ile elde edilen titreşim frekans değerleri, kullanılan metoda özel olan literatürde verilen ölçeklendirme faktörleri ile ölçeklendirilerek deneysel veriler ile yapılan kıyaslama sonucu çizilen korelasyon grafiklerinde, R² değerinin G09 ve G015 için sırasıyla

0.9997, 0.9973 olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar aynı zamanda teorik olarak yapılan FT-IR spektrum hesaplamalarının başarılı olduğunun bir göstergesidir.

Bu çalışmada sentezlenen G09 ve G015 moleküllerinin diğer bir spektroskopik yöntem olan NMR kimyasal kayma spektrumu ile karakterizasyonu yapılmıştır. Her iki molekül içinde deneysel olarak ^1H NMR spektrumları alındıktan sonra moleküllerin üç boyutlu yapısı çizilerek yapının teorik olarak simülasyonu yapıldı ve ^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kaymaları teorik olarak B3LYP/6-31G(d) yöntemi ile hesaplanmıştır. ^1H NMR' larının deneysel ve teorik olarak elde edilen verileri karşılaştırıldığı zaman R^2 korelasyon değerleri, B3LYP/6-31G(d) seviyesi ile yapılan hesaplamada 0.9308 ve 0.8246 olarak bulunmuştur. Yine bu korelasyonlara dikkat ettiğimizde ^1H NMR spektrumları içinde teorik yöntemlerin, deneysel olarak gözlenen değerlere yaklaşık sonuçlar verdiğini söyleyebiliriz.

Her iki molekül içinde ^1H NMR spektrumu ile yapılan karakterizasyonda, fenolik hidroksil grupları *orto* köşelerinden birbirine bağlayan köprü konumundaki metilen gruplarında yer alan hidrojenlerin aynı çevreye sahip olmalarına rağmen fenolik gruplardaki halka akımlarının etkisiyle farklı kimyasal kayma değerlerinde oldukları hem deneysel hemde teorik olarak elde edilen ^1H NMR spektrumunda görülmüştür.

^{13}C NMR spektrumu teorik olarak hesaplandı, fakat deneysel olarak spektrum alınmadığı için teorik sonuçlar ile deneysel sonuçları karşılaştırmamız mümkün olmamıştır. Bununla beraber ileride yapılabilecek olan deneysel bir çalışma için bu tezde ilgili moleküllerin teorik olarak hesaplanan ^{13}C NMR değerleri tablo şeklinde verilmiştir.

Deneysel ve teorik olarak yapılan FT-IR ve H NMR spektrum çalışmalarında elde edilen korelasyonlardan yola çıkarak, kaliksaren ve türevi moleküller için teorik hesaplamalarda kullanılmak üzere seçilen DFT yönteminin B3LYP/6-31G(d) seviyesinin yeterli olduğunu ve buna dayanarak bundan sonraki yapılan kaliksaren ve türevi moleküller ile ilgili çalışmalarda bu yöntemin kullanılabilceğini söyleyebiliriz.

Son olarak büyük olan kaliksaren ve benzeri büyük moleküllerin yapısının aydınlatılmasında bilgisayar teknolojisinin hızlı gelişimi göz önünde bulundurulduğunda, teorik yöntemler ile yapılan simülasyonların deneysel çalışmalar için gerek zaman ve gerekse maliyet noktasından bir vazgeçilmez olacağı aşikardır.

7. KAYNAKLAR

Abdulsattar, M. A., “Size effects of semiempirical large unit cell method in comparison with nanoclusters properties of diamond-structured covalent semiconductors”, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 41(9), 1679-1688, (2009).

Abdulsattar, M. A., Al-Bayati, K. H., “Corrections and parametrization of semiempirical large unit cell method for covalent semiconductors”, *Physical Review B*, 75(24), 245201, (2007).

Akkuş, H., “SbSI Kristalinin Elektronik ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin Uygulanması”, Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, ADANA, p. 113s, (2007).

Alpoguz, H. K., Kaya, A., Deligöz, H., “Liquid membrane transport of Hg (II) by an azocalix [4] aren derivative”, *Separation science and technology*, 41(06), 1155-1167, (2006).

Assadi, M. H. N., Hanaor, D. A., “Theoretical study on copper's energetics and magnetism in TiO₂ polymorphs”, *Journal of Applied Physics*, 113(23), 233913, (2013).

Atac, A., Karabacak, M., Karaca, C., Kose, E., “NMR, UV, FT-IR, FT-Raman spectra and molecular structure (monomeric and dimeric structures) investigation of nicotinic acid N-oxide: A combined experimental and theoretical study”, *Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 85(1), 145-154, (2012).

Becke, A. D., “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange”, *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648-5652, (1993).

Becke, A. D., “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”, *Physical review A*, 38(6), 3098, (1988).

Born, M., Oppenheimer, J. R., "Zur Quantentheorie der Molekeln" [*On the Quantum Theory of Molecules*], *Annalen der Physik (in German)* 389 (20), 457-484, (1927).

Cao, D. L., Feng, Y. Q., Liu, S. N., & Chen, S. S., "A B3LYP and MP2 theoretical investigation into host-guest interaction between calix [4] aren and Li⁺ or Na⁺" *Journal of molecular modeling*, 16(3), 589-598, (2010).

Ceperley, D. M., Alder, B. J., "Ground state of the electron gas by a stochastic method", *Physical Review Letters*, 45(7), 566, (1980).

Chambers, C. C., Thompson, D. L., "Further studies of the classical dynamics of the unimolecular dissociation of rdx", *The Journal of Physical Chemistry*, 99(43), 15881-15889, (1995).

Chawla, H. M., Sahu, S. N., "Synthesis of novel chromogenic azocalix [4] arenmonoquinones and their binding with alkali metal cations", *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 63(1-2), 141-149, (2009).

Chen, Y. J., & Chung, W. S., "Tetrazoles and para-Substituted Phenylazo-Coupled Calix [4] arens as Highly Sensitive Chromogenic Sensors for Ca²⁺", *European Journal of Organic Chemistry*, 28, 4770-4776, (2009).

Coulson, C. A., "Self-consistent field for molecular hydrogen", *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, Vol. 34, No. 02, pp. 204-212, (1938).

Coulson, C. A., "Valence; Clarendon" Oxford at the Clarendon Press, 122, (1952).

Cramer, C. J., *Essentials of computational chemistry: theories and models*, John Wiley & Sons, (2013).

Dabbagh, H. A., Teimouri, A., Chermahini, A. N., Shahraki, M., "DFT and *ab initio* study of structure of dyes derived from 2-hydroxy and 2, 4-dihydroxy benzoic acids", *Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69(2), 449-459, (2008).

Davidson, E. R., Feller, D., "Basis set selection for molecular calculations", *Chemical Reviews*, 86(4), 681-696, (1986).

Deligöz, H., “Azocalixarenes: synthesis, characterization, complexation, extraction, absorption properties and thermal behaviours”, *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*, 55(3-4), 197-218, (2006).

Deligöz, H., “Yeni Kaliks[n]arenlerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, (1994).

Deligöz, H., Ercan, N., “The synthesis of some new derivatives of calix [4] arene containing azo groups”, *Tetrahedron*, 58(14), b2881-2884, (2002).

Dirac, P. A., “Discussion of the infinite distribution of electrons in the theory of the positron”, In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* Vol. 30, No. 02, pp. 150-163, Cambridge University Press, (1934).

Ditchfield, R. H. W. J., Hehre, W. J., Pople, J. A., “Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules”, *The Journal of Chemical Physics*, 54(2), 724-728, (1971).

Dorsett, H., White, A., “Overview of molecular modelling and ab *initio* molecular orbital methods suitable for use with energetic materials”, *DSTO technical report, Australia*, (2000).

Dzyabchenko, A. V., Pivina, T. S., Arnautova, E. A., “Prediction of structure and density for organic nitramines”, *Journal of molecular structure*, 378(2), 67-82, (1996).

Erdem, S.S., “Hesapsal Organik Kimya Ders Notları”, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Programı*, İstanbul, Türkiye (2006).

ERSÖZ, A., *Aletli Analiz*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, (2010).

Fermi, E., “A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements”, *Z. Phys*, 48(73-79), 9, (1928).

Filippini, G., Gavezzotti, A., "The crystal structure of 1, 3, 5-triammo-2, 4, 6-trimtrobenzene: Centrosymmetric or non-centrosymmetric?", *Chemical physics letters*, 231(1), 86-92, (1994).

Fock, V., "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems", *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2), 126-148, (1930).

Foresman, J., Frish, E., *Exploring chemistry*. Gaussian Inc., Pittsburg, USA, (1996).

Frisch, M., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Cross, J. B., "Gaussian 09, revision A. 02" *Gaussian Inc.*, Wallingford, CT, 270, 271, (2009).

Giannozzi, P., De Gironcoli, S., Pavone, P., Baroni, S., "Ab *initio* calculation of phonon dispersions in semiconductors", *Physical Review B*, 43(9), 7231, (1991).

Gill, Peter M.W., "Molecular integrals Over Gaussian Basis Functions", *Advances in Quantum Chemistry*, 25, 141–205, (1994).

Gonze, X., Allan, D. C., Teter, M. P., "Dielectric tensor, effective charges, and phonons in α -quartz by variational density-functional perturbation theory", *Physical review letters*, 68(24), 3603, (1992).

Gutsche, C.D., "Calixarens Revisited", *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, London, (1998).

Gutsche, C.D., "Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes", *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, London, (1989).

Gutsche, C. D., "Calixarenes", *Prog. Macrocyclic Chem.*, Vol: 3, pp. 93, (1987).

Gutsche, C. D., Iqbal, M., "*p*-*ter*-Butilcalix[4]arene", *Org. Synth.* Vol: 68, pp. 234-237, (1990a).

Gutsche C.D., Dhawan, B., Leonis, M, Stewart, D., “ *p-ter-Butilcalix[6]arene*”, *Org. Synth.*, Vol: 68, pp. 238-242, (1990b).

Gutsche, C.D., Munch, J.H., “ *p-ter-Butilcalix[8]arene*”, *Org. Synth.*, Vol: 68, pp. 243-246, (1990c).

Gutsche, C. D., Iqbal, M., Stewart, D., “Calixarenes. 19. Syntheses procedures for *p-ter-butilcalix [4] aren*”, *The Journal of Organic Chemistry*”, 51(5), 742-745, (1986).

Hall, G. G., “ The molecular orbital theory of chemical valency. VIII. A method of calculating ionization potentials”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 205(1083), 541-552, (1951).

Hall, G. G., “The Lennard-Jones paper of 1929 and the foundations of molecular orbital theory”, *Advances in quantum chemistry*, 22, 1-6, (1991).

Hall, G. G., “The molecular orbital theory of chemical valency. VI. Properties of equivalent orbitals”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 202(1070), 336-344, (1950).

Hammer, B., Scheffler, M., Jacobsen, K. W., Nørskov, J. K., “Multidimensional potential energy surface for H₂ dissociation over Cu (111)”, *Physical review letters*, 73(10), 1400, (1994).

Hartree, D. R., “The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods”, In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* Vol. 24, No. 01, pp. 89-110, Cambridge University Press, (1928).

Hartree, D. R., “The wave mechanics of an atom with non-coulmbic central field: parts i, ii, and iii”, In *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, Vol. 24, p. 89, (1928).

Hehre, W. J., Radom, L. P., Schleyer, R., Pople, J. A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley Interscience, New York (1986).

Henry F. Schaefer., *The electronic structure of atoms and molecules: A survey of rigorous quantum mechanical results*, Addison-Wesley, (1972).

Hohenberg, P., Kohn, W., “Inhomogeneous electron gas”, *Physical review*, 136(3B), B864, (1964).

Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L., *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*, Harper and Raw, ew York, (1997).

IUPAC tentative rules for the nomenclature of organic chemistry, “Section E. Fundamental stereochemistry”, *The Journal of Organic Chemistry*, 35(9), 2849-2867, (1970).

Jamróz, M. H., “Vibrational Energy Distribution Analysis, VEDA 4.0 Program: Warsaw, 2004”, (2004).

Jensen, F., *Introduction to computational chemistry*. John Wiley and Sons, (2013).

Johnson, B. G., Gonzales, C. A., Gill, P. M., Pople, J. A. A.,” Density functional study of the simplest hydrogen abstraction reaction. Effect of self-interaction correction”, *Chemical physics letters*, 221(1), 100-108, (1994).

Kara, I., Kart, H.H., Kolsuz, N., Karakus, O., Deligoz. H., “Ab *initio* studies of NMR chemical shifts for calix[4]arene and its derivatives”, *Struct Chem*, 20, 113–119, (2009).

Karabacak, M., Sinha, L., Prasad, O., Asiri, A. M., Cinar, M., Shukla, V. K., “FT-IR, FT-Raman, NMR, UV and quantum chemical studies on monomeric and dimeric conformations of 3, 5-dimetil-4-metoksibenzoic acid”, *Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 123, 352-362, (2014).

Kavitha, E., Sundaraganesan, N., Sebastian, S., “ Molecular structure, vibrational spectroscopic and HOMO-LUMO studies of 4-nitroaniline by density functional method”, *Ind J Pure Appl Phys*, 48, 20-30, (2010).

Kim, K., Park, S. J., & Choe, J. I., “DFT Conformational Study of Calix [5] aren and Calix [4] aren: Hydrogen Bond” , *Bull. Korean Chem. Soc*, 29(10), 1893, (2008).

Kohn, W., Sham, L. J., “Self-consistent equations including exchange and correlation effects” , *Physical Review*, 140(4A), A1133, (1965).

Krishnakumar, V., Xavier, R. J., “ Normal coordinate analysis of 2-mercapto and 4, 6-dihydroxy-2-mercapto pyrimidines” , *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 41(8), 597-601, (2003).

Kubinyi, M., Billes, F., Grofcsik, A., Keresztury, G., “Vibrational spectra and normal coordinate analysis of phenol and hydroquinone” , *Journal of molecular structure*, 266, 339-344, (1992).

Kumar, S., Mathew, K. M., Neelam, P. R., Kumar, A., “Influence of hydrogen bonding on the conformational stability of calix [4] crown-4 ether” *Indian Journal of Chemistry*, 54, 52-57 (2015).

Kurt, M., Karabacak, M., Okur, S., Sayin S., Yilmaz M., Sundaraganesan N., “Synthesis, FT-IR, FT-Raman, dispersive Raman and NMR spectroscopic study of a host molecule which potential applications in sensor devices” , *Spectrochim. Acta*, A 94, 126– 133 (2012).

Kaya, C., *İnorganik Kimya*, Palme yayıncılık, Sivas, Türkiye (2008).

Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., “ Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density” , *Physical review B*, 37(2), 785, (1988).

Mahadevan, D., Periandy, S., Karabacak, M., Ramalingam, S., Puviarasan, N., “Spectroscopic (FT-IR, FT-raman and UV–vis) investigation and frontier molecular orbitals analysis on 3-metil-2-nitrophenol using hybrid computational calculations” , *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86, 139-151, (2012).

McMahon, G., Wall, R., Nolan, K., Diamond, D., “Characterisation of the ester-substituted products of the reaction of pt-butyl calix [4] aren and etil bromoacetate using LC-UV-MS and LC-DAD” , *Talanta*, 57(6), 1119-1132, (2002).

McQuarrie, D. A., *Quantum Chemistry Solutions Manual*, University Science Books. (2008).

Memon, S., Uysal, G., Yilmaz, M., “Synthesis and Complexation Studies of *p-ter-butylcalix[4]crown* Telomers” *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem, A* Vol: 38, no:2, pp.173–184, (2001).

Mulliken, R. S., “Spectroscopy, molecular orbitals, and chemical bonding”, *Laboratory of Molecular Structure and Spectra*, University of Chicago, (1967).

Murphy, C. A., & Perera, T. D., “Role of simulation in industries: the definition and potential role of simulation within an aerospace company”, In *Proceedings of the 33rd conference on Winter simulation* , pp. 829-837 , (2001).

nist site: <http://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>, The National Institute of Standards and Technology, USA (2013).

O'boyle, N. M., Tenderholt, A. L., Langner, K. M., “Cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms”, *Journal of computational chemistry*, 29(5), 839-845, (2008).

Orbital Theory, Wiley Interscience, New York (1986).

Ölmez, H., Yılmaz, V. T. *Anorganik kimya: temel Kavramlar*, Marmara Kitap Merkezi Yayın ve Dağıtım Limited Şti., Türkiye (2008).

Özkar, S., Tunalı, N. K., Gürkan, P., *Anorganik Kimya*, Gazi kitabevi, Ankara, Türkiye (1999).

ÖZTÜRK, L., “Monte-Carlo Simülasyon Metodu Ve Bir İşletme Uygulaması Doğu Anadolu Araştırmaları”, (2004).

Pedersen, C. J., “Macrocyclic polyethers-dibenzo-18-crown-6 polyether and dicyclohexyl-18- crown-6 polyether”, *Org. Synth.*, 50, 395-400, (1988).

Perdew, J. P., “Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas”, *Physical Review B*, 33(12), 8822, (1986).

Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., “Generalized gradient approximation made simple”, *Physical review letters*, 77(18), 3865, (1996).

Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., Fiolhais, C., “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”, *Physical Review B*, 46(11), 6671, (1992).

Perdew, J. P., Wang, Y., “ Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Physical Review B*, 45(23), 13244, (1992).

Perdew, J. P., Zunger, A., “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, *Physical Review B*, 23(10), 5048, (1981).

Phillips, L., Sinkovits, R. S., Oran, E. S., Boris, J. P., “The interaction of shocks and defects in Lennard-Jones crystals”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5(35), 6357, (1993).

Politzer, J.S. Murray, *Theor. Chem. Acc.* 1087 (2002) 134–142.

Pretsch, E., Bhuhlmann, P., Affolter, C., *Structure determination of organic compounds*, (Vol. 282), Berlin, Springer, (2009).

Pulay, P., “Ab *initio* calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules: I. Theory”, *Molecular Physics*, 17(2), 197-204, (1969).

Pulay, P., “Analytical derivative methods in quantum chemistry”, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry, Part II*, edited by KP Lawley, 69, 241-286, (1987).

R.D. Dennington, R. D., Keith, T.A., Millam, J.M., *GaussView 5*, Gaussian Inc., (2008).

Roothaan, C. C. J., "New developments in molecular orbital theory", *Reviews of modern physics*, 23(2), 69, (1951).

Schrödinger, E. "Quantisierung als eigenwertproblem", *Annalen der physik*, 385(13), 437-490, (1926).

Shinkai, S., Araki, K., Shibata, J., Tsugawa, D., & Manabe, O., "Diazo-coupling reactions with calix [4] aren. pKa determination with chromophoric azocalix [4] arenes", *Chemistry Letters*, (6), 931-934, (1989).

Sholl, D. S. ve Steckel, J.A.: *Density Functional Theory, A Practical Introduction*, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, Canada (2009).

Slater, J. C., "Note on Hartree's method", *Physical Review*, 35(2), 210, (1930).

Socrates, G., *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, John Wiley & Sons, (2004).

Solomons, T.W.G., "Organik Kimya (7. bas. çev. Okay, G.)", *Literatür Yayıncılık*, İstanbul, Türkiye, (2002).

Soulard, L., "Molecular dynamics calculations on the properties of the reaction zone in liquid explosive", *MRS Proceedings* Vol. 418, p. 293-300 Cambridge University Press, (1995).

Suwattanamala, A., Magalhaes, A. L., Gomes, J. A. N. F., "Computational study of calix [4] aren derivatives and complexation with Zn 2+", *Chemical physics*, 310(1), 109-122, (2005).

Tabakci, M., Erdemir, S., Yilmaz, M., "Preparation, characterization of cellulose-grafted with calix [4] aren polymers for the adsorption of heavy metals and dichromate anions", *Journal of hazardous materials*, 148(1), 428-435, (2007).

Teimouri, A., Emami, M., Chermahini, A. N., & Dabbagh, H. A., "Spectroscopic, quantum chemical DFT/HF study and synthesis of [2.2. 1]

hept-2'-en-2'-amino-N-azatricyclo [3.2. 1.0 2, 4] octane", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(5), 1749-1755, (2009).

Thomas, L. H., "The calculation of atomic fields", In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Vol. 23, No. 05, pp. 542-548. Cambridge University Press, (1927).

Uytes site: <http://www.uytes.com.tr/simulasyon/iyilestirme.html>, (2004)

Varsanyi, G., Szoke, S., "Vibrational Spectra of Benzene Derivatives Academic", New York, 27, (1969).

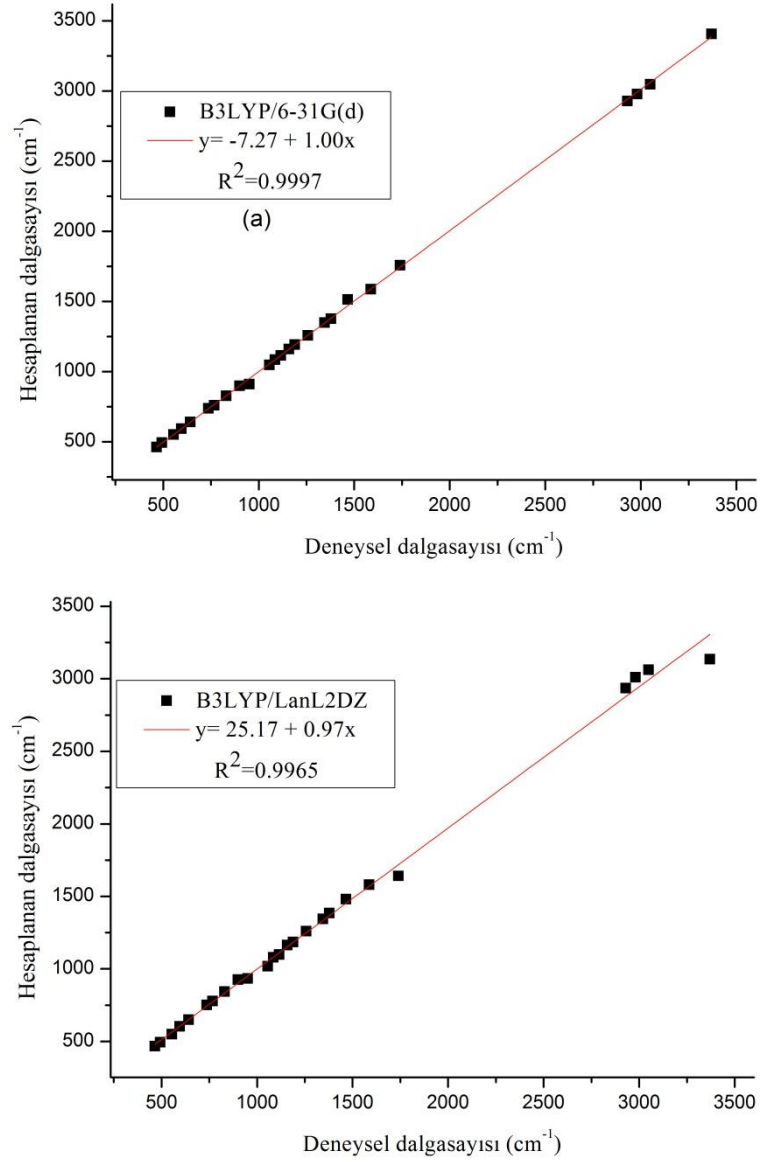
Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M., "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis", *Canadian Journal of physics*, 58(8), 1200-1211, (1980).

Woodward, L.A., *Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy*, Oxford, 252-270 (1972).

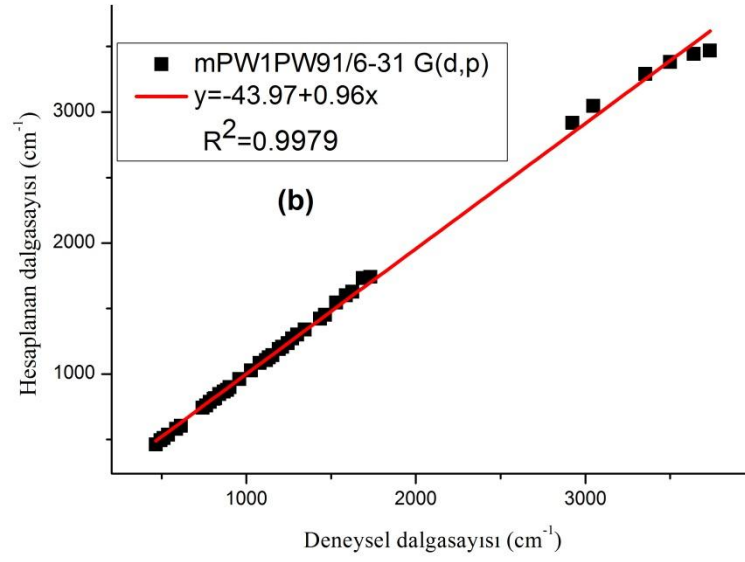
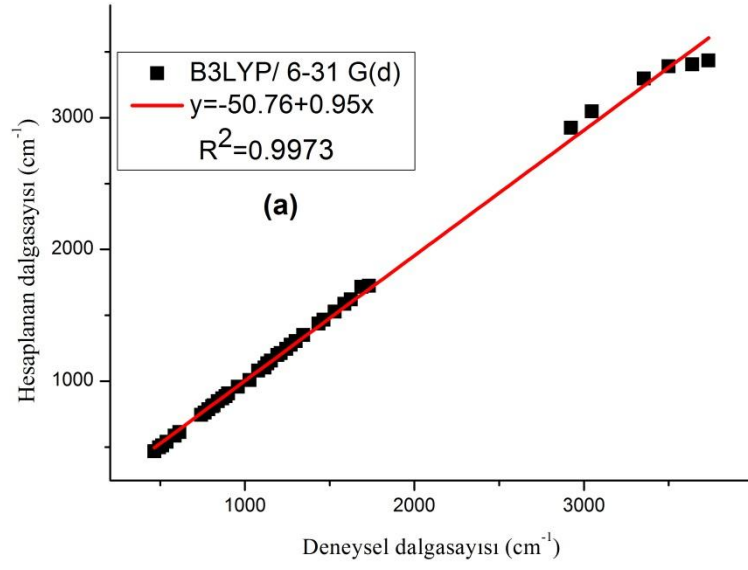
Young, D., "Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems", *John Wiley & Sons*, p.19, (2004).

8. EKLER

EK A: Teorik olarak hesaplanan titreşim frekansları ile deneysel olarak gözlenen titreşim frekansların korelasyonları.



Şekil A.39: Deneysel ve ölçeklendirilmiş teorik değerler arasındaki titreşim frekans korelasyon grafikleri a) Deneysel ve B3LYP/6-31G(d) seviyesi arasında, b) Deneysel ve B3LYP/LanL2DZ seviyesi arasında.



Şekil A.40: Deneysel ve ölçeklendirilmiş teorik değerler arasındaki titreşim frekans korelasyon grafikleri a) Deneysel ve B3LYP/6-31G(d) seviyesi arasında, b) Deneysel ve mPW1PW91/6-31G(d,p) seviyesi arasında.

EK B: Moleküllerin HOMO-LUMO orbitalleri ve bu orbitallere bağlı özelliklerin tabloları.

Tablo B.9: G09 molekülünün B3LYP/6-31G(d) ve B3LYP/LanL2DZ seviyeleri kullanılarak hesaplanan sırasıyla, HOMO-LUMO orbital enerjileri (eV), iyonlaşma potansiyeli I, elektron ilgisi A, global elektronegatiflik χ , global electrophilicity ω , kimyasal sertlik η , kimyasal potansiyel μ ve global yumuşaklık (S).

G09		
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/LanL2DZ
E_{LUMO} (eV)	-2.08	-2.44
E_{HOMO} (eV)	-4.96	-5.10
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV)	2.88	2.66
I (eV)	4.96	5.10
A (eV)	2.08	2.44
χ (eV)	3.52	3.77
η (eV)	1.44	1.33
S (eV ⁻¹)	0.35	0.38
μ (e)	-3.52	-3.77
ω (eV ⁻¹)	8.92	9.45

Tablo B.10: G15 molekülünün B3LYP/6-31G(d) ve B3LYP/LanL2DZ seviyeleri kullanılarak hesaplanan sırasıyla, HOMO-LUMO orbital enerjileri (eV), iyonlaşma potansiyeli I, elektron ilgisi A, global elektronegatiflik χ , global electrophilicity ω , kimyasal sertlik η , kimyasal potansiyel μ ve global yumuşaklık (S).

G015		
	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/LanL2DZ
E_{LUMO} (eV)	-2.28	-2.20
E_{HOMO} (eV)	-5.16	-5.44
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV)	2.88	3.24
I (eV)	5.16	5.44
A (eV)	2.28	2.20
χ (eV)	3.72	3.82
η (eV)	1.44	1.62
S (eV ⁻¹)	0.35	0.31
μ (e)	-3.72	-3.82
ω (eV ⁻¹)	9.96	11.82

EK C: Moleküllerin teorik olarak hesaplanan ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri.

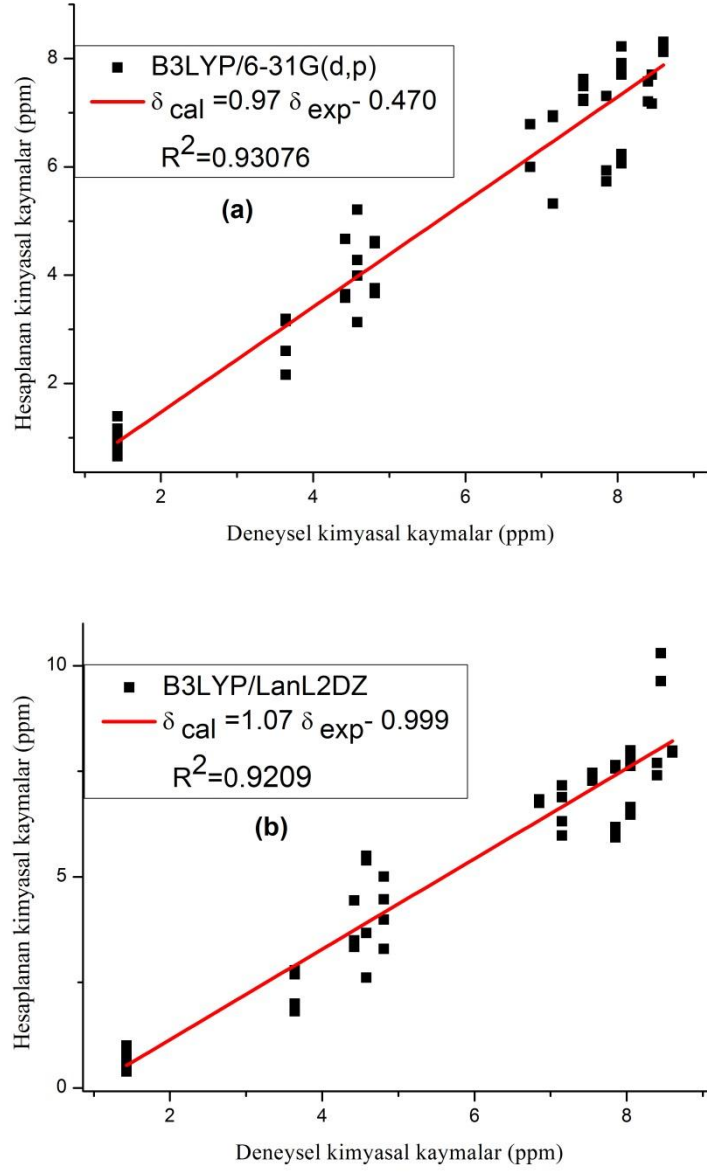
Tablo C.11: G09 molekülünün B3LYP/6-31G(d) ve B3LYP/LanL2DZ seviyeleri ile hesaplanan ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri.

C Atom	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/LanL2DZ	C Atom	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/LanL2DZ
1	122.59	132.08	65	54.44	65.78
2	117.13	125.40	68	54.37	63.55
3	111.37	121.78	71	8.18	7.57
4	115.06	122.14	75	9.40	8.90
5	118.27	127.41	83	139.08	150.99
6	140.92	150.50	84	112.48	120.92
10	116.26	124.82	85	118.30	124.68
11	141.52	153.01	86	116.03	122.88
12	115.03	123.86	87	115.97	122.69
13	119.73	132.12	88	103.83	109.75
14	131.35	143.46	92	118.10	124.47
15	105.22	107.46	93	115.04	124.32
18	140.05	150.89	94	137.88	148.95
19	119.41	128.52	95	103.64	108.54
20	115.83	128.14	96	115.41	122.24
21	133.41	144.04	97	116.19	123.12
22	104.37	106.17	101	113.84	122.26
23	112.97	120.83	102	117.77	124.49
26	119.89	129.05	103	117.79	124.61
27	116.00	123.14	104	114.64	123.11
28	112.17	121.15	105	115.60	121.94
29	115.95	123.89	106	112.43	120.98
30	122.60	127.63	107	112.70	121.16
31	140.12	149.25	108	115.54	122.58
41	25.62	28.63	109	114.19	122.34
44	27.71	30.47	110	118.23	125.02
47	25.86	28.58	111	117.97	124.67
50	26.73	30.63	112	115.04	123.85
53	64.19	71.86	113	115.55	122.05
56	63.82	72.03	114	113.16	121.51
59	155.96	177.81	115	113.00	121.58
1	122.59	132.08	65	54.44	65.78

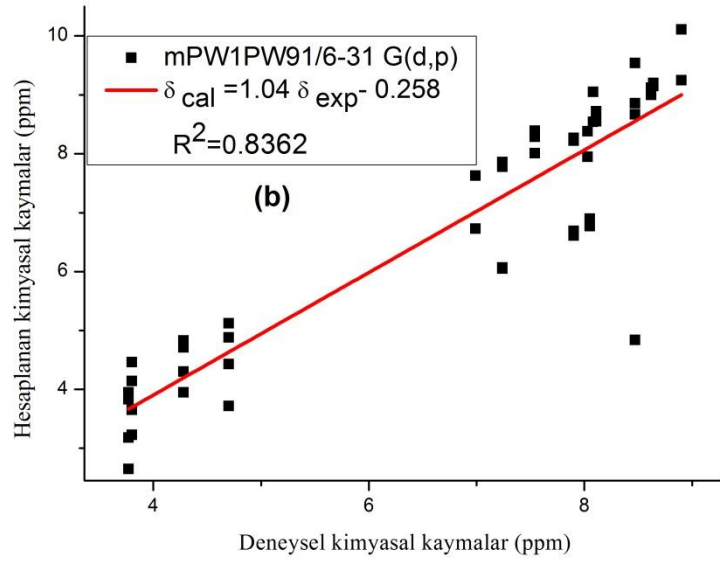
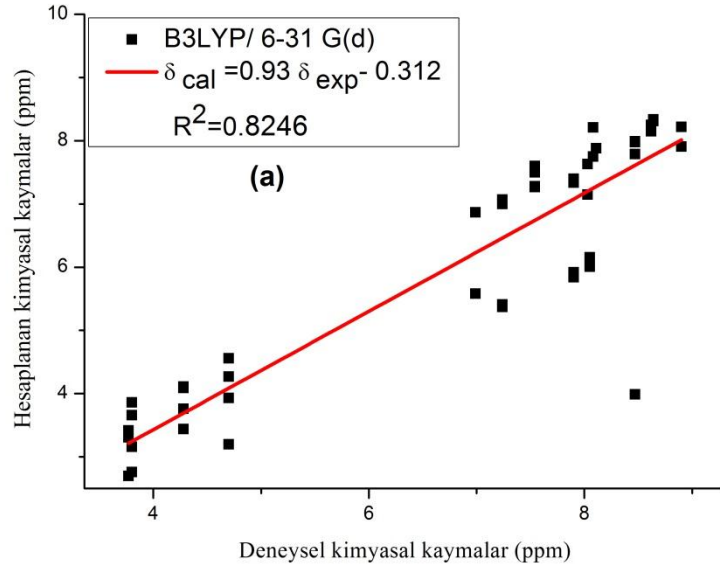
Tablo C.12: G015 molekülünün B3LYP/6-31G(d) ve mPW1PW91/6-31G(d,p) seviyeleri ile hesaplanan ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri.

C Atom	B3LYP/6-31G(d)	DFT/MPW1PW91/6-31G(d,p)	C Atom	B3LYP/6-31G(d)	DFT/MPW1PW91/6-31G(d,p)
1	121.95	117.35	60	150.33	147.23
2	118.34	114.63	63	36.02	29.40
3	111.68	107.77	66	31.42	24.67
4	114.37	110.46	73	138.78	134.23
5	119.96	115.13	74	112.43	108.18
6	138.68	133.75	75	118.26	114.21
10	115.47	110.73	76	116.08	111.89
11	141.08	136.99	77	116.27	112.42
12	114.28	109.62	78	103.14	99.46
13	120.93	116.75	82	118.04	113.99
14	130.89	125.94	83	115.96	111.46
15	105.02	101.11	84	137.42	132.99
18	138.33	134.32	85	103.24	99.53
19	119.33	114.58	86	115.44	111.62
20	116.22	112.31	87	116.30	112.18
21	134.48	129.34	91	113.80	110.03
22	103.96	100.11	92	117.93	113.74
23	114.64	109.56	93	117.83	113.72
26	121.75	117.19	94	114.87	110.94
27	115.94	111.98	95	115.58	111.83
28	112.98	109.10	96	112.62	108.84
29	117.01	113.09	97	112.83	109.07
30	121.70	117.12	98	115.54	111.72
31	137.54	132.84	99	114.18	110.36
41	25.96	19.36	100	118.37	114.17
44	26.77	20.19	101	118.00	113.86
47	26.51	19.96	102	115.48	111.45
50	26.87	20.25	103	115.63	111.86
53	66.70	60.43	104	113.38	109.63
56	66.49	60.16	105	113.19	109.41
59	149.99	146.84	106	116.28	112.45

EK D: Moleküllerin deneysel $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kaymalarıyla teorik olarak hesaplanan kimyasal kayma değerleri.

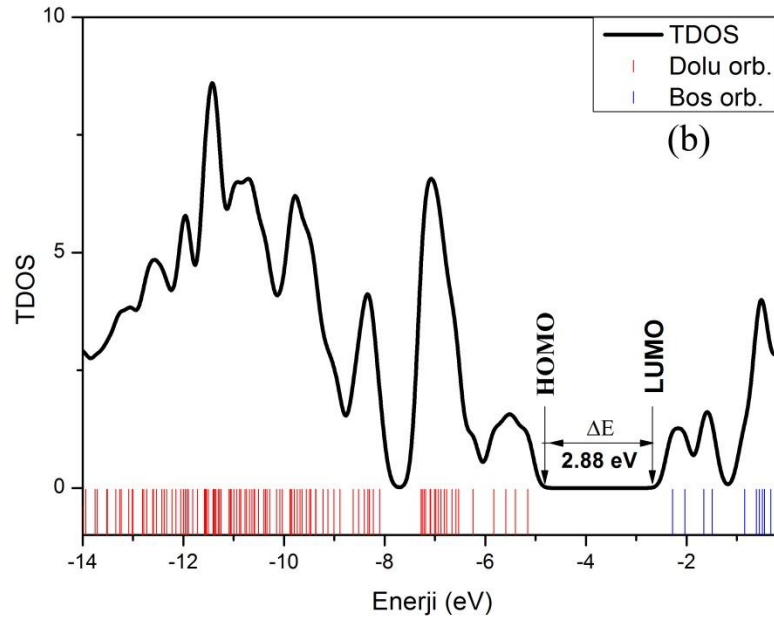
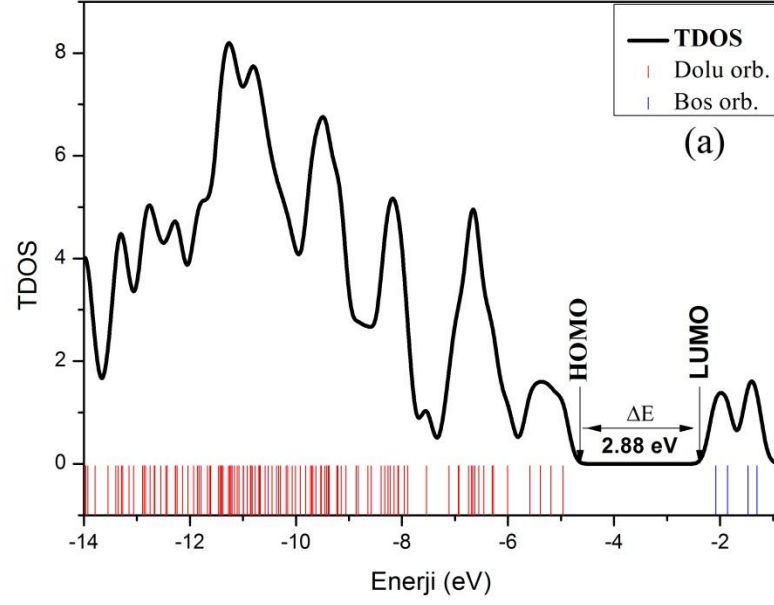


Şekil D.41: Deneysel ve teorik değerler arasındaki $^1\text{H-NMR}$ korelasyon grafikleri a) Deneysel ve B3LYP/6-31G(d) seviyesi arasında, b) Deneysel ve B3LYP/LanL2DZ seviyesi arasında.



Şekil D.42: Deneysel ve teorik değerler arasındaki ¹H-NMR korelasyon grafikleri a) Deneysel ve B3LYP/6-31G(d) seviyesi arasında, b) Deneysel ve mPW1PW91/6-31G(d,p) seviyesi arasında.

EK E: Moleküllerin B3LYP/6-31G(d) seviyesi ile hesaplanmış Toplam DOS (density of states) grafikleri.



Şekil E.43: Moleküllere ait B3LYP/6-31G(d) seviyesi ile hesaplanmış TDOS grafikleri a) G09 molekülünü TDOS grafiği, b) G015 molekülünün TDOS grafiği.

9. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Alpaslan BAYRAKDAR

Doğum Yeri ve Tarihi : HATAY / 13.03.1978

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Y. Lisans Üniversite (varsa) : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : alpbay@gmail.com

İletişim Adresi : Pamukkale Üniversitesi Fizik Bölümü

Yayın Listesi :

• Bayrakdar, A., Kart, H. H., Elcin, S., Deligoz, H., & Karabacak, M., “Synthesis and DFT calculation of a novel 5, 17-di (2-antresenilazo)-25, 27-di (etoksikarbonilmetoksi)-26, 28-dihydroxycalix [4] arene”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 607-617,(2015).

• Elçin, S., Çılgı, G. K., Bayrakdar, A., & Deligöz, H., “The synthesis and characterization of azocalix [4] arene based chemosensors and investigation of their properties”, *Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 142, 178-187, (2015).

• Karakus, M., Solak, S., Hökelek, T., Dal, H., Bayrakdar, A., Kart, S. Ö., & Kart, H. H., “Synthesis, crystal structure and ab initio/DFT calculations of a derivative of dithiophosphonates”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 122, 582-590,(2014).

• Kart, H. H., Bayrakdar, A., Elcin, S., Deligoz, H., & Karabacak, M., “Synthesis and investigation of the properties of novel azocalix[4]arenes” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 146, 151-162,(2015).

• Taslı, P. T., Bayrakdar, A., Karakus, O. O., Kart, H. H., & Koc, Y., (2015). “Synthesis and characterization of three novel Schiff base compounds: Experimental and theoretical study”, *Optics and Spectroscopy*, 119(3), 467-484,(2015).

Konferans listesi :

• Bayrakdar, A., Kart, H. H., Elcin, S., Deligoz, H., & Karabacak, M., “Kromojenik grup içeren yeni disübstitüe Azokaliks[4]arenin *Ab-initio* yöntemi ile özelliklerinin incelenmesi”, XIII ULUSAL SPEKTROSKOPİ Kongresi, 2013, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, BURDUR, TÜRKİYE.