

Kumarin taç eterlerin katyon bağlama özelliklerinin yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile incelenmesi

E. Esra TİFTİKÇİ*, Mine YURTSEVER

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Benzopiran kumarinleri doğal bitkilerden sentezlenen ve pek çok özellik gösteren önemli bileşiklerdir. Bu moleküller, kromofor özelliklerinden dolayı en çok boya kimyasında kullanılmaktadırlar. Kuvvetli oksijen köprüleri içeren bu makro halkalı bileşikler, alkali ve toprak alkali metaller ile (+) yüklü kompleksler oluşturmaktadırlar. Pedersen, yüksek seçiciliği olan taç eter moleküllerin keşfi ve kullanımı ile ilgili olarak yaptığı çalışmalardan ötürü 1987 Nobel Kimya ödülünü almıştır. Kumarin türevlerinin optik özellikleri ile makro halkalı taç eterlerin katyon bağlama özelliklerini bir araya getirerek uygulama alanlarını genişletmek üzere Tiftikçi ve Erk tarafından bir seri molekül sentezlenmiştir (Tiftikçi ve Erk,2004). Literatüre son yıllarda kazandırılan bu moleküllerin elektronik ve optik özelliklerinin bilinmesi daha sonra yapılacak olan sentezlere de ışık tutacaktır. Bu özelliklerin teorik yöntemlerle anlaşılmasına yönelik yapılan bu çalışmada ayrıca kumarin halkasının makro halkaya bağlanma pozisyonuna, kumarin halkası üzerindeki süstitüsyona, makro halka büyüklüğüne ve katyonun büyüklüğüne bağlı olarak moleküllerin UV soğurma spektrumlarındaki ve katyon bağlama enerjilerindeki değişiklikler de incelenmiştir. Bağlanma enerjileri ya da moleküllerin iyon seçiciliği Li^+ , Na^+ , ve K^+ iyonları için Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) yöntemiyle B3LYP/6-31g(d) seviyesinde gaz fazında, su ve asetonitril için ortamın dielektrik sabiti değiştirilerek çözücü ortamında hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar mevcut olan deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Katyonlu ve katyonuz moleküllerin 0 Kelvin'deki gaz fazı ve çözücüye göre düzeltilmiş elektronik enerjileri, sıfır enerjisi göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Katyon bağlama reaksiyonunun entalpisi ve serbest enerjisi ise baz fonksiyonundan gelen hatalara göre düzeltilerek rapor edilmiştir. Bağlanma enerjilerinin daha yüksek bazda tekrarlanan hesaplarla baz fonksiyonuna bağlı olarak nasıl değiştiği incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kumarin, Taç Eterler, DFT, BSSE.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: E. Esra TİFTİKÇİ esratiftikci@hotmail.com; Tel: (212) 285 31 80.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Programında tamamlanmış olan "Taç eterlerin katyon bağlama özelliklerinin yoğunluk fonksiyoneli teorisi ve moleküler dinamik simülasyonu yöntemi ile incelenmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 04.06.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 29.06.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Investigating cation binding properties of crown ethers with DFT methods

Extended abstract

The coumarins of benzopyran are important compounds which are synthesized from natural plants and have a good number of features. These molecules are mostly used at dye chemistry because of their chromophoric features. Macrocyclic ether molecules which are known as good cation binding compounds, are first discovered in 1967 by Charles J. Pedersen who won 1/3 of the Chemistry Nobel Prize for the development and use of molecules with structure-specific interactions of high selectivity. These molecules contain strong oxygen bridges and have a tendency to form positively charged complexes with alkaline and soil alkaline metals in solution. Being aware of the electronic and optical features of these molecules, which have been shown recent literatures, will illuminate the forthcoming syntheses. To bring optical features of the coumarin derivatives and the cation binding features of macrocyclic crown ethers together, a series of new molecules are synthesized by Tiftikçi and Erk to expand the application areas of both type of molecules (Tiftikçi; Erk, 2004). In this study which is done to understand these features with theoretical methods, the binding position of the coumarin to the macrocyclic, the substitution on the coumarin, the magnitude of macrocyclic and according to the magnitude of the cation, the changes on the UV absorption spectrums of molecules and the cation binding energy are also analyzed. The energy of binding or the ion selectivity of the molecules are calculated with the following methods; for Li^+ , Na^+ , ve K^+ ions with the method of DFT (Density Functional Theory) at the B3LYP/6-31g(d) level at gas phase, for water and asetonitril, by changing the constant dielectric at the solvent medium. The outcomes which are yield are compared with the existing experimental outcomes. The gas phase at the 0 Kelvin of the molecules with and without cations and their corrected electronic energy according to the solvent are calculated by regarding the zero energy. Also, the enthalpies and free energy of the cation binding reaction are reported by correcting according to the errors coming from the base function (BSSE). Depending on the base function, how the binding energies change with repeated calculations at a higher base is examined.

In this study cationic recognition of the computerized form of crown ethers, which were synthesized before, has been investigated. For that reason optimization of the molecules has been carried out. Geometries of the studied molecules optimized using Density Functional Theory method (Devlin vd, 1994,1996) B3LYP (Becke 3 Parameter Lee-Yang-Parr) functional (Lee vd, 1998), and 6-31g(d) bases functional. Using optimized molecules with Time Dependent Density Functional Theory methods Exited states were optimized. Using exited states values which were computed by TDDFT method, UV graphics drawn with a computer software written in Fortran. The attained values are normalized to 1 and graphs are plotted according to wave lengths. UV spectra peaks are analyzed to find source and reasons of the peak it could happen is investigated (Erk vd., 1998). To investigate interactions with Na^+ cation, BSSE correlation energy method used for calculation of reaction energies. To investigate effect of solvent water and asetonitril used as solvent. Reaction energies of water and asetonitril were also calculated. Attained results are compared with the experimental results. To confirm optimized geometries, experimental X-ray results of 18crown6 Na^+ molecules compared with results of the study.

There is a concordant between experimental X-Ray data and theoretical optimized geometry. So the method applied in this study has been chosen correctly for those molecules'. For studies carried out in asetonitril, when UV peaks are compared with experimental data, it has been understood that there is accommodation between them. With comparing experimental and theoretical data It has been tried to proof the correctness of the applied methods. These evidences could be used in further studies as basis. The UV absorption is shifted to visible region when coumarin ring is added to alone crown ethers. For that reason the optical properties of crown ethers can be investigated. Moreover if coumarin rings are added to aromatic groups like phenyl, the maximum UV peaks are shifted to red region. If more functional groups are added to the crown ether ring, the cation binding energy of the crown ether will decrease. For that reason cation binding also decreases.

Keywords: Coumarin, Crown Ethers, DFT, COMPASS, BSSE.

Giriş

Doğal makro halkalı ligantlar yaklaşık 50 yıldır bilinmelerine rağmen iyonlarla bağ yapabilen makro halkalı bileşikler son 30 yıldır bilinmektedirler. Bu tip bileşikler doğal ve yapay kaynaklı olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Doğal bileşikler grubuna ait Nigericin özel adıyla bilinen bileşikler gösterdikleri antibiyotik etkileri ile tanınmaktadır.

Makro halkalı polieter, poliamin, polidieter vb. bileşikler sahip oldukları hidrofilitik iç oyuk nedeniyle kuvvetli iyon bağlama kapasitesine sahiptirler. İç kısımdaki elektronegatif ve ortaklaşmamış elektron çiftine sahip atomlar değişik katyonlarla ve hatta bazı nötral moleküllerle arasındaki kuvvetli elektrostatik etkileşimler nedeniyle koordinasyon bağı oluşturabilmektedirler. Dış kısmı oluşturan hidrofobik karakterdeki atomlar ise koordinasyon kompleksi oluşumu esnasında kolayca konformasyonel değişim yapabilen esnek bir yüzey oluşturmaktadırlar. Bunların içinde özellikle ilgi çeken polieterlerin bazı alkali veya toprak alkali metal iyonlarına karşı gösterdiği kuvvetli ilgi ve seçiciliktir. Bu durumdaki bileşiklerin biyolojik sistemlerdeki etkin iyon taşıma çalışmalarından model bileşikler olarak kullanılmaları sağlanmıştır.

Son yıllarda yeni organik bileşiklerin sentezlenmesinde önemli rol oynayan bileşiklerin başında iki büyük grup yer almaktadır. Bunlardan ilki yüzey aktif maddeleri (deterjanlar) diğeri ise iyon bağlayıcı moleküllerdir (iyonoforlar). İyon bağlayıcılar özellikle alkali ve toprak alkali katyonlar ile karalı ve suda kolayca çözünebilen (lipofilitik) kompleksler oluşturabilmektedir.

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

Bu bileşikler doğal olarak ele geçtiğinde yüksek maliyet gerektirdiğinden uygulama alanları olan tıp ve eczacılık gibi insan sağlığı açısından çok önemli konularda sınırlı kullanımlara neden olmaktadır. Bu tür bileşikler antibiyotikler olarak

tanınan ve seçimli iyon transferi yapan moleküllerdir. Bu konuda sentetik olarak elde edilen bileşikler gerek kimyasal olarak gerekse farmakolojik olarak henüz iyi tanınmamaktadırlar.

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

Makro halkalı eterler ve genel özellikleri

Pedersen'den önce yapılan çalışmaların hiçbirinde alkali ve toprak alkali metallere ilgili bileşiklerin kararlı kompleksler yaptığı belirtilmemektedir. Pedersen tarafından aromatik visinal diollerden türeyen ve dokuz ile altmış arasında atom içeren, halkada üç ile yirmi oksijen atomu bulunan otuz üç tane siklik polieter sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin on beş tanesi katalitik olarak hidrojenlenerek doymuş siklik polieterlere dönüştürülmüştür. Bunların bir çoğu Li, Na, NH₄, K, Rb, Cs, Ag(I), Au(I), Ca, Sr, Ba, Cd, Hg(II), La(III), Tl(I) Ce(III) ve Pb(II) tuzlarıyla çok sabit kompleksler vermiştir (Pedersen, 1967).

Ayrıca Luttringhaus ve Ziegler resorsinolden, Adams ve Whitehill hidrokarbondan türeyen siklik polieterler sentezlemiştir (Pedersen, 1967). Bu bileşiklerin IUPAC' a göre adlandırılması çok uzun olduğu için daha çok, Pedersen tarafından yapılan adlandırma kullanılmaktadır. Sentezlenen ilk polieter dibenzo-18-crown-6 olarak adlandırılmış ve diğer halkalı polieterlere de "Taç" bileşikleri denilmektedir. Kısaltılmış adlar bu görüş temel alınarak türetilmektedir (Patai, 1980).

Buna göre isimlendirme şu sırayı izler:

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

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

Makro halkalı eterlerin spektroskopik özellikleri

Genel olarak makro halkalı eterler yüksek sıcaklıklarda kararlı olup yeni kararlı kompleksler oluşturmaları nedeni ile spektroskopik özelliklerinin incelenmesi ayrı bir konu olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak, yapısal olarak kromofor gruplar içeren makro halkalar, bu özellikleri nedeni ile katyon bağlama mekanizmasında rol oynamaktadır (Blasius, 1981). Aromatik makro halkalı eterlerde kromofor etkisi 2p orbitalindeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin sonucu 275 nm dolayında gözlenmektedir. Aromatik yapıya hetero atomlar üzerinden giren ortaklanmamış elektronların $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine neden olur ve UV-VIS absorpsiyonları daha uzun dalga boylarında da gözlenebilmektedir (Szabo; Ostlund, 1989). Dolayısıyla aromatik yan grupların yapıya kazandırdığı bu özellik, katyonlar tarafından etki altında tutulabilir ise fonksiyonel olarak duyarlı iyon bağlayıcı etkinin incelenmesi sağlanabilmektedir. Örneğin herhangi bir çözücünde denge sabitleri değişik sıcaklıklarda termodinamik olarak incelenebilmektedir (Lindoy, 1989).

Çözücünün kararlılığa ve seçiciliğe etkisi

Kompleksleşme olayında, makro halkalılar çözücüler ile yarışma halindedirler. Bunun sonucu çözücünün değişikliği ligandın bağlanma özelliğini değiştirebilmektedir. Düşük dielektirik sabitine ve çözme gücüne sahip çözücüler daha büyük kompleks kararlılığına neden olmaktadır.

Çözücünün donör sayısının kompleks kararlılığını etkileyen önemli bir faktör olduğu ispatlanmıştır. Komplekslerin kararlılığı büyük katyonlar ile çalışıldığında çözücü tarafından daha az etkilenmektedir. En büyük seçicilik kuvvetle

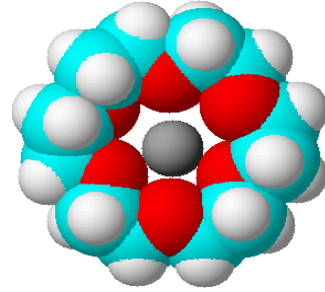
çözünen çözücülerde görülmektedir. Bunlar küçük katyonlar için daha büyük ilgiye sahiptirler. Bu yüzden kompleksin kararlılığını azaltmaktadırlar. Daha az polar ortamda katyon ve çözücünün etkileşimi ligandın büyüklüğüne bağlı olan seçicilikte aynıdır.

İyon boşluğu kavramı

Tablo 1'de ligand boşluğunun çapı ve alkali iyonlarının çapları verilmektedir. Bu tablodan hangi iyonun hangi taç etere uygun olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 1'de K^+ iyonunun 18-crown-6 boşluğunu doldurması gösterilmektedir. Potasyum alkali metaller içinde en iyi kompleks oluşturan metal iyondur. Kompleks sağlamlığı ve ligantla katyon arasındaki doldurma derecesi ilişkisi Şekil 1'de görülmektedir (Hoşgören; Erk, 1981).

Tablo 1. Lignad boşluğu ve alkaline iyonları çapları

[12]crown-4	1.2	Li^+	1.2
[15]crown-5	1.72-1.84	Na^+	1.9
[18]crown-6	2.67-2.86	K^+	2.66



Şekil 1. 18-crown-6 K^+ modelinde boşluğun doldurulması

Kuantum mekanik yöntem

-Yoğunluk Fonksiyoneli Teoremi: Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavram bulunmaktadır. Bunlar:

Elektron yoğunluğu $\rho = \rho(\vec{r})$ ile gösterilmektedir. Bu ifade herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğunu ifade etmektedir.

Tek düze elektron gazı modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar poziti-

tif yükten oluştuğu varsayımına dayanmaktadır. İdealize edilen bir modeldir. Klasik YFT modelinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun ($\rho = n/V$) sabit olduğu kabul edilmektedir.

Fonksiyonel: Bağımsız bir x değişkenine bağımlı, fonksiyona fonksiyonel denilir. f(x) ile gösterilir. Bir F fonksiyonu f(x)'e bağımlı ise F, x'e bağımlı bir fonksiyoneldir ve F[f] ile gösterilir.

Hohenberg ve Kohn 1964'de, homojen olmayan elektron gazının taban durumunu bulmak için YFT yöntemini geliştirdiler. Böyle bir sistem için parçacık yoğunluğu:

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi_D(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots \vec{r}_N \quad (1)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Burada Ψ_D sistemin taban durumu dalga fonksiyonunu ifade eder (Hohenberg; Kohn, 1964). Bu bağıntıda, sistemin taban durum enerjisinin yoğunluğun fonksiyoneli olarak verilebileceği ve enerji fonksiyonelinin, iyonlarla etkileşim ile ilgili olan terimi dışındaki kısmının ($F|\rho|$) evrensel olduğu gösterilmektedir. Burada açıklanan iki önemli teorem bulunmaktadır. $V_{dis}(\vec{r})$ ile belirlenen yoğunluk sistemi tek olarak tanımlanır.

$F|\rho|$ minimum değerini ancak ve ancak taban durumu yoğunluğundan alır.

Bu teoremlerden ilki, yoğunluğun sistemi belirtmek için dalga fonksiyonu yerine kullanılabilirliğini açıklamaktadır.

Bu teoremin geliştirilmesinden bir yıl sonra Kohn ve Sham (Özdemir, 2007, Foresman, 1996) teoremleri kullanarak, bu gün Kohn Sham denklemleri olarak bilinen, enerji fonksiyonelinin minimum yapan yoğunluğun bulunabileceği denklemler oluşturuldu.

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{dis}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2)$$

yoğunluk fonksiyoneli,

$$V_{eff} = \int d\vec{r} \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{dis}(\vec{r}) \quad (3)$$

Tanımlanmasıyla,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (4)$$

ile verilen yoğunluğa göre minimize edilirse,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon \Psi_i(\vec{r}) \quad (5)$$

denklemleri elde edilir.

- Verilen başlangıç yoğunluğundan (3) ile V_{eff} hesaplanır.
- V_{eff} (5) de yazılarak Ψ_i ler elde edilir.
- Bulunan Ψ_i ler ile (4) den yeni yoğunluk elde edilir.
- Belirlenen hesap bitirme ölçütü sağlanmıyorsa 1-3 arası işlemler bulunan yeni yoğunlukla tekrar edilir.

Hesap bittiğinde elde edilen yoğunluk (2) de yazılarak sistemin taban durumu enerjisi elde edilir.

YFT metotları, HF metotlarından daha iyi bir elektron etkileşim etkisi hesabı içerdikleri için HF metotlarına göre tercih edilmektedir. HF metotları bu elektron etkileşim etkisini ortalama bir yaklaşımla ele alır. Örneğin her elektron ortalama bir elektron yoğunluğunu görür ve tepki gösterir. YFT gibi elektron ilişki metotları karşılıklı spinlerdeki elektronların ani etkileşimini göz önünde bulundurur. Eğer elektron etkileşimleri çalışma için önemli ise YFT metotları HF metotlarına göre daha üstündür. YFT metotları, yaklaşık 100 atoma kadar olan büyük sistemler için makul sürelerde hesap yapabilir.

B3LYP hibrit yoğunluk fonksiyonu teorisi- Yoğunluk fonksiyonlarına hibrid yaklaşımı ilk kez Axel Becke tarafından 1993'de gerçekleştiril-

miştir (Becke, 1993). Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermemesi ve korelasyon enerjilerini hesaplayamaması ancak kinetik enerji için uygun bir ifade vermesi, buna karşılık saf YFT modellerinin ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi sonuç vermesi sebebiyle tam enerji ifadesi için saf HF veya saf YFT modelleri yerine toplam elektronik enerji ifadesinde bu iki modelin güçlü yönleri kullanılarak karma hibrit, (melez) modeller türetilmiştir. Hartree-Fock ile değiş tokuş hibridleşmesi, Ab-initio fonksiyonları ile daha zayıf tanımlanan bir çok moleküler özelliğin (Perdew vd., 1996) (atom enerjisi, bağ uzunluğu ve titreşim frekansları gibi) daha iyileştirilmesi için basit bir şema sağlamaktadır.

Literatürde sıkça kullanılan bazı enerji fonksiyonelleri aşağıda verilmektedir:

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

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

Korelasyon enerjisi fonksiyonelleri: ELYP, EVWN, ... (Kim ve Jordan, 1984; Stephens ve Devlin, 1994).

Bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke değiş tokuş ve korelasyon enerjisi E^{XC} için aşağıdaki karma modeli önermektedir (Becke, 1993).

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (6)$$

Burada c'ler sabit değerlerdir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerden en iyi sonuç verenlerinden biri; Stephens P. J. ve arkadaşlarının önerdiği LYP korelasyon enerjili üç parametrelilik Becke karma modeli B3LYP'dir (Stephens vd., 1994; Stephens vd., 1996). Bu fonksiyonellerin sıklıkla kullanılan B3LYP değiş tokuş etkileşim fonksiyonu aşağıdaki gibidir:

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{D30}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{D30}^X) + c_1 \Delta E_{B88}^X + E_{VWN}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN}^C) \quad (7)$$

Burada katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırasıyla 0, 2 0, 7 0, 8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi şöyle verilir;

$$E_{B3LYP} = E^V + E^T + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (8)$$

E_T^{GGA} ve E_C^{GGA} ise Becke 88 değiş tokuş fonksiyoneli içeren genelleştirilmiş gradient yaklaşımıdır (Becke, 1988). Bu Lee, Yang ve Parr'ın etkileşim fonksiyoneli (Lee vd., 1988). E_C^{LDA} ise VWN etkileşim fonksiyonudur.

Özellikle değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili ifadelerin tam olmaması sonucunda, bu enerjiler ile ilgili olarak YFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyonellerle ilgili çalışmalar, literatürde sıkça yer almaktadır.

Materyal ve yöntem

Bu çalışmanın konusu daha önceden sentezlenen taç eterlerinin bilgisayar ortamında oluşturularak iyon tutuculuk özelliklerinin incelenmesidir. Bunun için bu moleküllerin optimizasyonları yapılarak Na^+ iyonu ile etkileşimleri incelenmektedir. Katyon tutuculuklarını karşılaştırmak için UV grafiklerinin çizimi, reaksiyon enerjileri ve bağ uzunlukları hesaplanmaktadır.

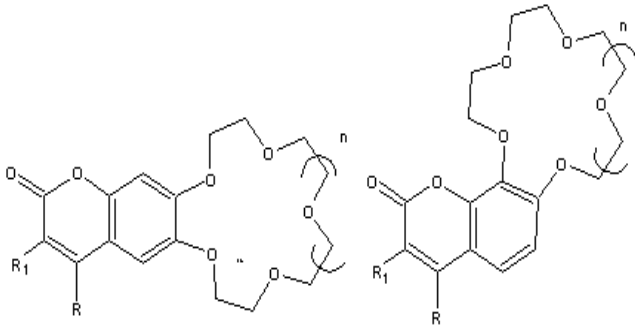
Çalışılan taç eter moleküllerinin deneysel sonuçları Prof. Dr. Çakıl Erk'in makalesinden alınmaktadır (Göçmen vd., 1993).

Çalışılan moleküller Tablo 2'de belirtilmektedir. Bu moleküllerin gösterimi Şekil 2'de verilmektedir. Tablo 3'de çalışılan moleküllerin UIPAC adlandırılmaları, kapalı formülleri ve molekül ağırlıkları verilmektedir.

Hesaplamalar İ.T.Ü. Kimya Bölümü'ndeki dört çekirdekli sunucularda, İ.T.Ü. Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezi'ndeki çok işlemcili Sun Solaris ve HP küme bilgisayarlarında, ve grid üzerinden TÜBİTAK'taki çok işlemcili küme bilgisayarlarında İ.T.Ü. lisanslı Gaussian 2003 -D.01 (Gaussian 03.) yazılımı kullanılarak yapılmıştır.

Tablo 2. Çalışılan yapıların kodlanması

<i>n</i>	<i>R</i>	<i>R</i> ₁	<i>n</i>	<i>R</i>	<i>R</i> ₁
18	0	H	9	0	H
19	1	H	10	1	H
20	2	H	11	2	H
21	1	H	12	1	H
22	2	H	13	2	H
23	1	H	14	1	H
24	2	H	15	2	H
25	1	C ₆ H ₅	16	1	C ₆ H ₅
26	2	C ₆ H ₅	17	2	C ₆ H ₅



Şekil 2. Çalışılan taç eterlerin şeması

Geometri optimizasyonları

Çalışılan moleküllerin geometrileri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) (Density Functional Theory) yöntemiyle B3LYP (Becke 3 Parametre Lee-Yang-Parr) fonksiyoneli (Lee vd., 1988) ve 6-31g(d) baz fonksiyonu kullanılarak optimize edilmiştir. YFT çok elektronlu büyük moleküllerde elektron korelasyonlarını iyi hesaplayan bir yöntem olarak, son zamanlarda kullanılan neredeyse tek yöntem haline gelmiştir (Elik vd., 2007)

Uygun optimize geometrilerin elde edilebilmesi için ilk taç eter kısımları oluşturularak optimize edilmiştir. Optimize yapıları kumarin kısımları ve fonksiyonel gruplar eklenerek tek tek optimize edilmiştir. En son aşamada da Na⁺ iyonu ile oluşturdukları kompleksler optimize edilmiştir.

Optimize geometrilerin doğruluğunu incelemek için 18crown6 molekülünün Na⁺ iyonu ile oluşturduğu kompleksin X-ray sonuçları ile karşılaştırılmaları yapılmaktadır.

Tablo 3. Çalışılan taç eterlerin ismi, formülü ve molekül ağırlıkları

Adı	Simge	Formül	M.A.
7, 8-(1, 4, 7, 10-tetraoksadekan)- 4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	9	C ₁₆ H ₁₈ O ₆	306
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan)-4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	10	C ₁₈ H ₂₂ O ₇	350
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan)- 4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	11	C ₂₀ H ₂₆ O ₈	394
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan) 2[H]-1-benzopiran-2-on	12	C ₁₇ H ₂₀ O ₇	336
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan) 2[H]-1-benzopiran-2-on	13	C ₁₉ H ₂₄ O ₈	380
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan)-4-fenil-2[H]-1-benzopiran-2-on	14	C ₂₃ H ₂₄ O ₇	412
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan)-4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	15	C ₂₅ H ₂₈ O ₈	456
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan)-3-fenil-2[H]-1-benzopiran-2-on	16	C ₂₃ H ₂₄ O ₇	412
7, 8-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan)-3-fenil-2[H]-1-benzopiran-2-on	17	C ₂₅ H ₂₈ O ₈	456
6, 7-(1, 4, 7, 10-tetraoksadekan)- 4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	18	C ₁₆ H ₁₈ O ₆	306
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan)-4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	19	C ₁₈ H ₂₂ O ₇	350
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan)- 4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	20	C ₂₀ H ₂₆ O ₈	394
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan) 2[H]-1-benzopiran-2-on	21	C ₁₇ H ₂₀ O ₇	336
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan) 2[H]-1-benzopiran-2-on	22	C ₁₉ H ₂₄ O ₈	380
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan)-4-fenil-2[H]-1-benzopiran-2-on	23	C ₂₃ H ₂₄ O ₇	412
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan)-4-metil-2[H]-1-benzopiran-2-on	24	C ₂₅ H ₂₈ O ₈	456
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan)-3-fenil-2[H]-1-benzopiran-2-on	25	C ₂₃ H ₂₄ O ₇	412
6, 7-(1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan)-3-fenil-2[H]-1-benzopiran-2-on	26	C ₂₅ H ₂₈ O ₈	456
1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan	15C5	C ₁₀ H ₂₀ O ₅	220
1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan	18C6	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	264
Benzo-1, 4, 7, 10, 13-pentaoksadekan	B15C5	C ₁₄ H ₂₀ O ₅	268
Benzo-1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksadekan	B18C6	C ₁₆ H ₂₄ O ₆	312

TDDFT yöntemi ile uyarılmış enerjilerin hesaplanması

Optimize moleküller kullanılarak Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (TDDFT) yöntemi ile uyarılmış seviyeler optimize edilmiştir. Bunun için TD(NSTATES=20) B3LYP6-31g(d) anahtar kelimesi kullanılmıştır. Hesaplamalar sonunda 20 tane uyarılmış hal değeri elde edilmiştir.

UV eğrilerinin çizilmesi

TDDFT yöntemi ile elde edilen uyarılmış hal değerleri kullanılarak UV grafiklerinin çizimi için Fortran programında elle yazılan bir program kullanılmıştır. Bu programda elde edilen şiddet değerleri 1'e normalize edilerek dalga boylarının değişimleri ile grafiğe geçirilmiştir. Sonuçlar deneysel sonuçlar ile karşılaştırılarak incelenmiştir (Erk vd., 1998).

UV spektrumlarında gözlenen kaymalar analiz edilmiş ve bu kaymaların yapıdaki hangi değişikliklerden meydana geldiği araştırılmıştır.

Baz seti hatası düzeltilmiş bağlama enerjileri (BSSE corrected binding energies)

Baz seti hatası kuantum kimyasında etkileşim enerjileri hesaplamaları eğer sonlu kümeler kullanılırsa BSSE den etkilenmektedir. Etkileşimdeki moleküllerin atomları (aynı molekülün farklı parçaları) veya iki molekül birbirlerine yaklaşırken temel fonksiyonları örtüşür. Her bir molekül diğer bileşikten fonksiyon ödünç alır. Bu şekilde kendi temel fonksiyon kümesi artar ve enerji gibi özelliklerin hesabını kolaylaştırır. Eğer toplam enerji sistem geometrisinin bir fonksiyonu olarak gösterilirse karışmış temel fonksiyon kümelerindeki enerjiler karışmamış kümedeki enerjilerle karşılaştırılmalıdır. Bu uyumsuzluk bir hataya neden olur. Bu hata BSSE'dir.

Bu yöntem ile yapılan enerji hesaplamaları daha doğru sonuçlar vermektedir. Katyonların taç eterler tarafından tutulma enerjileri hesaplanırken BSSE düzeltilmiş bağ enerjileri kullanılmıştır. Bunun için taç eter tarafından katyonların tutulma reaksiyonlarındaki bütün moleküllerin enerjileri aynı sistemde hesaplanmıştır. Bunun

için b3lyp/6-31g(d) counterpoise=2 anahtar kelimesi kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.

Sonuçlar ve tartışma

Çalışılan moleküllerin deneysel sonuçları bulunmaktadır (Göçmen vd., 1993). Bu nedenle bu moleküller üzerinde çalışılarak uygulanan yöntemin doğruluğu araştırılmaktadır.

Çalışılan moleküllerin elimizde UV değerleri ve bağlanma enerjileri bulunduğu için bu özellikleri incelenmektedir.

Elimizde deneysel sonuçları olan moleküllerin Na⁺ metali ile reaksiyon enerjileri hesaplanmıştır. Bunun için BSSE enerji değerleri kullanılmıştır. Reaksiyon enerjileri Şekil 3'de verilen sisteme göre hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4'de verilmektedir.

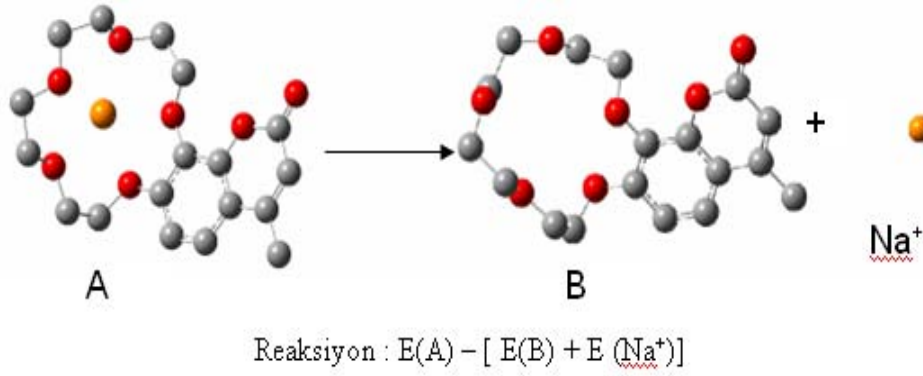
Tablo 4. B3LYP/6-31+g(d) bazı kullanılarak hesaplanan reaksiyon enerjileri

Molekül	Enerji (kcal/mol)	Molekül	Enerji (kcal/mol)
10	84.05	15C5	91.52
11	98.93	18C6	103.59
13	98.07	B15C5	86.03
19	83.19	B18C6	100.91
20	96.24		

Enerjiler kumarinin halkasının taç etere bağlanma pozisyonuna göre değişmektedir. 10-13 arası moleküllerin bağlanma yerlerinden ötürü 19-20 moleküllerine göre iyonu daha iyi tutulmaktadır. Sodyum iyonunu 18c6 tarafından 15c6'ya göre daha iyi tutulmaktadır. Kumarinsiz taç eterler iyonu daha iyi tutmaktadır. Fark 8 kcal/mol'dür. Taç etere eklenen fonksiyonel gruplar arttıkça taç eterin iyon tutuculuğu azalmaktadır. Bu sonuçlar deneysel değerler ile de uyum içindedir.

Bu grup moleküllerin deneysel ve teorik UV sonuçları Tablo 5'de belirtildiği gibidir. Gaz fazında yapılan hesaplamalara göre asetonitril içinde yapılan hesaplamaların deneysel sonuçlarla daha uyumlu olduğu gözlemlenmektedir.

Kumarin taç eterleri



Şekil 3. Reaksiyon şeması

Çözücü içinde optimize edilirken bir çok metot denenmiştir. Bunlardan en uyumlu olan İEF-PCM (Integral Equation Formalism Polarized Continuum Model) metodudur (Tomasi vd., 1999). Aşağıda belirtilen sonuçlarda İEFPCM metodu kullanılarak elde edilen sonuçlardır.

Kumarinsiz taç eterler UV bölgesinde soğurma yapmadıkları halde, kumarin halkalarının eklenmesiyle UV bölgesinde soğurma yaptıkları gözlenmiştir.

DeneySEL UV soğurma dalga boyları, çözücü varlığında tekrarlanan hesaplardan elde edilen dalga boyları ile daha iyi korelasyon göstermektedir. Kumarin halkalarının kumarinsiz taç eter moleküllerinin optik özelliklerini iyileştirdiği, aromatik halkalar nedeniyle ortamın polaritesinden etkilendiği söylenebilir. Şekil 4-7 arasında bu moleküllere ait gaz fazında ve aetonitril içinde elde edilen UV piklerine ait dalgaboyuşiddet değişim grafikleri verilmektedir. 200-220 nm arasındaki pikler taç eterin halka büyüklüğüne, 240- 270 nm arasındaki pikler kumarin

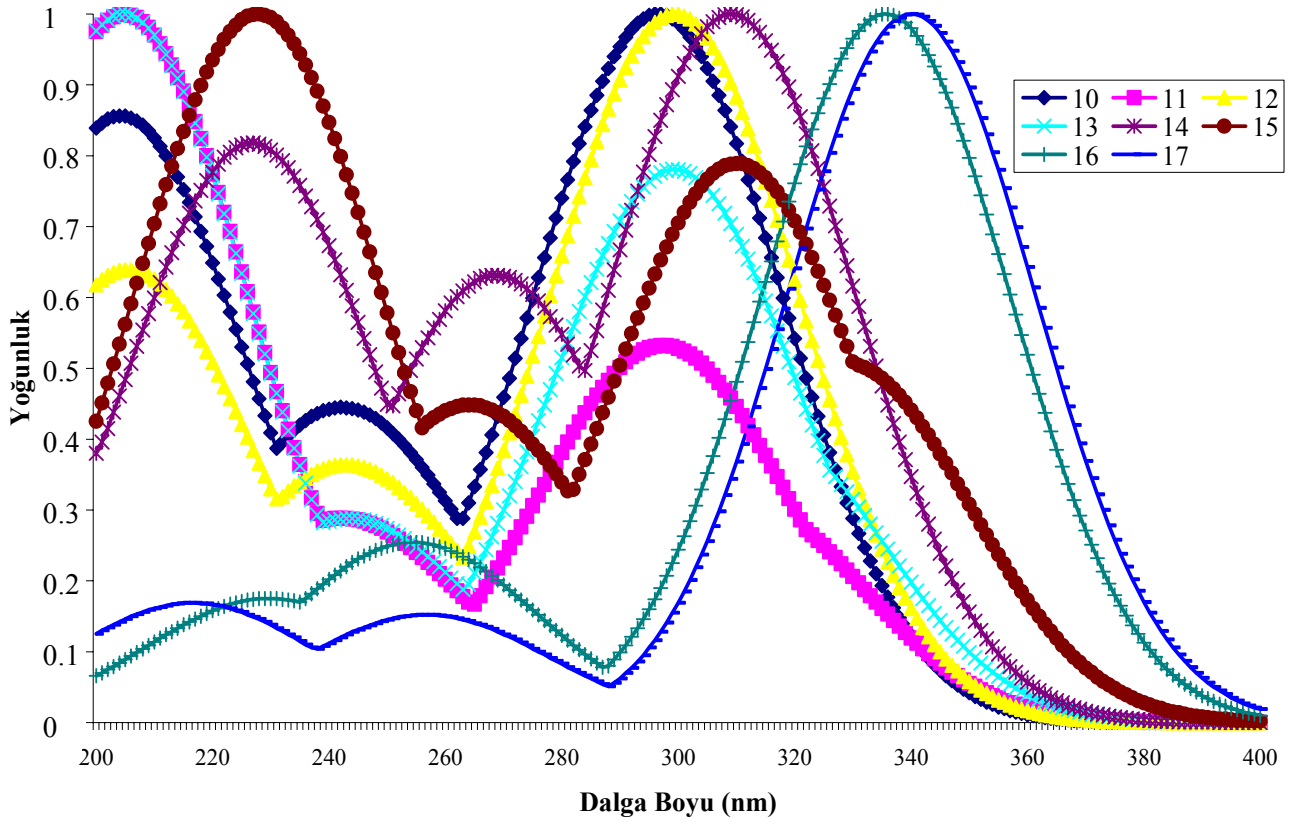
halkasından ve taç eterin bağlanma pozisyonuna, 290-340 nm arasındaki pikler yine kumarin halkasından ve taç eterin büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. Çözücü olarak aetonitril kullanıldığında pikler daha yüksek dalga boylarına kaymaktadır.

18crown6 molekülünün Na⁺ iyonu ile oluşturduğu kompleksin bağ uzunlukları, açıları ve dihidral açıları X-ray sonuçları ile karşılaştırılmaktadır (Dobler vd., 1974). Sonuçlar incelendiğinde bağ uzunlukları ve açıların deneysel X-ray sonuçları ile uyumlu olduğu gözlenmektedir. Dihedral açılarında ise bazı sapmalar olduğu gözlenmektedir.

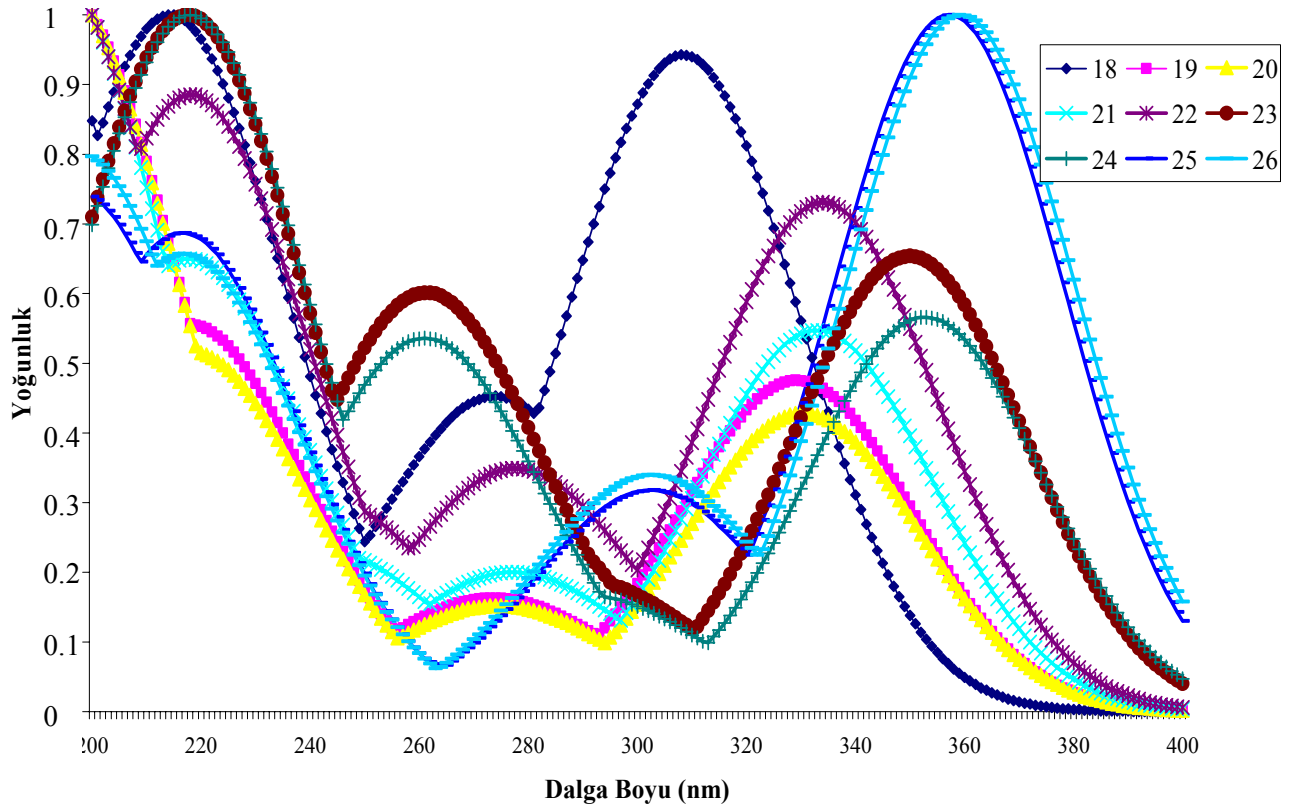
Bunun nedeni yapılar oluşturulurken farklı düzlemlerde yerleştirilmeleri olabilir. Açık ve mesafelerin uyumu optimize geometrilerin doğruluğunu gösterebilmek için yeterlidir. Na⁺ iyonu taç eterin merkezine tam olarak yerleşemediği için oksijen- metal mesafelerinde 0.1 Å kayma bulunmaktadır.

Tablo 5. Taç eterlerin maksimum pikleri

Molekül	Deneysel	Teorik		Molekül	Deneysel	Teorik	
		gaz	asetonitril			gaz	asetonitril
10	313. 2	297	313	19	339. 6	329	344
11	314	298	322	20	323	322	344
12	314. 2	299	311	21	342	334	347
13	313. 2	299	324	22	342. 5	334	347
16	335. 2	335	346	23	346. 8	350	361
17	357. 5	340	350	24	346. 6	353	361

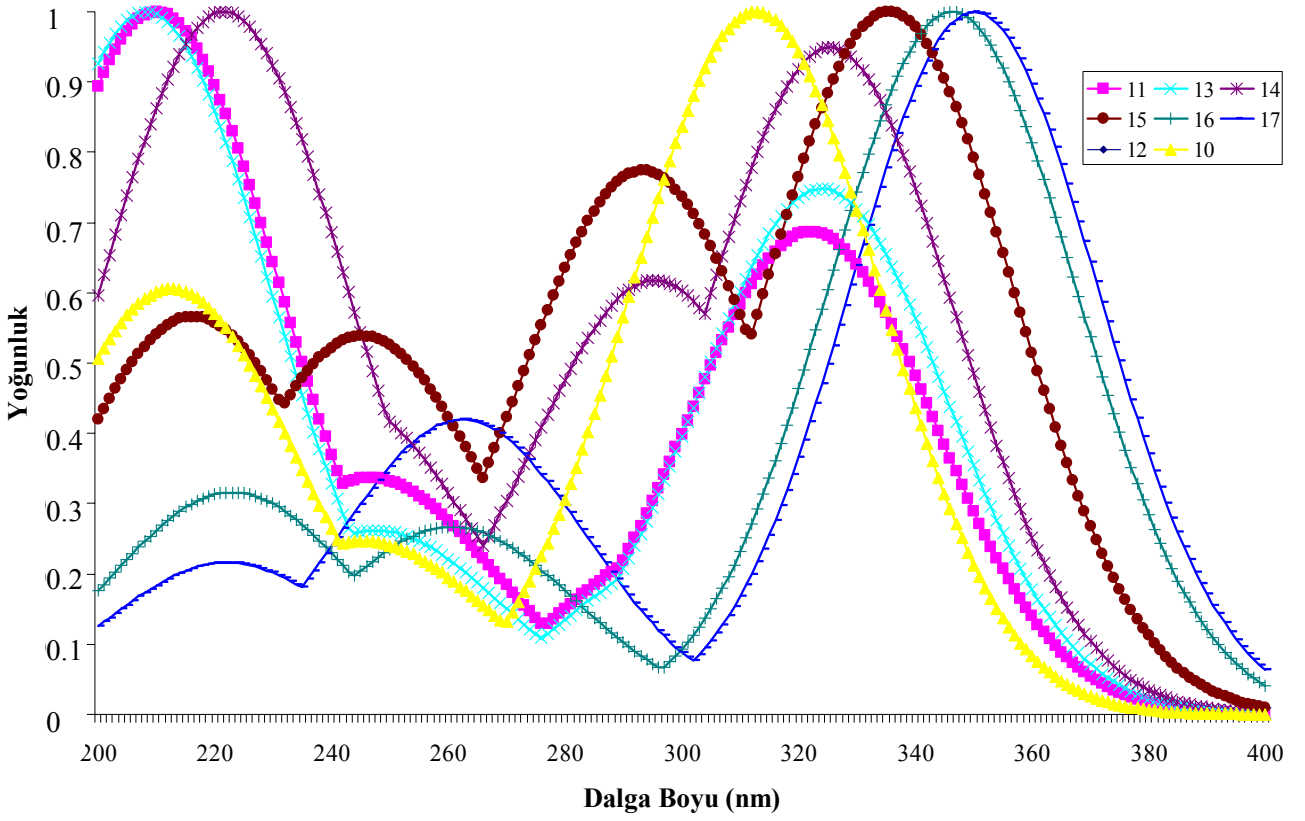


Şekil 4. 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 ve 17 moleküllerinin gaz fazında uv grafikleri

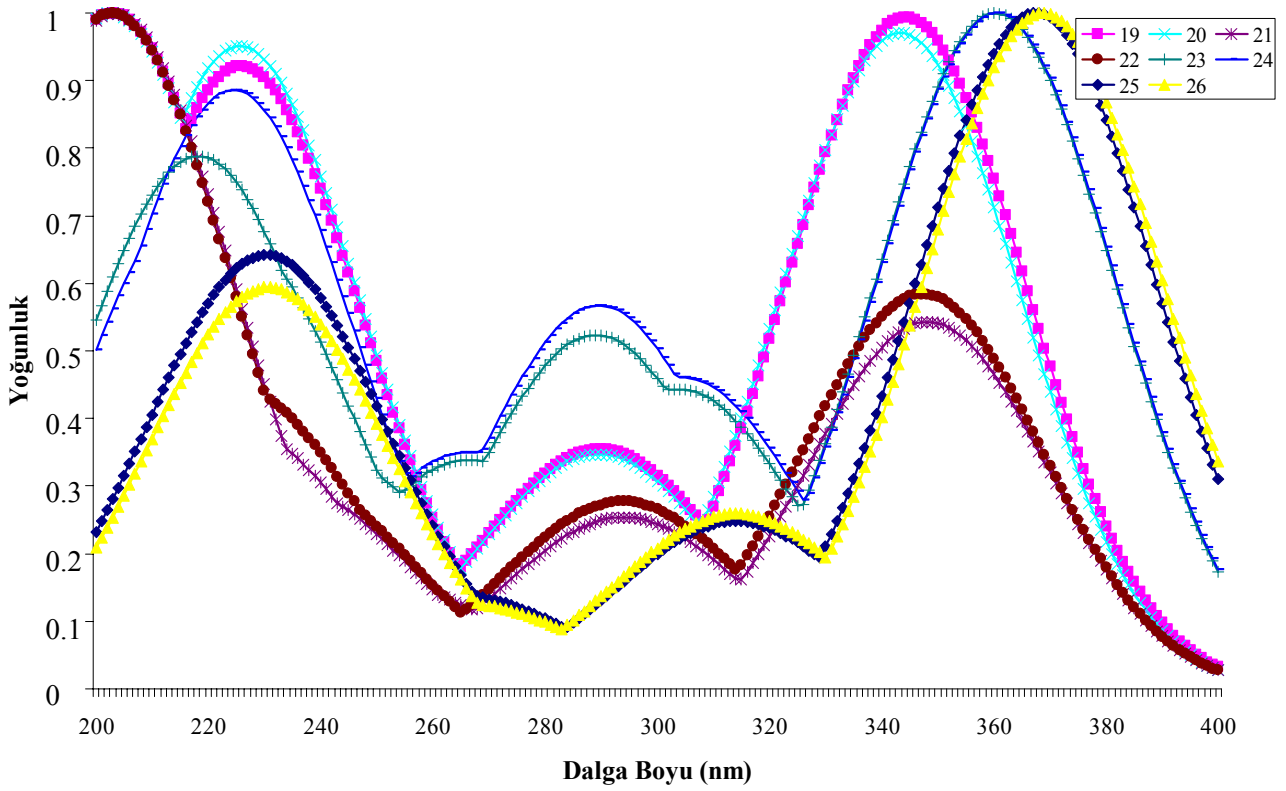


Şekil 5. 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 ve 26 moleküllerinin gaz fazında uv grafikleri

Kumarin taç eterleri



Şekil 6. 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 ve 17 moleküllerinin asetonitril fazında uv grafikleri



Şekil 7. 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 ve 26 moleküllerinin asetonitril fazında uv grafikleri

Tablo 6 18-crown-6 molekülünün Na^+ iyonu ile oluşturduğu kompleksin x-ray sonuçları ile yft sonuçlarının karşılaştırılması

Atom	Mesafe		Açı		Dihedral Açı	
	1 2 3 4	2-3	1-2-3	1-2-3-4	Deneysel	Teorik
C(18)-O(1)-C(2)-C(3)	1.42	1.43	112.2	112.8	173.0	162.5
O(1)-C(2)-C(3)-O(4)	1.50	1.51	107.6	108.4	60.7	-59.1
C(2)-C(3)-O(4)-C(5)	1.41	1.43	108.5	107.4	-171.3	-168.8
C(3)-O(4)-C(5)-C(6)	1.43	1.43	111.4	114.7	-177.4	-71.8
O(4)-C(5)-C(6)-O(7)	1.50	1.52	108.5	112.0	-59.4	-53.5
C(5)-C(6)-O(7)-C(8)	1.42	1.42	107.7	107.4	-172.6	173.0
C(6)-O(7)-C(8)-C(9)	1.41	1.43	111.9	113.2	-176.9	166.5
O(7)-C(8)-C(9)-O(10)	1.51	1.51	107.7	108.1	52.4	57.7
C(8)-C(9)-O(10)-C(11)	1.42	1.42	112.4	108.9	70.5	-175.7
C(9)-O(10)-C(11)-C(12)	1.43	1.42	113.9	111.6	-172.3	175.7
O(10)-C(11)-C(12)-O(13)	1.49	1.51	108.2	108.9	63.4	-57.7
C(11)-C(12)-O(13)-C(14)	1.44	1.43	106.0	108.1	-176.0	-166.5
C(12)-O(13)-C(14)-C(15)	1.42	1.42	114.1	113.2	76.8	-173.0
O(13)-C(14)-C(15)-O(16)	1.51	1.52	113.6	107.4	46.6	53.5
C(14)-C(15)-O(16)-C(17)	1.43	1.43	111.6	112.0	114.7	71.8
C(15)-O(16)-C(17)-C(18)	1.43	1.43	116.5	114.7	-73.7	168.8
O(16)-C(17)-C(18)-O(1)	1.51	1.51	112.1	107.4	-58.5	59.1
C(17)-C(18)-O(1)-C(2)	1.42	1.43	107.1	108.4	166.5	-162.5

Tablo 7. Na^+ ---O mesafelerinin deneysel ve teorik karşılaştırılması

	Deneysel	Teorik
Na...O(1)	2.614	2.552
Na...O(4)	2.623	2.549
Na...O(7)	2.474	2.589
Na...O(10)	2.550	2.658
Na...O(13)	2.452	2.589
Na...O(16)	2.576	2.549

Kaynaklar

- Becke, A. D., (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical Review*, **A 38**, 3098-3100.
- Becke, A.D., (1993). A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *Journal of Chemical Physics*, **98**, 1372-1377.
- Göçmen, A., Bulut, M., Erk, Ç., (1993). Synthesis and characterization of coumarin-crown ethers, *Pure & Applied Chemistry*, **65**, 3, 447-450.
- Becke Axel D., (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange *Journal of Chemical Physics*, **98**, 7, 5648-5652.
- Blasius, E., Cram, D. J., Janzen, K. P., Muller, W. M., Sieger, H., Trueblood, K. N., Wögtle, F., and Weber, E.,(1981). *Current Chemistry*, **98**, Host-Guest Complex Chemistry. I. F. L. Boscheke [ed.] Sriger Verlag, Heidelberg.
- Chengteh Lee, Weitao Yang and Robert G. Parr, (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review*, **B 37**, 785.
- Çakıl Erk, Ayten Göçmen and Mustafa Bulut, (1998). The Synthesis of Novel Crown Ethers, Part IV. Coumarin Derivatives of [18]crown-6 and Cation Binding from Fluorescence Spectra *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* 31, 319-331.
- Dobler M., Dunitz JD, Seiler P, (1974). Hydrated Sodium Thiocyanate of 1,4,7,10,13,16,-Hexaoxacyclooctadecane., *Acta Crystallographica B* 30, 2741.
- Elik, M., Serdaroğlu, G., Özkan, R., (2007). Mirisetin ve kuersetin bileşiklerinin antioksidanetkinliklerinin dft yöntemiyle incelenmesi, C.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Fen Bilimleri Dergisi, **28**, 2, 53-65.
- Foresman, B., (1996). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods – Second Edition*,

- Eleen Frisch Gaussian Incorporation, Pittsburg, USA, 4-7
- Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Hohenberg, P., ve W. Kohn, (1964). Inhomogeneous Electron Gas Physical Review 864B. 136.
- Hoşgören, H., Erk Ç., (1981). Some Aromatic Derivatives of 1, 4, 7, 10, 13, 16-Hexaoxacyclooctadecane Polymer Bull., 5, 47-51
- Kim, K. ve Jordan, K. D., (1994). Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer, *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 40, 10089-10094.
- Kuş, N., (2007). Matriks izole kumarin ve izomerik türevleri dewar kumarin ve konjuge ketenin yapısı spektroskopik özellikleri ve fotokimyasal reaktivitesi üzerinde deneysel ve teorik çalışmalar, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Lindoy, L. F., (1989). *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, 137-191.
- Özdemir, M. (2007). Benzensülfonik asit Hidrazit'in Konformasyon Analizi, Titreşim Ve Kimyasal Kayma Değerlerinin Dft Metodu İle Hesaplanması Yüksek Lisans Tezi Kimya Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Patai, J., (1980). *The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and Their Sulphur Analogues*, Part I, NY.
- Pedersen, C. J., (1967). Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *Journal of American Chemical Society*, **89**, 7017-7036.
- Pedersen, C. J., (1967). Macrocyclic Polyethers, *Journal of American Chemical Society*, **89**, 2495-2500
- Perdew, J. P., Ernzerhof M. ve Burke, K., (1996). Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, *Journal of Chemical Physics*, **105**, 9982-9985.
- Stephens, P.J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F., Frisch, M. J., (1994). Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 11623-11627.
- Stephens, P. J., Devlin, F. J., Ashvar, C. S., Bak, K. L., Taylor, P. R., Frisch, M. J., (1996). Comparison of local, nonlocal, and hybrid density functionals using vibrational absorption and circular dichroism spectroscopy, ACS Symposium Series 629, 105-113.
- Szabo, A. ve Ostlund, N. S., (1989), *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York.
- Tiftikçi E., Erk Ç., (2004). The synthesis of novel crown ethers, Part X - 4-propyl- and 3-ethyl-4-methylchromenone-crown ethers The synthesis of novel crown ethers, Part X - 4-propyl- and 3-ethyl-4-methylchromenone-crown ethers, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **41**, 867-871.
- Tomasi, J., Mennucci, B., Cancès, E., (1999). The IEF version of the PCM solvation method, *J. Mol. Structure(Theochem)* 464, 211.