

T.C.
BANDIRMA ONYEDİ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DİOKSAN VE THF ETER STABİLİZATÖRLERİ İLE CH₄, CO₂
VE H₂ GAZ MOLEKÜLLERİNİN ÇİFT KAFESLİ KLATRAT
HİDRAT SİSTEMLERİNDEKİ ETKİLEŞİM PROFİLLERİ**

Emrah ÇİÇEKTEN

Alternatif Enerji Kaynakları Anabilim Dalı

Alternatif Enerji Kaynakları Programı

TEMMUZ 2025

T.C.
BANDIRMA ONYEDİ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DİOKSAN VE THF ETER STABİLİZATÖRLERİ İLE CH₄, CO₂
VE H₂ GAZ MOLEKÜLLERİNİN ÇİFT KAFESLİ KLATRAT
HİDRAT SİSTEMLERİNDEKİ ETKİLEŞİM PROFİLLERİ**

Emrah ÇİÇEKTEN

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Zafer MAŞLAKCI

Alternatif Enerji Kaynakları Anabilim Dalı

Alternatif Enerji Kaynakları Programı

TEMMUZ 2025

ONAY

Emrah ÇİÇEKTEN tarafından hazırlanan “**Dioksan ve THF Eter Stabilizatörleri ile CH₄, CO₂ ve H₂ Gaz Moleküllerinin Çift Kafesli Klatrat Hidrat Sistemlerindeki Etkileşim Profilleri**” adlı tez çalışması .../.../... tarihinde yapılan sınavla aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile Bandırma Onyedli Eylül Üniversitesi Gönen Jeotermal Enstitüsü Alternatif Enerji Kaynakları Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ / DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Dr.Öğr.Üyesi Zafer MAŞLAKCI

(Danışman)

Dr.Öğr.Üyesi Bihter ŞAHİN

(Üye)

Doç.Dr. Neslihan NOHUT MAŞLAKCI

(Üye)

Bu tezin kabulü, Gönen Jeotermal Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun .../.../...gün ve .../... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Serhat DUMAN

Enstitü Müdürü

BANDIRMA ONYEDİ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ETİK BEYANI

Bandırma Onyedi Eylül Üniversitesi Gönen Jeotermal Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre hazırlamış olduğum “**Dioksan ve THF Eter Stabilizatörleri ile CH₄, CO₂ ve H₂ Gaz Moleküllerinin Çift Kafesli Klatrat Hidrat Sistemlerindeki Etkileşim Profilleri**” adlı tezimin özgün bir çalışma olduğunu, tez hazırlanırken tüm aşamalarda bilimsel etik ilkelerine uygun davrandığımı, tez kapsamında sunulan tüm verileri bilimsel etik ilkelerine uygun elde ettiğimi, tezde faydalandığım tüm eserlere atıf yaptığımı ve kaynaklar kısmında bu eserleri gösterdiğimi beyan ederim.

...../...../20...

Emrah ÇİÇEKTEN

ÖNSÖZ

Günümüzde artan enerji ihtiyacı, fosil yakıtların çevresel etkileri ve iklim değişikliği gibi küresel sorunlar, alternatif enerji kaynaklarının önemini her zamankinden daha fazla ön plana çıkarmaktadır. Güneş, rüzgar, hidrojen ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynakları, sürdürülebilir ve çevre dostu enerji üretimi açısından büyük bir potansiyele sahiptir. Ancak bu kaynakların süreksizliği ve enerji arz-talep dengesizlikleri, enerjinin güvenli ve verimli bir şekilde depolanmasını zorunlu kılmaktadır. Özellikle hidrojen gibi temiz ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip enerji taşıyıcılarının, etkili bir şekilde depolanması ve taşınması için geliştirilen yeni nesil malzemeler (örneğin klatrat hidratlar), alternatif enerji teknolojilerinin gelişimi açısından stratejik öneme sahiptir. Bu bağlamda yapılan temel ve uygulamalı araştırmalar, enerji dönüşümünü destekleyen sürdürülebilir çözümlerin geliştirilmesine doğrudan katkı sağlamaktadır.

Bu tez çalışması, enerji depolama ve çevresel sürdürülebilirlik açısından büyük potansiyele sahip olan klatrat hidrat sistemlerinin moleküler düzeyde anlaşılmasına katkı sunmayı amaçlamaktadır. Küçük gaz moleküllerinin su moleküllerinden oluşan kristal kafes yapılarında hapsolmasıyla oluşan bu özel bileşiklerin kararlılığı, konak ve konuk moleküller arasındaki etkileşimlere bağlıdır. Bu bağlamda, 1,4-dioksan ve tetrahidrofuran eter moleküllerinin büyük kafeslerde, CH_4 , CO_2 ve H_2 gibi gazların ise küçük kafeslerde yer aldığı ikili sistemler kuantum mekaniksel yaklaşımlarla incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, sistem kararlılığı üzerindeki belirleyici etkilerini ortaya koymakta ve bu yapıların yenilenebilir enerji uygulamalarında kullanılabilirliğine ışık tutmaktadır.

Bu tez, klatrat sistemlerinin enerji teknolojileri bağlamındaki potansiyelini ortaya koymayı hedeflemektedir. Araştırma süreci boyunca tez konusunun belirlenmesinden başlayarak son aşamaya kadar her konuda benden yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Zafer MAŞLAKCI'ya şükranlarımı sunarım.

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİOKSAN VE THF ETER STABİLİZATÖRLERİ İLE CH₄, CO₂ VE H₂ GAZ MOLEKÜLLERİNİN ÇİFT KAFESLİ KLATRAT HİDRAT SİSTEMLERİNDEKİ ETKİLEŞİM PROFİLLERİ

Emrah ÇİÇEKTEN

Bandırma Onyediy Eylül Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Alternatif Enerji Kaynakları Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zafer MAŞLAKCI

Temmuz 2025, 56 sayfa

Klatrat hidratlar, ya da gaz hidratları, küçük gaz moleküllerini hapsedebilen kafes benzeri yapılar oluşturan üç boyutlu hidrojen bağlı su moleküllerinden oluşan bileşiklerdir. Bu kafeslerin kararlılığı, su kafesleri ile hapsolmuş gaz molekülleri arasındaki konak-konuk etkileşimlerinin kimyasal doğasına, kafesin türüne (küçük ya da büyük) bağlı olarak değişebilmektedir. Bu tez çalışması ikili klatrat hidratlarda büyük kafeste dioksan ve tetrahidrofuran eter molekülleri ile küçük kafeste metan, karbondioksit ve hidrojen moleküllerinin konak-konuk etkileşimleri teorik olarak incelenmiştir. Teorik çalışmalar Gaussian16 programı kullanılarak M062X/cc-pVDZ seviyesinde ve sII yapısında çift kafes sistemlerinin geometrik optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hesaplama sonuçlarına göre, en düşük toplam etkileşim enerjisi -14.99 kcal/mol ile küçük kafeste CO₂ ve büyük kafeste 1,4-dioksan bulunan yapı için hesaplanmıştır. Özellikle 1,4-dioksan molekülünün iki oksijen atomu içeren altı üyeli halkalı yapısı sayesinde, THF'ye kıyasla kafes yapısına daha uyumlu bir şekilde yerleştiği ve su molekülleri ile daha güçlü etkileşimler kurarak sistemin genel kararlılığını önemli ölçüde artırdığı belirlenmiştir. Topolojik analizlerin, klasik olmayan zayıf hidrojen bağları ile van der Waals etkileşimlerinin bu moleküler sistemlerin stabilitesinde kritik rol oynadığını ve bu etkileşimlerin sistemin enerji profilinde doğrudan etkili olduğunu ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Dioksan, Gaz Hidrat, Hidrojen, Kuantum Mekaniksel Hesaplama, THF

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

INTERACTION PROFILES OF DIOXANE AND THF ETHER STABILIZERS WITH CH₄, CO₂ AND H₂ GAS MOLECULES IN DOUBLE- CAGED CLATHRATE HYDRATE SYSTEM

Emrah ÇİÇEKTEN

**Bandırma Onyedi Eylül University
Institute of Graduate Studies
Department of Alternative Energy Sources**

Supervisor: Assistant Professor Dr. Zafer MAŞLAKCI

July 2025, 56 pages

Clathrate hydrates, also known as gas hydrates, are compounds composed of three-dimensional hydrogen-bonded water molecules that form cage-like structures capable of trapping small gas molecules. The stability of these cages can vary depending on the chemical nature of the host–guest interactions between the water framework and the trapped gas molecules, as well as the type of cage (small or large). In this thesis, the host–guest interactions between dioxane and tetrahydrofuran (THF) ether molecules in the large cages, and methane (CH₄), carbon dioxide (CO₂), and hydrogen (H₂) molecules in the small cages of binary clathrate hydrate systems, were theoretically investigated. The theoretical studies were carried out using the Gaussian16 software at the M06-2X/cc-pVDZ level, and geometric optimizations of the sII-type double cage systems were performed. According to the computational results, the lowest total interaction energy was calculated as −14.99 kcal/mol for the structure containing CO₂ in the small cage and 1,4-dioxane in the large cage. It was specifically determined that 1,4-dioxane, due to its six-membered ring structure with two oxygen atoms, fits more compatibly into the cage structure compared to THF, and forms stronger interactions with water molecules, thereby significantly enhancing the overall stability of the system. Topological analyses revealed that non-classical weak hydrogen bonds and van der Waals interactions play a critical role in the stability of these molecular systems and directly influence the energy profile of the system.

Keywords: Dioxane, Gas Hydrate, Hydrogen, Quantum Mechanical Calculation, THF

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ	x
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xi
1.GİRİŞ	1
1.1 GAZ HİDRATLAR.....	3
1.2 Gaz Hidrat Yapıları	4
1.2.1 Klatrat Hidratların Termodinamik Özellikleri	7
1.3 Klatrat Hidratlarda Konuk Moleküller: Hidrojen ve Dioksan	7
1.4 Klatrat Hidrat Sentez Yöntemleri ve Kararlılık Şartları	9
1.4.1 Fiziksel ve Kimyasal Metodlar.....	11
1.5 Dioksan Molekülünün Klatrat Hidratlarla Etkileşimi	12
1.6 Hidrojen Depolamanın Enerji Sektöründeki Önemi	14
2. TEORİK TEMELLER VE MODELLEME.....	16
2.1 Hidrojen Depolama Kapasitesi	16
2.2 Çift Kafesler ile İlgili Yapılan Çalışmalar	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar	21
3.2 Hidrojen Depolama Kapasitesi (%) Hesabı.....	22
4. BULGULAR	26
4.3 Hidrojen Depolama Kapasitesi ve Enerji Yoğunluğu Sonuçları Çift Kafes Yapıları Topolojik Sonuçları.....	38

4.4	Klatrat Hidrat Çift Kafeslerde Hidrojen Depolama Kapasitesi (%) ...	43
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	47
6.	KAYNAKLAR.....	49
	ÖZGEÇMİŞ.....	56



ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1-1: 5 li halka klarat yapısı kafes gösterimi [1]	5
Şekil 1-2: sI ve sII kristallerini oluşturan kafesler ve bunlara ait kristal yapılar[1]	5
Şekil 4-1: M062X/cc-pvdz düzeyinde optimize edilmiş dimer yapıların yapıları.	27
Şekil 4-2: $5^{12}+5^{12}6^4$ için çift kafes yapısı.	30
Şekil 4-3: Küçük kafeste (CH_4, CO_2 ve H_2) molekülleri ve büyük kafes boş olduğu çift kafes yapısı	31
Şekil 4-4: Büyük kafeste (1-3dioksan, 1-4dioksan ve THF) molekülleri ve küçük kafes boş olduğu çift kafes yapısı.....	32
Şekil 4-5: Büyük kafeste (1-3dioksan) molekülü ve küçük kafeste (CH_4, CO_2 ve H_2) konuk moleküllerin olduğu çift kafes yapısı	33
Şekil 4-6: Büyük kafeste (1-4dioksan) molekülü ve küçük kafeste (CH_4, CO_2 ve H_2) konuk moleküllerin olduğu çift kafes yapısı	34
Şekil 4-7: Büyük kafeste (THF) molekülü ve küçük kafeste (CH_4, CO_2 ve H_2) konuk moleküllerin olduğu çift kafes yapısı.....	36
Şekil 4-8: 1-3dioksan ve CH_4 , CO_2 ile H_2 için kafes yapıları ve radyal dağılım grafikleri.....	40
Şekil 4-9: 1-4dioksan ve CH_4 , CO_2 ile H_2 için kafes yapıları ve radyal dağılım grafikleri.....	41
Şekil 4-10: THF ve CH_4 , CO_2 ile H_2 için kafes yapıları ve radyal dağılım grafikleri	42
Şekil 4-11: Büyük kafesin boş ve CH_4 , CO_2 ile H_2 için kafes yapıları ve radyal dağılım grafikleri.....	42
Şekil 4-12: Büyük kafesin boş olduğu (I-c) ve küçük kafeste $2H_2$ ve $3H_2$ yapıları	43
Şekil 4-13: Büyük kafeste 1-3dioksan molekülü (I-c) ve küçük kafeste $2H_2$ ve $3H_2$ yapıları	44
Şekil 4-14: Büyük kafeste 1-4dioksan molekülü (I-c) ve küçük kafeste $2H_2$ ve $3H_2$ yapıları	44

Şekil 4-15: Büyük kafeste THF molekülü (l-c) ve küçük kafeste 2H₂ ve 3H₂ yapıları	45
--	-----------



TABLO LİSTESİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 1-1: Temel klarat yapıları	6
Tablo 1-2: Klatrat hidratlar yapıların tipleri ve kafes yapılarına bağlı olarak konuk molekül çapları	8
Tablo 4-1: s-c ve l-c konuk moleküllerinin su molekülü ile oluşturduğu dimerler için M062X yöntemi ve cc-pvdz düzeyinde hesaplanan etkileşim enerjileri ve bazı yapısal parametreler	27
Tablo 4-2:Büyük kafesin (l-c) boş olduğu ve CH ₄ , CO ₂ ve H ₂ 'in küçük kafeste (etkileşim enerjileri ve bazı yapısal parametreleri, M062X/cc-pvdz düzeyinde hesaplanmıştır	31
Tablo 4-3:Büyük kafesin (l-c) 1-3dioksan, 1-4dioksan ve THF molekülleri ve küçük kafes boş olduğu etkileşim enerjileri ve bazı yapısal parametreleri, M062X/cc-pvdz düzeyinde hesaplanmıştır	32
Tablo 4-4:Büyük kafeste (l-c) 1-3dioksan molekülleri ve CH ₄ , CO ₂ ve H ₂ 'in küçük kafeste etkileşim enerjileri ve bazı yapısal parametreleri, M062X/cc-pvdz düzeyinde hesaplanmıştır	33
Tablo 4-5:Büyük kafeste (l-c) 1-4dioksan molekülleri ve CH ₄ , CO ₂ ve H ₂ 'in küçük kafeste etkileşim enerjileri ve bazı yapısal parametreleri, M062X/cc-pvdz düzeyinde hesaplanmıştır	35
Tablo 4-6:Büyük kafeste (l-c) THF molekülleri ve CH ₄ , CO ₂ ve H ₂ 'in küçük kafeste etkileşim enerjileri ve bazı yapısal parametreleri, M062X/cc-pvdz düzeyinde hesaplanmıştır	37
Tablo 4-7:Çift klatrat hidratların hidrojen depolama kapasiteleri	46

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Kisaltmalar	Açıklama
H ₂	: Hidrojen
CO ₂	: Karbondioksit
RDG	: İndirgenmiş Yoğunluk Gradyanı
CH ₄	: Metan
THF	: Tetrahidrofuran
SI	: Yapı I
SII	: Yapı II
SH	: Yapı H
YEK	: Yenilenebilir enerji kaynakları

1.GİRİŞ

Klatrat hidratlar, diğer bir adıyla gaz hidratlar, su moleküllerinin düzenlenmesiyle oluşan yapılar olarak tanımlanır. Bu yapılarda su molekülleri, hidrojen bağları sayesinde birbirine bağlanarak kafes benzeri bir yapı oluşturur. Bu kafesi meydana getiren su molekülleri "konak" moleküller olarak adlandırılır. Kafesin içinde yer alan ve düşük molekül ağırlığına sahip olan maddeler ise "konuk" moleküller olarak bilinir. Konuk moleküller, eter, asetonitril, asetilen, hidrojen siyanür, metan ve karbondioksit gibi gazları içerebilir [1]. Hidrojen, çevre dostu ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak son yıllarda büyük bir ilgi odağı haline gelmiştir. Fosil yakıtlara kıyasla hidrojenin karbon salınımı olmaksızın enerji üretebilmesi, onu temiz enerji kaynakları arasında ön plana çıkarmaktadır [2]. Ancak, hidrojenin güvenli, ekonomik ve verimli bir şekilde depolanması, bu yakıtın geniş çapta kullanılabilmesinin önündeki temel zorluklardan biridir. Geleneksel hidrojen depolama yöntemleri genellikle yüksek basınç ya da çok düşük sıcaklık gerektirdiğinden güvenlik ve maliyet sorunları doğurmakta, bu nedenle alternatif depolama çözümleri geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır [3-6]. Klatrat hidratlar, hidrojen depolama açısından umut verici çözümlerden biri olarak öne çıkmaktadır. Klatrat hidratlar, su moleküllerinin oluşturduğu kristal kafes yapılarında gaz moleküllerini hapsederek depolama sağlayan bileşiklerdir. Gaz molekülleri bu kafeslerin içine hapsedildiğinde, düşük sıcaklık ve belirli bir basınç altında stabil kalabilmektedir. Genellikle metan, karbondioksit ve azot gibi gazları depolayan klatrat hidratlar, aynı zamanda hidrojen gibi daha küçük ve hafif molekülleri de tutabilmektedir. Ancak, hidrojenin küçük moleküler yapısı ve düşük etkileşim enerjisi, klatrat hidrat kafeslerinde tutulmasını zorlaştırır. Bu nedenle, hidrojenin klatrat yapısında verimli bir şekilde depolanabilmesi için genellikle bir yardımcı molekül veya stabilizatör gereklidir [7]. Stabilizatör molekül, klatrat hidrat yapısının stabilitesini artırarak hidrojenin kafeslerde tutulma kapasitesini iyileştirir. THF ve dioksan gibi stabilizatörler, hidrojen bağlarının güçlenmesini sağlayarak klatrat yapının çökmesini önler ve böylece daha fazla hidrojen molekülünün hapsedilmesine olanak tanımaktadır [8, 9]. Konuk moleküllerle ev sahibi su molekülleri arasındaki etkileşimlerde sII klatrat hidratların oluşabilmesi için, hem büyük hem de küçük konuk moleküllerin birlikte bulunmasını gerektirmektedir [8]. Deneysel çalışmalara göre,

tetrahidrofuran ve dioksan gibi eterler, sII klatrat hidrat yapısına dahil olabilmektedir [10-12].

CO_2 , H_2 ve CH_4 küçük kafes konukları olarak bu tez kapsamında seçilmiştir. THF molekülünün su molekülleriyle kurduğu hidrojen bağları aracılığıyla sistemi stabilize ettiği bildirilmektedir [1]. Bu nedenle, çift kafesli yapıların yapısal özelliklerinin ayrıntılı olarak incelenmesi, kristal yapıdaki konuk–ev sahibi etkileşimlerinin daha iyi anlaşılmasına katkı sağlayacaktır. Karbon emisyonu içermeyen yakıt türleri arasında hidrojen gazı, sahip olduğu yüksek enerji yoğunluğu ve çevresel avantajları nedeniyle en dikkate değer bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır. Enerji taşıma kapasitesi açısından hidrojenin değerlendirilmesi geniş çapta kullanımının önündeki en büyük engellerden biri, güvenli ve verimli depolama yöntemlerinin yetersizliğidir. Geleneksel depolama yöntemleri olan basınç altında tutulan gaz veya sıvı hidrojen sistemleri, ekonomik olmayan ve güvenlik riski taşıyan koşullar gerektirmektedir. Buna karşın klatrat hidratların oluşumu, genellikle düşük sıcaklık ve orta seviyedeki basınç koşullarında hidrojen depolama amacıyla çevre dostu ve ekonomik bir alternatif sunmaktadır. Bu yapıların stabilitesi, misafir moleküle ile su moleküllerinden oluşan konak kafes ile konuk molekül arasındaki etkileşimler kuvvetlerine bağlıdır. Özellikle düşük moleküler ağırlıklı gazların kafes yapısı içindeki davranışlarının anlaşılması, bu sistemlerin tasarımı açısından büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) tabanlı ab initio hesaplamalar gibi teorik kimya yaklaşımları, moleküler düzeyde ayrıntılı bilgi sunarak bu sistemlerin anlaşılmasını mümkün kılmaktadır. Ayrıca, zayıf hidrojen bağları ve van der Waals kuvvetleri gibi klasik olmayan etkileşimlerin karakterizasyonu da kafes yapısının kararlılığına dair kapsamlı bir bakış açısı sağlamaktadır [13]. Bu tez çalışmasının temel amacı, yalnızca konuk moleküllerin varlığında deneysel olarak sentezlenebilen klatrat hidrat sistemlerinde, konak ve konuk moleküller arasındaki etkileşimleri farklı boyutlardaki modeller kullanarak incelemektir. Bu amaçla dimer yapılarından başlayarak, CH_4 , CO_2 , H_2 , 1-3dioksan, 1-4dioksan ve THF moleküllerinin su molekülü olan etkileşimleri incelenmiştir. Daha sonra çift klatrat hidrat kafes yapılarında küçük kafes konuğu CH_4 , CO_2 , H_2 molekülleri ve büyük kafes konuğu 1-3dioksan, 1-4dioksan ve THF eter moleküllerinin farklı kombinasyonlarda etkileşimleri kuantum mekaniksel hesaplamalar ile incelenmiştir. Bu doğrultuda M062X metodu ve cc-pVDZ temel seti ile yapılan ab initio hesaplamalar sonucunda

etkileşim enerjileri belirlenmiş, RDG ve NCIPLOT analizleri, sistemlerde gözlenen moleküller arası etkileşimlerin doğasını ayrıntılı biçimde ortaya koymak amacıyla kullanılmış ve hidrojen bağları, van der Waals etkileşimleri ile itici kuvvetler gibi zayıf etkileşim türleri detaylı olarak karakterize edilmiştir. Bu kapsamlı analizler, konuk–ev sahibi etkileşimlerinin yapısal ve enerjetik açıdan değerlendirilmesine olanak sağlamıştır. Elde edilen bulgular doğrultusunda, bu çalışma, gelecekte hidrojenin güvenli ve verimli bir şekilde depolanması ile taşınmasına yönelik bu sistemlerin pratik kullanım potansiyelini değerlendirme noktasında önemli bilimsel katkılar sunmayı amaçlamaktadır.

1.1 GAZ HİDRATLAR

Klatrat hidratlar (Gaz hidratlar), ilk kez 1811 yılında Sir Humphry Davy tarafından keşfedilmiş olmasına rağmen, 20. yüzyılın ortalarına kadar fazla ilgi görmemiştir. 1930'lu yıllarda doğal gaz boru hatlarında metan ve suyun hidrat oluşturarak boru tıkanıklıklarına neden olması, bu maddelerin bilimsel araştırmalarda ele alınmasına yol açmıştır [1,3]. Hidrat oluşumunu engelleyici proseslerin geliştirilmesi, klatrat hidratların endüstrideki önemini artırmıştır. Teknolojinin ilerlemesi ve enerji kaynaklarına yönelik alternatif çözümler arayışı, klatrat hidratların potansiyelini daha fazla araştırmayı teşvik etmiştir. Özellikle metan klatrat hidratları, okyanus tabanında ve donmuş topraklarda büyük miktarlarda bulunması nedeniyle gelecekte enerji ihtiyacını karşılayabilecek bir kaynak olarak değerlendirilmektedir. Bu hidratların içerdiği metan gazı, konvansiyonel fosil yakıtlara göre daha temiz bir enerji kaynağı sunarak karbon emisyonlarını azaltma potansiyeline sahiptir [14].

Klatrat hidratlar, günümüzde sadece enerji alanında değil, aynı zamanda gaz depolama, taşımacılık ve çevresel uygulamalarda da kullanılmaktadır. Yüksek depolama kapasitesi sayesinde, hidrojenin gaz hidratlarda depolanması, enerji üretiminde kullanılmasına yönelik önemli bir alternatif oluşturmuştur [15]. Ayrıca, CO₂ gazının klatrat yapılarında depolanması, sera gazı emisyonlarını azaltmaya yönelik çalışmalar arasında yer almaktadır. Özellikle CO₂ ve metan arasındaki değişim reaksiyonları, hem metan elde etme hem de atmosferdeki karbon dioksit miktarını azaltma potansiyeli taşımaktadır [14]. Bu nedenlerle, klatrat hidratlar modern enerji

çözümleri, çevresel sürdürülebilirlik ve gaz depolama gibi alanlarda çok yönlü kullanım imkânları sunmaktadır.

1.2 Gaz Hidrat Yapıları

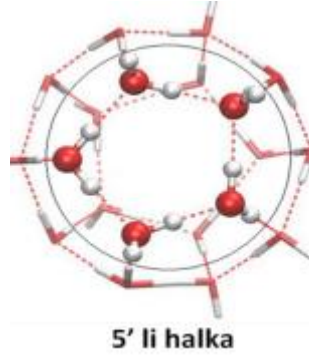
Gaz hidratlar, düşük molekül ağırlıklı gazların su molekülleri ile oluşturduğu kristal yapılardır. Su molekülleri, hidrojen bağları sayesinde bir kafes yapısı oluşturur ve bu kafes, uygun boyuttaki gaz moleküllerini hapseder [16]. Bu yapılar, gaz moleküllerinin fiziksel özelliklerine ve kafesin yapısına göre değişen çeşitli türlerde karşımıza çıkar. Klatrat hidratlar olarak bilinen bu yapılar, genellikle doğada metan, karbondioksit, azot ve kükürt dioksit gibi gazların tutulduğu yapılardır. En yaygın gaz hidrat türleri Structure I, Structure II, ve Structure H olarak adlandırılan üç ana yapıdan oluşur. Bu yapıların her biri, farklı gaz türlerini ve farklı boyutlardaki molekülleri barındırmak üzere belirli özelliklere sahiptir.

Yapı I (S-I): Bu yapı, kübik simetriye sahiptir ve daha küçük boyuttaki gaz moleküllerini barındırır. Doğada özellikle metan ve karbondioksit gazlarıyla ilişkilendirilir. S-I yapısı, birim hücresinde iki tane küçük kafes (5^{12}) yani 12 beşgen yüzeyli küçük kafesler (5^{12}) ile 12 beşgen ve 2 altıgen yüzey içeren büyük kafesler ($5^{12}6^2$) su moleküllerinden oluşan en temel hidrat yapılarından biridir [2]. Beşli halkalı kafes yapısı Şekil 1.1' de gösterilmiştir.

Yapı II (S-II): Daha büyük moleküller için uygun olan bu yapı, yine kübik simetrik bir yapıya sahiptir ancak kafesler daha büyüktür. S-II yapısı, birim hücresinde onaltı tane (5^{12}) ve sekiz tane ($5^{12}6^4$) 12 beşgen ve 4 altıgen yüzeyden oluşan kafesi vardır.

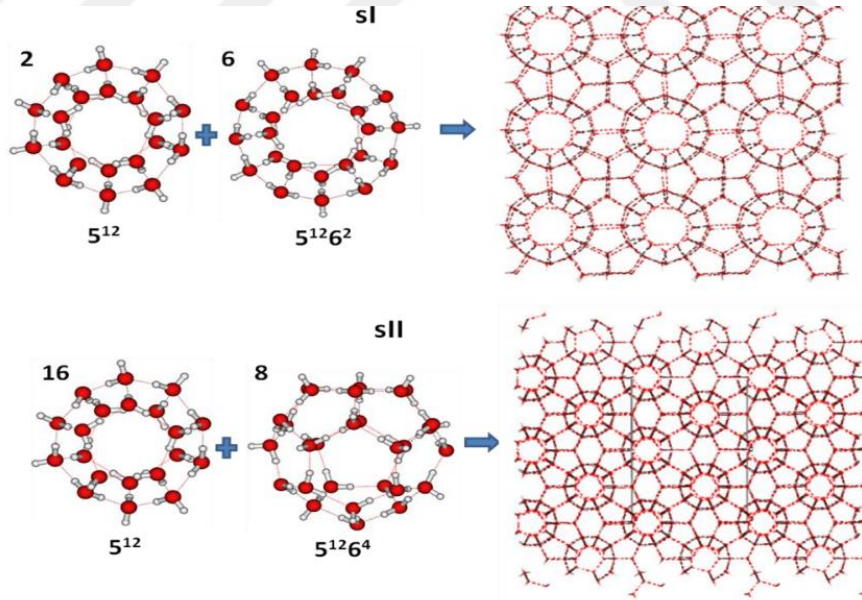
Yapı H (S-H): Diğer iki yapıdan farklı olarak, daha nadir görülen ve daha büyük gaz moleküllerini tutabilen bir yapı türüdür. Bu yapı, birim hücresinde üç tane bir adet beşgen yüzeylerden oluşan dodekahedral kafes, iki adet düzensiz dodekahedral kafes ve bir adet ikosahedral kafes içermektedir. Bu yapılar, sıcaklık ve basınç koşullarına bağlı olarak stabil kalabilen termodinamik dengelere sahiptir. Düşük sıcaklık ve yüksek basınç altında gaz hidratlar kendiliğinden oluşabilir ve bu koşulların değişmesiyle parçalanabilir. Bu özelliklerinden dolayı, gaz hidratlar sadece doğal ortamlarda değil, aynı zamanda endüstriyel depolama, taşımacılık ve enerji sektörlerinde de önem taşır [17]. Moleküler düzeyde incelendiğinde, gaz molekülleri

ile su molekülleri arasında doğrudan kimyasal bağ bulunmaz; su molekülleri gazı fiziksel olarak bir kafeste tutar. Bu yüzden gaz hidratlar, kimyasal dayanıklılığı yüksek ve farklı koşullarda kararlılık sağlayan yapılar olarak dikkat çeker.



Şekil 1-1: 5 li halka klarat yapısı kafes gösterimi [1]

Gaz hidratların bu moleküler yapısı, depolama kapasitesi ve stabilitesi açısından enerji üretimi, çevresel çözümler ve kimyasal uygulamalar gibi çeşitli alanlarda yenilikçi yaklaşımlar sağlamaktadır [21]. Şekil 1.2’de, sI ve sII klatrat hidrat yapılarına ait küçük (5^{12}) ve büyük ($5^{12}6^2$ / $5^{12}6^4$) kafeslerin geometrik konfigürasyonları ile kristal örgü yapıları, grafiksel olarak sunulmuştur.



Şekil 1-2: sI ve sII kristallerini oluşturan kafesler ve bunlara ait kristal yapıları[1]

Tablo 1.1 klatrat hidratların temel yapılarını, kimyasal formüllerini ve her bir yapının belirleyici özelliklerini özetlemektedir. Bu yapılar, gaz moleküllerinin su

molekülleri arasında hapsediği kafes yapılarıdır ve farklı kimyasal yapı türlerine göre çeşitlenir.

Tablo 1-1: Temel klarat yapıları [3]

Klatrat Hidrat Yapısı	Kimyasal Formül	Özellikler
Yapı I	$(\text{CH}_4)_8 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$	Kübik yapı, genellikle metan içerir
Yapı II	$(\text{C}_2\text{H}_6)_2 \cdot (\text{CH}_4)_6 \cdot 136\text{H}_2\text{O}$	Daha büyük gaz moleküllerini içerir
Yapı H	$(\text{C}_3\text{H}_8) \cdot (\text{CH}_4)_6 \cdot 34\text{H}_2\text{O}$	Heksagonal yapı, geniş moleküller içerir

Yapı I: Bu yapı, en küçük klatrat yapısı olup, genellikle metan gibi küçük gaz moleküllerini içermesiyle tanınır. Kimyasal formülü $(\text{CH}_4)_8 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ olan bu yapı, gaz moleküllerinin su moleküllerinin oluşturduğu kübik kafesler içerisinde yer aldığı bir yapı gösterir. Bu tür yapılar doğalgaz yataklarında bulunan metan hidratlarının bir bileşeni olarak karşımıza çıkar [1]. Yapı II: Yapı II, Yapı I'e göre daha büyük gaz moleküllerini barındırma kapasitesine sahip daha karmaşık bir yapıdadır. Kimyasal formülü $(\text{C}_2\text{H}_6)_2 \cdot (\text{CH}_4)_6 \cdot 136\text{H}_2\text{O}$ olan bu yapı, etan veya propan gibi daha büyük gaz moleküllerini içerebilir. Bu yapı, hem küçük hem de büyük gaz moleküllerini bir arada bulundurabilen, daha geniş bir kafes yapısı sunar.

Yapı H: En nadir görülen klatrat yapısı olan Yapı H, en geniş molekülleri barındırabilen bir heksagonal yapı sunar. Bu yapı, $(\text{C}_3\text{H}_8) \cdot (\text{CH}_4)_6 \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ formülü ile gösterilir ve genellikle propan gibi daha büyük organik moleküllerle oluşur. Yapı H, daha geniş molekülleri kapsayabilen esnek bir yapıya sahiptir, bu yüzden yalnızca belirli koşullarda meydana gelmektedir. Bu klatrat yapıları, gaz moleküllerini barındırma kapasiteleri sayesinde enerji depolama, gaz taşıma ve hatta iklim değişikliği gibi çeşitli alanlarda önemlidir.

1.2.1 Klatrat Hidratların Termodinamik Özellikleri

Klatrat hidratların termodinamik özellikleri, gaz ve su molekülleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanır ve bu yapılar üzerinde oluşan basınç, sıcaklık ve gaz bileşimi gibi değişkenlere bağlı olarak değişmektedir [18]. Bu yapıların en önemli termodinamik özelliklerinden biri, gaz moleküllerinin su kafeslerinde tutulabilme koşullarıdır. Klatrat hidratların stabil kalabilmesi için genellikle düşük sıcaklık ve yüksek basınç gereklidir; bu koşullar, doğal gaz hidratlarının oluşumu ve depolanması için önemlidir. Örneğin, metan hidratlar derin deniz yataklarında ve kutup bölgelerinde düşük sıcaklık ve yüksek basınç altında doğal olarak oluşur [19]. Ayrıca, Gibbs serbest enerji değişimi, klatrat hidrat oluşumunun termodinamik olarak mümkün olup olmadığını belirleyen temel faktörlerden biridir. Klatrat hidratların oluşum entalpisi ve entropisi, su ve gaz molekülleri arasındaki etkileşim enerjilerine bağlıdır ve bu değerler, gazın kimyasal yapısına ve moleküler boyutuna göre değişiklik gösterir. Örneğin, propan gibi daha büyük gaz molekülleri, Yapı II veya Yapı H'de daha iyi stabilize olabilirken, metan gibi daha küçük moleküller Yapı I'de sıkça gözlemlenir [8,20]. Bu özellikler, klatrat hidratların enerji depolama ve taşınmasında potansiyel olarak verimli bir seçenek olmasını sağlar.

1.3 Klatrat Hidratlarda Konuk Moleküller: Hidrojen ve Dioksan

Klatrat hidratlarda konuk moleküller, yapının stabilitesini ve özelliklerini belirleyen ana faktörlerden biridir. Hidrojen ve dioksan gibi moleküller, klatrat hidrat yapılarına dahil edilerek yeni ve benzersiz özelliklerin ortaya çıkmasına olanak tanır. Özellikle hidrojen klatratları, yüksek enerji yoğunlukları nedeniyle enerji depolama sistemleri için büyük ilgi görmektedir. Hidrojen molekülleri, Yapı II klatrat hidratlarda stabil olarak bulunabilir ve böylece düşük sıcaklıkta hidrojen depolama olanağı sağlar [21]. Hidrojen klatratlarının bu özellikleri, alternatif yakıt kaynaklarının geliştirilmesinde önemlidir. Dioksan molekülleri ise su moleküllerinin oluşturduğu kafes yapısını stabilize eder ve daha geniş kafes boyutlarına ihtiyaç duyan diğer konuk moleküllerle birlikte kullanılabilir [8,9]. Dioksan katkılı klatrat hidratlar, gaz depolama ve endüstriyel uygulamalarda potansiyel olarak kullanılabilecek yapıların geliştirilmesine olanak tanır. Her iki molekül de klatrat hidratların fiziksel ve kimyasal

özelliklerini çeşitlendirmekte ve bu yapıların yeni uygulamalarda kullanımına kapı aralamaktadır [2].

Tablo 1-2: Klatrat hidratlar yapıların tipleri ve kafes yapılarına bağlı olarak konuk molekül çapları [8]

Klarat			
Hidrat Tipi	Kafes Yapısı	Çap	Konuk Moleküller
sI	5^{12}	5,00	He, Ne, Ar, Kr, Xe, H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ S, PH ₃ , CH ₄
	$5^{12}6^2$	5,86	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , SO ₂ , Cl ₂ , DME, C ₃ H ₈
sII	5^{12}	5,00	He, Ne, Ar, Kr, Xe, H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ S, PH ₃ , CH ₄
	$5^{12}6^4$	6,56	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , C ₃ H ₈ , C ₆ H ₆ , THF, SF ₆ , CCl ₄ siklobütan, siklopentan, aseton

Tablo 1-2’de klatrat hidratların farklı yapı türleri, kafes yapıları ve bu yapılar içinde hapsolan konuk moleküllerin çapları özetlenmiştir. Klatrat hidratlar, su moleküllerinin oluşturduğu kafeslerde gaz moleküllerini barındırarak iki ana yapı tipi olan sI (Yapı I) ve sII (Yapı II) şeklinde sınıflandırılır. Yapı I (sI), 5^{12} ve $5^{12}6^2$ olarak iki farklı kafes boyutuna sahiptir. 5.00 Å çapındaki 5^{12} kafesi, helyum (He), neon (Ne), argon (Ar), kripton (Kr), xenon (Xe), hidrojen (H₂), azot (N₂), oksijen (O₂), karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO₂), hidrojen sülfür (H₂S), fosfin (PH₃) ve metan (CH₄) gibi daha küçük molekülleri hapsedir. 5.86 Å çapa sahip olan $5^{12}6^2$ kafesi ise etan (C₂H₆), etilen (C₂H₄), asetilen (C₂H₂), sülfür dioksit (SO₂), klor (Cl₂), dimetil eter (DME) ve propan (C₃H₈) gibi daha büyük molekülleri barındırabilir. Yapı II (sII) ise 5^{12} ve $5^{12}6^4$ kafes türlerini içerir. 5.00 Å çapındaki 5^{12} kafesi, Yapı I’de olduğu gibi küçük çaplı gazları tutarken; 6.56 Å çapa sahip olan $5^{12}6^4$ kafesi, etan (C₂H₆), etilen (C₂H₄), asetilen (C₂H₂), propan (C₃H₈), benzen (C₆H₆), tetrahidrofuran (THF), sülfür hekzaflorür (SF₆), karbon tetraklorür (CCl₄), siklobütan, siklopentan ve aseton gibi daha geniş molekülleri içermektedir. Bu yapıların her biri, konuk moleküllerin çaplarına göre farklı gazları kapsayarak enerji depolama ve gaz ayrıştırma gibi uygulamalarda önemli avantajlar sunar [8].

1.4 Klatrat Hidrat Sentez Yöntemleri ve Kararlılık Şartları

Klatrat hidratların sentezi ve kararlılık koşulları, yapıların endüstriyel uygulamalarda verimli bir şekilde kullanılabilmesi açısından kritik öneme sahiptir. Klatrat hidratların oluşumu için genellikle su ve gaz moleküllerinin düşük sıcaklık ve yüksek basınç altında bir araya getirilmesi gerekmektedir. Sentez sürecinde gazın türü, basınç seviyesi ve sıcaklık gibi faktörler hidratların oluşum hızını ve kararlılığını doğrudan etkiler. Yüksek basınç altında gaz molekülleri su molekülleri tarafından oluşturulan kafeslere yerleşerek klatrat yapılar oluşturur; bu işlem, stabilizasyon için yeterince düşük sıcaklıklarda gerçekleşir [8]. Sentez sırasında kullanılan en yaygın yöntemlerden biri, basınç altındaki gazı soğutulmuş su üzerine uygulamaktır. Bu yöntem sayesinde gaz molekülleri su yapısında stabilize edilerek katı bir hidrat formu elde edilir. Alternatif bir yöntem olarak, sulu çözeltiler kullanılarak daha düşük sıcaklıklarda da klatrat hidrat sentezi yapılabilir. Kararlılığı etkileyen temel faktörler arasında sıcaklık, basınç ve klatrat yapının içerdiği gaz molekülünün özellikleri yer alır. Örneğin, metan klatratları düşük sıcaklıklarda kararlı iken, daha büyük gaz moleküllerini içeren klatratlar daha yüksek basınç gerektirebilir. Bu sentez koşulları, klatratların enerji depolama, karbon yakalama ve doğal gaz taşımacılığı gibi alanlarda güvenilir bir şekilde kullanılmalarına olanak tanır. Klatrat hidratların sentezi genellikle iki ana yöntemle gerçekleştirilir. İlk yöntem, yüksek basınç (GPa seviyelerinde) ve düşük sıcaklık koşullarında su veya buz ile gaz moleküllerinin reaksiyona girmesiyle oluşur. Bu yöntemde, oluşan klatratın yapısı sI ya da sII yapısının oluşumu, sistemin sıcaklık ve basınç gibi termodinamik parametrelerine ve konuk molekülün hacmine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Genellikle küçük gaz molekülleri (örneğin, H_2 , CO_2 , CH_4) sI yapısını, daha büyük moleküller ise sII yapısını oluşturur [20].

İkinci yöntem, düşük basınç altında veya katalitik etki ile gerçekleşen klatrat hidrat sentezine dayanır ve bu tez çalışmasının ana konusunu oluşturmaktadır. Bu yöntemde, genellikle dimetil eter (DME) ve halkalı eterler (tetrahidrofuran (THF), etilenoksit (EO) gibi) katalizör olarak kullanılır. Eter molekülleri, klatrat hidratın büyük kafeslerini doldurarak yapıyı stabilize eder. Bu yöntemde sI veya sII yapısının oluşması, kullanılan eter molekülüne bağlıdır. Örneğin, THF kullanıldığında sII yapısı oluşurken, EO kullanıldığında önce sI yapısı çekirdeklenir. Ayrıca, küçük gaz

molekülleri (örneğin, CH_4 , CO_2 , HCN , SO_2) bu kafeslere katılarak klatrat hidratı oluştururlar. Klatratın kafeslerinin tamamının dolması gerekmeyişi için bu yapılar stokiyometrik olmayan bileşikler olarak adlandırılır. İkinci yöntemin de farklı örnekleme koşulları vardır. Birinci koşulda, yardımcı gazlar kullanılarak buz doğrudan klatrat hidrata dönüştürülür [13]. İkinci koşulda ise, gazlar (su, eter, küçük kafes misafirleri gibi) belirli oranlarla Karıştırma işleminin ardından numune soğuk reaksiyon ortamına aktarılır. Bu izlenen kinetik mekanizmalar arasında belirgin farklar bulunmaktadır; birinci yöntemde sistem difüzyon kontrollü olarak çalışmaktadır. Ancak ikinci yöntemde klatrat hidrat oluşumu çok hızlı bir şekilde saniyeler içinde gerçekleşir ve mevcut deneysel ekipmanla tespit edilemediğinden bu süreç henüz tam olarak açıklanamamaktadır [22-24].

Buz nanokristallerinin eter molekülleriyle klatrat hidrata dönüşüm süreci ve bu dönüşümdeki kinetik özellikler, yapılan deneysel çalışmalarda detaylı bir şekilde incelenmiştir [20]. Farklı eterler (dimetil eter (DME), etilenoksit (EO), trimetil oksit (TMO)) kullanılarak gerçekleştirilen dönüşüm deneylerinde, her bir eter molekülünün farklı büyüklükleri ve şekilleri olmasına rağmen, klatrat hidrat oluşumunun kinetiği hemen hemen benzer şekilde gözlemlenmiştir. Bu durum, hidratın yüzeyden başlayarak oluşan kabuğunun, konuk moleküllerinin difüzyonuyla değil, su moleküllerinin bu kabuğun su-buz ara yüzeyinden yüzeye doğru difüzyonuyla gerçekleştiğini göstermektedir. Eterlerin, buhar fazında su ile etkileşime girerek hidrat oluşturduğuna dair önerilerde bulunulmuştur. Yapılan simülasyonlar, klatrat hidratların içerdikleri konuk moleküllerine bağlı etkileşimleri ve su ile eter arasındaki etkileşimleri incelemiştir. Düşük basınçlarda, her bir klatrat kafesi genellikle tek bir konuk molekülü içerir ve bu moleküller konak örgüsünün duvarlarıyla zayıf etkileşimler gösterir. Bu tip klatratlar, "klasik gaz hidratları" olarak adlandırılır. Ancak, son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda, sıcaklık ve konuk molekül türleri değiştirilerek, %0 ile %100 arasında değişen "klasik olmayan klatrat hidrat" bileşenlerinin oluşumu gözlemlenmiştir. Bu tür klatrat hidratlarda, konuk moleküllerinin su molekülleriyle daha güçlü etkileşimlerde bulunması mümkün olmaktadır [13].

Örneğin, etilen oksit (EO) ve trimetil oksit (TMO) gibi eterlerin, hidrojen bağı kuvveti benzer olsa da, farklı kafes yapılarına yerleştirilen konuk molekülleriyle gösterdikleri davranışlar farklıdır. EO ile klasik klatrat hidratlar gözlemlenirken, TMO

ile klasik olmayan davranışlar gözlemlenmiştir. Bu farklılıklar, eterlerin hidrojen bağ yapma eğilimlerinin türüne bağlı olarak değişmektedir. Diğer bir örnek olarak, DME'nin büyük kafes konuk molekülleri ile yapılan çalışmalarda, küçük kafeste HCN gibi moleküllerin varlığında, DME her zaman klasik olmayan davranışlar göstermektedir. Bu da, DME'nin hidrojen bağları yapma eğiliminin diğer eterlerden daha yüksek olduğunu gösterir [13]. Bu çalışma kapsamında, Büyük kafeste yer alan eter türü konuk moleküllerin değiştirilmesinin, küçük kafes gaz moleküllerinin hidrojen bağı oluşturma eğilimleri üzerindeki etkisi moleküler düzeyde değerlendirilmiştir. Benzer şekilde, küçük kafes konuklarının çeşitlendirilmesiyle, eter moleküllerinin hidrojen bağı kurma yetenekleri incelenmiştir.

1.4.1 Fiziksel ve Kimyasal Metodlar

Klatrat hidratların sentezinde, fiziksel ve kimyasal metodlar, bu bileşiklerin verimli bir şekilde üretilmesini sağlamak için kullanılan iki ana yaklaşımdır. Fiziksel yöntemler, genellikle sıcaklık, basınç ve gaz konsantrasyonu gibi çevresel parametrelerin kontrolü ile ilişkilidir. Kimyasal yöntemler ise, genellikle bu bileşiklerin oluşumunu hızlandıran ve yapısal özelliklerini değiştiren kimyasal maddelerin kullanılmasıyla gerçekleştirilir. Her iki yöntem de klatrat hidratların sentezindeki verimliliği etkileyen önemli faktörlerdir [8].

Fiziksel yöntemler, genellikle fiziksel çevre koşullarının manipülasyonu ile klatrat hidratların sentezine olanak tanır. Bu yöntemler, gazların su veya buz ile etkileşimini optimize etmek amacıyla sıcaklık ve basınç gibi parametrelerin ayarlanmasını içerir. Klatrat hidrat oluşumu için yüksek basınç ve düşük sıcaklık koşulları sıklıkla kullanılır. Yüksek basınç altında, gaz moleküllerinin su molekülleriyle etkileşme olasılığı artar, bu da klatrat hidratların daha hızlı ve verimli bir şekilde sentezlenmesini sağlar. Özellikle metan (CH_4) ve karbondioksit (CO_2) gibi gazlar, bu koşullar altında klatrat hidrat oluştururlar [25-27]. Düşük sıcaklıklar ise su moleküllerinin daha düzenli bir yapı oluşturmaya olanak tanır, bu da klatrat yapısının stabilitesini artırır [14]. Ancak, bu fiziksel koşulların dikkatlice kontrol edilmesi gereklidir, çünkü aşırı sıcaklıklar ve basınçlar, klatrat yapısının bozulmasına yol açabilir.

Kimyasal yöntemler, genellikle klatrat hidratların sentezini hızlandırmak ve yapısal özelliklerini değiştirmek amacıyla özel kimyasal maddelerin kullanılmasıyla ilgilidir. Bu yöntemlerin başında, katalitik maddeler kullanımı gelir. Eterler, özellikle dimetil eter (DME), tetrahidrofuran (THF) ve etilenoksit (EO) gibi moleküller, klatrat hidratın sentezinde yaygın olarak kullanılır [20]. Bu eterler, klatrat hidratın büyük kafeslerini doldurarak hidratın oluşumunu teşvik eder. Kimyasal maddeler, genellikle hidrojen bağları kurarak, klatrat hidratın stabilitesini artırır ve sentez hızını artırır. THF molekülü sII tipi klatrat hidrat yapısının oluşumunu teşvik ederken, EO (etilen oksit) kullanımı sI yapısının oluşumuna neden olmaktadır [1]. Bu kimyasal maddelerin seçimi, elde edilmek istenen klatrat hidratın türünü ve kararlılığını belirler.

Fiziksel ve kimyasal yöntemlerin kombinasyonu, klatrat hidrat sentezini optimize etmek için sıklıkla kullanılır. Fiziksel yöntemler, genellikle klatrat hidratın temel yapısal özelliklerini sağlamak için gereklidir, ancak kimyasal yöntemler, özellikle eterler gibi maddeler kullanıldığında, hidratın verimini artırabilir ve sentez hızını hızlandırabilir. Kimyasal maddeler, klatrat hidratın oluşumunu hızlandırırken, aynı zamanda spesifik kafes yapılarının oluşumunu da yönlendirebilir [28]. Bununla birlikte, her iki yöntemin de kendi avantajları ve sınırlamaları vardır. Fiziksel yöntemler, genellikle daha basit ve kontrollü koşullar sağlar, ancak kimyasal yöntemler, klatrat hidratın daha özel türlerini sentezlemek için gereklidir. Klatrat hidratların sentezi, fiziksel ve kimyasal yöntemlerin doğru kombinasyonu ile optimize edilebilir. Bu yöntemlerin etkinliği, sentez koşullarına, kullanılan maddelere ve hedeflenen klatrat hidrat türüne bağlı olarak değişkenlik gösterir.

1.5 Dioksan Molekülünün Klatrat Hidratlarla Etkileşimi

Dioksan ($C_4H_8O_2$), bir eter türevidir olup, klatrat hidratların sentezinde önemli bir konuk molekülü olarak kullanılmaktadır. Klatrat hidratlar, su moleküllerinin belirli düzenlemelerle gaz moleküllerini hapsettiği kristal yapılar olup, genellikle gaz depolama, taşıma ve ısı transferi gibi alanlarda potansiyel uygulamalara sahiptir [29]. Dioksan gibi organik eter molekülleri, bu yapının kafes yapısına entegrasyonu üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Dioksan molekülü, hidrojen bağları ile su moleküllerine etkileşimde bulunarak, büyük kafeslerde konuk molekülü olarak yer alabilir. Dioksanın etkisiyle klatrat hidrat yapısının stabilitesi değişebilir ve bunun

sonucunda kafes yapısının türü de etkilenebilir. Örneğin, dioksan kullanımında, genellikle sII tipi klatrat hidrat yapısı oluşurken, düşük basınçlarda ve sıcaklıklarda daha fazla su molekülü ile etkileşime giren dioksan, klatrat yapısının düzenini değiştirebilir [8, 30]. Bununla birlikte, dioksan gibi eterlerin klatrat yapılarındaki etkisi, sıcaklık, basınç ve kullanılan eter türüne bağlı olarak değişir. Örneğin, dioksan ile yapılan klatrat sentezlerinde, dioksan moleküllerinin kafes yapısına entegrasyonu sırasında, su ve dioksan arasında zayıf hidrojen bağları kurulabilir. Bu bağlar, klatrat hidratın termodinamik özelliklerini, örneğin denge sıcaklık ve basınç değerlerini etkileyebilir. Ayrıca, dioksan molekülü suyun kafes yapısını stabilize ederek, klatrat hidratın kristalleşme hızını artırabilir. Yapısal değişiklikler, klatrat hidratların depolama kapasitesini ve dayanıklılığını da etkileyebilir. Dioksan moleküllerinin varlığı, özellikle büyük kafeslerin dolmasını sağlarken, küçük kafeslerin daha az dolmasına yol açabilir.

Dioksan molekülü, klatrat hidratların yapısını ve termodinamik özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilen bir konuk moleküldür [31]. Bu etkileşimler, hidrojen depolama ve diğer gazların tutulmasında yeni potansiyel uygulamalara olanak tanıyabilir. Dioksan molekülünün klatrat hidrat yapısına entegrasyonu, sadece yapıyı değil, aynı zamanda klatrat hidratların gaz depolama kapasitelerini de etkileyebilmektedir. Dioksan, su molekülleri ile oluşturduğu zayıf hidrojen bağları sayesinde, hidrojen gibi küçük gaz moleküllerinin daha verimli depolanmasını sağlayabilir. Bunun yanı sıra, dioksan moleküllerinin klatrat yapısındaki varlığı, özellikle gazların tutulma stabilitesini artırarak, depolanan gazın sızmasını engelleyebilir. Bu etki, gaz fazındaki depolama yöntemlerine kıyasla klatrat hidratlarda daha güvenli ve uzun süreli depolama imkanı tanıyabilir [32]. Dioksanlı klatrat hidratlar, gazların depolanmasında yalnızca yüksek verim sağlamakla kalmaz, aynı zamanda gazların daha düşük sıcaklık ve basınç koşullarında saklanabilmesini mümkün kılar. Bu, enerji taşıma ve depolama sistemlerinde önemli avantajlar sağlamaktadır. Dioksan molekülünün klatrat yapısına uygulanabilirliği, aynı zamanda sistemin termodinamik özelliklerini de etkileyebilir. Dioksan ile klatrat hidrat yapısı arasında yapılan deneyler, sıcaklık ve basınç koşullarına bağlı olarak klatrat yapısının türünde değişikliklere yol açabileceğini göstermiştir. Örneğin, dioksan ile klatrat hidrat yapısının sII türüne dönüşmesi, daha fazla gazın depolanmasını sağlayabilir [2]. Bu durum, özellikle endüstriyel uygulamalar için büyük önem taşır, çünkü daha

verimli bir gaz depolama ve taşıma kapasitesi sağlar. Dioksan moleküllerinin klatrat yapılarındaki etkisi, dinamik özellikler ve hızlanmış kristalleşme gibi avantajlar da sunabilir. Dioksan kullanılarak yapılan klatrat hidrat sentezlerinde, yapısal değişikliklerin kristallerin büyüme hızını artırabileceği ve bu sayede daha kısa sürede stabil klatrat hidratların elde edilebileceği öne sürülmüştür. Bu durum, endüstriyel üretim süreçlerinde zaman ve maliyet tasarrufu sağlayabilir [2]. Dioksan molekülü, klatrat hidratların yapısal düzenini, gaz depolama kapasitesini, termodinamik özelliklerini ve kristalleşme süreçlerini etkileyebilen önemli bir bileşiktir. Bu molekülün klatrat hidrattaki rolü, gaz depolama ve taşıma teknolojileri için yeni araştırma alanları açmakta ve hidrojen gibi enerji taşıyıcılarının daha verimli bir şekilde depolanmasını sağlayabilir.

1.6 Hidrojen Depolamanın Enerji Sektöründeki Önemi

Hidrojen, düşük karbonlu enerji sistemleri için potansiyel bir alternatif enerji kaynağı olarak önemlidir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının, özellikle güneş ve rüzgar enerjisinin, üretim sürekliliği genellikle kesintili olduğundan, bu enerji türlerinin verimli bir şekilde depolanması ve talep anında kullanılabilmesi büyük bir zorluktur. Hidrojen, bu zorlukları aşabilecek bir çözüm olarak öne çıkmaktadır [33]. Hidrojen depolama, enerjinin daha verimli bir şekilde taşınmasını, saklanmasını ve gerektiğinde kullanılmasını sağlayarak, sürdürülebilir enerji sistemlerinin temel bileşeni haline gelmektedir [34].

Hidrojen, enerji depolama sistemlerinde, özellikle uzun süreli depolama ve taşıma açısından önemli bir avantaj sunmaktadır. Diğer enerji depolama teknolojilerine göre (örneğin, bataryalar veya süper kapasitörler), hidrojen gazı daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olup, uzun süreli enerji depolama ihtiyaçlarına daha uygun bir çözüm sunar [35]. Hidrojen, gaz formunda ya da sıvı hale getirildiğinde yüksek miktarda enerji taşıyabilmektedir, bu da onu endüstriyel düzeyde büyük ölçekli enerji depolama sistemlerinde ideal bir seçenek yapmaktadır. Hidrojenin depolanması, özellikle gaz fazında ve katı fazda (klatrat hidratlar gibi) yapılabilmektedir [36]. Klatrat hidratlar, hidrojenin düşük sıcaklık ve yüksek basınç altında depolanmasını sağlayan yeni bir depolama yöntemi olarak dikkat çekmektedir. Bu yöntem, hidrojenin daha güvenli ve verimli bir şekilde saklanmasını sağlayabilir, çünkü klatrat hidratlar

gazları kristalleştirerek sabit bir yapıya kavuşturur [37]. Bu tür bir depolama, hidrojenin taşınabilirliğini artırırken, aynı zamanda enerji kaybını ve güvenlik risklerini de azaltmaktadır. Ayrıca, hidrojenin enerji sektörü için öneminin bir diğer boyutu, çeşitli sektörlerdeki uygulamalarından kaynaklanmaktadır. Özellikle sanayi, ulaşım ve elektrik üretimi gibi alanlarda hidrojen, fosil yakıtlara dayalı enerji sistemlerinin yerine geçebilecek bir alternatif sunmaktadır. Hidrojen yakıt hücreleri, elektrikli araçlardan sanayi tesislerine kadar geniş bir uygulama alanına sahiptir ve bu araçların yakıt depolama kapasitesinin verimli bir şekilde artırılması, hidrojenin taşınabilirliğini ve erişilebilirliğini doğrudan etkileyebilir. Hidrojen depolama, yenilenebilir enerji kaynaklarının entegrasyonunu kolaylaştırarak, enerji sistemlerinde daha büyük bir esneklik ve sürdürülebilirlik sağlar. Hidrojen depolama teknolojilerinin geliştirilmesi, enerji üretiminde fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltarak, karbonsuz bir enerji geleceğine doğru önemli bir adım atılmasına olanak tanımaktadır [38]. Hidrojen depolama sistemlerinin verimliliği, maliyeti ve güvenliği üzerine yapılan araştırmalar, enerji sektörünün dönüşümünü hızlandıracaktır.

2. TEORİK TEMELLER VE MODELLEME

2.1 Hidrojen Depolama Kapasitesi

Hidrojen depolama, sürdürülebilir enerji sistemleri için kritik bir alan olup, güvenli ve verimli bir şekilde hidrojenin saklanabilmesi, enerji taşınabilirliğinin ve kullanımının artırılmasında önemlidir. Dioksan-hidrojen ikili klatrat hidratları, hidrojenin yüksek yoğunlukta depolanması için potansiyel taşıyan bir sistem olarak ön plana çıkmaktadır. Klatrat hidratları, misafir moleküllerinin su moleküllerinin kristal yapısındaki boşluklarda hapsediği ve böylece farklı gazların depolanmasına olanak sağladığı yapılar olarak tanımlanabilir.

Hidrojen depolama kapasitesinin artırılması amacıyla kullanılan dioksan-hidrojen ikili klatrat hidratlarının termodinamik analizine dair daha derinlemesine bir bakış sunmayı amaçlamaktadır. Klatrat yapılarının özelleşmiş yapısı, gazları yüksek yoğunlukla hapsederek depolama imkânı sunar ve hidrojen gibi düşük yoğunluklu gazlar için ideal bir ortam yaratır [1]. Hidrojenin dioksan-hidrojen ikili klatrat hidratları içinde depolanmasında belirleyici olan faktörler, hem fiziksel hem de kimyasal etkileşimlere dayalı olarak ele alınmaktadır.

Hidrojenin depolanmasında kullanılan ikili klatrat yapılarının davranışlarını tahmin edebilmek için önemlidir. Aşağıda bu modellemelerde dikkate alınan temel parametreler sıralanmıştır:

1. Hidrojen ve Dioksan Etkileşimleri: Dioksan ile hidrojen arasındaki etkileşimlerin güçlülüğü, hidrojenin ne kadar verimli şekilde depolanacağı üzerinde belirleyici bir rol oynar. Bu etkileşimler, hidrojenin klatrat yapısına katılımını ve depolama kapasitesini doğrudan etkiler [39].

2. Kristal Yapı ve Bağlanma Enerjisi: Klatrat yapılarındaki su moleküllerinin bağlanma enerjisi, hidrojenin bu yapıda depolanabilme verimliliğini etkiler. Su moleküllerinin yapısal düzeni ve bağlanma enerjisi, hidrojenin bu yapıya hapsolme yeteneğini belirler [40].

4. Hidrojenin Depolama Kapasitesi: Dioksan-hidrojen klatratlarının hidrojen depolama kapasitesi, bu sistemin verimli bir hidrojen taşıma aracı olup olmayacağını belirler. Bu kapasite, hem dioksan ve hidrojenin etkileşimi hem de yapıdaki boşlukların hacmiyle doğrudan ilişkilidir [41].

Hidrojen depolama kapasitesinin dioksan-hidrojen ikili klatrat hidratlarında teorik olarak incelenmesi, bu sistemlerin enerji verimliliği ve hidrojen depolama potansiyelini anlamak için önemlidir. Aşağıda kimyasal formüllerle açıklanan hidrojen depolama kapasitesine dair teorik incelemeyi sunuyorum. Hidrojenin dioksan-hidrojen klatrat yapısında depolanması, genellikle su moleküllerinin kristal yapılarında hidrojenin hapsolmasıyla gerçekleşir. Dioksan ve hidrojenin etkileşimiyle oluşan bu ikili klatrat yapısının kimyasal formülü şu şekilde ifade edilebilir:



Bu formülde:

- **C₄H₈O₂**: Dioksan molekülünü temsil eder,
- **H₂O**: Su moleküllerini temsil eder,
- **H₂**: Hidrojen moleküllerini temsil eder,
- **m**: Su moleküllerinin sayısı, klatrat yapısının kristal yapısındaki boşluklara yerleşen hidrojenin yoğunluğuna bağlıdır,
- **n**: Klatrat yapısında depolanan hidrojen moleküllerinin sayısını belirtir.

2.2 Çift Kafesler ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Konuk moleküllerin, hidrat yapının yüzeyine yalnızca zayıf etkileşimlerle bağlanmaları ancak aynı zamanda kafes içerisinde kararlı bir şekilde tutulmaları, sistemin genel stabilitesi açısından kritik öneme sahiptir. Bu çalışmada, büyük kafeslerde yer alan 1,3dioksan, 1,4dioksan ve tetrahidrofuran (THF) gibi büyük kafes konuk molekülleri ile küçük kafeslerde tutulan metan, karbondioksit ve hidrojen gazlarının klatrat hidrat yapılarına olan etkileri teorik yöntemlerle analiz edilmiştir. Klatrat hidratların kristal yüzeyleri, konuk ve ev sahibi moleküller arasındaki etkileşimlere bağlı olarak yapısal esneme, yüzeyde tutunma (adsorpsiyon) ya da yeniden yapılanma gibi değişimlere uğrayabilmekte; bu da sistemin dinamik davranışlarını belirleyen temel faktörlerden biri olarak öne çıkmaktadır. Konuk moleküller, su molekülleriyle hidrojen bağlarını güçlendirebilir ya da kafes parametrelerinde değişikliklere neden olabilir; bu durum, yalnızca iç yapıyı değil, aynı zamanda yüzey kararlılığını da etkileyerek nükleasyon ve kristal büyümesi gibi

süreçler üzerinde belirleyici olabilir. Literatürde yapılan çeşitli çalışmalar, konuk moleküllerin boyutları ve polarite özelliklerinin, yüzeydeki adsorpsiyon davranışları ile çözünme eğilimlerini önemli ölçüde etkileyebileceğini ortaya koymuştur. Örneğin, CH_4 ve CO_2 içeren klatrat hidratlar üzerine yapılan bazı çalışmalarda, kafes içerisine hapsolan konuk moleküllerin yapının bütünlüğünü etkileyerek kristal yapı üzerinde deformasyona yol açabildiğini ortaya koymuştur [42].

Karbondioksit hidrat sistemlerinde, kristal yüzeydeki konuk molekül davranışlarının yüzey kararlılığı ve bozunma eğilimleri üzerinde birbirinden farklılık gösterdiği ortaya konmuştur. Özellikle CO_2 molekülünün kristal yüzeyinde daha kararlı bir konumda bulunduğu, buna karşılık CH_4 molekülünün yüzeyden daha kolay ayrılarak sistemden uzaklaştığı belirlenmiştir. Bu bulgular, konuk molekülün fizikokimyasal özelliklerinin, klatrat hidratların yüzey stabilitesi ve çözünme süreçleri üzerinde doğrudan etkili olabileceğini göstermektedir.

sII yapısına sahip klatrat hidrat sistemlerinde, etanol, 1-propanol ve 2-propanol gibi alkoller ile propan ve bütan gibi hidrokarbonlar büyük kafes konukları olarak; CH_4 ise küçük kafes konuk molekülü olarak incelenmiştir [26]. Başka bir çalışmada ise, THF ve THP gibi eter bileşikleri, sII yapısında basit hidrat sistemleri içerisinde değerlendirilmiştir. Bu çalışmalar, hem eterlerin hem de alkollerin ev sahibi su molekülleriyle hidrojen bağı oluşturabildiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, konuk moleküller ile su molekülleri arasında oluşan hidrojen bağlarının sadece teorik modellerde değil, deneysel verilerle de desteklendiği daha kapsamlı çalışmalar da literatürde mevcuttur.

Bazı ağır moleküllerin sII klatrat hidratlarını oluşturabilmesi, hem büyük hem de küçük konuk moleküllerin birlikte bulunmasını gerektirmektedir [1,2]. Deneysel çalışmalara göre, tetrahidrofuran ve dioksan gibi eterler, sII klatrat hidrat yapısına dahil olabilmektedir [11,12].

Bazı çalışmalar, dioksanların tek başlarına (yardımcı gaz olmaksızın) hidrat oluşturabildiğini göstermektedir [43, 44]. 1,3-dioksan ve 1,4-dioksanın, yardımcı gaz olarak görev yapan metanın varlığında sII klatrat hidratları oluşturduğu rapor edilmiştir [8, 9]. Son on yıl içinde, tetrahidrofuran (THF) ve dioksanın yardımcı gaz olarak kullanımı konusunda önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Özellikle hızlı gaz hidrat oluşumunu kolaylaştırmaları ve CH_4/THF karışım hidratlarının nispeten ılımlı

sıcaklık ve basınç koşullarında kararlı bir şekilde depolanmasını sağlamaları açısından önemli çalışmalar yapılmıştır [32].

Tetrahidrofuran, 1,4-dioksan ve 1,3-dioksan gibi bazı halkalı eterlerin metan hidrat oluşumunu teşvik ettiği bildirilmiştir [45]. 1,4-Dioksan [10,45] ve 1,3-dioksolan [47] CO₂ için termodinamik yardımcıları olarak bildirilmiştir. CO₂ + su, CO₂ + su + 1,4-dioksan, CO₂ + su + siklopentan ve CO₂ + su + 1,4-dioksan + siklopentan sistemleri, termodinamik tabanlı bir model [48] kullanılarak modellenmiştir. Bu doğrultuda, karbondioksit, hidrojen sülfür, metan ve ksenon küçük kafes konuk molekülleri olarak değerlendirilmiş; bu moleküller arasında özellikle CO₂'nin, THF-su etkileşimlerini güçlendirerek H-bağını stabilize edici bir rol üstlendiği bildirilmiştir. Bu bulgu, çift kafesli klatrat yapıların karakteristik özelliklerinin belirlenmesinin, kristal sistemlerdeki konuk-ev sahibi etkileşimlerinin daha derinlemesine anlaşılmasına katkı sağlayacağını ortaya koymaktadır. Öte yandan, hidrojen gazı, çevresel açıdan temiz ve karbon salınımı içermeyen bir enerji taşıyıcısı olarak hidrojen, alternatif yakıtlar arasında öne çıkan bir seçenek olmasına rağmen, güvenli ve etkili depolama gereksinimi, yaygın kullanımının önünde başlıca engel teşkil etmektedir. Sıkıştırılmış gaz ve sıvı formda hidrojen depolama gibi geleneksel yöntemler, yüksek maliyet ve güvenlik açısından yoğun işlem şartları gerektirirken; klatrat hidratlar, hidrojenin düşük sıcaklık ve basınç altında depolanmasına yönelik umut vadeden bir alternatif sunmaktadır. sII tipi çift kafes yapılarında, küçük kafeslerin hidrojen (H₂) gazı ile, büyük kafesin ise tetrahidrofuran (THF) molekülü ile doldurulduğu sistemlerde, küçük kafeslerin bir ya da iki H₂ molekülü içermesi ve büyük kafeste tek bir THF molekülünün yer alması durumunda, sistemin kararlılığı ve hidrojen depolama potansiyeli kuantum mekaniksel düzeyde kapsamlı olarak incelenmiştir [49]. sII yapısındaki klatrat hidratlarda, hidrojen moleküllerinin doluluk oranı; kullanılan kuramsal hesaplama yöntemi ve tercih edilen baz setine bağlı olarak değişiklik gösterebilmekte olup, literatürde genellikle tek molekül içeren doluluk durumunun nispeten daha kararlı olduğu bildirilmiştir. Klatrat yapılarının genel stabilitesi, misafir molekül ile konak yapı kafes su kafesi arasındaki etkileşim kuvvetleriyle doğrudan ilişkilidir. Bu doğrultuda, özellikle H₂ gibi düşük moleküler ağırlıklı gazların kafes yapısına bağlanma enerjilerinin ve moleküller arası etkileşim düzeylerinin hesaplamalı yöntemlerle değerlendirilmesi son derece önemlidir. Bu tür sistemlerin anlaşılmasında, teorik kimya yöntemleri özellikle yoğunluk fonksiyonel

teorisi (DFT) tabanlı yaklaşımlar önemli bir araç olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, zayıf hidrojen bağları ve van der Waals kuvvetleri gibi klasik olmayan etkileşimlerin karakterizasyonu da kafes yapılarının kararlılığını açıklamada belirleyici bir etkiye sahiptir.

Çalışmada, farklı gaz (CH_4 , CO_2 , H_2) ve eter türevi stabilizatörlerin (THF, 1,3-dioksan, 1,4-dioksan) bir araya gelmesiyle oluşan çift klatrat hidrat sistemlerinin yapısal özellikleri ve kararlılıkları teorik yöntemlerle kapsamlı biçimde değerlendirilmiştir. Araştırmanın ana hedefi, H_2 molekülünün bu yapılardaki bağlanma stabilitesini ortaya koymak ve kullanılan farklı stabilizatörlerin sistem üzerindeki bağlayıcı etkilerini karşılaştırmalı olarak değerlendirmektir. Bu kapsamda, M062X/cc-pVDZ teorik seviyesi kullanılarak gerçekleştirilen ab initio hesaplamalar ile konuk–ev sahibi etkileşim enerjileri hesaplanmış; etkileşim türleri ve dağılımları ise Reduced Density Gradient (RDG) yaklaşımı ve NCIPLOT analizleri ile detaylandırılmıştır. Elde edilen veriler, hidrojenin düşük sıcaklık ve orta basınç koşullarında güvenli biçimde depolanmasına olanak tanıyabilecek klatrat hidrat temelli sistemlerin gelecekteki enerji uygulamalarına entegrasyonu açısından önemli bir değerlendirme sunmaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, küçük ve büyük kafeslerde yer alan konuk moleküller arasında meydana gelen etkileşimlerin, sistemin genel kararlılığı üzerindeki etkisini ortaya koymak hedeflenmiştir. Bu kapsamda, sII tipindeki klatrat hidratlara ait kristalografik difraksiyon verilerinden elde edilen yapılar temel alınarak, 5^{12} (küçük kafes) ve $5^{12}6^4$ (büyük kafes) yapı birimlerinin kombinasyonundan oluşan bir model sistem önerilmiştir. Bu model, çift kafesli klatrat sistemlerinde konuk moleküllerin karşılıklı etkileşimlerini ve bu etkileşimlerin yapının genel kararlılığı üzerindeki etkilerini moleküler düzeyde incelemeyi amaçlamaktadır.

3.1 Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar

Bu çalışmada, tüm klatrat yapılar, su molekülleri sabitlenmiş halde optimize edilmiştir. Burada kullanılan 5^{12} ifadesi, 12 adet beşgen halkadan oluşan küçük kafes yapısını tanımlamaktadır. THF, 1,3dioksan ve 1,4dioksan moleküllerinin klatrat hidrat yapılarındaki bağlanma özelliklerini ve olası katalitik rollerini anlamak amacıyla, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) düzeyinde sistematik kuantum kimyasal hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalarda kullanılan M06-2X fonksiyoneli, meta-genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (meta-GGA) sınıfında yer almakta olup, dispersiyon kuvvetleri, zayıf hidrojen bağları ve van der Waals etkileşimleri gibi klasik olmayan etkileşimleri yüksek doğrulukla tanımlayabilme kapasitesine sahiptir. Elektron korelasyonunun doğru bir şekilde modellenmesi amacıyla kullanılan cc-pVDZ (correlation-consistent polarized valence double-zeta) temel seti ise Dunning tarafından geliştirilmiş olup, çift-zeta kalitesinde değerlik elektronlarını tanımlayarak yüksek doğrulukta korelasyon enerjisi hesaplamalarına olanak sağlamaktadır [50].

sII yapı tipini temsil edecek şekilde, bu çalışmada 12 beşgen yüzeyli küçük kafes (5^{12}) ile 12 beşgen ve 4 altıgen yüzeyli büyük kafes ($5^{12}6^4$) birimlerinden meydana gelen bir su kümesi modeli yapılandırılmıştır. Bu model, sonraki analizlerde kısaca $5^{12}+5^{12}6^4$ kümesi olarak ifade edilecektir. Bu yapı, sII birim hücresinden izole edilerek modellenmiştir. Büyük kafesin ile küçük kafesin molekülünün kombinasyonları, Gaussian16 yazılımı ile M06-2X/cc-pVDZ teorik düzeyinde optimize edilmiştir [51]. Tüm kombinasyonlarda, küçük ve büyük kafeslerde yer alan

su moleküllerinin başlangıçtaki konumları sabit tutulmuş; yalnızca konuk moleküllerin etkileşimleri göz önünde bulundurularak geometrik optimizasyon gerçekleştirilmiştir.

Model sistemin etkileşim enerjileri, aşağıda verilen eşitlikler aracılığıyla hesaplanmıştır:

$$\Delta E_1 = E(\text{Sadece küçük kafes (s-c) molekülleri}) - E(\text{l-c ve s-c içermeyen}) - E(\text{Küçük kafes molekülü monomer enerjisi})$$

$$\Delta E_2 = E(\text{Sadece büyük kafes (l-c) molekülleri}) - E(\text{l-c ve s-c içermeyen}) - E(\text{Büyük kafes molekülü monomer enerjisi})$$

$$\Delta E_3 = E(\text{Hem büyük (l-c) hem de küçük (s-c) kafes molekülleri}) - E(\text{l-c ve s-c içermeyen}) - E(\text{Büyük kafes molekülü monomer enerjisi}) - E(\text{Küçük kafes molekülü monomer enerjisi})$$

Bu çalışmada, sistemdeki etkileşimlerin görselleştirilmesi ve sınıflandırılması için NCIPLOT yazılımı gerçekleştirilmiştir. Bu analiz kapsamında, Reduced Density Gradient (RDG) yaklaşımına dayalı olarak elde edilen izoyüzey haritaları aracılığıyla etkileşim bölgeleri görselleştirilmiştir. Haritalar, farklı renk skalalarıyla; çekici etkileşimleri (örneğin hidrojen bağları), zayıf etkileşimleri (van der Waals kuvvetleri) ve itici etkileşimleri (elektron bulutu çakışması) tanımlamaktadır. Bu yöntem, klasik bağ kuramlarının ötesinde, zayıf etkileşimlerin uzamsal dağılımı hakkında nitel ve görsel bilgi sunarak, konuk–ev sahibi etkileşimlerinin yapısal katkılarını detaylı bir şekilde ortaya koymaktadır.

3.2 Hidrojen Depolama Kapasitesi (%) Hesabı

Hidrojen Depolama Kapasitesi (%) özellikle hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanıldığı uygulamalarda çok önemli bir parametredir. Bu kapasite, bir materyalin ya da sistemin belirli koşullar altında ne kadar hidrojen depolayabildiğini nicel olarak ifade eder. Hesaplamalar kuantum kimyasal yöntemlerle (Gaussian16) yapıldıktan sonra, enerji minimizasyonu sonucunda adsorplanan hidrojen moleküllerine göre kapasite hesaplanmaktadır. Bunun için öncelikle, adsorbe edilen H₂ molekül sayısı belirlenir. Daha sonra taşıyıcı malzemenin molekül ağırlığı hesaplanır. Sisteme alınan toplam H₂ kütlesi bulunur. Son olarak hidrojen depolama kapasitesi hesaplanır.

Hidrojen depolama kapasitesi aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır.

$$\text{H}_2 \text{ depolama kapasitesi} = \left(\frac{n \times M_{\text{H}_2}}{M_{\text{kompleks}}} \right) \times 100$$

n: kapsüllenen H₂ molekül sayısı

M_{H₂}: 2.016 g/mol

M_{kompleks}: klatrat kafeslerin toplam molar kütlesi

3.3 NCI Teorisi

Kimyasal, biyolojik ve mühendislik uygulamalarında gözlenen pek çok sürecin altında yatan mekanizmalar, büyük ölçüde kovalent olmayan etkileşimlerle şekillenmektedir. Makromoleküllerin büyük yapıları göz önüne alındığında, atomlar arası mesafeler esas alınarak van der Waals (vdW) etkileşimleri, sterik çakışmalar (SC) ve hidrojen bağlarının belirlenmesine yönelik çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bu yaklaşımlara alternatif olarak, son yıllarda elektron yoğunluğuna dayanan kovalent olmayan etkileşim (Non-Covalent Interaction, NCI) yöntemi öne çıkmıştır [52]. NCI yöntemi, promoleküler yoğunluklara dayalı olarak hesaplama yapabilmesi sayesinde, hızlı ve transfer edilebilir analiz imkânı sunar. Bu özelliği sayesinde, proteinler ve DNA gibi büyük biyomoleküler sistemlerde dahi kovalent olmayan etkileşimlerin incelenmesine olanak tanır. Bu bağlamda, hem kendinden tutarlı kuantum mekaniksel yoğunluklar hem de promoleküler yoğunluklar üzerinden yapılan NCI analizleri, zayıf etkileşimlerin görselleştirilmesi ve yorumlanması için güçlü bir araçtır. Bu analizlerde yaygın olarak kullanılan NCIPLOT yazılımı, küçük dimerlerden büyük biyolojik yapılara kadar geniş bir sistem yelpazesinde molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri (örneğin hidrojen bağları, π - π etkileşimleri) hesaplayarak grafiksel olarak görselleştirme olanağı sunar. Böylece, kovalent olmayan etkileşimlerin nitel ve nicel değerlendirilmesine katkı sağlar.

Kovalent olmayan etkileşimleri analiz etmek için geliştirilen Non-Covalent Interaction (NCI) yöntemi, elektron yoğunluğu $\rho(r)$ ve indirgenmiş yoğunluk eğimi (Reduced Density Gradient, RDG veya (s) esas alınarak oluşturulan bir görselleştirme endeksine dayanır. Bu yöntemde $\nabla\rho(r)$, yani elektron yoğunluğunun gradyenti, temel parametrelerden biridir. Kovalent olmayan temaslar, genellikle düşük yoğunluk ve

düşük RDG bölgelerinde belirginleşir. Dolayısıyla, NCI yaklaşımı ile atomlar arası yakın temas alanlarında bulunan etkileşim bölgeleri, üç boyutlu izoyüzeyler aracılığıyla görselleştirilebilir ve bu bölgelerin kararlı ya da kararsız nitelikte olup olmadığı değerlendirilebilir.

NCI yöntemi ayrıca, homojen bir elektron gazı dağılımından sapmaları temsil eden alanları da tanımlar. RDG değeri, çekirdeklerden uzak bölgelerde (yoğunluk kuyruklarında) yüksek pozitif değerlere ulaşırken, atomlar arası etkileşimlerin bulunduğu düşük RDG bölgelerinde anlamlı kimyasal bilgiler sunar. Bu nedenle, $\rho(r)$ – RDG grafikleri, kovalent olmayan etkileşimlerin analizi açısından kritik öneme sahiptir. Bu grafiklerde, RDG'nin ani düşüş gösterdiği bölgeler genellikle etkileşim alanlarına karşılık gelir. Bu düşüşler, izoyüzey analizleri ile görsel olarak da ifade edilebilir. NCI yüzeylerinin kararlı veya kararsız etkileşimleri ayırt edebilmesi için, elektron yoğunluğunun ikinci türevi olan yoğunluğun Laplasyanı $\nabla^2\rho$ sıklıkla kullanılır. Bu büyüklük, farklı etkileşim türlerini sınıflandırmak için etkili bir göstergedir. Daha ayrıntılı bir analiz için Laplasyan, üç ana eksenindeki ikinci türevlerin toplamı olan Hessian matrisinin özdeğerleri cinsinden ifade edilir: $\nabla^2\rho(r)=\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3$ ($\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$). Bu özdeğerler, atom-molekül teorisinde bağ bölgelerinin tanımlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Atom çekirdeği gibi yerel maksimum noktalarında tüm özdeğerler negatiftir. Atomlar arası bağ bölgelerinde ise bir pozitif ($\lambda_3>0$) ve iki negatif ($\lambda_1,\lambda_2<0$) özdeğerin bulunması tipiktir. Özellikle kovalent etkileşimlerde, negatif özdeğerlerin baskınlığı sonucu elde edilen Laplasyan değeri negatif çıkar; bu da bağ karakterinin daha güçlü olduğunu gösterir.

Zayıf ve kovalent olmayan etkileşimlerde, atomlar arası bölgelerdeki elektron yoğunluğunun Laplasyanı genellikle pozitif değerler alır. Bu durum, etkileşimin doğasına bağlı olarak, söz konusu bölgelerde elektron yoğunluğunun seyrelmesi veya birikmesi ile ilişkilidir. Etkileşimin bağlı (kısmen kovalent karakterli) ya da bağlanmamış (örneğin sterik itme) olup olmadığını ayırt etmek amacıyla, ikinci en büyük özdeğer olan λ_2 'nin işareti kullanılır. Bu bağlamda, $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ ifadesi, etkileşim türünü nitelendirmede güçlü bir gösterge olarak kullanılır. Büyük negatif $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ değerleri, hidrojen bağları veya dipol-dipol etkileşimleri gibi çekici kovalent olmayan etkileşimleri işaret ederken; büyük pozitif değerler, genellikle bağlanmamış ve itici nitelikteki sterik etkileşimleri tanımlar. Sıfıra yakın $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ değerleri ise, zayıf van der Waals etkileşimlerini göstermektedir. Topolojik açıdan değerlendirildiğinde,

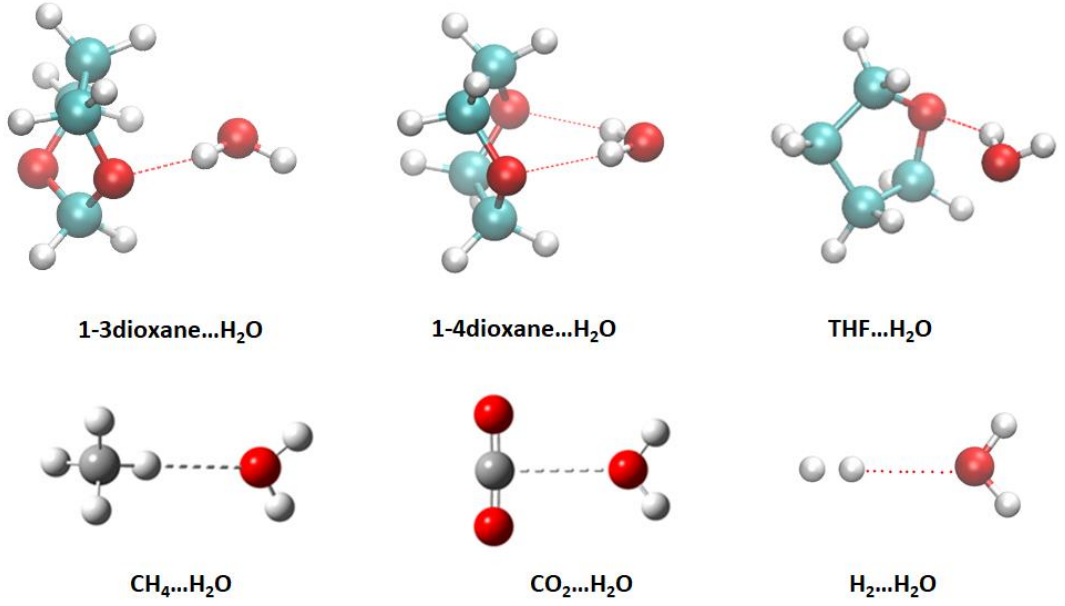
herhangi bir etkileşim bölgesinde elektron yoğunluğu, çekirdeklerdeki yoğunluktan daha düşük olacaktır. Bu nedenle, tanımlanan özdeğer sıralamasına göre $\lambda_3 > 0$ durumu her zaman sağlanır. Bu sırada, λ_2 elektron yoğunluğunun etkileşime dik doğrultuda lokal olarak dağıldığını ($\lambda_2 < 0$) veya azaldığını ($\lambda_2 > 0$) belirtir. Kararlı etkileşimler, elektron yoğunluğunun yerel olarak toplandığı bölgelerle ilişkilidir ve bu da $\lambda_2 < 0$ ile ifade edilir. Buna karşın, $\lambda_2 > 0$ durumları, yoğunluğun azaldığı ve etkileşimin kararsız (örneğin sterik) olduğunu gösterir. Ayrıca, $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ değerlerine karşılık çizilen RDG grafikleri dolayısıyla NCI analiz çıktıları elektron yoğunluğunun artış ya da azalış gösterdiği bölgelerdeki etkileşimleri tanımlamada kullanılır. Bu grafiklerde gözlenen ani düşüşler, etkileşim bölgelerinin konumlarını ve doğasını ortaya koyar. Böylece, NCI yöntemi ile atomlar arası bağ bölgelerindeki zayıf etkileşimlerin nitel ve nicel olarak belirlenmesi mümkün hale gelir.

4. BULGULAR

Bu bölümde, küçük kafeslerde CO₂, CH₄ ve H₂ gazlarının, büyük kafeslerde ise THF, 1,3-dioksan ve 1,4-dioksan gibi eter türevi stabilizatörlerin yer aldığı çift klatrat hidrat sistemleri ele alınmış; bu yapıların kararlılığı, ab initio yöntemlerle hesaplanan etkileşim enerjileri ve Non-Covalent Interaction (NCI) analizleri doğrultusunda detaylı olarak incelenmiştir. Yapılan değerlendirmeler, farklı gaz–stabilizatör kombinasyonlarının yapısal stabilite üzerindeki etkilerini ortaya koymakta ve hangi moleküler düzenlemelerin daha kararlı sistemler oluşturduğunu göstermektedir. Optimizasyonu gerçekleştirilmiş 5¹²+5¹²6⁴ kümesi modellerinde, büyük kafes konukları olarak THF, 1,3-dioksan ve 1,4-dioksan; küçük kafes konukları olarak ise H₂, CO₂ ve CH₄ yerleştirilmiş ve bu yapılar üzerinden etkileşim analizleri gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.3–4.7 arasında sunulmuştur. Bu görseller, sistemlerin üç boyutlu etkileşim özelliklerini görsel olarak desteklemekte ve kararlılık analizlerinin yorumlanmasına katkı sağlamaktadır.

4.1 Kafes Konuklarının Su İle Oluşturduğu Dimer Yapıları

Büyük kafes konuk molekülleri (1-3dioksan, 1-4dioksan, THF) ve Küçük kafes konuk moleküllerinin (H₂, CH₄, CO₂) su molekülü ile olan etkileşimlerini sistematik olarak incelenmiştir. Bu kapsamda, her bir konuk molekülün su ile oluşturabileceği en kararlı dimer yapıları M06-2X/cc-pVDZ düzeyinde geometri optimizasyonuna tabi tutulmuştur. Potansiyel enerji yüzeyinin tam kapsamlı bir taraması yapılmamış olup, başlangıç konfigürasyonları belirlenirken literatürde raporlanmış en kararlı yapı örnekleri temel alınmıştır. Böylece, su ile küçük konuk moleküller arasında oluşabilecek muhtemel dimer etkileşimlerinin yapısal ve enerjetik karakterizasyonu hedeflenmiştir. İlgili dimer etkileşimlerine ait modellenmiş yapılar Şekil 4-1’de görselleştirilmiştir. Bu doğrultuda, söz konusu kafes konuklarının su molekülü ile oluşturabileceği dimer yapıların etkileşim enerjileri ile birlikte yapısal ve enerjik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen veriler (Tablo 4-1), bu yapıların daha karmaşık sistemlerde çift kafeste gösterebileceği davranışların anlaşılmasında kullanılacaktır.



Şekil 4-1: M062X/cc-pvdz düzeyinde optimize edilmiş dimer yapıların yapıları.

Tablo 4-1: s-c ve l-c konuk moleküllerinin su molekülü ile oluşturduğu dimerler için M062X yöntemi ve cc-pvdz düzeyinde hesaplanan etkileşim enerjileri ve bazı yapısal parametreler

Sistem	Enerji (kcal/mol)	En kısa Konuk...O _w (Å)		Uzunluk (Å) ve açılar (deg)	
1-3dioksan...H ₂ O	-6.1	O...H _w	1.99	O-C	1.43
				C-C	1.53
				C-H	1.09
				H-O-H	104.4
				O...H-O _w	154.7
1-4dioksan...H ₂ O	-5.83	O...H _w	2.05	O-C	1.43
				C-C	1.53
				C-H	1.09
				H-O-H	101.3
				O...H-O _w	144.5
THF...H ₂ O	-5.89	O...H _w	1.88	O-C	1.43
				C-C	1.53
				C-H	1.09
				H-O-H	104.5
				O...H-O _w	144.8
CO ₂ ...H ₂ O	-3.5	C...O _w	2.58	C-O	1.16

				O-H	0.96
				H-O-H	104.1
				O-C-O	176.9
				C...H _w -O _w	127.9
				C-H	1.09
				O-H	0.97
				H-O-H	102.8
				H-C-H	109.8
				C-H...O _w	169.9
				H-H	0.76
				O-H	0.96
				H-O-H	103.4
				H-O...H _w	129.8
CH₄...H₂O	-0.1	H...O _w	2.43		
H₂...H₂O	-0.6	H...O _w	2.36		

CO₂ ve su dimeri için gerçekleştirilen analizlerde, karbon atomunun elektron alıcı (Lewis asidi) ve su molekülünün elektron verici (Lewis bazı) olarak davrandığı en kararlı yapı (global minimum) belirlenmiştir. Bu yapı, optimize edilmiş geometriyle birlikte Şekil 4.1’de sunulmuştur. İlgili yapı için M06-2X/cc-pVDZ düzeyinde hesaplanan etkileşim enerjisi -3.5 kcal/mol olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde, CH₄ ve su dimeri için yapılan hesaplamalarda, metan molekülündeki bir hidrojen atomu ile su molekülünün oksijen atomu arasında zayıf bir etkileşim tespit edilmiş ve bu yapı da global minimum konfigürasyon olarak tanımlanmıştır. Bu yapı için M06-2X/cc-pVDZ düzeyinde hesaplanan etkileşim enerjisi oldukça düşük olup, -0.1 kcal/mol olarak bulunmuştur. H₂ ve su dimeri sisteminde ise, hidrojen molekülü ile su molekülü arasındaki etkileşim sonucu oluşan yapı kararlı bir minimum olarak optimize edilmiş ve bu yapı için hesaplanan etkileşim enerjisi -0.6 kcal/mol olarak belirlenmiştir. Literatürde, ilgili eter moleküllerinin su ile oluşturduğu dimer ve trimer komplekslerinin etkileşim özellikleri, farklı hesaplama düzeyleri ve baz setleri kullanılarak potansiyel enerji yüzeyi (PES) taramalarıyla detaylı şekilde araştırılmıştır [1,53]. Ayrıca, bu tür zayıf etkileşimleri konu alan deneysel ve teorik çalışmalara literatürde sıklıkla rastlanmaktadır [54–58,13].

Şekil 4-1’de eter moleküllerin oksijeni ile su moleküllerinin hidrojeni arasında oluşan hidrojen bağ uzunluğu (Å) Tablo 4.1’ de verilmiştir. Şekillere bakıldığında eter yapılarının oksijen atomlarının proton kabul eden ve su moleküllerinin hidrojen

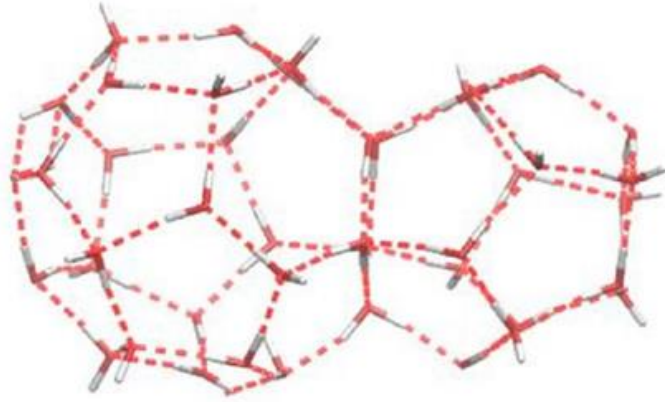
atomlarının ise proton bağışlayan konumda bulunduğu tipik bir hidrojen bağı etkileşiminin mevcut olduğunu göstermektedir.

1,3-Dioksan, iki eter oksijenine içerdiğinden dolayı su molekülüne daha iyi hizalanarak güçlü hidrojen bağı kurmaktadır. Bu nedenle en kararlı sistemdir. M062X/cc-pvDZ seviyesinde etkileşim enerjisi hesaplamasında kararlılığı en fazla olan -6,1 kcal/mol olarak belirlenmiştir. Tablo 4-1' de verilen yapısal özelliklere bakıldığında en kısa O...H mesafesi (1.99 Å) ve en doğrusal hidrojen bağı açısı (154.7°) bu sonucu desteklemektedir. THF...H₂O, halkadaki tek bir eter oksijenine sahip olmasına rağmen kompakt yapısı ve kısa bağ mesafesi (1.88 Å) ile oldukça kararlı bir yapı sergilemektedir. M062X/cc-pvDZ seviyesinde etkileşim enerjisi -5,89 kcal/mol olarak belirlenmiştir. 1,4-Dioksan...H₂O, 1,3-izomerine göre biraz daha az kararlıdır. Çünkü bağ mesafesi daha uzun (2.05 Å) ve açısı ise daha küçüktür (144.5°). M062X/cc-pvDZ seviyesinde hesaplanan etkileşim enerjisi -5,83 kcal/mol olarak belirlenmiştir. Buna göre M062X seviyesinde cc-pvdz temel setinde büyük kafes konduğu bu eter moleküllerinin su molekülü ile oluşturduğu dimer etkileşim enerjisi sırası 1,3dioksan>THF>1,4dioksan şeklinde oluşmaktadır.

4.2 Çift Kafes Yapıları

Bu bölümde, çift kafes yapılarında yer alan büyük kafeslerdeki THF, 1,3-dioksan ve 1,4-dioksan moleküllerinin kararlılığının, küçük kafeslere yerleştirilen farklı konuk gaz moleküllerinin varlığıyla nasıl etkilendiği incelenmiştir. Bu sistemler, hem küçük hem de büyük kafesleri birlikte içeren çift kafesli yapı modelleridir. sI ve sII tip kristal yapılarda, küçük kafesler benzer olup her ikisinde de 12 adet beşli halkadan (5¹²) oluşmaktadır. sI yapı tipinde büyük kafes, 12 beşli ve 2 altılı halkadan meydana gelen (5¹²6²) yapıya sahipken; sII yapı tipinde büyük kafes, 12 beşli ve 4 altılı halkadan oluşan (5¹²6⁴) bir geometriye sahiptir. Daha önce de belirtildiği gibi, yapı II klatrat hidratları iki farklı tipte kafes içerir: küçük (5¹²) ve büyük (5¹²6⁴). Küçük kafes, on iki beşgen yüzeyden oluşan 20 su molekülünden meydana gelirken, her büyük kafes 28 su molekülünden oluşmaktadır. Her iki çift kafes modeli, Alavi ve arkadaşları [59] tarafından raporlanan sII kristal yapıları temel alınarak oluşturulmuştur. Tüm yapıların kuantum kimyasal geometri optimizasyonları Gaussian16 paket programı kullanılarak

gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde ele alınan çift kafes yapılarında, konuk molekül yerleştirilmeden önce optimize edilen saf yapı modeli Şekil 4-2’de sunulmuştur.



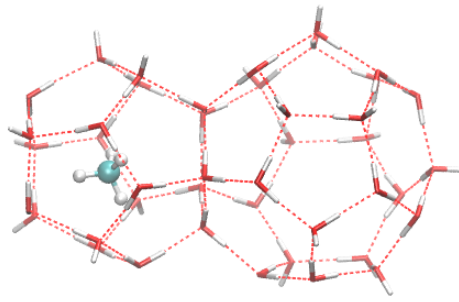
Büyük kafes + Küçük kafes

Şekil 4-2: $5^{12}+5^{12}6^4$ için çift kafes yapısı.

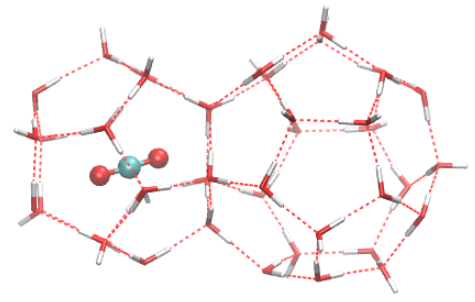
4.2.1 Çift kafes yapıları enerjik ve yapısal özellikleri

Klatrat hidrat yapılarının kararlılığının, temel olarak konuk–ev sahibi (host–guest) etkileşimleri tarafından belirlendiği literatürde iyi bir şekilde ortaya konmuştur. Önceki araştırmalar, küçük kafesin ve büyük kafesin hidrojen bağları oluşturma yeteneği üzerinde etkili olabileceğini ve dolayısıyla bu moleküllerin katalitik davranışlarına katkıda bulunabileceğini göstermektedir. Belirli küçük kafes gaz molekülleri konuklarının varlığı, büyük kafes konuklarının su molekülleriyle daha güçlü etkileşimler kurmasını desteklemektedir. Bu çalışmada çift kafesli klatrat hidrat sistemlerine ilişkin kuantum kimyasal hesaplamalarla elde edilen etkileşim enerji değerleri ve ilgili yapısal parametreler, ilgili şekillerin altında sunulan tablolarda ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu veriler, farklı konuk kombinasyonlarının sistem kararlılığı üzerindeki etkilerini nicel olarak değerlendirme imkânı sunmaktadır.

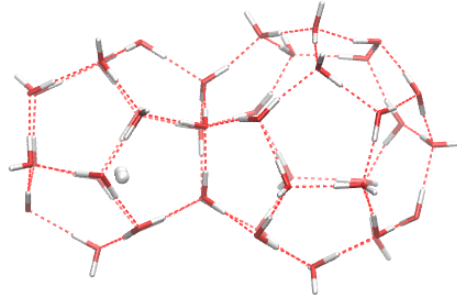
Şekil 4-3’de küçük kafeste konuk moleküller (CH_4 , CO_2 ve H_2) büyük kafes boş durumunda olduğu çift kafes yapıları gösterilmiştir. Ayrıca optimizasyon sonucu elde edilen etkileşim enerjileri ve bazı yapısal parametreler Tablo 4-2’ de verilmiştir.



Küçük kafes-CH₄_Büyük kafes-Boş



Küçük kafes-CO₂_Büyük kafes-Boş



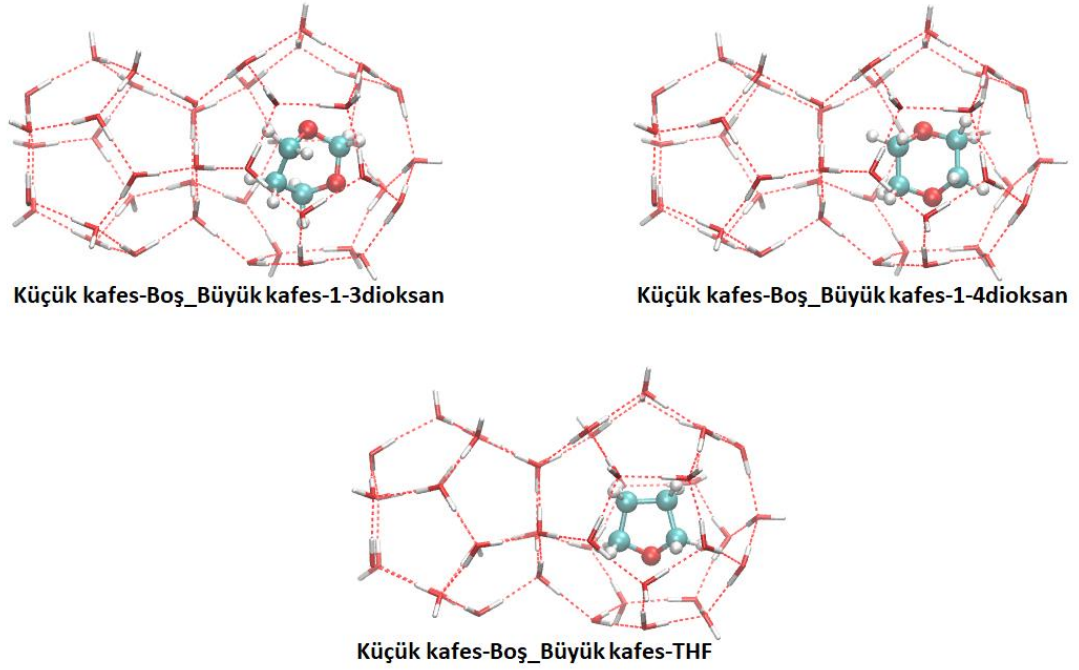
Küçük kafes-H₂_Büyük kafes-Boş

Şekil 4-3: Küçük kafeste (CH₄, CO₂ ve H₂) molekülleri ve büyük kafes boş olduğu çift kafes yapısı

Tablo 4-2: Büyük kafesin (l-c) boş olduğu ve CH₄, CO₂ ve H₂ 'in küçük kafeste (etkileşim enerjileri ve bazı yapısal parametreleri, M062X/cc-pvdz düzeyinde hesaplanmıştır

Sistem	Enerji (kcal/mol)	Ortalama O _w ...O _w (Å)	En kısa Konuk...O _w (Å)	Kafes çapları (Å)	Uzunluk (Å) ve açı (deg)
Boş @ 5 ¹² + Boş @ 5 ¹² 6 ⁴	-	s-c 2.75	-	s-c 7.75	-
		l-c 2.75	-	l-c 8.85	-
CH ₄ @5 ¹² + Boş @ 5 ¹² 6 ⁴	$\Delta E_1 = -2.63$	s-c 2.75	H...O _w 2.76	s-c 7.75	C-H 1.09 H-C-H 108.1 C-H...O _w 134.0
		l-c 2.75	-	l-c 8.85	-
CO ₂ @5 ¹² + Boş @ 5 ¹² 6 ⁴	$\Delta E_1 = -2.71$	s-c 2.75	C...O _w 3.17	s-c 8.05	C-O 1.16 O-C-O 177.9 C-O...H _w 122.4
		l-c 2.75	-	l-c 8.85	-
H ₂ @5 ¹² + Boş @ 5 ¹² 6 ⁴	$\Delta E_1 = -0.43$	s-c 2.65	H...O _w 2.62	s-c 7.75	H-H 1.18 - H-H...O _w 143.1
		l-c 2.75	-	l-c 8.85	-

Şekil 4-4’de büyük kafeste konuk moleküller (1-3dioksan, 1-4dioksan ve THF) küçük kafes boş durumunda olduğu çift kafes yapıları gösterilmiştir. Ayrıca optimizasyon sonucu elde edilen etkileşim enerjileri ve bazı yapısal parametreler Tablo 4-3’ de verilmiştir.



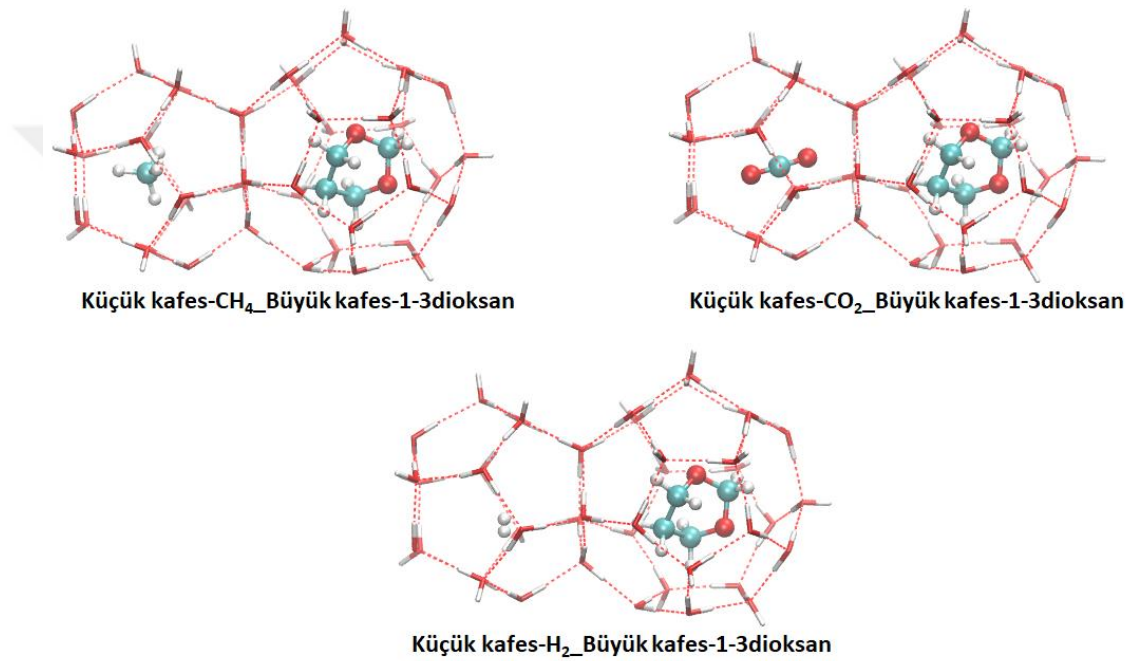
Şekil 4-4: Büyük kafeste (1-3dioksan, 1-4dioksan ve THF) molekülleri ve küçük kafes boş olduğu çift kafes yapısı

Tablo 4-3:Büyük kafesin (l-c) 1-3dioksan, 1-4dioksan ve THF molekülleri ve küçük kafes boş olduğu etkileşim enerjileri ve bazı yapısal parametreleri, M062X/cc-pvdz düzeyinde hesaplanmıştır

Sistem	Enerji (kcal/mol)	Ortalama O _w ...O _w (Å)	En kısa Konuk...O _w (Å)	Kafes çapları (Å)	Uzunluk (Å) ve açı (deg)
Boş @ 5 ¹² + Boş @ 5 ¹² 6 ⁴	-	s-c 2.75	-	s-c 7.75	-
		l-c 2.75	-	l-c 8.85	-
@5 ¹² +1-3dioksan@5 ¹² 6 ⁴	$\Delta E_2 = -9.4$	s-c 2.75	O...O _w 2.96	s-c 7.95	O-C 1.42
					C-H 1.09
					O-C-O 112.7
					C-O...H _w 127.1
		l-c 2.75	-	l-c 8.85	-
@5 ¹² +1-4dioksan@ 5 ¹² 6 ⁴	$\Delta E_2 = -11.3$	s-c 2.75	O...O _w 2.93	s-c 7.75	O-C 1.41
					C-H 1.09
					C-O-C 109.8
					C-O...H _w 129.0

		l-c	2.75	-	l-c	8.85	-
@5 ¹² + THF@ 5 ¹² 6 ⁴	$\Delta E_2 = -8.51$	s-c	2.75	O...O _w 2.85	s-c	8.05	C-O 1.42
							O-C-O 104.8
							C-O...H _w 119.9
		l-c	2.75	-	l-c	8.85	-

Şekil 4-5’de büyük kafeste 1-3dioksan molekülü ve küçük kafeste farklı konuk moleküllerin olduğu çift kafes yapıları gösterilmiştir. Optimizasyon sonucu elde edilen etkileşim enerjileri ve bazı yapısal parametreler Tablo 4-4’ de verilmiştir.



Şekil 4-5: Büyük kafeste (1-3dioksan) molekülü ve küçük kafeste (CH₄, CO₂ ve H₂) konuk moleküllerin olduğu çift kafes yapısı

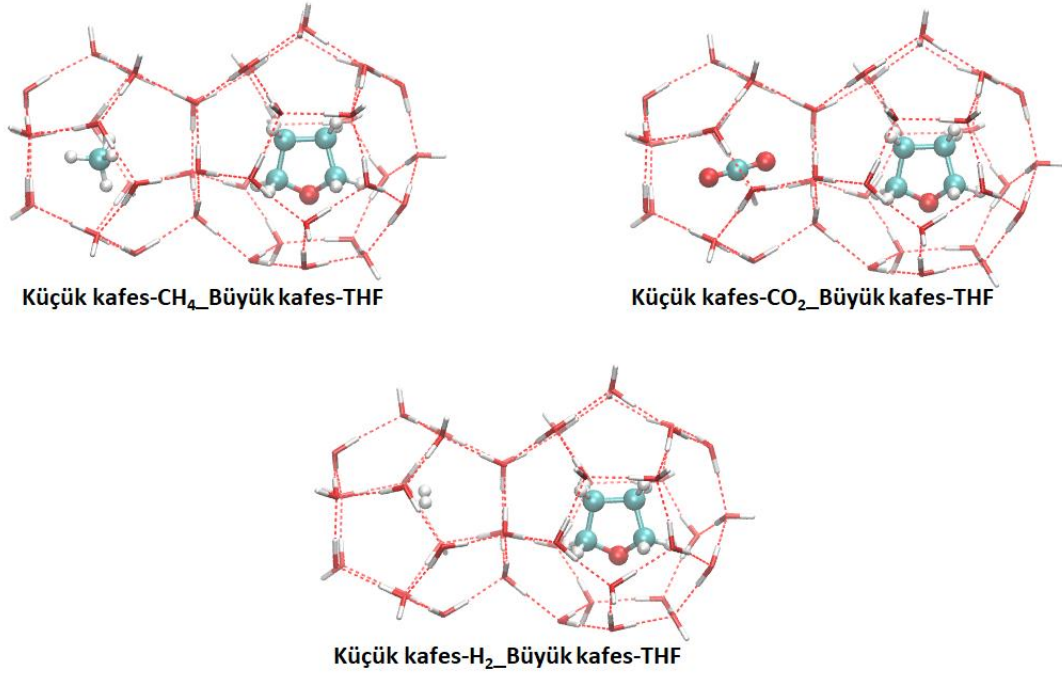
Tablo 4-4:Büyük kafeste (l-c) 1-3dioksan molekülleri ve CH₄, CO₂ ve H₂ ‘in küçük kafeste etkileşim enerjileri ve bazı yapısal parametreleri, M062X/cc-pvdz düzeyinde hesaplanmıştır

Sistem	Enerji (kcal/mol)	Ortalama O _w ...O _w (Å)	En kısa Konuk...O _w (Å)	Kafes çapları (Å)	Uzunluk (Å) ve açı (deg)
Boş @ 5 ¹² + Boş @ 5 ¹² 6 ⁴	-	s-c 2.75	-	s-c 7.75	-
		l-c 2.75	-	l-c 8.85	-
CH ₄ 5 ¹² +1-3dioksan5 ¹² 6 ⁴	$\Delta E_3 = -12.07$		H...O _w 2.62		C-H 1.09
		s-c 2.75		s-c 7.65	H-C-H 109.4
					C-H...O _w 151.7
		l-c 2.65	O...O _w 2.96	l-c 8.85	O-C 1.41

Tablo 4-5:Büyük kafeste (l-c) 1-4dioksan molekülleri ve CH₄, CO₂ ve H₂ 'in küçük kafeste etkileşim enerjileri ve bazı yapısal parametreleri, M062X/cc-pvdz düzeyinde hesaplanmıştır

Sistem	Enerji (kcal/mol)	Ortalama O _w ...O _w (Å)	En kısa Konuk...O _w (Å)	Kafes çapları (Å)	Uzunluk (Å) ve açı (deg)
Boş@5¹²+Boş@5¹²6⁴	-	s-c 2.75 l-c 2.75	- -	s-c 7.75 l-c 8.85	- -
CH₄5¹²+1-4dioksan 5¹²6⁴	$\Delta E_3 = -14.79$	s-c 2.75 l-c 2.65	H...O _w 2.61 O...O _w 3.19	s-c 7.65 l-c 8.85	C-H 1.09
					H-C-H 108.2
					C-H...O _w 144.7
					O-C 1.42
					C-H 1.10
					C-O-C 109.5
CO₂5¹²+1-4dioksan 5¹²6⁴	$\Delta E_3 = -14.99$	s-c 2.75 l-c 2.65	C...O _w 3.19 O...O _w 3.19	s-c 7.85 l-c 8.85	C-O...H _w 165.3
					C-O 1.16
					O-C-O 178.1
					C-O...H _w 123.9
					O-C 1.42
					C-H 1.10
H₂5¹²+1-4dioksan 5¹²6⁴	$\Delta E_3 = 3.36$	s-c 2.75 l-c 2.75	H...O _w 2.58 O...O _w 3.19	s-c 7.75 l-c 8.85	C-O-C 109.4
					C-O...H _w 119.8
					H-H 0.76
					-
					H-H...O _w 155.6
					O-C 1.42
H₂5¹²+1-4dioksan 5¹²6⁴	$\Delta E_3 = 3.36$	l-c 2.75	O...O _w 3.19	l-c 8.85	C-H 1.10
					C-O-C 110.4
					C-O...H _w 119.8

Şekil 4-7' de büyük kafeste THF molekülü ve küçük kafeste farklı konuk moleküllerin olduğu çift kafes yapıları gösterilmiştir. Optimizasyon sonucu elde edilen etkileşim enerjileri ve bazı yapısal parametreler Tablo 4-6' da verilmiştir.



Şekil 4-7: Büyük kafeste (THF) molekülü ve küçük kafeste (CH₄, CO₂ ve H₂) konuk moleküllerin olduğu çift kafes yapısı

Tablolarda, farklı küçük kafes konuk moleküllerinin (CH₄, CO₂, H₂) ve boş kafes durumlarının; çeşitli büyük kafes konuk molekülleriyle (1,3-dioksan, 1,4-dioksan ve THF) oluşturduğu çift klatrat sistemlerinden elde edilen etkileşim enerjileri (kcal/mol cinsinden) karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Elde edilen verilere göre, büyük kafeste 1,4-dioksan molekülünün bulunduğu sistemlerde, küçük kafes konukları olan CO₂ ve CH₄ molekülleri en düşük etkileşim enerjilerine sahiptir. Bu durum, söz konusu konuk kombinasyonlarının sistem içerisinde en kararlı yapı konfigürasyonlarını oluşturduğunu göstermekte ve 1,4-dioksan içeren yapının çift klatrat sistemleri açısından üstün bağlayıcı özelliklere sahip olabileceğini düşündürmektedir. Elde edilen veriler, incelenen konuk gaz moleküllerinin 1,4-dioksan ile güçlü etkileşimler kurarak kararlı kompleksler oluşturduğunu göstermektedir. Özellikle H₂, bu stabilizatör ile yüksek bağlanma kararlılığı sergilemektedir. Bununla birlikte, 1,3-dioksan içeren sistemlerde yer alan CH₄ ve CO₂ molekülleri de benzer şekilde yüksek yapısal stabilite göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, küçük kafeste yer alan H₂ molekülünün, büyük kafeste 1,4-dioksan ile oluşturduğu komplekslerde diğer kombinasyonlara göre daha düşük etkileşim enerjisine sahip olduğunu, ancak bu sistemin yine de göreceli olarak daha az stabil bir yapı sergilediğini göstermektedir. Bununla birlikte, büyük kafeste THF

(tetrahidrofuran) molekülü bulunduğunda, CO₂ ve CH₄ gibi konuk moleküllerle oluşturulan komplekslerin, 1,3- ve 1,4-dioksan moleküllerine göre daha az kararlı olduğu belirlenmiştir. Bu durum, THF'nin bu tür gaz moleküllerini tutabilme veya kapsülleyebilme potansiyeline sahip olduğunu, ancak 1,4-dioksan kadar etkili olmadığını göstermektedir.

Tablo 4-6:Büyük kafeste (l-c) THF molekülleri ve CH₄, CO₂ ve H₂ 'in küçük kafeste etkileşim enerjileri ve bazı yapısal parametreleri, M062X/cc-pvdz düzeyinde hesaplanmıştır

Sistem	Enerji (kcal/mol)	Ortalama O _w ...O _w (Å)	En kısa Konuk...O _w (Å)	Kafes çapları (Å)	Uzunluk (Å) ve açı (deg)
Boş@5¹²+Boş@5¹²6⁴	-	s-c 2.75	-	s-c 7.75	-
		l-c 2.75	-	l-c 8.85	-
CH₄ 5¹² + THF 5¹²6⁴	$\Delta E_3 = -11.16$		H...O _w 2.61		C-H 1.09
		s-c 2.75		s-c 7.65	H-C-H 109.6
					C-H...O _w 147.0
			O...O _w 2.85		O-C 1.42
		l-c 2.65		l-c 8.85	C-H 1.10
					C-O-C 104.8
CO₂ 5¹² + THF 5¹²6⁴	$\Delta E_3 = -11.19$		C...O _w 3.20		C-O...H _w 135.0
		s-c 2.75		s-c 7.85	C-O 1.16
					O-C-O 178.0
					C-O...H _w 125.7
		l-c 2.65	O...O _w 2.85	l-c 8.85	O-C 1.42
					C-H 1.10
H₂ 5¹² + THF 5¹²6⁴	$\Delta E_3 = -9.59$				C-O-C 104.8
		s-c 2.75		s-c 7.75	C-O...H _w 134.8
			H...O _w 2.66		H-H 0.76
					-
		l-c 2.75		l-c 8.85	H-H...O _w 149.9
			O...O _w 2.85		O-C 1.42
					C-H 1.10
					C-O-C 104.8
					C-O...H _w 135.0

1,4-Dioksan'ın THF'ye kıyasla daha kararlı bir ortam sunmasının temelinde birkaç fizikokimyasal faktör yer almaktadır. 1,4-Dioksan, altı üyeli bir halkada yer alan iki oksijen atomu içeren simetrik yapıya sahip bir eter molekülüdür. Buna karşın, THF beş üyeli bir halka yapısına ve yalnızca bir oksijen atomuna sahiptir. Altı üyeli

halkalar, yapısal olarak beş üyeli halkalara kıyasla daha düşük halka gerilimi göstermiş olup daha kararlı konformasyonlar oluştururlar. Ayrıca, 1,4-dioksanın içerdiği iki oksijen atomu, su molekülleriyle daha fazla sayıda hidrojen bağı kurabilmesine olanak tanır. Buna karşılık, tek oksijen içeren THF'nin hidrojen bağı yapabilme yeteneği sınırlıdır. Klatrat hidratlar esasen hidrojen bağlarına dayalı kafes yapıları içerdiğinden, 1,4-dioksan su molekülleriyle daha güçlü ve çok yönlü etkileşimler kurarak sistemin genel stabilitesini artırmaktadır.

Ayrıca, 1,4-dioksanın moleküler konformasyonu üzerindeki hidrojen bağlarının etkisi kayda değerdir. Yapılan çalışmalar, 1,4-dioksan yapılarının enerji farklılıklarının, sistemdeki su molekülü konumlarına ve miktarına bağlı olarak değişkenlik gösterdiğini ortaya koymuştur [29–30, 39, 43, 46–48]. Bu bağlamda, hesaplamalar sonucunda elde edilen en düşük etkileşim enerjisinin, $H_2 + 1,4\text{-dioksan}$ kompleksine ait olması, 1,4-dioksan'ın hidrojen molekülünü stabilize etme açısından en elverişli ortamı sağladığını göstermektedir. Bu yapı, hidrojenin kararlı bir şekilde tutulmasına olanak tanıyan, ancak aynı zamanda gerektiğinde salınımına imkân verecek ölçüde zayıf fakat etkili bir bağlanma karakterine sahiptir. Bu sonuçlar, literatürde büyük kafes stabilizasyonunun hidrojenin çift klatrat sistemlerinde tutulabilmesi açısından kritik öneme sahip olduğunu belirten çalışmalarla da örtüşmektedir [39]. Genel olarak değerlendirildiğinde, büyük kafeslerin uygun konuk moleküllerle dolu olması, klatrat hidrat sistemlerinin kararlılığını önemli ölçüde artırmaktadır.

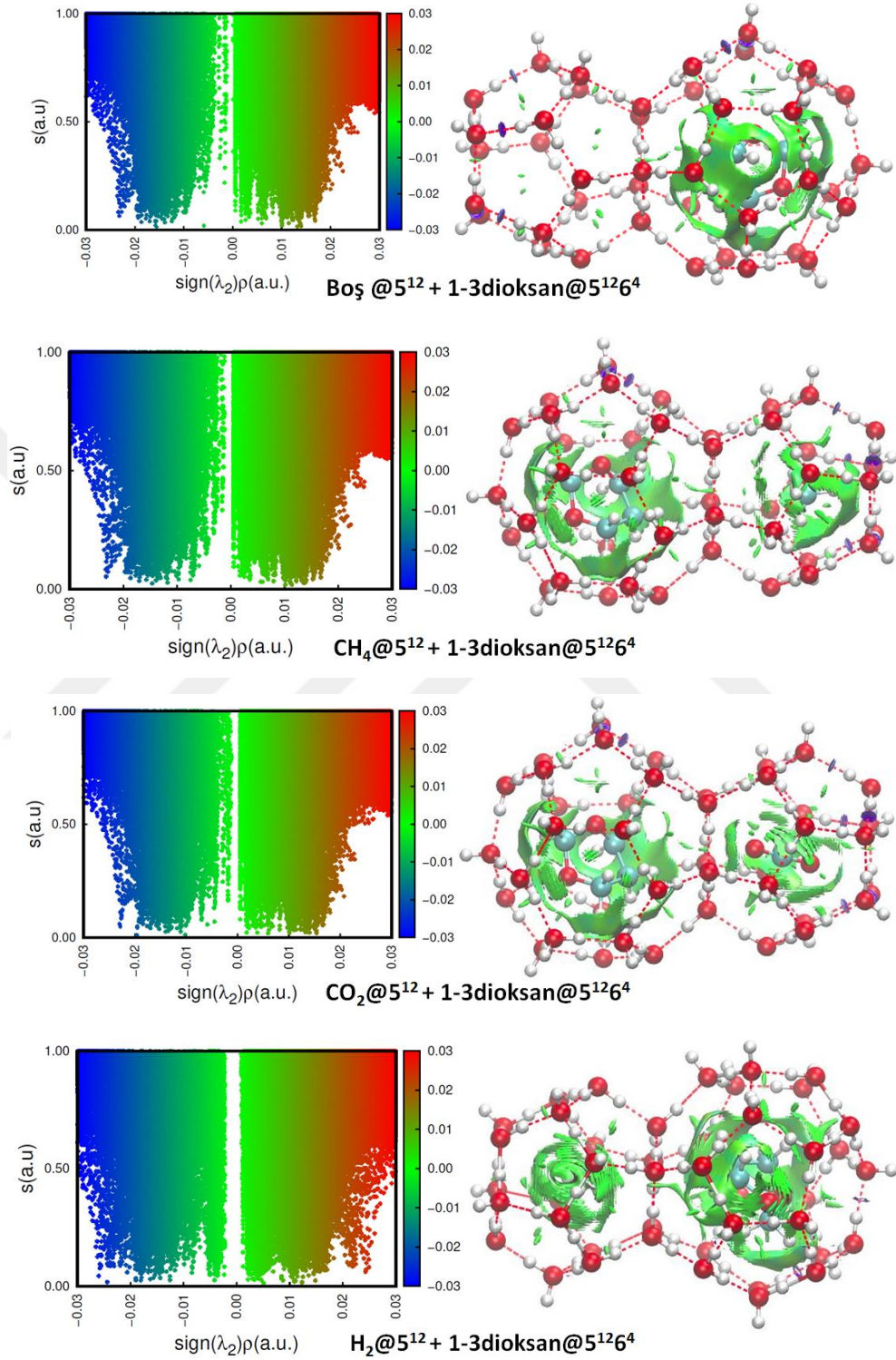
4.3 Hidrojen Depolama Kapasitesi ve Enerji Yoğunluğu Sonuçları Çift Kafes Yapıları Topolojik Sonuçları

Bu çalışmada, analiz edilen klatrat hidrat yapılarına ait topolojik özellikler incelenmiş ve bu yapılar içerisindeki çeşitli moleküller arası etkileşimler, elektron yoğunluğu dağılımları üzerinden değerlendirilmiştir. Sistemlerde üç temel kovalent olmayan etkileşim türü tespit edilmiştir: hidrojen bağları, van der Waals kuvvetleri ve itici (repulsif) etkileşimler. Bu etkileşimlerin niteliğini ve uzamsal dağılımını belirlemek amacıyla, Reduced Density Gradient (RDG) fonksiyonu ve $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ analizine dayanan yaklaşımlar kullanılmıştır. Uygulanan bu yöntemler sayesinde, sistem içerisindeki bağ karakteristikleri topolojik düzeyde ayrıntılı olarak ortaya

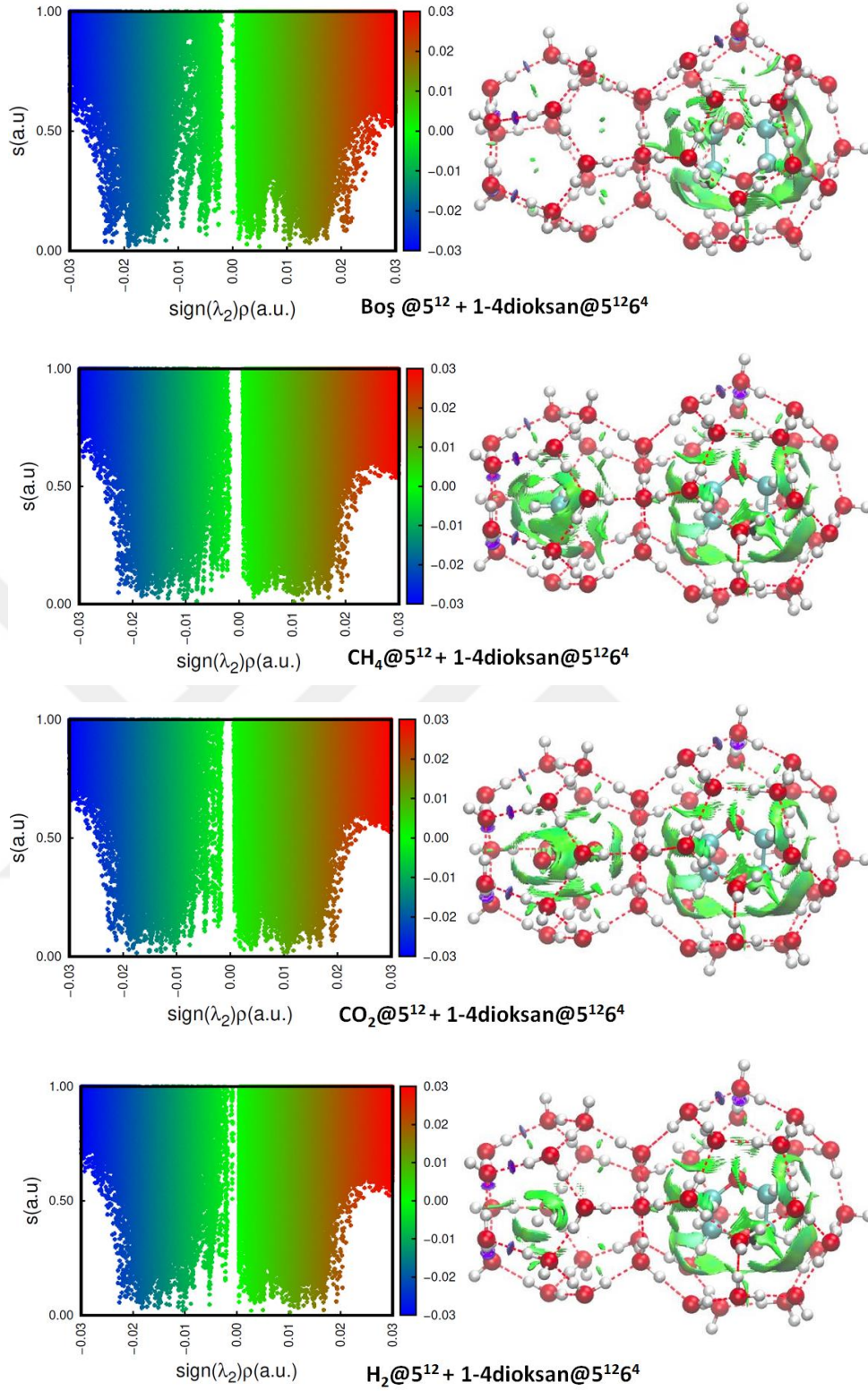
konmuş ve etkileşim türleri görsel olarak sınıflandırılmıştır. $5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafes yapısının M062X seviyesinde ve cc-pvDZ temel seti ile NCIPLOT uygulamaları gerçekleştirilmiş ve yoğunlukların değişim grafikleri Şekil 4-8 ve 4-11 arasında gösterilmiştir. $H_2 + 1,4$ -dioksan sisteminde, konuk hidrojen molekülü ile kafes su molekülleri arasında zayıf hidrojen bağları gözlenmiştir. Bu bağlar klasik hidrojen bağlarına kıyasla daha zayıf olsa da, sistemin kararlılığına anlamlı katkılar sunmaktadır ($\text{sign}(\lambda_2)\rho < 0$). Ayrıca, her üç çift klatrat sisteminde de (THF, 1,3-dioksan ve 1,4-dioksan içeren yapılar), hidrojen molekülü ve etrafındaki su molekülleri ile belirgin van der Waals etkileşimleri tespit edilmiştir. Bu etkileşimler, $\text{sign}(\lambda_2)\rho \approx 0$ değerleri ile tanımlanan yeşil RDG izoyüzeyleri üzerinde görselleştirilmiş olup, sistemin fiziksel bütünlüğünü koruyan temel etkileşimler olarak değerlendirilmiştir. THF içeren sistemde, THF molekülü ile su molekülleri arasındaki bazı bölgelerde elektron yoğunluğu çakışmaları tespit edilmiş ve bu alanlarda itici etkileşimler gözlenmiştir ($\text{sign}(\lambda_2)\rho > 0$). Bu tür itici kuvvetlerin, sistemin genel kararlılığını azaltıcı yönde etkide bulunduğu anlaşılmaktadır. Sonuçlar, sistemlerin stabilitesinin yalnızca enerji hesaplamalarıyla değil, moleküler düzeydeki bağ türleri ve konuk–ev sahibi geometrik uyumu ile birlikte ele alınması gerektiğini vurgulamaktadır. Bu çalışma, daha önce literatürde bildirilen düşük basınç koşullarında THF ile stabilize edilmiş çift klatrat sistemlerinin H_2 gazını tutabildiğine dair bulgularla uyumludur. Ancak bu çalışmanın özgün katkısı, ilk kez 1,3-dioksan ve 1,4-dioksan moleküllerinin hidrojen bağlanma potansiyelinin teorik düzeyde sistematik olarak incelenmesidir. Bulgular, özellikle 1,4-dioksan molekülünün, hidrojen bağ kapasitesi ve sistem stabilizasyonu açısından THF'ye alternatif olabilecek güçlü bir stabilizatör olduğunu ortaya koymaktadır.

$5^{12}+5^{12}6^4$ çift kafes yapılarında sistemin kararlılığının belirlenmesinde elektron yoğunluğu dağılımları önemli bir rol oynamaktadır. Yapılan analizler, çift kafeslerde bulunan konuk moleküllerin kararlılıklarının birbirine bağlı olduğunu ve bu moleküllerin birbirlerini karşılıklı olarak etkilediklerini göstermektedir. Özellikle klatrat hidrat sistemlerinde katalitik etki gösteren eter türevi moleküllerin varlığında, küçük kafeste bulunan konuk moleküllerin konformasyonel davranışları bu etkileşimi daha da belirgin hale getirmektedir. Klatrat hidrat yapılarının kararlılığı; konuk–ev

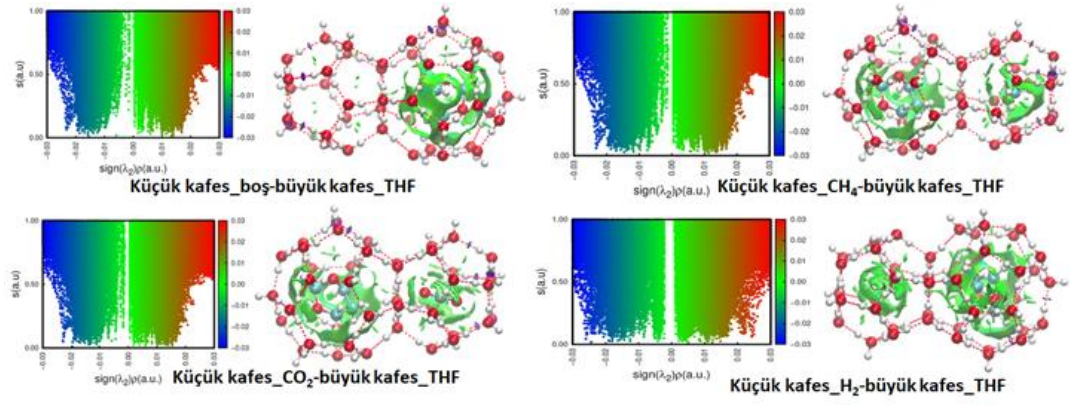
sahibi etkileşimlerinin yanı sıra, kafes geometrisi, eter bileşenlerinin hacmi ve metil gruplarının sterik etkileri tarafından belirlenmektedir.



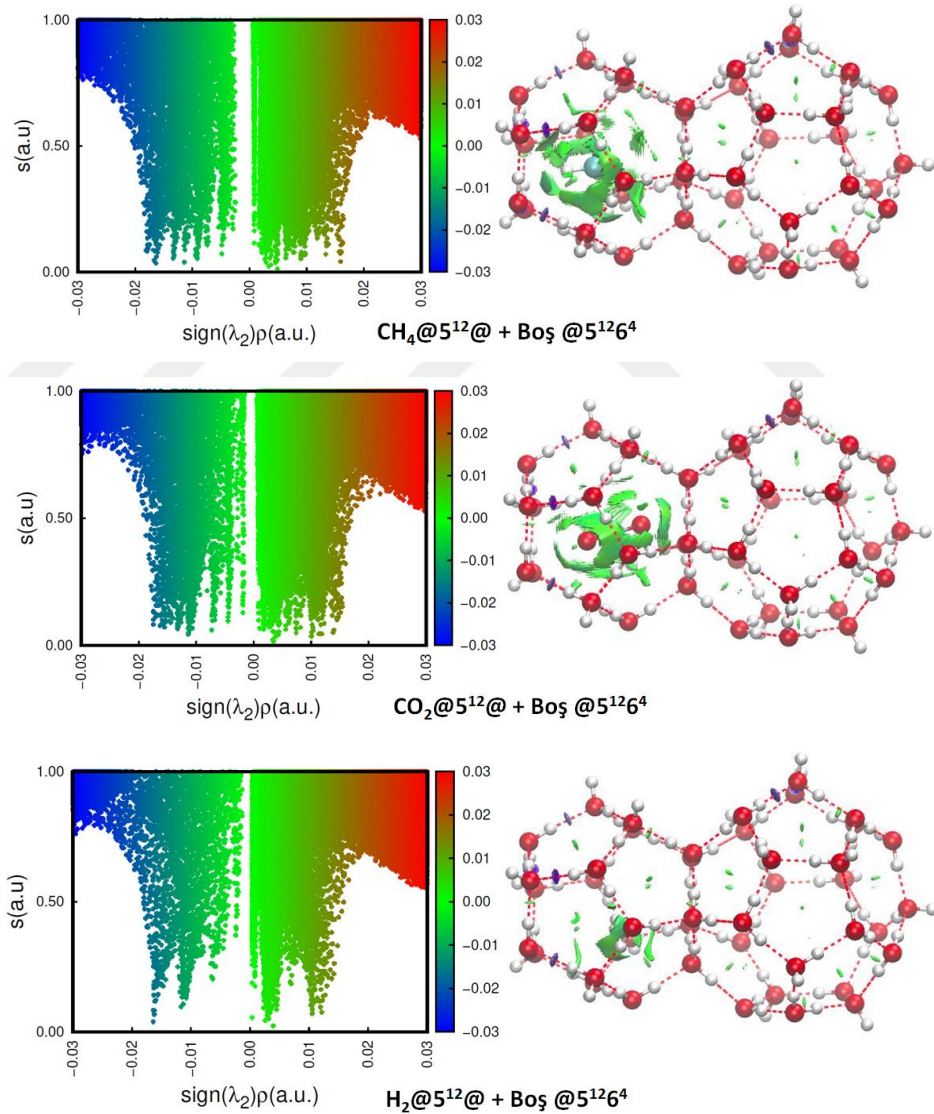
Şekil 4-8: 1-3dioksan ve CH₄, CO₂ ile H₂ için kafes yapıları ve radyal dağılım grafikleri.



Şekil 4-9: 1-4dioksan ve CH₄, CO₂ ile H₂ için kafes yapıları ve radyal dağılım grafikleri



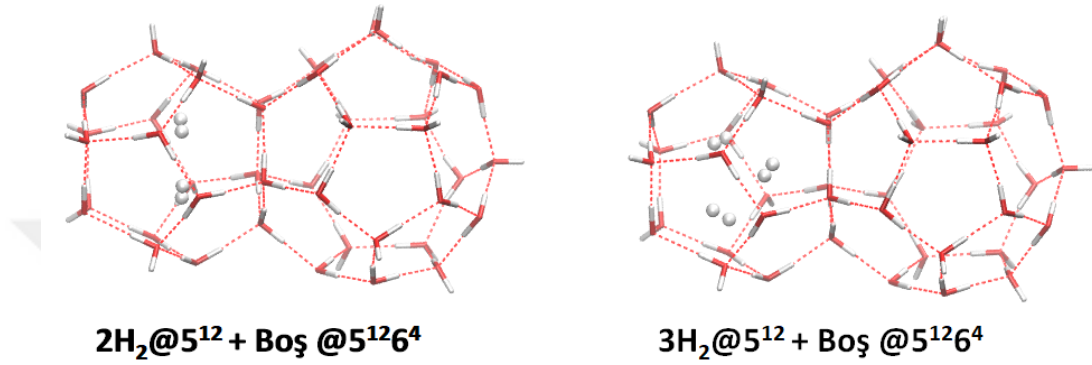
Şekil 4-10: THF ve CH₄, CO₂ ile H₂ için kafes yapıları ve radyal dağılım grafikleri



Şekil 4-11: Büyük kafesin boş ve CH₄, CO₂ ile H₂ için kafes yapıları ve radyal dağılım grafikleri

4.4 Klatrat Hidrat Çift Kafeslerde Hidrojen Depolama Kapasitesi (%)

Tez kapsamında yapılan çift klatrat hidratlarda hidrojen depolama kapasitesi çalışmamızın önemli kısmını oluşturmaktadır. Öncelikle büyük kafeste herhangi bir konuk molekül olmadan küçük kafeste sadece H₂ molekülü varlığında inceleme yapılmıştır. Buna göre sistemimizde;



Şekil 4-12: Büyük kafesin boş olduğu (I-c) ve küçük kafeste 2H₂ ve 3H₂ yapıları

Küçük Kafes (5¹²) yapısında 20 su molekülü (H₂O) bulunmaktadır.

Su molekülü molar kütlesi: 18.015 g/mol

Küçük kafesin kütlesi: 20×18.015= 360.30 g/mol

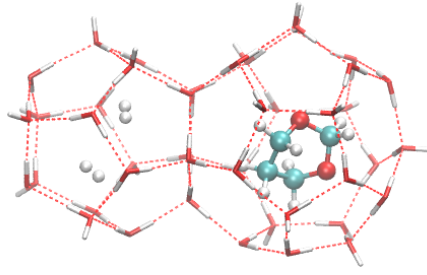
H₂ molekülünün molar kütlesi: 2.016 g/mol' dür.

Toplam Kompleks Kütlesi:

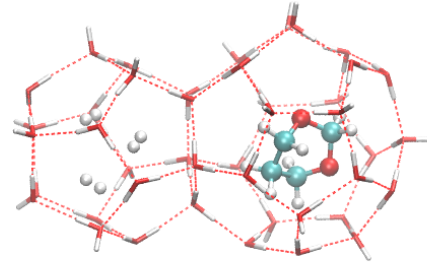
$$M_{\text{kompleks}} = M_{\text{kafes}} + M_{\text{H}_2} = 360.30 + 2.016 = 362.316 \text{ g/mol}$$

Küçük kafes-H₂ + büyük kafes boş iken hidrojen depolama kapasitesi: % 0.56 olarak bulunmuştur.

Küçük kafeste H₂ molekülü varlığında büyük kafeste 1,3-dioksan molekülü varlığında ise;



$2\text{H}_2@5^{12} + 1\text{-3dioxane}@5^{12}6^4$



$3\text{H}_2@5^{12} + 1\text{-3dioxane}@5^{12}6^4$

Şekil 4-13: Büyük kafeste 1-3dioksan molekülü (l-c) ve küçük kafeste 2H₂ ve 3H₂ yapıları

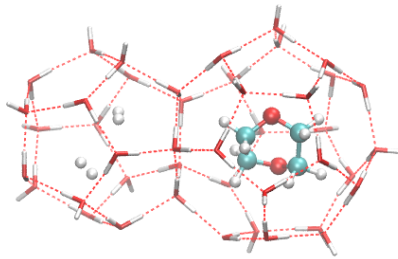
1,3-Dioksan (C₄H₈O₂) molar kütlesi: 88.11 g/mol' dür.

Toplam Kompleks Kütlesi:

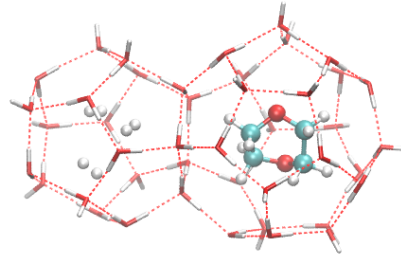
$$M_{\text{kompleks}} = M_{1,3\text{-dioksan}} + M_{\text{H}_2} = 88.11 + 2.016 = 90.126 \text{ g/mol}$$

Küçük kafes-H₂ + büyük kafes 1,3-dioksan iken hidrojen depolama kapasitesi: % 2.24 olarak bulunmuştur.

Küçük kafeste H₂ molekülü varlığında büyük kafeste 1,4-dioksan molekülü varlığında;



$2\text{H}_2@5^{12} + 1\text{-4dioxane}@5^{12}6^4$



$3\text{H}_2@5^{12} + 1\text{-4dioxane}@5^{12}6^4$

Şekil 4-14: Büyük kafeste 1-4dioksan molekülü (l-c) ve küçük kafeste 2H₂ ve 3H₂ yapıları

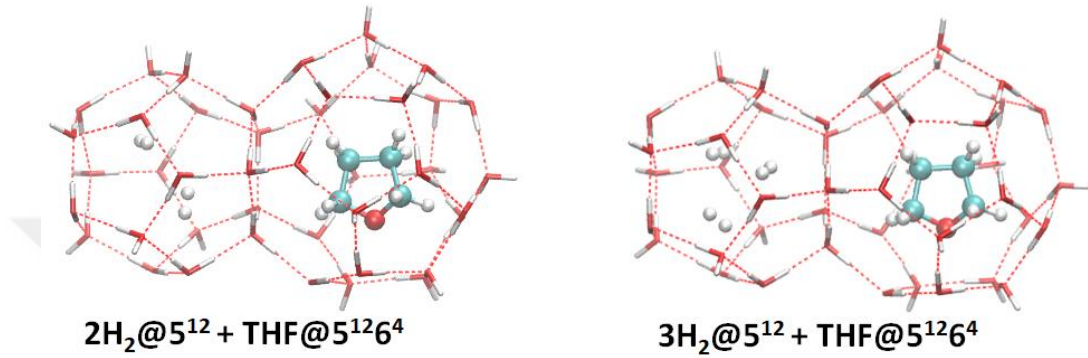
1,4-dioksan molekül ağırlığı = 88.11 g/mol' dür.

Toplam Kompleks Kütlesi:

$$M_{\text{kompleks}} = M_{1,4\text{-dioksan}} + M_{\text{H}_2} = 88.11 + 2.016 = 90.126 \text{ g/mol}$$

Küçük kafes-H₂ + büyük kafes 1,4-dioksan iken hidrojen depolama kapasitesi: % 2.24 olarak bulunmuştur.

Küçük kafeste H₂ molekülü varlığında büyük kafeste THF molekülü varlığında ise;



Şekil 4-15: Büyük kafeste THF molekülü (l-c) ve küçük kafeste 2H₂ ve 3H₂ yapıları

Toplam Kompleksin Molar Kütlesi:

$$M_{\text{kompleks}} = M_{\text{THF}} + M_{\text{H}_2} + M_{\text{küçük kafes}} + M_{\text{büyük kafes}}$$

$$M_{\text{kompleks}} = 72.11 + 2.016 + 360.30 + 432.36 = 866.786 \text{ g/mol}$$

Küçük kafes-H₂-büyük kafes THF iken hidrojen depolama kapasitesi: % 0.23 olarak bulunmuştur.

Daha sonra küçük kafeslere sırasıyla iki ve üç tane H₂ molekülü ilave edilerek büyük kafesteki moleküller varlığında kapasiteleri incelenmiştir. Daha önce belirtilen hesaplama göre elde edilen sonuçlar Tablo 4.7' de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre hidrojen depolama kapasitesinin moleküler düzeyde anlaşılması, sadece sayısal değerlere değil, aynı zamanda moleküller arası etkileşimlere, kafes geometrisine ve konuk-konak uyumuna (guest-host) dayanmaktadır. Sisteme daha fazla H₂ molekülü eklendikçe, ağırlıkça hidrojen depolama kapasitesi (wt%) artmaktadır. Ancak bu artış lineer değildir çünkü sistemin toplam kütlesi de H₂ eklenmesiyle artmakta dolayısıyla % oranı bir noktadan sonra daha yavaş artmaktadır.

Tablo 4-7:Çift klatrat hidratların hidrojen depolama kapasiteleri

Sistem	Depolama Kapasitesi (%)
Büyük kafes boş + 1 H ₂	0.56
1,3-dioksan + 1 H ₂	2.24
1,4-dioksan + 1 H ₂	2.24
THF + 1 H ₂	0.23
Büyük kafes boş + 2 H ₂	1.11
1,3-dioksan + 2 H ₂	0.46
1,4-dioksan + 2 H ₂	0.46
THF + 2 H ₂	0.46
Büyük kafes boş + 3 H ₂	1.65
1,3-dioksan + 3 H ₂	0.68
1,4-dioksan + 3 H ₂	0.68
THF + 3 H ₂	0.69

1,3-dioksan ve 1,4-dioksan sistemleri simetrik ve halkalı yapılardır. Aynı kütleye sahip oldukları için hidrojen depolama kapasitesi aynı olarak bulunmuştur. THF halkası daha küçük ve 1,4-dioksan molekülü kadar hacimli olmadığından büyük kafesi tam doldurmaz. Bu da sistemde gevşeklik ve su moleküllerinin yeniden organize olmasına neden olur. THF molekülü daha düşük molar kütleye sahip olduğundan aynı sayıda H₂ ile daha yüksek kapasite vermesi beklenmektedir. Ancak THF sisteminin, toplam kafes + THF kütlesi daha hafif olduğu halde, THF + 1 H₂ kapasitesi yalnızca %0.23 bir değer vermektedir. Bu durum THF sisteminde bağlanan H₂ sayısının sınırlı kalmış olabileceğini göstermektedir. En yüksek % kapasite artışı 1,3 ve 1,4-dioksan + 1 H₂ çift kafesler varlığında elde edilmiştir (%2.24).

Şekil 4-7’de verilen bağlanma enerjileri göre karşılaştırıldığında, 1,3- ve 1,4-dioksan sistemleri H₂’yi daha iyi stabilize etmektedir. Bu da yüksek bağlanma enerjileri ile desteklenmektedir. THF molekülü H₂ ile daha zayıf etkileşimde olmaktadır. Bu nedenle hem düşük bağlanma enerjisi hem de düşük hidrojen depolama kapasitesi göstermektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma kapsamında, sII tipi çift klatrat hidrat yapılarında farklı büyük (THF, 1,3-dioksan, 1,4-dioksan) ve küçük (CH_4 , CO_2 , H_2) konuk moleküllerin yer aldığı sistemlerin kararlılıkları kuantum kimyasal düzeyde incelenmiş ve etkileşim enerjileri ile topolojik analizler karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Çalışmanın temel amacı, konak–konuk etkileşimlerinin yapısal ve enerjik boyutlarını açıklığa kavuşturarak özellikle hidrojen depolama kapasitesi açısından uygun sistemlerin belirlenmesidir.

Dimer düzeyindeki hesaplamalarda, büyük kafes konukları arasında en yüksek etkileşim enerjisi -6.1 kcal/mol ile 1,3-dioksan– H_2O sistemine ait olup, bu sonucu sırasıyla THF (-5.89 kcal/mol) ve 1,4-dioksan (-5.83 kcal/mol) takip etmiştir. Bu durum, 1,3-dioksan molekülünün su molekülüyle daha kısa $\text{O}\cdots\text{H}$ bağı ve daha doğrusal bağ açısı (154.7°) ile daha güçlü hidrojen bağları oluşturduğunu göstermektedir.

Çift kafes yapıların etkileşim enerjileri analiz edildiğinde, en kararlı yapı -14.99 kcal/mol ile büyük kafeste 1,4-dioksan ve küçük kafeste CO_2 bulunan sistem olmuştur. Bu yapı, hem CO_2 'nin geometrik uygunluğu hem de 1,4-dioksanın iki oksijen içeren halkalı yapısı sayesinde güçlü konak–konuk etkileşimleriyle stabilize edilmiştir. Bu sistemi sırasıyla CH_4 için -14.79 ve H_2 için -12.65 kcal/mol içeren çift kafes sistemleri takip etmiştir. THF içeren sistemler ise ortalama düzeyde kararlılık göstermekte ve bağlanma enerjilerinin daha düşük olması bu sistemlerin nispeten daha zayıf etkileşimlerle stabilize olduğunu göstermektedir.

Topolojik analizler (NCI ve RDG grafikleri), moleküller arası klasik olmayan zayıf hidrojen bağları ve van der Waals etkileşimlerinin kararlılığa önemli katkı sağladığını ortaya koymuştur. Özellikle 1,4-dioksan ve 1,3-dioksan sistemlerinde H_2 ile su molekülleri arasında zayıf ama düzenli etkileşim alanları tespit edilmiş, bu da bu yapıların hidrojen tutma potansiyelinin yüksek olduğunu göstermiştir. Buna karşılık, THF ile oluşturulan sistemlerde bazı bölgelerde itici etkileşimlerin varlığı tespit edilmiş ve bu durum sistemin genel kararlılığını azaltan bir faktör olarak değerlendirilmiştir.

Hidrojen depolama kapasitesi hesaplamaları sonucunda, büyük kafeste 1,3-dioksan veya 1,4-dioksan bulunması ve küçük kafeste tek bir H₂ molekülünün yer alması durumunda en yüksek kapasite değeri %2.24 olarak elde edilmiştir. Buna karşılık, THF içeren sistemlerde bu değer %0.23 gibi oldukça düşük bir seviyede kalmıştır. Bu durum, sadece bağlanma enerjileri değil, aynı zamanda kafes içi geometrik uyum ve konuk moleküllerin fiziksel özelliklerinin de hidrojen depolama verimliliği üzerinde belirleyici olduğunu göstermektedir.

Genel olarak, bu çalışma 1,4-dioksan ve 1,3-dioksan moleküllerinin, THF'ye kıyasla klatrat hidrat yapılarında daha kararlı kompleksler oluşturduğunu ve özellikle hidrojen gazı için daha etkili bir stabilizatör olabileceğini ortaya koymuştur. Elde edilen teorik veriler, literatürde raporlanan deneysel bulgularla uyumlu olup, özellikle düşük basınç koşullarında H₂'nin güvenli bir şekilde depolanabilmesi için 1,4-dioksan gibi eter türevlerinin umut verici alternatifler olduğunu göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Maşlakcı, Z. (2016). Klatrat Hidratlarda Kafes-konuk Etkileşimlerinin Yapısal, Enerjik Ve Topolojik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi. Doktora Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük.
- [2] Maşlakcı, Z. (2022). Etanol, 1_propanol ve 2_propanol Yapılarının Su Molekülü İle Oluşturdukları Dimer Kümelerinin Teorik İncelenmesi. Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 12(2), 676-686.
- [3] Sloan, E. D. (2003). Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates. Nature, 426, 353-359.
- [4] Struzhkin, V. V., Militzer, B., Mao, W. L., Mao, H. K., Hemley, R. J. (2007). Hydrogen Storage in Molecular Clathrates. Chemical Reviews, 107, 4133-4151.
- [5] Kim, D. Y., Park, Y., Lee, H. (2007). Tuning Clathrate Hydrates: Application to Hydrogen Storage. Catalysis Today, 120, 257–261.
- [6] Tsimpanogiannis, I. N., Stubos, A. K. (2010). 482, in: Chapter:5 Evaluation of Hydrogen Storage in Clathrate Hydrates: Review of Recent Advances. Clean Technology.
- [7] Devlin, J. P., (1990). Vibrational Spectra and Point Defect Activities of Icy Solids and Gas Phase Clusters. International Reviews in Physical Chemistry, 9, 29-65.
- [8] Sloan, E. D., Koh, C. A (2008). Boca Raton in: Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd edn. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [9] Yoon, J. H., Han, J., Park, J., Choi, S., Yeon, S. H., Lee, H. (2008). Spectroscopic Identification, Thermodynamic Stability and Molecular Composition of Hydrogen and 1,4-dioxane Binary Clathrate Hydrate. J. Phys. Chem. Solids 69, 1432–1435.
- [10] Maekawa, T. (2014). Equilibrium Conditions for Clathrate Hydrates Formed from Carbon Dioxide or Ethane in The Presence of Aqueous Solutions of 1,4-dioxane and 1,3-dioxolane. Fluid Phase Equilibria, 384, 95–99.
- [11] Jones, C. Y., Marshall, S. L., Chakoumakos, B. C., Rawn, C. J., Ishii, Y. (2003). Structure and Thermal Expansivity of Tetrahydrofuran Deuterate

- Determined by Neutron Powder Diffraction. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 6026.
- [12] Devlin, J. P., & Monreal, I. A. (2010). Clathrate–Hydrate Ultrafast Nucleation and Crystallization from Supercooled Aqueous Nanodroplets. *Chemical Physics Letters*, 492, 1-8.
 - [13] Monreal, I. A., Devlin, J. P., Maslakci, Z., Cicek, M. B., Uras-Aytemiz, N. (2011). Controlling Nonclassical Content of Clathrate Hydrates Through the Choice of Molecular Guests and Temperature. *Journal of Physical Chemistry A*, 115, 5822-5832.
 - [14] Ratcliffe, C. I. (2022). The Development of Clathrate Hydrate Science. *Energy Fuels*, 36 (18), 10412– 10429.
 - [15] Linga, P. (2023). Historical Perspectives On Gas Hydrates And Citation Impact Analysis. *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, 101(2), 583-605.
 - [16] Wei, W. N., Li, B., Gan, Q., & Li, Y. L. (2022). Research Progress Of Natural Gas Hydrate Exploitation With CO₂ Replacement: A Review. *Fuel*, 312, 122873.
 - [17] Hassanpouryouzband, A., Joonaki, E., Farahani, M. V., Takeya, S., Ruppel, C., Yang, J; & Tohidi, B. (2020). Gas Hydrates In Sustainable Chemistry. *Chemical Society Reviews*, 49(15), 5225-5309.
 - [18] Yasuda, K., & Ohmura, R. (2024). Thermophysical Properties Of Clathrate Hydrates With Various Guests For Novel Technologies: A Review. *International Journal of Thermophysics*, 45(10), 139.
 - [19] Huda, M. M. (2020). Theoretical Study On Thermodynamic Properties Of Ice And Clathrate Hydrate. Phd Thesis, Okayama University The Graduate School of Natural Science and Technology.
 - [20] Buch, V., Devlin, J. P., Monreal, I. A., Jagoda-Cwiklik, B., Uras-Aytemiz, N., & Cwiklik, L. (2009). Clathrate Hydrates with Hydrogen-bonding Guests. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, 10245–10265.
 - [21] Ghafari, H., & Mohammadi-manesh, H. (2020). How Does The Guest—host Hydrogen Bonding Affect The Thermal Properties Of Clathrate Hydrates?. *Journal Of Structural Chemistry*, 61, 354-365.
 - [22] Uras-Aytemiz, N., Monreal, I. A., & Devlin, J. P. (2011). Communication:

- Quantitative Fourier-transform Infrared Data for Competitive Loading of Small Cages During All Vapor Instantaneous Formation of Gas-hydrate Aerosols. *Journal of Chemical Physics*, 135, 141103.
- [23] Uras-Aytemiz, N., Cwiklik, L., & Devlin, J. P. (2012). Tracking All-vapor Instant Gas-hydrate Formation and Guest Molecule Populations: A Possible Probe for Molecules Trapped in Water Nanodroplets. *Journal of Chemical Physics*, 137, 204501.
- [24] Uras-Aytemiz, N., & Devlin, J. P. (2013). Fourier-transform Infrared Probing of Remarkable Quantities of Gas Trapped in Cold Homogeneously Nucleated Nanodroplets. *Journal of Chemical Physics*, 139, 021107.
- [25] Alavi, S, Susilo, R., & Ripmeester J. A. (2009). Linking Microscopic Guest Properties to Macroscopic Observables in Clathrate Hydrates: Guest-host Hydrogen Bonding. *Journal of Chemical Physics*, 130, 174501.
- [26] Alavi, S., Udachin, K. A., & Ripmeester J. A. (2010). Effect of Guest-Host Hydrogen Bonding on the Structures and Properties of Clathrate Hydrates. *Chemistry-A European Journal*, 16, 1017-1025.
- [27] Alavi, S., Ohmura, R., & Ripmeester, J. A. (2011). A Molecular Dynamics Study of Ethanol–water Hydrogen Bonding in Binary Structure I Clathrate Hydrate with CO₂. *Journal of Chemical Physics*, 134, 054702.
- [28] Fleischer, E. B., & Janda, K. C. (2013). Prediction of Clathrate Structure Type and Guest Position by Molecular Mechanics. *Journal of Physical Chemistry A*, 117, 4001–4010.
- [29] Sun, J., Zhang, Y., Bhattacharjee, G., Li, X., Jiang, L., & Linga, P. (2024). Hydrate-based Energy Storage: Studying Mixed CH₄/1, 3-dioxane Hydrates Via Thermodynamic Modeling, In-situ Raman Spectroscopy, And Macroscopic Kinetics. *Applied Energy*, 368, 123517.
- [30] Pirzamana, A. H., Pahlavanzadeha, H., & Mohammadic, A. H. (2013). Hydrate Phase Equilibria of Furan, Acetone, 1,4-dioxane, TBAC and TBAF. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 64, 151–158.
- [31] Veluswamy, H. P., Wong, A. J. H., Babu, P., Kumar, R., Kulprathipanja, S., Rangsunvigit P., & Linga, P. (2016). Rapid Methane Hydrate Formation to Develop a Cost Effective Large Scale Energy Storage System. *Chemical Engineering Journal*, 290, 161–173.

- [32] Zhang, Y., Zhao, J., Bhattacharjee, G., Xu, H., Yang, M., Kumar, R., & Linga, P. (2022). Synthesis of Methane Hydrate at Ambient Temperature with Ultra-rapid Formation and High Gas Storage Capacity. *Energy and Environmental Science*, 15, 5362-5378.
- [33] Killi, A. (2023). Fotokatalitik Hidrojen Üretimi İçin Subftalosiyanin Temelli Fotokatalizörler. Yüksek Lisans Tezi, Tarsus Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Tarsus.
- [34] Koşar, C. (2021). Hidrojen Depolama Yöntemleri. *Open Journal Of Nano*, 6(1), 1-10.
- [35] Emeksiz, C., & Kara, B. (2022). Enerji Depolama Teknolojilerinin İncelenmesi Ve Karşılaştırmalı Analizi. *International Journal Of Multidisciplinary Studies And Innovative Technologies*, 6(2), 134-142.
- [36] Yıldız, C. (2024). Binalarda Enerji Verimliliğinde Son Gelişmeler: Türkiye Örneği. *Gazi University Journal Of Science Part C: Design And Technology*, 1, 176-213.
- [37] Taşkesen, E., Alahmad, H., & Bilen, E. N. (2024). Geleceğin Enerji Depolama Teknolojileri, Sürdürülebilirlik Ve Enerji Dönüşümü. *Mühendis Ve Makina*, 65(714), 1-26.
- [38] Dinçer, İ., Ezan, M. A. (2020). TÜBA-Enerji Depolama Teknolojileri Raporu. Teknik Rapor, 1-81.
- [39] Shana, R., Mounica, P., Dineshkumar, P., Elangovan, A., Shanmugam, R., & Arivazhagan, G. (2023). Conformers Of 1, 4-dioxane And Their Hydrogen Bond Complexation With Methanol. *Vibrational Spectroscopy*, 126, 103519.
- [40] Shi, M., Li, G., Tian, W., Jin, S., Tao, X., Jiang, Y., & Li, C. (2020). Understanding The Effect Of Crystalline Structural Transformation For Lead-free Inorganic Halide Perovskites. *Advanced Materials*, 32(31), 2002137.
- [41] Kaygusuz, K. (2024). Faz Değiştiren Kimyasal Maddelerle Enerji Depolama. *Interdisciplinary Studies On Contemporary Research Practices In Engineering In The 21st Century*, 157.
- [42] Li, Y., Song, S., Liao, N., Chen, H., Yao, H., Shi, B., Gong, J. (2024). Molecular-Level Study on Decomposition Kinetics of CO₂-CH₄ Hydrates. *Energy Fuels*, 38(14), 12875-12887.

- [43] Nakayama, H., Tahara, M. (1973). Hydrates of Organic Compounds. I. Solid–liquid Phase Equilibria in The Water ? 1,4-dioxane System and Some Properties of 1,4-dioxane Hydrate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 46, 2965–2968.
- [44] Morcom, K.W., Smith, R.W. (1971). Thermodynamic Behaviour of Aqueous Solutions of Cyclic Ethers II. Phase Diagrams. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 3, 507–512.
- [45] Erfan-Niya, H., Modarress, H., & Zaminpayma, E. (2011). Computational Study on The Structure II Clathrate Hydrate of Methane and Large Guest Molecules. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 70, 227–239.
- [46] Pahlavanzadeha, H., Mohammadib, A. H., Jokandana, B. A. & Farhoudia, A. (2019). Clathrate Hydrate Formation of CO₂ in The Presence of Water Miscible (1,4 dioxane) and Partially Water Miscible (cyclopentane) Organic Compounds: Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling. *journal of Petroleum Science and Engineering*, 179, 465–473.
- [47] Torré, J. P., Haillet, D., Rigal, S., de Souza Lima, R., Dicharry C., & Bedecarrats J. P. (2015). 1,3 Dioxolane Versus Tetrahydrofuran as Promoters for CO₂-hydrate Formation: Thermodynamics Properties, and Kinetics in Presence of Sodium Dodecyl Sulfate. *Chemical Engineering Science*, 126, 688–697.
- [48] Klauda, J. B., & Sandler, S. I. (2000). A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 3377–3386.
- [49] Yedlapalli, P., Lee, S., & Lee, J. W. (2010). Stable Occupancy of Hydrogen Molecules in H₂ Clathrate Hydrates and H₂ + THF Clathrate Hydrates Determined by Ab Initio Calculations. *Journal of Thermodynamics*, 2010, 1.
- [50] Dunning, T. H. (1989). Gaussian-basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron Through Neon and Hydrogen. *Journal of Chemical Physics*, 90 (2), 1007.
- [51] Frisch, M. J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheese-man, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R.,

- Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Ki-tao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A. Peralta, Jr., J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, A., Foresman, J.B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D.J. (2016). Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [52] Johnson, E. R., Keinan, S., Mori-Sánchez, P., Contreras-García, J. Cohen, A. J., & Yang, W. (2010). Revealing Noncovalent Interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 6498–6506.
- [53] Balci, F. M. & Uras-Aytemiz, N. (2024). Isomeric Forms of 1,4-dioxane in a Microsolvation Environment. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1236, 114587.
- [54] Abboud, J . L . M., Bordeje, M . C., Herreros, M., & Yanez, M. (1993). Cyclization Effects on The Gas-phase Basicities of Esters and Ethers. An Experimental and MO Study. *Journal of the American Chemical Society*, 115, 7389-7396.
- [55] Henry, B. R., Turnbull, D. M., & Sowa, M. G. (1996). CH Stretching Overtone Spectra of Trimethylene Oxide and Trimethylene Sulfide. *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 13433-13438.
- [56] Jorgensen, W. L., Rablen, P. R., & Lockman, J. W. (1998). Ab Initio Study of Hydrogenbonded Complexes of Small Organic Molecules with Water. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102, 3782-3797.
- [57] Cabaleiro-Lago, E. M., Hermida-Ramón, J. M., & Rodríguez-Otero, J. (2004). Computational Study of The Interaction in (CH₃)₂X Dimer and Trimer (X= O,S). *The Journal of Physical Chemistry A*, 108, 4923 -4929.
- [58] Devlin, J. P., Sadlej, J., Hollman, M., & Buch, V. (2004). Solvation Stages of HCl and HBr in Crystalline Phases with Methanol and Small Ethers: Acid-

ether Cluster Complexes in Amorphous and Crystal Phases. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108, 2030-2043.

- [59] Alavi, S., Takeuchi, F., Hiratsuka, M., Ohmura, R., Sum, A. K., & Yasuoka, K. (2013). Water Proton Configurations in Structures I, II, and H Clathrate Hydrate Unit Cells. *Journal of Chemical Physics*, 138, 124504.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler		
Adı Soyadı		
Doğum Yeri		
Doğum Tarihi		
Uyruğu		
Telefon		
E-Posta Adresi		
Web Adresi		

	Eğitim Bilgileri
	Lisans
Üniversite	Hitit Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2015

Yüksek Lisans	
Üniversite	Bandırma Onyedli Eylül
Enstitü Adı	Gönen Jeotermal Enstitüsü
Anabilim Dalı	Alternatif Enerji Kaynakları
Programı	Alternatif Enerji Kaynakları TZ

Makale ve Bildiriler
Emrah Çiçekten, Zafer Maşlakcı, H ₂ + THF ve H ₂ + Dioksan Çift Klatrat Hidratlarının Kararlılığı Üzerine Ab Initio Hesaplamalar, 5. BİLSEL INTERNATIONAL HARPUT SCIENTIFIC RESEARCHES CONGRESS, 22-23 March 2025- ELAZIĞ/TÜRKİYE, (Tam Metin Bildiri)