

**BAZI ANTİOKSİDANLARIN YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN VE ETKİNLİKLERİNİN
MOLEKÜLER ORBİTAL YÖNTEMLERİYLE
İNCELENMESİ**

**Mustafa ELİK
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2006**

**BAZI ANTİOKSİDANLARIN
YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN VE ETKİNLİKLERİNİN
MOLEKÜLER ORBİTAL YÖNTEMİYLE
İNCELENMESİ**

**Mustafa ELİK
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2006**

Danışman
Refik ÖZKAN

Bölümü, Ünvanı
Kimya, Prof. Dr.

İmzası
.....

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Refik ÖZKAN

Üye : Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR.....

Üye : Prof. Dr. Emin SARIPINAR.....

Üye : Doç. Dr. Hülya YEKELER.....

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nurten TEZER.....

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

....../....../2006

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Halil GÜRSOY

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan ve yayınlanan “Yüksek Lisans ve Doktora tez yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	ii
SUMMARY.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Bilgiler.....	2
1.1.1. Serbest Radikaller (Oksidanlar).....	3
1.1.1.1. Serbest Radikallerin Oluşumu.....	4
1.1.2. Antioksidanlar.....	6
1.1.2.1. Antioksidan Savunma Sistemleri.....	7
1.1.2.2. Flavonoidlerin Yapısı ve Daha Önce Yapılmış Çalışmalar.....	8
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	16
2. YÖNTEM VE TEKNİKLER.....	17
2.1. Moleküler Mekanik Yöntemleri.....	17
2.2. Elektronik Yapı Yöntemleri.....	19
2.2.1. Yarı-Deneysel Yöntemler (Semiempirical Methods).....	20
2.2.1.1. Yarı-Deneysel Yöntemlerin Sınırları.....	21
2.2.2. Ab Initio Yöntemleri.....	21
2.2.2.1. Atomlar İçin Hartree-Fock (HF) Yöntemi.....	23
2.2.2.2. Moleküller İçin Hartree-Fock Yöntemi.....	29
2.2.2.3. Elektron Korelasyonu.....	34
2.2.2.4. Møller-Plesset Pertürbasyon (MP) Teorisi.....	35
2.2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT).....	36
2.2.3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin Uygulamaları.....	51
2.2.4. Ab Initio Hesaplamalarında Kullanılan Temel Setler.....	53
2.3. Hesaplama Yöntemi.....	57
3. BULGULAR.....	59
3.1. Mirisetin Bileşiğine Ait Bulgular.....	59
3.2. Kuersetin Bileşiğine Ait Bulgular.....	67
3.3. Kamferol Bileşiğine Ait Bulgular.....	75
3.4. Mirisetin, Kuersetin ve Kamferol Bileşiklerine Ait Bulguların Karşılaştırılması.....	83
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	85
4.1. Mirisetin Bileşiği İle İlgili Yapısal Parametrelerin Ve Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	85
4.2. Kuersetin Bileşiği İle İlgili Yapısal Parametrelerin Ve Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	87
4.3. Kamferol Bileşiği İle İlgili Yapısal Parametrelerin Ve Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	89
4.4. Mirisetin, Kuersetin ve Kamferol Bileşiklerinin Elde Edilen Sonuçlara Göre Etkinliklerinin İncelenmesi.....	90
5. KAYNAKLAR.....	94
6. ÖZGEÇMİŞ.....	100

ÖZET**Doktora Tezi****BAZI ANTİOKSİDANLARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN
VE ETKİNLİKLERİNİN MOLEKÜLER ORBİTAL
YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ****Mustafa ELİK
Cumhuriyet Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. Refik ÖZKAN**

Bu çalışmada, antioksidan özellik gösteren bazı flavonoidlerin (Mirisetin, Kuersetin, Kamferol) gaz fazındaki yapısal özellikleri sınırlandırılmış RB3LYP/6-31G (d,p) düzeyinde DFT (Yoğunluk Fonsiyonel Teorisi) yöntemi kullanılarak incelendi. Bu flavonoid bileşiklerinin ve radikallerinin optimize geometrik yapıları belirlendi. Geometrik yapıların frekans hesaplamaları yapılarak yapılar doğrulandı. Ayrıca scan hesaplamaları ile Potansiyel Enerji yüzeyi taranarak en kararlı optimize yapılar belirlendi. Radikaller için sınırlandırılmamış UB3LYP/6-3G (d,p) yöntemleri kullanıldı.

Bahsedilen bileşiklerden, kuersetin bileşiğinin en yüksek antioksidan aktivitesine sahip olmasının nedeni, mirisetin diradikalinden daha yüksek enerjili diradikal oluşmasına ve kamferol bileşiğinde diradikal oluşmamasına bağlı olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Antioksidanlar, antioksidatif etki, flavonoidler, flavonoidlerin yapısal özellikleri.

SUMMARY**PhD Thesis****MOLECULAR ORBITAL INVESTIGATION OF
THE STRUCTURAL PROPERTIES AND ACTIVITIES
OF SOME ANTIOXIDANTS**

Mustafa ELİK
Cumhuriyet University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Refik ÖZKAN

In this study, the structural properties of some flavonoid derivatives (Myricetin, Quercetin, Kaempferol) showing antioxidant activity have been investigated at gas phase by using DFT (Density Functional Theory) method at restricted RB3LYP/6-31G (d,p) level of theory. The optimized geometric structures of these flavonoid compounds have been determined. These geometric structures have been corrected by frequency calculations. The most stable optimized structures have been determined by Potential Energy Surface (PES) Scan. For radicals, unrestricted UBLYP/6-31G (d,p) level of theory have been used.

Consequently, the reasons why among the studied compounds, quercetin found to have the highest antioxidant activity. That result obtained on quercetin compound by the formation of high energetic diradical than myricetin diradicals, and not formation of diradical from kaempferol compounds have been demonstrated.

Keywords: Antioxidant, antioxidative effect , flavonoids, structural properties of flavonoids.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerinden yaralandığım ve bu tezin konusunun belirlenmesinde yardımcı olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Refik ÖZKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın tüm aşamalarında gösterdiği yakın ilgilerinden dolayı Sayın Prof. Dr. Emin SARIPINAR'a, Doç. Dr. Hülya YEKELER'e ve teşekkür ederim. Arş. Gör. Dr. Nihat KARAKUŞ 'a ve ilgilerinden dolayı da Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Bölümü akademik ve idari personeline, tez çalışmamda moleküllerin çizimi için gerekli olan programın alınmasında yardımcı olan Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna (C.Ü.B.A.P) teşekkür ederim.

Ayrıca manevi desteğinin yanında tezin yazılmasında yardımcı olan eşim Hatice ELİK 'e teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Flavonoidlerin temel yapısı.....	8
Şekil 1.2. Eser metallerin bağlanması durumu (Binding sites for trace metals).....	14
Şekil 3.1. Kararlı mirisetin (M_k) bileşiğine ait optimize yapısı ve hidrojen bağlarının uzaklıkları.....	59
Şekil 3.2. Kararlı mirisetin radikalinin (M_{kr}) optimize yapısı ve hidrojen bağlarının uzaklıkları.....	59
Şekil 3.3. Kararlı mirisetin diradikalinin (M_{kdr}) optimize yapısı ve hidrojen bağlarının uzaklıkları	62
Şekil 3.4. Mirisetin bileşikleri arasındaki bağıl enerji değişimi (ΔE) grafiği.....	65
Şekil 3.5. Mirisetin bileşikleri arasındaki entalpi değişimi (ΔH) grafiği.....	65
Şekil 3.6. Mirisetin bileşikleri arasındaki serbest enerji değişimi (ΔG) grafiği	68
Şekil 3.7. Kararlı mirisetin (M_k) bileşiği ve diğer yapıları arasındaki entalpi değişimlerinin (ΔH) şematik gösterimi.....	66
Şekil 3.8. Kararlı kuersetin bileşiğine (Q_k) ait optimize yapısı ve hidrojen bağlarının uzaklıkları.....	67
Şekil 3.9. Kararlı kuersetin bileşiğinin radikaline (Q_{kr}) ait optimize yapısı ve hidrojen bağlarının uzaklıkları	67
Şekil 3.10. Kararlı kuersetin diradikaline (Q_{kdr}) ait optimize yapısı ve hidrojen bağlarının uzaklıkları.....	70
Şekil 3.11. Kuersetin bileşikleri arasındaki bağıl enerji değişimi (ΔE) grafiği.....	72
Şekil 3.12. Kuersetin bileşikleri arasındaki entalpi değişimi (ΔH) grafiği	73
Şekil 3.13. Kuersetin bileşikleri arasındaki serbest enerji değişimi (ΔE) grafiği.....	73
Şekil 3.14. Kararlı kuersetin (Q_k) bileşiği ve diğer yapıları arasındaki entalpi değişimlerinin (ΔH) şematik gösterimi	74
Şekil 3.15. Kararlı kamferol bileşiğine (K_k) ait optimize yapısı ve hidrojen bağlarının uzaklıkları	75
Şekil 3.16. Kararlı kamferol radikaline (K_{kr}) ait optimize yapısı ve hidrojen bağlarının uzaklıkları	75
Şekil 3.17. Kararlı kamferol bileşiğinin B halkasındaki radikaline (K_{kbr}) ait optimize yapısı ve hidrojen bağlarının uzaklıkları	78
Şekil 3.18. Kamferol bileşikleri arasındaki bağıl enerji değişimi (ΔE) grafiği.....	80
Şekil 3.19. Kamferol bileşikleri arasındaki entalpi değişimi (ΔH) grafiği.....	81
Şekil 3.20. Kamferol bileşikleri arasındaki serbest enerji değişimi (ΔG) grafiği.....	81
Şekil 3.21. Kararlı kamferol (K_k) molekülü ve diğer yapıları arasındaki hesaplanan entalpi değişimlerinin (ΔH) şematik gösterimi	82
Şekil 3.22. Mirisetin, Kuercetin ve Kamferol radikallerinin optimize yapılarına ait, bağıl enerji değişimi (ΔE) grafiği	83
Şekil 3.23. Mirisetin, Kuersetin ve Kamferol radikallerinin optimize yapılarına ait, entalpi değişimi (ΔH) grafiği	84
Şekil 3.24. Mirisetin, Kuersetin ve Kamferol radikallerinin optimize yapılarına ait, serbest enerji değişimi (ΔG) grafiği	84
Şekil 4.1. Flavonoidlerin reaktif serbest radikalleri toplaması.....	91

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Flavonoidlerin hetero halkadaki /-C3-/ yapısına göre sınıflandırılması .	9
Çizelge 3.1. Kararlı mirisetin (M_k) bileşiğinin optimize yapısına ait yapısal parametreler.....	60
Çizelge 3.2. Kararlı mirisetin radikalının (M_{kr}) optimize yapısına ait yapısal parametreler.....	61
Çizelge 3.3. Kararlı mirisetin diradikalının (M_{kdr}) optimize yapısına ait yapısal parametreler	63
Çizelge 3.4. Mirisetin bileşiğine ait E_T , ZPE, E_{TC} , S, μ , HOMO, LUMO değerleri..	64
Çizelge 3.5. Mirisetin bileşiğinin optimize yapılarına ait, bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH), serbest enerji (ΔG) ve LUMO – HOMO enerji (Δ_{L-H}) değerleri.	64
Çizelge 3.6. Kararlı kuersetin (Q_k) bileşiğinin optimize yapısına ait yapısal parametreler	68
Çizelge 3.7. Kararlı kuersetin radikalının (Q_{kr}) optimize yapısına ait yapısal parametreler.....	69
Çizelge 3.8. Kararlı kuersetin diradikalının (Q_{kdr}) optimize yapısına ait yapısal parametreler	71
Çizelge 3.9. Kuersetin bileşiğine ait E_T , ZPE, E_{TC} , S, μ , HOMO ve LUMO değerleri	72
Çizelge 3.10. Kuersetin bileşiğinin optimize yapılarına ait, bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH), serbest enerji (ΔG) ve LUMO – HOMO enerji (Δ_{L-H}) değerleri.	72
Çizelge 3.11. Kararlı kamferol (K_k) bileşiğinin optimize yapısına ait yapısal parametreler	76
Çizelge 3.12. Kararlı kamferol radikalının (K_{kr})) optimize yapısına ait yapısal parametreler	77
Çizelge 3.13. Kararlı kamferol B halkasındaki radikalının (K_{kbr}) optimize yapısına ait yapısal parametreler	79
Çizelge 3.14. Kamferol bileşiğine ait E_T , ZPE, E_{TC} , S, μ , HOMO ve LUMO değerleri	80
Çizelge 3.15. Kaemferol bileşiğinin optimize yapılarına ait, bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH), serbest enerji (ΔG) ve LUMO – HOMO enerji (Δ_{L-H}) değerleri...	80
Çizelge 3.16. Mirisetin, Kuersetin ve Kamferol bileşiklerinin kararlı optimize yapılarına ait hesaplanan bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH), serbest enerji (ΔG), LUMO – HOMO enerji (Δ_{L-H}) değerleri ve hidrojen bağlarının uzaklıkları.....	83

1. GİRİŞ

İçinde yaşadığımız 21. yüzyılda gelişmekte olan teknoloji, çevre kirliliği, sera etkisi, petrokimya ürünleri, X-UV ışınları (fotokimyasal), ilaçlar, sigara gibi pek çok etken sürekli olarak çeşitli oksidatif stres (oksidan) oluşturan maddelerle karşı karşıya kalmamıza neden olmaktadır. Bu etkiler kendini serbest radikal oluşumuyla göstermektedir. Ayrıca, biyolojik sistemlerde endojen ve ekzojen kökenli stres faktörleriyle sürekli olarak serbest radikaller ve diğer oksijenli türler oluşur. Vücudumuzda stres faktörlerine maruz kalmamak için, hücreyi oksidasyonla hasara uğratan oksidanlara karşı savunan bir enzim sistemi vardır. İşte bu enzimlerin etkinliğini arttıran maddelere "antioksidan" denir. Antioksidanlar vücudumuza doğal (endojen) yollarla ya da bitki, meyve ve diğer besinlerle (ekzojen) alınır. Antioksidan özelliği keşfedilen birçok farklı madde vardır. Bu maddelerin bir kısmını günlük diyetimizle alırken bir kısmını da vücut kendisi üretir. Serbest radikaller hücrelere ve bağışıklık sistemine saldıran moleküllerdir. Antioksidanlar ise serbest radikallerin yıkıcı etkilerini engelleyen, pek çok hastalığa ve erken yaşlanmaya neden olabilecek zincir reaksiyonları önleyen moleküllerdir.

Özellikle son yıllarda antioksidan özellik gösteren bitkilerin üzerine çok fazla deneysel ve teorik çalışmalar vardır. Yapılan bu çalışmalarda bazı antioksidan maddelerin özellikleri ve etkinlikleri belirlenmiştir. Ancak, daha çok sayıda incelemesi gereken antioksidan içeren bitki, meyve ve diğer besin maddeleri vardır ve bu deneysel çalışma olanakları çok kısıtlı ve pahalı ölçüm aygıtları gereken işlemdir. Bu nedenle antioksidanların yapısal özelliklerinin ve etkinliklerinin belirlenmesine teorik yöntemler kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmaktadır.

1.1. Genel Bilgiler

Antioksidanlar, hücrelere ve bağışıklık sistemine saldıran ve serbest radikaller diye adlandırılan moleküllere karşı koruyucu bir kalkan oluştururlar. Böylece serbest radikallerin yıkıcı etkilerini engeller, pek çok hastalığa ve erken yaşlanmaya neden olabilecek zincir reaksiyonları önlerler.

Vücut için büyük risk oluşturan bu serbest radikallerin oluşumuna ise, petrokimya ürünleri, X ve UV ışınları, sigara dumanı, hava kirliliği hatta yiyecek ve içeceklerde bulunan koruyucular ve katkı maddeleri gibi bazı bileşikler neden olmaktadır.

Serbest radikallerin bir başka ortaya çıkma nedeni de oksijendir. Her ne kadar tüm hayati fonksiyonlar için gerekli olsa da, solunum yoluyla vücudumuza giren oksijenin insan sağlığı için tehlikeli bir yanı da bulunmaktadır. Oksijen olmadan besin yoluyla alınan ve tüm hayati fonksiyonlar için gerekli olan enerjinin açığa çıkması mümkün değildir. Ancak tıpkı oksijenle temas eden bir metalin zamanla paslanması gibi oksijenin hücrede kullanılması sırasında çevredeki moleküller de okside olabilir. Bu şekilde ortaya çıkan ve kontrol altında tutulamayan serbest radikaller hücrenin protein, yağ ve genetik materyal gibi önemli maddelerine saldırır. Hücre harap olurken kimyasal reaksiyonlar zinciri başlar ve bu reaksiyonlar sonunda da daha çok serbest radikal ortaya çıkar. Ayrıca insan vücudu yaşlandıkça antioksidan savunma sistemleri de gücünü sürekli kaybeder. Hücrelerin kendi kendini tamir etme özelliği azalır. Tüm bu yıpratıcı gelişmeler sonucunda ise kanser, kalp hastalığı gibi hastalıkların riski artar.

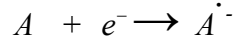
1.1.1. Serbest Radikaller (Oksidanlar)

Serbest radikaller, bir veya daha fazla ortaklanmamış elektron içeren atom veya moleküllerdir ve ortaklanmamış elektrondan dolayı oldukça reaktiftirler. Serbest radikaller genel olarak iki şekilde meydana gelirler.

- i. Bağın homolitik parçalanması : Her bir atom, kovalent bağı oluşturan elektron çiftinden bir elektron alır. Böylece radikaller oluşur.



- ii. Bir moleküle tek bir elektronun transferi ile oluşur.

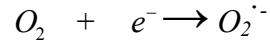


Oksidasyon, bir atomdan diğer bir atoma elektron transferidir. Metabolizmamızın ve aerobik yaşamımızın temel enerji kaynağı ATP oluşumunda elektron akışı ile gerçekleşir ve bunun temel kaynağı da oksijendir (Davies. K.J.1995). Ancak, elektron akışı tek elektron üzerinden olur ve böylece serbest radikaller oluşur. Örneğin, reaktif oksijen türleri (ROT) olarak bilinen oksijen-merkezli serbest radikaller bu şekilde oluşur. Bu reaktif oksijen türleri, süperoksit ($O_2^{\bullet-}$), peroksit ($ROO^{\bullet}$), alkoksil ($RO^{\bullet}$), hidroksil($OH^{\bullet}$) ve nitrit oksit ($NO^{\bullet}$) radikalleridir. Hidroksil (*yarı ömür 1. 10^{-9} s*) ve alkoksil (*yarı ömür, saniye*) serbest radikalleri çok reaktiftir. Hücredeki moleküllere çok hızlı atak yapar ve büyük bir olasılıkla onlara zarar vermesi kaçınılmazdır. Diğer yandan, nitrit oksit radikali, lipid peroksit ve süperoksit radikalinden daha az reaktiftir (Ames. B. N. 1993). Bu ROT radikallerine ek olarak, canlı organizmalarda singlet oksijen ($^1O_2$), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve hipoklorik asit ($HOCl$) gibi ROT olmayan radikal türleri de vardır.

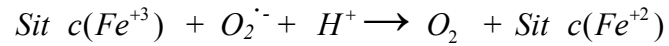
Reaktif oksijen türlerinin in vivo da farklı rol oynadıklarını kabul etmek gerekir. Bazıları pozitifdir, hücre büyümesinin düzeni, hücreler arası etkileşim ve biyolojik olarak sentezlenen önemli bileşikler için gerekli olan enerji üretimini sağlarlar (Halliwell. B.1997). Bununla birlikte, doku veya enzim proteinlere, hücre membranındaki lipitlere ve DNA ya saldırarak hasara neden olurlar. Oksidasyona neden olduklarından bu oksidatif hasar, kalp hastalıkları, katarakt, kanser ve felç gibi hastalıklara ettirgen rol oynadıkları düşünülmektedir (Blake.D. 1995, Halliwell. B; Gutteridge, J. M. C. 1998).

1.1.1.1. Serbest Radikallerin Oluşumu

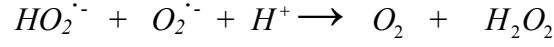
- **Süperoksit Radikali** : Hemen hemen tüm aerobik hücrelerde oksijenin bir elektron alarak indirgenmesi sonucu serbest süper oksit radikal anyonu ($O_2^{\cdot-}$) meydana gelir.



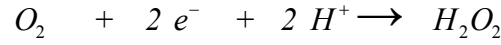
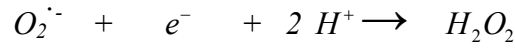
Süperoksit radikali bir serbest radikal olmakla birlikte direkt olarak fazla zarar vermez. Asıl önemi, hidrojen peroksit kaynağı olması ve geçiş metallerini indirgemesidir.



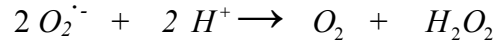
Süperoksit radikali ile peroksit radikali birbirleriyle tepkimeye girerse biri okside olur, diğeri indirgenir.



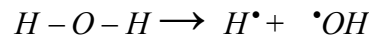
- **Hidrojenperoksit Radikali (H_2O_2)**: Moleküler oksijenin çevresindeki moleküllerden iki elektron alması veya süper oksidin bir elektron alması sonucu peroksit oluşur ve hücre membranından kolayca geçebilen uzun ömürlü bir serbest radikaldir.



Ancak, biyolojik sistemlerde hidrojenperoksitin asıl üretimi dismutasyonla olur. Reaksiyon sonucu radikal olmayan ürünler meydana geldiğinden bu bir dismutasyon reaksiyonu olarak bilinir.



- **Hidroksil Radikali : $\cdot OH$** Radikali, hidrojen peroksidin geçiş metallerinin varlığında indirgenmesiyle (Fenton reaksiyonu) meydana gelir. Suyun yüksek enerjili iyonize edici radyasyona maruz kalması sonucunda hidroksil radikali oluşur.



Son derece reaktif bir oksijen radikalıdır. Yarılanma süresi çok kısadır (yarı ömür 1.10^{-9} s). Bu reaktif hidroksil radikali yağ asitleri gibi çeşitli moleküllerden proton kopararak yeni radikaller oluştururlar.

- **Singlet Oksijen ($^1O_2$)**: Singlet oksijen ortaklanmamış elektron içerdiği için radikal olmayan reaktif oksijen türüdür. Serbest radikal reaksiyonları sonucu meydana geldiği gibi, serbest radikal

reaksiyonlarının başlamasına da sebep olur. Oksijenin elektronlarından birinin enerjisini alarak kendi spinin ters yönünde başka bir orbitalle yer değiştirmesi ile oluşur ve oksijen merkezli radikaller dışında karbon merkezli radikallerde meydana getirirler.

1.1.2. Antioksidanlar

Antioksidanlar, düşük konsantrasyonlarda organik bileşiklerin nonenzimatik, serbest radikal mekanizmalı oksidasyonunu önleyen bileşiklerdir.

Son zamanlarda besin kimyası ve koruyucu tıbbın bitki kaynaklı doğal antioksidanlara karşı ilgisi artmaktadır. Bunun nedeni, sentetik antioksidanların (butilhidroksianizol ve butilhidroksitoluen gibi) kanserojen olarak düşünülmesidir. Doğal antioksidanlar ise, insan organizması için genellikle zararsız olup yan etki göstermezler. Doğal antioksidanlar gıda sanayinde besinlerin bozulmasını önlemek, lipidlerin ve vitaminlerin parçalanmasını, besin rengini korumak için kullanılan önemli katkı maddeleridir. Flavonoidlerin antioksidatif özelliklerinden dolayı onlara karşı ilgi gittikçe artmaktadır.

1.1.2.1. Antioksidan Savunma Sistemleri

Reaktif oksijen türlerinin oluşumunu ve bunların meydana getirdiği hasarı önlemek için vücutta birçok savunma mekanizmaları gelişmiştir. Bunlar “antioksidan savunma sistemleri” veya kısaca “antioksidanlar” olarak bilinirler. Antioksidanlar, peroksidasyon zincir reaksiyonunu engelleyerek ve/veya reaktif oksijen türlerini toplayarak lipid peroksidasyonunu inhibe ederler. Antioksidanlar, doğal (endojen kaynaklı) ve diet (eksojen) kaynaklı

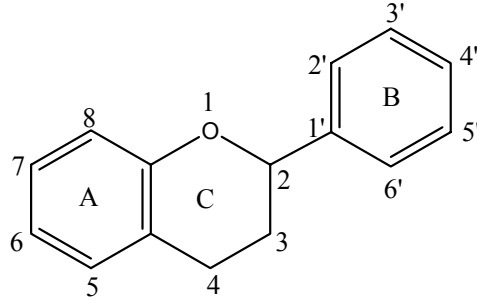
antioksidanlar olmak üzere başlıca iki ana gruba ayrılabilirdiği gibi serbest radikalın meydana gelişini önleyenler ve mevcut olanları etkisiz hale getirenler şeklinde de ikiye ayrılabilirler. Ayrıca enzim ve enzim olmayanlar şeklinde de sınıflandırılırlar. Hücrelerin hem sıvı hem de membran kısımlarında bulunabilirler (Warma, S. D. 1995)

- **Doğal (Endojen) Antioksidanlar:** Enzimatik savunma ile (enzimler) süperoksid dismutaz, katalaz, glutatyon peroksidaz, glutatyon-S-transferaz, hidroperoksidaz, mitokondrial sitokrom oksidaz sistemi gibi ve nonenzimatik savunma ile (enzim olmayan, lipid fazda veya sıvı fazda bulunan), vitaminler, glutatyon histedin-peptit, melatonin, sistein, albimun vb. doğal antioksidanlar, toplayıcı etki göstererek, süperoksit, hidrojen peroksit gibi serbest radikalleri etkisiz hale getirir. Bununla birlikte toksit HO[•] oluşumunu da engeller.

- **Ekzojen Antioksidanlar (İlaçlar, sebze ve meyveler,) :** Endojen savunma sistemimiz bazı psikopatolojik durumlarda (sigara içmek, hava kirliliği, UV radyasyonu, yüksek oranda doymamış yağ asit diyeti vb.) ve reaktif oksijen türlerinin aşırı miktarda üretildiği yerlerde, oksidatif hasarı gidermek için diyet antioksidanlara gereksinim vardır (Wayner, D.D. ve ark.1987). Diyet yoluyla alınan antioksidanlar C, E, A. Vitaminleri ve karotenoidler yoğun bir şekilde incelenmiştir (Sies, H. 1997). Bu bitkisel kökenli antioksidanların en önemli sınıfı polifenollerdir. Bu bileşikler bütün bitkisel yiyeceklerde bol miktarda bulunurlar, fenoller, fenolik asitler, flavonoidler, kateşinler ve tanin içerirler.

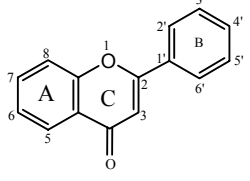
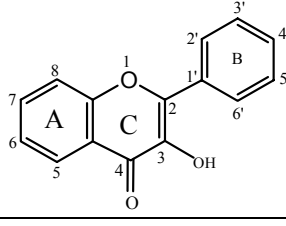
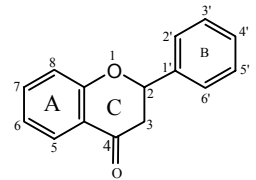
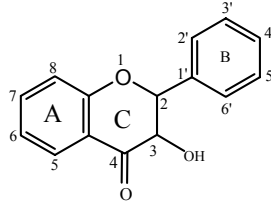
1.1.2.2. Flavonoidlerin Yapısı ve Daha Önce Yapılmış Çalışmalar

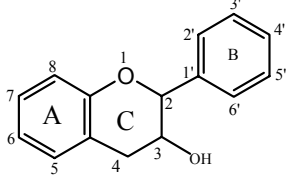
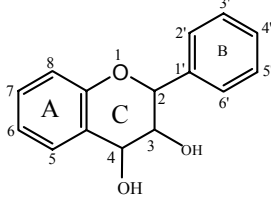
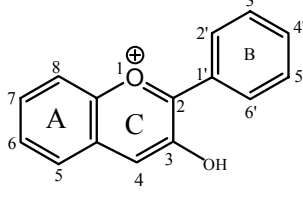
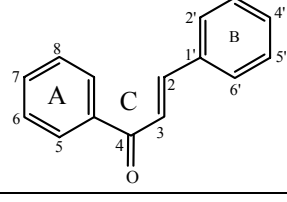
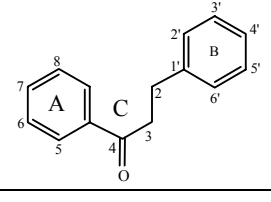
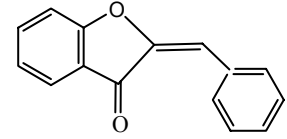
Flavonoidler, bitkilerdeki fenilalanin, trozin, malonat ve aromatik amino asitlerden oluşur (Harborne, J.B. 1986). Flavonoidin temel yapısı, flavan iskeleti içerir. A, B, ve C ile adlandırılan üç halkadan ($C_6-C_3-C_6$) oluşan ve 15 karbon içeren difenilpropan yapısındaki bileşiklerdir. Fenil halkalarının propan zincirine farklı pozisyonlarda bağlanması nedeniyle alt sınıflara ayrılırlar. Tüm monomerik flavonoidler iki aromatik halkanın (A ve B) üç karbon atomlu zincir $-C_3-$ üzerinden birleşmesiyle oluşan C_{15} iskeleti içerirler.



Şekil 1.1. Flavonoidlerin temel yapısı

Çizelge.1.1. Flavonoidlerin hetero halkadaki $-C_3-$ yapısına göre sınıflandırılması.

Flavonoid Sınıfları	$-C_3-$ yapısı	Örnekler	A ve B halka hidroksillerinin pozisyonları
Flavonlar		Apigenin Luteolin	5, 7, 4' 5, 7, 3', 4'
Flavonoller		Kamferol 5, 7, 4' (Artemisia annua, Marco ve ark,1990) Kuersetin 5, 7, 3', 4' (Trillium l., Bate- Smith,1968) Mirisetin 5, 7, 3', 4', 5' (Hamamelidaceae, Resnik ve Egger,1960)	
Flavanonlar (Dihydroflavonlar)		Naringenin Bütün Eriyodiktiyol	5, 7, 4' 5, 7, 3' 5, 7, 3', 4'
Flavanonoller (Flavanon-3-oller)		Fussin Dihidrokamferol Taksifolin	7, 3', 4' 5, 7, 4' 5, 7, 3', 4'

Flavan-3-oller (Katekinler) 	Katekin Gallokatekin 5, 7, 3', 4' 5, 7, 3', 4', 5'
Flavan-3,4-Dioller (Leucocyanidinler) 	Leucocyanidin Leucodelphinidin 5, 7, 3', 4' 5, 7, 3', 4'
Antosiyanidinler 	Delphinidin Pelargonidin Siyanidin 5, 7, 3' 5, 7, 4' 5, 7, 3', 4', 5'
Kalkonlar 	İsoliquiritigenin 4, 2', 4'
Dihidroalkonlar 	Phloretin Hidroksiphloretin 4, 2, 4', 6' 3, 4, 2', 4', 6'
Auronlar 	Sulfuretin Aureusidin 6, 3', 4' 4, 6, 3', 4'

Flavonoidler bitki kaynaklı bileşikler olup doğada yaygın olarak bulunurlar. Limon kabuğundan 1936 yılında elde edilen flavon bileşiklerinin, P-vitamini adı altında, kılcal damar geçirgenliği ve kırılgenliğini düşürülmede kullanılması, flavonoidlere verilen önemi arttırmış oldu. Bu nedenle, flavonoidlere karşı ilgi 1940'lı yıllardan itibaren hızlanmaya başladı (Ruzsnyak ve Szent-Gyorgy, 1936). 1970'li yıllarda flavonoidlere yapılan çalışmaların boyutu daha da genişledi. Bu araştırmaların sonucu olarak bugün bitkilerden 4000'den fazla flavonoid izole edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır.

Flavonoidler doğada bir milyar yıldan beri bulunmaktadır (Swain,1975). Bu uzun zaman sürecinde, gelişen organizmalarla karşılıklı etkileşimde bulundukları düşünülmektedir. Flavonoidler, muhtemelen doğada birçok önemli görevlere sahip olduklarından, tüm tekamül boyunca damarlı bitkilerde korunup saklanmışlardır.

Bitkilerde rastlanan bu bileşikler, önceleri çiçeklerin sarı, kırmızı, turuncu, lacivert ve benzeri renklerinden sorumlu olan pigmentler olarak biliniyorlardı. Flavonoidlere genellikle meyve, sebze, tohum, çiçek, yaprak ve dallarda rastlanır. Görüldüğü gibi, bu bileşikler insan besininin bileşiminde yer alan vazgeçilmez unsurlardır.

Flavonoidler bitkilerde antioksidan, enzim inhibitörü ve aynı zamanda ışıdan koruma gibi bir dizi önemli özelliklere sahiptir (Harborne vb, 1975; Harborne ve Mabry, 1982; McClure, 1986) . Bunlardan başka flavonoidler, bitkilerde enerjinin dönüşümüne ve büyüme hormonlarına etki ederler. Ayrıca solunumu ve fotosentezi düzenleme ve bulaşıcı hastalıklara karşı savunma fonksiyonlarına sahiptirler (Smith ve Banks, 1986) . Son araştırmalar (Firmin vb.,1986; Peters vb., 1986; Zaat vb., 1987) flavonoidlerin bitkilerde azotun tutulmasını düzenleyen bakteriyel genlerin aktifleştirilmesinde yer aldıklarını da göstermiştir. Bu ise flavonoidlerle genler arasında belirgin bir ilişki olduğunu düşündürmektedir.

Diğer yandan flavonoidlerin kanın bileşenleri üzerine etkisi araştırılarak, eritropoezi (eritrosit oluşumu) teşvik ettiği ve kanda lökositlerin (akyuvarlar) miktarını artırdığı açıklanmıştır (Ruş ve Kulikov, 1971). Flavonoidlerin aynı zamanda, kolesterolün seviyesini düşürerek, kanın bileşenlerine etkide bulunduğu gözlemlenmiştir (Şamray, 1970). Kuersetin, rutin ve bazı flavonoidlerin kalp zayıflığını kuvvetlendirme (hipodinamik), nabız normalleştirme özelliklerine sahip oldukları açıklanmıştır (Jeney ve Uri, 1954).

Geleneksel tıpta, son yirmi yılda flavonoidlere karşı ilgi artmış, gerçekleştirilen geniş çaplı araştırmalar sonucu, flavonoidlerin çok yönlü biyokimyasal ve farmakolojik aktivitelere sahip oldukları belirlenmiştir. Örneğin, bu tür bileşiklerin antioksidatif (Bors ve Saran, 1987; Larson 1988), antiinflamatuvar (Moroney ve ark, 1988; Vlakovska, 1990), antimikrobiyal (Pratt ve Hudsn, 1990), antiülserojen, antiviral, hepatoprotektif ve hipolidemik etkiye (Wagner, 1989; Wagner ve ark., 1991; Hikino ve Kiso, 1988) sahip oldukları açıklanmıştır. Bunlardan başka flavonoidlerin (kuersetin ve kamferolun) in vitro ve in vivo şartlarda antitumörjenik ve antikarsinojenik etkilere sahip oldukları da belirtilmiştir (Kato ve ark, 1983; Huang ve ark., 1983; Verma ve ark.; 1988 ; Deschner ve ark; 1991) .

Son yıllarda, flavonoidlerin endüstrinin çeşitli alanlarında kullanılması için yürütülen araştırmaların sayısı artmaktadır. Bu bileşiklerin, antioksidan özellikleri, çeşitli ürün ve malzemeleri boyama yetenekleri, metallerle tepkide bulunma ve tabaklama maddelerinin (tanenlerin) bileşenine katılmalarından dolayı, besin, deri, tekstil, metalürji, tıp, ziraat ve benzer alanlarda kullanılma olasılıkları artmaktadır.

Bazı flavonoidler, UV-ışınlarından koruma özelliklerine sahip olmaları sebebiyle kozmetik ürünlerde, özellikle kremlerde önemli katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Metal iyonları ile reaksiyon verme yeteneğine sahip olduklarından analitik amaçla, uranyum, zirkonyum, titan ve diğer metallerin tayininde kullanılabilirler.

Flavonoidlerin askorbik asitle birlikte et ve et ürünlerinin proteolizini hazırladığı açıklanmıştır. Bu nedenle flavonoidlerin et-konserve endüstrisinde kullanılması mümkündür.

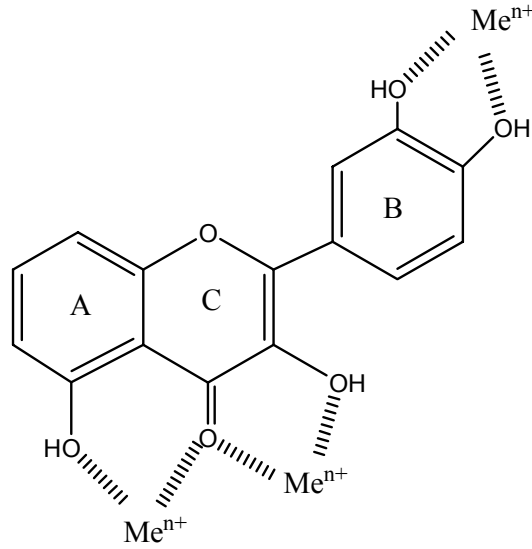
Günümüzde flavonoidlerin biyolojik ve farmakolojik aktiviteleri ile ilgili bilgi birikimimiz gittikçe artmaktadır. İnanıyoruz ki, flavonoidlerin uygulama alanları, sözü edilenlerle sınırlı kalmayacak ve ortaya çıkarılacak yeni özellikleri ile daha geniş kullanım olanakları kazanacaklardır.

Geniş kapsamlı kullanım alanına sahip olan flavonoidlerin sentetik üretimi günümüzde gerçekleştirilmediğinden, elde edilmeleri için yegane kaynak flavonoidli bitkilerdir. Bu nedenle yeni flavonoid kaynaklarının açığa çıkarılması, flavonoidlerin elde edilmesi, özelliklerinin belirlenmesi ve kullanım alanlarının genişletilmesi güncel ve önemli problemlerdendir (Bilaloğlu, G. V., and, Harmandar, M., 2002).

Antioksidanların, antioksidan kapasitelerini belirtmek için bazı kabul edilen tanımlamalar vardır. Troloksa eşdeğer antioksidan kapasitesi (Trolox Eguivalent Antioxidant Capacity, TEAC) antioksidanların çalışma şartlarındaki 1mM derişimine eşdeğer troloks derişimine, troloks antioksidan kapasitesi olarak tarif edilir (Jovanovic ve ark.1994). Antioksidanlar bu tanımlamaya göre antioksidan kapasiteleri belirtilir. Benzer bir tanımlama da in vitro flavonoidlerin antioksidan potansiyelinin ve radikal bağlanması, F1-O⁻/ F1-OH çiftinde pH=7 'deki (E₇) tek-elektron indirgenme potansiyelidir. (Buettner, 1993).

Flavonoller	TEAC(mM)	E₇(V)
mirisetin	3.10	0.36
kuersetin	4.70	0.33
kamferol	1.34	0.75

Antioksidan özellik gösteren flavonoidlerin serbest radikal toplayıcı özellik göstermesi için hidrojenler ayrıldıktan sonra flavonoid radikallerinin ortamdaki eser metallerle şelat halka oluşturarak kararlı duruma geçerler. Bu durumu şekil 1.2 'deki gibi olduğunu belirtmişlerdir (Pier-Giorgio P., 2000).



Şekil 1. 2. Eser metallerin bağlanması durumu

Fenolik bileşiklerin elektronik etki ile OH bağ-ayırma enerjilerini ve rezonans etkilerini yoğunluk fonksiyonel teorisi ile 6-31G temel seti kullanarak araştırmışlardır. OH bağ-yapı aktivite ilişkisi artan hidrojen bağı ile daha kararlı hale gelen yapıların antioksidan kapasitesinin düştüğünü belirtmiştir. Yani, yapı aktivite ilişkisine bakarak kararlı yapının daha düşük antioksidan özellik gösterdiği belirtilmiştir (Hong- Zhang, H. Y., ve ark. 2001)

Flavonoidlerin ab initio yöntemleriyle incelenmesinde, B3LYP(d) hibrit yoğunluk fonksiyonel teorisi ile yapılan çalışmada monohidroksil flavonollerin H-bağ uzaklıkları, B ve C halkaları arasındaki uzaklıklar incelenmiştir. Altı üyeli halka oluştan H^1 -bağı, 1.832 Å ve beş üyeli halka oluştan H^2 -bağı, 2.080 Å olarak bulunmuştur. B ve C halkaları arasındaki C13-C14 bağ uzunluğu 1.475 Å olarak bulunmuştur (Meyer, M. 2000).

Flavonoidlerin kantitatif yapı-aktivite ilişkisi (Quantitative Structure-activity relationship, QSAR) RHF düzeyinde ve 6-31G (d) temel seti kullanılarak yapılan çalışmalarda mirisetin, kuersetin ve kamferol için elde edilen, elektronik toplam enerji değerleri (E_T , sırasıyla, -1172.73177, -1097.87537, -1023.02148 Hartree ; $\Delta_{LUMO-HOMO}$ değerleri; 9.8125, 9.8315 ve 9.8974 kcal. mol⁻¹ bulunmuştur. Dipol momentleri; 1.4093, 2.1279 ve 1.2112 debye olarak bulunmuştur (Hatch, F. T. ve ark. 2000).

6,7- Dihidroksiflavonların serbest radikal toplayıcı aktivitelerine üzerine teorik çalışmalarında ; yarı deneysel yöntemlerle, MOPAC7, AM1 ve RHF 3-21G düzeyinde yapılan çalışmalarında kuersetin bileşiğinin ve radikali arasındaki (OH-bağının bağ ayrışma enerjisi enerji farkını) yaklaşık olarak 0.50 kcal.mol⁻¹ olarak bulmuşlardır (Zhang, H. Y.,2000).

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Antioksidan özellik gösteren flavonoidlerin bir sınıfı olan flavonollerden, antioksidan aktiviteleri bilinen, mirisetin, kuersetin ve kamferol bileşiklerinin moleküler orbital yöntemleriyle yapısal özelliklerinin ve etkinliklerinin açıklanması amaçlanmıştır. Bu bileşiklerin seçilme nedeni ise bileşikler arasında sadece bir hidroksil farkı vardır. Bu bileşiklerin önce her biri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT) kullanılarak gaz fazındaki en kararlı yapıları, bu yapıların radikallerinin ve diradikallerinin yapısal özelliklerinin ortaya çıkarılması ve bu yapısal özelliklerden antioksidan etkinliklerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır.

Yapılan literatür araştırmaları sonunda özellikle quercetin ile ilgili çok çalışma yapılmış olduğu görülmüştür. Ancak, mirisetin ve kamferol için yeterince çalışma yapılmadığı ve bunların neden daha düşük antioksidan özellik gösterdiği ile ilgili teorik çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmanın sonunda aralarındaki ilişkisi hesaplamalı yöntem ile ortaya çıkarılabilirse bu yeni bulunan antioksidanlar için yapılacak deneysel çalışmalara yol göstereceği sanılmaktadır.

2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

Bu çalışma Eylül 1996-Eylül 2006 tarihleri arasında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yapıldı. Çalışmada, moleküllerin çizimi Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (C.Ü.B.A.P) yardımı ile alınmış olan GaussWiev 2000 (Frish ve diğ., 2000) paket programı kullanıldı. Hesaplamalarda, ab initio moleküler orbital yöntemlerini içeren GAUSSIAN 03W (Frish ve diğ., 2001) paket programından yararlanıldı. Çalışmada, kişisel olanaklarla alınmış olan Pentium-4, 3000 MHz, 512 MB, 120 HD kapasiteli IBM uyumlu bilgisayar kullanıldı.

2.1. Moleküler Mekanik Yöntemleri

Moleküler mekanik yöntemleri, molekülün yapı ve özelliklerini yorumlamada klasik fizik kanunlarını kullanır (Dykstra, C.E. Prentice Hall, 1994). MM3, Hyperchem, Quanta, Sybil, Alchemy v.s. gibi moleküler mekanik yöntemleri çoğu bilgisayar programında mevcuttur. Her biri özel kuvvet alanı ile karakterize edilen çok farklı moleküler mekanik yöntemleri vardır (Burkert, U. and N.L. Allinger, 1982). Bir kuvvet alanının aşağıdaki elemanları vardır.

Bir moleküle ait atomların yerleştirilmesi ile molekülün potansiyel enerjisinin nasıl değiştiğini tanımlayan eşitliklerin bir serisi.

Belirli kimyasal şartlar altında, bir elementin karakteristik özelliklerini tanımlayan bir atom tipi serisi. Atom tipleri, bir elementin çevresine bağlı olarak bir elementin farklı karakteristik özelliklerini ve davranışlarını tanımlar. Örneğin, karbonildeki C atomu, üç hidrojen bağlı olan C atomundan farklı bir şekilde değerlendirilir. Atom tipi hibritleşmeye, yüke ve ona bağlı olan diğer atom tiplerine bağlıdır.

Atom tipleri ve eşitlikleri deneysel verilere uygulayan bir veya daha fazla parametre serisidir.

Parametre kümeleri, bağ kuvveti ve bağ açıları gibi yapısal veri ve enerji elemanları için, atomik karakteristik özelliklerle ilgili eşitliklerde kullanılan kuvvet sabitlerini tanımlar. Moleküler mekanik hesaplamaları, bir moleküler sistemdeki elektronlarla açık bir şekilde ilgilenmez. Bunun yerine çekirdek arasındaki etkileşmelere dayanan hesaplamaları oluşturur. Parametre içindeki kuvvet sabitinde elektronik etkiler vardır. Bu yaklaşım, moleküler mekanik hesaplamalarını oldukça ucuz bir hesaplama yapar ve binlerce atomu içeren çok büyük sistemler için kullanılmasına izin verir. Fakat birkaç sınırlamayı da içerir. Aşağıda yazılı olan sınırlamalar en önemlileri arasındadır.

Her bir kuvvet alanı parametrize olmuş moleküllerin sınırlı sayısı ile iyi sonuç verir ve kuvvet alanı ile ilgili olan bütün moleküler sistemler için çoğunlukla kullanılmaz.

Elektronların ihmalinden dolayı, moleküler mekanik yöntemleri elektronik etkilerin ön planda olduğu kimyasal problemlerle uğraşmaz. Örneğin, bağ oluşumu ve bağ kırılmasını içeren prosesleri moleküler mekanik tanımlayamaz. İnce elektronik detaylara bağlı olan moleküler özellikler, moleküler mekanik yöntemleriyle elde edilemez.

2.2. Elektronik Yapı Yöntemleri

Elektronik yapı yöntemleri, hesaplamalar için temel olarak klasik fizikten daha fazla kuantum mekanik kanunlarını kullanır (P.A.M. Dirac 1929). Bir molekülün enerji ve diğer ilgili özellikleri kuantum mekaniğinde Schrödinger eşitliğini çözerek elde edilir (Pauling, L., and Wilson, E.B., 1935; Dover, 1985).

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Herhangi bir en küçük sistem için, Schrödinger eşitliğinin gerçek çözümü, matematiksel işlem olarak, pratik değildir. Schrödinger eşitliğinin çözümü için, elektronik yapı yöntemleri, değişik yaklaşımlarla karakterize edilir. Elektronik yapı yöntemleri başlıca iki gruba ayrılır (Calais, Jean-Louis, 1994).

2.2.1. Yarı-Deneysel Yöntemler (Semiempirical Methods)

Yarı-deneysel yöntemler, Schrödinger eşitliğinde yaklaşımı basitleştirmek için, deneysel verilerden türetilen parametreler kullanılarak, karakterize edilir (Murrell, J.N., and A.J.Harget, 1971; Yarkony, D.R. 1995). Böylece, görece olarak pahalı değildir ve çok büyük moleküllere pratik olarak uygulanabilir. Yarı-deneysel yöntemlerin birçok çeşidi vardır. AM1, PM3 ve MNDO en iyi bilinen yarı-deneysel yöntemlerdendir. Yarı-deneysel yöntemler, aşağıda belirtilen sistemlerde dahil olmak üzere, birçok modelleme için uygundur.

- Çok büyük sistemler için pratiktir.

- Çok büyük sistemler için, örneğin, Hartree-Fock (HF) veya Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Parr, R.G., and W.Yang, 1989) yöntemi ile yapılan optimizasyonda bir başlangıç yapısı elde etmek için yarı-deneysel yöntemler kullanılmalıdır.
- Temel durumdaki moleküler sistemler için yarı-deneysel yöntemler iyi bir şekilde parametrize edilmiştir. Genelde yarı-deneysel yöntemler organik moleküller için geliştirilmiştir.
- Moleküler orbitaller, atomik yük, titreşim modu gibi bir molekül hakkında kalitatif bilgi elde etmek için kullanılır. Bazı durumlarda ise yarı-deneysel yöntemler kalitatif veya yarı kantitatif şekilde alternatif konformasyon ve substituent etkisinden kaynaklanan enerji eğilimini yorumlamak için başarılı bir şekilde kullanılır.

2.2.1.1. Yarı-Deneysel Yöntemlerin Sınırları

Yarı-deneysel yöntemler bütün komponent atomları içine alan parametrelerin geliştirildiği sistemler için kullanılabilir. Buna ilave olarak yarı-deneysel yöntemlerin iyi bilinen sınırlamaları vardır. İyi bir şekilde parametrize edilmemiş moleküller için, hidrojen bağları ve geçiş yapıları hesaplamalar sırasında problem oluşturur.

AM1, MNDO/3 ve PM3 gibi yarı-deneysel yöntemlerle hesaplamayı basitleştirmek için, deneysel verilerden çıkarılan parametreler kullanılır. İnceleme altındaki kimyasal sistemler için uygun mevcut parametrelere bağlı olarak Schrödinger eşitliğinin yaklaşık bir şekli çözülür. Farklı yarı-deneysel yöntemler, büyük bir ölçüde, farklı parametre gruplarıyla karakterize edilmiştir (Segal, G.A. 1977).

2.2.2. Ab initio Yöntemleri

Ab initio terimi Latince kökenlidir ve “baştan, başlangıçtan” anlamına gelir. *Ab initio* yöntemleri moleküler orbital teorisini, atomik ve moleküler sistemlerin özelliklerini yorumlamayla ilgilidir (Hehre, W.J., 1986). *Ab initio* yöntemi, kuantum mekaniğinin temel kanunlarına dayanır ve temel eşitlikleri çözmek için yaklaşık teknikleri ve matematiksel yaklaşımın bir değişimini kullanır (Parr, R.G., 1964; Carsky, P. 1980). Moleküler mekanik veya yarı-deneysel yöntemlere benzemeyen *ab initio* yöntemleri hesaplamalarında deneysel parametre kullanılmaz. Bunun yerine *ab initio* hesaplamaları, kuantum mekanik kavramlarına ve fiziksel sabitlerin küçük bir sayı değerine bağlıdır.

- Işık hızı
- Elektronların ve çekirdeğin yükü ve kütlesi
- Planck sabiti

Ab initio yöntemleri, zor matematiksel hesaplamaların bir serisini kullanarak, Schrödinger eşitliğinin çözümünü arar. Yarı-deneysel ve *ab initio* yöntemleri hesaplama fiyatı ve sonucun hassasiyeti arasında birbirinden ayrılır. Yarı-deneysel hesaplama oldukça ucuz ve moleküler sistemin uygun kalitatif tanımlarını sağlar ve iyi parametreler kullanıldığı zaman sistemin yapısı ve enerjinin kantitatif yorumu hassas olur. Tersine, *ab initio* hesaplamaları, geniş aralıktaki sistem için yüksek kaliteli kantitatif yorumlar sağlar ve herhangi bir spesifik sistemle sınırlandırılmamıştır (Hehre, Warren J., 1986).

Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger eşitliğinin tam çözümünü gerçekleştirmek için Born-Oppenheimer yaklaşımının dışında kendisiyle uyumlu alan yöntemini (Self Consistent Field, SCF) geliştirilmiştir.

Bu yöntemde serbest tanecik yöntemi esas alınır ve incelenen sistemdeki her elektronun, diğer elektronların ve çekirdeğin yarattığı bir elektrostatik alan içerisinde hareket ettiği kabul edilir. Bu yaklaşımın da uygulanması çok zordur. Çünkü incelenen elektronlar dışındaki diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilinmesi gerekir. 1928 yılında Hartree bu zorluğu yenmek için değişim (variation) yöntemine dayandırılan Hartree-Fock (HF) teorisini geliştirmiştir.

Özetle, *ab initio* MO yöntemleri, HF hesaplamalarıyla başlar, daha sonra elektron korelasyonu olarak adlandırılan elektron-elektron itmelerini hesaba katan düzeltme faktörleri eklenerek devam eder.

Yakın zamanlarda, elektronik yapı yöntemlerinin üçüncüsü olan, DFT yöntemi geniş bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. DFT çoğu şekilde *ab initio* yöntemine benzer. DFT hesaplamaları, HF gibi hesaplama kaynağının aynı niceliklerini gerektirir, ama en azından *ab initio* yönteminden daha ucuzdur. DFT yöntemleri çekicidir. Çünkü bu modelde elektron korelasyonunun etkisini içerir. Bir moleküler sistemdeki elektronlar diğerinin hareketini etkiler. HF hesaplamaları bu etkiyi ortalama bir etki olarak düşünür ve her bir elektronu göz önüne alır ve ortalama elektron yoğunluğu kabul edilir. Oysa elektron korelasyonunu içeren yöntemler, zıt spinli elektron çiftlerinin ani etkileşimlerini hesaplar. Bu yaklaşım, bazı sistemler için HF hesaplamalarından daha az hassas sonuç vermesine sebep olur.

2.2.2.1 Atomlar için Hartree-Fock (HF) Yöntemi

N elektronlu kararlı bir sistemin enerjisini ve dalga fonksiyonunu bulmak için $\hat{H}$ işlemcisini ve bu işlemciye ait özfonksiyonları (ψ) ve özdeğerleri (E) hesaplamak gerekir. Bu problemi çözmek için en uygun yaklaşımlardan birisi varyasyon Ritz yöntemidir.

$$E = \min(H\tilde{\psi}, \tilde{\psi}) \quad (2.2)$$

$\tilde{\psi}$ fonksiyonları normalize edilmiş fonksiyonlardır. Ritz yönteminde çözümlerin başarısı başlangıç temel fonksiyonlarına bağlıdır. Başlangıçta tek elektronlu ortonormalize edilmiş fonksiyonlar $\tilde{\psi}$ alınır.

$$\psi_1(r, \sigma), \psi_2(r, \sigma), \dots, \psi_q(r, \sigma) \quad (2.3)$$

Bu tek elektronlu fonksiyonlardan (ψ), N elektronlu fonksiyonlar oluşturulabilir.

$$\Phi_{i_1 \dots i_N}(r_1, \sigma_1, \dots, r_N, \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\psi_{i_1}(r_1, \sigma_1), \dots, \psi_{i_N}(r_N, \sigma_N)) \quad (2.4)$$

Bu $\tilde{\psi}$ fonksiyonları başlangıç temel fonksiyonların lineer bileşimi olarak oluşturulabilir.

$$\tilde{\psi} = \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_N} C_{i_1 \dots i_N} \Phi_{i_1 \dots i_N} \quad (2.5)$$

Bu fonksiyonlardaki $C_{i_1 \dots i_N}$ katsayıları keyfi parametrelerdir ve ψ_i fonksiyonları varyasyon prensibinden faydalanarak bulunabilir. Pratik açıdan hesaplamalarda tek elektronlu fonksiyonların minimum bir kümesi alınabilir. Yukarıdaki denklemler çeşitli HF varyasyonlarını içerir. HF yöntemini, atomlarda uygulayabilmek için, iki tane şart vardır (McWeeny R., 1950).

1.Koşul: Merkezi alan yaklaşımı: Tek elektronlu fonksiyonu (ψ_i) düşünelim.

$$\psi_{nl\mu}(r, \sigma) = \frac{1}{r} R(nl, r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \theta_{\mu}(\sigma) \quad (2.6)$$

Varyasyon prensibine göre, sadece radyal $R(nl)$ dalga fonksiyonlarını bulmak gerekecek, çünkü radyal dalga fonksiyonları r parametresine bağlıdır. Bu şart problemi çok basitleştirir ve HF denklemlerinin çözümleri her bir atoma uygulanabilir. Sabit tutulmuş $R(nl)$ ve farklı μ, ϑ parametleri içeren (2.6) eşitliğindeki fonksiyon elektron kabuğunu oluşturur.

2.Koşul: Başlangıç fonksiyonu, belli bir elektron konfigürasyonu, $K = (n_1 l_1)^{N_1} (n_2 l_2)^{N_2} \dots (n_t l_t)^{N_t}$ ve ^{2S+1}L terimine göre oluşturulmuştur. Bu, tek elektronlu fonksiyonların kümesi aynı kabuklarda bulunan fonksiyonların birleştirilmesinden meydana gelir. Bu konfigürasyonu oluşturan N elektronlu fonksiyonların kümesi

$$\det \Phi(n^1 l^1 m^1 \mu^1 \dots n^N l^N m^N \mu^N)$$

şeklinde yazılabilir. Determinantın içindeki N_1 tek elektronlu fonksiyon $n_1 l_1$ kabuğuna ait, N_2 tek elektronlu fonksiyon ise $n_2 l_2$ kabuğuna aittir.

Ayrıca başlangıç ψ fonksiyonlarının aşağıdaki denklemleri sağlaması gerekmektedir.

$$L^2 \tilde{\psi} = L(L+1) \tilde{\psi},$$

$$S^2 \tilde{\psi} = S(S+1) \tilde{\psi},$$

$$L_z \tilde{\psi} = M_L \tilde{\psi},$$

$$S_z \tilde{\psi} = M_S \tilde{\psi},$$

$$\Phi(n^1 l^1 m^1 \mu^1 \dots n^N l^N m^N \mu^N) \quad \text{determinantlarının,} \quad M_L = \sum m^j \quad \text{ve}$$

$M_S = \sum \mu^j$ şartlarına göre yukarıdaki son iki denklemi sağlaması gerekmektedir.

Ancak bu determinantlar genel olarak L^2 ve S^2 operatörlerinin özfonksiyonları değildir. $C(LSM_L M_S)(l^1 m^1 \mu^1 \dots l^N m^N \mu^N)$ katsayıları öyle seçilir ki fonksiyonların lineer bileşimleri L^2 ve S^2 operatörlerinin özfonksiyonları olur:

$$\psi(K, LSM_L M_S) =$$

$$\sum_{\substack{m^1 + \dots + m^N = M_L \\ \mu^1 + \dots + \mu^N = M_S}} C(LSM_L M_S)(l^1 m^1 \mu^1 \dots l^N m^N \mu^N) \phi(n^1 l^1 m^1 \mu^1 \dots n^N l^N m^N \mu^N) \quad (2.7)$$

Eğer ^{2S+1}L terimi tek katlı bir terimse katsayılar çok kolay bulunur. Bu durumda (1. 2) denklemindeki fonksiyon $\tilde{\psi} = \psi(K, LSM_L M_S)$ şeklinde yazılabilir.

Eğer terim katlı ise başlangıç fonksiyonu şeklinde yazılabilir.

$$\tilde{\psi} = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \psi(K, \sigma LSM_L M_S).$$

Burada α indeksi eşdeğer terimleri ifade eder. Bundan sonra sadece tek katlı terimler incelenecektir.

Birinci aşamada atomun dalga fonksiyonlarının hesaplanması için ortalama enerjinin hesaplanması gerekir.

$$E(K, LS) = \langle K, LSM_L M_S | \hat{H} | K, LSM_L M_S \rangle$$

(2.7) denklemindeki bazı fonksiyonların ihmal edilebilmesi için Slater Köşegen Toplam Metodu olarak bilinen çok iyi bir yöntemler vardır (Kimball, G. E., 1957; Slater, J. C., 1963).

$$\sum_{\substack{L \geq M_L \\ S \geq M_S}} E(K, LS) = \sum_{\substack{m^1 + \dots + m^N = M_L \\ l^1 + \dots + l^N = M_S}} \langle n^1 l^1 m^1 \mu^1 \dots n^N l^N m^N \mu^N | \hat{H} | n^1 l^1 m^1 \mu^1 \dots n^N l^N m^N \mu^N \rangle$$

(2. 8)

Eşitliğin sol tarafındaki ($\cdot$) işareti K konfigürasyonunda bulunan L ve S parametrelerine göre, toplamın yapıldığını gösterir. (2. 4) denklemi M_L ve M_S farklı değerlerine göre $E(K, LS)$ bağlı olarak lineer bileşimler şeklinde yazılmıştır. $E(K, LS)$ ye göre bu denklemlerin çözümü $\hat{H}$ operatörün tek

determinantlı köşegen matris elemanlarını oluşturur. Tek elemanlı köşegen matris determinantlarının çözümü oldukça basittir.

Sonuçta, HF yaklaşımına göre radyal $R(nl,r)$ fonksiyonlar göz önüne alınarak, K konfigürasyonuna ait tek katlı terimi ^{2S+1}L olan ortalama enerjisi (2.9) eşitliği ile verilir.

$$\begin{aligned}
 E(K,LS) = & \sum_{nl} \left\{ N_{nl} \left[T(nl) + Q(nl) + \frac{1}{2} (N_{nl} - 1) F_0(nl, nl) \right] \right\} \\
 & - \sum_{k>0} \gamma_{kl'}^F F_k(nl, nl) + \sum_{nl < n'l'} \{ N_{nl} N_{n'l'} F_0(nl, n'l') \} \\
 & - \sum_{k<0} \gamma_{kl'}^F F_k(nl, n'l') - \sum_{k<0} \gamma_{kl'}^G G_k(nl, n'l'), \quad (2.9)
 \end{aligned}$$

Burada,

$$T(nl) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \left[\left(\frac{dR(nl)}{dr} \right)^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} R^2(nl) \right] dr$$

$T(nl)$, nl kabuğunda bulunan elektronun kinetik enerjisidir.

$$Q(nl) = Z \int_0^\infty \frac{R^2(nl)}{r} dr$$

$Q(nl)$, nl kabuğundaki elektronun ve Z yüklü kütlenin etkileşim enerjisidir.

$$F_k(nl, n'l') = \int_0^\infty \int_0^\infty R^2(nl, r) \frac{r^k}{r^{k+1}} \begin{matrix} < \\ > \end{matrix} R(nl, r') R(n'l', r') dr dr',$$

$$G_k(nl, n'l') = \int_0^\infty \int_0^\infty R(nl, r) R(n'l', r') \frac{r^k}{r^{k+1}} \begin{matrix} < \\ > \end{matrix} R(nl, r') R(n'l', r') dr dr',$$

$F_k(nl, n'l')$ kulon ve $G_k(nl, n'l')$ değiş tokuş integralleri, (nl) ve $(n'l')$ kabuklarında bulunan elektronların birbirleriyle etkileşim enerjisini verir. γ katsayısı, 3 küresel fonksiyonun karışık integral bileşimine, elektron elektron konfigürasyonuna ve terimine bağlıdır.

İkinci aşama, atomun dalga fonksiyonlarının hesaplanmasına, fonksiyonel değerlerin $E(K, L, S)$ bulunmasına bağlıdır ve aşağıdaki şartları sağlamalıdır.

$$\int_0^\infty R^2(nl) dr = 1 \quad (2.10)$$

$$\int_0^\infty R^2(nl) R(n'l') dr = 0 \quad (2.11)$$

$$R(nl, 0) = 0 \quad (2.12)$$

Bu problem ancak yaklaşım metotları ile çözülebilir. Denklemlerin sayısal çözümlesinde Ritz metodu en çok kararlı durumlara uygulanır.

2.2.2.2. Moleküller için Hartree-Fock Yöntemi

Moleküler sistemlerin teorik olarak incelenmesinde, elektronik yapının hesaplanması önemlidir. Moleküler hesaplamaların atomik hesaplamalardan farkı, moleküllerde merkez sisteminin olmaması ve tek merkezli integrallerin yerine çok merkezli integrallerin hesaplamasının gerekli olmasıdır. Çoğu moleküllerin temel hali kapalı elektron sistemlerde uygulanır. HF kapalı kabuk (sınırlı) varyasyon yaklaşımında, dalga fonksiyonu tek determinanlı dalga fonksiyonu şeklinde yazılabilir. $N/2$ orbitalinde N elektron bulunduran bir sistem için HF denklemlerinin türetilmesi ilk defa Roothaan ve Hall (1951) tarafından önerilmiştir. Roothaan ya da Roothann-Hall denklemleri olarak bilinir.

Roothaan-Hall Yöntemi

Roothann-Hall, kapalı kabuk HF yönteminde sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonu ψ_{HF} , tek elektronlu antisimetrik dalga fonksiyonlarının (ϕ_p) çarpımı ile ifade edilir ve bu fonksiyonlara moleküler orbital (MO) fonksiyonu denir. Her biri MO de spinleri zıt olan iki tane elektron bulunduğu düşünülürse bu durumda çok elektronlu dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\psi_{HF}(1, 2, \dots, N) = \sqrt{\frac{1}{N!}} |\phi_1(1)\alpha(1) \phi_2(2)\beta(2) \dots \phi_{N/2}(N-1)\alpha(N-1) \phi_{N/2}(N)\beta(N)|$$

(2.13)

Tek elektronlu dalga fonksiyonu σ_p ortonormalizasyon olarak bir taban oluşturur.

$$\int \varphi_p^*(1) \varphi_q(1) dV_1 = \delta_{pq} \quad (2.14)$$

Bu durumda ortalama toplam elektron enerjisi (atom birimi cinsinden) aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$E = 2 \sum_{p=1}^{N/2} \int \varphi_p^*(1) \hat{h}_1 \varphi_p(1) dV_1 +$$

$$\sum_{p,q=1}^{N/2} \left\{ \int 2 \int \varphi_p^*(1) \varphi_p(1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \varphi_q^*(2) \varphi_q(2) dV_1 dV_2 - \int \varphi_p^*(1) \varphi_q(1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \varphi_q^*(2) \varphi_p(2) dV_1 dV_2 \right\}$$

(2.15)

Burada $\hat{h}_1$ çekirdeğin sabit olarak kabul edildiği alandaki elektron Hamiltonianıdır.

$$\hat{h}_1 = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_A \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|}$$

Burada kütleler R_A noktasında bulunur ve Z_A yükünü taşır. Molekülü oluşturan bütün çekirdeklerin toplamı alınır. $\hat{h}_1$ operatörü kor (core) Hamiltonianı olarak bilinir.

Tek elektronlu (φ_p) fonksiyonlarını bulmak için, (2.13) şartlarına göre (2.14) fonksiyoneli minimize edilerek integral diferansiyel denklemleri elde edilir. Aşağıdaki gibi yazılan bu denklemler HF denklemleri olarak bilinir.

$$\hat{h}_1 \varphi_P(1) + \sum_{Q=1}^{N/2} \left\{ \left(\int \varphi_Q^*(2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \varphi_Q(2) dV_2 \right) \varphi_P(1) - \left(\int \varphi_P^*(2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \varphi_P(2) dV_2 \right) \varphi_Q(1) \right\} = \varphi_P(1) \varepsilon_P \quad (2.16)$$

Burada $P=1,2,\dots,N/2$

Pratik olarak bu problemlerin çözümü için yaklaşım yöntemleri kullanılır. Sık kullanılan Roothaan Yönteminde, (φ_P) MO fonksiyonları, sabit tutulmuş taban fonksiyonlarının lineer kombinasyonları olarak yazılır. NO : Taban fonksiyonların sayısıdır.

$$\varphi_P = \sum_{I=1}^{NO} \chi_I c_{IP}$$

Tek elektronlu fonksiyonlara göre (2.14) denkleminin minimizasyonu MO katsayılarından oluşmuş denklem sistemini verir ve bu denklemler Roothaan denklemleri (Roothaan, C. 1951) olarak bilinir ve matris şeklinde aşağıdaki gibi yazılır. Bu eşitlikteki her bir element matristir. E orbital enerjilerinin köşegen matrisidir. Matristeki her bir E değeri, moleküler orbitalin tek-elektron orbital enerjisini göstermektedir.

$$FC=SCE \quad (2.17)$$

$$F_{IJ} = h_{IJ} + \sum_{K,L=1}^{n=NO} P_{KL} \left([IJ|KL] - \frac{1}{2} [IK|LJ] \right)$$

Burada h_{IJ} Fock matris elemanlarıdır. P_{KL} yoğunluk matrisidir.

$$S_{IJ} = \int \chi_I^*(1) \chi_J(1) dv_1$$

Burada S_{IJ} : çakışma integralleridir.

$$h_{IJ} = \int \chi_I^*(1) \hat{h}_1 \chi_J(1) dv_1$$

Burada h_{IJ} : kor Hamiltonianın matris elemanlarıdır.

Taban fonksiyonlarına göre oluşturulmuş elektron elektron etkileşim integralleri aşağıdaki gibidir.

$$[IJ|KL] = \int \chi_I^*(1) \chi_J(1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \chi_K^*(2) \chi_L(2) dv_1 dv_2$$

Yoğunluk matrisi elemanlarının bağ mertebeleri aşağıdaki gibi yazılabilir. Sadece dolu orbitallerin katsayıları alınır ve her bir orbitalde iki elektron olduğundan ikiyle çarpılır.

$$P_{KL} = 2 \sum_{p=1}^{N/2} C_{KP} C_{LP}^* \quad (2.18)$$

Eşitlik 2-17 de Fock matrisi ve C matrisi NxN kare matristir. E , elementlerin orbital enerjileri olan bir köşegen matristir. Eşitlikten de görüleceği gibi her iki taraf moleküler orbital katsayılarına (C_{IJ}) bağlıdır. O halde eşitlik lineer değildir ve iterasyon yöntemi kullanılmaktadır.

SCF yöntemi HF enerjisinin varyasyonunun tüm orbital varyasyonlarına göre sabit olduğu bir çözüm üretir. Yani moleküler orbital katsayılarına göre enerjinin ilk türevi sıfırdır. Bu çözümün bir enerji minimumuna karşılık geldiğinden emin olmak

için katsayılara göre enerjinin ikinci türevi de hesaplanabilir. Bu dolu MO lerin sayısı ve boş MO lerin sayısının çarpımı büyüklüğünde bir matrisdir. Bir enerji minimumu olabilmesi için bu matrisin tüm özdeğerlerinin pozitif olması gerekir. Eğer bu pozitif ise çözüm bir minimumdur. Negatif bir özdeğer bir elektronun, daha düşük enerjili bir duruma geçmek için dolu bir orbitalden boş bir orbitale uyarılması ile olabilir. Bu durumda çözüm kararlı değildir. Fakat bu durumla çok nadir karşılaşılır. Bitiş noktasında genellikle enerji minimumdur. Sonuçta elde edilen HF enerjisi, kullanılan temel fonksiyonlarına da oldukça bağlıdır (Frank Jensen, 1999).

Molekülün adyabatik modelinde HF yöntemi kullanılarak bazı molekülün temel fiziksel parametreleri hesaplanabilir.

Elektronik enerjisi;

Kütle kütle itme enerjisi;

Sistemin toplam enerjisi;

Elektronların kinetik enerjisi;

Molekülün dipol momenti;

Molekülün quadrapol momenti;

Kütlelerde elektrik alanının potansiyeli.

Bu parametreler hesaplandığında dalga fonksiyonun ne kadar iyi sonuçlar verdiği görülür.

2.2.2.3. Elektron Korelasyonu

Elektronların hareketleri arasındaki ilişkiler elektron korelasyonu olarak bilinir. Hartree-Fock teorisi, moleküler sistem içindeki zıt spinli elektronların hareketleri arasındaki ilişkileri açıklamakta yetersizdir. Bir moleküler sistemdeki elektronlar diğer elektronların hareketlerini etkiler. HF hesaplamaları bu etkiyi ortalama bir etki olarak kabul eder ve her bir elektronu göz önüne alır, fakat elektron çiftlerinin anlık etkileşimlerini göz önüne almaz. Bu nedenle, Hartree-Fock teorisi kullanılarak yapılan bir hesaplama da moleküler sistem için elde edilen toplam elektronik enerji (HF enerjisi) en doğru ya da en düşük enerji değildir. Temel setler büyütülerek HF enerjisinin daha düşük bulunacağı açıktır. Ardışık iki temel set arasındaki HF enerjisi aynı olduğunda, incelenen sistem için doğru dalga fonksiyonunun (ψ_{HF}) bulunduğu düşünülür; böylece en iyi HF enerjisine ulaşılmış olur. Bu aşamadan sonra temel setin büyütülmesi HF enerjisinin değerini değiştirmez. HF enerjisinin değişmediği bu nokta Hartree-Fock sınırı olarak ifade edilir.

Elektron korelasyonu hesaba katıldığında, Hartree-Fock sınırında elde edilen enerji değerinden daha düşük enerji değerine ulaşılır. Çünkü, elektron korelasyonu elektronların birbirleriyle etkileşmesinden kaynaklanan ekstra bir enerji meydana getirir ve bu enerji korelasyon enerjisi (E_C) olarak tanımlanır. E_C , sistemin deneysel enerjisiyle (non-rölativistik, E_0), Hartree-Fock sınırında elde edilen HF enerjisi arasındaki fark olarak aşağıdaki gibi ifade edilir (Koch, ve diğ., 2001).

$$E_C = E_0 - E_{HF} \quad (2.19)$$

Elektron korelasyonu içeren Møller-Plesset Pertürbasyon (MP) teorisi ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi geliştirilmiştir.

2.2.2.4. Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisi

1934 yılında Møller ve Plesset adlı bilim adamları tarafından geliştirilen ve elektron korelasyonunu içeren bu teoriye göre, Schrödinger eşitliğinde ifade edilen Hamiltonian işlemcisi iki kısma ayrılır:

$$H_{\lambda} = H_0 + \lambda V \quad (2.20)$$

Eşitlik (2.20)'deki H_0 tek elektron için yazılan Fock işlemcilerinin toplamına eşittir.

$$H_0 = \sum_i F^i \quad (2.21)$$

λV terimi ise H_0 'a sistemdeki elektronlar tarafından uygulanan düzensizliği ifade eder.

$$\lambda V = \lambda(H - H_0) \quad (2.22)$$

V düzensizlik işlemcisidir ve potansiyel enerjiye bağlı değildir. λ 'ya bağlı olarak elektronlar arasındaki ilişkileri içine alan bir sistemin enerjisi E_{λ} ve

dalga fonksiyonu Ψ_{λ} tekrar tanımlanır ve Schrödinger eşitliğinde yerine yazılırsa, aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\Psi_{\lambda} = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots$$

$$E_{\lambda} = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (2.23)$$

$$(H_0 + \lambda V)(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots)$$

Eşitlik (2.23)'deki $\Psi^{(0)}$ Hartree-Fock dalga fonksiyonunu, $E^{(0)}$ ise (2.21) nolu eşitlikteki tanımlanan tek elektron enerjilerini (ε_i) ifade eder. Bu nedenle birinci derecedeki Møller-Plesset enerjisi aynı zamanda Hartree-Fock enerjisine karşılık gelir, λ 'ya bağlı olarak Møller-Plesset Pertürbasyon teorisi MP2, MP3, MP4 şeklinde tanımlanır. Örneğin MP2, ikinci dereceden Møller-Plesset Pertürbasyon teorisi olarak ifade edilir. MP teorisi kullanılarak yapılan *ab initio* hesaplamalarında daha güvenilir sonuçlar elde edilir. MP hesaplamaları, oldukça uzun zaman aldığından genellikle bu tür hesaplamalar daha çok single-point enerji hesaplamalarında kullanılır.

2.2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

DFT yöntemleri, kuantum kimyasında en yaygın şekilde kullanılan *ab-initio* yöntemlerinden (Yarkony, D.R. 1995) biridir. Önceki bölümlerde verildiği gibi, çekirdek ve elektronları nokta kütleler olarak kabul edilirse (spin orbital etkileşimini ve diğer rölativistik etkileşimleri ihmal edilirse), o zaman moleküler Hamiltonian aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\hat{H} = \frac{\eta^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\eta^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > 0} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j > i} \frac{e'^2}{r_{ij}}$$

(2.24)

Burada α ile β çekirdeği ve i ile j elektronları ifade eder. İlk terim çekirdeğin kinetik işlemçisidir (T_ζ). İkinci terim elektronun kinetik enerjisi (T_e) işlemçisidir. Üçüncü terim atom numarası Z_α ve Z_β olan, α ve β çekirdeği arasında mesafesi $r_{\alpha\beta}$ olan çekirdekler arasındaki itme potansiyel enerjisidir ($V_{\zeta\zeta}$). Dördüncü terimi elektronu ve α çekirdeği arasında $r_{i\alpha}$ mesafesi olan çekirdek ve elektronlar arasındaki çekim potansiyel enerjisini gösterir ($V_{e\zeta}$). Son terim i ve j elektronları arasında r_{ij} mesafesi olan elektronlar arasındaki itmeyi potansiyel enerji (V_{ee}) işlemcisidir.

Tam hamiltonian kısaca aşağıdaki gibi gösterilir.

$$\hat{H} = T_\zeta + T_e + V_{\zeta\zeta} + V_{e\zeta} + V_{ee} \quad (2.25)$$

Çok atomlu bir molekül için, rölativistik olmayan, elektronik Hamiltonian aşağıdaki şekilde verilir.

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.26)$$

Çok elektronlu sistem için, tam elektronik Hamiltonian çekirdeğin kinetik enerji işlemcisi ve çekirdekler arasındaki itme potansiyel enerji işlemcisi ihmal edilerek atomik birimlerde aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.27)$$

n elektronlu molekülün elektronik dalga fonksiyonu $3n$ uzay ve n spin koordinatlarına bağlıdır. Hamiltonian işlemcisi (2.27) bir ve iki elektronlu uzaysal terimleri ihtiva ettiği için moleküler enerji sadece altı uzaysal koordinatı içeren terimlerle yazılabilir. Bir anlamda çok elektronlu molekülün dalga fonksiyonu ihtiyaç duyulandan daha fazla bilgi içerir ve fiziksel önemi yoktur. Bu durum, enerji ve diğer özellikleri hesaplamak için kullanılabilen ve dalga fonksiyonundan daha az değişkenler içeren fonksiyonların araştırılmasına neden olur.

DFT toplam enerji; kinetik enerji, sistemdeki bütün yüklü parçacıklar arasındaki klasik elektrostatik etkileşmeden kaynaklanan bir kulon enerjisi ve bütün çok parçacık etkileşmeleri kapsayan değiş-tokuş korelasyon enerjisi olarak bilinen bir terimden oluşur. DFT sinin HF yöntemiyle ortak yönleri vardır. DFT inde toplam elektron yoğunluğu, bir elektronlu dalga fonksiyonlarından meydana gelen bir elektronlu yoğunluklara ayrıştırılır. Bu bir elektronlu dalga fonksiyonları HF teorisinin dalga fonksiyonlarına benzerdir. Moleküler sistemler için DFT, HF yaklaşımına kıyasla bir moleküler orbital (MO) tanımlamayı gerektirir.

1964 de Walter Kohn, ve Hohenberg dejenere olmayan temel durum molekülüleri, temel durum moleküler enerji, dalga fonksiyonu ve diğer bütün moleküler elektronik özelliklerinin sadece üç değişkenin fonksiyonu olan temel durum elektron olasılık yoğunluğu ile $\rho_0(x,y,z)$ saptanabileceğini kanıtlamışlardır (Segal, G. A. 1977).

Temel durum elektronik enerjisi E_0 , ρ_0 ın bir fonksiyoneldir ve $E_0 = E_0[\rho_0]$ şeklinde yazılır. Burada kare parantez bir fonksiyonel ilişkiyi gösterir. DFT, E_0 ve diğer temel durum moleküler özellikleri elektron yoğunluğundan ρ_0 hesaplamaya çalışır.

Hohenberg-Kohn teoreminin kanıtı aşağıdaki gibidir. n elektronlu molekülün temel durum elektronik dalga fonksiyonu (2.26) eşitliğindeki tam elektronik Hamiltonianın bir özfonksiyonudur. Tam elektronik Hamiltonianın atomik birimler cinsinden aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(i) + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.28)$$

$$v(i) = \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} \quad (2.29)$$

i elektronu ve çekirdek arasındaki etkileşimin potansiyel enerjisi olan $v(i)$ niceliği, i elektronunun x_i , y_i , z_i koordinatlarına ve çekirdek koordinatlarına bağlıdır. Elektronik dalga fonksiyonu çekirdeğin sabit durumu için çözüldüğünden çekirdek koordinatları elektronik Schrödinger eşitliğinde değişmez. Bundan dolayı elektronik Schrödinger eşitliğindeki $v(i)$, vektör notasyonunu kullanarak gösterildiğinde sadece x_i , y_i , z_i nin bir fonksiyonudur. Tam elektronik Hamiltonian (2.24) elektron kinetik enerji, elektron-çekirdek etkileşimleri ve elektron-elektron itmeleri teriminin toplamıdır. Temel durum için (2.24) eşitliğinin ortalaması alındığında $E = \bar{T} + \bar{V}_{Ne} + \bar{V}_{ee}$ olur. Burada ortalamaları göstermek için notasyon uygunluğu olsun diye açısız parantez yerine üzerine çizgi konulmuştur. Bu eşitlikteki ortalama değerlerin her biri $\rho_0(\cdot)$ ve temel durum elektronik dalga fonksiyonu ile saptanan moleküler bir özelliktir. Bunun için bu ortalamaların her biri ρ_0 'ın fonksiyoneliidir (Rollin, ve diğ., 2000).

DFT de $v(i)$ 'ye i elektronuna etkiyen dış potansiyel denir, çünkü elektronların sistemi için dış yüklerle oluşturulur.

Dış potansiyel $v(i)$ ve n elektron sayısı belirtildiği zaman elektronik dalga fonksiyonu ve molekülün izin verilen enerjileri elektronik Schrödinger

eşitliğinin çözümleri olarak saptanır. Hohenberg ve Kohn, dejenere olmayan temel durum, temel durum elektron olasılık yoğunluğu $\rho_0(\cdot)$, dış potansiyel ve elektron sayısını saptadığını gösterir. Böylece, temel durum dalga fonksiyonu ve enerjisi (o madde için ve bütün uyarılmış durum dalga fonksiyonları ve enerjisi için) temel durum elektron yoğunluğu ile saptanır.

$\rho_0(\cdot)$ nin, dış potansiyel $v(i)$ yi saptadığını göstermek için bunun yanlış olduğunu ve her birinin aynı temel durum elektron yoğunluğunu ρ_0 veren, v_a ve v_b (bir sabitten daha fazla fark olan) olmak üzere iki dış potansiyelinin olduğunu farz edelim. $\hat{H}_a$ ve $\hat{H}_b$ $v_a(i)$ ve $v_b(i)$ ye uygun n elektron Hamiltonianı, (2.28) eşitliğindeki gibi olsun. Burada v_a ve v_b nin (2.29) eşitliği ile verilmesi gerekli değildir. Onlar herhangi bir dış potansiyel olabilir. $\psi_{o,a}$ ve $\psi_{o,b}$ ile $E_{o,a}$ ve $E_{o,b}$ normalize temel durum dalga fonksiyonları ve bu Hamiltonianlar için enerji olsun. $\hat{H}_a$, v_a sı (2.29) şeklinde verilen Hamiltonian olsa bile, $v_b(i)$ nin (2.29) şeklinde olması şart değildir, fakat i nin herhangi bir fonksiyonu olabilir. $\psi_{o,a}$ ve $\psi_{o,b}$ farklı fonksiyonlar olmalıdır, çünkü bir ilave sabitten daha fazla farklılandırılan Hamiltonianın özfonksiyonlarıdır. Temel durum dejenere değilse, deneme varyasyon fonksiyonu olarak kullanıldığı zaman gerçek temel durum enerjisini E_o veren gerçek temel durum dalga fonksiyonu olan sadece bir tane normalize fonksiyon vardır. Varyasyon teoremine göre, ψ_o 'dan farklı olan normalize iyi davranışlı herhangi bir fonksiyonun kullanımı varyasyon integralini E_o dan daha büyük yapacaktır. Yani eğer $\phi = \psi_o$ ve temel durum dejenere değilse, $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle > E_o$ dir. Bunun için $\hat{H}_a$ Hamiltonianı ile deneme fonksiyonu olarak $\psi_{o,b}$ kullanıldığı zaman aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$E_{o,a} < \langle \psi_{o,b} | \hat{H}_a | \psi_{o,b} \rangle = \langle \psi_{o,b} | \hat{H}_a + \hat{H}_b - \hat{H}_b | \psi_{o,b} \rangle = \langle \psi_{o,b} | \hat{H}_a - \hat{H}_b | \psi_{o,b} \rangle + \langle \psi_{o,b} | \hat{H}_b | \psi_{o,b} \rangle$$

$\hat{H}_a$ ve $\hat{H}_b$ Hamiltonianlarının sadece dış potansiyelleri v_a ve v_b farklı olduğundan

$\hat{H}_a - \hat{H}_b = \sum_{i=1}^n [v_a(r_i) - v_b(r_i)]$ olur ve aşağıdaki eşitlik yazılır.

$$E_{o,a} < \left\langle \psi_{o,b} \left| \sum_{i=1}^n [v_a(r_i) - v_b(r_i)] \right| \psi_{o,b} \right\rangle + E_{o,b}$$

$v_a(r_i)$ ve $v_b(r_i)$ nicelikleri bir elektron işlemcileridir ve

$$\left[\int \psi^* \sum_{i=1}^n B(r_i) |\psi\rangle d\tau = \int \rho(r) B(r) dr \right] \quad (2.30)$$

Eşitliğini kullanarak aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$E_{o,a} < \int \rho_{o,b}(r) [v_a(r) - v_b(r)] dr + E_{o,b} \quad (2.31)$$

İntegrasyon $\psi_{o,b}$ üzerinde yapıldığı için $\psi_{o,b}$ dalga fonksiyonuna uygun $\rho_{o,b}$ elektron yoğunluğu elde edilir ve a ile b değiştirilirse aynı sebeplerden dolayı aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$E_{o,b} < \int \rho_{o,a}(r) [v_b(r) - v_a(r)] dr + E_{o,a} \quad (2.32)$$

İki farklı dalga fonksiyonu aynı elektron yoğunluğunu verir $\rho_{o,a} = \rho_{o,b}$ hipotez ile $\rho_{o,a} = \rho_{o,b}$ yerine konulur ve (2.31) ve (2.32) eşitsizlikleri toplandığında iki integral birbirini yok eder. $E_{o,a} + E_{o,b} < E_{o,b} + E_{o,a}$. Bu sonuç yanlıştır. Başlangıçtaki, iki farklı dış potansiyeli aynı temel durum elektron

yoğunluğunu üretebilir kabulü yanlış olmalıdır. Böylece, temel durum elektron yoğunluğu ρ_0 dış potansiyeli (enerjinin sıfır seviyesini basitçe etkileyen ilave sabitlerle) ve elektron sayısını saptar. ρ_0 moleküler elektronik Hamiltonianı, temel durum dalga fonksiyonunu, enerjiyi ve diğer özellikleri saptar.

Temel durum elektronik enerjisi E_o , $\rho_0(\cdot)$ fonksiyonunun bir fonksiyoneli ve $E_o = E_v[\rho_o]$ şeklinde yazılır. Burada v alt endeksi, farklı moleküller için farklı olan $v(\cdot)$ dış potansiyeline E_o ın bağıllığını belirtir.

$$E_o = E_v[\rho_o] = \bar{T}[\rho_o] + \bar{V}_{Ne}[\rho_o] + \bar{V}_{ee}[\rho_o]$$

(2.24) eşitliğinde $\bar{V}_{Ne} = \sum_{i=1}^n v(\cdot_i)$ şeklindedir.

Burada $V(\cdot_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$ dir ve birimler atomik birimlerdir. Böylece,

$$\bar{V}_{Ne} = \langle \psi_o \left| \sum_{i=1}^n v(\cdot_i) \right| \psi_o \rangle = \int \rho_o(\cdot) v(\cdot) d\cdot \quad (2.33)$$

Burada (2.30) eşitliği kullanılmıştır. $v(\cdot)$, noktasına yerleştirilmiş elektronun çekirdek çekim potansiyel enerjisidir. Böylece $\bar{V}_{Ne}[\rho_o]$ bilinir, fakat $\bar{T}[\rho_o]$ ve $\bar{V}_{ee}[\rho_o]$ fonksiyonelleri bilinmez. Aşağıdaki eşitlikler vardır.

$$E_o = E_v[\rho_o] = \int \rho_o(\cdot) d\cdot + \bar{T}[\rho_o] + \bar{V}_{ee}[\rho_o] = \int \rho_o(\cdot) v(\cdot) d\cdot + F[\rho_o] \quad (2.34)$$

Fonksiyonel $F[\rho_o] = \bar{T}[\rho_o] + \bar{V}_{ee}$ dir ve dış potansiyelden bağımsızdır. (2.34) eşitliği ρ_0 dan, E_o 'ı hesaplamak için pratik bir yol değildir, çünkü fonksiyonel $F[\rho_o]$ bilinmemektedir.

Hohenberg ve Kohn teoremlerini dejenere olmayan temel durumlar için ispatlamışlardır. Sonradan Levy dejenere temel durumlar içinde teoremi kanıtlamıştır. Kohn-Sham Yöntemiyle temel durum elektron yoğunluğunu $\rho_0(\cdot)$ biliyorsak, Hohenberg-Kohn teoremi moleküler dalga fonksiyonuna sahip olmaksızın ρ_0 dan bütün temel durum moleküler özellikleri hesaplamanın prensipte mümkün olduğunu anlatır.

Hohenberg-Kohn Varyasyon Teoremi

(2.34) eşitliğine bakıldığında Hohenberg ve Kohn tarafından kanıtlanan ve Kohn ve Sham'ın geliştirdiği bir yaklaşıma ihtiyaç olduğu görülür. Bütün ρ_{tr} ler için $\rho_{tr}(\cdot) \geq 0$ ve $\int \rho_{tr}(\cdot) d\tau = n$ şartını sağlayan her bir deneme yoğunluk fonksiyonu $\rho_{tr}(\cdot)$ nin $E_0 \leq E_v[\rho_{tr}]$ şartlarını sağladığını Hohenberg ve Kohn ispatlamıştır. Burada E_v , (2.34) eşitliğindeki enerji fonksiyoneldir. $E_0 = E_v[\rho_0]$ olduğu için doğru temel durum elektron yoğunluğu, $E_v[\rho_{tr}]$ enerji fonksiyoneli minimize eder. Burada ρ_0 doğru temel durum elektron yoğunluğudur. ρ_{tr} , n için yukarıdaki integrasyonun iki şartını sağlamalı ve negatif olmamalıdır. Hohenberg-Kohn teoremi ile ρ_{tr} , v_{tr} dış potansiyeli saptanır ve sonra ρ_{tr} yoğunluğuna uygun ψ_{tr} dalga fonksiyonu saptanır. Gerçekten bu sadece ρ_{tr} ye uygun anti-simetrik dalga fonksiyonu verecek dış potansiyel v_{tr} mevcutsa doğrudur. Bu şartları sağlarsa v nin nicelik olduğu söylenebilir. Bütün ρ_{tr} ler nicelik değildir. Bu DFT uygulamalarında güçlülere neden olmamıştır. Levy Hohenberg-Kohn teoremini v niceliğini elimine edecek şekilde yeniden formüle etmiştir (Dunning, T. H., 1970) . Hamiltonianı $\hat{H}$ olan bir molekül için deneme dalga fonksiyonu olarak ρ_{tr} ye uygun dalga fonksiyonunu kullanırsa, varyasyon teoremi bu durumda aşağıdaki şekilde olur.

$$\left\langle \psi_{t,r} \left| \hat{H} \right| \psi_{t,r} \right\rangle = \left\langle \psi_{t,r} \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^n v(\cdot)_b \right| \psi_{t,r} \right\rangle \geq E_o = E_v[\rho_0] \quad (2.35)$$

Ortalama kinetik ve potansiyel enerji elektron yoğunluğunun fonksiyoneliidir gerçeği ve (2.33) eşitliğinde ψ_0 dalga fonksiyonu yerine ψ_{tr} dalga fonksiyonu kullanıldığında aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\bar{T}[\rho_{tr}] + \bar{V}_{ee}[\rho_{tr}] + \int \rho_{tr}(\cdot) v d\cdot \geq E_o = E_v[\rho_0] \quad (2.36)$$

Bu eşitlikteki birinci terim ($T_s[\rho]$), birbirleriyle etkileşime girmeyen elektronlara ait kinetik enerji terimidir. KS teoreminde, etkileşime girmeyen her bir elektron için spin fonksiyonlarına bağlı olarak moleküler spin orbitali (ϕ_i) tanımlanır ve bu orbitaller Kohn-Sham orbitalleri (ϕ_i^{KS}) olarak bilinirler. İkinci terim Hohenberg–Kohn teoreminde tanımlanan terimle aynıdır. (2.24) no’lu eşitlikte elektronlar arasındaki etkileşimler sadece üçüncü ve dördüncü terimlerde tanımlanmıştır. Toplam elektronik enerjiye en fazla katkı ilk üç terimden gelmektedir. Dördüncü terimde ifade edilen $E_{xc}[\rho]$ teriminin katkısı küçük ve değerlendirilmesi zordur. DFT hesaplamalarının temel amacı, $E_{xc}[\rho]$ ’yi iyi bir şekilde ifade etmektir. Her bir terim elektron olasılık yoğunluğuna bağlı olarak aşağıdaki gibi ifade edilir. r tek elektronun bulunduğu hacmin yarıçapını gösterir. ρ_0 ve ρ_{tr} fonksiyonları farklı olmasına rağmen, (2.33) ve (2.34) eşitliğindeki $\bar{T}$ ve $\bar{V}_{ee}$ fonksiyonelleri aynıdır. (2.34) eşitliğinin sol tarafı (2.33) denkleminde sadece ρ_{tr} yerine ρ_0 in yerleştirilmesi kadar farklıdır. (2.33) eşitliğinde ρ_0 yerine ρ_{tr} yerleştirildiği zaman (2.34) denkleminde $E_v[\rho_{tr}] \geq E_v[\rho_0]$ elde edilir. Herhangi bir deneme elektron yoğunluğu temel durum elektron yoğunluğundan daha düşük temel durum elektron enerjisi veremeyeceği açıklanmış oldu.

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i (\phi_i^{KS} | \nabla^2 | \phi_i^{KS}) \quad (2.37)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (2.38)$$

$$E_{XC}[\rho] = \underbrace{T[\rho] - T_s[\rho]}_{\Delta T} + \underbrace{V_{ee} - J[\rho]}_{\Delta V_{ee}} \quad (2.39)$$

Eşitlik (2.37)'de tanımlanan değiş-tokuş korelasyon enerjisi E_{XC} , kinetik korelasyon (ΔT) ve Coulomb korelasyon (ΔV_{ee}) enerjisi terimlerinden oluşmaktadır. KS teoreminde, etkileşime girmeyen elektron yoğunluğu (ρ_s) ile molekülün temel durumdaki elektron yoğunluğunun (ρ) eşit olduğu kabul edilir. N elektronlu bir sistemin elektron olasılık yoğunluğu aşağıdaki eşitlikle gösterilir.

$$\rho(r) = \rho_s(r) = \sum_i^N |\phi_i^{KS}(r)|^2 \quad (2.40)$$

Hohenberg-Kohn teoreminde, toplam elektronik enerjiyi minimize etmek için değişim yönteminden yararlanılır. Deneme elektron olasılık yoğunluğu ($\tilde{\rho}$) tanımlanarak toplam elektronik enerji $E[\tilde{\rho}]$ bulunur. Deneme elektron olasılık yoğunluğu ile bulunan $E[\tilde{\rho}]$ 'in temel durum (gerçek) elektronik enerjiden ($E[\rho]$) daima büyüktür ($E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho]$). Kısaca bu teoremden, elektron olasılık yoğunlukları değiştirilerek temel durum elektronik enerjinin bulunabileceği ifade edilmektedir. KS teoreminde ise, elektron olasılık yoğunluğu yerine Kohn-Sham orbitalleri (ϕ_i^{KS}) değiştirilerek temel durum elektronik enerjinin bulunabileceği ifade edilmektedir. Sistem için en

uygun ϕ_i^{KS} orbitalleri bulunduktan sonra Kohn-Sham orbital enerjisi, ε_i^{KS} , aşağıdaki eşitlikler yardımıyla bulunur. Bu eşitlikler Kohn-Sham eşitlikleri olarak bilinir.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\zeta e}(r) + v_J(r) + v_{xc}(r) \right] \phi_i^{KS}(r) = \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(r) \quad (2.41)$$

$$v_{\zeta e}(r) = -\sum_A \frac{Z_A}{r_A} \quad (2.42)$$

$$v_J(r) = \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 \quad (2.42)$$

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(r)}{\partial \rho} \quad (2.43)$$

(2.43) no'lu eşitlikte tanımlanan v_{xc} , değiş-tokuş korelasyon potansiyelidir ve değiş-tokuş korelasyon enerjisinin elektron olasılık yoğunluğuna göre türevi olarak ifade edilir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi E_{xc} , değiş-tokuş (E_x) ve korelasyon (E_c) enerjisi şeklinde iki terime ayrışır. Bu iki terimin toplamı şeklinde aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E_{xc} = E_x + E_c = \int \rho(r) \varepsilon_x[\rho(r)] dr + \int \rho(r) \varepsilon_c[\rho(r)] dr \quad (2.44)$$

Son yıllarda, E_{xc} 'in tanımlanabilmesi için üç farklı yaklaşım geliştirilmiştir. Bu yaklaşımlarda elektron yoğunluğuna bağlı olarak değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonelleri (E_{xc}^{DFT}) türetilmiştir. Bu yaklaşımlardan birincisi, uniform elektron gazı teorisi olarak bilinen bir modele dayalı yoğunluk yaklaşımıdır. Bu yaklaşım lokal yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA) olarak bilinir ve kapalı kabuğa sahip sistemler için geçerlidir. Uniform elektron gazı teorisinde, elektron yoğunluğu sabittir ve yük yoğunluğunun bir molekülde son derece yavaş değiştiği kabul edilir. LDA

yaklaşımında molekülün lokalize bir bölümü uniform elektron gazı gibi davranır. E_{XC} , LDA yaklaşımında aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho] dr \quad (2.45)$$

(2.45) no'lu eşitlikte $\varepsilon_{XC}[\rho]$ terimi, yoğunluğu ρ olan uniform elektron gazındaki her bir elektron için değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonellerinin toplamına eşittir.

$$\varepsilon_{XC}[\rho] = \varepsilon_X[\rho] + \varepsilon_C[\rho] \quad (2.46)$$

(2.46) nolu eşitlikteki $\varepsilon_X[\rho]$ ve $\varepsilon_C[\rho]$ her bir elektron başına düşen enerjiyi ifade eder. LDA yaklaşımında, değiş-tokuş enerji fonksiyoneli ($\varepsilon_X[\rho]$) ve değiş-tokuş enerjisi (E_X) aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$\begin{aligned} \varepsilon_X^{LDA}[\rho] &= -C_X \rho^{1/3} \\ E_X^{LDA}[\rho] &= -C_X \int \rho^{4/3}(r) dr \\ C_X &= \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \end{aligned} \quad (2.47)$$

Korelasyon enerjisi fonksiyoneli $\varepsilon_C[\rho]$ ise Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) tarafından ρ 'nun komplike fonksiyonu olarak tanımlanmıştır.

$$\varepsilon_C[\rho] = \varepsilon_C^{VWN}[\rho] \quad (2.48)$$

Korelasyon enerjisi, E_C , E_{XC} ile E_X arasındaki fark olarak tanımlanır.

$$E_C = E_{XC} - E_X \quad (2.49)$$

Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli v_{XC} , LDA yaklaşımına göre aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir (Dimoglo, A., and Kandemirli, F., 2005).

$$v_{XC}^{LDA} = v_{XC} + v_C^{LDA}, \quad v_{XC}^{LDA} = -\left[\left(\frac{3}{\pi}\right)\rho(r)\right]^{\frac{1}{3}}, \quad v_C^{LDA} = v_C^{VWN} \quad (2.50)$$

Açık kabuğa sahip sistemler için LDA yaklaşımı yerine lokal spin yoğunluk yaklaşımı (Local Spin Density Approximation, LSDA) geliştirilmiştir. Bu yaklaşım spin yoğunluk fonksiyonel teori (Spin DFT) olarak ifade edilir. LSDA yaklaşımında, UHF yönteminde olduğu gibi spin yönelmelerine (α, β) bağlı olarak $\phi_{i\alpha}^{KS}$, $\phi_{i\beta}^{KS}$ şeklinde farklı iki tane KS orbitali tanımlanır. Bu nedenle $\phi_{i\alpha}^{KS}$ ve $\phi_{i\beta}^{KS}$ orbitalleri için ayrı ayrı Kohn-Sham eşitlikleri kullanılır. LSDA yaklaşımında LDA yaklaşımından farklı olarak değiş-tokuş korelasyon enerjisi E_{XC} , α ve β spinli elektronlar için ayrı ayrı elektron olasılık yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak $(\rho_\alpha, \rho_\beta)$ ifade edilir. Kapalı kabuğa sahip sistemlerde $\rho_\alpha = \rho_\beta$ iken, açık kabuğa sahip sistemlerde $\rho_\alpha \neq \rho_\beta$ dir. LSDA yaklaşımında, LDA yaklaşımında tanımlanan eşitliklere benzer eşitlikler elde edilir. Örneğin, LSDA yaklaşımında değiş-tokuş enerjisi, E_X^{LSDA} spin yönelmelerine bağlı olarak aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E_X^{LSDA}[\rho] = -2^{1/2} C_X \int [\rho_\alpha^{4/3}(r) + \rho_\beta^{4/3}(r)] dr \quad (2.51)$$

E_{XC} 'in tanımlanabilmesi için geliştirilen ikinci yaklaşım, genelleştirilmiş gradient yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation,

GGA)'dır. GGA yaklaşımında, değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonelleri yukarıda ifade edilen LDA ve LSDA yaklaşımlarından farklı olarak hem elektron yoğunluğuna hem de elektron yoğunluğunun değişimine ($\nabla\rho$) bağlı olarak tanımlanmıştır. Bu yaklaşım lokal olmayan yoğunluk yaklaşımı olarakda ifade edilir. Genellikle GGA fonksiyonelleri, LDA fonksiyonelleri üzerine yapılan iyileştirmelerle oluşturulmaktadır. GGA yaklaşımında, değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonelleri genel olarak aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$\varepsilon_{X/C}^{GGA}[\rho] = \varepsilon_{X/C}^{LDA}[\rho] + \Delta\varepsilon_{X/C} \left[\frac{\nabla\rho}{\rho^{4/3}} \right] \quad (2.52)$$

(2.47) nolu eşitlikteki ikinci terim elektron yoğunluğunun değişimine bağlı olarak değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonellerini içerir ve bu fonksiyoneller GGA enerji fonksiyonelleri olarak bilinirler. GGA enerji fonksiyonelleri 1986 ve 1996 yılları arasında çeşitli bilim adamları tarafından matematiksel olarak türetilmiştir. Örneğin, Becke 1988 yılında B88 olarak bilinen en popüler GGA değiş-tokuş enerji fonksiyoneli aşağıdaki eşitlikle ifade etmiştir (Durbeej, 2004).

$$\Delta\varepsilon_X^{B88} = -\beta\rho^{1/3} \frac{\chi^2}{1 + 6\beta\chi \sinh^{-1} \chi} \quad (2.53)$$

$$\chi = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}$$

β , 6 tane soy gaz atomunun tam değiş-tokuş enerjilerine uyum sağlaması için seçilmiş bir parametredir ve değeri Becke tarafından 0.0042 Hartree olarak bulunmuştur. Lee, Yang ve Parr tarafından 1988 yılında, LYP olarak bilinen en popüler GGA korelasyon enerji fonksiyoneli aşağıdaki eşitlikle tanımlanmıştır (Kohanoff, ve diğ., 2003).

$$\varepsilon_C^{LYP} = -a \frac{1}{1+d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + b\rho^{-2/3} \left[C_F \rho^{5/3} - 2t_W + \frac{1}{9} \left(t_W + \frac{1}{2} \nabla^2 \rho \right) \right] e^{-c\rho^{-1/3}} \right\} \quad (2.54)$$

$$t_W = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} - \nabla^2 \rho \right), C_F = \frac{3}{10(3\pi^2)^{2/3}}$$

(2.54) no'lu eşitlikteki a, b, c ve d parametrelerinin değerleri, deneysel olarak Colle ve Salvetti adlı bilim adamları tarafından helyum atomuna ait yoğunluk matrisinden yararlanılarak sırasıyla 0.04918, 0.132, 0.2533 ve 0.349 olarak bulunmuştur. t_W parametresi ise lokal Weizsacker kinetik enerji yoğunluğu olarak bilinir. LYP korelasyon enerji fonksiyoneli diğer enerji fonksiyonellerinden farklı olarak LDA bileşenini içermez. Perdew ve Wang tarafından (PW86 ve PW91 olarak bilinir) türetilen ve deneysel verileri içermeyen GGA değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonelleri de mevcuttur.

E_{XC} 'in tanımlanabilmesi için geliştirilen üçüncü yaklaşım, hibrit yoğunluk fonksiyonelleri içeren yaklaşımdır. Bu yaklaşım, hibrit yöntemleri olarak da bilinir. Hibrit yöntemleri LDA ve GGA yaklaşımlarında ifade edilen elektron yoğunluğuna bağlı değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonellerine (E_{XC}^{DFT}) ek olarak elektronların kendi aralarındaki Coulomb etkileşimlerinden kaynaklanan ve Hartree-Fock yöntemiyle hesaplanan değiş-tokuş enerjisini de (HF-değiş-tokuş, E_X^{HF}) hesaba katar. Hibrit yöntemlerinde değiş-tokuş enerjisi tam olarak ifade edilmiştir. Hibrit yoğunluk fonksiyonelleri, E_{XC}^{DFT} fonksiyonelleri ile E_X^{HF} enerjisinin lineer bileşiminden oluşur ve E_{XC} genel olarak aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$E_{XC} \approx \frac{1}{2} (E_X^{HF} + E_{XC}^{DFT}) \quad (2.55)$$

2.2.3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin Uygulamaları

DFT hesaplamaları yapısal, enerjik ve titreşimsel özelliklerini saptar. Diğer yandan DFT hesaplamaları katı fazların elektronik, optiksel ve manyetik özelliklerini tahmin etmeyi mümkün kılar. Sistem küçük moleküllerden komplekslere periyodik amorf katılara kadar geniş aralıkta çalışır. Yüzeyin tekrar yapılması, moleküllerin soğurulması, kimyasal reaksiyonlar ve birçok diğer olgular çalışır.

DFT nin doğruluğunun sistematik gelişmesine izin veren açık seçik teoriksel yol olmadığını belirtirsek ve yukarıda ifade edildiği gibi sonuçlar kullanılan değiş-tokuş potansiyeline kuvvetli şekilde bağlı olacaktır. Bu HF tabanlı yöntemlerde önemli kavramsal bir farktır. Burada en azından prensip olarak Eski-HF (Past-HF) yöntemlerinin uygulanmasıyla ilgili sistematik gelişmeler için bir yol vardır.

Kuantum kimyasal hesaplamalarda genellikle B3LYP temel seti kullanılır. Hibrit fonksiyonelleri kombinasyon seçimine bağlı olarak değişik sembollerle ifade edilir. Örneğin, BLYP sembolü ile gösterilen hibrit fonksiyoneli, Becke tarafından tanımlanan değiş-tokuş ile Lee, Yang ve Parr (LYP) tarafından tanımlanan korelasyon fonksiyonellerinin lineer kombinasyonundan oluşur. En popüler hibrit fonksiyoneli, B3LYP sembolü ile gösterilen Becke tipi üç parametrelili değiş-tokuş ile LYP korelasyon fonksiyonellerinden oluşur ve aşağıdaki eşitlikle gösterilir (Durbeej, 2004).

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^{B88} + (1-c)E_C^{LDA} + c\Delta E_C^{LYP} \quad (2.56)$$

(2.51) no'lu eşitlikteki a , b , c parametreleri değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerinin B3LYP hibrit fonksiyonelinin oluşumundaki katkılarını ifade eder. Becke, a , b , c parametrelerinin değerini atomizasyon enerjisi, iyonlaşma potansiyeli proton ilgisi gibi deneysel verilere göre ayarlamış ve değerlerini sırasıyla 0.20, 0.72 ve 0.81 olarak bulmuştur. Örneğin; B3LYP hibrit fonksiyonelinin oluşumunda en fazla katkı LYP korelasyon fonksiyoneliidir.

2.2.4. Ab initio Hesaplamalarında Kullanılan Temel Setler

Moleküler bir sistemde, moleküler orbitallerin oluşturulması için, molekülü oluşturan her bir atom bir grup temel fonksiyonla tanımlanarak temel setler oluşturulur.

Temel setler, teorik hesaplamalarda bir sistemdeki orbitallerin matematiksel olarak ifade edilmesidir. Bir molekülü oluşturan atomlara ait atomik orbitaller temel fonksiyonlarla tanımlanır. Temel fonksiyonlar, Slater tipi orbitaller (STO) ya da Gaussian tipi orbitaller (GTO) kullanılarak tanımlanır ve bunların doğrusal bileşiminden temel setler elde edilir. Slater tipi orbitaller moleküler orbital hesaplamalarında daha fazla ek fonksiyon gerektirmektedir. Bu nedenle daha çok Gaussian tipi orbitaller tercih edilir. Bir temel fonksiyon, gaussian tipi atomik fonksiyonların (ilkel) doğrusal bileşiminden oluşur ve bu tip fonksiyonlar kısaltılmış (contracted) Gaussianlar olarak adlandırılır. Elektronik yapıya dayalı hesaplamalar yapılan Gaussian paket programı, içerdiği temel fonksiyon türü ve sayısına göre birçok temel seti yapısında bulundurur.

Temel setler, içerdiği temel fonksiyonların sayısına ve türüne göre STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-311+G(d,p).....gibi çeşitli sembollerle gösterilir. Bir temel setteki temel fonksiyon sayısı ne kadar fazla ise yapılan hesaplamalarda o derece doğruya yakın sonuçlar elde edilir. Bununla birlikte temel fonksiyon sayısı arttıkça daha güçlü bilgisayarın kullanılması gerekmektedir.

Temel setler aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır:

- Minimal temel setler
- Split valans temel setler
- Polarize temel setler
- Diffuse fonksiyonları içeren temel setler
- Yüksek açısal momentumlu temel setler

Minimal Temel Setler

Minimal temel setler, her bir atom için gerekli olan temel fonksiyonların minimum sayısını içerir. Minimal bir temel set olan STO-3G temel setindeki “3G” terimi temel fonksiyon başına üç tane ilkel gaussian fonksiyonunun kullanıldığını, “STO” terimi ise Slater tipi orbitallerin kullanıldığını ifade eder.

Minimal temel setlerin belirgin iki eksik yönü vardır. Birincisi moleküler bir sistemdeki elektron dağılımının küresel olmayan yönlerini açıklamakta yetersiz olmasıdır. Molekülü oluşturan atomlara ait bütün temel fonksiyonları ya tek başına küresel (s-tipi fonksiyon) ya da toplamının (p-tipi fonksiyonlar) küresel olmasıdır.

İkinci eksik yönü ise, molekülde bağlar arasındaki elektron dağılımını tanımlamada yetersiz olmasıdır. Bunun nedeni, temel fonksiyonların atom merkezli olmasından kaynaklanmaktadır. Aslında bu gerekli değildir. Temel fonksiyonlar için başka açık yerleştirme yoktur. Bu eksikler molekülü oluşturan atomlara ait her bir orbital için temel fonksiyon sayısını artırmak suretiyle giderilebilir.

Split Valans Temel Setler

Minimal temel setlerin birinci eksiği, valans orbitallerinin sayısı kadar temel fonksiyonu hesaba katmak suretiyle giderilebilir. Valans temel setin bölünmesinde iç kabuk atomik orbitalleri bir fonksiyon, valans atomik orbitaller iki fonksiyon ile gösterilir. Yani minimal temel setlerdeki temel fonksiyon sayısı iki katına çıkarılır ve bu nedenle bu tür temel setler split valans çift zeta (double zeta) temel setler (3-21G, 6-31G.....) olarak ifade edilir. Örneğin, 6-31G temel seti, her bir iç kabuk (s-tipi) temel fonksiyonun altı tane ilkel Gaussian fonksiyonunun doğrusal bileşiminden oluştuğunu, her bir valans orbitalinin iki temel fonksiyonla tanımlandığını ve bunlardan birinin üç, diğerinin bir ilkel gaussian fonksiyonunun doğrusal bileşiminden

oluşturduğunu ifade eder. Her bir valans orbitali için üç temel fonksiyonun tanımlandığı temel setlerde (6-311G gibi) mevcuttur ve bu tür temel setler split valans üçlü zeta (triple zeta) temel setler olarak tanımlanır.

Polarize Temel Tetler

Minimal temel setlerin ikinci eksiği, bir atomun temel hali için gerekli olan temel fonksiyonların dışındaki orbitalleri de hesaba katmak suretiyle giderilebilir. Split valans temel setler, orbitalin boyutunun değişmesine izin verirken, şeklini değiştirmez. Polarize temel setler, ağır atomlara (C, N, O,.....) d-fonksiyonlarını, geçiş metallerine f-fonksiyonlarını ve hidrojen atomlarına ise p-fonksiyonlarını eklemek suretiyle bu sınırlamayı ortadan kaldırır. Örneğin, 6-31G(d,p) (6-31G**) temel seti polarize bir temel settir ve ağır atomlara *d*-fonksiyonlarının, H atomuna da *p*-fonksiyonlarının eklendiğini belirtir. Temel fonksiyon sayısı artırılarak çoklu polarize temel setler olarak bilinen [6-31G(2d), 6-31(2p), 6-31G(2d,2p)...] temel setlerde mevcuttur.

Diffuse Fonksiyonları İçeren Temel Setler

Orbitallerin uzayın daha büyük bölgesinde bulunmasına izin verirler. Diffuse fonksiyonlar s ve p tipi temel fonksiyonların büyük boyutlu versiyonlarıdır. Diffuse fonksiyonlu temel setler, genellikle elektronların çekirdekten uzak olduğu sistemler için (ortaklaşmamış elektronları olan moleküller, negatif yük içeren sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler, radikaller vb.) önemlidir. Temel setlere diffuse fonksiyonların eklenmesi “+” işaretiyle gösterilir ve diffuse fonksiyonların eklendiğini ifade eder. Örneğin ; 6-31+G(d,p) (6-31+G**) temel seti 6-31G(d,p) temel setinin ağır atomlarına diffuse fonksiyonların eklendiğini belirtir. Bu temel setin çift “+” işaretli versiyonu 6-31++G(d,p) hidrojen atomlarına da diffuse fonksiyonların eklendiğini gösterir.

Yüksek Açısal Momentumlu Temel Setler

Diffuse fonksiyonları içeren temel setlerde polarize fonksiyon sayısı artırılarak çoklu polarize fonksiyonları içeren temel setler elde edilir. Gaussian programı hem polarize hem de diffuse fonksiyonlarını içeren bir çok temel seti bünyesinde bulundurur. Bu tür temel setler yüksek açısal momentumlu temel setler olarak bilinir. Yüksek açısal momentumlu temel setler genellikle üçlü zeta (triple zeta) temel setlere (6-311G gibi) diffuse ve polarize fonksiyonlar eklenerek elde edilir. Örneğin, 6-311++G(2df,2pd) temel seti yüksek açısal momentumlu bir temel settir. Bu temel set her bir ağır atoma 2 tane d ve 1 tane f-fonksiyonunun eklendiğini, hidrojen atomlarına ise 2 tane p ve 1 tane d-fonksiyonlarının eklendiğini gösterir.

Yüksek açısal momentumlu temel setler, özellikle elektron korelasyon metotlarını içeren (DFT, MP2 gibi) hesaplamalarda, elektronlar arasındaki ilişkileri ve etkileşimleri tanımlamak için faydalıdır. Bu nedenle, bu tür temel setlere Hartree-Fock hesaplamalarında ihtiyaç duyulur.

Bazı büyük temel setler, atomların periyodik tabloda bulundukları sıraya bağlı olarak ağır atomlar için polarize fonksiyonların farklı setlerini kullanır. Örneğin, büyük bir temel set olan 6-311+G(3df,2df,p) temel seti; periyodik tablonun ikinci ve daha yüksek sıralarında bulunan ağır atomların her birine 3 tane d-fonksiyonunun ve 1 tane f-fonksiyonunu eklendiğini, birinci sıradaki ağır atomların her birine 2 tane d-fonksiyonunun ve 1 tane f-fonksiyonunun eklendiğini, hidrojen atomlarına ise p fonksiyonlarının eklendiğini belirtir.

Periyodik tablonun üçüncü sırasından sonraki atomlar için kullanılan temel setler oldukça farklıdır ve farklı sembollerle gösterilirler. Örneğin; LANL2DZ temel seti çekirdeğe yakın elektronları gösteren etkili kor potansiyelini (ECP) içeren bir double zeta temel setidir.

2.3. Hesaplama Yöntemi

Bu çalışmada incelenen bileşiklere ait yapılan hesaplamaların tümü gaz fazında yapılmıştır. Hesaplama yöntemi olarak, DFT yöntemini içeren kapalı kabuk RB3LYP (Becke tipi üç parametrelili hibrit fonksiyoneli) , radikaller için açık kabuk UB3LYP düzeyinde yapılmıştır. Temel set olarak hem polarize fonksiyonları içeren 6-31G (d,p) temel setleri kullanılmıştır. Bileşiklerin başlangıç geometrilerini elde etmek için GaussView 2.0 paket programından yararlanılmıştır (Dennington II, ve diğ., 2000). Optimize yapılara ait geometrik şekiller GaussView 2.0 paket programı kullanılarak elde edilmiştir.

Hesaplamalarda incelenen bileşikler B3LYP/6-31G(d,p) düzeyinde hesaplama yapılarak optimize geometrileri belirlenmiştir. Radikallerin optimize edilmesi, UB3LYP/6-31G (d,p) düzeyinde yapılmıştır. Elde edilen bileşiklerin optimize geometrilerinin minimum enerjili olup olmadığını belirlemek için, aynı düzeyde frekans hesaplamalarıyla belirlenmiştir. Ayrıca, C ve B halkası arasındaki en kararlı yapının belirlenmesi için scan hesaplamaları yapılmıştır.

Frekans hesaplamaları sonucu, bileşiklerin her biri için E_T (Toplam elektronik enerji), E_{TC} (ısısal korelasyon enerjisi), ZPE (sıfır nokta enerjisi), S (entropi), μ (dipol moment), LUMO-HOMO enerjileri ve optimize geometrilere ait yapısal parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açılar ve H-bağı uzunlukları) elde edilmiştir.

Elde edilen bu değerlerden yararlanılarak her bileşiğe ait, OH bağından H ayrılmasıyla oluşan entalpi değişimi (ΔH) ,bağlı enerji değişimleri (ΔE), serbest enerji değişimleri (ΔG) ve Δ_{L-H} (LUMO-HOMO) hesaplanmıştır.

$$E_{TC} = E_T + ZPE$$

$$E = E_T + E_{TC}$$

$$H = E + PV = E + RT$$

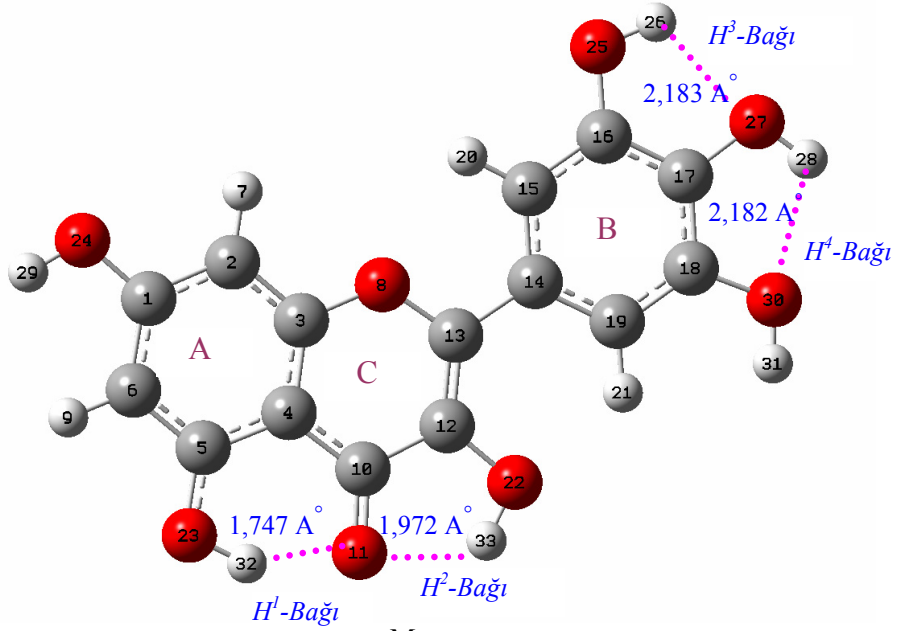
$$G = H - TS$$

Eşitlikleri kullanılmıştır.

$\Delta H = H_r + H_H - H_k$ (H_k ; Kararlı (kaynak) bileşiğin entalpisi, H_r ; H ayrılmasıyla oluşan radikalin entalpisi, H_H ; hidrojen atomunun entalpisi aynı düzeyde hesaplanmış, $H_H = 0.498857$ Hartree, olarak alınmış ve tüm hesaplamalarda kullanılmıştır. Tüm hesaplamalar 298. 15 K sıcaklık ve 1 Atm ' e göre yapılmıştır.

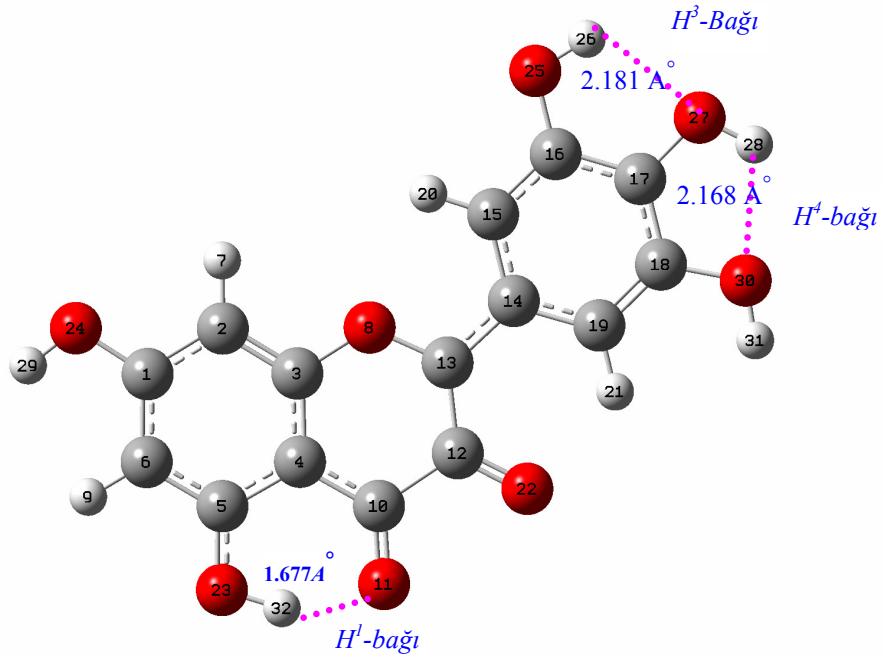
3. BULGULAR

3.1. Mirisetin Bileşiğine Ait Bulgular



M_k

- 3.1. Kararlı mirisetin (M_k) bileşiğine ait optimize yapısı ve hidrojen bağlarının uzaklıkları
Kırmızı renkli olanlar oksijen, gri renkli olanlar karbon atomu ve beyaz renkli olanlarda hidrojen atomunu göstermektedir.



M_{kr}

Şekil. 3.2. Kararlı mirisetin radikalının (M_{kr}) optimize yapısı ve hidrojen bağlarının uzaklıkları

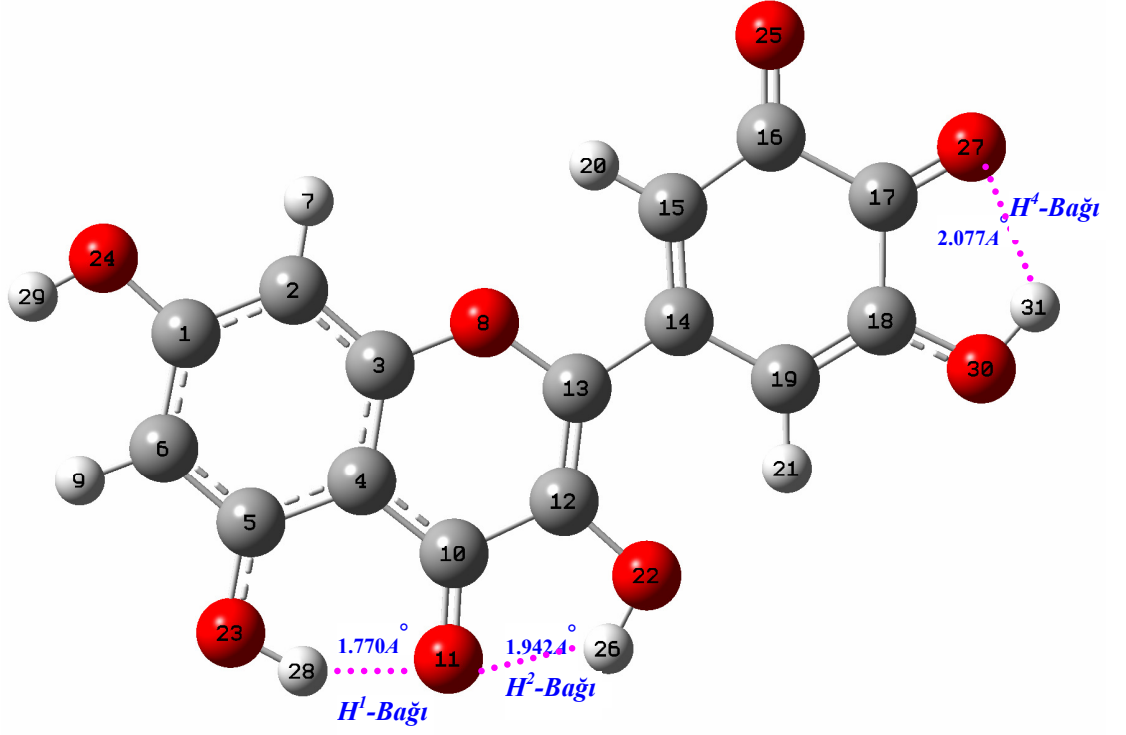
Çizelge 3.1. Kararlı mirisetin (M_k) bileşiminin optimize yapısına ait yapısal parametreler

RB3LYP 6-31g (d,p)					
Parametreler*	M_k	Parametreler	M_k	Parametreler	M_k
r(C1,C2)	1.398	^ (O11,C10,C12)	118.46	τ (C3,C4,C10,O11)	180.01
r(C1,C6)	1.405	^ (C10,C12,C13)	121.50	τ (C3,C4,C10,C12)	0.00
r(C1,O24)	1.359	^ (C10,C12,O22)	114.30	τ (C5,C4,C10,O11)	0.01
r(C2,C3)	1.390	^ (C13,C12,O22)	124.19	τ (C5,C4,C10,C12)	180.00
r(C2,H7)	1.082	^ (O8,C13,C12)	119.02	τ (C4,C5,C6,C1)	0.00
r(C3,C4)	1.408	^ (O8,C13,C14)	112.43	τ (C4,C5,C6,H9)	180.00
r(C3,O8)	1.360	^ (C12,C13,C14)	128.55	τ (O23,C5,C6,C1)	180.00
r(C4,C5)	1.424	^ (C13,C14,C15)	119.49	τ (O23,C5,C6,H9)	0.00
r(C4,C10)	1.432	^ (C13,C14,C19)	121.08	τ (C4,C5,O23,H32)	0.00
r(C5,C6)	1.390	^ (C15,C14,C19)	119.43	τ (C6,C5,O23H32)	180.01
r(C5,O23)	1.340	^ (C14,C15,C16)	120.39	τ (C3,O8,C13,C12)	0.01
r(C6,H9)	1.086	^ (C14,C15,H20)	121.10	τ (C3,O8,C13,C14)	180.00
r(O8,C13)	1.376	^ (C16,C15,H20)	118.51	τ (C4,C10,C12,C13)	0.00
r(C10,O11)	1.263	^ (C15,C16,C17)	120.03	τ (C4,C10,C12,O22)	180.00
r(C10,C12)	1.451	^ (C15,C16,O25)	119.90	τ (O11,C10,C12,C13)	180.01
r(C12,C13)	1.371	^ (C17,C16,O25)	120.07	τ (O11,C10,C12,O22)	0.01
r(C12,O22)	1.358	^ (C16,C17,C18)	119.62	τ (C10,C12,C13,O8)	0.00
r(C13,C14)	1.465	^ (C16,C17,O27)	117.93	τ (C10,C12,C13,C14)	180.00
r(C14,C15)	1.407	^ (C18,C17,O27)	122.45	τ (O22,C12,C13,O8)	180.00
r(C14,C19)	1.411	^ (C17,C18,C19)	121.05	τ (O22,C12,C13,C14)	0.00
r(C15,C16)	1.391	^ (C17,C18,O30)	114.54	τ (C10,C12,O22,H33)	0.00
r(C15,H20)	1.081	^ (C19,C18,O30)	124.41	τ (C13,C12,O22,H33)	180.00
r(C16,C17)	1.399	^ (C14,C19,C18)	119.47	τ (O8,C13,C14,C15)	0.01
r(C16,O25)	1.362	^ (C14,C19,H21)	120.47	τ (O8,C13,C14,C19)	180.00
r(C17,C18)	1.397	^ (C18,C19,H21)	120.06	τ (C12,C13,C14,C15)	180.00
r(C17,O28)	1.368	^ (C12,O22,H33)	103.25	τ (C12,C13,C14,C19)	0.00
r(C18,C19)	1.389	^ (C5,O23,H32)	107.01	τ (C13,C14,C15,C16)	0.00
r(C18,O30)	1.376	^ (C1,O24,H29)	109.38	τ (C13,C14,C15,H20)	0.00
r(C19,H21)	1.082	^ (C16,O25,H26)	107.75	τ (C19,C14,C15,H20)	180.00
r(O22,H33)	0.981	^ (C17,O27,H28)	107.87	τ (C13,C14,C19,C18)	180.00
r(O23,H32)	0.992	^ (C18,O30,H31)	109.60	τ (C13,C14,C19,H21)	180.00
r(O24,H39)	0.967	τ (C6,C1,C2,C3)	0.00	τ (C15,C14,C19,C18)	0,00
r(O25,H26)	0.969	τ (C6,C1,C2,H7)	180.00	τ (C15,C14,C19,H21)	0.00
r(O27,H28)	0.969	τ (O24,C1,C2,C3)	180.00	τ (C14,C15,C16,C17)	180.00
r(O30,31)	0.966	τ (O24,C1,C2,H7)	0.00	τ (C14,C15,C16,O25)	0.00
^ (C2,C1,C6)	122.11	τ (C2,C1,C6,C5)	180	τ (H20,C15,C16,C17)	0.00
^ (C2,C1,O24)	116.52	τ (C2,C1,C6,H9)	0.00	τ (H20,C15,C16,O25)	0.00
^ (C6,C1,O24)	121.37	τ (O24,C1,C6,C5)	180.00	τ (C15,C16,C17,C18)	180.00
^ (C1,C2,C3)	117.68	τ (O24,C1,C6,H9)	180.00	τ (C15,C16,C17,O27)	180.00
^ (C1,C2,H7)	120.89	τ (C2,C1,O24,H29)	0.00	τ (O25,C16,C17,C18)	0.00
^ (C3,C2,H7)	121.44	τ (C6,C1,O24,H29)	180.00	τ (O25,C16,C17,O27)	0.00
^ (C2,C3,C4)	122.13	τ (C1,C2,C3,C4)	0.00	τ (C15,C16,O25,H26)	180.00
^ (C2,C3,O8)	117.50	τ (C1,C2,C3,O8)	0.00	τ (C17,C16,O25,H26)	180.00
^ (C4,C3,O8)	120.37	τ (H7,C2,C3,C4)	180.00	τ (C16,C17,C18,C19)	0.00
^ (C3,C4,C5)	118.86	τ (H7,C2,C3,O8)	180.00	τ (C16,C17,C18,O30)	180.00
^ (C3,C4,C10)	119.27	τ (C2,C3,C4,C5)	0.00	τ (O27,C17,C18,C19)	0.00
^ (C5,C4,C10)	121.87	τ (C2,C3,C4,C10)	0.00	τ (O27,C17,C18,O30)	0.00
^ (C4,C5,C6)	119.62	τ (O8,C3,C4,C5)	180.00	τ (C16,C17,O27,H28)	180.00
^ (C4,C5,O23)	120.25	τ (O8,C3,C4,C10)	180.00	τ (C18,C17,O27,H28)	0.00
^ (C6,C5,O23)	120.13	τ (C2,C3,O8,C13)	0.00	τ (C17,C18,C19,C14)	0.00
^ (C1,C6,C5)	119.60	τ (C4,C3,O8,C13)	180.00	τ (C17,C18,C19,H21)	180.00
^ (C1,C6,H9)	121.28	τ (C3,C4,C5,C6)	0.01	τ (H31,C18,C19,C14)	180.00
^ (C5,C6,H9)	119.13	τ (C3,C4,C5,O23)	0.00	τ (H31,C18,C19,H21)	0.00
^ (C3,O8,C13)	122.87	τ (C10,C4,C5,C6)	180.00	τ (C17,C18,O30,H31)	180.00
^ (C4,C10,O11)	124.57	τ (C10,C4,C5,O23)	180.00	τ (C19,C18,O30,H31)	0.00
^ (C4,C10,C12)	116.97				

*:Uzaklıklar A° ve açılar derece olarak verilmiştir. Bundan sonraki tüm çizelgelerde de aynı şekildedir.

Cizelge 3.2. Kararlı mirisetin (M_{kr}) radikalinin optimize yapısına ait yapısal parametreler

UB3LYB 6-31G (d,p)					
Parametreler	M_{kr}	Parametreler	M_{kr}	Parametreler	M_{kr}
r(C1,C2)	1.404	^ (O11,C10,C12)	120.08	τ (C3,C4,C10,O11)	179.98
r(C1,C6)	1.399	^ (C10,C12,C13)	117.39	τ (C3,C4,C10,C12)	0.00
r(C1,O24)	1.356	^ (C10,C12,O22)	119.14	τ (C5,C4,C10,O11)	179.98
r(C2,C3)	1.384	^ (C13,C12,O22)	123.46	τ (C5,C4,C10,C12)	180.00
r(C2,H7)	1.082	^ (O8,C13,C12)	120.58	τ (C4,C5,C6,C1)	0.00
r(C3,C4)	1.406	^ (O8,C13,C14)	112.91	τ (C4,C5,C6,H9)	180.00
r(C3,O8)	1.367	^ (C12,C13,C14)	120.52	τ (O23,C5,C6,C1)	180.00
r(C4,C5)	1.427	^ (C13,C14,C15)	119.52	τ (O23,C5,C6,H9)	0.00
r(C4,C10)	1.441	^ (C13,C14,C19)	121.20	τ (C4,C5,O23,H32)	179.99
r(C5,C6)	1.396	^ (C15,C14,C19)	119.27	τ (C6,C5,O23,H32)	179.99
r(C5,O23)	1.334	^ (C14,C15,C16)	120.49	τ (C3,O8,C13,C12)	0.00
r(C6,H9)	1.086	^ (C14,C15,H20)	120.94	τ (C3,O8,C13,C14)	180.00
r(O8,C13)	1.362	^ (C16,C15,H20)	118.57	τ (C4,C10,C12,C13)	0.00
r(C10,O11)	1.243	^ (C15,C16,C17)	119.84	τ (C4,C10,C12,O22)	180.00
r(C10,C12)	1.514	^ (C15,C16,O25)	120.16	τ (O11,C10,C12,C13)	0.02
r(C12,C13)	1.450	^ (C17,C16,O25)	120.00	τ (O11,C10,C12,O22)	0.01
r(C12,O22)	1.244	^ (C16,C17,C18)	119.89	τ (C10,C12,C13,O8)	0.00
r(C13,C14)	1.444	^ (C16,C17,O27)	117.91	τ (C10,C12,C13,C14)	180.00
r(C14,C15)	1.417	^ (C18,C17,O27)	122.20	τ (O22,C12,C13,O8)	180.00
r(C14,C19)	1.419	^ (C17,C18,C19)	121.03	τ (O22,C12,C13,C14)	0.00
r(C15,C16)	1.386	^ (C17,C18,O30)	114.23	τ (O8,C13,C14,C15)	0.00
r(C15,H20)	1.081	^ (C19,C18,O30)	124.74	τ (O8,C13,C14,C19)	180.00
r(C16,C17)	1.404	^ (C14,C19,C18)	119.48	τ (C12,C13,C14,C15)	180.00
r(C16,O25)	1.360	^ (C14,C19,H21)	119.22	τ (C12,C13,C14,C19)	0.00
r(C17,C18)	1.401	^ (C18,C19,H21)	121.30	τ (C13,C14,C15,C16)	0.00
r(C17,O27)	1.362	^ (C5,O23,H32)	106.40	τ (C13,C14,C15,H20)	0.00
r(C18,C19)	1.383	^ (C1,O24,H29)	109.46	τ (C19,C14,C15,C16)	0.00
r(C18,O30)	1.373	^ (C16,O25,H26)	108.06	τ (C19,C14,C15,H20)	180.00
r(C19,H21)	1.082	^ (C17,O27,H28)	108.03	τ (C13,C14,C19,C18)	180.00
r(O23,H32)	0.999	^ (C18,O30,H31)	109.68	τ (C13,C14,C19,H21)	180.00
r(O24,H29)	0.967	τ (C6,C1,C2,C3)	0.00	τ (C15,C14,C19,C18)	0,00
r(O25,H26)	0.969	τ (C6,C1,C2,H7)	180.00	τ (C15,C14,C19,H21)	0.00
r(O27,H28)	0.970	τ (O24,C1,C2,C3)	180.00	τ (C14,C15,C16,C17)	180.00
r(O30,H31)	0.966	τ (O24,C1,C2,H7)	0.00	τ (C14,C15,C16,O25)	0.00
^ (C2,C1,C6)	121.87	τ (C2,C1,C6,C5)	0.00	τ (H20,C15,C16,C17)	0.00
^ (C2,C1,O24)	116.26	τ (C2,C1,C6,H9)	180.00	τ (H20,C15,C16,O25)	0.00
^ (C6,C1,O24)	121.87	τ (O24,C1,C6,C5)	180.00	τ (C15,C16,C17,C18)	180.00
^ (C1,C2,C3)	117.77	τ (O24,C1,C6,H9)	180.00	τ (C15,C16,C17,O27)	180.00
^ (C1,C2,H7)	120.76	τ (C2,C1,O24,H29)	0.00	τ (O25,C16,C17,C18)	0.00
^ (C3,C2,H7)	121.47	τ (C6,C1,O24,H29)	180.00	τ (O25,C16,C17,O27)	0.00
^ (C2,C3,C4)	122.69	τ (C1,C2,C3,C4)	0.00	τ (C15,C16,O25,H26)	180.00
^ (C2,C3,O8)	116.58	τ (C1,C2,C3,O8)	0.00	τ (C17,C16,O25,H26)	180.00
^ (C4,C3,O8)	120.74	τ (H7,C2,C3,C4)	180.00	τ (C16,C17,C18,C19)	0.00
^ (C3,C4,C5)	118.13	τ (H7,C2,C3,O8)	180.00	τ (C16,C17,C18,O30)	180.00
^ (C3,C4,C10)	120.84	τ (C2,C3,C4,C5)	0.00	τ (O27,C17,C18,C19)	0.00
^ (C5,C4,C10)	121.03	τ (C2,C3,C4,C10)	0.00	τ (O27,C17,C18,O30)	0.00
^ (C4,C5,C6)	120.02	τ (O8,C3,C4,C5)	180.00	τ (C16,C17,O27,H28)	180.00
^ (C4,C5,O23)	120.23	τ (O8,C3,C4,C10)	180.00	τ (C18,C17,O27,H28)	0.00
^ (C6,C5,O23)	119.75	τ (C2,C3,O8,C13)	0.00	τ (C17,C18,C19,C14)	0.00
^ (C1,C6,C5)	119.52	τ (C4,C3,O8,C13)	180.00	τ (C17,C18,C19,H21)	180.00
^ (C1,C6,H9)	121.50	τ (C3,C4,C5,C6)	0.00	τ (O30,C18,C19,C14)	180.00
^ (C5,C6,H9)	118.98	τ (C3,C4,C5,O23)	0.00	τ (O30,C18,C19,H21)	0.00
^ (C3,O8,C13)	123.42	τ (C10,C4,C5,C6)	180.00	τ (C17,C18,O30,H31)	180.00
^ (C4,C10,O11)	122.88	τ (C10,C4,C5,O23)	179.99	τ (C19,C18,O30,H31)	0.00
^ (C4,C10,C12)	117.04				



Şekil 3. 3. Kararlı mirisetin diradikalinin (M_{kdr}) optimize yapısı ve hidrojen bağlarının uzaklıkları

Çizelge 3.3. Kararlı mirisetin diradikalinin (M_{kdr}) optimize yapısına ait yapısal parametreler

UB3LYB 6-31G (d,p)					
Parametreler	M_{kdr}	Parametreler	M_{kdr}	Parametreler	M_{kdr}
r(C1,C2)	1.399	^ (C4,C10,C12)	117.15	τ (C10,C4,C5,O23)	180.00
r(C1,C6)	1.406	^ (O11,C10,C12)	117.60	τ (C3,C4,C10,O11)	180.00
r(C1,O24)	1.354	^ (C10,C12,C13)	121.07	τ (C3,C4,C10,C12)	0.00
r(C2,C3)	1.387	^ (C10,C12,O22)	113.55	τ (C5,C4,C10,O11)	0.00
r(C2,H7)	1.082	^ (C13,C12,O22)	125.38	τ (C5,C4,C10,C12)	180.00
r(C3,C4)	1.411	^ (O8,C13,C12)	118.94	τ (C4,C5,C6,C1)	0.00
r(C3,O8)	1.359	^ (O8,C13,C14)	112.10	τ (C4,C5,C6,H9)	180.00
r(C4,C5)	1.423	^ (C12,C13,C14)	128.96	τ (O23,C5,C6,C1)	180.00
r(C4,C10)	1.425	^ (C13,C14,C15)	119.16	τ (O23,C5,C6,H9)	0.00
r(C5,C6)	1.389	^ (C13,C14,C19)	118.95	τ (C4,C5,O23,H28)	180.00
r(C5,O23)	1.339	^ (C15,C14,C19)	121.89	τ (C6,C5,O23,H28)	180.00
r(C6,H9)	1.085	^ (C14,C15,C16)	121.67	τ (C3,O8,C13,C12)	0.00
r(O8,C13)	1.376	^ (C14,C15,H20)	121.76	τ (C3,O8,C13,C14)	180.00
r(C10,O11)	1.260	^ (C16,C15,H20)	116.57	τ (C4,C10,C12,C13)	0.00
r(C10,C12)	1.466	^ (C15,C16,C17)	116.66	τ (C4,C10,C12,O22)	180.00
r(C12,C13)	1.373	^ (C15,C16,O25)	124.30	τ (O11,C10,C12,C13)	0.00
r(C12,O22)	1.345	^ (C17,C16,O25)	119.04	τ (O11,C10,C12,O22)	0.00
r(C13,C14)	1.466	^ (C16,C17,C18)	117.67	τ (C10,C12,C13,O8)	0.00
r(C14,C15)	1.372	^ (C16,C17,O27)	122.80	τ (C10,C12,C13,C14)	180.00
r(C14,C19)	1.466	^ (C18,C17,O27)	119.53	τ (22,C12,C13,O8)	180.00
r(C15,C16)	1.453	^ (C17,C18,C19)	121.17	τ (22,C12,C13,14)	180.00
r(C15,H20)	1.081	^ (C17,C18,O30)	142.29	τ (O8,C13,C14,C15)	0.00
r(C16,C17)	1.546	^ (C19,C18,O30)	123.54	τ (O8,C13,C14,C19)	180.00
r(C16,O25)	1.223	^ (C14,C19,C18)	120.95	τ (C12,C13,C14,C15)	180.00
r(C17,C18)	1.483	^ (C14,C19,H21)	119.63	τ (C12,C13,C14,C19)	0.00
r(C17,O27)	1.221	^ (C18,C19,H21)	119.41	τ (C13,C14,C15,C16)	0.00
r(C18,C19)	1.353	^ (C12,O22,H26)	103.81	τ (C13,C14,C15,H20)	0.00
r(C18,O30)	1.344	^ (C5,O23,H28)	107.57	τ (C19,C14,C15,C16)	0.00
r(C19,H21)	1.080	^ (C1,O24,H29)	105.56	τ (C19,C14,C15,H20)	180.00
r(O22,H26)	0.984	^ (C18,O30,H31)	109.74	τ (C13,C14,C19,C18)	180.00
r(O23,H28)	0.989	τ (C6,C1,C2,C3)	0.00	τ (C13,C14,C19,H21)	180.00
r(O24,H29)	0.967	τ (C6,C1,C2,H7)	180.00	τ (C15,C14,C19,C18)	0,00
r(O30,H31)	0.978	τ (O24,C1,C2,C3)	180.00	τ (C15,C14,C19,H21)	0.00
^ (C2,C1,C6)	122.19	τ (O24,C1,C2,H7)	0.00	τ (C14,C15,C16,C17)	180.00
^ (C2,C1,O24)	116.37	τ (C2,C1,C6,C5)	0.00	τ (C14,C15,C16,O25)	0.00
^ (C6,C1,O24)	121.45	τ (C2,C1,C6,H9)	180.00	τ (H20,C15,C16,C17)	0.00
^ (C1,C2,C3)	117.71	τ (O24,C1,C6,C5)	180.00	τ (H20,C15,C16,O25)	0.00
^ (C1,C2,H7)	120.81	τ (O24,C1,C6,H9)	0.00	τ (C15,C16,C17,C18)	180.00
^ (C3,C2,H7)	121.49	τ (C2,C1,O24,H29)	0.00	τ (C15,C16,C17,O27)	180.00
^ (C2,C3,C4)	122.05	τ (C6,C1,O24,H29)	180.00	τ (O25,C16,C17,C18)	0.00
^ (C2,C3,O8)	117.53	τ (C1,C2,C3,C4)	0.00	τ (O25,C16,C17,O27)	0.00
^ (C4,C3,O8)	120.42	τ (C1,C2,C3,O8)	0.00	τ (C15,C16,O25,H26)	180.00
^ (C3,C4,C5)	118.90	τ (H7,C2,C3,C4)	180.00	τ (C16,C17,C18,C19)	0.00
^ (C3,C4,C10)	120.25	τ (H7,C2,C3,O8)	180.00	τ (C16,C17,C18,O30)	180.00
^ (C5,C4,C10)	121.85	τ (C2,C3,C4,C5)	0.00	τ (O27,C17,C18,C19)	0.00
^ (C4,C5,C6)	119.57	τ (C2,C3,C4,C10)	0.00	τ (O27,C17,C18,O30)	0.00
^ (C4,C5,O23)	120.37	τ (O8,C3,C4,C5)	180.00	τ (C17,C18,C19,C14)	0.00
^ (C6,C5,O23)	120.06	τ (O8,C3,C4,C10)	180.00	τ (C17,C18,C19,H21)	180.00
^ (C1,C6,C5)	119.58	τ (C2,C3,O8,C13)	0.00	τ (O30,C18,C19,C14)	180.00
^ (C1,C6,H9)	121.29	τ (C4,C3,O8,C13)	180.00	τ (O30,C18,C19,H21)	0.00
^ (C5,C6,H9)	119.13	τ (C3,C4,C5,C6)	0.00	τ (C17,C18,O30,H31)	180.00
^ (C3,O8,C13)	123.18	τ (C3,C4,C5,O26)	0.00	τ (C19,C18,O30,H31)	0.00
^ (C4,C10,O11)	125.25	τ (C10,C4,C5,C6)	180.00		

Çizelge 3.4. Mirisetin bileşiğine ait E_T , ZPE , E_{TC} , S , μ , $HOMO$ ve $LUMO$, değerleri

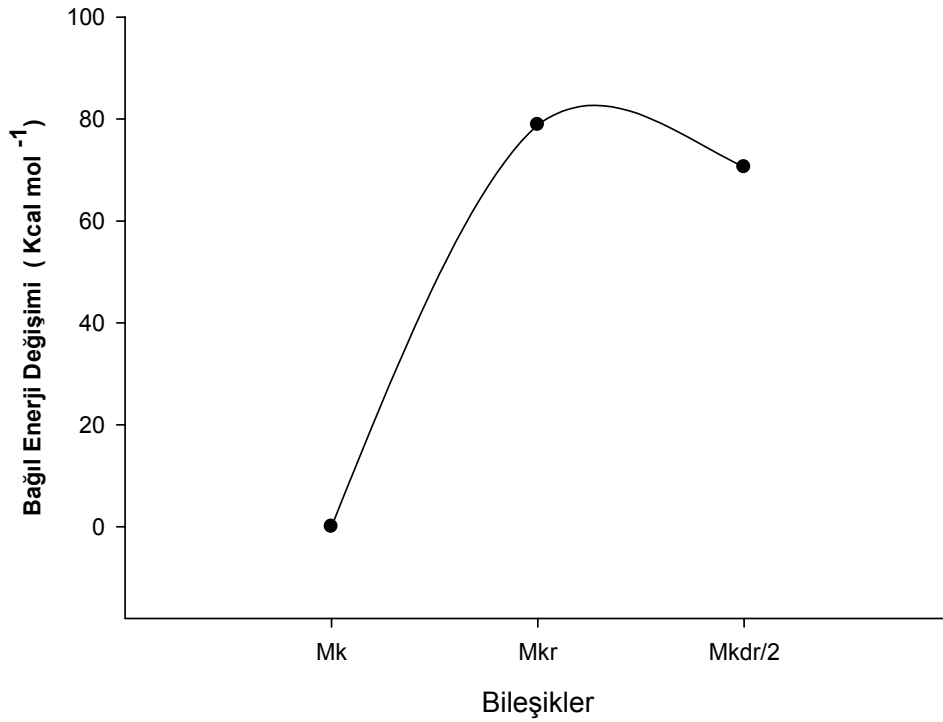
	E_T^a	ZPE^a	E_{TC}^a	S^b	μ^c	$HOMO^d$	$LUMO^d$
M_k	-1179.43255393	0.234756	0.253995	141.00	1.5406	-0.20074	0.00532
M_{kr}	-1178.79489005	0.221845	0.240842	142.199	3.6225	-0.19615	0.00349
M_{kdr}	-1178.18615064	0.211680	0.230025	140.175	5.1623	-0.22978	0.01319
Hidroje	-0.50027278	0.000000	0.001416	27.392	-	-	-

a: Hartree, b: cal. mol⁻¹. K⁻¹, c: debye (D), d: eV birimiyle verilmiştir. Hidrojen için elde edilen veriler diğer hesaplamalar içinde kullanılmıştır. Bundan sonraki çizelgelerde aynı birimlerle verilmiştir. 1 Hartree : 627.5095 kcal mol⁻¹.

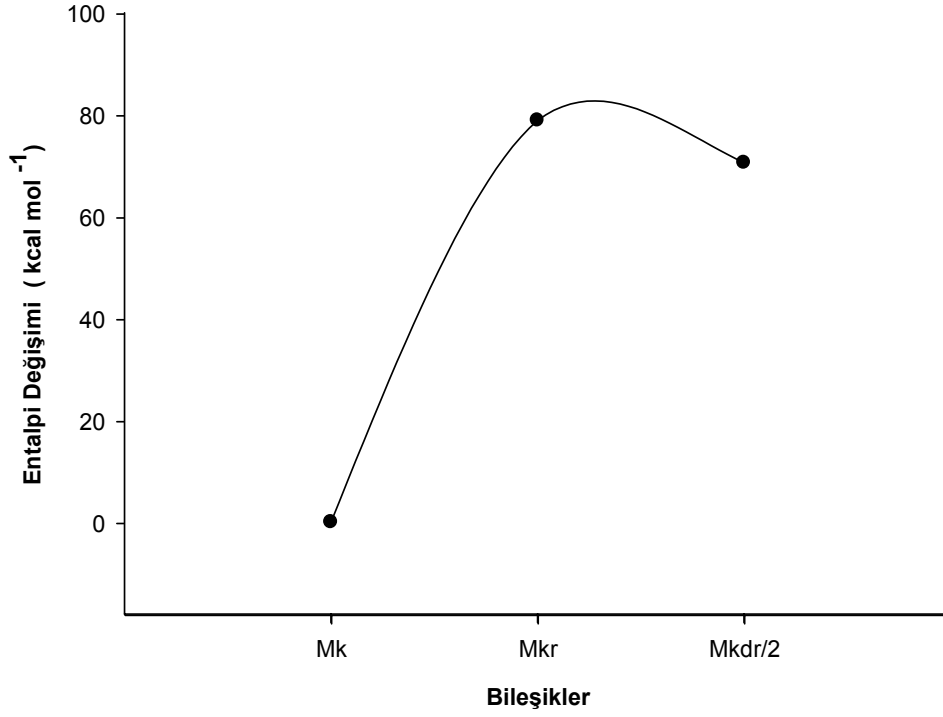
Çizelge 3.5. Mirisetin bileşiğinin optimize yapılarına ait, hesaplanan bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH), serbest enerji (ΔG) ve LUMO – HOMO enerji (Δ_{L-H}) değerleri

	ΔE	ΔH	ΔG	Δ_{L-H}
M_k	0.00	0.00	0.00	5.60
M_{kr}	78.85	79.44	71.21	5.49
M_{kdr/2}	70.55	71.21	63.21	6.61

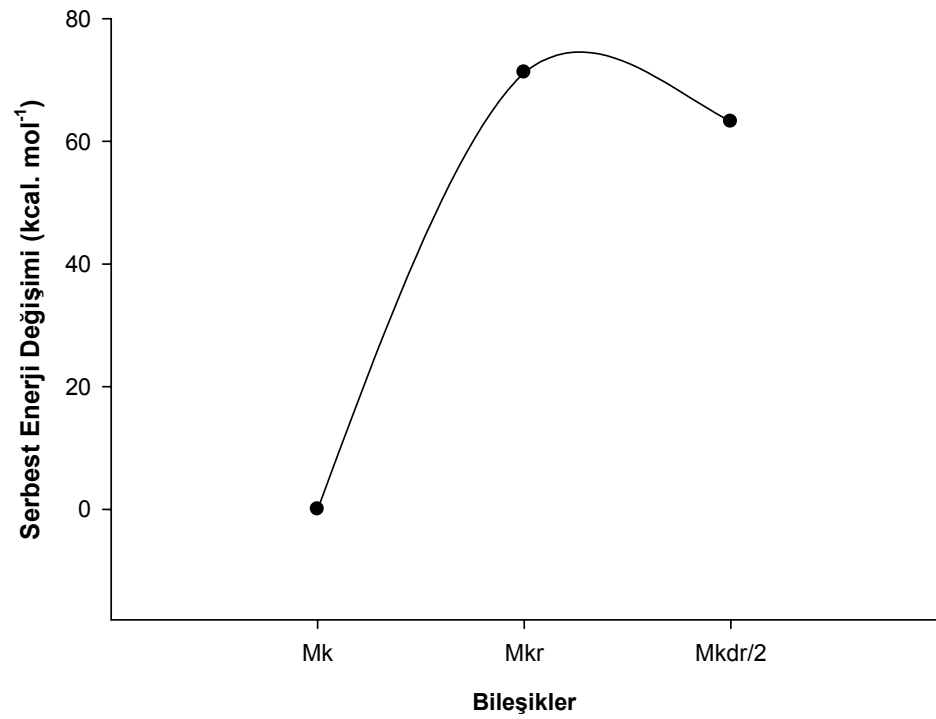
Birimler, kcal. mol⁻¹.cinsinden verilmiştir. Bundan sonraki çizelgelerde aynı birimlerle verilmiştir.



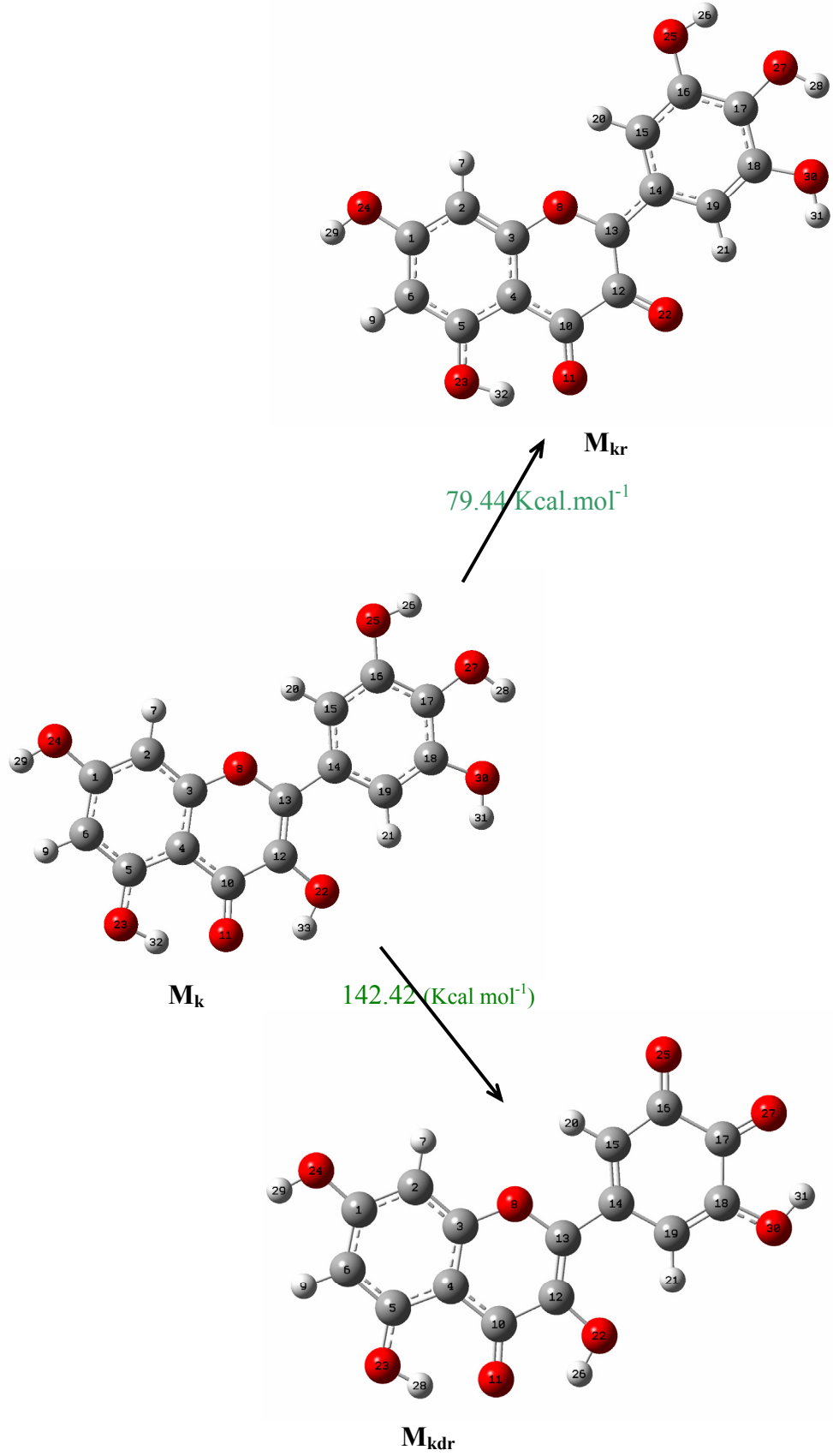
Şekil 3. 4. Mirisetin bileşiklerindeki bağıl enerji değişimi (ΔE) grafiği



Şekil 3. 5. Mirisetin bileşikleri arasındaki entalpi değişimi (ΔH) grafiği

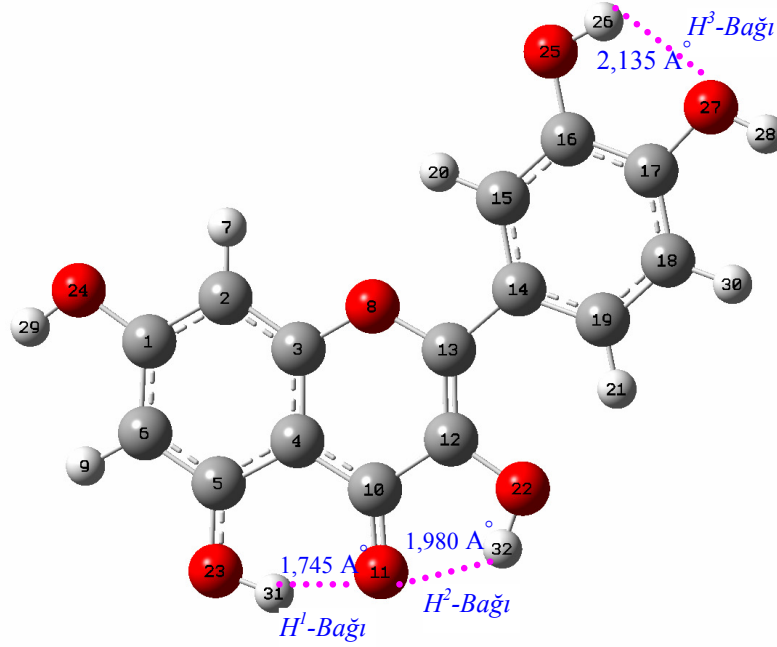


Şekil 3. 6. Mirisetin bileşikleri arasındaki serbest enerji değişimi (ΔG) grafiği

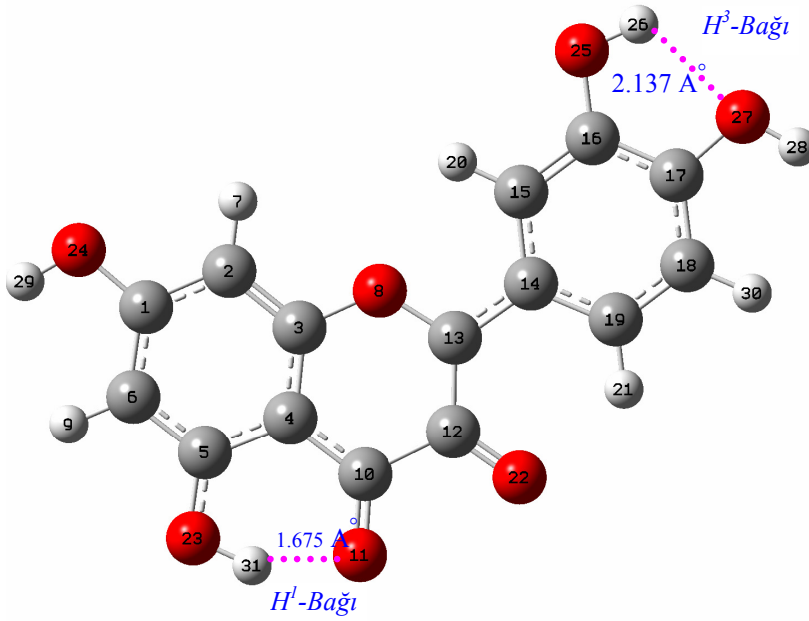


Şekil. 3. 7. Kararlı mirisetin (M_k) bileşiği ve diğer yapıları arasındaki entalpi değişimlerinin (ΔH) şematik gösterimi

3.2. Kuersetin Bileşiğine Ait Bulgular



Şekil. 3.8. Kararlı kueretin bileşiğine (Q_k) ait optimize yapısı ve hidrojen bağlarının uzaklıkları



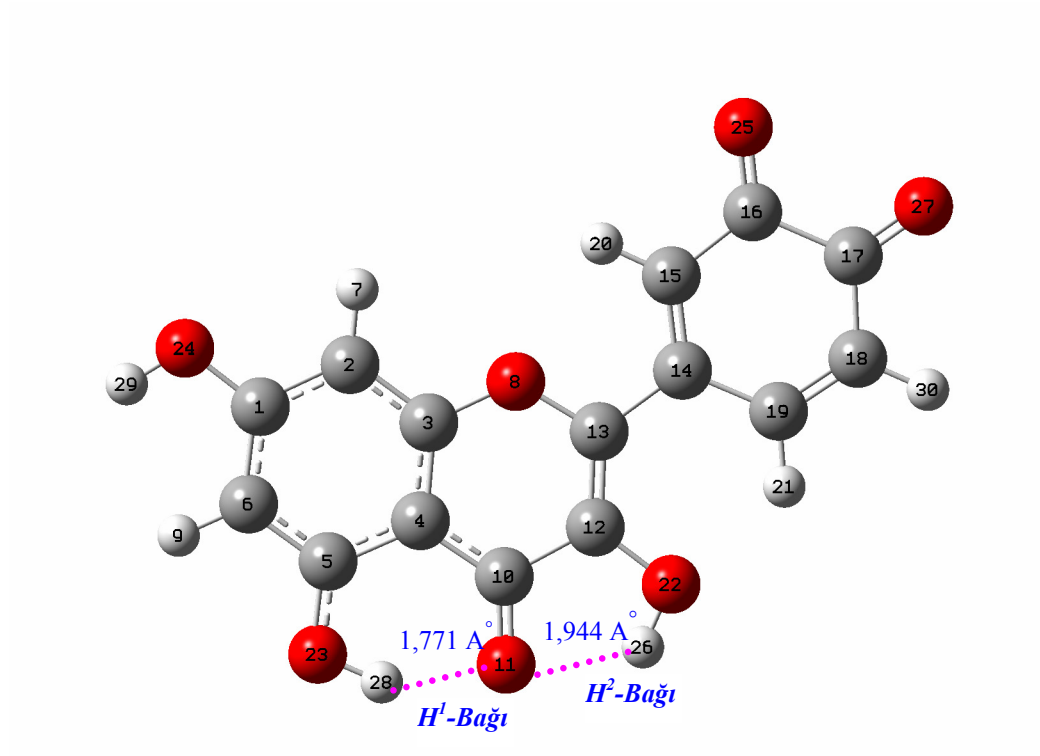
Şekil. 3.9. Kararlı kueretin bileşiğinin radikaline (Q_{kr}) ait optimize yapısı ve hidrojen bağlarının uzaklıkları

Çizelge 3.6. Kararlı kuersetin(Q_k) bileşiğinin optimize yapısına ait yapısal parametreler

RB3LYP / 6-31G (d,p)					
Parametreler	Q_k	Parametreler	Q_k	Parametreler	Q_k
r(C1,C2)	1.398	^ (C4,C10,C12)	116.97	τ (C10,C4,C5,O23)	0.00
r(C1,C6)	1.405	^ (O11,C10,C12)	118.50	τ (C3,C4,C10,O11)	180.00
r(C1,O24)	1.359	^ (C10,C12,C13)	121.45	τ (C3,C4,C10,C12)	0.00
r(C2,C3)	1.390	^ (C10,C12,O22)	114.45	τ (C5,C4,C10,O11)	0.00
r(C2,H7)	1.082	^ (C13,C12,O22)	124.11	τ (C5,C4,C10,C12)	180.00
r(C3,C4)	1.408	^ (O8,C13,C12)	119.06	τ (C4,C5,C6,C1)	0.00
r(C3,O8)	1.360	^ (O8,C13,C14)	112.39	τ (C4,C5,C6,H9)	180.00
r(C4,C5)	1.424	^ (C12,C13,C14)	128.55	τ (O23,C5,C6,C1)	180.00
r(C4,C10)	1.432	^ (C13,C14,C15)	119.43	τ (O23,C5,C6,H9)	0.00
r(C5,C6)	1.390	^ (C13,C14,C19)	121.73	τ (C4,C5,O23,H31)	0.00
r(C5,O23)	1.340	^ (C15,C14,C19)	118.84	τ (C6,C5,O23,H31)	180.01
r(C6,H9)	1.086	^ (C14,C15,C16)	120.84	τ (C3,O8,C13,C12)	0.01
r(O8,C13)	1.376	^ (C14,C15,H20)	120.94	τ (C3,O8,C13,C14)	180.00
r(C10,O11)	1.263	^ (C16,C15,H20)	118.22	τ (C4,C10,C12,C13)	0.00
r(C10,C12)	1.451	^ (C15,C16,C17)	119.68	τ (C4,C10,C12,O22)	180.00
r(C12,C13)	1.371	^ (C15,C16,O25)	119.90	τ (O11,C10,C12,C13)	180.00
r(C12,O22)	1.356	^ (C17,C16,O25)	120.42	τ (O11,C10,C12,O22)	0.00
r(C13,C14)	1.465	^ (C16,C17,C18)	119.99	τ (C10,C12,C13,O8)	0.00
r(C14,C15)	1.411	^ (C16,C17,O27)	115.15	τ (C10,C12,C13,C14)	180.00
r(C14,C19)	1.408	^ (C18,C17,O27)	124.86	τ (O22,C12,C13,O8)	180.00
r(IC5,C16)	1.387	^ (C17,C18,C19)	120.50	τ (O22,C12,C13,C14)	0.00
r(C15,H20)	1.082	^ (C17,C18,H30)	119.69	τ (C10,C12,O22,H32)	0.00
r(C16,C17)	1.407	^ (C19,C18,H30)	119.81	τ (C13,C12,O22,H32)	180.00
r(C16,O25)	1.363	^ (C14,C19,C18)	120.15	τ (O8,C13,C14,C15)	0.01
r(C17,C18)	1.391	^ (C14,C19,H21)	120.26	τ (O8,C13,C14,C19)	180.00
r(C17,O27)	1.373	^ (C18,C19,H21)	119.60	τ (C12,C13,C14,C15)	180.00
r(C18,C19)	1.394	^ (C12,O22,H32)	103.42	τ (C12,C13,C14,C19)	0.00
r(C18,H30)	1.088	^ (C5,O23,H31)	107.01	τ (C13,C14,C15,H20)	0.00
r(C19,H21)	1.08	^ (C1,O24,H29)	109.34	τ (C19,C14,C15,C16)	0.00
r(O22,H32)	0.981	^ (C16,O25,H26)	107.66	τ (C19,C14,C15,H20)	180.00
r(O23,H31)	0.992	^ (C17,O27,H28)	109.97	τ (C13,C14,C19,C18)	180.00
r(O24,H29)	0.967	τ (C6,C1,C2,C3)	0.01	τ (C13,C14,C19,H21)	180.00
r(O25,H26)	0.969	τ (C6,C1,C2,H7)	180.00	τ (C15,C14,C19,C18)	0.00
r(O27,H28)	0.966	τ (O24,C1,C2,C3)	180.00	τ (C15,C14,C19,H21)	180.00
^ (C2,C1,C6)	122.11	τ (O24,C1,C2,H7)	0.00	τ (C14,C15,C16,C17)	0.00
^ (C2,C1,O24)	116.55	τ (C2,C1,C6,C5)	0.00	τ (C14,C15,C16,O25)	0.00
^ (C6,C1,O24)	121.34	τ (C2,C1,C6,H9)	180.00	τ (H20,C15,C16,C17)	180.00
^ (C1,C2,C3)	117.67	τ (O24,C1,C6,C5)	180.00	τ (H20,C15,C16,O25)	180.00
^ (C1,C2,H7)	120.89	τ (O24,C1,C6,H9)	0.00	τ (C15,C16,C17,C18)	0.00
^ (C3,C2,H7)	121.44	τ (C2,C1,O24,H29)	180.00	τ (C15,C16,C17,O27)	0.00
^ (C2,C3,C4)	122.13	τ (C6,C1,O24,H29)	0.00	τ (O25,C16,C17,C18)	180.00
^ (C2,C3,O8)	117.53	τ (C1,C2,C3,C4)	0.00	τ (O25,C16,C17,O27)	180.00
^ (C4,C3,O8)	120.34	τ (C1,C2,C3,O8)	180.00	τ (C15,C16,O25,H26)	0.00
^ (C3,C4,C5)	118.87	τ (H7,C2,C3,C4)	180.00	τ (C17,C16,O25,H26)	180.00
^ (C3,C4,C10)	119.31	τ (H7,C2,C3,O8)	0.00	τ (C16,C17,C18,C19)	0.00
^ (C5,C4,C10)	121.82	τ (C2,C3,C4,C5)	0.00	τ (C16,C17,C18,H30)	0.00
^ (C4,C5,C6)	119.62	τ (C2,C3,C4,C10)	180.00	τ (O27,C17,C18,C19)	180.00
^ (C4,C5,O23)	120.27	τ (O8,C3,C4,C5)	180.00	τ (O27,C17,C18,H30)	180.00
^ (C6,C5,O23)	120.11	τ (O8,C3,C4,C10)	0.00	τ (C16,C17,O27,H28)	0.00
^ (C1,C6,C5)	119.60	τ (C2,C3,O8,C13)	180.00	τ (C18,C17,O27,H28)	180.00
^ (C1,C6,H9)	121.27	τ (C4,C3,O8,C13)	0.01	τ (C17,C18,C19,C14)	0.00
^ (C5,C6,H9)	119.13	τ (C3,C4,C5,C6)	0.00	τ (C17,C18,C19,H21)	0.00
^ (C3,O8,C13)	122.87	τ (C3,C4,C5,O23)	180.00	τ (H30,C18,C19,C14)	180.00
^ (C4,C10,O11)	124.53	τ (C10,C4,C5,C6)	180.00	τ (H30C18,C19,H21)	180.00

Çizelge 3.7. Kararlı kuersetin radikalinin (Q_{kr}) optimize yapısına ait yapısal parametreler

UB3LYP 6-31G (d,p)					
Parametreler	Q_{kr}	Parametreler	Q_{kr}	Parametreler	Q_{kr}
r(C1,C2)	1.404	^(C4,C10,C12)	117.07	τ (C10,C4,C5,C6)	180.00
r(C1,C6)	1.399	^(O11,C10,C12)	120.10	τ (C3,C4,C10, O11)	180.01
r(C1,O24)	1.357	^(C10,C12,C13)	117.36	τ (C3,C4,C10,C12)	0.00
r(C2,C3)	1.385	^(C10,C12,O22)	119.21	τ (C5,C4,C10,O11)	0.01
r(C2,H7)	1.082	^(C13,C12,O22)	123.43	τ (C5,C4,C10,C12)	180.00
r(C3,C4)	1.406	^(O8,C13,C12)	120.57	τ (C4,C5,C6,C1)	0.00
r(C3,O8)	1.368	^(O8,C13,C14)	112.77	τ (C4,C5,C6,H9)	0.00
r(C4,C5)	1.426	^(C12,C13,C14)	126.66	τ (O23,C5,C6,C1)	179.99
r(C4,C10)	1.442	^(C13,C14,C15)	119.47	τ (O23,C5,C6,H9)	0.00
r(C5,C6)	1.396	^(C13,C14,C19)	121.88	τ (C4,C5,O23,H31)	0.01
r(C5,O23)	1.333	^(C15,C14,C19)	118.65	τ (C6,C5,O23,H31)	180.01
r(C6,H9)	1.086	^(C14,C15,C16)	120.91	τ (C3,O8,C13,C12)	0.00
r(O8,C13)	1.361	^(C14,C15,H20)	120.82	τ (C3,O8,C13,C14)	180.00
r(C10,O11)	1.243	^(C16,C15,H20)	118.27	τ (C4,C10,C12,C13)	0.00
r(C10,C12)	1.515	^(C15,C16,C17)	119.58	τ (C4,C10,C12,O22)	180.00
r(C12,C13)	1.450	^(C15,C16,O25)	120.10	τ (O11,C10,C12,C13)	179.99
r(C12,O22)	1.243	^(C17,C16,O25)	120.31	τ (O11,C10,C12,O22)	179.99
r(C13,C14)	1.446	^(C16,C17,C18)	120.20	τ (C10,C12,C13,O8)	0.00
r(C14,C15)	1.419	^(C16,C17,O27)	115.06	τ (C10,C12,C13,C14)	180.00
r(C14,C19)	1.416	^(C18,C17,O27)	124.74	τ (O22,C12,C13,O8)	180.00
r(C5,C16)	1.382	^(C17,C18,C19)	120.49	τ (O22,C12,C13,C14)	0.00
r(C15,H20)	1.082	^(C17,C18,H30)	119.66	τ (O8,C13,C14,C15)	0.00
r(C16,C17)	1.411	^(C19,C18,H30)	119.84	τ (O8,C13,C14,C19)	180.00
r(C16,O25)	1.361	^(C14,C19,C18)	120.16	τ (C12,C13,C14,C15)	180.00
r(C17,C18)	1.393	^(C14,C19,H21)	119.23	τ (C12,C13,C14,C19)	0.00
r(C17,O27)	1.367	^(C18,C19,H21)	120.61	τ (C13,C14,C15,C16)	0.00
r(C18,C19)	1.390	^(C5,O23,H31)	106.39	τ (C13,C14,C15,H20)	0.00
r(C18,H30)	1.088	^(C1,O24,H29)	109.45	τ (C19,C14,C15,C16)	0.00
r(C19,H21)	1.080	^(C16,O25,H26)	107.94	τ (C19,C14,C15,H20)	0.00
r(O23,H31)	0.999	^(C17,O27,H28)	110.21	τ (C13,C14,C19,C18)	180.00
r(O24,H29)	0.967	τ (C6,C1,C2,C3)	0.00	τ (C13,C14,C19,H21)	0.00
r(O25,H26)	0.969	τ (C6,C1,C2,H7)	180.00	τ (C15,C14,C19,C18)	0.00
r(O27,H28)	0.966	τ (O24,C1,C2,C3)	180.00	τ (C15,C14,C19,H21)	180.00
^(C2,C1,C6)	121.87	τ (O24,C1,C2,H7)	0.00	τ (C14,C15,C16,C17)	0.00
^(C2,C1,O24)	116.26	τ (C2,C1,C6,C5)	0.00	τ (C14,C15,C16,O25)	180.00
^(C6,C1,O24)	121.87	τ (C2,C1,C6,H9)	180.00	τ (H20,C15,C16,C17)	0.00
^(C1,C2,C3)	117.75	τ (O24,C1,C6,C5)	180.00	τ (H20,C15,C16,O25)	0.00
^(C1,C2,H7)	120.75	τ (O24,C1,C6,H9)	0.00	τ (C15,C16,C17,C18)	0.00
^(C3,C2,H7)	121.50	τ (C2,C1,O24,H29)	180.00	τ (C15,C16,C17,O27)	180.00
^(C2,C3,C4)	122.70	τ (C6,C1,O24,H29)	0.00	τ (O25,C16,C17,C18)	180.00
^(C2,C3,O8)	116.59	τ (C1,C2,C3,C4)	0.00	τ (O25,C16,C17,O27)	0.00
^(C4,C3,O8)	120.71	τ (C1,C2,C3,O8)	180.00	τ (C15,C16,O25,H26)	180.00
^(C3,C4,C5)	118.14	τ (H7,C2,C3,C4)	180.00	τ (C17,C16,O25,H26)	0.00
^(C3,C4,C10)	120.83	τ (H7,C2,C3,O8)	0.00	τ (C16,C17,C18,C19)	0.00
^(C5,C4,C10)	121.03	τ (C2,C3,C4,C5)	0.00	τ (C16,C17,C18,H30)	0.00
^(C4,C5,C6)	120.01	τ (C2,C3,C4,C10)	180.00	τ (O27,C17,C18,C19)	0.00
^(C4,C5,O23)	120.24	τ (O8,C3,C4,C5)	180.00	τ (O27,C17,C18,H30)	0.00
^(C6,C5,O23)	119.75	τ (O8,C3,C4,C10)	0.00	τ (C16,C17,O27,H28)	180.00
^(C1,C6,C5)	119.53	τ (C2,C3,O8,C13)	180.00	τ (C18,C17,O27,H28)	0.00
^(C1,C6,H9)	121.49	τ (C4,C3,O8,C13)	0.00	τ (C17,C18,C19,C14)	0.00
^(C5,C6,H9)	118.98	τ (C3,C4,C5,C6)	0.00	τ (C17,C18,C19,H21)	180.00
^(C3,O8,C13)	123.46	τ (C3,C4,C5,O23)	180.00	τ (H30,C18,C19,C14)	180.00
^(C4,C10,O11)	122.83	τ (C10,C4,C5,O23)	0.01	τ (H30,C18,C19,H21)	0.00



Şekil. 3.10. Kararlı kuersetin diradikaline (Q_{kdr}) ait optimize yapısı ve hidrojen bağlarının uzaklıkları

Cizelge 3. 8. Kararlı kuersetin diradikalinin (Q_{kdr}) optimize yapısına ait yapısal parametreler

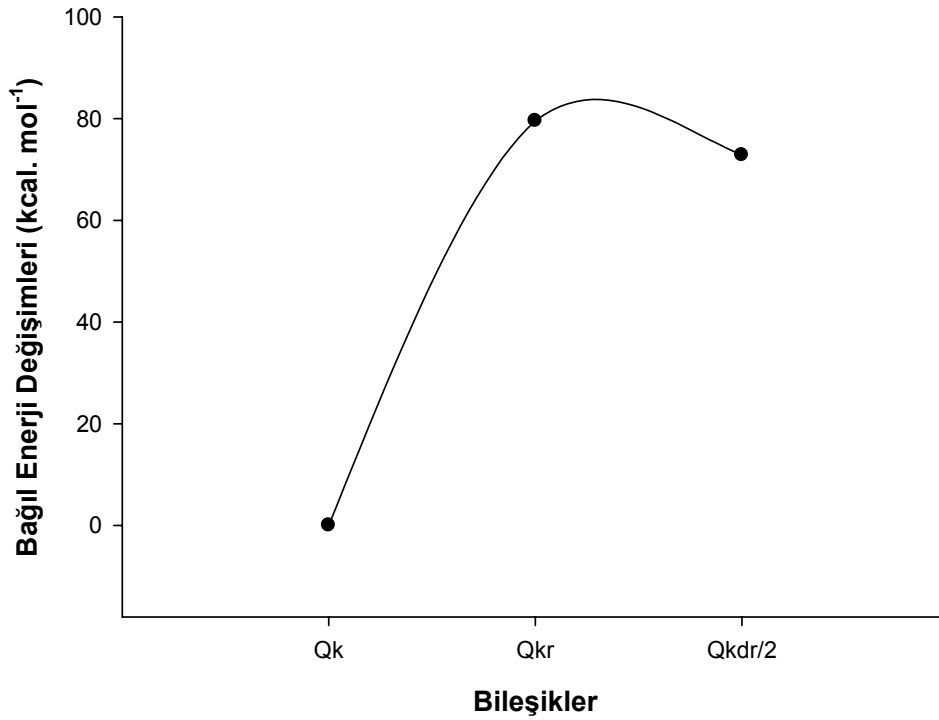
UB3LYP 6-31G (d,p)					
Parametreler	Q_{kdr}	Parametreler	Q_{kdr}	Parametreler	Q_{kdr}
r(C1,C2)	1.402	^(C4,C10,C12)	117.11	τ (C10,C4,C5,C6)	180.00
r(C1,C6)	1.406	^(O11,C10,C12)	117.61	τ (C3,C4,C10,O11)	180.02
r(C1,O24)	1.354	^(C10,C12,C13)	121.07	τ (C3,C4,C10,C12)	0.00
r(C2,C3)	1.387	^(C10,C12,O22)	113.65	τ (C5,C4,C10,O11)	0.02
r(C2,H7)	1.082	^(C13,C12,O22)	125.28	τ (C5,C4,C10,C12)	180.00
r(C3,C4)	1.411	^(O8,C13,C12)	119.08	τ (C4,C5,C6,C1)	0.00
r(C3,O8)	1.360	^(O8,C13,C14)	111.96	τ (C4,C5,C6,H9)	0.00
r(C4,C5)	1.426	^(C12,C13,C14)	128.96	τ (O23,C5,C6,C1)	179.99
r(C4,C10)	1.425	^(C13,C14,C15)	120.06	τ (O23,C5,C6,H9)	0.00
r(C5,C6)	1.389	^(C13,C14,C19)	119.85	τ (C4,C5,O23,H28)	0.01
r(C5,O23)	1.338	^(C15,C14,C19)	120.01	τ (C6,C5,O23,H28)	179.99
r(C6,H9)	1.086	^(C14,C15,C16)	121.87	τ (C3,O8,C13,C12)	0.00
r(O8,C13)	1.376	^(C14,C15,H20)	121.84	τ (C3,O8,C13,C14)	180.00
r(C10,O11)	1.259	^(C16,C15,H20)	116.29	τ (C4,C10,C12,C13)	0.00
r(C10,C12)	1.466	^(C15,C16,C17)	117.52	τ (C4,C10,C12,O22)	180.00
r(C12,C13)	1.371	^(C15,C16,O25)	122.40	τ (O11,C10,C12,C13)	179.98
r(C12,O22)	1.347	^(C17,C16,O25)	120.09	τ (O11,C10,C12,O22)	0.02
r(C13,C14)	1.461	^(C16,C17,C18)	116.40	τ (C10,C12,C13,O8)	0.00
r(C14,C15)	1.365	^(C16,C17,O27)	120.44	τ (C10,C12,C13,C14)	180.00
r(C14,C19)	1.476	^(C18,C17,O27)	123.15	τ (O22,C12,C13,O8)	180.00
r(C15,C16)	1.465	^(C17,C18,C19)	121.64	τ (O22,C12,C13,C14)	0.00
r(C15,H20)	1.082	^(C17,C18,H30)	116.82	τ (C22,C12,O22,C26)	0.01
r(C16,C17)	1.552	^(C19,C18,H30)	121.54	τ (C13,C12, O22,C26)	179.99
r(C16,O25)	1.222	^(C14,C19,C18)	122.47	τ (O8,C13,C14,C15)	0.00
r(C17,C18)	1.471	^(C14,C19,H21)	117.75	τ (O8,C13,C14,C19)	180.00
r(C17,O27)	1.219	^(C18,C19,H21)	119.78	τ (C12,C13,C14,C15)	180.00
r(C18,C19)	1.348	^(C1,O22,C26)	107.60	τ (C12,C13,C14,C19)	0.00
r(C18,H30)	1.086	^(C5,O23,H28)	103.71	τ (C13,C14,C15,C16)	0.00
r(C19,H21)	1.081	^(C1,O24,H29)	109.74	τ (C13,C14,C15,H20)	0.00
r(O22,H26)	0.984	τ (C6,C1,C2,C3)	0.00	τ (C19,C14,C15,C16)	0.00
r(O23,H28)	0.988	τ (C6,C1,C2,H7)	180.00	τ (C19,C14,C15,H20)	0.00
r(O24,H29)	0.967	τ (O24,C1,C2,C3)		τ (C13,C14,C19,C18)	180.00
^(C2,C1,C6)	122.18	τ (O24,C1,C2,H7)	180.00	τ (C13,C14,C19,H21)	0.00
^(C2,C1,O24)	116.36	τ (C2,C1,C6,C5)	0.00	τ (C15,C14,C19,C18)	0.00
^(C6,C1,O24)	121.46	τ (C2,C1,C6,H9)	0.00	τ (C15,C14,C19,H21)	180.00
^(C1,C2,C3)	117.69	τ (O24,C1,C6,C5)	180.00	τ (C14,C15,C16,C17)	0.00
^(C1,C2,H7)	120.80	τ (O24,C1,C6,H9)	180.00	τ (C14,C15,C16,O25)	180.00
^(C3,C2,H7)	121.51	τ (C2,C1,O24,H29)	0.00	τ (H20,C15,C16,C17)	0.00
^(C2,C3,C4)	122.09	τ (C6,C1,O24,H29)	180.00	τ (H20,C15,C16,O25)	0.00
^(C2,C3,O8)	117.52	τ (C1,C2,C3,C4)	0.00	τ (C15,C16,C17,C18)	0.00
^(C4,C3,O8)	120.40	τ (C1,C2,C3,O8)	0.00	τ (C15,C16,C17,O27)	180.00
^(C3,C4,C5)	118.87	τ (H7,C2,C3,C4)	180.00	τ (O25,C16,C17,C18)	180.00
^(C3,C4,C10)	119.29	τ (H7,C2,C3,O8)	180.00	τ (O25,C16,C17,O27)	0.00
^(C5,C4,C10)	121.84	τ (C2,C3,C4,C5)	0.00	τ (C16,C17,C18,C19)	0.00
^(C4,C5,C6)	119.58	τ (C2,C3,C4,C10)	0.00	τ (C16,C17,C18,H30)	0.00
^(C4,C5,O23)	120.40	τ (O8,C3,C4,C5)	180.00	τ (O27,C17,C18,C19)	0.00
^(C6,C5,O23)	120.02	τ (O8,C3,C4,C10)	180.00	τ (O27,C17,C18,H30)	0.00
^(C1,C6,C5)	119.59	τ (C2,C3,O8,C13)	0.00	τ (C17,C18,C19,C14)	0.00
^(C1,C6,H9)	121.28	τ (C4,C3,O8,C13)	180.00	τ (C17,C18,C19,H21)	180.00
^(C5,C6,H9)	110.13	τ (C3,C4,C5,C6)	0.00	τ (H30,C18,C19,C14)	180.00
^(C3,O8,C13)	123.06	τ (C3,C4,C5,O23)	0.00	τ (H30,C18,C19,H21)	0.00
^(C4,C10,O11)	125.28	τ (C10,C4,C5,O23)	199.99		

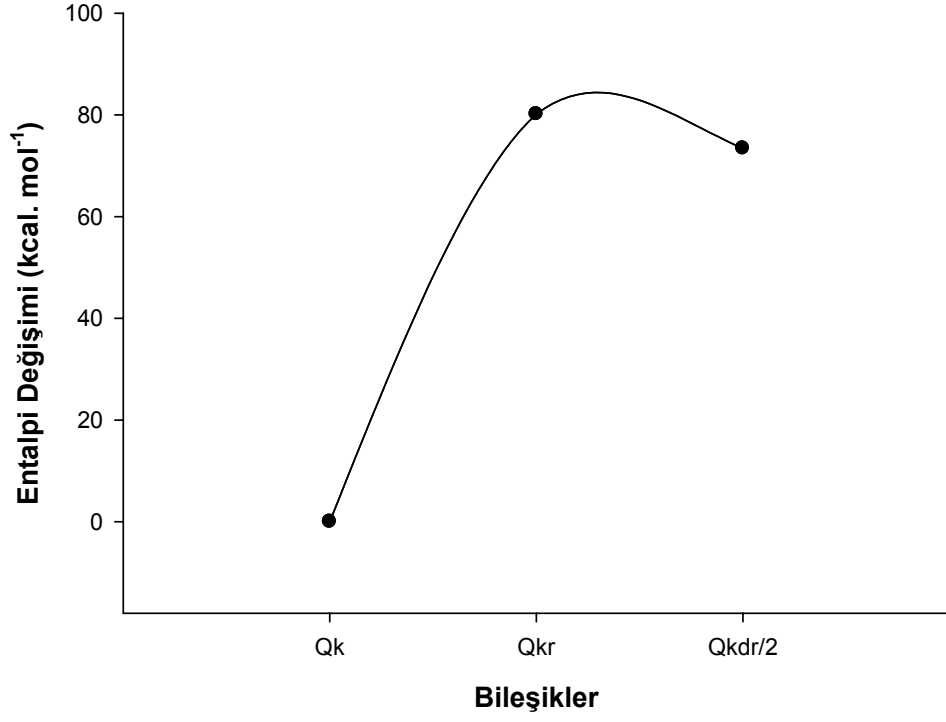
Çizelge 3. 9. Kuersetin bileşiğine ait E_T , ZPE , E_{TC} , S , μ , $HOMO$ ve $LUMO$, değerleri

	B3LYP 6-31G (d,p)						
	E_T	ZPE	E_{TC}	S	μ	$HOMO$	$LUMO$
Q_k	-1104.21086346	0.230642	0.248574	136.745	2.6188	-0.2011	0.00827
Q_{kr}	-1103.57202970	0.217613	0.235360	137.160	4.9893	-0.19639	0.02872
Q_{kdr}	-1102.95679171	0.206829	0.224239	136.448	6.6901	-0.2342	0.02286

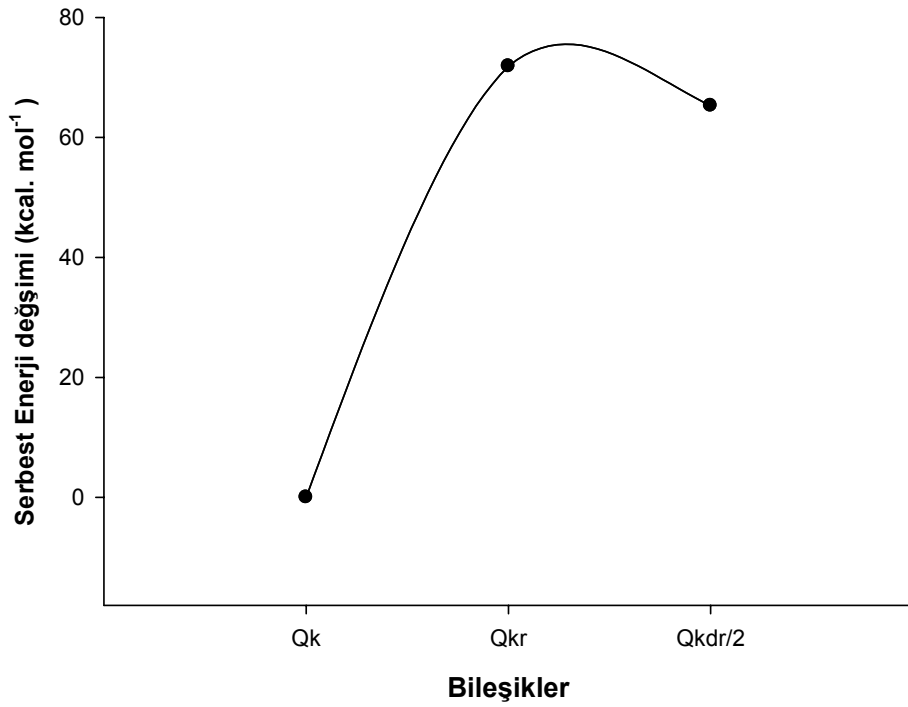
Çizelge 3.10. Kuersetin bileşiğinin optimize yapılarına ait hesaplanan bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH), serbest enerji (ΔG) ve LUMO – HOMO enerji (Δ_{L-H}) değerleri

	ΔE	ΔH	ΔG	Δ_{L-H}
Q_k	0.00	0.00	0.00	5.71
Q_{kr}	79.55	80.14	71.85	6.12
$Q_{kdr}/2$	72.80	73.39	65.27	6.99

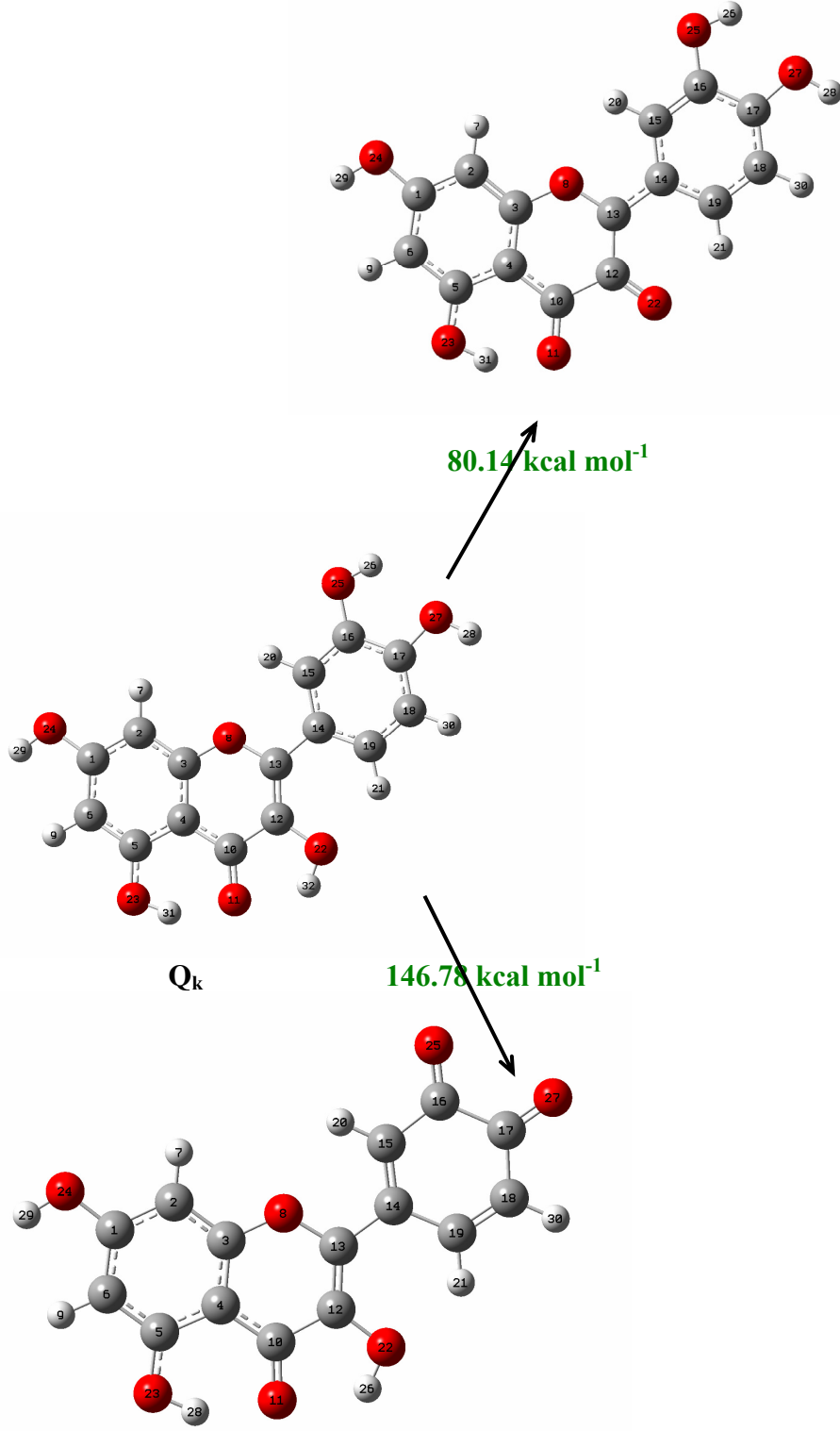
Şekil 3. 11. Kuersetin bileşikleri arasındaki bağıl enerji değişimi (ΔE) grafiği



Şekil 3.12. Kuersetin bileşikleri arasındaki entalpi değişimi (ΔH) grafiği

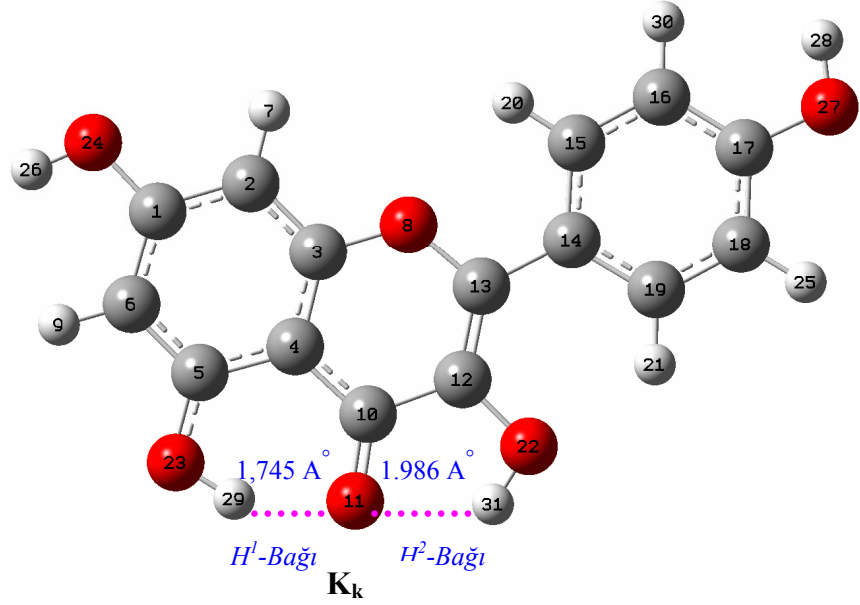


Şekil 3.13. Kuersetin bileşikleri arasındaki serbest enerji değişimi (ΔG) grafiği

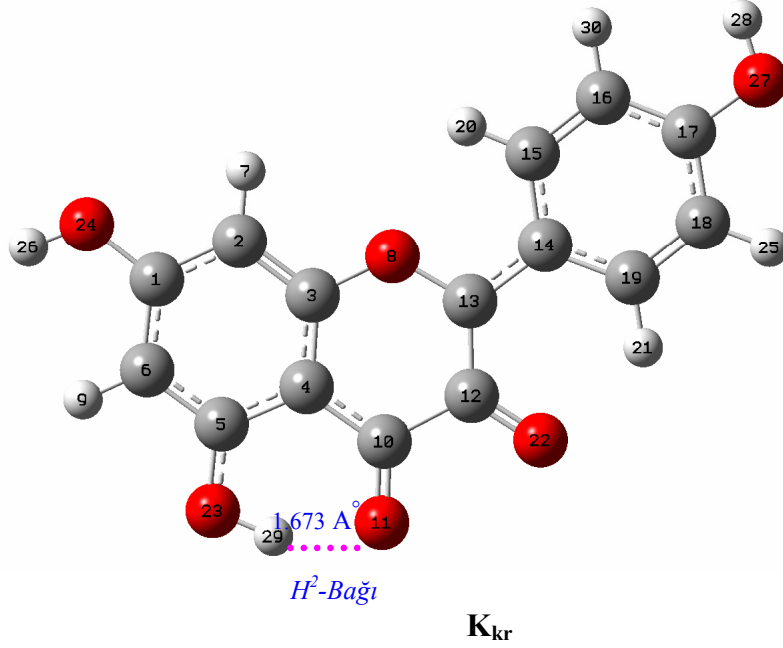


Şekil 14. Kararlı kuersetin (Q_k) bileşiği ve diğer yapıları arasındaki entalpi (ΔH) değişimlerinin şematik gösterimi

3.3. Kamferol Bileşiğine Ait Bulgular



Şekil 3.15. Kararlı kamferol bileşiğine (K_k) ait optimize yapısı ve hidrojen bağlarının uzaklıkları



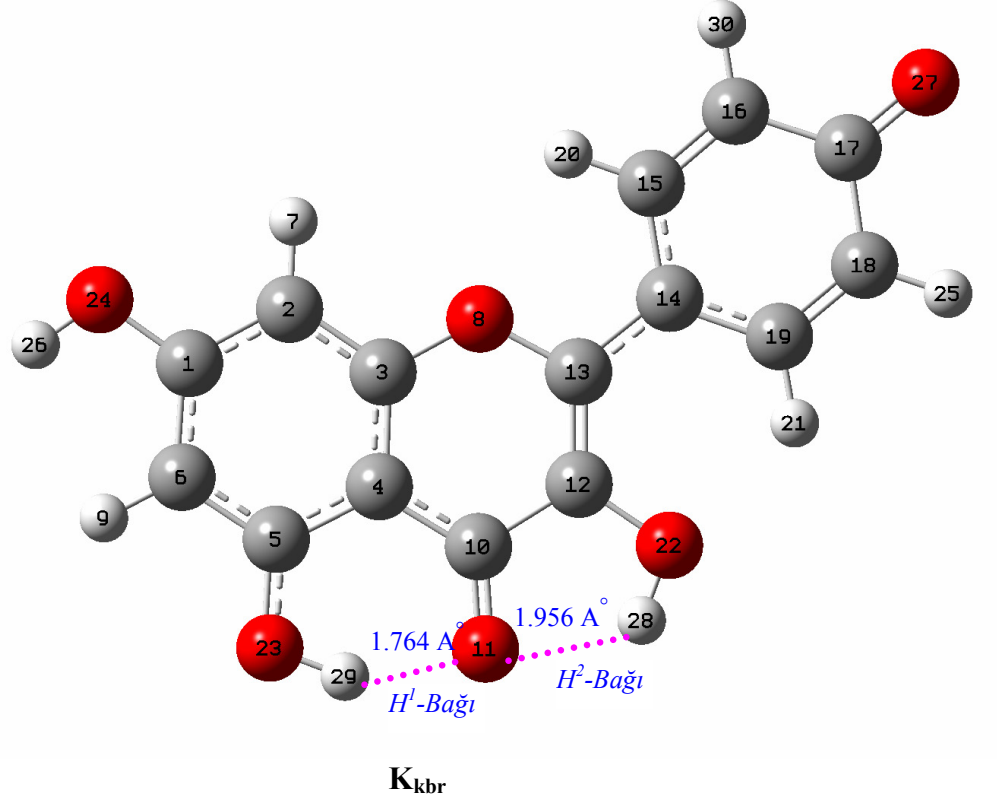
Şekil 3. 16. Kararlı kamferol radikaline (K_{kr}) ait optimize yapısı ve hidrojen bağlarının uzaklıkları

Çizelge 3.11. Kararlı kamferol (K_k) bileşiğinin optimize yapısına ait yapısal parametreler

B3LYP 6-31G (d,p)					
Parametreler	K_k	Parametreler	K_k	Parametreler	K_k
r(C1,C2)	1.398	^ (C4,C10,C12)	116.96	τ (C3,C4,C10,O11)	180.00
r(C1,C6)	1.405	^ (O11,C10,C12)	118.56	τ (C3,C4,C10,C12)	0.00
r(C1,O24)	1.359	^ (C10,C12,C13)	121.48	τ (C5,C4,C10,O11)	0.00
r(C2,C3)	1.390	^ (C10,C12,O22)	114.56	τ (C5,C4,C10,C12)	180.00
r(C2,H7)	1.082	^ (C13,C12,O22)	123.96	τ (C4,C5,C6,C1)	0.00
r(C3,C4)	1.407	^ (O8,C13,C12)	119.05	τ (C4,C5,C6,H9)	180.00
r(C3,O8)	1.360	^ (O8,C13,C14)	112.36	τ (O23,C5,C6,C1)	180.00
r(C4,C5)	1.424	^ (C12,C13,C14)	128.58	τ (O23,C5,C6,H9)	0.00
r(C4,C10)	1.433	^ (C13,C14,C15)	120.01	τ (C4,C5,O23,H29)	0.00
r(C5,C6)	1.391	^ (C13,C14,C19)	122.09	τ (C6,C5,O23,H29)	180.00
r(C5,O23)	1.334	^ (C15,C14,C19)	117.90	τ (C3,O8,C13,C12)	0.00
r(C6,H9)	1.086	^ (C14,C15,C16)	121.17	τ (C3,O8,C13,C14)	180.00
r(O8,C13)	1.377	^ (C14,C15,H20)	119.60	τ (C4,C10,C12,C13)	0.00
r(C10,O11)	1.262	^ (C16,C15,H20)	119.24	τ (C4,C10,C12,O22)	180.00
r(C10,C12)	1.451	^ (C15,C16,C17)	120.10	τ (O11,C10,C12,C13)	180.00
r(O11,H29)	1.743	^ (C15,C16,H30)	119.85	τ (O11,C10,C12,O22)	0.00
r(C12,C13)	1.371	^ (C17,C16,H30)	120.05	τ (C10,C12,C13,O8)	0.00
r(C12,O22)	1.357	^ (C16,C17,C18)	119.55	τ (C10,C12,C13,C14)	180.00
r(C13,C14)	1.464	^ (C16,C17,O27)	122.84	τ (O22,C12,C13,O8)	180.00
r(C14,C15)	1.481	^ (C18,C17,O27)	117.60	τ (O22,C12,C13,C14)	0.00
r(C14,C19)	1.412	^ (C17,C18,C19)	120.25	τ (C10,C12,O22,H31)	0.00
r(C15,C16)	1.389	^ (C17,C18,H25)	118.89	τ (C13,C12,O22,H31)	180.00
r(C15,H20)	1.083	^ (C19,C18,H25)	120.86	τ (O8,C13,C14,C15)	0.01
r(C16,C17)	1.400	^ (C14,C19,C18)	121.01	τ (O8,C13,C14,C15)	0.00
r(C16,H30)	1.088	^ (C14,C19,H21)	119.69	τ (O8,C13,C14,C19)	180.01
r(C17,C18)	1.400	^ (C12,O22,H31)	103.54	τ (C12,C13,C14,C15)	180.01
r(C17,O27)	1.362	^ (C1,O24,H26)	109.35	τ (C12,C13,C14,C19)	0.01
r(C18,H25)	1.085	^ (C17,O27,H28)	109.30	τ (C13,C14,C15,C16)	180.00
r(C19,H21)	1.081	^ (C5,O23,H29)	106.98	τ (C13,C14,C15,H20)	0.00
r(O22,H31)	0.981	τ (C6,C1,C2,C3)	0.00	τ (C19,C14,C15,C16)	0.00
r(O24,H26)	0.967	τ (C6,C1,C2,H7)	180.00	τ (C19,C14,C15,H20)	180.00
r(O27,H28)	0.967	τ (O24,C1,C2,C3)	0.00	τ (C13,C14,C19,C18)	180.00
r(O23,H29)	0.992	τ (O24,C1,C2,H7)	0.00	τ (C13,C14,C19,H21)	0.00
^ (C2,C1,C6)	122.09	τ (C2,C1,C6,C5)	180.00	τ (C15,C14,C19,C18)	0.00
^ (C2,C1,O24)	116.52	τ (C2,C1,C6,H9)	180.00	τ (C15,C14,C19,H21)	0.00
^ (C6,C1,O24)	121.39	τ (O24,C1,C6,C5)	0.00	τ (C14,C15,C16,C17)	0.00
^ (C1,C2,C3)	117.70	τ (O24,C1,C6,H9)	180.00	τ (C14,C15,C16,H30)	0.00
^ (C1,C2,H7)	120.85	τ (C2,C1,O24,H26)	0.00	τ (H20,C15,C16,C17)	180.00
^ (C3,C2,H7)	121.45	τ (C6,C1,O24,H26)	180.00	τ (H20,C15,C16,H30)	180.00
^ (C2,C3,C4)	122.12	τ (C1,C2,C3,C4)	180.00	τ (C15,C16,C17,C18)	0.00
^ (C2,C3,O8)	117.51	τ (C1,C2,C3,O8)	0.00	τ (C15,C16,C17,O27)	0.00
^ (C4,C3,O8)	120.37	τ (H7,C2,C3,C4)	180.00	τ (H30,C16,C17,C18)	180.00
^ (C3,C4,C5)	118.86	τ (H7,C2,C3,O8)	0.00	τ (H30,C16,C17,O27)	0.00
^ (C3,C4,C10)	119.32	τ (C2,C3,C4,C5)	0.00	τ (C16,C17,C18,C19)	180.00
^ (C5,C4,C10)	121.82	τ (C2,C3,C4,C10)	180.00	τ (C16,C17,C18,H25)	180.00
^ (C4,C5,C6)	119.63	τ (O8,C3,C4,C5)	180.00	τ (O27,C17,C18,C19)	0.00
^ (C4,C5,O23)	120.25	τ (O8,C3,C4,C10)	0.00	τ (O27,C17,C18,H25)	180.00
^ (C6,C5,O23)	120.11	τ (C2,C3,O8,C13)	0.00	τ (C16,C17,O27,H28)	0.01
^ (C1,C6,C5)	119.59	τ (C4,C3,O8,C13)	180.00	τ (C18,C17,O27,H28)	0.00
^ (C1,C6,H9)	121.29	τ (C3,C4,C5,C6)	180.00	τ (C17,C18,C19,C14)	180.00
^ (C5,C6,H9)	119.12	τ (C3,C4,C5,O23)	0.00	τ (C17,C18,C19,H21)	180.00
^ (C3,O8,C13)	122.82	τ (C10,C4,C5,C6)	180.00	τ (H25,C18,C19,C14)	0.00
^ (C4,C10,O11)	124.48	τ (C10,C4,C5,O23)	0.00	τ (H25,C18,C19,H21)	0.00

Çizelge 3.12. Kararlı kamferol (K_{kr}) bileşiğinin radikalinin optimize yapısına ait yapısal parametreler

UB3LYB 6-31G (d,p)					
Parametreler	K_{kr}	Parametreler	K_{kr}	Parametreler	K_{kr}
r(C1,C2)	1.404	^ (O11,C10,C12)	120.18	τ (C10,C4,C5,O23)	0.00
r(C1,C6)	1.399	^ (C10,C12,C13)	117.41	τ (C3,C4,C10,O11)	180.00
r(C1,O24)	1.357	^ (C10,C12,O22)	119.33	τ (C3,C4,C10,C12)	0.00
r(C2,C3)	1.385	^ (C13,C12,O22)	123.26	τ (C5,C4,C10,O11)	0.00
r(C2,H7)	1.082	^ (O8,C13,C12)	120.59	τ (C5,C4,C10,C12)	180.00
r(C3,C4)	1.405	^ (O8,C13,C14)	112.81	τ (C4,C5,C6,C1)	0.00
r(C3,O8)	1.368	^ (C12,C13,C14)	126.60	τ (C4,C5,C6,H9)	180.00
r(C4,C5)	1.427	^ (C13,C14,C15)	119.85	τ (O23,C5,C6,C1)	180.00
r(C4,C10)	1.442	^ (C13,C14,C19)	122.41	τ (O23,C5,C6,H9)	0.00
r(C5,C6)	1.396	^ (C15,C14,C19)	117.74	τ (C4,C5,O23,H29)	0.00
r(C5,O23)	1.333	^ (C14,C15,C16)	121.23	τ (C6,C5,O23,H29)	180.00
r(C6,C9)	1.086	^ (C14,C15,H20)	119.48	τ (C3,O8,C13,C12)	0.00
r(O8,C13)	1.363	^ (C16,C15,H20)	119.29	τ (C3,O8,C13,C14)	180.00
r(C10,O11)	1.243	^ (C15,C16,C17)	120.02	τ (C4,C10,C12,C13)	0.00
r(C10,C12)	1.514	^ (C15,C16,H30)	119.99	τ (C4,C10,C12,O22)	180.00
r(C12,C13)	1.449	^ (C17,C16,H30)	119.99	τ (O11,C10,C12,C13)	180.00
r(C12,O22)	1.243	^ (C16,C17,C18)	119.75	τ (O11,C10,C12,O22)	0.00
r(C13,C14)	1.445	^ (C16,C17,O27)	122.70	τ (C10,C12,C13,O8)	0.00
r(C14,C15)	1.417	^ (C18,C17,O27)	117.55	τ (C10,C12,C13,C14)	180.00
r(C14,C19)	1.420	^ (C17,C18,C19)	120.31	τ (O22,C12,C13,O8)	180.00
r(C15,C16)	1.384	^ (C17,C18,H25)	118.81	τ (O22,C12,C13,C14)	0.00
r(C15,H20)	1.083	^ (C19,C18,H25)	120.89	τ (O8,C13,C14,C15)	0.00
r(C16,C17)	1.404	^ (C14,C19,C18)	120.95	τ (O8,C13,C14,C15)	0.00
r(C16,O27)	1.357	^ (C14,C19,H21)	118.72	τ (O8,C13,C14,C19)	180.00
r(C18,C19)	1.383	^ (C18,C19,H21)	120.33	τ (C12,C13,C14,C15)	180.00
r(C18,H20)	1.085	^ (C1,O24,H26)	109.45	τ (C12,C13,C14,C19)	0.00
r(C19,H21)	1.081	^ (C17,O27,H28)	109.63	τ (C13,C14,C15,C16)	0.00
r(O24,H26)	0.967	^ (C5,O23,H29)	109.45	τ (C13,C14,C15,H20)	0.00
r(O27,H28)	0.967	τ (C6,C1,C2,C3)	0.00	τ (C19,C14,C15,H20)	180.00
r(O23,H29)	0.999	τ (C6,C1,C2,H7)	180.00	τ (C18,C14,C15,C19)	180.00
^ (C2,C1,C6)	121.86	τ (O24,C1,C2,C3)	0.00	τ (C13,C14,C19,C18)	180.00
^ (C2,C1,O24)	116.25	τ (O24,C1,C2,H7)	0.00	τ (C13,C14,C19,H21)	0.00
^ (C6,C1,O24)	121.90	τ (C2,C1,C6,C5)	180.00	τ (C15,C14,C19,C18)	180.00
^ (C1,C2,C3)	117.78	τ (C2,C1,C6,H9)	180.00	τ (C15,C14,C19,H21)	0.00
^ (C1,C2,H7)	120.71	τ (O24,C1,C6,C5)	0.00	τ (C14,C15,C16,C17)	0.00
^ (C3,C2,H7)	121.51	τ (O24,C1,C6,H9)	180.00	τ (C14,C15,C16,H30)	0.00
^ (C2,C3,C4)	122.68	τ (C2,C1,O24,H26)	0.00	τ (H20,C15,C16,C17)	180.00
^ (C2,C3,O8)	116.58	τ (C6,C1,O24,H26)	180.00	τ (H20,C15,C16,H30)	180.00
^ (C4,C3,O8)	120.74	τ (C1,C2,C3,C4)	180.00	τ (C15,C16,C17,C18)	0.00
^ (C3,C4,C5)	118.15	τ (C1,C2,C3,O8)	0.00	τ (C15,C16,C17,O27)	0.00
^ (C3,C4,C10)	120.85	τ (H7,C2,C3,C4)	180.00	τ (H30,C16,C17,C18)	180.00
^ (C5,C4,C10)	121.00	τ (H7,C2,C3,O8)	0.00	τ (C16,C17,C18,C19)	0.00
^ (C4,C5,C6)	120.01	τ (C2,C3,C4,C5)	0.00	τ (C16,C17,C18,H25)	180.00
^ (C4,C5,O23)	120.22	τ (C2,C3,C4,C10)	180.00	τ (O27,C17,C18,C19)	180.00
^ (C6,C5,O23)	119.76	τ (O8,C3,C4,C5)	180.00	τ (O27,C17,C18,C19)	0.00
^ (C1,C6,C5)	119.52	τ (O8,C3,C4,C10)	0.00	τ (C16,C17,O27,H28)	180.00
^ (C1,C6,H9)	121.51	τ (C2,C3,O8,C13)	0.00	τ (C18,C17,O27,H28)	0.00
^ (C5,C6,H9)	118.98	τ (C4,C3,O8,C13)	180.00	τ (C17,C18,C19,C14)	0.00
^ (C3,O8,C13)	123.37	τ (C3,C4,C5,C6)	180.00	τ (C17,C18,C19,H21)	180.00
^ (C4,C10,O11)	122.78	τ (C3,C4,C5,O23)	0.00	τ (H25,C18,C19,C14)	180.00
^ (C4,C10,C12)	117.04	τ (C10,C4,C5,C6)	180.00	τ (H25,C18,C19,H21)	0.00



Şekil. 3. 17. Kararlı kamferol bileşiğinin B halkasındaki radikalinin (K_{kbr}) optimize yapısı ve hidrojen bağlarının uzaklıkları

Çizelge 3.13. Kararlı kamferol bileşiğinin B halkasındaki radikalinin (K_{kbr}) optimize yapısına ait yapısal parametreler

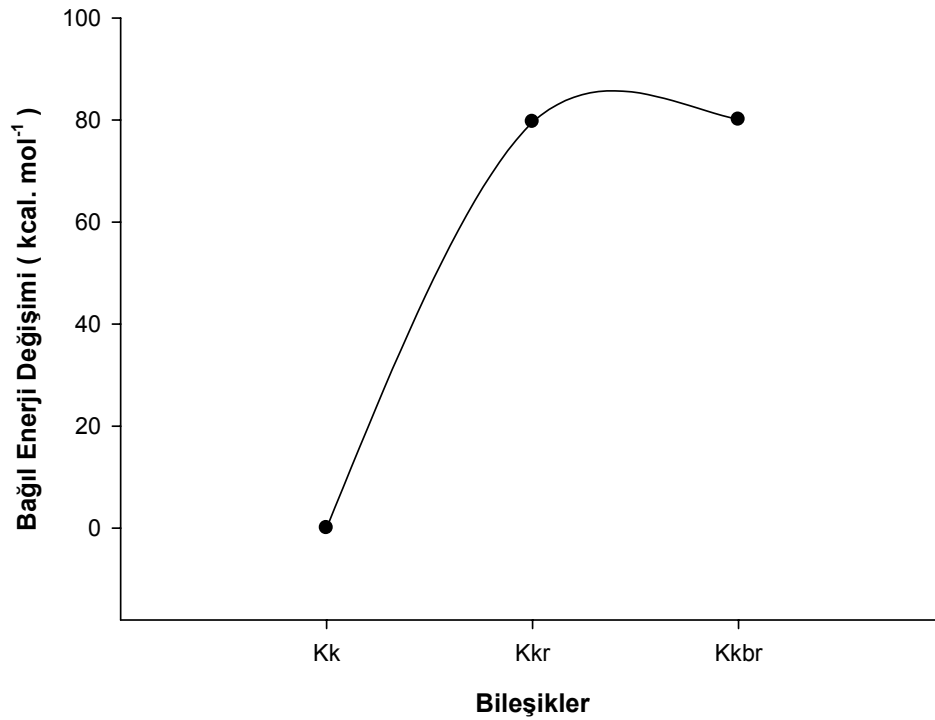
UB3LYB 6-31G (d,p)					
Parametreler	K_{kbr}	Parametreler	K_{kbr}	Parametreler	K_{kbr}
r(C1,C2)	1.400	^ (C4,C10,C12)	117.03	τ (C10,C4,C5,O23)	0.00
r(C1,C6)	1.405	^ (O11,C10,C12)	117.87	τ (C3,C4,C10,O11)	180.00
r(C1,O24)	1.355	^ (C10,C12,C13)	121.55	τ (C3,C4,C10,C12)	0.00
r(C2,C3)	1.387	^ (C10,C12,O22)	114.15	τ (C5,C4,C10,O11)	0.00
r(C2,H7)	1.082	^ (C13,C12,O22)	124.30	τ (C5,C4,C10,C12)	180.00
r(C3,C4)	1.410	^ (O8,C13,C12)	118.39	τ (C4,C5,C6,C1)	0.00
r(C3,O8)	1.360	^ (O8,C13,C14)	113.05	τ (C4,C5,C6,H9)	180.00
r(C4,C5)	1.421	^ (C12,C13,C14)	128.55	τ (O23,C5,C6,C1)	180.00
r(C4,C10)	1.428	^ (C13,C14,C15)	119.54	τ (O23,C5,C6,H9)	0.00
r(C5,C6)	1.390	^ (C13,C14,C19)	121.95	τ (C4,C5,O23,H29)	0.00
r(C5,O23)	1.334	^ (C15,C14,C19)	118.52	τ (C6,C5,O23,H29)	180.00
r(C6,C9)	1.085	^ (C14,C15,C16)	121.21	τ (C3,O8,C13,C12)	0.00
r(O8,C13)	1.379	^ (C14,C15,H20)	118.74	τ (C3,O8,C13,C14)	180.00
r(C10,O11)	1.260	^ (C16,C15,H20)	120.05	τ (C4,C10,C12,C13)	0.00
r(C10,C12)	1.458	^ (C15,C16,C17)	120.51	τ (C4,C10,C12,O22)	180.00
r(C12,C13)	1.383	^ (C15,C16,H30)	121.49	τ (O11,C10,C12,C13)	180.00
r(C12,O22)	1.345	^ (C17,C16,H30)	117.00	τ (O11,C10,C12,O22)	0.00
r(C13,C14)	1.443	^ (C16,C17,C18)	116.08	τ (C10,C12,C13,O8)	0.00
r(C14,C15)	1.432	^ (C16,C17,O27)	121.90	τ (C10,C12,C13,C14)	180.00
r(C14,C19)	1.431	^ (C18,C17,O27)	122.03	τ (O22,C12,C13,O8)	180.00
r(C15,C16)	1.367	^ (C17,C18,C19)	121.88	τ (O22,C12,C13,C14)	0.00
r(C15,H20)	1.083	^ (C17,C18,H25)	116.89	τ (O8,C13,C14,C15)	0.00
r(C16,C17)	1.458	^ (C19,C18,H25)	121.23	τ (C13,C12,O22,H28)	180
r(C16,H30)	1.088	^ (C14,C19,C18)	120.80	τ (O8,C13,C14,C15)	0.00
r(C17,H18)	1.457	^ (C14,C19,H21)	119.23	τ (O8,C13,C14,C19)	180.00
r(C17,O27)	1.249	^ (C18,C19,H21)	119.96	τ (C12,C13,C14,C15)	180.00
r(C18,C19)	1.369	^ (C5,O23,H29)	107.47	τ (C12,C13,C14,C19)	0.00
r(C18,H25)	1.085	^ (C1,O24,H26)	109.63	τ (C13,C14,C15,C16)	0.00
r(C19,H21)	1.081	^ (C12,O22,H28)	103.68	τ (C13,C14,C15,H20)	0.00
r(O22,H28)	0.984	τ (C6,C1,C2,C3)	0.00	τ (C19,C14,C15,H20)	180.00
r(O23,H29)	0.989	τ (C6,C1,C2,H7)	180.00	τ (C18,C14,C15,C19)	180.00
r(O24,H26)	0.967	τ (O24,C1,C2,C3)	0.00	τ (C13,C14,C19,C18)	180.00
^ (C2,C1,C6)	122.15	τ (O24,C1,C2,H7)	0.00	τ (C13,C14,C19,H21)	0.00
^ (C2,C1,O24)	116.37	τ (C2,C1,C6,C5)	180.00	τ (C15,C14,C19,C18)	180.00
^ (C6,C1,O24)	121.49	τ (C2,C1,C6,H9)	180.00	τ (C15,C14,C19,H21)	0.00
^ (C1,C2,C3)	117.76	τ (O24,C1,C6,C5)	0.00	τ (C14,C15,C16,C17)	0.00
^ (C1,C2,H7)	120.76	τ (O24,C1,C6,H9)	180.00	τ (C14,C15,C16,H30)	0.00
^ (C3,C2,H7)	121.48	τ (C2,C1,O24,H26)	0.00	τ (H20,C15,C16,C17)	180.00
^ (C2,C3,C4)	122.02	τ (C6,C1,O24,H26)	180.00	τ (H20,C15,C16,H30)	180.00
^ (C2,C3,O8)	117.42	τ (C1,C2,C3,C4)	180.00	τ (C15,C16,C17,C18)	0.00
^ (C4,C3,O8)	120.56	τ (C1,C2,C3,O8)	0.00	τ (C15,C16,C17,O27)	0.00
^ (C3,C4,C5)	118.89	τ (H7,C2,C3,C4)	180.00	τ (H30,C16,C17,C18)	180.00
^ (C3,C4,C10)	119.31	τ (H7,C2,C3,O8)	0.00	τ (C16,C17,C18,C19)	0.00
^ (C5,C4,C10)	121.80	τ (C2,C3,C4,C5)	0.00	τ (C16,C17,C18,H21)	180.00
^ (C4,C5,C6)	119.64	τ (C2,C3,C4,C10)	180.00	τ (O27,C17,C18,C19)	180.00
^ (C4,C5,O23)	120.36	τ (O8,C3,C4,C5)	180.00	τ (O27,C17,C18,C21)	0.00
^ (C6,C5,O23)	120.00	τ (O8,C3,C4,C10)	0.00	τ (C18,C17,O27,H28)	0.00
^ (C1,C6,C5)	119.54	τ (C2,C3,O8,C13)	0.00	τ (C17,C18,C19,C14)	0.00
^ (C1,C6,H9)	121.32	τ (C4,C3,O8,C13)	180.00	τ (C17,C18,C19,H21)	180.00
^ (C5,C6,H9)	119.13	τ (C3,C4,C5,C6)	180.00	τ (H25,C18,C19,C14)	180.00
^ (C3,O8,C13)	123.16	τ (C3,C4,C5,O23)	0.00	τ (H25,C18,C19,H21)	0.00
^ (C4,C10,O11)	125.11	τ (C10,C4,C5,C6)	180.00		

Çizelge 3.14. Kamferol bileşiğine ait E_T , ZPE , E_{TC} , S , μ , $HOMO$ ve $LUMO$, değerleri

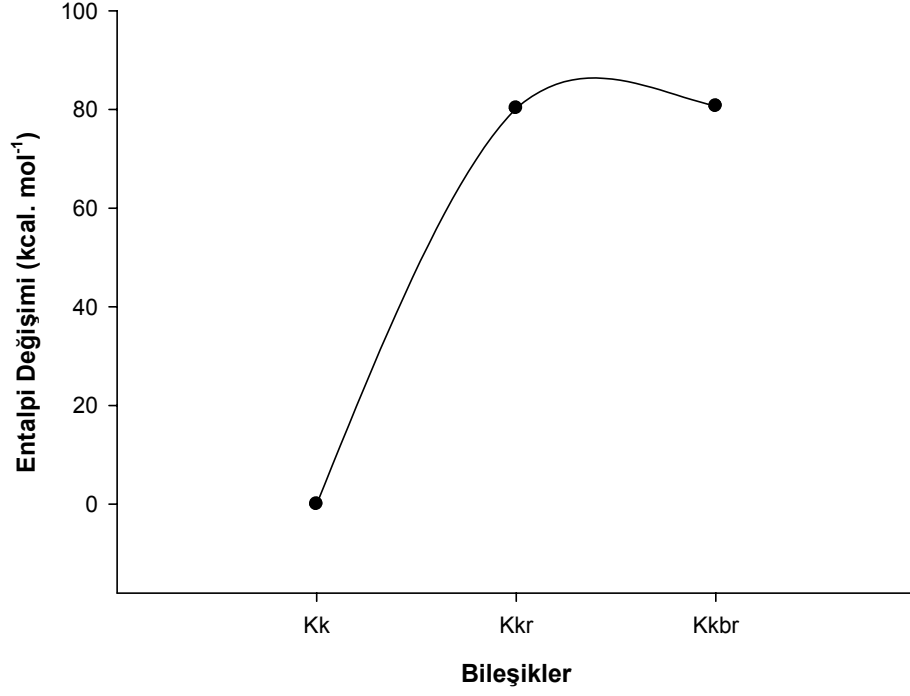
	E_T	ZPE	E_{TC}	S	μ	$HOMO$	$LUMO$
K_k	-1028.99048935	0.226558	0.243182	130.639	3.5986	-0.20335	0.00501
K_{kr}	-1028.35155307	0.213541	0.230002	131.389	6.9160	-0.19725	0.02571
K_{kbr}	-1028.35070304	0.213483	0.229846	130.987	5.5238	-0.21156	0.02386

Çizelge 3.15. Kamferol bileşiğinin optimize yapılarına ait, hesaplanan bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH), serbest enerji (ΔG) ve LUMO – HOMO enerji (Δ_{L-H}) değerleri

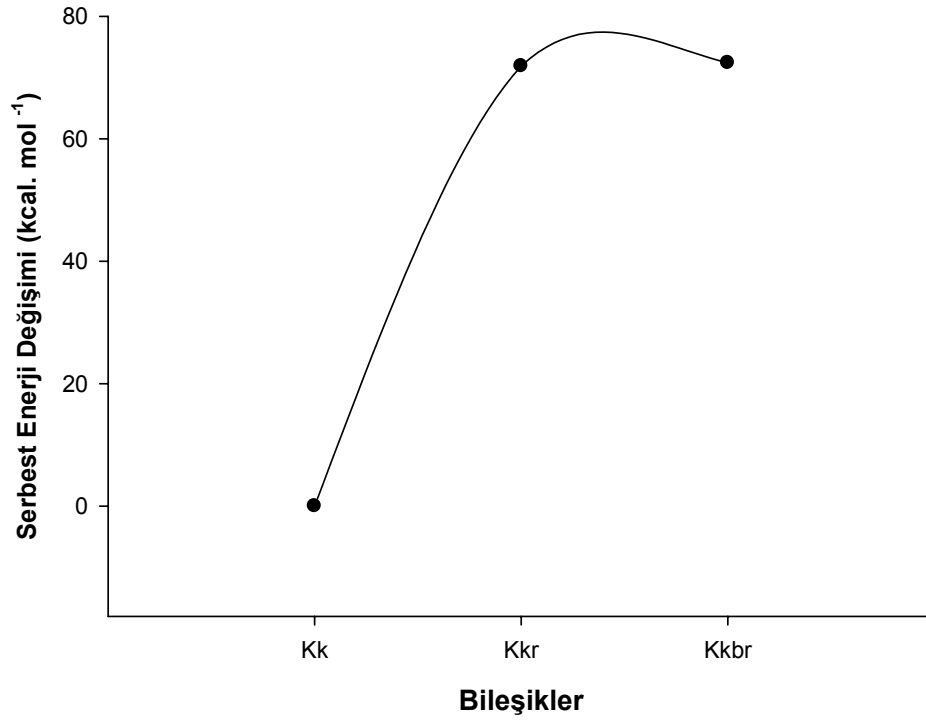
	ΔE	ΔH	ΔG	Δ_{L-H}
K_k	0.00	0.00	0.00	5.67
K_{kr}	79.63	80.22	71.86	6.06
K_{kbr}	80.07	80.66	72.39	6.40



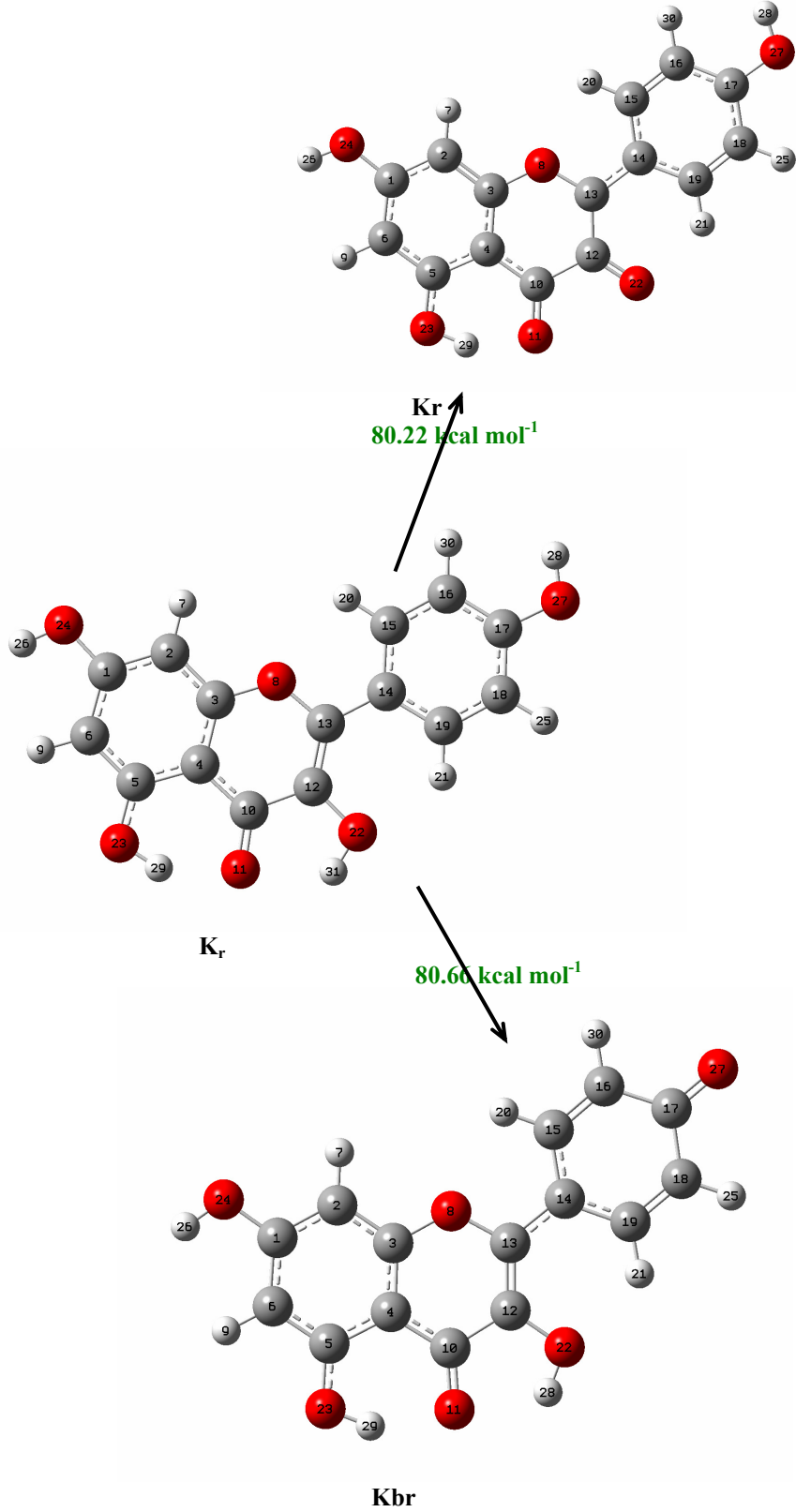
Şekil 3.18. Kamferol bileşiklerindeki bağıl enerji değişimi (ΔE) grafiği



Şekil 3. 19. Kamferol bileşikleri arasındaki entalpi değişimi (ΔH) grafiği



Şekil 3. 20. Kamferol bileşikleri arasındaki serbest enerji değişimi (ΔG) grafiği

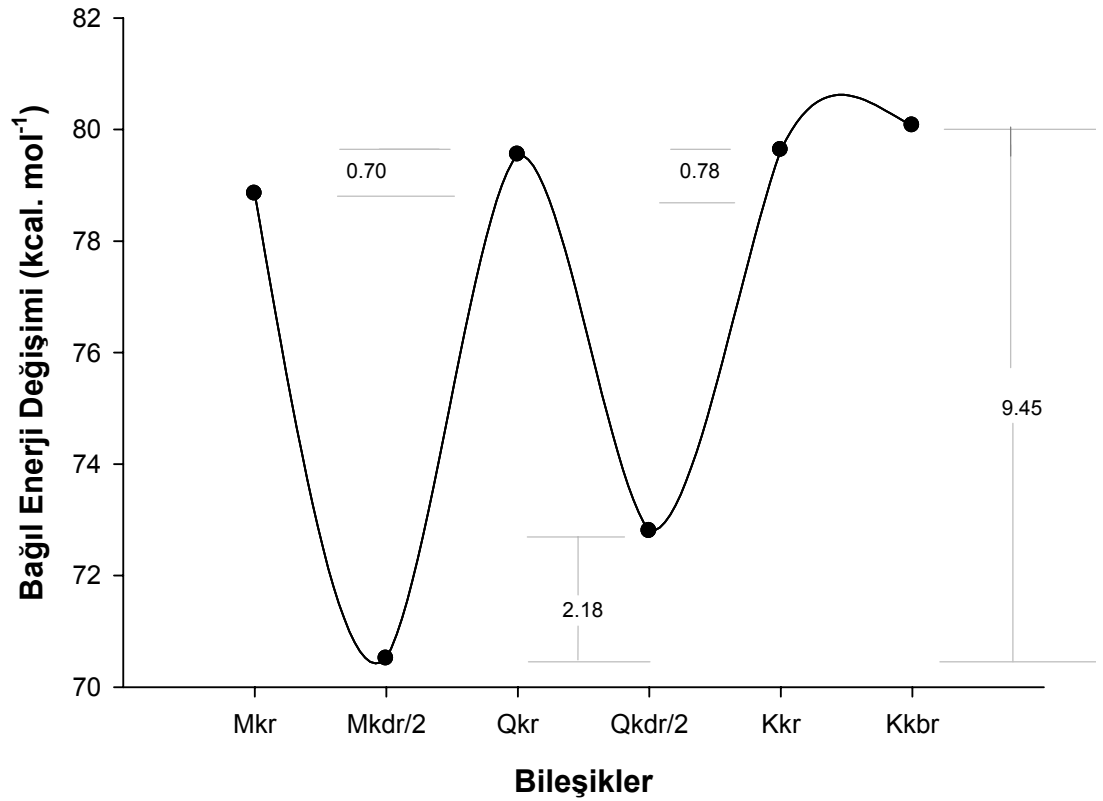


Şekil 3. 21. Kararlı kamferol (K_k) bileşiği ve diğer yapıları arasındaki hesaplanan entalpi değişimlerinin (ΔH), şematik gösterimi

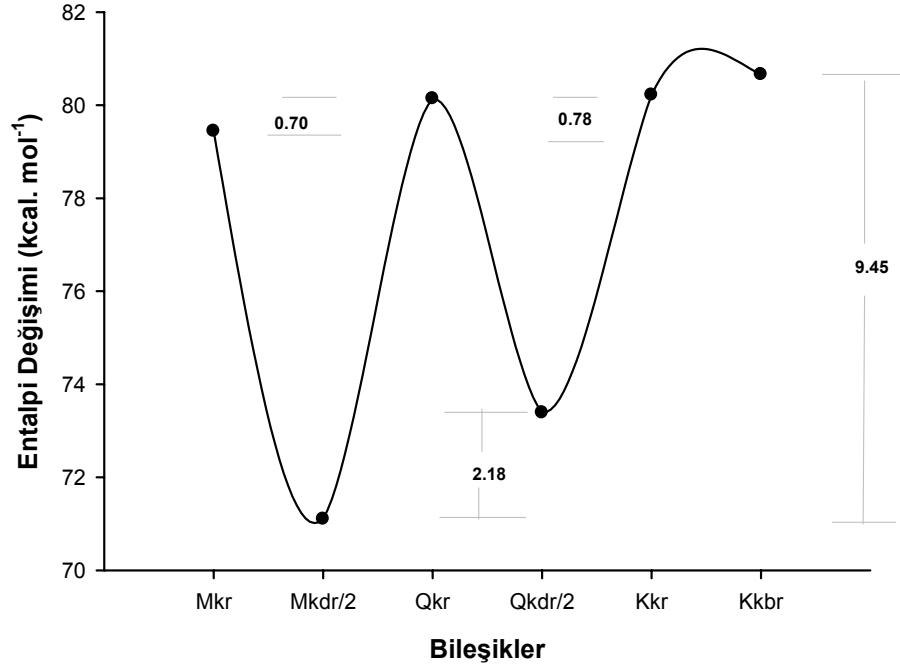
3.4. Mirisetin, Kuersetin ve Kamferol Bileşiklerine Ait Bulguların Karşılaştırılması

	ΔE	ΔH	ΔG	μ	Δ_{L-H}	H^1 -Bağı	H^2 -Bağı	H^3 -Bağı	H^4 -Bağı
M_{kr}	78.85	79.44	71.21	3.6225	5.49	1.677	-	2.181	2.168
M_{kdr/2}	70.51	71.21	63.21	5.1623	6.61	1.770	1.942	-	2.118
Q_{kr}	79.55	80.14	71.85	4.9893	6.12	1.675	-	2.137	-
Q_{kdr/2}	72.80	73.39	65.27	6.6901	6.99	1.771	1.944	-	-
K_{kr}	79.63	80.22	71.86	6.9160	6.06	1.673	-	-	-
K_{kbr}	80.07	80.66	72.39	5.5238	6.40	1.764	1.956	-	-

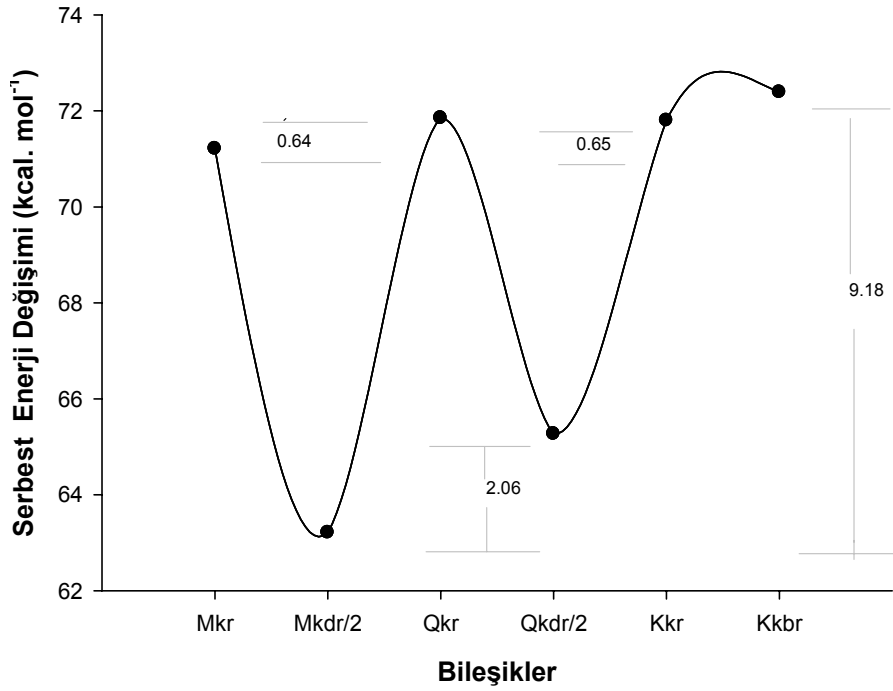
Çizelge 3.16. Mirisetin, Kuersetin ve Kamferol bileşiklerinin kararlı optimize yapılarına ait hesaplanan bağıl enerji (ΔE), entalpi (ΔH), serbest enerji (ΔG), LUMO – HOMO enerji (Δ_{L-H}) değerleri ve hidrojen bağlarının uzaklıkları.



Şekil 3. 22. Mirisetin, Kuersetin ve Kamferol radikallerinin optimize yapılarına ait, bağıl enerji değişimi (ΔE) grafiği



Şekil 3. 23. Mirisetin, Kuersetin ve Kamferol radikallerinin optimize yapılarına ait entalpi değişimi (ΔH) grafiği



Şekil 3. 24. Mirisetin, Kuersetin ve Kamferol radikallerinin optimize yapılarına ait serbest enerji değişimi (ΔG) grafiği

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Mirisetin (3.10), Kuersetin (4.70) ve Kamferol (1.40) bileşiklerinin antioksidan özellikleri ile ilgili TEAC (Toroloksa Eşdeğer Antioksidant Aktivite) değerleri bilinmektedir. Bu bileşiklerin yapısal özelliklerinin ve antioksidan etkinliklerinin incelenmesi için önce elde edilen yapısal parametrelerden, her bileşik kendi içinde değerlendirilecektir. Daha sonra, bu sonuçların birbirleriyle ilişkileri açıklanmaya çalışılacaktır.

4.1. Myricetin Bileşiği İle İlgili Yapısal Parametrelerin Ve Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Mirisetin bileşiğinin kararlı yapısı (M_k), kararlı yapının radikali (O22'den H-ayrılmasıyla oluşan, M_{kr} ve B halkasındaki diradikalinin (O25 ve O27 numaralı atomlardan 2H- ayrılmasıyla oluşan, M_{kdr}) yapısal parametreleri sırasıyla çizelge 3.1, 3.2, 3.3 'de verilmiştir. Yine bu parametrelere ait bileşiklerin optimize geometrik yapıları ve H- bağı uzunlukları, şekil 3.1, 3.2, 3.3 'de verilmiştir.

Frekans hesaplamalarından sonra elde edilen termokimyasal veriler çizelge 3.4 'de E_T , ZPE, T_{CE} , S, μ ve HOMO-LUMO enerjileri verilmiştir. Bu bileşiklere ait OH-bağındaki H-ayrılmasıyla oluşan entalpi değişimi (ΔH), bağıl enerji değişimi (ΔE), serbest enerji değişimi (ΔG) ve LUMO-HOMO (Δ_{L-H}) enerjileri çizelge 3.5'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre çizilen grafikler şekil 3.6, 3.7 ve 3.8'de gösterilmiştir.

Şimdi, bu elde edilen sonuçları değerlendirelim. Termodinamik olarak ΔE , ΔH ve ΔG birbiriyle ilişkili bağıntılar olduğu için OH- bağındaki hidrojen ayrılmasıyla oluşan entalpi değişimini inceleyelim.

Çizelge 3.7 'de verilen en düşük enerji olan Mirisetin bileşiğinin en kararlı yapısını kaynak bileşik olarak kabul edersek sırasıyla ΔH değerleri, M_{kr} : 79.44, ve $M_{kdr}/2$: 71.21 kcal.mol⁻¹ bulunmuştur. Dipol momentlerine baktığımızda M_k :1.5406, M_{kr} :3.6225 ve M_{kdr} :5.1623 D olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara baktığımızda reaktifliği en yüksek bileşiğin şekil 3.7'de görüldüğü gibi M_{kdr} bileşiği olduğu görülür.

Literatürlerde verilen M_k için B3LYP (d) düzeyinde DFT ile yapılan çalışmalarda monohidroksil flavonollerin H¹ – bağı 1.832 Å°, H²- bağı 2.080 Å° ve C13-C14 bağ uzunluğu (C ve B halkaları arası) 1.475 Å° bulunmuştur (Meyer, M., 2000). Hesaplamalar sonucunda M_k için bulunan değerler ise H¹ – bağı 1.747 Å°, H²- bağı 1.972 Å° ve C13-C14 bağ uzunluğu 1.465 Å° bulunmuştur. Bu değerler, temel set etkisi ile M_k daha düşük enerjili olduğundan bağlar arası uzaklıklarda kısalmıştır.

Çizelge 3.5 'de hesaplanmış değerlere bakılırsa M_k bileşiğinin O22' den 1H koparılmasıyla elde edilen M_{kr} radikali için $\Delta H= 79.44$ kcal.mol⁻¹ 'lık bir enerji gerekir, B halkasındaki O25 ve O27 atomlarından birer hidrojen koparılmasıyla elde edilen M_{kdr} diradikal bileşiği 2H için $\Delta H=142.2$ kcal.mol⁻¹ 'lık bir enerji gerekmektedir. Bu değeri bir hidrojen gibi düşünürsek ikiye bölmemiz gerekir, çünkü diğer radikal ile daha kolay karşılaştırma yapabiliriz. M_{kr} ve $M_{kdr}/2$ arasındaki fark (79.44-142.2 / 2) 8.33 kcal.mol⁻¹ olur. Bu farkın nedeni, B halkasının rezonans yapısı ve H⁴-bağıdır. Hidrojen bağları arası uzaklıklarına bakacak olursak H⁴-bağı M_{kr} 'de 2.168 Å° iken M_{kdr} 2.077 Å° dur. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü, diradikalde H³-bağı olmadığı için O30'a bağlı hidrojen O27 'ye yaklaşacaktır ve bağ kısalacaktır. Diradikalın elektronları çekmesine bağlı olarak H-bağların kısalmasına neden olacaktır.

M_k için sırasıyla C4-C10-O11 ve C4-C5-O23 bağ açıları, 124.57°, 120.25°; M_{kr} için 122.8°, 120.23° ve M_{kdr} için 125.25°, 120.37° 'dir. M_{kr} 'de H²- bağı oluşmadığı için H¹-bağı 1.747 Å° dan 1.677 Å° a kısalacak ve buna bağlı olarak bağ açılarının küçülmesine sebep olacaktır. M_{kdr} de ise oluşan diradikal elektronları daha fazla çekeceğinden bağ açılarının büyümesine neden olacaktır.

Elde edilen grafikleri inceleyecek olursak şekil 3,6 ‘da bileşiklere karşı bağıl enerji değişimi grafiği, bileşiklere karşı entalpi değişimi grafiği ve bileşiklere karşı serbest enerji değişim grafiklerinde mirisetin bileşiğinin kararlı yapısının (M_k) en düşük enerjiye sahip olduğunu, radikalinin (M_{kr}) daha düşük enerjili olduğu ve kararlı yapının B halkasındaki diradikalinin ($M_{kdr} / 2$) diğer radikalden daha düşük enerji değerine sahip olduğu görülmektedir.

4.2.Kuersetin Bileşiği İle İlgili Yapısal Parametrelerin ve Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Kuersetin bileşiğinin kararlı yapısı (Q_k), kararlı yapının radikali (O_{22} ’den H-ayrılmasıyla oluşan, Q_{kr}), ve B halkasındaki diradikalinin (O_{25} ve O_{27} numaralı atomlardan 2H- ayrılmasıyla oluşan, Q_{kdr}) yapısal parametreleri sırasıyla çizelge 3.6, 3.7, ve 3.8 ‘de verilmiştir. Yine bu parametrelere ait bileşiklerin optimize geometrik yapıları ve H- bağı uzunlukları, şekil 3.8, 3.9 ve 3.10 ‘de verilmiştir.

Frekans hesaplamalarından sonra elde edilen termokimyasal veriler çizelge 3.9 ‘de E_T , ZPE, T_{CE} , S, μ ve HOMO-LUMO enerjileri verilmiştir. Bu bileşiklere ait yapılan hesaplamarda OH-bağındaki H-ayrılmasıyla oluşan entalpi değişimi (ΔH), bağıl enerji değişimi (ΔE), serbest enerji değişimi (ΔG) ve LUMO-HOMO (Δ_{L-H}) enerjileri çizelge 3.9 ‘da verilmiştir. Bu sonuçlara göre çizilen grafikler şekil 3.11, 3.12 ve 3.13’de gösterilmiştir.

Elde edilen sonuçları değerlendirelim. OH- bağındaki hidrojen ayrılmasıyla oluşan entalpi değişimini inceleyelim. Çizelge 3.10’de verilen en düşük enerji değerine sahip bileşiğinin en kararlı yapısını kaynak bileşik olarak kabul edilirse ΔH değerleri, Q_{kr} : 80.14 ve $Q_{kdr}/2$: 73.39 kcal.mol⁻¹ bulunmuştur ve şekil 3.14 ‘de şematik olarak gösterilmiştir. Dipol momentlerine baktığımızda yine aynı sırayla 2.6188, 4.9893, 6.6901 D olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara baktığımızda reaktifliği en yüksek bileşiğin şekil 3.14 ‘de görüldüğü gibi Q_{kdr} bileşiği olduğu görülür.

Q_k için sırasıyla C4-C10-O11 ve C4-C5-O23 bağ açıları, 124.53° , 120.27° ; Q_{kr} için 122.83° , 120.24° ve Q_{kdr} için 125.28° , 120.40° 'dir. Q_{kr} 'de H^2 -bağı oluşmadığı için H^1 -bağı $1.745 \text{ \AA}$ dan $1.675 \text{ \AA}$ a kısılacak ve buna bağlı olarak bağ açılarının küçülmesine sebep olacaktır. Q_{kdr} de ise oluşan diradikal elektronları daha fazla çekeğinden bağ açılarının büyümesine neden olacaktır.

Çizelge 3.10 'da hesaplanmış değerlere bakılırsa Q_k bileşiğinin O22' den 1H koparılmasıyla elde edilen Q_{kr} radikali için $\Delta H = 80.14 \text{ kcal.mol}^{-1}$ 'lık bir ısı gerekir, B halkasındaki O25 ve O27 atomlarından birer hidrojen koparılmasıyla elde edilen Q_{kdr} diradikal bileşiği 2H için $\Delta H = 146.78 \text{ kcal.mol}^{-1}$ 'lık bir enerji gerekmektedir. Bu değeri bir hidrojen için düşünersek ikiye bölmemiz gerekir, çünkü diğer radikal ile daha kolay karşılaştırma yapabiliriz. Q_{kr} ve $Q_{kdr} / 2$ arasındaki fark $(80.14 - 146.78 / 2) 6.75 \text{ kcal.mol}^{-1}$ olur. Bu farkın nedeni, bileşiğin rezonans yapısı ve hidrojen bağlarının yapıya olan katkısıdır. Q_k için sırasıyla C4-C10-O11 ve C4-C5-O23 bağ açıları, 124.53° , 120.27° ; Q_{kr} için 122.83° , 120.24° ve Q_{kdr} için 125.28° , 120.40° 'dir. Q_{kr} 'de H^2 -bağı oluşmadığı için H^1 -bağı $1.745 \text{ \AA}$ dan $1.675 \text{ \AA}$ a kısılacak ve buna bağlı olarak bağ açılarının küçülmesine sebep olacaktır. Q_{kdr} 'de ise oluşan diradikal elektronları daha fazla çekeğinden bağ açılarının büyümesine neden olacaktır.

Hidrojen bağlarına bakacak olursak, sırasıyla H^1 -bağı, uzaklıkları Q_{kr} için $1.675 \text{ \AA}$, Q_{kdr} için $1.771 \text{ \AA}$ 'dur. Diradikalın elektronları çekmesine bağlı olarak H-bağların uzamalarına neden olmuştur.

Elde edilen grafikleri inceleyecek olursak şekil; 3.11 'de bileşiklere karşı bağıl enerji değişim grafiği, şekil 3.12 'de bileşiklere karşı entalpi değişim grafiği ve şekil 3.13 'de bileşiklere karşı serbest enerji değişim grafiklerinde kuersetin bileşiğinin kararlı yapısının (Q_k) en düşük enerjiye sahip olduğunu, kararlı yapının B halkasındaki diradikalinin ($Q_{kdr} / 2$) kararlı yapının radikalinden (Q_{kr}), daha düşük enerji değerine sahip olduğu görülmektedir.

4.3. Kamferol Bileşiğı İle İlgili Yapısal Parametrelerin Ve Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Kaemferol bileşiğinin kararlı yapısı (K_k), kararlı yapının radikali (O22'den H-ayrılmasıyla oluşan, K_{kr}), ve B halkasındaki radikalinin (O25 numaralı atomlardan H- ayrılmasıyla oluşan, K_{kbr}) yapısal parametreleri sırasıyla çizelge 3.11, 3.12, 3.13 'de verilmiştir. Yine bu parametrelere ait bileşiklerin optimize geometrik yapıları ve H- bağı uzunlukları, şekil 3.15, 3.16 ve 3.17 'de verilmiştir.

Frekans hesaplamalarından sonra elde edilen termokimyasal veriler çizelge 3.14 'de E_T , ZPE, T_{CE} , S, μ ve HOMO-LUMO enerjileri verilmiştir. Bu bileşiklere ait yapılan hesaplamalarda OH-bağındaki H-ayrılmasıyla oluşan entalpi değişimi (ΔH), bağıl enerji değişimi (ΔE), serbest enerji değişimi (ΔG) ve LUMO-HOMO (Δ_{L-H}) enerjileri çizelge 3.15'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre çizilen grafikler şekil 3.18, 3.19 ve 3.20 'da gösterilmiştir.

Elde edilen sonuçları değerlendirelim. OH- bağındaki hidrojen ayrılmasıyla oluşan entalpi değişimini inceleyelim. Çizelge 3.15'de verilen en düşük enerji kamferol bileşiğinin en kararlı yapısını kaynak bileşik olarak kabul edersek sırasıyla ΔH değerleri, K_{kr} : 80.22, ve K_{kbr} : 80.66 kcal.mol⁻¹ bulunmuştur ve şekil 3.27 'de şematik olarak gösterilmiştir.

Dipol momentlerine baktığımızda yine aynı sırayla 3.5986, 6.9160 ve 5.5238 D olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara baktığımızda en kararlı yapının şekil 3.27 'da görüldüğü gibi K_k bileşiğidir.

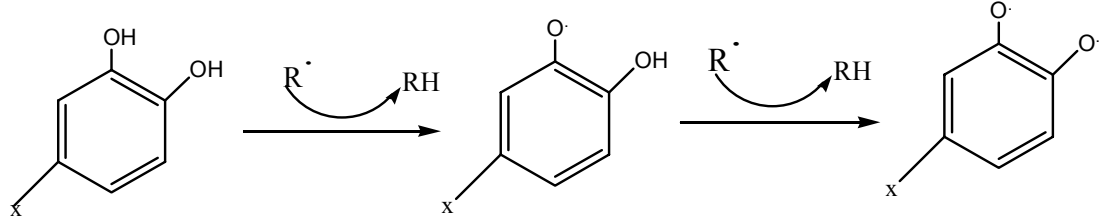
Çizelge 3.15 'de verilen hesaplanmış değerlere bakılırsa K_k bileşiğinin O22 'den 1H koparılmasıyla elde edilen K_{kr} radikali için $\Delta H= 80.22$ kcal.mol⁻¹ 'lık bir enerji gerekir, B halkasındaki O25 atomundan bir hidrojen koparılmasıyla elde edilen K_{kbr} radikali için $\Delta H= 80.66$ kcal.mol⁻¹ 'lık bir enerji gerekmektedir. K_{kr} ve K_{kbr} arasındaki fark (80.66-80.22) 0.44 kcal.mol⁻¹ olur. Bu farkın nedeni, bileşiğin piran halkasındaki rezonans yapısı ve hidrojen bağlarının etkisidir. Hidrojen bağlarına bakacak olursak, sırasıyla H¹-bağı, K_{kr}

için 1.673 Å , K_{kbr} için 1.764 Å , ‘dur. B Halkasındaki radikalın elektronları çekmesine ve H^2 – bağının etkisiyle H^1 -bağının uzamasına neden olmuştur.

Elde edilen grafikleri inceleyecek olursak; şekil 3.18 ‘de bileşiklere karşı bağıl enerji değişim grafiği, şekil 3.19 ‘de bileşiklere karşı entalpi değişim grafiği ve şekil 3.20 ‘de bileşiklere karşı serbest enerji değişim grafiklerinde kamferol bileşiğinin kararlı yapısının (K_k) en düşük enerjiye sahip olduğunu, kararlı yapının radikalının (K_{kr}), ve kararlı yapının B halkasındaki radikalının (K_{br}) kararlı yapının radikalinden (K_{kr}), daha yüksek enerji değerine sahip olduğu görülmektedir.

4.4. Mirisetin , Kuersetin ve Kamferol Bileşiklerinin Elde Edilen Sonuçlara Göre Antioksidan Etkinliklerinin İncelenmesi

Mirisetin, kuersetin ve kamferol bileşiklerinin antioksidan etkinliklerinin incelenmesi için önce elde edilen yapısal parametrelerden hesaplanan sonuçlara göre bileşiklerin optimize yapıları belirlendi. Bu bileşiklerin, optimize geometrik yapılarını incelenecek olursa, yapısal olarak sadece B-halkasındaki hidroksil sayısının farklı olduğu görülür. Mirisetinde 3 OH, kuersetinde 2 OH ve kamferolde ise 1 OH olduğu görülür. Literatürde TEAC değerlerine bakılırsa mirisetin 3.10, kuersetin 4.70 ve kamferol 1.34’dür (Jovanović ve ark., 1994). Hidroksil grubu sayısı ile doğrudan bir ilişki olsaydı, en fazla OH içeren mirisetinin TEAC değerinin büyük olması beklenirdi. Eğer OH sayısı az olan, daha fazla antioksidan özellik gösterseydi kamferol bileşiğinin TEAC değeri daha büyük olurdu. Ancak kuersetin bileşiğinin TEAC değeri daha büyüktür. O halde OH sayısı ile TEAC değeri arasında doğrudan bir ilişki yoktur.



Şekil 4.1. Flavonoidlerin reaktif serbest radikalleri toplaması

Bu bileşiklerin antioksidan özellik göstermelerinin nedeni, serbest radikalleri toplayıcı özellik göstermeleridir. Bileşikler bu etkiyi gösterirken, serbest radikallere hidrojen vererek radikaller ve diradikaller oluşur. Bu radikaller vücudumuzda bulunan eser metallerle şelat halka oluşturarak (Piyer-Giorgio, F., 2000) hidrojenlerin kolay ayrılmasını sağlarlar (Şekil 1.2). Ayrılan hidrojenler, serbest radikallere bağlanarak onları yok edici özellik gösterirler. Şekil 4.1 'deki gibi oluşan diradikalin reaktifliği yani enerjisi ne kadar yüksek ise o kadar kuvvetli şelat halka oluşturur ve antioksidan kapasitesi de o kadar yüksek olur.

Bu açıklamalardan sonra elde edilen sonuçları inceleyelim. Mirisetin radikali (M_{kr}) ve diradikali (M_{kdr}), kuersetin radikali (Q_{kr}) ve diradikali (Q_{kdr}), kamferol radikali (K_{kr}) ve B-halkasındaki radikali (K_{br}) arasında hesaplanan sonuçlar çizelge 3.22'de verilmiştir. Sonuçlarla ilgili grafikler çizelge 3.29, 3.30 ve 3.31'de gösterilmiştir. Çizelge 3.22'yi incelediğimiz zaman, en düşük enerjiye sahip radikali ve diradikali, mirisetin bileşiğinin oluşturduğu görülür. Radikallerin OH bağından hidrojen ayrılmasıyla oluşan entalpi değerleri M_{kr} : 79.44, Q_{kr} : 80.14 ve K_{kr} : 80.22 kcal.mol⁻¹'dir. En düşük enerjili olan M_{kr} 'yi referans alırsak Q_{kr} ile 0.70 (80.14-79.44) kcal.mol⁻¹, K_{kr} ile 0.78 (80.22-79.44) kcal.mol⁻¹ olduğu görülür. En fazla fark K_{kr} ile olur. O halde en reaktif olan radikal K_{kr} 'dir. Ancak TEAC değerlerine bakıldığında antioksidan aktivitesi en düşük olanın (1.40) kamferol olduğu görülür. Yani, sadece radikallerin enerji farkı bize cevap olamaz. Dolayısıyla, B-halkasındaki diradikallerin etkilerini incelememiz gerekir.

Kamferol diradikal oluşturmadağı için, eser metallerle şelat halka oluşturmaz ve en düşük TEAC değerine sahip olur.

Şimdi diğer iki bileşiğı inceleyecek olursak, entalpi değerleri 0.70 kcal.mol⁻¹'lik ($Q_{kr} - M_{kr}$) olduğı belirtilmişti. Çizelge 3.22'de verilen diradikaller arasındaki entalpi değışimi farkı ($Q_{kdr}-M_{kdr}$) farkı 2.18 (73.29-71.21) kcal.mol⁻¹'dir. Bu fark radikaller arasındaki 0.70 kcal.mol⁻¹'den yaklaşık üç kat daha büyüktür. Bu farkın nedeni, B-halkasındaki zayıf H⁴-bağıdır. Bu H⁴-bağı diradikalin eser metallerle (Fe, Cu, Zn...v.b.) şelat halka oluşmasını engelleyici (contrary) özellik gösterir ve reaktifliğini azaltır. Özetleyecek olursak, antioksidan aktivitesini esas etkileyen faktör diradikalin kararlılık enerjisidir ve bu enerji değeri daha düşük olan (M_{kdr}), yani daha kararlı olan bileşik daha düşük antioksidan aktiviteye sahip olur. Zaten deneysel olarak belirlenmiş, TEAC değerleri de bunu doğrulamaktadır.

Eğer çizelge 3.22'de verilmiş olan, dipol momentlerine (μ) baktığımızda M_{kr} : 3.6225 D, Q_{kr} : 4.9893 D, M_{kdr} : 5.1623 D ve Q_{kdr} : 6.6901 D olduğı görülür. Radikaller arasında 1.3668 D ($Q_{kr} - M_{kr}$) ve diradikaller arasında 1.5278 D ($Q_{kdr} - M_{kdr}$)'lik bir fark vardır. Diradikalin katkısının fazla olduğı görülmektedir. Dipol momenti daha büyük olan bileşiğın daha polar olacağından, daha kolay şelat halka oluşturacağını söyleyebiliriz. Buna göre, dipol moment değerlerine bakılarak da kuersetin bileşiğının daha yüksek antioksidan özellik gösterdiği söylenebilir.

Çizelge 3.22'de verilen Δ_{L-H} (LUMO-HOMO) verilerini incelersek, radikaller için M_{kr} :5.49 ve Q_{kr} : 6.12 kcal.mol⁻¹, diradikaller için M_{kdr} : 6.61 ve Q_{kdr} : 6.99 kcal.mol⁻¹'dir. Radikaller arasında 0.63 (6.12 – 5.49) kcal.mol⁻¹'lik ve diradikaller arasında 0.38 (6.99 – 6.61) kcal.mol⁻¹'lik bir fark vardır. Hem radikalın, hem de diradikalin Δ_{L-H} değeri daha büyük olan kuersetin bileşiğının daha reaktif olacağından kuersetin bileşiğının antioksidan özelliğı de daha fazla olacaktır.

Kısaca, mirisetin, kuersetin ve kamferol bileşiklerinin yapısal parametrelerin hesaplanmasından elde edilen, çizelge 3.22’de verilen OH bağından hidrojen ayrılmasıyla oluşan entalpi değişimi, bağıl enerji değişimi, serbest oluşum enerji değişimi, dipol momenti, Δ_{L-H} değerlerine bakılarak en yüksek antioksidan etkinliğine sahip bileşiğin kuersetin, sonra mirisetin ve daha sonra da kamferol olduğu sonucuna ulaşılır.

Bu sonuç deneysel olarak elde edilen TEAC değerleriyle de uyumludur.

Yapılan bu çalışmanın sonunda, mirisetin, kuersetin ve kamferol bileşiklerinin aralarındaki etkinliklerinin, deneysel olarak elde edilen sonuçlarıyla, moleküler orbital yöntemlerle (DFT, B3LYP- 6-31G (d,p)) elde edilen sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğu görüldü.

Sonuç olarak, antioksidan etkinliği bilinen bileşikler yardımıyla yeni bulunan veya etkinliği bilinmeyen antioksidanlar için hesaplamalı yöntemler kullanılarak deneysel çalışmalara yol gösterebileceği belirlenmiştir.

5. KAYNAKLAR

1. Akkuş, İ.,1995, Serbst Radikaller ve Fizyopatolojik Etkileri, Mimoza Yayınları Sağlık Dizisi.
2. Ames, B.N. Shigenaga, M.K., Hagen, T.M., 1993, *Proc.Natl.Acad.Sci. U.S.A.* 90, 7915-7922.
3. Bate-Smith, E. C., 1968, *J. Linn. Soc (Bot)*, 60, 325.
4. Blake, D., Winyard, P.G., 1995, *Immunopharmacology of Free Radical Species*, Academic Pres: San Diego.
5. Blanksby, S.J., and Ellison, G. B., 2002., *Bond Dissociation Energies of Organic Molecules.*, *Acc. Chem. Res.*
6. Bors, W.: Heler, W.: Michel, C.: Saran,M., 1990, *Methods Enzymol*, 186,343-355.
7. Bors, W. and Saran , M., 1987., *Free Radica. Res. Commun.* 2, 131.
8. Burkert, U.and N.L.Allinger, *Molecular Mechanics* (ACS Monograph No. 177), American Calais, Jean-Louis, 1994., *Quantum Chemistry Workbook: Basic Concepts and Procedures in the Theory of Electronic Structure of Matter* Edition, John Wiley and Sons,
9. Carsky, P., and M.Urban, 1980., *Ab Initio Calculations*, Springer-Verlag, 1982., Chemical Society,
10. Davies, K.J. *Biochem. Soc. Symp.* 1995, 1-31.
11. Dennington II, R., Keith, T., Milliam, J., Eppinnett, K., Hovell, W. L., and Gilliland, R., 2003., *GaussView.*, Version 3.09., Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.
12. Deschner, E., Ruperto, J., Wong, G., Newmark, H.L., 1991. *Carcinogenesis* 7, 1193
13. Dimoglo, A., and Kandemirli, F., 2005., *Moleküler Orbital Teorisinin Prensipleri ve Uygulamaları.*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü., Gebze, Kocaeli.

14. Dorsett, H., and White, A., 2000., Overview of Molecular Modelling and Ab Initio Molecular Orbital Methods Suitable for Use with Energetic Materials.,
15. Defence Science Tecnology Organisation (DSTO) Aeronautical and Maritime Research Laboratory PO Box 1500. Australia.
16. Dunning,T. H.,1970., Gaussian Taban Functions forUse in Molecular Calculations. I. Contraction of (9s5p) AtomicTaban Sets fort he First Row atoms. J. Chem. Phys.,vol.53, N7,p.2823-2833.
17. Durbeej, B., 2004., Quantum Chemical Studies of Protein-Bound Chromophores, UV-Light Induced DNA Damages, and Lignin Formation., Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology.
18. Dykstra, C.E. *Introduction to Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 1994. Firmin, J .L., Wilson, K.E., Rossen, L. and Jhonson, 1986.,A.W.B. *Nature* 324, 90.
19. Frank Jensen, 1999., *Introduction to Computational Chemistry*, Odense Universty, Odense Denmark.
20. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; 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.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham,

- M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; 2003., Gaussian 03, Revision B.04., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.,
21. Foresman, J. B., Frisch, A., 1996., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Second Edition, Gaussian, Inc. Carnegie Office Park, Building 6 Pittsburgh, PA 15106 USA.
 22. Halliwell, B.; Gutteridge, J. M. C., 1998, *In Free Radicals in Biology and Medicine*, Oxford University Press: Oxford.
 23. Halliwell, B., *Nutr. Rev.* 1997. 55, S44-S52.
 24. Harborne, J. B., 1975., Mabry, T.J. (Eds.) *The Flavonoids: Advances in Research*, Chapman and Hall, London.
 25. Harborne, J. B., 1986, in *Plant Flavonoids in Biology and Medicine* (Cody, B., Middleton, E., and Harborne, J. B.) 15, A. R. Liss, New York.
 26. Hehre, W. J. L., Radom, P. V., Schleyer, R., and J. A. Pople, 1986., *Ab Initio Molecular Orbital Theory, Edition 1st*, Publisher John Wiley.
 27. Hikino, H., and Kiso, Y., in: "Economic and Medicinal Plant Research," Ed. by Wagner, H., Hikino, H., and Farnsworth N.R., Academic Press, London, Vol.2 Chapter, 39, 698, 1988.
 28. Huang, M.-T., Wood, A.W., Newmark, H.L., Sayer, J.M., Yagi, H., Jerina, D.M., Conney, A.H., 1983., *Carcinogenesis* 4, 1631.
 29. Jeney, E., and Uri, J., 1954, *Die Pharmazie* 9, 553,
 30. Kato, R., Nakadate, T., Yamato, S., Sugimura, T., 1983. *Carcinogenesis*, 4, 1301.
 31. Kimball, G. E., Newmark, G. F., 1957., *Use of Gaussian Wave Functions Molecular Calculations*. J. Chem. Phys., vol, N 5, p.1285-1287.
 32. Kohanoff, J., and Gidopoulos, N. I., 2003., *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, Vol:2, Part 5, Chapter 26, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
 33. Larson, R., 1988., *A. Phytochemistry*, 27, 969.

34. Lewis DFV, Ioannides C, Parke DV.1989. Molecular orbital studies of oxygen activation and mechanisms of cytochromes P450-mediated oxidative metabolism of xenobiotics. *Chem Biol Interact* 70:263-280.
35. Marco, J. A., Sanz,J. F., Bea, J. F. And Barbera, O.,1990) *Pharmazie*, 45, 382.
36. McClure J.W., (Eds. Cody, V., Middleton, E., And Harborne, J. B.), Alan R. Liss, 1986., New-York, 77-85,
37. McWeeny R., 1950., *Gaussian Approximations to Wavv Functions. Nature*, vol, 166, N 4209, p.21-22.
38. Moroney,M.A., Alcanaz, M.J., Forder, R.A., Carey, F., Hoult, J. R. S. J., 1988., *Pharm. Pharmacol.* 40, 787.
39. Murrel, J. N., and A. J.Harget, 1971.,*Semi-emprical Self-Consistent-Field Molecular Orbital Theories of Molecules*, Wiley-Interscience,
40. P.A.M. Dirac. 1929., *Proc.Roy.Soc.*, A123, 714.
41. Parr, R.G., and W.Yang, 1982., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Universty Pres.
42. Pauling, L., and E.B. Wilson,Jr., 1935., *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill ; Dover.,1982.,
43. Peters,N.K., Frost, J.W. and Long, , 1986., *S. RSience*, 233,978.
44. Pier-Giorgio, P., 2000, *J. Nat. Prod.* 63, 1035-1042.
45. Pratt, D.E., and Hudson, B.J.F., 1990., *In. Food Antioxidants*; Hudson, B. J. F., Ed.; Eldevier, London, 171.
46. R. G. Parr, 1964., *The QuantumTheory of Molecular Electronic Structure*, N.Y., Benjamin.
47. Resnik, H., Egger, K., 1960, *Z. Naturforsch*, 156,247.
48. Rice - Evans, C. A.: Miller, N. J.: Papanga, G., 1996, *Free Rad. Biol. Med.*, 20. 933-956.
49. Rice-Evans CA, Miller N.J. 1997. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and isoflavonoids. In:Rice-Evans CA, Packer L, editors. *Flavonoids in health and disease*. New York: Marcel Dekker. Pp 199-219.

50. Roothan, C. C. 1951., *Rev. Modern Phys.*, 23,69.
51. Rollin, A. K., and Handy, N. C., 2000., Kinetic Energy Functionals from the Kohn-Sham Potential., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, s. 5049-5056.
52. Ruş, A.F., Kulikov, A., 1971., *Ain Plant Flavonoidsin Biology and Medicine. Biochemical,Pharmological and Strycture-Activity Relationship*, 113-124
53. Segal, G.A., ed., 1977., *Semi-Emprical Methods of Electronic Structure Calculation*, Parts A and B, Plenum,
54. Sichel, G., Corsaro, C., Scalia, M., Bilio, A.J.D. and Bonomo, R.P., In vitro Scavenger activity of some flavonoids and melanins against O_2^- , *Free Radic. Biol. Med.* 11, 1-8 (1991).
55. Slater, J. C. 1963., *QuantumTheory of Molecules and Solids*, vol. 1, *Electronic Structure of Molecules*, McGraw-Hill.
56. Swain, T., 1975., in *The Flavonoid s* (Eds. Harbornr, J.B., Mabry,T.J., and Mabry, M.), Champman and Hall. London, pp, 109, Şamray,E.F. 1970., *Ukr.biox.j.*, 42, 265.
57. Swain, Tin, 1975., *TheFlavonoids*, (Eds. Harbornr, J.B.,and Mabry,M.), Chapman and Hall. London, pp,109.
58. Şamray,E.F., 1990., *Ukr.biox.j.* 42,265, 1970Vlaskovska, M., Drenska, D., Ovscarov , R. *Probl. Vutr. Med.* 18, 3.
59. Şamray, E. F., 1970, *Ukr. Bioch. J.*, 42, 265.
60. Verma, A. K.,Jhonson, J. A., Gould, M. N., Taner, M., 1988, *Canser Res*, 48,5784.
61. Van Acker SABE, Bast A, van der Vingh WJF. 1997, Structural aspects of antioxidant activity of flavonoids. In:Rice-Evans CA, Packer L, editors. *Flavonoids in health and disease*. New York: Marcel Dekker. Pp 221-251.
62. Wagner, H., 1989, *Planta Med.*, 55, 235
63. Wagner, H., Elbi, G., Lotter H., and Guinea, 1991., N.,*Pharm. Pharnacol*, 1,15.
64. Wang, B., Hou, H., Gu, Y., 1999., Density Functional Study of the Hydrogen Bonding: $H_2O.OH.$, *Chem. Phys. Lett.*, 303, pp. 96-100.

65. Warma, S.D., Devamanoharan, P.S., Morris, S.M., 1995, *Crit.Rev.Food Sci.Nutr.* 35, 111-129.
66. Wayner, D.D.M, Burton, G.W., Ingold, K.U., Barclay, L.R., Locke, S.J. *Biochem. Biophys.Acta* 1987, 924, 408-419.
67. Wei, X. And Zhang, H. Y., 1999, Comparison of methods used in calculating ΔH_{OF} values for antioxidant 14, 199-201
68. Wu, Y.D. and Lai, D.K.W., A density functional study of substituent effects on the O-H and O-CH₃ bond dissociation energies in phenol and anisole, *J. Org. Chem.* 61, 7904-7910 (1996).
69. Yarkony, D.R., ed., 1995., *Modern Electronic Structure Theory*, World Scientific.
70. Zaat, S.A.J., Wijffelman, ve diğ. 1987. *Bacteriol*, 169.
71. Zhang, H. Y., 2000, *Quant.Struct.-Relat.*, 19

6. ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında Sivas ‘ta doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise eğitimini Sivas’ta tamamladı. 1992 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 1993 yılında C. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. 1993-1996 yılları arasında C. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans eğitimini tamamladı. 1996 yılında C. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde doktora eğitime başladı. Halen C. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve iki çocuk babasıdır.