

**BAZI 4-HİDROKSİKİNOLİN TÜREVLERİNİN MOLEKÜLER
ORBİTAL YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ**

Hanefi Alper ÇEPKEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nurten TEZER

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

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

Başkan: Doç. Dr. Hülya YEKELER

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ünsal AÇIKEL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nurten TEZER

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

/ / 2007

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

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	i
SUMMARY	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
1.GİRİŞ	1
1.1. Serbest Radikaller.....	2
1.1.1.Serbest radikallerin oluşumu ve reaktif oksijen türleri.....	3
1.1.2. Biyolojik sistemlerde serbest radikal oluşturan mekanizmalar	7
1.1.3. Serbest radikallerin etkileri	8
1.2. Antioksidan Savunma Sistemleri	9
1.2.1. Antioksidan etki tipleri.....	10
1.2.2. 4-Hidroksikinolin (ArOH) türevlerinin antioksidatif etkileri.....	10
1.3. Bu Konuda Daha Önce Yapılmış Çalışmalar	11
1.4. Bu Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	13
2. YÖNTEM VE TEKNİKLER	14
Gaz Fazı Hesaplamaları:	14
Çözücü Ortamındaki Hesaplamalar:	14
2.1. Moleküler Orbital Kuramı	15
2.1.1. Moleküler mekanik yöntemler	18
2.1.2. Elektronik yapıya dayalı yöntemler	18
2.1.3. Çözücü etkisi	25
2.2. Gaussian 98 Paket Programının Özellikleri	29
2.2.1. Geometri optimizasyonu	29
2.2.2. Frekans hesaplamaları	30
2.2.3. Temel setler	31
3. HESAPLAMALAR ve BULGULAR	33
3.1. Bu Çalışmada İncelenen Bileşikler	33
3.2. CQ Bileşiğine Ait Optimum Yapının Bulunması.....	37

3.3. CA Bileşimine Ait Optimum Yapının Bulunması.....	39
3.4. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda CA Bileşimine Ait Bulgular	41
3.5. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda CQ Bileşimine Ait Bulgular	43
3.6. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda FA Bileşimine Ait Bulgular	45
3.7. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda FQ Bileşimine Ait Bulgular	47
3.8. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda NA Bileşimine Ait Bulgular	49
3.9. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda NQ Bileşimine Ait Bulgular	51
3.10. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda MA Bileşimine Ait Bulgular...	53
3.11. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda MQ Bileşimine Ait Bulgular...	55
3.12. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda CA Radikaline Ait Bulgular ..	57
3.13. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda CQ Radikaline Ait Bulgular ..	59
3.14. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda FA Radikaline Ait Bulgular...	61
3.15. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda FQ Radikaline Ait Bulgular...	63
3.16. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda NA Radikaline Ait Bulgular ..	65
3.17. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda NQ Radikaline Ait Bulgular ..	67
3.18. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda MA Radikaline Ait Bulgular .	69
3.19. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda MQ Radikaline Ait Bulgular .	71
3.20. Hesaplama Kullarılan Formüller.....	73
4. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	75
4.1. Gaz Fazındaki Hesaplamalar	75
4.2. Çözücülü Ortamlardaki Hesaplamalar.....	77
5. KAYNAKLAR.....	81
6. ÖZGEÇMİŞ	85

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****BAZI 4-HİDROKSİKİNOLİN TÜREVLERİNİN MOLEKÜLER ORBİTAL
YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ****Hanefi Alper ÇEPKEN****Cumhuriyet Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nurten TEZER**

Bu çalışmada, antioksidan özellik gösteren bazı 4-Hidroksikinolin türevlerinin [7-Kloro-4-hidroksikinolin-3-karboksilik asit (CA), 7-Kloro-4-hidroksikinolin (CQ), 7-Floro-4-hidroksikinolin-3-karboksilik asit (FA), 7-Floro-4-hidroksikinolin (FQ), 7-Nitro-4-hidroksikinolin-3-karboksilik asit (NA), 7-Nitro-4-hidroksikinolin (NQ), 7-Metil-4-hidroksikinolin-3-karboksilik asit (MA), 7-Metil-4-hidroksikinolin (MQ)] gaz ve çözücü fazındaki yapısal özellikleri Gaussian 98 programında B3LYP/6-31+G (d,p) temel seti ile moleküler orbital yöntemleri kullanılarak incelendi. Bu bileşiklerin ve radikallerinin optimize geometrik yapıları belirlendi. Geometrik yapıların frekans hesaplamaları yapılarak yapılar doğrulandı.

Bu bileşiklerden 7-Floro-4-hidroksikinolin bileşiğinin en yüksek antioksidan aktivitesine sahip olmasının nedeni, O-H bağının daha kolay kopmasına bağlandı.

ANAHTAR KELİMELER: Serbest radikal, 4-Hidroksikinolin türevleri, Antioksidant, Moleküler orbital, Bağ ayrılma enerjisi.

SUMMARY**MsC Thesis****MOLECULAR ORBITAL INVESTIGATION OF
SOME 4-HYDROXYQUINOLINE DERIVATIVES****Hanefi Alper ÇEPKEN****Cumhuriyet University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Department of Chemistry****Supervisor: Assistant Professor, Nurten TEZER**

In this study, the structural properties of some 4-hydroxyquinoline derivatives such as [7-Chloro-4-hydroxyquinoline-3-carboxylic acid (CA), 7-Chloro-4-hydroxyquinoline(CQ), 7-Fluoro-4-hydroxyquinoline-3-carboxylic acid (FA), 7-Fluoro-4-hydroxy quinoline (FQ), 7-Nitro-4-hydroxyquinoline-3-carboxylic acid (NA), 7-Nitro-4-hydroxyquinoline (NQ), 7-Methyl-4-hydroxyquinoline-3-carboxylic acid (MA), and, 7-Methyl-4-hydroxy quinoline (MQ)] showing antioxidant activity have been investigated in the gas phase and in solution phase by B3LYP/6-31+G (d,p) level of theory. The optimized geometric structures of these compounds have been determined. These geometric structures have been corrected by frequency calculations.

7-Fluoro-4-hydroxyquinoline is the most bioactive molecule in the gas phase and liquid.

Keywords: Free radical, 4-Hydroxyquinoline derivatives, Antioxidant, Molecular orbital; Bond dissociation enthalpies.

TEŞEKKÜR ve ÖNSÖZ

Bu çalışma süresince bilgi ve deneyimlerimden faydalandığım ayrıca bu çalışmada kullanılan GAUSSIAN 98 programını ve gerekli çizim programlarını temin eden danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Nurten TEZER' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında benden manevi desteklerini esirgemeyen Anadolu Tıp Teknolojileri çalışanlarına ve yöneticilerine de teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tez yazımında bana yardımcı olan, güzel sonuçlarla beraber sevinip, olumsuz durumlarda benimle birlikte üzülen ve yüksek lisansım süresince emekğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili eşim Tuğba CESUR ÇEPKEN' e ve bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan aileme de en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hanefi Alper ÇEPKEN

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	ArOH' in antioksidatif mekanizması	11
Şekil 2.1.	Onsager Tepkime Alan Modeli	26
Şekil 3.1	CQ bileşiği.....	37
Şekil 3.2	CQ bileşiğinin farklı dihedral açılardaki enerji değişimi	38
Şekil 3.4	CA bileşiği.....	39
Şekil 3.5	CA bileşiğinin farklı dihedral açılardaki enerji değişimi	40
Şekil 3.6	CA bileşiğine ait en uygun geometri.....	40
Şekil 3.7	CA bileşiğinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi	42
Şekil 3.8	CQ bileşiğinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi	43
Şekil 3.9	FA bileşiğinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi	45
Şekil 3.10	FQ bileşiğinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi	47
Şekil 3.11	NA bileşiğinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi	49
Şekil 3.12	NQ bileşiğinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi	51
Şekil 3.13	MA bileşiğinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi	53
Şekil 3.14	MQ bileşiğinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi	55
Şekil 3.15	CA radikalinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi	57
Şekil 3.16	CQ radikalinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi	59
Şekil 3.17	FA radikalinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi	61

Şekil 3.18	FQ radikalının B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi	63
Şekil 3.19	NA radikalının B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi	65
Şekil 3.20	NQ radikalının B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi	67
Şekil 3.21	MA radikalının B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi	69
Şekil 3.22	MQ radikalının B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Gausstan 98 programında kullanılan temel setlerin bazıları	32
Çizelge 3.1	CQ bileşiğinin B3YLP/6-31+G** temel setiyle yapılan optimum yapıyı bulma hesaplamaları sonucu açılı değerlerine karşılık elde edilen enerji değerleri	37
Çizelge 3.2.	CA bileşiğinin B3YLP/6-31+G** temel setiyle yapılan optimum yapıyı bulma hesaplamaları sonucu açılı değerlerine karşılık elde edilen enerji değerleri	39
Çizelge 3.3	CA bileşiğinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	42
Çizelge 3.4	CQ bileşiğinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	44
Çizelge 3.5	FA bileşiğinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	46
Çizelge 3.6	FQ bileşiğinin bileşiğinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	48
Çizelge 3.7	NA bileşiğinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	50
Çizelge 3.8	NQ bileşiğinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	52
Çizelge 3.9	MA bileşiğinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	54

Çizelge 3.10	MQ bileşiğinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	56
Çizelge 3.11	CA radikalinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	58
Çizelge 3.12	CQ radikalinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	60
Çizelge 3.13	FA radikalinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	62
Çizelge 3.14	FQ radikalinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	64
Çizelge 3.15	NA radikalinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	66
Çizelge 3.16	NQ radikalinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	68
Çizelge 3.17	MA radikalinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	70
Çizelge 3.18	MQ radikalinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler	72
Çizelge 3.19	Gaz ($\epsilon = 1.00$), DMSO ($\epsilon = 46.70$) ve su fazında ($\epsilon = 78.39$) hesaplanan enerji ve ZPE değerleri	73
Çizelge 3.20	Gaz ($\epsilon = 1.00$), DMSO ($\epsilon = 46.70$) ve Su fazında ($\epsilon = 78.39$) hesaplanan O-H bağı B.A.E ve Δ B.A.E. değerleri.....	74

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

- CA : 7-Kloro-4-hidroksikinolin-3-karboksilik asit
CQ : 7-Kloro-4-hidroksikinolin
FA : 7-Floro-4-hidroksikinolin-3-karboksilik asit
FQ : 7-Floro-4-hidroksikinolin
NA : 7-Nitro-4-hidroksikinolin-3-karboksilik asit
NQ : 7-Nitro-4-hidroksikinolin
MA : 7-Metil-4-hidroksikinolin-3-karboksilik asit
MQ : 7-Metil-4-hidroksikinolin
 μ : Dipol moment
 a_0 : Moleküle ait yarıçap
 ϵ : Dielektrik sabiti
E : Enerji
B.A.E : Bağ ayrılma enerjisi
Å : Angstrom
ZPE : Sıfır nokta enerjisi
DMSO: Dimetilsülfoksit
ArOH : 4-Hidroksikinolin türevleri
r : Bağ uzunluğu
< : Atomlar arasındaki açı
 τ :Atomlar arasındaki dihedral açı

1.GİRİŞ

Heterohalkalı bileşiklerin günümüzde birçok kullanım alanı vardır. Bu nedenle heterohalkalı moleküller üzerinde yapılan araştırmalar gün geçtikçe artmaktadır. Heterohalkalı moleküllerin fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi için maddelerin sıvı ortamda çözülmesi ve reaktiflerin ortama eklenmesi gerekir. Ayrıca deneysel olarak yapılan incelemelerde birçok sıkıntı vardır. Deney yapan kişinin hassasiyetinden veya ortamdan kaynaklanan deneysel hatalar olabilir. Ayrıca, deneysel çalışmalar uzun zaman alır ve ekonomik açıdan dezavantajlıdır. Bu nedenle son zamanlarda heterohalkalı moleküllerin özelliklerinin incelenmesinde deneysel yöntemlerin yanı sıra bilgisayarlı hesaplamalara da başvurulmuştur. Bu yöntemlerin deneysel yöntemlere göre bazı avantajları vardır. Bunlar; teorik hesaplamalar deneysellere göre daha hızlıdır, ekonomik açıdan oldukça avantajlıdır, deneysel yöntemlerle hesaplanamayan birçok molekül teorik yöntemle hesaplanabilir, ortamdan ve kişinin hassasiyetinden gelen hatalar bertaraf edilmiştir. Bütün bu avantajlara rağmen hiçbir zaman teorik yöntemle elde edilen sonuçlar deneysel yöntemle elde edilen sonuçlar kadar güvenilir değildir.

Bilgisayarlı kimyasal hesaplamalarda, moleküllerin yapılarını ve bunların reaktivitelerini inceleyen iki alan vardır. Bunlar moleküler mekanik ve elektronik yapı kuramıdır. Moleküler mekanik hesaplamaları, molekül yapının basit klasik mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Elektronik yapı kuramı içinde yarı deneysel (semi-empirik) ab-initio moleküler orbital yöntemleri bulunur. Moleküler mekanik yöntemler arasında PCMODEL ve CHEM3D programları örnek verilebilir.

Bu çalışmada, antioksidan özellik gösteren bazı 4-hidroksi kinolin türevlerinin [7-Kloro-4-hidroksikinolin-3-karboksilik asit (CA), 7-Kloro-4-hidroksikinolin (CQ), 7-Floro-4-hidroksikinolin-3-karboksilik asit (FA), 7-Floro-4-hidroksikinolin (FQ), 7-Nitro-4-hidroksikinolin-3-karboksilik asit (NA), 7-Nitro-4-hidroksikinolin (NQ), 7-Metil-4-hidroksikinolin-3-karboksilik asit (MA), 7-Metil-4-hidroksikinolin (MQ)] ve bu bileşiklerin radikallerinin yapısal özellikleri Gaussian 98 programında gaz ve çözücü fazında hesaplanmıştır.

1.1. Serbest Radikaller

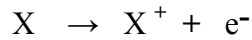
Serbest radikaller, bir veya daha fazla ortaklanmamış elektron içeren atom veya moleküllerdir. Serbest radikaller, ortaklanmamış elektronlarından dolayı oldukça reaktiftirler. Normalde atomlar orbitalleri üzerinde zıt spinli iki elektron taşırlar. Eğer orbital bir elektron taşıyorsa buna ortaklanmamış elektron denir. Serbest radikaller normal metabolik olayları sırasında oluşabilecekleri gibi çok çeşitli dış etkenlere bağlı olarak da oluşabilirler (Barber ve Harris, 1994; Halliwell, 1994).

Serbest radikaller üç yolla meydana gelir (Cheeseman ve Slater, 1993):

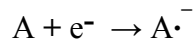
- Kovalent bağlı normal bir molekülün her bir parçasında ortak elektronlardan birisinin kalarak homolitik bölünmesi,



- Normal bir molekülden tek bir elektronun kaybı veya bir molekülün heterolitik bölünmesi. Heterolitik bölünmede kovalent bağ oluşturan her iki elektron atomların birinde kalır. Böylece serbest radikaller değil, iyonlar meydana gelir.



- Normal bir moleküle tek bir elektronun eklenmesi.

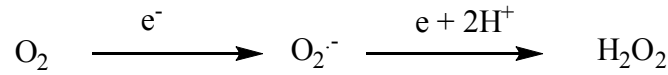


Biyolojik sistemlerde serbest radikaller en fazla elektron transferi sonucu meydana gelirler. Serbest radikaller pozitif yüklü, negatif yüklü veya elektriksel olarak nötr olabilirler. Organik veya inorganik moleküller şeklinde olabilirler.

İki serbest radikalın birbiri ile reaksiyona girmesi sonucu radikal olmayan bir bileşik ortaya çıkar ve her iki serbest radikal ortadan kalkar. Bir serbest radikal, radikal olmayan bir yapıyla reaksiyona girince başka bir serbest radikal oluşturur. Bu özellik serbest radikallerin zincir reaksiyonları oluşturabilmelerini sağlar (Mccord, 1985).

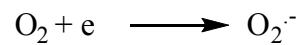
1.1.1. Serbest radikallerin oluşumu ve reaktif oksijen türleri

Biyolojik sistemlerdeki en önemli serbest radikaller, oksijenden oluşan radikallerdir. Serbest oksijen radikali biyokimyasında anahtar rolü oynayan maddeler, oksijenin kendisi, süperoksit, hidrojen peroksit, geçiş metallerin iyonları ve hidroksil radikalidir. Oksijen atomu toplam sekiz elektron içerir. Bu elektronlardan dış yörüngede bulunan iki tanesi eşleşmemiştir. Moleküler oksijen (O_2), iki tane eşleşmemiş elektronu bulunduğu için kendisi de bir radikaldir. Her iki atom denge halinde olduğundan bu oksijen molekülünün reaktif bir özelliği yoktur. Bu özelliğinden dolayı oksijen, diğer serbest radikallerle kolayca reaksiyona girer. Radikal olmayan maddelerle ise daha yavaş reaksiyona girer. Oksijen en son suya indirgenir. Mitokondriyal elektron transport zinciri tarafından gerçekleştirilen bu süreçte, %1-2 oranında moleküler oksijen kaçacağı meydana gelir. Bu oksijenin redüksiyonu ile süperoksit anyonu (O_2^-), hidrojen peroksit ve hidroksil radikali gibi reaktif ürünler açığa çıkar. Bu radikaller oksijenin toksik etkisinin gerçek nedenini oluştururlar (Bast ve diğ., 1991; Cheeseman ve Slater, 1993).



A. Süperoksit Radikali

Tüm aerobik hücrelerde oksijenin bir elektron alarak indirgenmesi sonucu, serbest süperoksit radikal anyonu (O_2^-) meydana gelir (Brunori ve Rotilio, 1984).

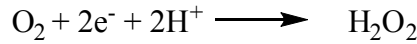
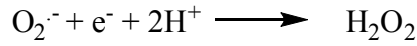


Diğer radikallere oranla reaktivitesi çok azdır. Oluşumuna neden olduğu radikallerle birlikte organizmada genel bir oksitleyici gibi davranmaktadır.

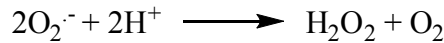
Süperoksit, bir serbest radikal olmakla birlikte kendisi direkt olarak fazla zarar vermez. Hidrojen peroksidin kaynağı olması ve geçiş metalleri iyonlarının indirgeyicisi olması bakımından önemlidir (Mccord, 1993).

B. Hidrojen Peroksit

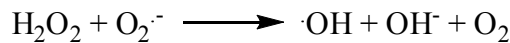
Moleküler oksijenin çevresindeki moleküllerden iki elektron alması veya süperoksidin bir elektron alması sonucu peroksit oluşur. Peroksit molekülü iki hidrojen atomu ile birleşerek hidrojen peroksidi (H_2O_2) meydana getirir. H_2O_2 membranlardan kolayca geçebilen uzun ömürlü bir oksidandır (Markesbery, 1997).



Hidrojen peroksit genellikle biyolojik sistemlerde süperoksidin dismutasyonu ile meydana gelir. İki süperoksit molekülü iki proton alarak hidrojen peroksit ve moleküler oksijeni oluştururlar. Reaksiyon sonucu radikal olmayan ürünler meydana geldiğinden bu bir dismutasyon reaksiyonu olarak bilinir. Dismutasyon hızı asidik pH değerlerinde hızlanır (Nielsen ve diğ., 1997; Campanel L. ve diğ, 2003)



Hidrojen peroksit, bir serbest radikal olmadığı halde, reaktif oksijen türleri içine girer ve serbest radikal biyokimyasında önemli bir rol oynar. Çünkü süperoksit ile reaksiyona girerek, en reaktif ve zarar verici serbest oksijen radikali olan hidroksil radikali oluşturmak üzere kolaylıkla yıkılabilir.



Bu reaksiyona Haber-Weiss reaksiyonu adı verilir. Katalizör varlığında veya katalizörsüz oluşabilir. Fakat katalizörsüz reaksiyon çok yavaş ilerler. Mitokondride bol miktarda H_2O_2 bulunur. Metal iyonları da çok olduğu için çok

fazla hidroksil radikali üretimi söz konusudur. Bu metal katyonları, DNA veya hücre zarına bağlanırsa hidroksil radikali oluşumuna sebep olabilir (Reiter, 1998).

C. Hidroksil Radikali

Oksijen radikalleri içinde en reaktif ve en toksik etkili olanı hidroksil radikalidir ($\cdot\text{OH}$). Hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$), hidrojen peroksidin geçiş metallerinin varlığında indirgenmesiyle meydana gelir. Suyun yüksek enerjili iyonize radyasyona maruz kalması sonucunda da hidroksil radikali oluşur. Yarılanma ömrü çok kısadır. Oluştığı yerde büyük hasara sebep olur. Haber-Weiss ve Fenton reaksiyonları hidroksil oluşumundaki en önemli reaksiyonlardır (Mccord ve Day, 1978).

Hidroksil radikali oluşunca hemen üretildiği yerin birkaç Å uzaklığında herhangi bir molekülle reaksiyona girer. Reaktifliği yüksek olduğu için 37°C ' da beklenen yarılanma ömrü 1×10^{-9} saniyedir (Karbownik ve Reiter, 2000).

Nükleer ve mitokondriyal DNA, membran lipitleri ve karbonhidratları gibi, hücrenin makro molekülleri üzerine yıkıcı etki yapmamaktadır (Halliwell ve diğ., 1993; Halliwell, 1994). Hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$), yüzlerce yağ asitlerinin yan zincirlerini lipit hidroperoksitlere dönüştürür. Membranda lipit hidroperoksitlerinin birikimi membran fonksiyonunu bozar. Peroksil radikaller ve sitotoksik aldehytler, membran proteinlerinde ciddi bir hasara neden olurlar ve membrana bağlı bazı enzimleri ve reseptörleri inaktive edebilirler (Fridovich I., 1986; Ko Km, Lam By., 2002)

D. Singlet Oksijen

Singlet oksijen ortaklanmamış elektronu olmadığı için radikal olmayan reaktif oksijen molekülüdür (Akkuş, 1995). Serbest radikal olmamasına rağmen çok reaktif olması ve üretimi sırasında bazı radikal tepkimeler oluşması nedeniyle aynı aileden sayılmaktadır (Halliwell ve Gutteridge, 1989). Serbest radikal reaksiyonları sonucu meydana geldiği gibi serbest radikal reaksiyonlarının başlamasına da neden olur.

Oksijenin elektronlarından birinin enerji alarak kendi spininin ters yönünde olan başka bir orbitalle yer değiştirmesiyle oluşur. Enerji absorpsiyonu ile uyarılan oksijenin paylaşılmamış dış elektronları spinlerini değiştirerek ayrı ayrı ya da aynı orbitali işgal edebilir. Bu iki forma singlet oksijen adı verilmektedir. Singlet oksijen, uyarılmış elektronların daha düşük enerji seviyelerine inmesiyle ışık yayar (Cheeseman ve Slater, 1993).

E. Nitrik Oksit Radikali

Nitrik oksit (NO^\cdot), tek sayıda elektron içeren renksiz gaz şeklinde bulunan inorganik bir serbest radikaldir. Bakteriler, sigara dumanı ve egzoz gazları reaktif azot oksitleri üretir. NO^\cdot kararlı bir serbest radikaldir ve fizyolojik şartlar altında birçok fonksiyonda rol oynar (Simonian ve Coyle, 1996). Hücre içi konsantrasyonu fazla arttığında nöron ölümü ile sonuçlanan toksik olayları başlatır. Nitrik oksit, biyolojik sistemlerde O_2 , O_2^\cdot ve geçiş metalleriyle reaksiyona girer. Metal ve tiyol içeren proteinlerle yürüyen reaksiyonlar, enzim aktivitelerinde zayıflamaya neden olur.

Nitrik oksitin elektron transport zincirindeki demir içeren komplekslere saldırması, bozulmuş enerji metabolizmasıyla sonuçlanır. Nitrik oksit oluşumunun artması sinir hücreleri tahribatına yol açar (Reiter, 1998).

Biyolojik sistemlerde serbest radikal oluşumu normal metabolik olayların seyri esnasında ve organizmanın çeşitli dış etkilere maruz kalmasıyla meydana gelir. Serbest radikaller, iyonize radyasyon, stres yapıcı durumlar, enzimatik ve enzimatik olmayan reaksiyonlar sonucunda vücuttaki biyolojik fonksiyonların yan ürünü olarak oluşurlar (Basaga, 1990).

1.1.2. Biyolojik sistemlerde serbest radikal oluşturan mekanizmalar

Serbest radikal oluşturan kaynaklar endojen ve ekzojen olmak üzere iki gruba ayrılabilir (Hochstein P, 1988).

A. Endojen Serbest Radikal Üretim Kaynakları

Normal olarak metabolizmada, bazı biyokimyasal olayların çeşitli basamaklarında serbest radikaller oluşmaktadır. Her ne kadar serbest radikal yapısına sahip maddelerin organizmaya zarar verme potansiyelleri varsa da, bazı metabolik olayların ilerleyebilmesi için bunların oluşması kaçınılmazdır. Biyokimyasal mekanizmalar arasında şunlar sayılabilir:

- Hücrel oksijen metabolizması (Mitokondriyel elektron transportu)
- Fagositoz
- Lipit peroksidasyonu
- Enzimatik aktivite (Çeşitli oksidazlar ve dehidrogenazlar)
- Otooksidasyon
- Çeşitli hastalık durumları
- Bazı metabolik olaylar

B. Ekzojen Serbest Radikal Üretim Kaynakları

Serbest radikaller, ekzojen nedenlerle de oluşabilir.

- Radyasyon
- Sigara dumanı
- Zehirli gazlar
- İlaçlar
- Karsinojen maddeler
- Pestisitler en önemli ekzojen serbest radikal üretim kaynağını oluşturur (Salin MI ve Mccord, 1975).

1.1.3. Serbest radikallerin etkileri

Serbest radikallerin proteinler, lipidler, karbohidratlar, enzimler, nükleik asitler ve DNA üzerinde önemli etkileri vardır. Serbest radikallerin bu etkileri aşağıdaki başlıklar altında incelenebilir:

A. Proteinlere Etkileri

Proteinlerin serbest radikal hasarından etkilenme derecesi aminoasit kompozisyonlarına bağlıdır. Protein oksidasyonu, özellikle histidin, tirozin, fenilalanin gibi amino asitlerde karbonil gruplarının oluşumu şeklindedir. Proteinlerde fragmentasyon ve çapraz bağlanmalar meydana gelir. Protein fonksiyonlarında (kataliz, transport, reseptör gibi) bozulmalar ve immun sistemi uyurabilecek antijenik değişiklikler oluşabilir (Simonian ve Coyle, 1996). Serbest radikal hasarı proteinler üzerinde birikmişse veya proteinlerin belirli bölgesi üzerinde yoğunlaşmışsa hücrenin canlılığı bakımından zararlı etki yapar. (Erden, 1992; Cheeseman ve Slater, 1993)

B. Nükleik Asitler ve DNA' ya Etkileri

DNA yapısında oksidatif hasara sebep olan pek çok faktör vardır. İyonize radyasyon, artmış oksijen konsantrasyonu, ksantin oksidaz ve çeşitli kimyasallar aşırı radikal oluşumuna neden olarak direkt hasara yol açarlar. Bazı serbest radikaller de DNA tamir enzimlerini etkileyerek hasara yol açarlar. İyonize radyasyonla oluşan serbest radikaller, DNA' yı etkileyerek hücrede değişime ve ölüme yol açarlar. DNA yapısındaki pürin ve pirimidin bazlarında parçalanma ve yıkım sonuçta DNA'nın denatürasyonuna neden olur. Oksidatif hasar dal kırıkları, baz çifti değişimleri, yeniden düzenlenme gibi yapısal değişimlere neden olmaktadır. DNA, serbest radikallerden kolay zarar görebilir önemli bir hedeftir. (Winrow ve diğ., 1993; Halliwell, 1994; Yıldız ve Çiçek, 2004).

C. Karbohidratlara Etkileri

Monosakkaritlerin otooksidasyonu sonucu hidrojen peroksit, peroksitler ve okzoaldehitler meydana gelirler. Bunlar diyabet ve sigara içimi ile ilişkili kronik hastalıkların patolojik proseslerinde önemli rol oynarlar (Zeng Hh ve diğ.,

2001). Gözün vitröz sıvısında bol miktarda hiyalüronik asit bulunur. Bununda oksidatif hasarı katarakt oluşumuna katkıda bulunur (Salin MI ve Mccord, 1975; Halliwel, 1991).

D. Membran Lipitlerine Etkileri

Serbest radikaller biyomoleküllerin çoğunu etkiler, ancak lipitler en hassas olanlarıdır (Igarı ve diğ., 1982). Serbest radikaller, savunma mekanizmalarının kapasitesini aşacak oranlarda oluştukları zaman organizmada çeşitli bozukluklara yol açarlar. Membrandaki kolesterol ve yağ asitlerinin doymamış bağları serbest radikallerle kolayca reaksiyona girerek peroksidasyon ürünleri oluştururlar. Poliansatüre (doymamış) yağ asitlerinin oksidatif yıkımı, lipit peroksidasyonu olarak bilinir ve oldukça zararlıdır. Çünkü kendi kendini devam ettiren zincir reaksiyonu şeklinde ilerlerler.

Lipit peroksidasyonu, lipit hidroperoksitlerinin aldehid ve diğer karbonil bileşiklere dönüşmesiyle son bulur. Bu ürünlerden başlıcaları olan hidroksinonenal ve MDA, proteinlere ve DNA'ya bağlanarak kalıcı değişiklikler oluşturur. Lipit peroksitlerinin hücre yaşamı için en önemli etkileri, membran yapısında ve hücre bölünmesinde meydana getirdikleri değişimlerdir (Erden, 1992; Akkuş, 1995).

1.2. Antioksidan Savunma Sistemleri

Serbest radikalleri metabolize eden enzimler, toplayıcılar veya serbest radikal oluşumunu önleyen veya serbest radikallerin temizlenmesini arttıran maddelere antioksidan denir (Salin MI ve Mccord, 1975). Antioksidanlar, peroksidasyon zincir reaksiyonunu engelleyerek veya reaktif oksijen türlerini toplayarak lipid peroksidasyonunu inhibe ederler. Antioksidanlar, endojen kaynaklı ve eksojen kaynaklı antioksidanlar olmak üzere başlıca iki ana gruba ayrılabilir 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 kısmında bulunabilirler (Halliwell, 1984).

1.2.1. Antioksidan etki tipleri

Antioksidanlar dört ayrı şekilde etki ederler:

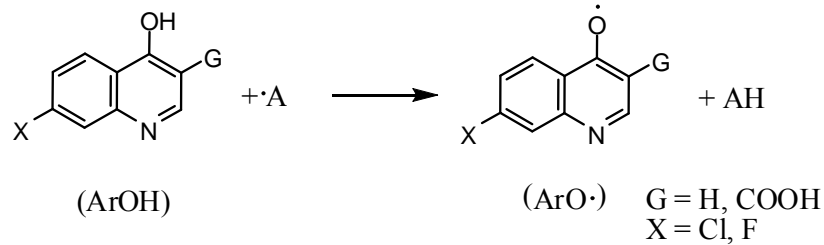
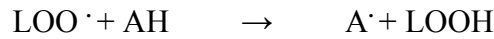
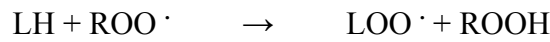
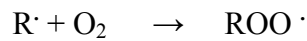
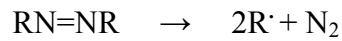
- Toplayıcı etki (scavenging etki)
- Bastırıcı etki (quencher etki)
- Onarıcı etki (repair etki)
- Zincir kırıcı etki (chain breaking etki)

Serbest oksijen radikal erini etkileyerek onları tutma veya çok daha zayıf bir moleküle çevirme işlemine toplayıcı etki denir. Antioksidan enzimler ve küçük moleküller bu tip bir etki gösterirler.

Serbest oksijen radikalleriyle etkileşip onlara bir hidrojen aktararak aktivitelerini azaltan veya inaktif şekle dönüştüren olaya bastırıcı etki adı verilir. Vitaminler ve flavanoidler, bu tarz bir etkiye sahiptirler. Serbest oksijen radikallerini kendilerine bağlayarak zincirlerini kırıp fonksiyonlarını engelleyici etkiye zincir kırıcı etki denir. Hemoglobun, seruloplazmin ve mineraller zincir kırıcı etki gösterirler (Arıcıoğlu Aysel, 1994; Spallholz, 1990).

1.2.2. 4-Hidroksikinolin (ArOH) türevlerinin antioksidatif etkileri

4-Hidroksikinolin türevlerinin (ArOH) antioksidatif etkileri aşağıdaki mekanizmada gösterildiği gibidir (Z.-Q. Liu ve diğ, 2003)



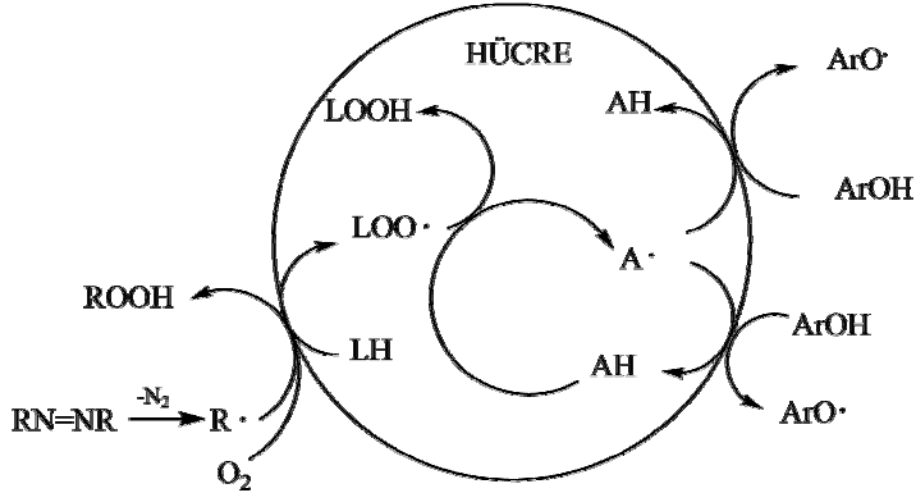
R· : Başlangıç radikali.

LOO· : Doymamış yağ asidinin peroksi radikali.

LH : Doymamış yağ asidi.

AH : Endojen antioksidan.

ArOH ın antioksidatif mekanizması bir şema üzerinde şöyledir (Z.-Q. Liu ve diğ, 2003).



Şekil 1.1. ArOH' ın antioksidatif mekanizması

1.3. Bu Konuda Daha Önce Yapılmış Çalışmalar

Erik Klein ve arkadaşları (2006) gaz fazında sübtitüe fenollerin O-H bağının ayrılma enerjilerini ve iyonizasyon potansiyellerini (IP) farklı orto para ve meta sübtitüe fenoller kullanarak incelemişlerdir. Bu molekülleri ve onların radikal yapılarını ab initio yöntemlerle araştırmışlar ve O-H bağ ayrılma enerjileriyle iyonlaşma potansiyelleri hesaplamışlardır. Hesaplanan BAE ve IP değerleri deneysel değerlerle karşılaştırılarak metodun güvenilirliğini bulmuşlardır. Kullanılan MP2, MP3 ve MP4 metodları güvenilir sonuçlar vermemiş ve BAE nin değişimleri önemli ölçüde tahminlerinin altında kalmış, orto, para ve meta pozisyonundaki sübtitüentlerin etkileri doğru olarak belirlenememişlerdir. Kullanılan DFT / B3LYP metodu ise sübtitüent etkilerini yeterli olarak yansıtmıştır.

Kullanılan değişik metod ve temel setlerle hesaplanan BAE aşağıda verilmiştir.

Temel Set	BAE (kcal/mol)			
	DFT	MP2	MP3	MP4
6-31G**	375	376	353	380
6-311G**	375	384	358	367
6-311++G**	375	387	361	370
6-311++G(2d,2p)	378	398	370	380
6-311++G(3df,3pd)	380	410	379	390

Erik Klein ve Vladimir Lukes (2006) yine benzer bir çalışmada otuz farklı bileşikte orto, para ve meta sübstitüe fenoller üzerinde çalışarak molekülleri ve bu moleküllerin radikal yapılarını DFT / B3LYP metodu kullanarak incelemişlerdir. O-H bağının BAE lerini hesaplamışlar ve bu değerleri deneysel değerlerle karşılaştırmışlardır. Gaz fazında hesaplanan BAE değerleri elektronik enerjiden hesaplanan BAE değerlerinden yaklaşık 26-30 kJ mol⁻¹ daha düşük çıkmıştır ve bu farklılığın sbstitente bağlı olmadığını bulmuşlardır. DFT , BAE zerine sbstitentın etkisini yeterli olarak tanımlamıştır.

Asit K. Chandra ve Tadafumi Uchamaru (2002) meta ve para sübstitüe fenollerin O-H bağının bağ ayrılma enerjilerini (RO) B3LYP 6-311G (d,p) ve 6-311++G (2df,2p) temel seti kullanarak hesaplamışlardır. Fenoksit iyonlarının proton ilgilerini de hesaplayarak sübstitüe fenollerin enerjilerinin üzerine sübstitüentlerin yerlerinin değişmesinin etkisini analiz etmişlerdir. Fenoksid iyonlarının proton ilgisi ve fenoldeki O-H bağının bağ ayrılma enerjisi ile sübstitüentlerin hammett sabiti arasındaki ilişki araştırılmıştır.

Gabriel da Silva ve arkadaşları (2006) fenollerdeki O-H bağının bağ ayrılma enerjisini ab initio yöntemleri kullanarak hesaplamışlardır. Fenollerin O-H bağının bağ ayrılma enerjilerinin antioksidatif reaksiyonlarda ve kimyasal yanmalarda önemli olduğunu belirterek bağ ayrılma enerjilerini, G3, G3B3ve CBS-APNO yöntemlerini kullanarak hesaplamışlardır.

1.4. Bu Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Biyolojik aktif moleküllerin yapıları ve aktiviteleri arasında yakın ilişkiler söz konusudur. Bu ilişkiler deney yapılmadan moleküler orbital yöntemleri ile hesaplamalarla önceden öngörülebilir. Bazı moleküler özelliklerin ve tepkimelerin deneysel olarak incelenmesi oldukça pahalı aygıtlar gerektirir. Bilgisayarda yapılan hesaplamalı yöntemler bunlara kıyasla oldukça ekonomiktir.

N-heterohalkalı bileşiklerin türevleri de önemli biyolojik aktivitelere sahiptir (anti-tümör, anti-HIV, anti-depresant, anti-mikrobiale, analjezik vb.) (K. Iwasa ve diğ., 2001; Zai-Qun Liu ve diğ., 2003). Bu nedenle bu bileşikler farmasötik kimya çalışmalarının önemli hedefi haline gelmiştir. N-heterohalkalı bileşik olan kinolin gibi aromatik benzopiridinler, bu biyolojik aktif bileşiklerin sentezinde yaygın ve çok yönlü yapı bloklarıdır (Pozharskii ve diğ., 1997). Hidroksikinolinler, hidroksillenmiş benzopiridin türevidirler ve güçlü antibakteriyel etkiye sahiptir (Garuti ve diğ., 1999).

Bu çalışmada bazı 4-Hidroksikinolin türevi bileşiklerin [7-Kloro-4-hidroksikinolin-3-karboksilik asit (CA), 7-Kloro-4-hidroksikinolin (CQ), 7-Floro-4-hidroksikinolin-3-karboksilik asit (FA), 7-Floro-4-hidroksikinolin (FQ), 7-Nitro-4-hidroksikinolin-3-karboksilik asit (NA), 7-Nitro-4-hidroksikinolin (NQ), 7-Metil-4-hidroksikinolin-3-karboksilik asit (MA), 7-Metil-4-hidroksikinolin (MQ)] yapı ve özellikleri moleküler orbital yöntemleri kullanılarak incelendi. Yapılan bu çalışma, deneysel çalışmaların desteklenmesi açısından oldukça önemlidir ve bu yolla bu alandaki bilimsel faaliyetlere katkıda bulunulacaktır.

2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

Bu çalışma Eylül 2004-Mayıs 2007 tarihleri arasında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yapıldı. Çalışmada, ab initio moleküler orbital yöntemleri içeren GAUSSIAN 98 paket programından yararlanıldı. Bilgisayar olarak kişisel imkanlarla alınmış olan Pentium-IV 2.0 GHz işlemci, 512 MB bellek , 80 GB harddisk kapasiteli bilgisayar kullanıldı.

Gaz Fazı Hesaplamaları:

Gaz fazındaki hesaplamalarda her bir yapı B3LYP/6-31+G** temel seti ile optimize edildi. Aynı temel set üzerinden optimize edilen yapıların frekans hesaplamaları yapıldı. Elde edilen sonuçlar değerlendirildi.

Çözücü Ortamındaki Hesaplamalar:

Çözücülü ortamdaki hesaplamalarda SCRF (self-consistent reaction field) yönteminden yararlanıldı. Çözücü olarak DMSO (Dimetil sülfoksit) ($\epsilon = 46.7$) ve su ($\epsilon = 78.39$) kullanıldı. Çözücülü ortamda yapılan hesaplamalar için değişik a_0 (cavity size) belirleme yöntemleri vardır (Rinaldi ve diğ., 1983; Rivail ve diğ., 1985; Rinaldi ve diğ., 1992). Bu çalışma da a_0 değerini belirlemek için Wong ve diğ., (1992) tarafından önerilen yöntemlerden faydalanıldı. İlk önce yapının a_0 değerleri B3LYP/6-31+G** temel seti kullanılarak hesaplandı. Çözücülü ortamdaki hesaplamalarda, veri girişi olarak gaz fazındaki optimize geometriler alındı. Gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda yapılan hesaplamalar sonunda, her bir yapının toplam enerjileri, optimize geometrilere ait parametreler (bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları, dipol moment) elde edildi. Bağ uzunlukları angstrom (Å), bağ açılan derece, dipol momenler debye (D) birimiyle verildi. Optimize yapılara ait şekiller ChemOffice 2004 paket programı kullanılarak çizildi.

Bununla birlikte hem gaz fazında hem de çözücü ortamında optimize edilen her bir yapının doğru geometriye sahip olup olmadığını anlamak için titreşim frekansları hesaplandı. Optimize edilen geometrinin doğru olduğu hesaplanan frekanslarda negatif değer olmaması ile anlaşıldı.

Yapılan çalışmada, 4-Hidroksikinolin türevlerinin bazı özelliklerini ab initio moleküler orbital yöntemleri kullanarak gaz fazında incelemek ve bu özelliklere çözücü etkisinin araştırılması amaçlanmıştır.

2.1. Moleküler Orbital Kuramı

Moleküler orbital (MO) kuramı, organik kimyada moleküler özellikleri açıklamak için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. Bu kurama göre; moleküler orbitallerin, atomik orbitallerin çizgisel bileşiminden meydana geldiği ve atomik orbitallerin özelliklerini yitirdikleri varsayılır. Moleküler orbitaller dalga fonksiyonlarıyla tanımlanır ve farklı enerji değerlerine, farklı şekillere sahip olabilirler. Moleküler orbitallerin sayısı kendilerini oluşturan atomik orbitallerin sayısına eşittir. Bu kuram, bağ elektron çiftlerinin atomlar arasında ortaklaşa kullanılmasından çok bu elektron çiftlerinin farklı enerjilere sahip moleküler orbitaller arasında dağıldığını kabul eder. Orbitallerin enerjilerini ve etkileşimlerini matematiksel olarak tanımlar. Yani moleküldeki elektronların hareketlerini, orbitallerin enerjilerini ve etkileşimlerini tanımlamak için Schrödinger denkleminde yararlanılır ve bu denklemin çözümünden MO dalga fonksiyonları bulunur.

Moleküler orbital kuramı, kimyasal olayların birçok yönünü aydınlatmak, moleküllerin elektronik yapılarını çalışmak için kullanılan bir yöntemdir. En basit MO yöntemi olan Hückel yöntemi, sadece π elektronu içeren konjuge sistemlere uygulanır. Hückel moleküler orbital yönteminde, moleküler orbitaller Ψ ile gösterilen dalga fonksiyonlarıyla ifade edilir. Ψ matematiksel olarak atomik orbitallerin (Φ_v) doğrusal bileşiminden oluşmuştur. (LCAO-atomik orbitallerin doğrusal bileşimi)

$$\Psi = \sum_v c_v \Phi_v \quad (2.1)$$

Bir moleküler sistemin hali zamandan bağımsız Schrödinger eşitliği ile verilebilir. Schrödinger eşitliği kısaca şöyledir.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

Burada H ; Hamiltonian işlemcisi, Ψ sistemin dalga fonksiyonu, E ise tek elektron enerjisidir.

Üç boyutlu uzayda, $V(x,y,z)$ potansiyel alanı içinde hareket eden m kütleli bir tanecik için zamandan bağımsız Schrödinger eşitliği şu şekilde yazılabilir.

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right\} \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z) \quad (2.3)$$

Eşillik (2.3)'deki ilk terim kinetik enerji, ikinci terim potansiyel enerji terimidir. ∇^2 Laplace işlemcisidir ve üç boyutlu uzayda ;

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.4)$$

şeklinde tanımlanır. (2.1) nolu eşitlik (2.2) nolu eşitlikte yerine konursa; (2.5) nolu denklem elde edilir.

$$\sum_v c_v (H - E) \Phi_v = 0 \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte Φ_μ , atomik orbitalleriyle çarpılır ve üç boyutlu uzayda integrali alınırsa, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\sum_v c_v \int \Phi_\mu (H - E) \Phi_v dV = 0 \quad (2.6)$$

$H_{\mu\nu}$ ve $S_{\mu\nu}$ nicelikleri şöyle tanımlanabilir.

$$H_{\mu\nu} = \int \Phi_\mu H \Phi_\nu dV \quad (2.7)$$

$$\int \Phi_{\mu} E \Phi_{\nu} d\nu = E \int \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} d\nu = ES_{\mu\nu} \quad (2.8)$$

Sonuç olarak;

$$\sum_{\nu} c_{\nu} (H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.9)$$

Her bir atomik orbital için böyle bir eşitlik yazılabilir. Bu şekildeki bir eşitliğin çözümü aşağıdaki gibi bir determinantın çözümünü gerektirir.

$$\left| H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu} \right| = 0 \quad (2.10)$$

Bu determinantın çözümü ile tek elektronlu bir sistemin enerjisi hesaplanabilir.

Bir moleküldeki elektronları incelemek için yazılan Schrödinger denklemindeki potansiyel enerji ifadesinin çıkarılışı oldukça zordur. Çünkü böyle bir potansiyel enerji ifadesi elektron-elektron, elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek etkileşimleri dikkate alınarak yazılmalıdır. Ayrıca çekirdek ve elektronların kinetik enerji işlemcileri ile çekirdek ve elektronların orbital ve spin hareketlerinden oluşan magnetik momentler arasındaki etkileşimler de göz önüne alınmalıdır. Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger eşitliğinin kesin çözümü mümkün değildir, Ancak bazı yaklaşımlar yapılarak doğruya yakın çözümler bulunabilir. LCAO (Atom Orbitallerinin Doğrusal Bileşimi) yaklaşımı dışında diğer bir yaklaşım ise Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda molekül içindeki çekirdeklerin ve elektronların hareketleri birbirinden ayrılabilir. Born - Oppenheimer yaklaşımında elektronlar (\vec{r}), çekirdekler (\vec{R}) konum vektör elemanlarıyla gösterilir. Daha sonra moleküler sistem için tam hamiltonian aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$H = T^{elek}(\vec{r}) + T^{çek}(\vec{R}) + V^{çek-elek}(\vec{R}, \vec{r}) + V^{elek}(\vec{r}) + V^{çek}(\vec{R}) \quad (2.11)$$

Çekirdekler elektronlara göre daha yavaş hareket ettiğinden $T^{\text{çek}}(\vec{R})$ terimi ihmal edilir.

Eşitlik (2.11) deki tam hamiltonian, Hückel MO yönteminde tanımlanan hamiltonian' dan karmaşıktır ve çözümü zordur. Bu nedenle son yıllarda MO yöntemleriyle yapılan kimyasal hesaplamalar bilgisayar programlarıyla gerçekleştirilir. Bu konuda iki tür yaklaşım vardır.

- Moleküler Mekanik Yöntemler
- Elektronik Yapıya Dayalı Yöntemler

2.1.1. Moleküler mekanik yöntemler

Moleküler mekanik yöntemleri arasında AMBER, CHARM, MODEL ve MM gibi programlar sayabiliriz. Bu yöntemler, moleküllerin özelliklerini ve yapılarını önermek için klasik fiziğin kurallarını kullanır ve moleküler sistemdeki elektronlara uygulanamaz. Buna karşılık bu yöntemlerde çekirdekler arasındaki etkileşimlere dayalı hesaplamalar gerçekleştirilir. Elektronlar arası etkileşimlerin ihmali elektronik etkilerin üstün olduğu bir sisteme, moleküler mekanik yöntemlerinin uygulanamayacağını belirtir. Bu nedenle, moleküler mekanik yöntemleriyle yapılan hesaplamalarda güvenilir sonuçlar elde edilemez.

2.1.2. Elektronik yapıya dayalı yöntemler

Elektronik yapıya bağlı yöntemler klasik fiziğin kurallarından çok kuantum mekaniğinin kurallarını kullanır. Kuantum mekaniği ile yapılan hesaplamalar, bir molekülün enerjisinin ve diğer özelliklerinin Schrödinger denkleminin çözümüyle elde edilebileceğini ifade eder. Elektronik yapı yöntemleri iki kısma ayrılır:

- Semiempirical (yarı deneysel) Moleküler Orbital Yöntemleri
- Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri

A. Semiempirical (yarı deneysel) Moleküler Orbital Yöntemleri

Semiempirical yöntemler kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu yöntemlerde moleküller özelliklerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Bu hesaplamalar MOPAC, AMPAC, HYPER CHEM ve GAUSSIAN gibi paket programları kullanılarak gerçekleştirilebilir. Semiempirical (yarı deneysel) MO yöntemlerinde deneysel verilerden türetilmiş parametreler kullanılır ve Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümü gerçekleştirilir. Bu yöntemle yapılan hesaplamalar moleküler sistemin uygun bir şekilde nicel tanımlamasını sağlar (Foresman ve diğ., 1996).

B. Ab Initio Moleküler Orbital Yöntemleri

Ab initio moleküler orbital yöntemlerinde de kuantum mekaniksel esaslara dayalı hesaplamalar gerçekleştirilir ve önemli denklemleri çözmek için yaklaşık tekniklerle dönüşüm değişkenleri kullanılır. Ab initio MO yöntemlerinde, moleküler mekanik yada semiempirical yöntemlerden farklı olarak hesaplamalarda deneysel parametreler kullanılmaz. Hückel MO yönteminde belirtildiği gibi tek elektronlu bir sistem için Schrödinger eşitliğinin tam çözümü yapılabilir.

Çok elektronlu sistemlerde Schrödinger eşitliğinin tam çözümünü gerçekleştirmek için kendisiyle uyumlu alan yöntemi (self-consistent-field) geliştirilmiştir. Bu yöntem kısaca SCF yöntemi olarak bilinir. Bu yöntemde, serbest tanecik yöntemi esas alınır ve her elektronun, diğer elektronların ve çekirdeğin yarattığı bir elektrostatik alan içerisinde hareket ettiği kabul edilir. Bu yaklaşımın da uygulanması oldukça zordur; çünkü incelenen elektron dışındaki diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilinmesi gerekir. 1928 yılında Hartree bu zorluğu yenmek için değişim (variation) yöntemine dayandırılan Hartree-Fock yöntemini geliştirmiştir. Hartree-Fock yönteminde; n tane elektronu bulunan bir sistemde, incelenecek elektronun dışındaki $n-1$ tane elektronun her biri için bir dalga fonksiyonu önerilir. Deneme amacıyla önerilen bu fonksiyonlar kullanılarak n inci elektron için bir dalga fonksiyonu hesaplanır. Hesaplanan bu fonksiyon

diğer elektronlar için önerilen fonksiyonlarla birleştirilerek bu kez ikinci elektron için bir dalga fonksiyonu hesaplanır. İkinci elektron için hesaplanan fonksiyon, bu elektron için önerilen ilk fonksiyondan farklıdır. Hesaplanan bu fonksiyona ikinci elektronun birinci geliştirilmiş fonksiyonu denir. İki elektron için hesaplanmış bu dalga fonksiyonlarını diğer elektronlar için önerilen fonksiyonlara katarak üçüncü elektron için birinci geliştirilmiş fonksiyon hesaplanır. İşlem bütün elektronlar için yapılarak birinci geliştirilmiş fonksiyonlar hesaplanır.

Diğer elektronların birinci geliştirilmiş fonksiyonlarını kullanarak ilki için ikinci geliştirilmiş fonksiyon hesaplanır. Bu elektronun ikinci geliştirilmiş fonksiyonu birinci fonksiyondan farklıdır. Hesaplama tekrarlanarak bütün elektronların ikinci, üçüncü, dördüncü, geliştirilmiş fonksiyonları hesaplanır. Yinelemeler sonucunda birbirini izleyen geliştirilmiş fonksiyonlar arasındaki fark giderek küçülür. Aradaki fark yeterince küçüldüğünde, çok elektronlu sistem için aranılan fonksiyonların bulunduğu düşünülür. Sonuca fonksiyonların uyumuyla varıldığı için bu yöntem kendisiyle uyumlu alan yöntemi (SCF) denir (Tunalı ve diğ., 1993).

SCF yönteminde Hückel yönteminden farklı olarak Schrödinger denklemindeki öz fonksiyon işlemcisi olarak H yerine Hartree-Fock işlemcisi olarak bilinen F kullanılır. SCF yönteminde de Hückel yöntemindeki eşitliklere benzer eşitlikler ekle edilir.

$$F\Psi = E\Psi \quad (2.12)$$

$$\sum_v c_v (F - E) \Phi_v = 0 \quad (2.13)$$

$$\sum_v c_v \int \Phi_\mu (F - E) \Phi_v d\nu = 0 \quad (2.14)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \Phi_\mu F \Phi_\nu d\nu \quad (2.15)$$

$$\int \Phi_\mu E \Phi_\nu d\nu = E \int \Phi_\mu \Phi_\nu d\nu = E S_{\mu\nu} \quad (2.16)$$

$$\sum_{\nu} c_{\nu} (F_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.17)$$

$$|F_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}| = 0 \quad (2.18)$$

Ab initio ve semiempirical moleküler orbital yöntemlerinin her ikisi de orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar. Ab initio MO yöntemlerinde, dalga fonksiyonları Slater veya Gaussian tipi orbitaller kullanılarak ifade edilir. Moleküler orbitaller ise temel setlerle tanımlanır. Temel set matematiksel olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} x_{\mu} \quad (2.19)$$

Burada $c_{\mu i}$ temel fonksiyonların söz konusu temel setin oluşumuna katkı payını gösteren bir sabit ve x_{μ} ise temel fonksiyondur.

Gaussian tipi atomik fonksiyonlar genel olarak;

$$g(\alpha, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.20)$$

şeklinde gösterilir. \vec{r} ; x, y, z 'ye bağlıdır. α Gaussian fonksiyonunun yarıçapa ait büyüklüğünü tanımlayan bir sabittir, c ise normalizasyon sabitidir. Bu nedenle c, α , l, m ve n 'ye bağlıdır. Gaussian tipi atomik fonksiyonlar normalize şeklindedir.

$$\int g^2 d\nu = 1 \quad (2.21)$$

Örneğin; s, p_y ve d_{xy} gibi atomik orbitallerin gaussian tipi atomik fonksiyonları matematiksel olarak aşağıdaki denklemlerle tanımlanır.

$$g_x(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} ye^{a\vec{r}^2} \quad (2.22)$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xye^{a\vec{r}^2}$$

Gaussian tipi atomik fonksiyonlar primitif (ilkel) Gaussianlar olarak da tanımlanır. Örneğin p-tipi temel fonksiyon, p-tipi Gaussianların doğrusal birleşiminden ibarettir.

$$x_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.23)$$

Bu tip temel fonksiyonlar kısaltılmış (contracted) Gaussianlar olarak adlandırılır. Sonuç olarak bu denklemler birleştirildiğinde bir temel set matematiksel olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır (Foresman ve diğ., 1996).

$$\Phi_i = \sum_\mu c_{\mu i} x_\mu = \sum_\mu c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2.24)$$

Ab initio moleküler orbital yöntemlerinde bir temel sete karşılık gelen moleküler orbital dalga fonksiyonlarını elde etmek için eşitlik (2.24) deki $c_{\mu i}$ katsayılarını hesaplamak gerekir. Her moleküler orbital için farklı olan bu katsayıların hesabında değişim (variation) yönteminden yararlanılır. Bu yöneme göre; yaklaşık olarak bulunan MO dalga fonksiyonlarından hesaplanan molekül orbital enerjisi gerçek MO enerjisinden daima büyüktür. Yapılan yaklaştırmanın doğruluğu ne kadar yüksek ise, bulunan molekül orbitallerinin enerjisi gerçek değere o ölçüde yakın olur. Matematiksel olarak MO dalga fonksiyonunun hesabındaki $C_{\mu i}$ katsayıları molekül orbitalinin enerjisi en düşük olacak şekilde bulunmalıdır. Yani yaklaşık olarak bulunan molekül orbital enerjisi E^0 ile gösterilirse, bu enerjinin $C_{\mu i}$ katsayılarının her birine göre birinci türevi sıfır olmalıdır. Buna bağlı olarak;

$$\frac{\partial E'}{\partial C_{\mu i}} = 0 \quad (2.25)$$

bilinmeyen $C_{\mu i}$ katsayılarının sayısı kadar denklem türetilir. Denklemlerin ortak çözümünden bilinmeyen $C_{\mu i}$ katsayılarının değerleri hesaplanır. Bu katsayılardan yararlanarak SCF yönteminde tanımlanan $F_{\mu\nu}$ integralleri bulunur. $F_{\mu\nu}$ integrallerinin bulunması için $F_{\mu\nu}$ nin matris elemanlarının bilinmesi gerekir. $F_{\mu\nu}$ 'nin matris elemanları Lennord-Jones, Hall ve Roothaan tarafından türetilen bir ifade ile şu şekilde verilir:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - 1/2(\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (2.26)$$

$H_{\mu\nu}^{core}$, tek elektron için iç (core) Hamiltonian 'dır. Bu terim tek elektron kinetik enerji işlemcisi ve moleküldeki tüm atomik çekirdekler ile tek elektron arasındaki potansiyel enerjiden oluşmaktadır.

$$H_{\mu\nu}^{core} = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2 + \sum_A V_A \quad (2.27)$$

V_A , çekirdek-elektron potansiyel enerjisidir ve $-Z_A e^2/r_A$ 'ya eşittir. (2.26) nolu eşitlikteki $P_{\lambda\sigma}$ bağ derecesidir ve şu şekilde ifade edilir.

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{dolu} c_{\lambda i} c_{\sigma i} \quad (2.28)$$

Bununla birlikte, (2.26) nolu denklemdeki $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ terimi ise uzayda $\Phi_\mu\Phi_\nu$ (1) ve $\Phi_\mu\Phi_\sigma$ (2) dağılımına sahip iki elektron arasındaki itmeyi fiziksel olarak ifade eder.

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_\mu(1)\phi_\nu(1)\left(e^2/r_{12}\right)\phi_\lambda(2)\phi_\sigma(2)dv_1dv_2 \quad (2.29)$$

(2.26) nolu eşitlik sadece kapalı kabuk (closed shell) elektron konfigürasyonuna sahip sistemler için yani tüm dolu moleküler orbitallerinde iki elektron içeren sistemler için uygulanır. Radikaller ve uyarılmış elektronik durumlar için farklı denklemler kullanılır.

Ayrıca Hartree-Fock yönteminde, her bir elektronun diğer elektronların oluşturduğu bir elektrik alanı içinde hareket ettiği düşünülür. Hesaplamaları kolaylaştırmak için elektronlar arasındaki etkileşimlerin ortalaması uygun bir şekilde alınarak küresel simetriye sahip bir elektrik alanı oluşturulur. Bu nedenle her elektron sadece kendi koordinatlarının kullanıldığı bir dalga fonksiyonu ile gösterilir. Diğer elektronların etkisi sadece potansiyel enerji fonksiyonunda görülür. Hartree-Fock yöntemi özellikle moleküler sistem içindeki zıt spinli elektronların hareketleri arasındaki ilişkileri açıklamakta yetersizdir. Bu nedenle elektronlar arasındaki ilişkileri içine alan Moller-Plesset (MP) yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöneme göre moleküler Hamiltonian iki kısma ayrılır:

$$H_{\lambda} = H_0 + \lambda H \quad (2.30)$$

(2.30) no'lu eşitlikteki H_0 tek elektron için yazılan Fock işlemcilerinin toplamına eşittir.

$$H_0 = \sum_i F^i \quad (2.31)$$

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

$$\lambda V = \lambda(H - H_0) \quad (2.32)$$

V düzensizlik işlemcisidir ve potansiyel enerjiye bağlı değildir. Δ '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.

$$\begin{aligned}\Psi_\lambda &= \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots \\ E_\lambda &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots\end{aligned}\quad (2.33)$$

(2.33) no'lu denklemlerdeki $\Psi^{(0)}$ Hartree-Fock dalga fonksiyonunu, $E^{(0)}$ ise tek elektron enerjisini ifade eder. Bu nedenle birinci derecedeki Moller-Plesset enerjisi aynı zamanda Hartree-Fock enerjisine karşılık gelir. Δ 'ya bağlı olarak Moller-Plesset yöntemi MP2, MP3, MP4 şeklinde ifade edilir. Örneğin MP2 (second-order Moller-Plesset Perturbation Theory) ikinci dereceden Moller-Plesset düzensizlik yöntemi olarak ifade edilir. MP yöntemleri ile yapılan moleküler orbital hesaplamalarında bir sistem için daha güvenilir sonuçlar elde edilir. Kısaca SCF-MO yöntemleriyle yapılan hesaplamalarda, başlangıçta integrallerin kaba bir tahmini yapılarak hesaplanan integraller disk üzerinde saklanır ve her bir tekrarlama da bu integraller okunarak Fock matrisi oluşturulur. Başka bir deyişle, başlangıçta moleküler orbital katsayıları hesaplanır ve buna bağlı olarak bağ derecesi ile $F_{\mu\nu}$ integralleri bulunur. Her bir tekrarlama da enerji hesaplanır ve bulunan enerji değerleri birbirine eşit olduğunda hesaplama tamamlanır.

2.1.3. Çözücü etkisi

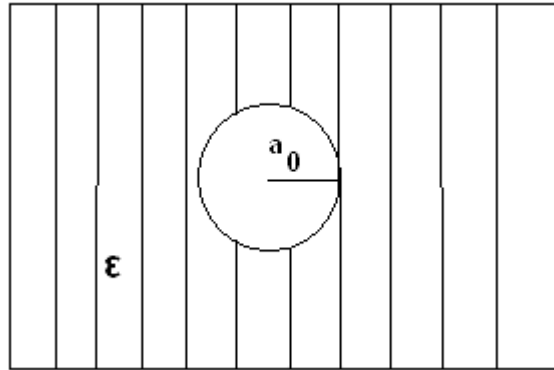
Gaz fazında yapılan hesaplamalar moleküllerin özellikleri hakkında yaklaşık bilgiler verirken, çözücü içerisindeki moleküllerin özelliklerinin tanımlanmasında yetersizdir. Gerçekten moleküllerin özellikleri gaz fazında ve çözücülü ortamda oldukça farklıdır. Ab initio moleküler orbital yöntemi kullanılarak yapılan çözücülü ortamdaki hesaplamalarda, SCRF (self-consistent reaction field) yönteminden yararlanılır. Çözücü ile çözünen arasındaki etkileşmeler çözücü ve çözünen moleküllerinin yük dağılımları arasındaki elektrostatik etkileşmelerden meydana gelir. Bu etkileşmeler, 1936 yılında Onsager tarafından ortaya atılan ve dipol moment değişimlerini içine alan Onsager yöntemiyle tanımlanabilir(Onsager., 1936). Onsager yönteminde çözücü,

polarlığın ölçüsü olan dielektrik sabiti (ϵ) ile tanımlanır ve çözünenin çözücü içerisinde a_0 yarıçapında küresel bir boşluğu işgal ettiği kabul edilir (Şekil 2.1). Boşluk yarıçapının (a_0) hesaplanması çok tartışılan bir konu olmuştur. A_0 yarıçapı çözünenin deneysel olarak elde edilen molar hacminden (V_m) yararlanılarak hesaplanır. N Avagadro sayısı olmak üzere; a_0 yarıçapı deneysel olarak aşağıda tanımlanan eşitlikle hesaplanır.

$$V_m = \text{molekül kütlesi} / \text{yoğunluk}$$

$$a_0^3 = 3V_m / 4\pi N \quad (2.34)$$

Ab initio moleküler orbital yöntemlerinde a_0 yarıçapı Gaussian programındaki volume = tight opsiyonu kullanılarak elde edilir.



Şekil 2.1. Onsager Tepkime Alan Modeli

Gaz fazında dipol momenti sabit olan çözünen, çözücü içerisinde çözücü molekülleri ile etkileşerek yeni bir dipol momente neden olur ve bu dipol çözücünün meydana getirdiği elektrik alanı ile etkileşerek kararlılığa neden olur. Kuantum mekaniksel hesaplamalarda çözücü etkisi, gaz fazındaki molekülün Hamiltonian'ına (H_0) katılan bir terimle ifade edilir(Wong ve diğ.,1991). Tek elektronlu sistemler için çözücü etkisi aşağıdaki denklemlerle tanımlanır. Elektrostatik çözücü etkisi,

$$H_{rf} = H_0 + H_1 \quad (2.35)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikteki son terim (H_1), katılma terimi olarak tanımlanır. Tepkime alanı R ile moleküler dipol işlemcisi ($\hat{\mu}$) arasındaki ilişkiyi ifade eden bu terim aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$H_1 = -\hat{\mu} \cdot \vec{R} \quad (2.36)$$

Tepkime alanı ise moleküler dipol momentle ($\vec{\mu}$) orantılıdır.

$$\vec{R} = g \cdot \vec{\mu} \quad (2.37)$$

Burada tanımlı olan orantı sabiti g , çözücünün dielektrik sabili (ϵ) ile boşluk yarıçapı a_0 in bir fonksiyonudur.

$$g = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)a_0^3} \quad (2.38)$$

(2.38) nolu eşitlik (2.37) nolu eşitlikte yerine konursa, tepkime alanı aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\vec{R} = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)a_0^3} \vec{\mu} \quad (2.39)$$

Çözücü dahil edildiğinde sistemin toplam enerjisi, aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$E = \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle - 1/2 \vec{\mu} \cdot \vec{R} \quad (2.40)$$

(2.40) nolu eşitlikteki ilk terim molekülün gaz fazındaki toplam enerjisi, ikinci terim ise çözücünün meydana getirdiği solvasyon enerjisidir.

Benzer şekilde çok elektronlu sistemler için çözücü etkisi, gaz fazındaki molekülün Hartree-Fock ($F_{\mu\nu}^0$) işlemcisine katılan bir terim olarak ifade edilir. Çözücülü ortamda Hartree-Fock işlemcisinin matris elemanları (μ, ν) şu şekilde tanımlanır. (Rinaldi ve diğ., 1991).

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^0 + \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \langle R_l^m \rangle \langle \mu | M_l^m | \nu \rangle \quad (2.41)$$

Bu eşitlikteki R_l^m terimi tepkime alanını, M_l^m terimi ise multipolar momenti ifade eder. Tepkime alanı R_l^m aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$R_l^m = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{+k} F_{lk}^{mn} \langle M_k^n \rangle \quad (2.42)$$

F_{lk}^{mn} tepkime alanı R_l^m ile multipolar moment M_k^n arasındaki orantı sabitidir ve çözücünün dielektrik sabiti (ϵ) ile küresel boşluk yarıçapı a_0 in bir fonksiyonu olarak şu şekilde tanımlanır.

$$F_l = \frac{(l+1)(\epsilon-1)}{\epsilon(l+1)+l} \frac{1}{a_0^{2l+1}} \quad (2.43)$$

Çözücünden dolayı meydana gelen solvasyon enerjisi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\Delta F_{sol} = -\frac{1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \langle R_l^m \rangle \langle M_l^m \rangle \quad (2.44)$$

SCRF yöntemi dipol momente sahip olmayan sistemlerde çözücü etkisini içermez. Bu nedenle bu sistemler üzerine yapılan SCRf hesaplamaları gaz fazı için yapılan hesaplamalarla aynı sonuçları verir. Bu SCRf yönteminin doğal bir sınırlamasıdır.

2.2. Gaussian 98 Paket Programının Özellikleri

Gaussian 98 paket programı, John Pople ve arkadaşları tarafından kimyasal yapıları ve tepkimeleri çalışmak için geliştirilmiş ve HF (Hartree-Fock), MP (Moller-Plesset) gibi ab initio moleküler orbital yöntemlerinden oluşmuş bir programdır. Bu programda, moleküler orbitaller STO-3G, 6-31G, 6-31G*, 6-31+G** gibi simgelerle gösterilen temel setlerle tanımlanır ve Schrödinger denkleminin çözümü gerçekleştirilir. Elektronik yapı hesaplamalarını gerçekleştirmek için kullanılan standart temel setler, gaussian fonksiyonlarının doğrusal bileşiminden oluşur. Gaussian 98 içermiş olduğu temel fonksiyonların türü ve numarası ile sınıflandırılabilen temel setlerin geniş bir dizisini içerir. Böyle bir programla, moleküllerin ve tepkimelerin aşağıda belirtilen özellikleri hesaplanabilir:

- Moleküler enerjiler ve yapılar
- Geçiş hallerinin enerjileri ve yapıları
- Bağ ve tepkime enerjileri
- Moleküler orbitaller
- Multipolar momentler
- Atomik yükler ve elektrostatik potansiyeller
- Titreşim frekansları
- IR ve Raman spekturumu
- NMR özellikleri
- Termokimyasal özellikler
- Tepkime yolları

Gaussian 98 paket programıyla yapılan hesaplamalar gaz fazında ve çözücü fazında gerçekleştirilebilir. Ayrıca Gaussian 98 programı, süstitent etkileri, tepkime mekanizmaları, potansiyel enerji yüzeyleri (PES) ve uyarılma enerjileri gibi işlemlerin yapılmasını da sağlar.

2.2.1. Geometri optimizasyonu

Ab initio moleküler orbital hesaplamalarında en çok kullanılan fonksiyon moleküler geometrilerinin optimize edilmesidir. Geometri optimizasyonu için ilk

önce kullanılacak yöntem ve temel set seçilir. Daha sonra optimize edilecek molekülün bağ uzunluklarını, bağ açılarını ve dihedral açıları tanımlayan internal koordinatlar (Z-matris) ya da kartezyen koordinatlar kullanılarak optimizasyon başlatılır. Optimizasyon işlemlerinde Opt ve Fopt opsiyonları kullanılır. Optimizasyon boyunca molekül içindeki atomik yönelmelere göre enerji değişimini (yükselme ve alçalmasını) veren potansiyel enerji yüzeyi (PES) tayin edilir. Yani başlangıçta verilen geometri bilgileri kullanılarak her defasında enerji hesaplanır ve enerji minimuma indirilir. Geometri optimizasyonu enerji değeri değişmeyinceye kadar tekrarlanır. Bunun ölçüsü de (PES) boyunca enerji değişiminin sıfır olduğu sabit noktanın bulunmasıdır. Değişimin (gradient) sıfır olduğu noktada optimizasyon tamamlanır. Optimizasyon sonucunda; optimize edilen yapıya ait geometrik parametreler (bağ açısı, bağ uzunluğu, dihedral açı), dipol moment, uzaklık matrisi, atomların yük dağılımları ve toplam enerji elde edilir. Kullanıcının isteğine göre belirli opsiyonlar (key-words) yazılarak istenilen özellikler hesaplanabilir. Çözücülü ortamdaki optimizasyon işlemlerinde gaz fazındaki optimizasyon işlemlerinden farklı olarak kullanılacak yöntem (SCRF), çözücünün dielektrik sabiti (ϵ) ve optimize edilecek olan bileşiğin a_0 yarıçapı tanımlanır.

2.2.2. Frekans hesaplamaları

Potansiyel enerji yüzeyinde (PES) sabit noktanın bulunması optimize edilen molekülün titreşim frekanslarının hesaplanması yapılmaya kadar şüphelidir. Çünkü kararlı bir yapının optimize geometrisi potansiyel enerji yüzeyinde bir minimuma karşılık gelir. Bu nedenle frekans hesaplamaları optimize edilen yapılara uygulanmalıdır. Frekans hesaplamaları geometri optimizasyonu için kullanılan aynı yöntem ve temel setle gerçekleştirilmelidir. Frekans hesaplamalarında Freq opsiyonunu (key-word) kullanılır. Geometrinin doğru geometri olup olmadığı hayali (imaginary) frekansla anlaşılır. Hesaplanan titreşim frekanslarında negatif değer yoksa, optimize edilen yapının doğru geometriye sahip olduğu sonucuna varılır. Ayrıca, frekans hesaplamaları optimize edilen yapıya ait sıfır nokta enerjisi (ZPE), entalpi, entropi gibi termokimyasal özellikleri içerir. Çözücülü ortamdaki frekans hesaplamalarında da

geometri optimizasyonunda olduğu gibi kullanılacak yöntem (SCRF), çözücünün dielektrik sabiti (ϵ) ve frekansı hesaplanacak olan bileşiğin a_0 yarıçapı tanımlanır.

2.2.3. Temel setler

Temel setler, teorik hesaplamalarda bir sistemdeki moleküler orbitalleri matematiksel olarak ifade ederler (eşitlik 2.19). Standart temel setler, orbitalleri oluşturmak için gaussian fonksiyonlarının doğrusal bileşimini kullanır. Gaussian 98 programı, içerdiği fonksiyon türü ve sayısına göre sınıflandırılabilen birçok temel seti yapısında bulundurur.

minimal temel setler, split valans temel setler, polarize temel setler, difüz fonksiyonlar, yüksek açısal momentumlu temel setler şeklinde sınıflandırılabilir. Ayrıca temel setler temel fonksiyonların sayısına ve türüne göre STO-3G, 6-31G, 6-31G*, 6-31+G**..... gibi çeşitli sembollerle gösterilir. Bir temel setteki temel fonksiyon sayısı ne kadar fazla ise yapılan hesaplamalarda o derece doğruya yakın sonuçlar elde edilir.

Minimal temel setler aşağıdaki örnekte gösterildiği gibi her bir atom için gerekli olan minimum sayıda temel fonksiyon içerir.

H; 1s C: 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

Minimal bir temel set olan STO-3G temel setindeki "3G" terimi temel fonksiyon başına 3 tane gaussian tipi atomik orbital kullanıldığını, "STO" terimi ise Slater tipi orbitallerin kullanıldığını belirtir.

Split valans temel setler ise minimal temel setlerden farklı olarak bir atomun değerlik orbitallerinin sayısı kadar temel fonksiyonu hesaba katar.

H: 1s, 1s

C: 1s, 2s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x, 2p_y, 2p_z

Örneğin, split valans temel set olan 6-31G temel seti 3 farklı temel fonksiyonun doğrusal bileşiminden oluşur. Birinci temel fonksiyonun 6 tane s-tipi atomik gaussian fonksiyonlarından, ikinci temel fonksiyonun 3 tane sp-tipi atomik gaussian fonksiyonlarından, üçüncü temel fonksiyonun ise 1 tane sp-tipi atomik gaussian fonksiyonlarından oluştuğunu belirtir.

Polarize temel seller yukarıda tanımlanan temel setlerden farklı olarak bir atomun temel hali için gerekli olan temel fonksiyonların dışındaki orbitalleri de hesaba

katar. Bu temel setler karbon atomlarına d-fonksiyonlarını, geçiş metallerine f-fonksiyonlarını ve bir kısmı da hidrojen atomlarına p-fonksiyonlarını ekler. Örneğin, 6-31 G(d) temel seti ağır atomlara (C, N, O....) d-fonksiyonlarının eklendiğini belirtir. Bu temel set aynı zamanda 6-31G* sembolüyle de gösterilir. Difüz fonksiyonları içeren temel setler elektronların nispeten çekirdekten uzak olduğu (anyonlar, uyarılmış haller gibi) sistemler için daha doğru sonuçlar verir. Örneğin, 6-31+G* (6-31+G(d)) temel seti 6-31G* temel setine ağır atomlara difüz fonksiyonların eklendiğini belirtir. Buradaki '+' işareti difüze fonksiyonların ilave edildiğini belirtir. Benzer şekilde temel fonksiyon sayısı atılarak daha büyük temel setler elde edilir. Gaussian 98 programında kullanılan temel setlerin bir kısmı Çizelge 2.1 de gösterilmiştir.

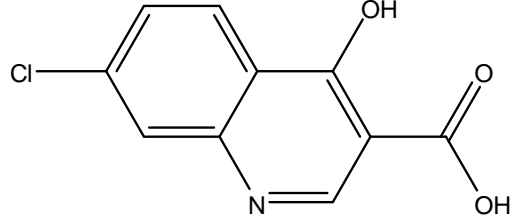
Çizelge 2.1. Gausstan 98 programında kullanılan temel setlerin bazıları

Temel set	Tanımı
STO-3G	Minimal bir temel settir ve büyük sistemler için nicel sonuçların elde edilmesinde kullanılır.
6-31G(d)	Polarize bir temel settir. Ağır atomlara d-fonksiyonlarının eklendiğini belirtir.
6-31(d,p)	Polarize bir temel settir. Ağır atomlara d-fonksiyonlarını eklemenin dışında hidrojen atomlarına p-fonksiyonlarını eklendiğini belirtir.
6-31+G(d)	6-31G(d) temel setine difüz fonksiyonların ilave edildiğini belirtir.
6-31++G(d)	Ağır atomlara difüz fonksiyonları eklemenin dışında hidrojen atomlarına difüz fonksiyonların eklendiğini belirtir.
6-311+G(d,p)	6-31+G(d) temel setine s ve p tipi valans fonksiyonlarının katıldığını belirtir. Ayrıca hidrojen atomlarına difüz fonksiyonlarını ekler.
6-311+G(2d,p)	Difüz fonksiyonlarla birlikte ağır atomlara 2 tane d-fonksiyonun ve hidrojen atomlarına 1 tane p-fonksiyonunun ilave edildiğini belirtir.
6-311+G(2df,2p)	Difüz fonksiyonlarla birlikte ağır atomlara 2 tane d fonksiyonu ve 1 tane fonksiyonunun eklendiğini, hidrojen atomlarına ise 2 tane p-fonksiyonunun ilave edildiğini belirtir.

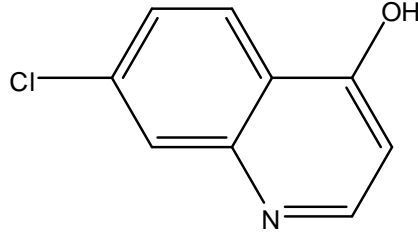
3. HESAPLAMALAR ve BULGULAR

3.1. Bu Çalışmada İncelenen Bileşikler

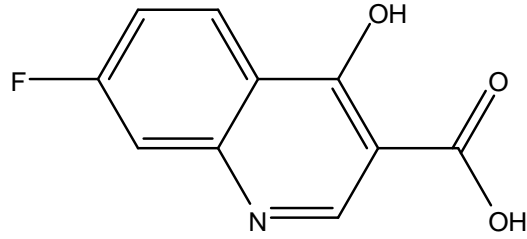
1. 7-Kloro-4-hidroksikinolin-3-kaboksilik asit (CA)



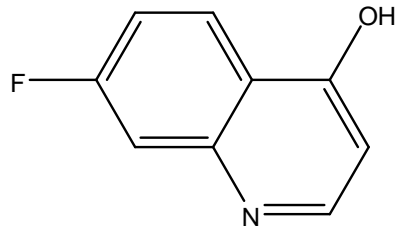
2. 7-Kloro-4-hidroksikinolin (CQ)



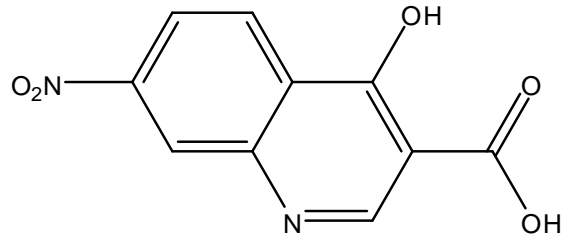
3. 7-Floro-4-hidroksikinolin-3-kaboksilik asit (FA)



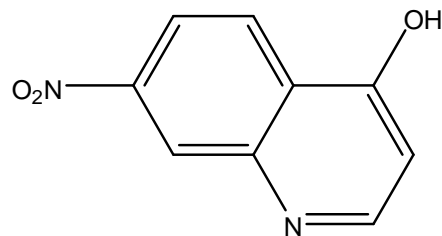
4. 7-Floro-4-hidroksikinolin (FQ)



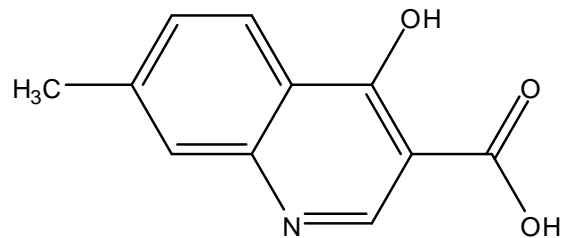
5. 7-Nitro-4-hidroksikinolin-3-kaboksilik asit (NA)



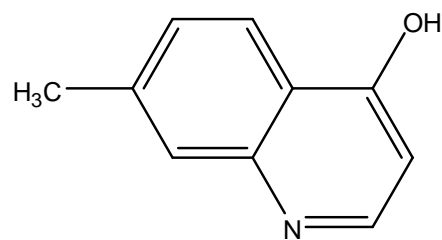
6. 7-Nitro-4-hidroksikinolin (NQ)



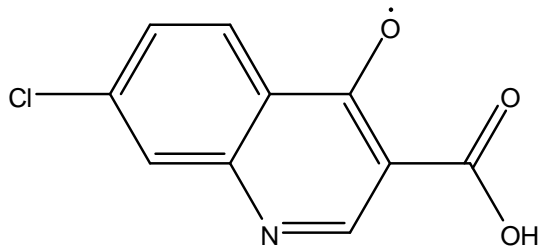
7. 7-Metil-4-hidroksikinolin-3-kaboksilik asit (MA)



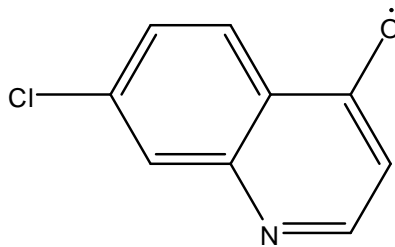
8. 7-Metil-4-hidroksikinolin (MQ)



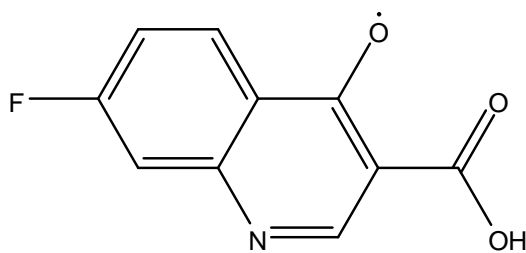
9. 7-Kloro-4-hidroksikinolin-3-kaboksilik asit (CA) radikali



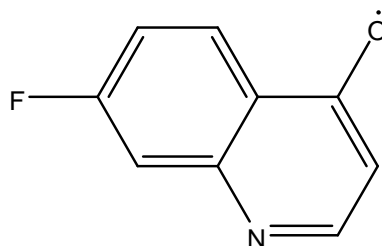
10. 7-Kloro-4-hidroksikinolin (CQ) radikali



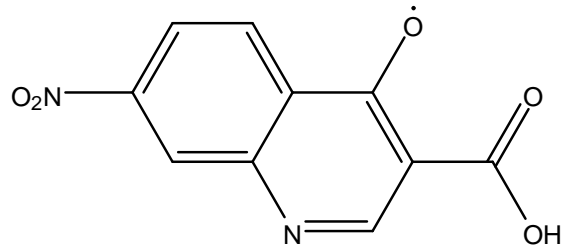
11. 7-Floro-4-hidroksikinolin-3-kaboksilik asit (FA) radikali



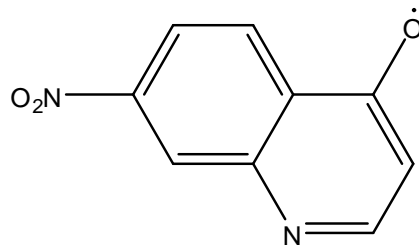
12. 7-Floro-4-hidroksikinolin (FQ) radikali



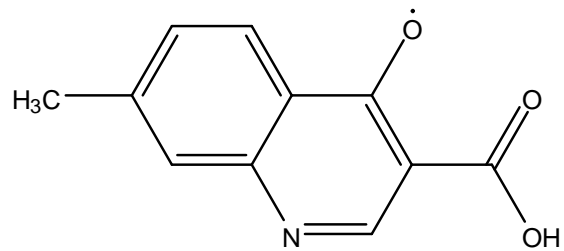
13. 7-Nitro-4-hidroksikinolin-3-kaboksilik asit (NA) radikali



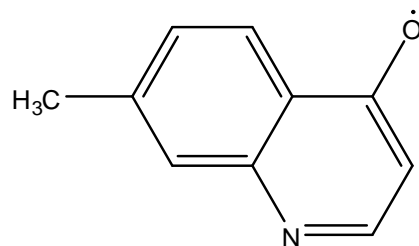
14. 7-Nitro-4-hidroksikinolin (NQ) radikali



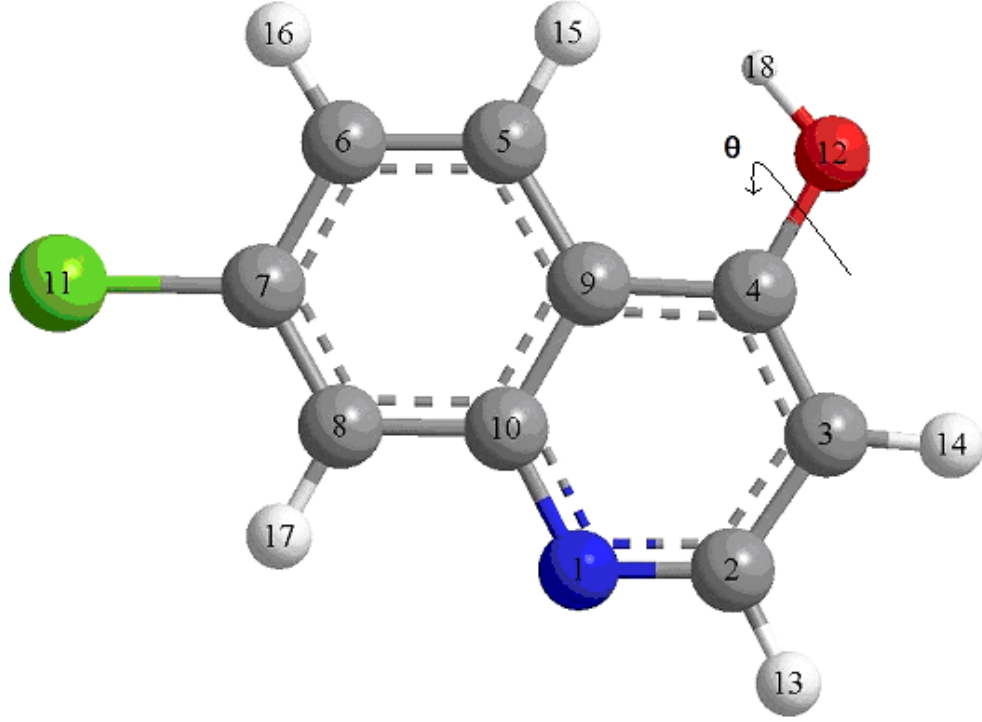
15. 7-Metil-4-hidroksikinolin-3-kaboksilik asit (MA) radikali



16. 7-Metil-4-hidroksikinolin (MQ) radikali



3.2. CQ Bileşiğine Ait Optimum Yapının Bulunması



Şekil 3.1 CQ bileşiği

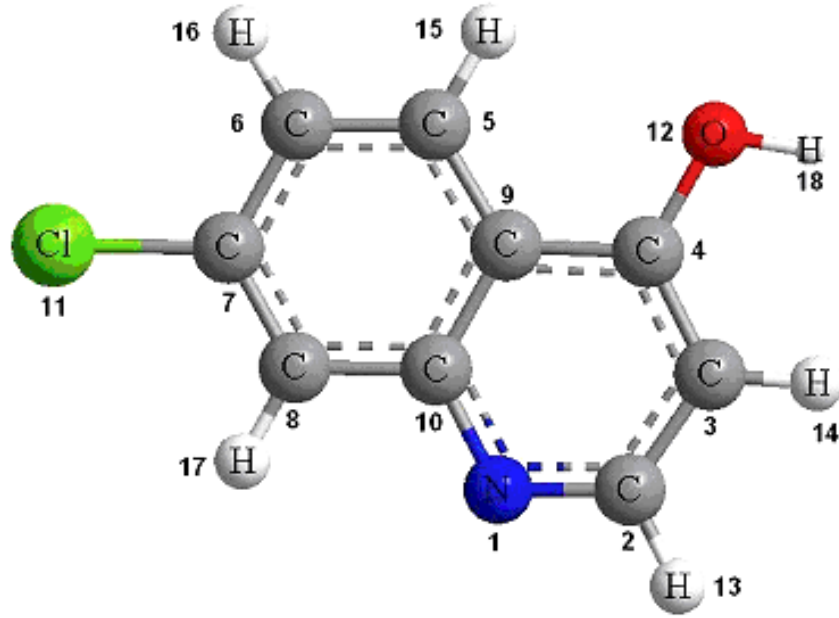
θ açısı değiştirilerek Çizelge 3.1 deki veriler elde edilmiştir.

Çizelge 3.1 CQ bileşiğinin B3YLP/6-31+G** temel setiyle yapılan optimum yapıyı bulma hesaplamaları sonucu açı değerlerine karşılık elde edilen enerji değerleri

θ (Derece)	Enerji (Hartree)
0	-924.870339
30	-924.871933
60	-924.871933
90	-924.871933
120	-924.875120
150	-924.878307
180	-924.879901
210	-924.878307
240	-924.875120
270	-924.871933
300	-924.871933
330	-924.871933
360	-924.870339

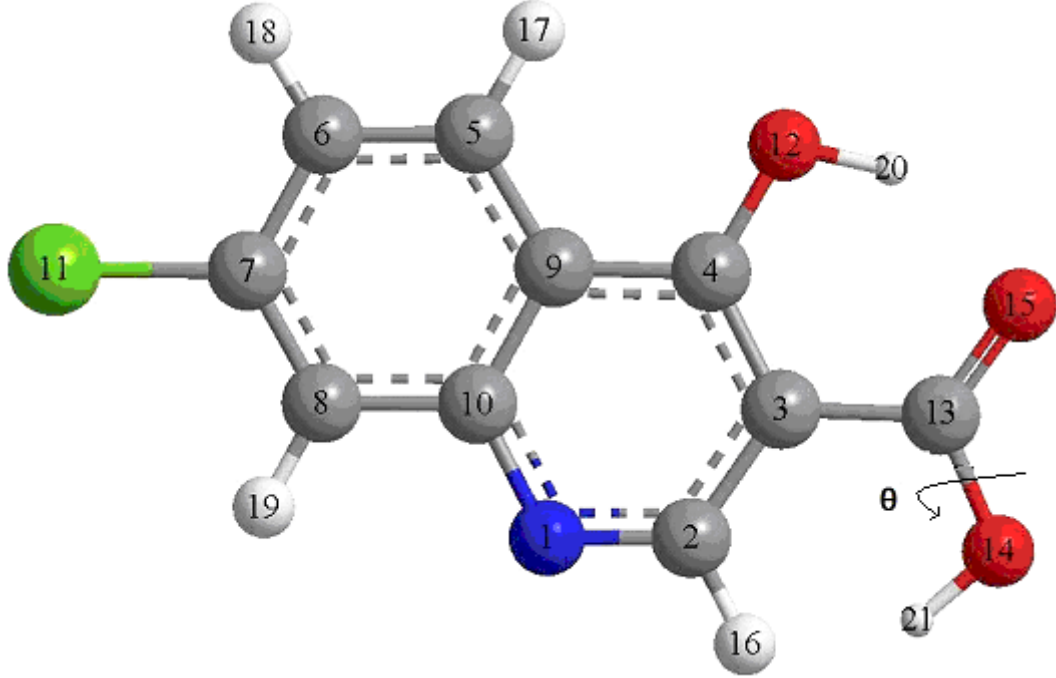


Şekil 3.2 CQ bileşiminin farklı dihedral açılardaki enerji değişimi



Şekil 3.3 CQ bileşiğine ait en uygun geometri

3.3. CA Bileşiğine Ait Optimum Yapının Bulunması



Şekil 3.4 CA bileşiği

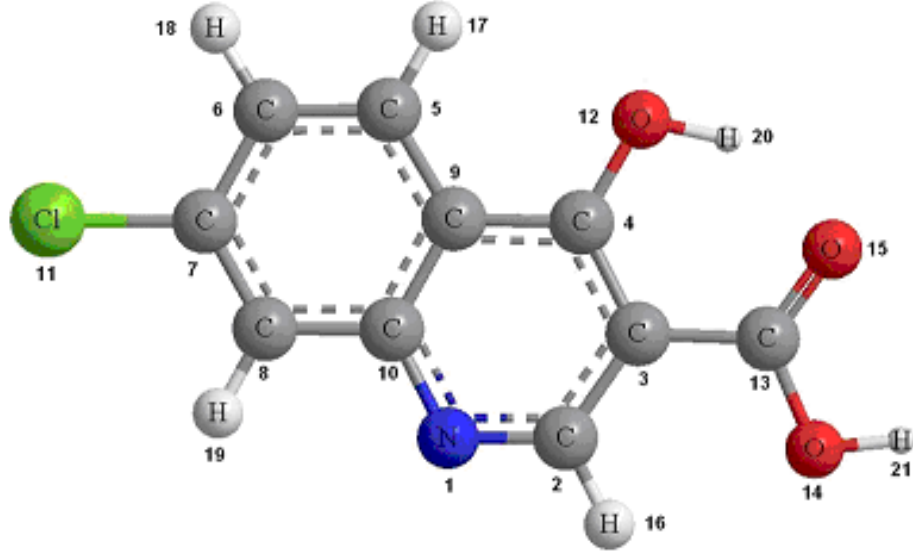
θ açısı değiştirilerek Çizelge 3.2. deki veriler elde edilmiştir.

Çizelge 3.2. CA bileşiğinin B3YLP/6-31+G** temel setiyle yapılan optimum yapıyı bulma hesaplamaları sonucu açı değerlerine karşılık elde edilen enerji değerleri

θ (Derece)	Enerji (Hartree)
0	-1111.35742
30	-1111.35534
60	-1111.34999
90	-1111.34749
120	-1111.35316
150	-1111.36257
180	-1111.36713
210	-1111.36245
240	-1111.35304
270	-1111.34749
300	-1111.35012
330	-1111.35555
360	-1111.35742



Şekil 3.5 CA bileşiğinin farklı dihedral açılardaki enerji değişimi



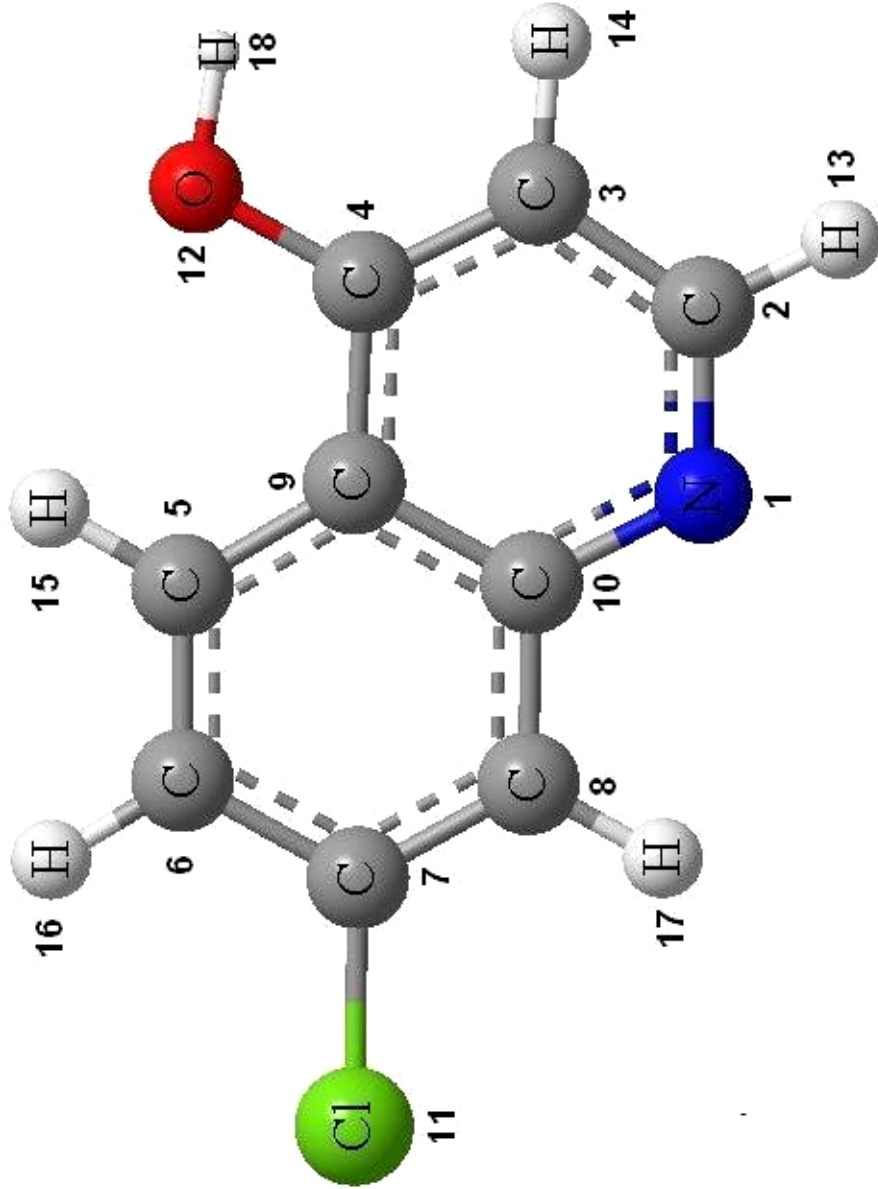
Şekil 3.6 CA bileşiğine ait en uygun geometri

Çizelge 3.3 CA bileşiminin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametre	$\epsilon = 1.00$	$\epsilon = 46.70$	$\epsilon = 78.39$
r (1,2)	1.3580	1.3610	1.3612
r (1,10)	1.4430	1.4410	1.4410
r (2,3)	1.4380	1.4350	1.4351
r (2,16)	1.1050	1.1060	1.1061
r (3,4)	1.4370	1.4380	1.4380
r (3,13)	1.4730	1.4790	1.4790
r (4,9)	1.4690	1.4700	1.4702
r (4,12)	1.3510	1.3490	1.3490
r (5,6)	1.3930	1.3920	1.3920
r (5,9)	1.4300	1.4290	1.4291
r (5,17)	1.1000	1.1000	1.1001
r (6,7)	1.4300	1.4340	1.4340
r (6,18)	1.0980	1.0970	1.0970
r (7,8)	1.3950	1.3990	1.3990
r (7,11)	1.8090	1.7660	1.7662
r (8,10)	1.4370	1.4380	1.4380
r (8,19)	1.0980	1.0980	1.0981
r (9,10)	1.4410	1.4410	1.4411
r (12,20)	1.1240	1.1300	1.1301
r (13,14)	1.4000	1.3950	1.3950
r (13,15)	1.3050	1.3040	1.3040
r (14,21)	1.0290	1.0290	1.0291
< (2,3,13)	125.3793	125.4471	125.4471
< (4,3,13)	114.5794	114.4444	114.4446
< (3,4,12)	121.8835	122.0315	122.0315
< (9,4,12)	121.4259	121.4220	121.4222
< (4,12,20)	100.9579	100.9650	100.9650
< (3,13,14)	118.2416	118.1016	118.1016
< (3,13,15)	122.0194	121.6361	121.6363
< (14,13,15)	119.7389	120.2617	120.2621
< (13,14,21)	102.1094	102.6730	102.6730
τ (15,13,14,21)	0.0133	-0.0021	-0.0021
τ (3,13,14,21)	179.9831	-179.9968	-179.9968
τ (4,3,13,14)	-179.97	179.9944	179.9957
τ (2,3,13,14)	0.0294	-0.0025	-0.0039
τ (2,3,13,15)	179.9984	-179.9985	-179.9986
τ (3,4,12,20)	0.0111	0.0015	0.0015
τ (4,3,13,15)	-0.001	0.0011	0.0011
τ (16,2,3,13)	-0.0001	-0.0000	-0.0002
μ	1.92	2.37	2.39

Bu ve bundan sonraki tüm tablolarda bağ uzunlukları angstrom (Å), bağ açıları derece (°), dipol momentler debye (D) birimiyle verilmiştir. $a_0=4.66$ Å

3.5. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda CQ Bileşiğine Ait Bulgular



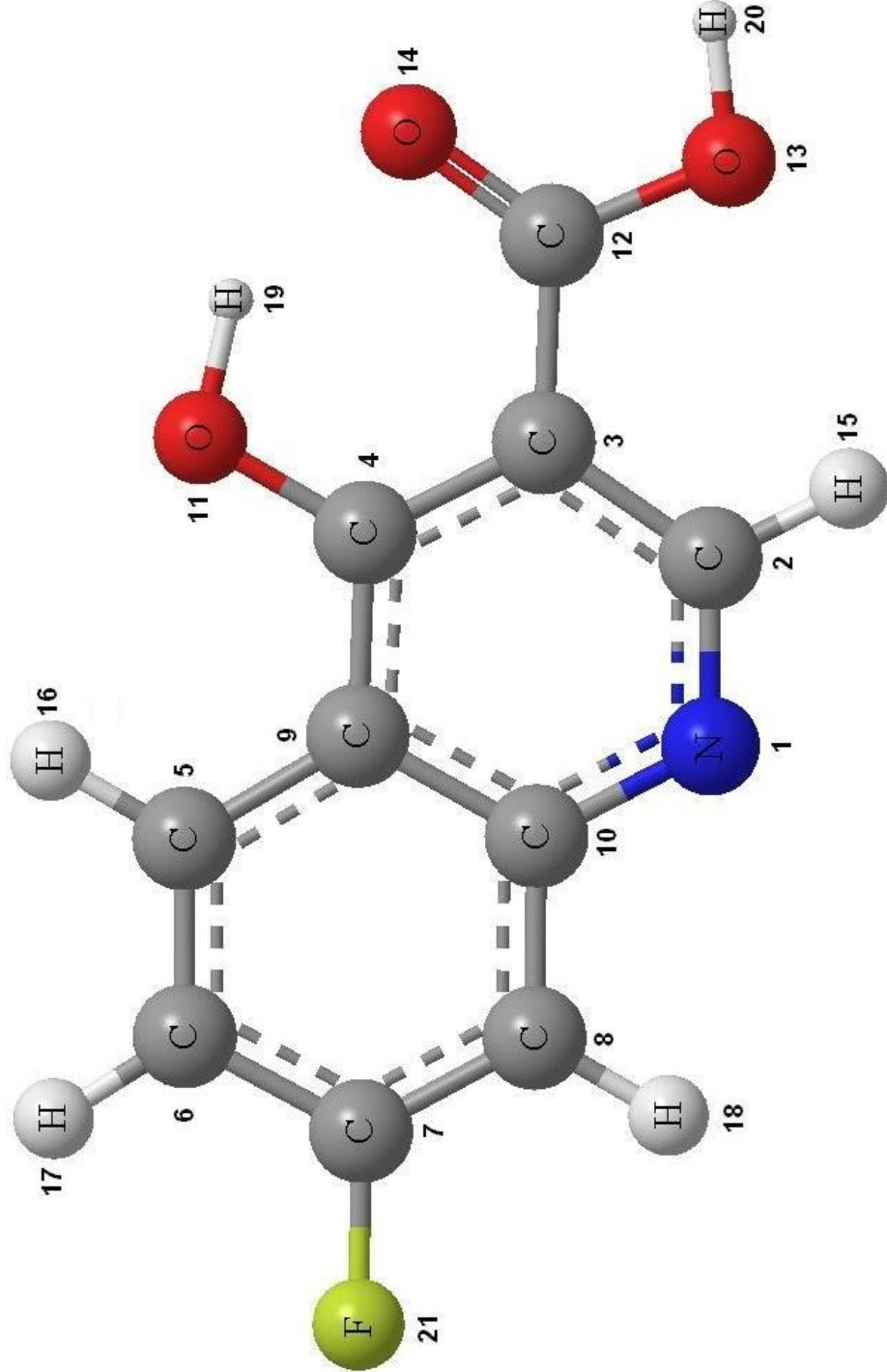
Şekil 3.8 CQ bileşiğinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.4 CQ bileşiminin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametre	$\epsilon = 1.00$	$\epsilon = 46.70$	$\epsilon = 78.39$
r (1,2)	1.3662	1.3679	1.3682
r (1,10)	1.4291	1.4279	1.4279
r (2,3)	1.4292	1.4282	1.4282
r (2,13)	1.1043	1.1040	1.1044
r (3,4)	1.3993	1.4006	1.4010
r (3,14)	1.0976	1.0979	1.0979
r (4,9)	1.4542	1.4556	1.4559
r (4,12)	1.4045	1.4004	1.4004
r (5,6)	1.3871	1.3877	1.3877
r (5,9)	1.4358	1.4352	1.4356
r (5,15)	1.0989	1.0991	1.0993
r (6,7)	1.4400	1.4390	1.4390
r (6,16)	1.0977	1.0970	1.0974
r (7,8)	1.3955	1.3943	1.3945
r (7,11)	1.7599	1.7655	1.7657
r (8,10)	1.4415	1.4422	1.4422
r (8,17)	1.0980	1.0976	1.0976
r (9,10)	1.4432	1.4430	1.4430
r (12,18)	1.0257	1.0254	1.0255
< (4,3,14)	120.8526	120.8695	120.8697
< (3,4,9)	118.5325	118.3282	118.3282
< (3,4,12)	124.8965	125.2780	125.2780
< (9,4,12)	116.5710	116.3937	116.3938
< (6,7,11)	118.6077	118.6115	118.6115
< (8,7,11)	119.9964	119.8030	119.8030
< (4,12,18)	103.3959	103.8623	103.8623
τ (12,4,9,5)	-0.0004	-0.0005	-0.0005
τ (9,4,12,18)	-179.9999	-179.9879	-179.9999
τ (3,4,12,18)	-0.0003	-0.0003	-0.0004
τ (14,3,4,12)	0.0003	0.0003	0.0004
τ (13,2,3,14)	0.0004	0.0000	0.0003
τ (2,3,4,12)	-179.9996	-179.9996	-179.9996
μ	1.57	2.05	2.08

$a_0 = 4.53 \text{ \AA}$

3.6. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda FA Bileşiğine Ait Bulgular



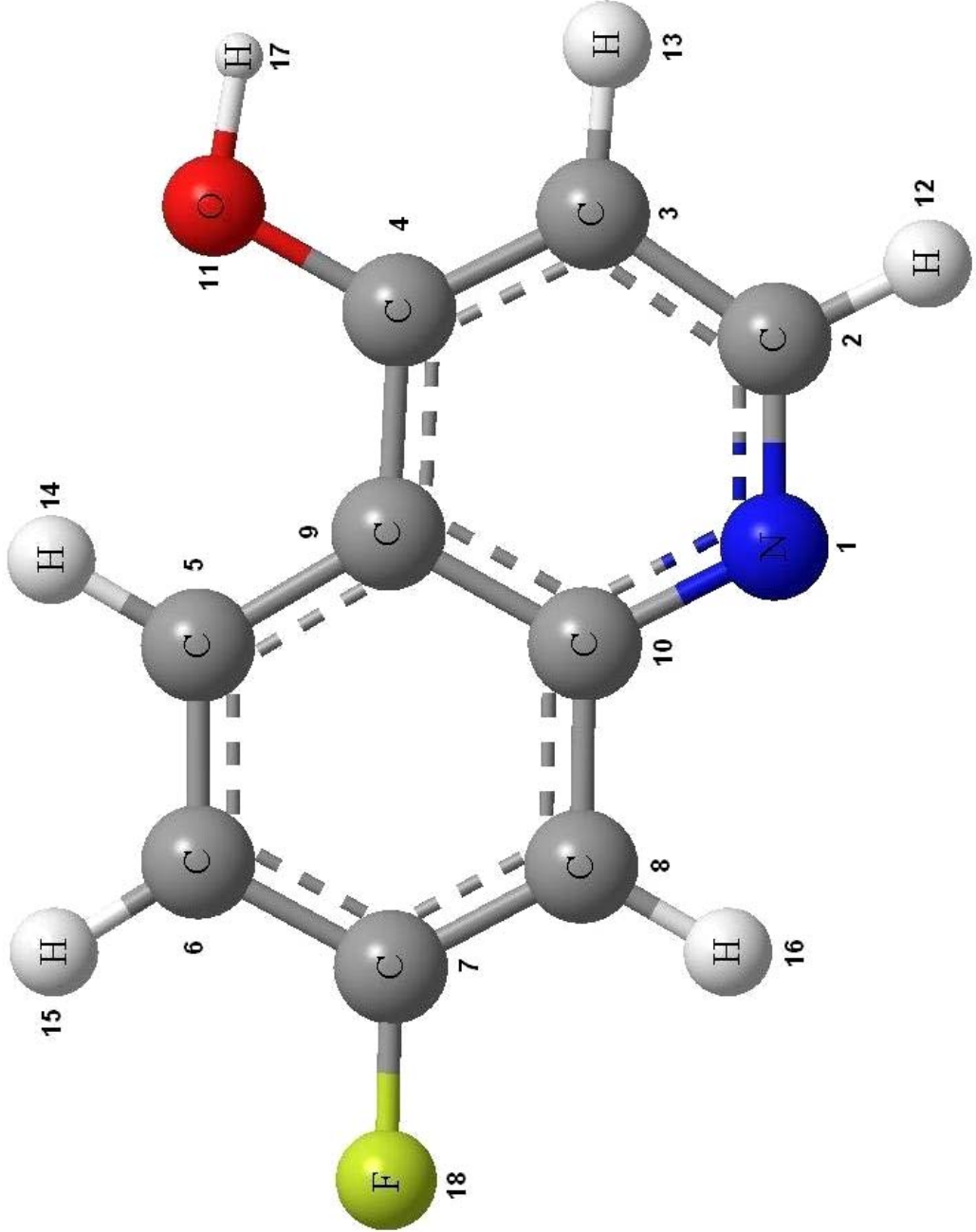
Şekil 3.9 FA bileşiğinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.5 FA bileşiminin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametre	$\epsilon = 1.00$	$\epsilon = 46.70$	$\epsilon = 78.39$
r (1,2)	1.3562	1.3581	1.3580
r (1,10)	1.4459	1.4446	1.4445
r (2,3)	1.4391	1.4372	1.4372
r (2,15)	1.1053	1.1054	1.1053
r (3,4)	1.4379	1.4379	1.4378
r (3,12)	1.4707	1.4740	1.4740
r (4,9)	1.4654	1.4665	1.4665
r (4,11)	1.3525	1.3510	1.3511
r (5,6)	1.3889	1.3891	1.3891
r (5,9)	1.4304	1.4301	1.4301
r (5,16)	1.0996	1.0997	1.0996
r (6,7)	1.4416	1.4410	1.4411
r (6,17)	1.0976	1.0975	1.0975
r (7,8)	1.4078	1.4067	1.4067
r (7,21)	1.3693	1.3713	1.3712
r (8,10)	1.4307	1.4319	1.4319
r (8,18)	1.0974	1.0972	1.0974
r (9,10)	1.4423	1.4420	1.4422
r (11,19)	1.1240	1.1302	1.1304
r (12,13)	1.4015	1.3994	1.3991
r (12,14)	1.3051	1.3046	1.3045
r (13,20)	1.0294	1.0293	1.0292
< (2,3,12)	125.4599	125.5014	125.5038
< (4,3,12)	114.6778	114.5969	114.5682
< (3,4,11)	121.7051	121.8221	121.8369
< (9,4,11)	121.4784	121.4411	121.4449
< (4,11,19)	100.9643	100.9874	100.9811
< (3,12,13)	118.3187	118.2462	118.1989
< (3,12,14)	122.1563	121.9521	121.9724
< (13,12,14)	119.5250	119.8016	119.8288
< (12,13,20)	101.9791	102.2450	102.2199
τ (3,4,11,19)	-0.0087	-0.0153	-0.0250
τ (9,4,11,19)	179.9948	179.9930	179.9821
τ (4,3,12,14)	0.0079	0.0072	0.0097
τ (2,3,12,14)	-179.9933	-179.9781	-179.9981
τ (3,12,13,20)	-179.9969	179.9800	-179.9944
τ (14,12,13,20)	-0.0033	-0.0055	-0.0064
τ (15,2,3,12)	0.0029	0.0068	0.0106
μ	0.94	1.28	1.30

$a_0 = 4.67 \text{ \AA}$

3.7. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda FQ Bileşiğine Ait Bulgular



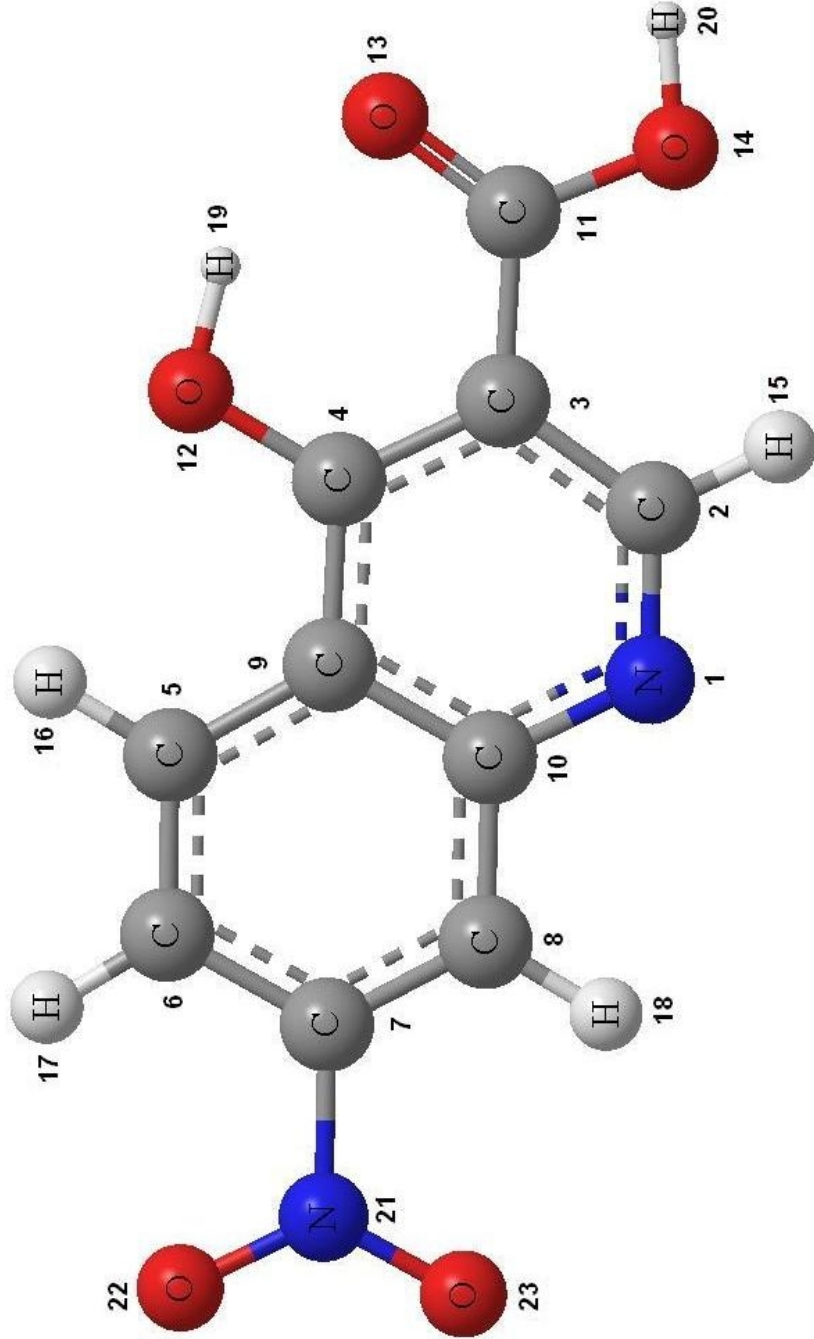
Şekil 3.10 FQ bileşiğinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.6 FQ bileşiminin bileşiminin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametre	$\epsilon = 1.00$	$\epsilon = 46.70$	$\epsilon = 78.39$
r (1,2)	1.3655	1.3665	1.3665
r (1,10)	1.4309	1.4304	1.4304
r (2,3)	1.4290	1.4282	1.4282
r (2,12)	1.1043	1.1042	1.1044
r (3,4)	1.3992	1.4000	1.4003
r (3,13)	1.0973	1.0974	1.0974
r (4,9)	1.4525	1.4530	1.4536
r (4,11)	1.4058	1.4030	1.4030
r (5,6)	1.3849	1.3850	1.3851
r (5,9)	1.4361	1.4357	1.4361
r (5,14)	1.0990	1.0992	1.0992
r (6,7)	1.4467	1.4460	1.4460
r (6,15)	1.0979	1.0975	1.0978
r (7,8)	1.4021	1.4014	1.4015
r (7,18)	1.3702	1.3716	1.3718
r (8,10)	1.4370	1.4375	1.4376
r (8,16)	1.0974	1.0971	1.0971
r (9,10)	1.4445	1.4440	1.4440
r (11,17)	1.0257	1.0257	1.0258
< (4,3,13)	120.9035	120.9070	120.9071
< (3,4,9)	118.6471	118.5150	118.5150
< (3,4,11)	124.7174	124.9924	124.9924
< (9,4,11)	116.6355	116.4925	116.4926
< (6,7,18)	118.7316	118.7606	118.7606
< (8,7,18)	120.5657	120.4768	120.4768
< (4,11,17)	103.2872	103.6186	103.6186
τ (3,4,11,17)	-0.0001	-0.0001	-0.0001
τ (9,4,11,17)	179.9999	179.9999	179.9999
τ (14,5,9,4)	0.0000	0.0000	0.0000
τ (13,3,4,11)	0.0000	0.0000	0.0000
τ (12,2,3,13)	0.0000	0.0000	0.0000
μ	0.93	1.17	1.21

$a_0 = 4.50 \text{ \AA}$

3.8. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda NA Bileşiğine Ait Bulgular



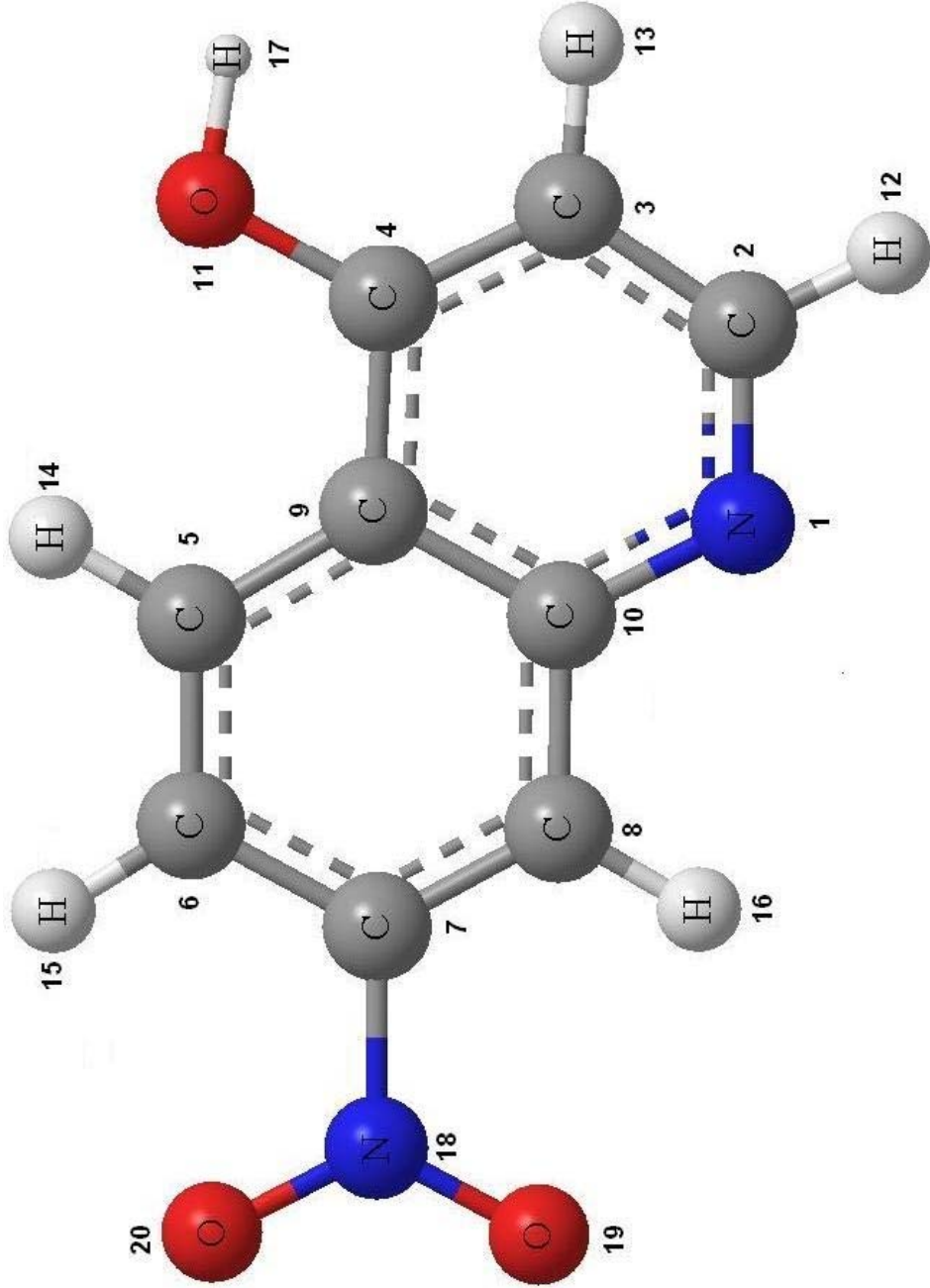
Şekil 3.11 NA bileşiğinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.7 NA bileşiminin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametre	$\epsilon = 1.00$	$\epsilon = 46.70$	$\epsilon = 78.39$
r (1,2)	1.3580	1.3635	1.3645
r (1,10)	1.4421	1.4368	1.4369
r (2,3)	1.4381	1.4323	1.4323
r (2,15)	1.1053	1.1057	1.1057
r (3,4)	1.4366	1.4382	1.4381
r (3,11)	1.4748	1.4846	1.4849
r (4,9)	1.4697	1.4721	1.4723
r (4,12)	1.3511	1.3461	1.3459
r (5,6)	1.3921	1.3921	1.3922
r (5,9)	1.4316	1.4311	1.4310
r (5,16)	1.0996	1.1001	1.1000
r (6,7)	1.4240	1.4249	1.4249
r (6,17)	1.0993	1.0982	1.0981
r (7,8)	1.3912	1.3911	1.3912
r (7,21)	1.5581	1.5522	1.5521
r (8,10)	1.4369	1.4392	1.4392
r (8,18)	1.1000	1.0992	1.0993
r (9,10)	1.4430	1.4442	1.4441
r (11,13)	1.3044	1.3045	1.3045
r (11,14)	1.3993	1.3912	1.3910
r (12,19)	1.1235	1.1283	1.1284
r (14,20)	1.0294	1.0292	1.0292
r (21,22)	1.3225	1.3239	1.3244
r (21,23)	1.3217	1.3237	1.3238
< (2,3,11)	125.3441	125.4264	125.4383
< (4,3,11)	114.5658	114.3223	114.3190
< (3,4,9)	116.7513	116.4542	116.4552
< (3,4,12)	121.9158	122.1569	122.1613
< (9,4,12)	121.3329	121.3889	121.3835
< (3,11,13)	122.0004	121.2969	121.2828
< (3,11,14)	118.1771	117.9487	117.9590
< (13,11,14)	119.8225	120.7544	120.7582
< (4,12,19)	100.9479	100.9776	100.9765
< (11,14,20)	102.1860	103.1500	103.1723
< (22,21,23)	125.8269	124.6016	124.5694
τ (3,4,12,19)	0.0047	0.0001	0.0065
τ (4,3,11,13)	-0.0124	-0.0091	-0.0127
τ (13,11,14,20)	0.0115	-0.0065	0.0091
τ (3,11,14,20)	179.9869	179.9921	179.9899
τ (2,3,11,13)	179.9888	179.9911	179.9894
τ (15,2,3,11)	-0.0010	-0.0001	-0.0015
τ (6,7,21,22)	0.0334	-0.0024	-0.0055
τ (8,7,21,23)	-0.0343	0.0011	0.0062
μ	2.30	3.54	3.57

$a_0 = 4.46 \text{ \AA}$

3.9.Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda NQ Bileşiğine Ait Bulgular



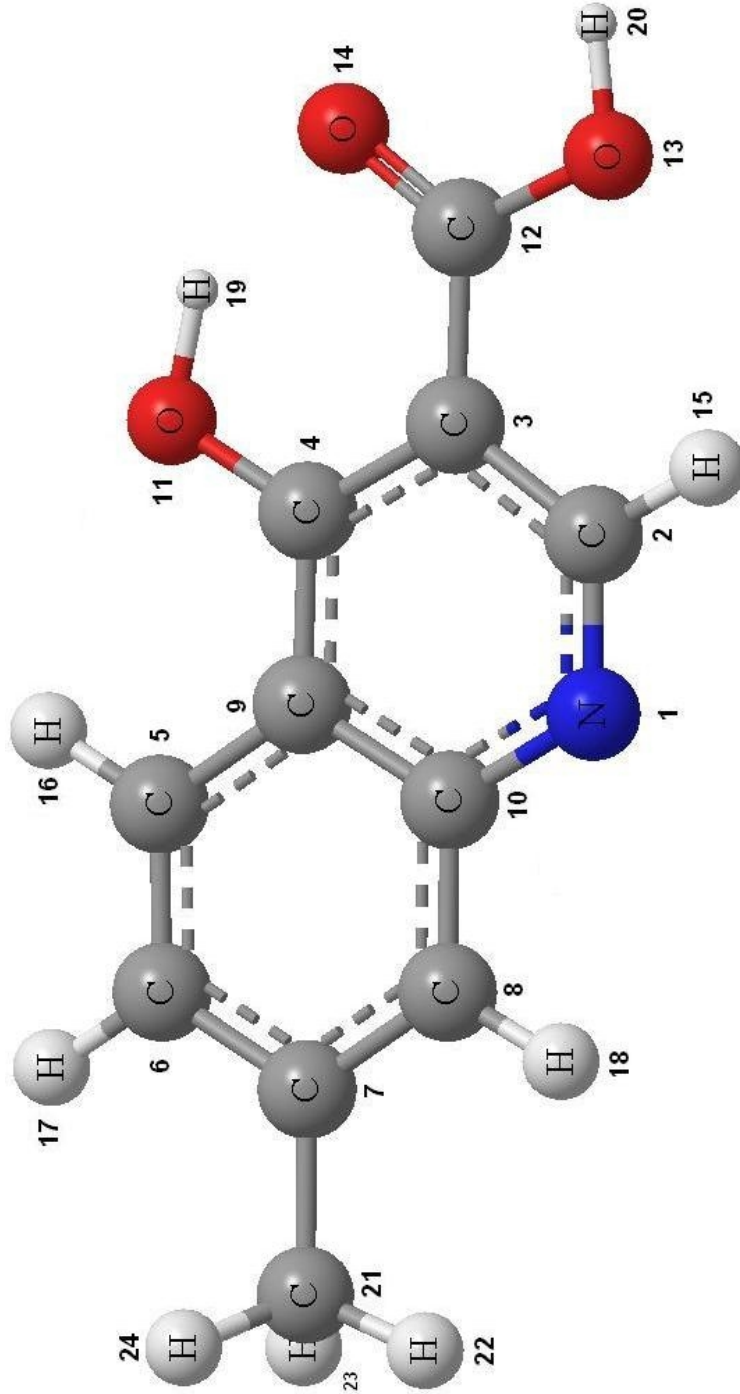
Şekil 3.12 NQ bileşiğinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.8 NQ bileşiminin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametre	$\epsilon = 1.00$	$\epsilon = 46.70$	$\epsilon = 78.39$
r (1,2)	1.3664	1.3690	1.3693
r (1,10)	1.4279	1.4257	1.4262
r (2,3)	1.4292	1.4269	1.4278
r (2,12)	1.1043	1.1039	1.1045
r (3,4)	1.3995	1.4023	1.4023
r (3,13)	1.0978	1.0984	1.0984
r (4,9)	1.4552	1.4575	1.4575
r (4,11)	1.4036	1.3975	1.3976
r (5,6)	1.3877	1.3884	1.3883
r (5,9)	1.4377	1.4374	1.4376
r (5,14)	1.0990	1.0994	1.0997
r (6,7)	1.4287	1.4288	1.4291
r (6,15)	1.0994	1.0985	1.0986
r (7,8)	1.3868	1.3875	1.3874
r (7,18)	1.5580	1.5524	1.5525
r (8,10)	1.4421	1.4420	1.4421
r (8,16)	1.1000	1.0990	1.0993
r (9,10)	1.4456	1.4461	1.4459
r (11,17)	1.0256	1.0250	1.0251
r (18,19)	1.3217	1.3239	1.3239
r (18,20)	1.3226	1.3237	1.3238
< (2,3,13)	119.9504	119.8354	119.8355
< (4,3,13)	120.8161	120.8464	120.8467
< (3,4,9)	118.5526	118.2230	118.2232
< (3,4,11)	124.9351	125.4880	125.4884
< (9,4,11)	116.5124	116.2880	116.2884
< (7,18,19)	117.2604	117.7367	117.7367
< (7,18,20)	116.9207	117.5098	117.5109
< (19,18,20)	125.8189	124.7525	124.7525
τ (9,4,11,17)	-180.0000	-180.0000	-180.0000
τ (3,4,11,17)	0.0005	0.0013	0.0000
τ (13,3,4,11)	0.0000	0.0000	0.0000
τ (12,2,3,13)	-0.0001	-0.0001	-0.0021
τ (6,7,18,20)	0.0011	-0.0015	-0.0032
τ (8,7,18,19)	-0.0011	0.0010	0.0017
μ	2.17	2.98	3.00

$a_0 = 4.34 \text{ \AA}$

3.10. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda MA Bileşiğine Ait Bulgular



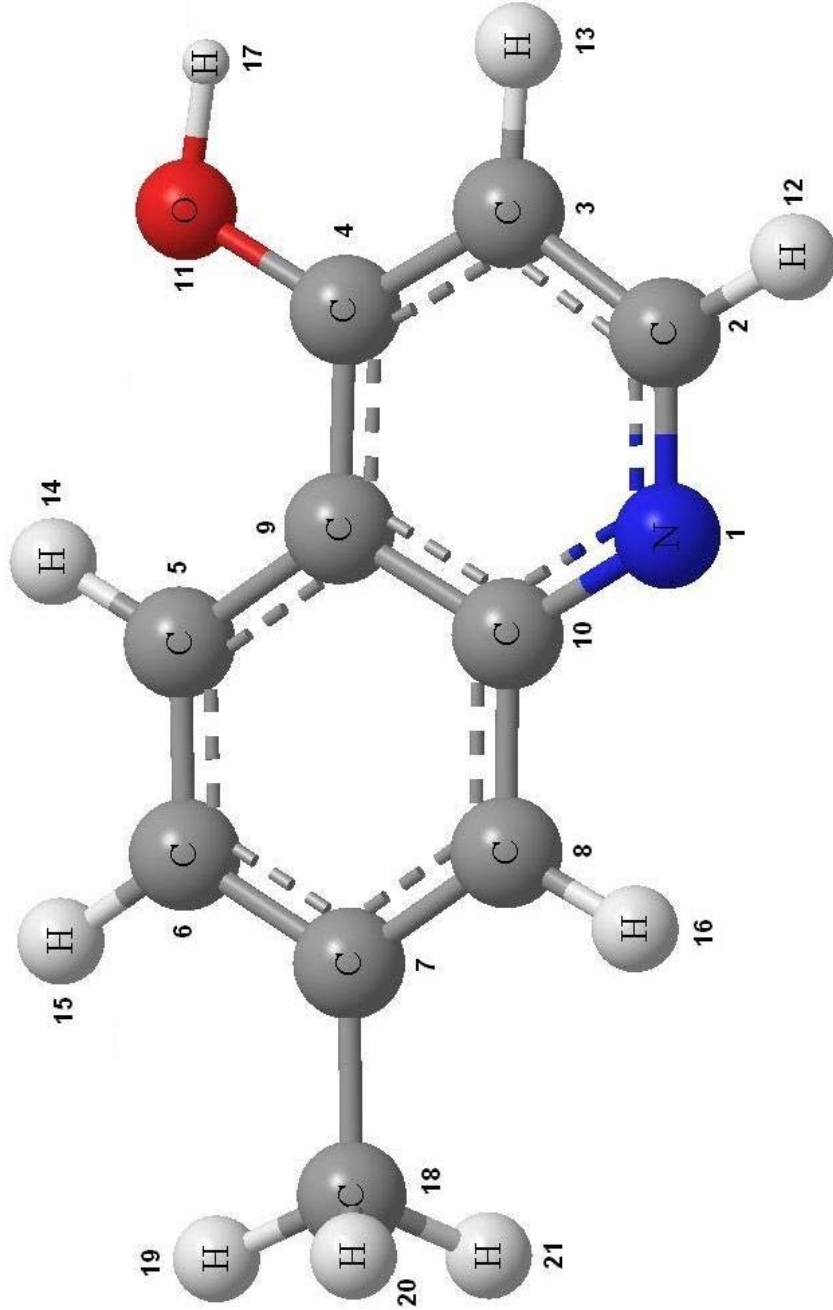
Şekil 3.13 MA bileşiğinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.9 MA bileşiğinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametre	$\epsilon = 1.00$	$\epsilon = 46.70$	$\epsilon = 78.39$
r (1,2)	1.3560	1.3574	1.3573
r (1,10)	1.4448	1.4441	1.4440
r (2,3)	1.4398	1.4384	1.4384
r (2,15)	1.1052	1.1052	1.1053
r (3,4)	1.4369	1.4369	1.4370
r (3,12)	1.4715	1.4739	1.4737
r (4,9)	1.4672	1.4679	1.4680
r (4,11)	1.3529	1.3517	1.3515
r (5,6)	1.3907	1.3907	1.3907
r (5,9)	1.4296	1.4295	1.4294
r (5,16)	1.0992	1.0993	1.0993
r (6,7)	1.4345	1.4343	1.4342
r (6,17)	1.0983	1.0982	1.0982
r (7,8)	1.3980	1.3975	1.3975
r (7,21)	1.5384	1.5386	1.5386
r (8,10)	1.4354	1.4360	1.4360
r (8,18)	1.0984	1.0983	1.0983
r (9,10)	1.4390	1.4388	1.4388
r (11,19)	1.1238	1.1277	1.1277
< (2,3,12)	125.4196	125.4693	125.4723
< (4,3,12)	114.6665	114.5923	114.5922
< (3,4,9)	116.7609	116.6978	116.6944
< (3,4,11)	121.7702	121.8669	121.8590
< (9,4,11)	121.4689	121.4353	121.4466
< (4,11,19)	100.9503	100.9711	100.9737
< (3,12,13)	118.2896	118.2352	118.2620
< (3,12,14)	122.1674	122.0264	122.0104
< (13,12,14)	119.5430	119.7384	119.7276
< (12,13,20)	101.9662	102.1373	102.1325
< (7,21,22)	110.5923	110.6218	110.6255
< (7,21,23)	110.5922	110.6218	110.6255
< (7,21,24)	110.7335	110.7302	110.7277
τ (3,4,11,19)	0.0179	0.0032	0.0105
τ (4,3,12,14)	-0.0460	0.0031	-0.0275
τ (2,3,12,14)	179.9616	179.9952	179.9768
τ (14,12,13,20)	0.0340	0.0054	0.0186
τ (3,12,13,20)	179.9639	179.9922	179.9797
τ (15,2,3,12)	-0.0034	-0.0008	-0.0030
τ (6,7,21,24)	-179.9998	-179.9999	-179.9998
τ (8,7,21,24)	-0.0001	-0.0002	-0.0001
τ (8,7,21,23)	-120.4112	-120.4041	-120.4029
τ (6,7,21,23)	59.5892	59.5962	59.5974
τ (6,7,21,22)	-59.5886	-59.5960	-59.5969
τ (8,7,21,22)	120.4110	120.4037	120.4028
μ	0.67	0.93	0.94

$a_0 = 4.56 \text{ \AA}$

3.11. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda MQ Bileşiğine Ait Bulgular



Şekil 3.14 MQ bileşiğinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.10 MQ bileşiğinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametre	$\epsilon = 1.00$	$\epsilon = 46.70$	$\epsilon = 78.39$
r (1,2)	1.3647	1.3650	1.3654
r (1,10)	1.4310	1.4304	1.4310
r (2,3)	1.4303	1.4294	1.4296
r (2,12)	1.1043	1.1041	1.1043
r (3,4)	1.3982	1.3991	1.3991
r (3,13)	1.0975	1.0972	1.0975
r (4,9)	1.4544	1.4551	1.4552
r (4,11)	1.4060	1.4036	1.4036
r (5,6)	1.3884	1.3882	1.3884
r (5,9)	1.4335	1.4335	1.4335
r (5,14)	1.0986	1.0981	1.0988
r (6,7)	1.4369	1.4366	1.4366
r (6,15)	1.0984	1.0983	1.0983
r (7,8)	1.3951	1.39455	1.3949
r (7,18)	1.5399	1.5401	1.5401
r (8,10)	1.4390	1.4390	1.4392
r (8,16)	1.0985	1.0980	1.0983
r (9,10)	1.4425	1.4420	1.4422
r (11,17)	1.0256	1.0246	1.0248
< (2,3,4)	119.0884	119.0747	119.0748
< (4,3,13)	120.8873	120.8901	120.8901
< (3,4,9)	118.5809	118.4754	118.4754
< (3,4,11)	124.7786	125.0180	125.0183
< (9,4,11)	116.6405	116.5061	116.5063
< (8,7,18)	120.7334	120.7349	120.7358
< (4,11,17)	103.2742	103.5600	103.5604
< (7,18,19)	110.6993	110.7410	110.7410
< (7,18,20)	110.7005	110.7421	110.7421
< (7,18,21)	110.7214	110.6803	110.6803
< (19,18,20)	107.6921	107.7240	107.7241
< (19,18,21)	108.4633	108.4255	108.4256
< (20,18,21)	108.4659	108.4280	108.4282
τ (9,4,11,17)	179.9999	180.0000	180.0000
τ (3,4,11,17)	-0.0001	0.0002	0.0000
τ D (13,3,4,11)	0.0000	-0.0001	-0.0001
τ (8,7,18,19)	-59.7380	-57.7821	-59.7859
τ (6,7,18,19)	120.2586	120.2100	120.2105
τ (6,7,18,21)	-0.0666	-0.0676	-0.0676
τ (8,7,18,21)	179.9369	179.9359	179.9359
τ (8,7,18,20)	59.6077	55.6529	59.6536
τ (6,7,18,20)	-120.3957	-120.3497	-120.3499
μ	0.63	0.83	0.86

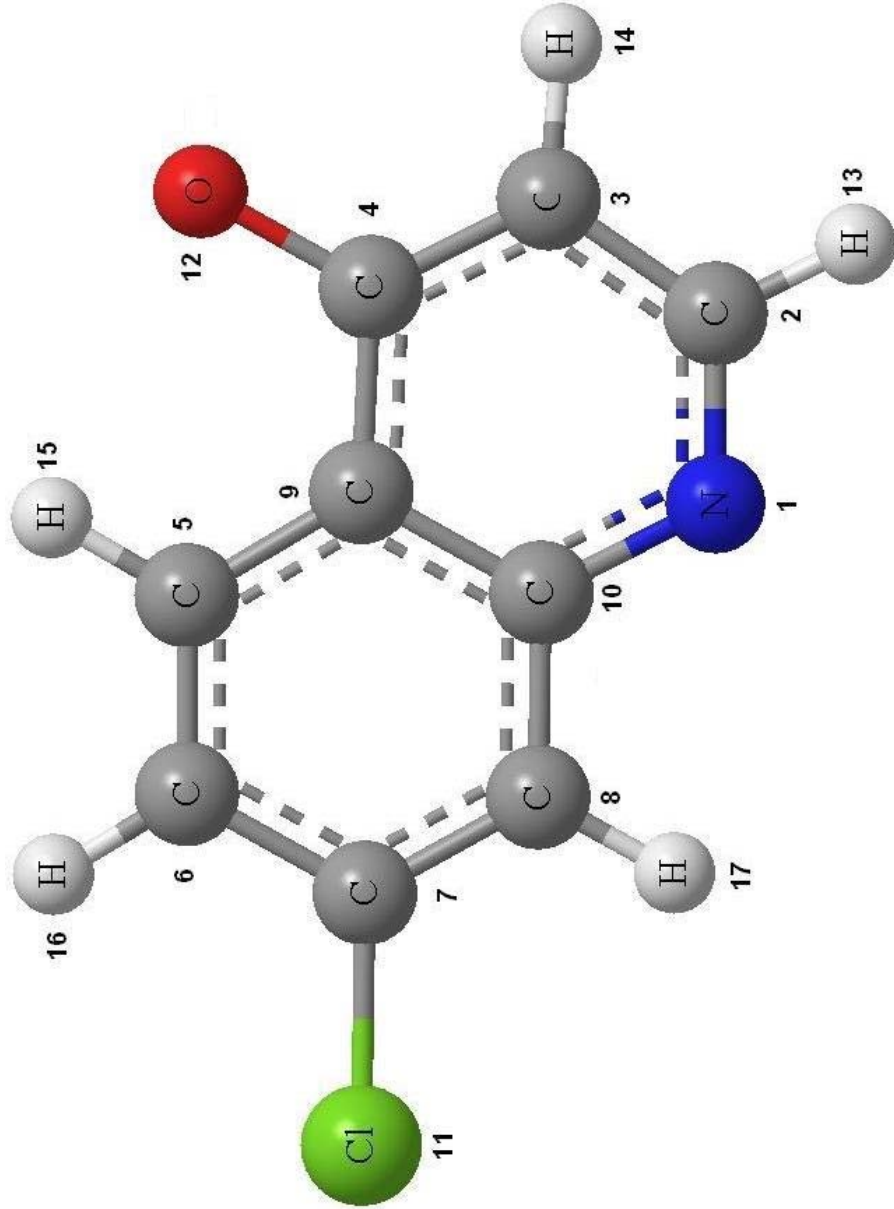
$a_0 = 4.41 \text{ \AA}$

Çizelge 3.11 CA radikalinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametre	$\epsilon = 1.00$	$\epsilon = 46.70$	$\epsilon = 78.39$
r (1,2)	1.3600	1.3615	1.3624
r (1,10)	1.4428	1.4403	1.4410
r (2,3)	1.4338	1.4310	1.4316
r (2,16)	1.1051	1.1050	1.1053
r (3,4)	1.4294	1.4240	1.4303
r (3,13)	1.4717	1.4747	1.4747
r (4,9)	1.4671	1.4687	1.4685
r (4,12)	1.3563	1.3534	1.3535
r (5,6)	1.3913	1.3916	1.3917
r (5,9)	1.4306	1.4279	1.4302
r (5,17)	1.0993	1.0990	1.0995
r (6,7)	1.4351	1.4341	1.4343
r (6,18)	1.0976	1.0970	1.0973
r (7,8)	1.4002	1.3982	1.3991
r (7,11)	1.7588	1.7642	1.7639
r (8,10)	1.4366	1.4377	1.4378
r (8,19)	1.0981	1.0977	1.0978
r (9,10)	1.4442	1.4442	1.4443
r (13,14)	1.4055	1.4012	1.4016
r (13,15)	1.3025	1.3035	1.3040
r (14,20)	0.9730	0.9720	0.9720
< (4,3,13)	108.1601	108.0387	108.0391
< (3,4,9)	117.3206	117.1629	117.1644
< (3,4,12)	117.9774	118.1143	118.1146
< (9,4,12)	124.7020	124.7200	124.7210
< (3,13,14)	119.8830	119.8798	119.8820
< (3,13,15)	118.1374	117.7340	117.7356
< (14,13,15)	121.9797	122.3814	122.3824
< (13,14,20)	102.4394	102.9266	102.9269
τ (4,3,13,15)	-0.0164	0.0120	0.0121
τ (13,3,4,12)	0.0123	-0.0080	-0.0082
τ (3,13,14,20)	-179.9891	179.9851	179.9854
τ (15,13,14,20)	-0.0026	0.0033	0.0035
τ (2,3,13,15)	179.9923	-179.9940	-179.9942
τ (4,3,13,15)	-0.0164	0.0120	0.0121
μ	1.41	1.96	1.97

$a_0 = 4.78 \text{ \AA}$

3.13. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda CQ Radikaline Ait Bulgular



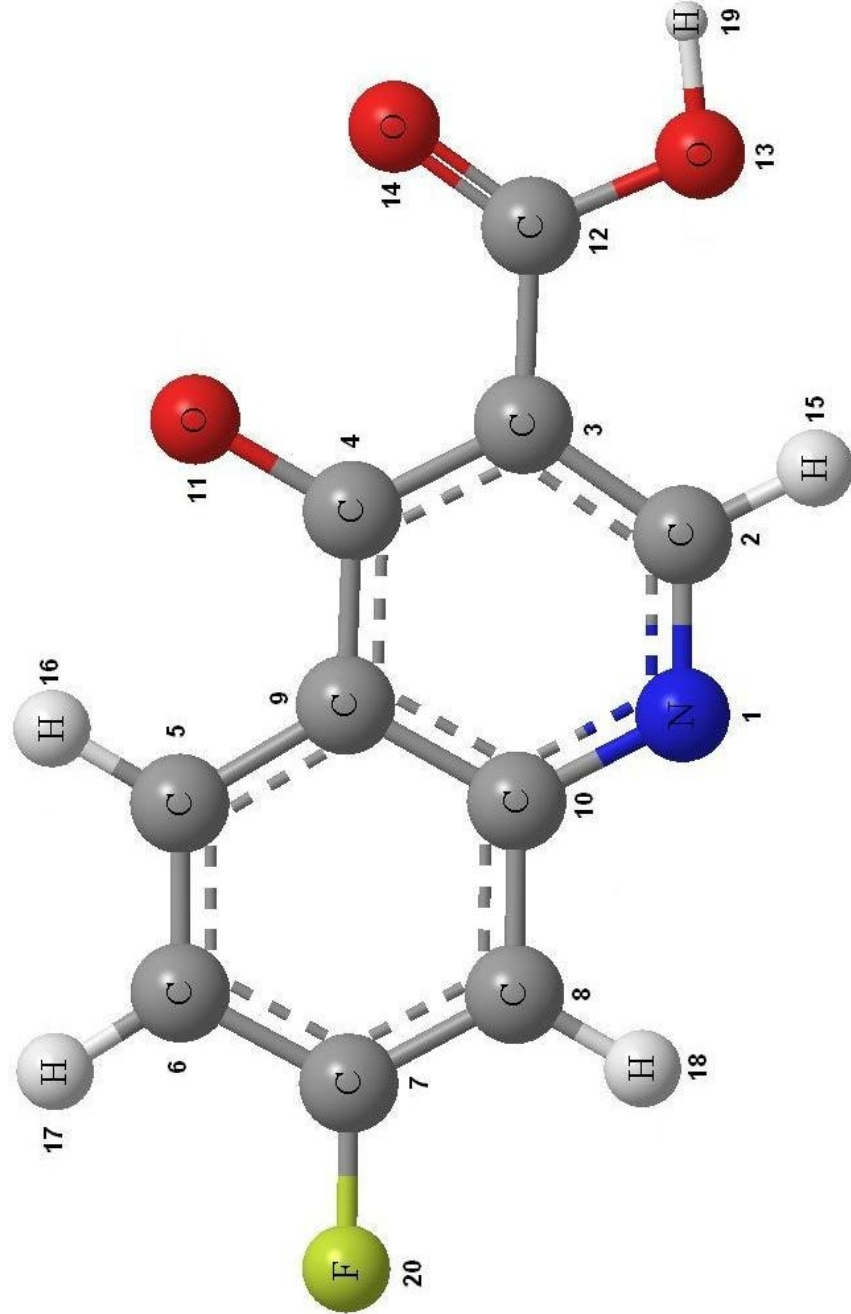
Şekil 3.16 CQ radikalinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.12 CQ radikalinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametre	$\epsilon = 1.00$	$\epsilon = 46.70$	$\epsilon = 78.39$
r (1,2)	1.3864	1.3860	1.3861
r (1,10)	1.4413	1.4419	1.4409
r (2,3)	1.4127	1.4130	1.4133
r (2,13)	1.1040	1.1041	1.1041
r (3,4)	1.4582	1.4576	1.4580
r (3,14)	1.1001	1.1000	1.1003
r (4,9)	1.4972	1.4973	1.4974
r (4,12)	1.3165	1.3168	1.3169
r (5,6)	1.3967	1.3963	1.3967
r (5,9)	1.4239	1.4229	1.4238
r (5,15)	1.0999	1.1000	1.1000
r (6,7)	1.4331	1.4331	1.4328
r (6,16)	1.0983	1.0980	1.0982
r (7,8)	1.4025	1.4020	1.4023
r (7,11)	1.7577	1.7593	1.7593
r (8,10)	1.4360	1.4360	1.4361
r (8,17)	1.0984	1.0980	1.0983
r (9,10)	1.4386	1.4384	1.4385
< (2,3,14)	120.1363	120.1534	120.1546
< (4,3,14)	118.9574	118.9550	118.9551
< (3,4,9)	114.8912	114.8975	114.8978
< (3,4,12)	122.9583	123.0153	123.0156
< (9,4,12)	122.1505	122.0864	122.0866
< (6,7,11)	118.9856	118.9847	118.9847
< (8,7,11)	119.9307	119.8958	119.8958
τ (14,3,4,12)	0.0079	-0.0137	-0.0149
τ (12,4,9,5)	-0.0071	0.0138	0.0139
τ (13,2,3,14)	0.0012	-0.0009	-0.0013
τ (2,3,4,12)	-179.9942	179.9864	179.9884
τ (12,4,9,10)	179.9939	-179.9877	-179.9877
μ	0.50	0.65	0.68

$a_0 = 4.48 \text{ \AA}$

3.14. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda FARadikaline Ait Bulgular



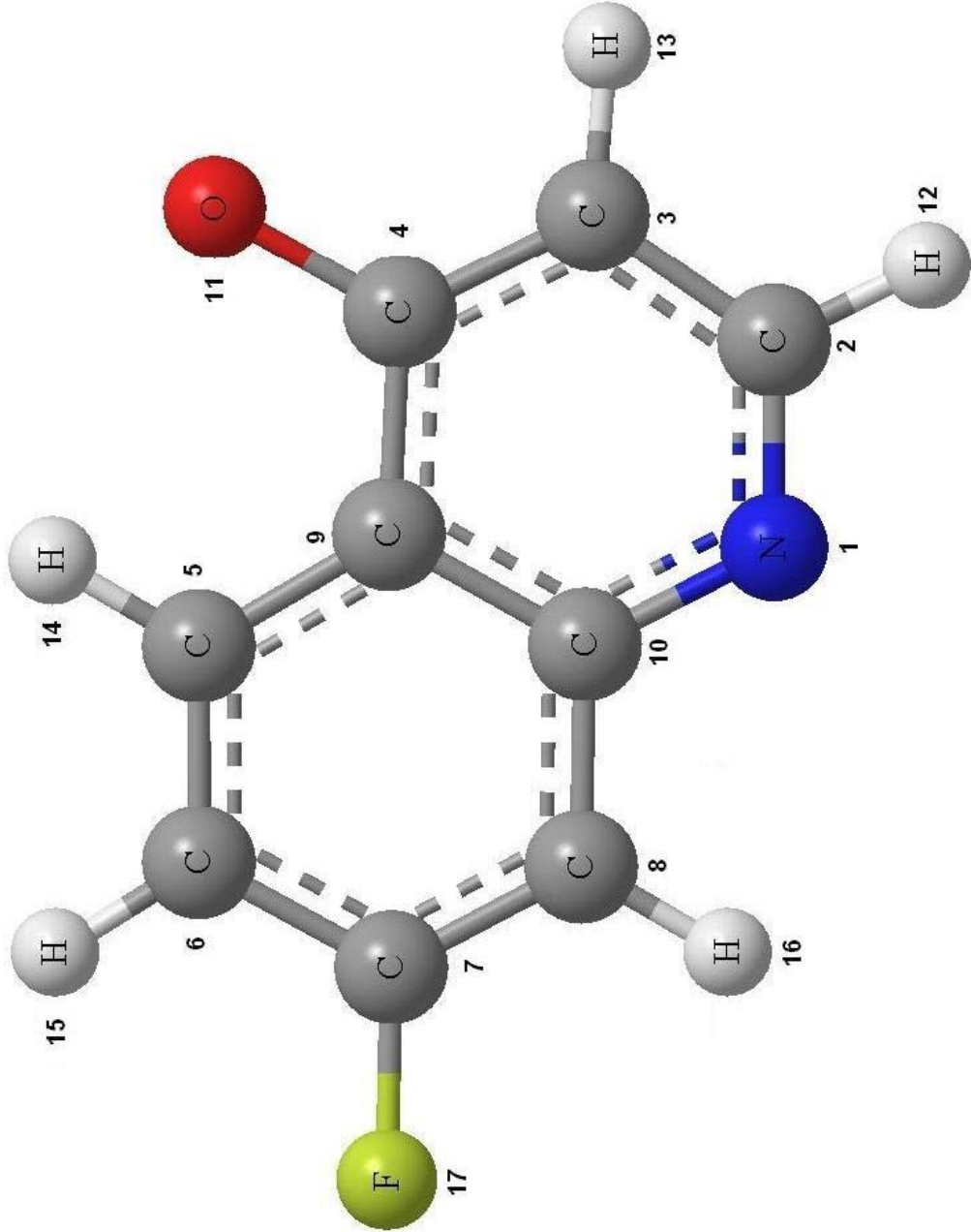
Şekil 3.17 FA radikalinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.13 FA radikalinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametre	$\epsilon = 1.00$	$\epsilon = 46.70$	$\epsilon = 78.39$
r (1,2)	1.3589	1.3500	1.3600
r (1,10)	1.4453	1.4435	1.4445
r (2,3)	1.4343	1.4331	1.4332
r (2,15)	1.1051	1.1050	1.1052
r (3,4)	1.4300	1.4300	1.4303
r (3,12)	1.4697	1.4700	1.4713
r (4,9)	1.4647	1.4644	1.4654
r (4,11)	1.3570	1.3500	1.3556
r (5,6)	1.3887	1.3899	1.3890
r (5,9)	1.4311	1.4300	1.4309
r (5,16)	1.0994	1.0994	1.0995
r (6,7)	1.4418	1.4414	1.4412
r (6,17)	1.0977	1.0976	1.0976
r (7,8)	1.4074	1.4067	1.4067
r (7,20)	1.3691	1.3705	1.3705
r (8,10)	1.4315	1.4320	1.4322
r (8,18)	1.0975	1.0970	1.0974
r (9,10)	1.4455	1.4451	1.4454
r (12,13)	1.4069	1.4044	1.4051
r (12,14)	1.3024	1.3027	1.3031
r (13,19)	1.0295	1.0293	1.0294
< (4,3,12)	108.2337	108.1658	108.1650
< (3,4,9)	117.4267	117.3600	117.3607
< (3,4,11)	117.8532	117.9250	117.9258
< (9,4,11)	124.7201	124.7123	124.7134
< (3,12,13)	119.9207	119.9325	119.9325
< (3,12,14)	118.2687	118.0765	118.0788
< (13,12,14)	121.8106	121.9897	121.9888
< (12,13,19)	102.3259	102.4880	102.4883
τ (3,12,13,19)	179.9997	179.9959	179.9999
τ (14,12,13,19)	0.0001	0.001	0.0031
τ (4,3,12,14)	0.0012	-0.0030	-0.0033
τ (2,3,12,14)	-179.9984	179.9974	179.9988
τ (2,3,12,13)	0.002	0.0043	0.0043
τ (12,3,4,11)	0.0027	0.0033	0.0036
μ	0.70	0.94	0.95

$a_0 = 4.71 \text{ \AA}$

3.15. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda FQ Radikaline Ait Bulgular

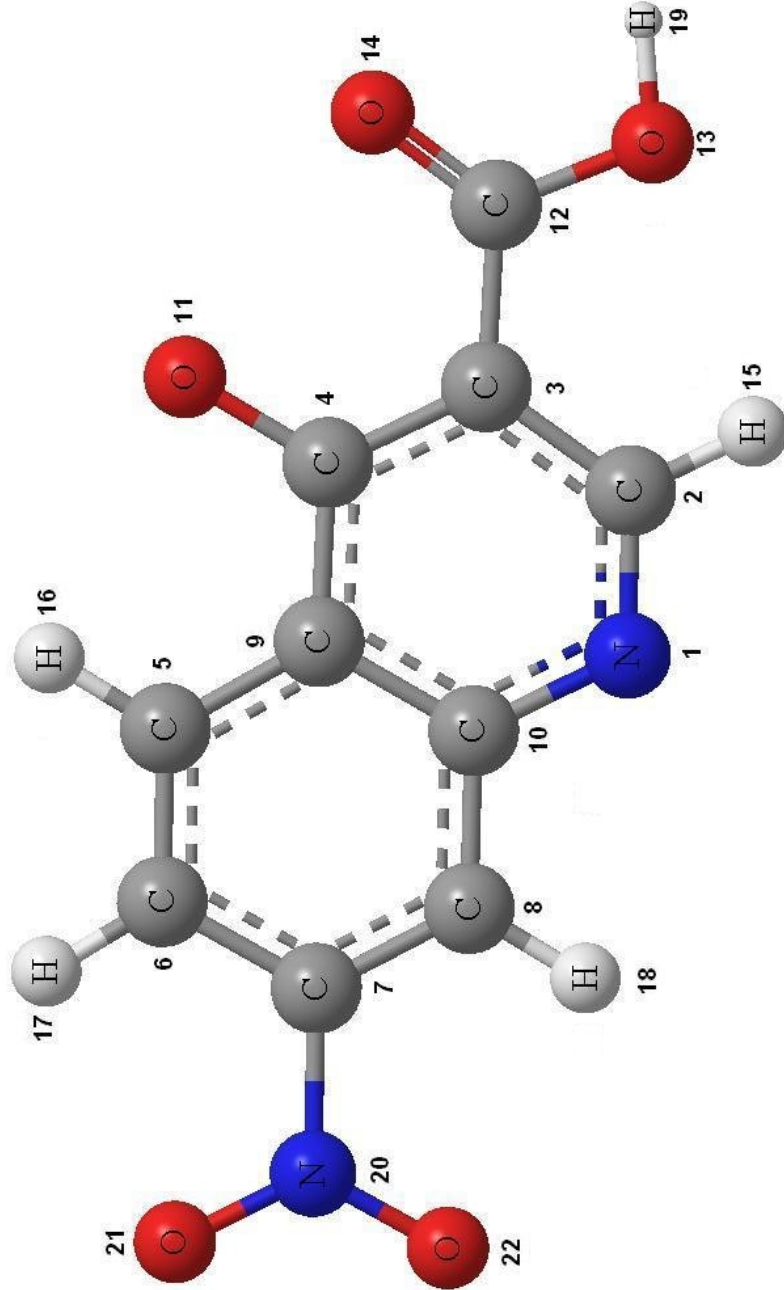


Şekil 3.18 FQ radikalinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.14 FQ radikalinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametre	$\epsilon = 1.00$	$\epsilon = 46.70$	$\epsilon = 78.39$
r (1,2)	1.3863	1.3852	1.3861
r (1,10)	1.4429	1.4420	1.4423
r (2,3)	1.4120	1.4111	1.4119
r (2,12)	1.1040	1.1032	1.1040
r (3,4)	1.4590	1.4590	1.4590
r (3,13)	1.0999	1.0998	1.0998
r (4,9)	1.4950	1.4940	1.4950
r (4,11)	1.3166	1.3168	1.3168
r (5,6)	1.3942	1.3874	1.3944
r (5,9)	1.4242	1.4233	1.4241
r (5,14)	1.1000	1.0090	1.1000
r (6,7)	1.4396	1.4397	1.4397
r (6,15)	1.0984	1.0971	1.0984
r (7,8)	1.4095	1.4095	1.4095
r (7,17)	1.3691	1.3689	1.3689
r (8,10)	1.4319	1.4322	1.4320
r (8,16)	1.0979	1.0967	1.0978
r (9,10)	1.4396	1.4397	1.4397
< (3,2,12)	119.0102	118.9692	118.9692
< (2,3,4)	120.8252	120.8100	120.8105
< (2,3,13)	120.1755	120.1900	120.1919
< (4,3,13)	118.9993	118.9883	118.9976
< (3,4,9)	114.9379	114.9400	114.9443
< (3,4,11)	122.7852	122.7436	122.7546
< (9,4,11)	122.2769	122.0010	122.3011
< (6,7,17)	119.1593	119.1781	119.1791
< (8,7,17)	120.4173	120.4077	120.4057
τ (12,2,3,13)	0.0002	0.0000	-0.0004
τ (11,4,9,5)	0.0007	-0.0011	-0.0018
τ (13,3,4,11)	-0.0004	0.0038	0.0015
τ (2,3,4,11)	179.9997	-179.9976	-179.9988
τ (11,4,9,10)	-179.9993	179.9994	179.9984
μ	0.10	0.12	0.13

3.16. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda NA Radikaline Ait Bulgular



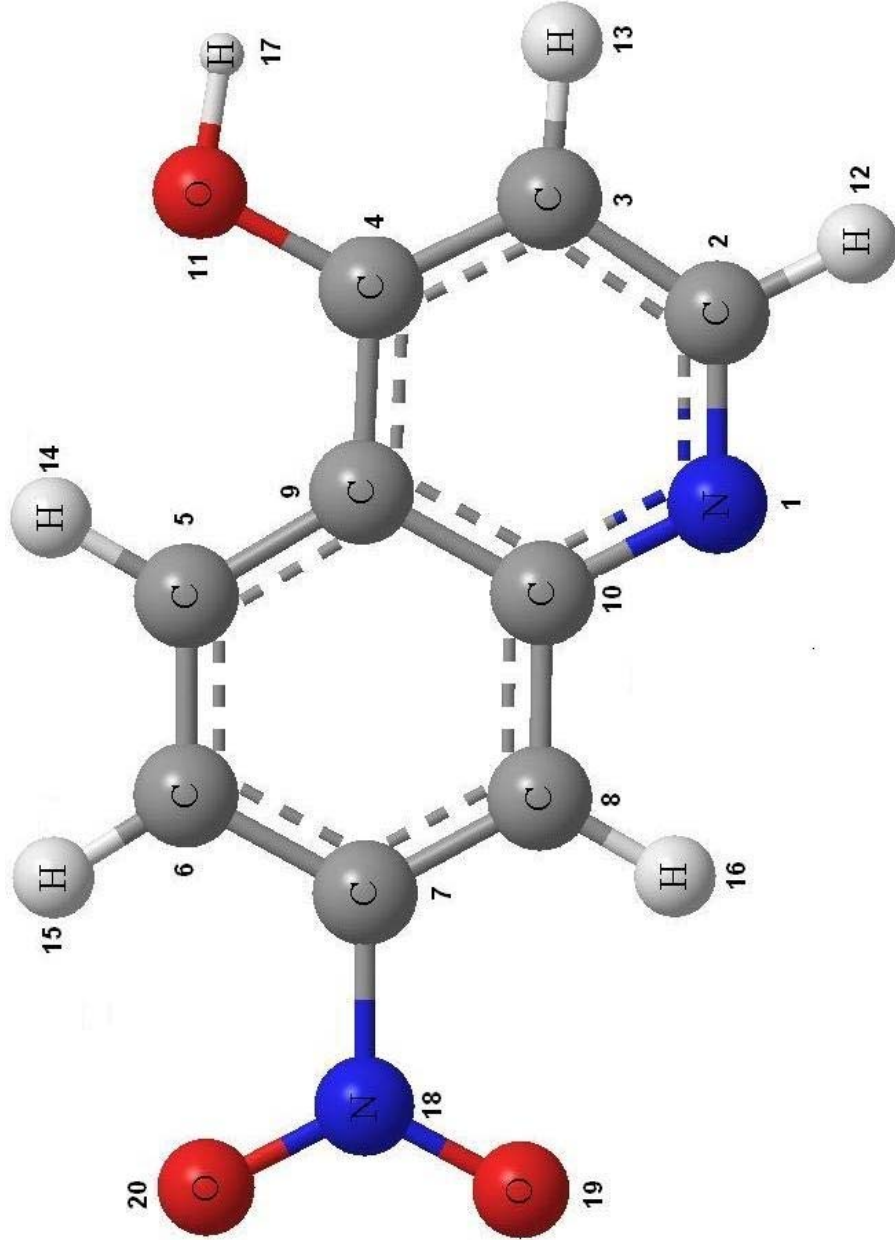
Şekil 3.19 NA radikalinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.15 NA radikalinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametre	$\epsilon = 1.00$	$\epsilon = 46.70$	$\epsilon = 78.39$
r (1,2)	1.3608	1.3654	1.3656
r (1,10)	1.4416	1.4378	1.4376
r (2,3)	1.4334	1.4293	1.4292
r (2,15)	1.1051	1.1054	1.1055
r (3,4)	1.4292	1.4309	1.4314
r (3,12)	1.4728	1.4787	1.4791
r (4,9)	1.4682	1.4705	1.4704
r (4,11)	1.3562	1.3507	1.3507
r (5,6)	1.3919	1.3921	1.3920
r (5,9)	1.4327	1.43160	1.4320
r (5,16)	1.0995	1.0992	1.0998
r (6,7)	1.4242	1.4242	1.4246
r (6,17)	1.0994	1.0722	1.0984
r (7,8)	1.3908	1.3900	1.3909
r (7,20)	1.5585	1.5534	1.5533
r (8,10)	1.4377	1.4390	1.4392
r (8,18)	1.1002	1.0987	1.0995
r (9,10)	1.4465	1.4469	1.4475
r (12,13)	1.4048	1.3956	1.3971
r (12,14)	1.3023	1.3058	1.3056
r (13,19)	1.0294	1.0284	1.0293
r (20,21)	1.3225	1.3240	1.3240
r (20,22)	1.3218	1.3233	1.3233
< (2,3,12)	130.9863	131.0424	131.0395
< (4,3,12)	108.1525	107.9367	107.9338
< (3,4,9)	117.3597	117.0502	117.0461
< (3,4,11)	118.0037	118.2415	118.2343
< (9,4,11)	124.6366	124.7083	124.7196
< (3,12,13)	119.8712	119.8144	119.7867
< (3,12,14)	118.0680	117.3389	117.3328
<(13,12,14)	122.0608	122.8467	122.8805
< (12,13,19)	102.5400	103.4043	103.4270
< (7,20,21)	116.9178	117.4227	117.4354
< (7,20,22)	117.2091	117.7196	117.7320
< (21,20,22)	125.8731	124.8576	124.8326
τ (4,3,12,14)	0.0217	0.0042	0.0040
τ (12,3,4,11)	0.0053	-0.0024	-0.0010
τ (14,12,13,19)	-0.0108	0.0026	0.0022
τ (6,7,20,21)	-0.0190	0.0002	-0.0146
τ (8,7,20,22)	0.0196	0.0006	0.0147
τ (2,3,12,14)	-179.9793	179.9963	179.9964
τ (3,12,13,19)	-179.9879	179.9965	179.9975
τ (2,3,4,11)	-179.9938	179.9981	179.9987
μ	2.05	3.10	3.12

$a_0 = 4.53 \text{ \AA}$

3.17. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda NQ Radikaline Ait Bulgular



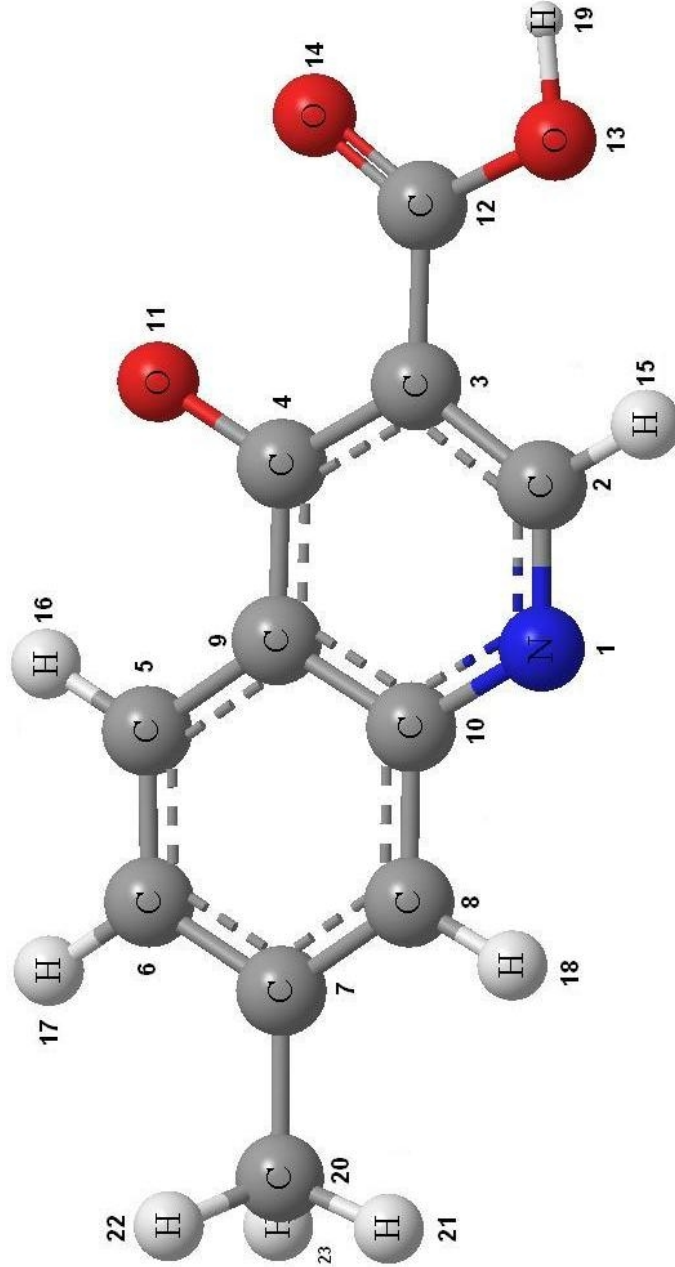
Şekil 3.20 NQ radikalinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.16 NQ radikalinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametre	$\epsilon = 1.00$	$\epsilon = 46.70$	$\epsilon = 78.39$
r (1,2)	1.3860	1.3846	1.3847
r (1,10)	1.4401	1.4407	1.4409
r (2,3)	1.4133	1.4149	1.4158
r (2,12)	1.1040	1.1041	1.1042
r (3,4)	1.4574	1.4565	1.4558
r (3,13)	1.1002	1.1000	1.1007
r (4,9)	1.4984	1.4974	1.4987
r (4,11)	1.3173	1.3172	1.3188
r (5,6)	1.3973	1.3969	1.3968
r (5,9)	1.4257	1.4257	1.4262
r (5,14)	1.1000	1.1000	1.1003
r (6,7)	1.4221	1.4220	1.4224
r (6,15)	1.1002	1.0990	1.0997
r (7,8)	1.3931	1.3928	1.3933
r (7,17)	1.5584	1.5557	1.5553
r (8,10)	1.4367	1.4365	1.4365
r (8,16)	1.1005	1.1000	1.1001
r (9,10)	1.4411	1.4404	1.4403
r (17,18)	1.3216	1.3224	1.3225
r (17,19)	1.3221	1.3230	1.3230
< (2,3,13)	120.1257	120.0997	120.1020
< (4,3,13)	118.9299	119.0097	119.0045
< (3,4,9)	114.9825	115.0149	115.0084
< (3,4,11)	122.9861	123.2016	123.2091
< (9,4,11)	122.0315	121.7835	121.7825
< (6,7,17)	118.1775	118.1930	118.1949
< (8,7,17)	118.9876	118.9228	118.9275
< (7,17,18)	117.1140	117.3873	117.3935
< (7,17,19)	116.8645	117.1451	117.1545
< (18,17,19)	126.0214	125.4676	125.4519
τ (13,3,4,11)	0.0133	-0.0303	0.0149
τ (11,4,9,5)	-0.0136	0.0302	-0.0152
τ (2,3,4,11)	-179.9890	179.9759	-179.9879
τ (12,2,3,13)	0.0006	-0.0007	0.0005
τ (6,7,17,19)	0.0022	0.0029	0.0020
τ (8,7,17,18)	-0.0061	0.0040	0.0080
μ	1.09	1.50	1.52

$a_0 = 4.26 \text{ \AA}$

3.18. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda MA Radikaline Ait Bulgular



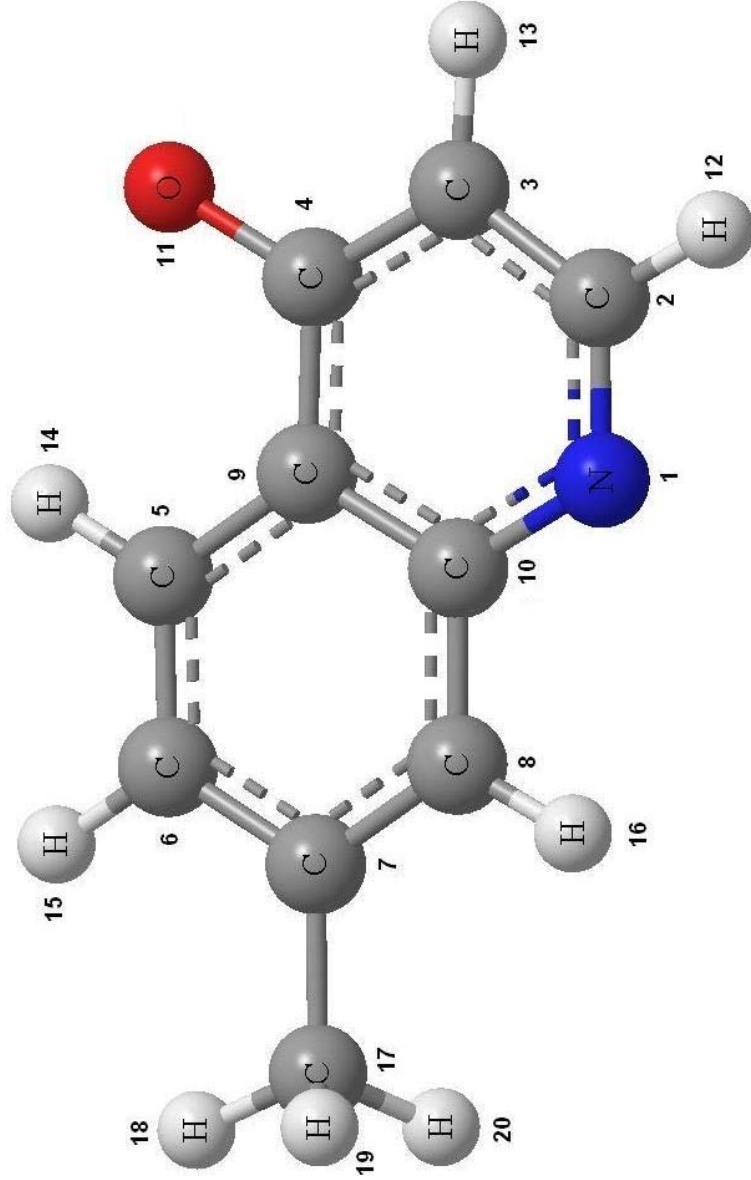
Şekil 3.21 MA radikalinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.17 MA radikalinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametre	$\epsilon = 1.00$	$\epsilon = 46.70$	$\epsilon = 78.39$
r (1,2)	1.3590	1.3595	1.3596
r (1,10)	1.4438	1.4438	1.4435
r (2,3)	1.4347	1.4341	1.4340
r (2,15)	1.1050	1.1045	1.1050
r (3,4)	1.4289	1.4299	1.4293
r (3,12)	1.4705	1.4710	1.4714
r (4,9)	1.4663	1.4657	1.4668
r (4,11)	1.3575	1.3566	1.3564
r (5,6)	1.3903	1.3905	1.3904
r (5,9)	1.4305	1.4303	1.4304
r (5,16)	1.0991	1.0992	1.0992
r (6,7)	1.4348	1.4336	1.4346
r (6,17)	1.0983	1.0982	1.0982
r (7,8)	1.3975	1.3973	1.3972
r (7,20)	1.5383	1.5388	1.5384
r (8,10)	1.4363	1.4359	1.4365
r (8,18)	1.0984	1.0977	1.0984
r (9,10)	1.4424	1.4402	1.4422
r (12,13)	1.4071	1.4055	1.4061
r (12,14)	1.3018	1.3021	1.3022
r (13,19)	1.0295	1.0294	1.0294
r (20,21)	1.1030	1.1023	1.1030
r (20,22)	1.1030	1.1030	1.1030
r (20,23)	1.0997	1.0990	1.0997
< (4,3,12)	108.2396	108.1734	108.1880
< (3,4,9)	117.3801	117.3292	117.3324
< (3,4,11)	117.9000	117.9535	117.9403
< (9,4,11)	124.7199	124.7174	124.7274
< (6,7,20)	119.6507	119.6339	119.6243
< (8,7,20)	121.2076	121.1947	121.1979
< (3,12,13)	119.9066	119.9064	119.9474
< (3,12,14)	118.2561	118.1651	118.1244
< (13,12,14)	121.8373	121.9285	121.9282
< (12,13,19)	102.3340	102.4093	102.4313
τ (12,3,4,11)	-0.0138	-0.0127	-0.0224
τ (14,12,13,19)	0.0045	0.0233	0.0060
τ (6,7,20,22)	59.6036	59.6012	59.6017
τ (8,7,20,21)	120.4253	120.4190	120.4278
τ (4,3,12,14)	0.0012	-0.0596	-0.0022
τ (2,3,12,14)	179.9936	179.9460	179.9880
τ (15,2,3,12)	0.0049	0.0058	0.0050
μ	0.43	0.57	0.58

$a_0 = 4.60 \text{ \AA}$

3.19. Gaz Fazında Ve Farklı Çözücülü Ortamlarda MQ Radikaline Ait Bulgular



Şekil 3.22 MQ radikalinin B3LYP/6-31+G** temel setiyle elde edilen optimize geometrisi

Çizelge 3.18 MQ radikalinin gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3YLP/6-31+G** temel setiyle hesaplanan optimize geometrisine ait değerler

Parametre	$\epsilon = 1.00$	$\epsilon = 46.70$	$\epsilon = 78.39$
r (1,2)	1.3871	1.3875	1.3876
r (1,10)	1.4412	1.4400	1.4407
r (2,3)	1.4115	1.4097	1.4105
r (2,13)	1.1039	1.1044	1.1038
r (3,4)	1.4596	1.4613	1.4602
r (3,14)	1.0999	1.0990	1.0998
r (4,9)	1.4976	1.4965	1.4973
r (4,11)	1.3150	1.3142	1.3146
r (5,6)	1.3986	1.3980	1.3988
r (5,9)	1.4210	1.4197	1.4208
r (5,15)	1.0996	1.0996	1.0996
r (6,7)	1.4296	1.4297	1.4298
r (6,16)	1.0989	1.0988	1.0990
r (7,8)	1.4022	1.4025	1.4025
r (7,12)	1.5391	1.5390	1.5390
r (8,10)	1.4341	1.4342	1.4342
r (8,17)	1.0989	1.0989	1.0989
r (9,10)	1.4387	1.4395	1.4393
r (12,18)	1.1028	1.1021	1.1028
r (12,19)	1.1028	1.1028	1.1028
r (12,20)	1.0998	1.0999	1.0999
< (2,3,14)	120.1487	120.1703	120.1712
< (4,3,14)	118.9495	118.9145	118.9153
< (3,4,9)	114.8069	114.7960	114.7969
< (3,4,11)	122.8746	122.7820	122.7760
< (9,4,11)	122.3185	122.4261	122.4271
< (7,12,18)	110.6601	110.6300	110.6388
< (7,12,19)	110.6595	110.6381	110.6381
< (7,12,20)	110.6845	110.6911	110.6934
< (18,12,19)	107.7257	106.9556	107.7356
< (18,12,20)	108.5096	108.5220	108.5223
< (19,12,20)	108.5081	108.5189	108.5207
τ (13,2,3,14)	-0.0002	0.0000	-0.0002
τ (14,3,4,11)	-0.0028	-0.0028	-0.0028
τ (2,3,4,11)	179.9978	179.9824	179.9978
τ (11,4,9,10)	-179.9975	-179.9988	-179.9976
τ (6,7,12,20)	0.0409	0.0409	0.0409
τ (8,7,12,18)	-59.6279	-59.6002	-59.6202
τ (6,7,12,19)	-120.2900	-120.2875	-120.2975
τ (8,7,12,19)	59.7080	59.5805	59.7005
μ	0.41	0.54	0.55

$a_0 = 4.24 \text{ \AA}$

Çizelge 3.19 Gaz ($\epsilon = 1.00$), DMSO ($\epsilon = 46.70$) ve su fazında ($\epsilon = 78.39$) hesaplanan enerji ve ZPE değerleri

	$\epsilon = 1.00$		$\epsilon = 46.70$		$\epsilon = 78.39$	
	Enerji (Hartree)	ZPE(Hartree)	Enerji (Hartree)	ZPE(Hartree)	Enerji (Hartree)	ZPE(Hartree)
CA	-1111.593556	0.150044	-1111.596564	0.149791	-1111.596562	0.149918
CQ	-925.590382	0.135574	-925.593177	0.135560	-925.593224	0.135560
FA	-754.773554	0.151564	-754.774549	0.151466	-754.774556	0.151474
FQ	-568.769876	0.136987	-568.771151	0.136990	-568.771172	0.136990
NA	-858.655285	0.159740	-858.661970	0.159649	-858.662107	0.159647
NQ	-672.652363	0.145278	-672.658192	0.145383	-672.658296	0.145384
MA	-695.801600	0.191227	-695.802206	0.191147	-695.802222	0.191140
MQ	-509.797873	0.176601	-509.798724	0.176605	-509.798737	0.176605
CA radikali	-1110.940390	0.136185	-1110.942236	0.136150	-1110.942268	0.136152
CQ radikali	-924.963163	0.120157	-924.963496	0.120096	-924.963497	0.120095
FA radikali	-754.120561	0.137631	-754.121093	0.137603	-754.121103	0.137602
FQ radikali	-568.143326	0.121585	-568.143400	0.121543	-568.143399	0.121543
NA radikali	-858.002046	0.145845	-858.006831	0.145942	-858.006931	0.145940
NQ radikali	-672.024633	0.129826	-672.026168	0.129813	-672.026188	0.129821
MA radikali	-695.802019	0.177295	-695.804827	0.177266	-695.804866	0.177266
MQ radikali	-509.800745	0.161196	-509.806429	0.161177	-509.806703	0.161176
H radikali	-0.467533	0.000000	-0.467533	0.000000	-0.467533	0.000000

3.20. Hesaplamada Kullanılan Formüller

Gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda B3LYP/6-31+G** basis seti kullanılarak, her bir yapı için enerji değerleri (E) hesaplandı.

Bu değerler kullanılarak bağ ayrılma enerjisi (BAE) eşitlik 3.1 yardımıyla bulundu (E.Klein ve V.Lukes, 2006; K.Chandra ve T.Uchimar, 2002).

$$BAE = E(\text{ArO} \cdot) + E(\text{H} \cdot) - E(\text{ArOH}) \quad (3.1)$$

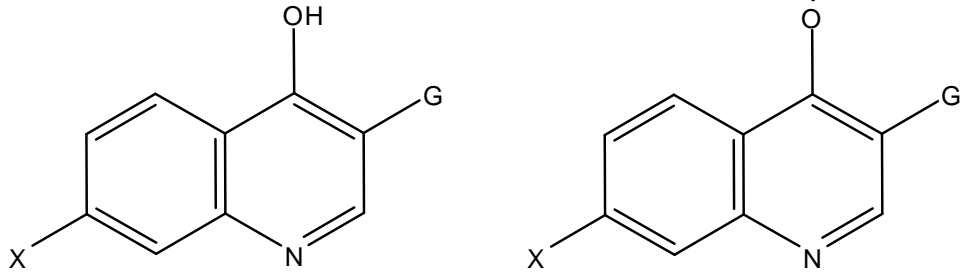
Eşitlik 3.1 ile hesaplanan bağ ayrılma enerjileri Çizelge 3.20 de verilmiştir.

Çizelge 3.20 Gaz ($\epsilon = 1.00$), DMSO ($\epsilon = 46.70$) ve su fazında ($\epsilon = 78.39$) hesaplanan O-H bağı B.A.E ve Δ B.A.E. değerleri

Molekül	$\epsilon = 1.00$		$\epsilon = 46.70$		$\epsilon = 78.39$	
	B.A.E(kcal/mol)	Δ B.A.E.	B.A.E(kcal/mol)	Δ B.A.E.	B.A.E(kcal/mol)	Δ B.A.E.
CA	116.486525	16.70	117.215637	16.68	117.194302	16.64
CQ	100.204482	0.42	101.74941	1.21	101.778276	1.23
FA	116.377912	16.59	116.668449	16.13	116.666566	16.11
FQ	99.784678	0.00	100.538317	0.00	100.552122	0.00
NA	116.532279	16.75	117.724547	17.19	117.747765	17.20
NQ	100.525139	0.74	103.219665	2.68	103.272376	2.72
MA	116.507523	16.72	118.106523	17.57	118.128564	17.58
MQ	101.143256	1.36	104.553566	4.02	104.72345	4.17

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Kinolin, piridin halkasına kaynaşmış bir benzen halkası taşır. 4-hidroksi kinolin ve bunun türevleri bu yapıya 4 konumundan bağlanmış bir OH grubu ve diğer bağlı grupları içerir. Bağlı grupların oluşturduğu indüktif etkiler ve elektronik etkileşimler yapıda bulunan O-H bağını etkileyip, bu bağın bağ ayrılma enerjisini değiştirmektedirler. Bu çalışmada bazı 4-hidroksikinolin türevlerinin özellikleri gaz fazında ve farklı çözücülü ortamlarda incelendi. Bu çalışmada incelenen 4-hidroksikinolin türevleri ve bunların radikalleri:



X: F, Cl, NO₂, CH₃

G: H, COOH

4.1. Gaz Fazındaki Hesaplamalar

Gaz fazındaki hesaplamalarda elektron korelasyon etkisi incelendi. Bu tür bileşiklerde elektron çekici ve elektron verici gruplar arasındaki yük transferi söz konusu olduğundan yapılan hesaplamalarda polarize ve difüz fonksiyonları içeren B3LYP/6-31+G** temel seti kullanıldı.

Yapılan hesaplamalarda 4-Hidroksikinolin türevlerinde OH grubundaki hidrojenin bağ ayrılma enerjisi üzerine bağlı grupların etkisi incelendi, bağlı grubun elektron çekme ya da elektron verme yeteneğine göre bu enerjinin değiştiği görüldü. Bağlı grup olarak -F, -Cl, -NO₂ ve -CH₃ grupları ile hesaplamalar yapılarak bu bağın ayrılmasına bağlı grupların etkisi incelendi.

Gaz fazı için bu moleküllere ait O-H bağının bağ ayrılma enerjileri Çizelge 3.20 de verilmiştir. FQ, CQ, NQ ve MQ için bağ ayrılma enerjileri sırasıyla 99.784678 kcal mol⁻¹, 100.204482 kcal mol⁻¹, 100.525139 kcal mol⁻¹ ve

101.143256 kcal mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara bakılarak karboksil grubu içermeyen yapılarda FQ molekülünden hidrojenin en kolay, MQ molekülünden de en zor ayrıldığı görülür.

Elektron çekme özelliği fazla olan flor atomu yapıda bağlıyken O-H bağının bağ ayrılma enerjisinin en düşük olduğu görüldü. Çünkü flor atomu halkada bulunan elektronları çeker ve bu da halkanın elektron yoğunluğunu azaltır. Halkanın elektron yoğunluğu azaldığından halka kısmi pozitif yüklenir. Bu durum da O-H bağının polarlanmasına neden olur ve hidrojenin kopması kolaylaşır. Elektron verici bir alkil grubu olan CH₃ grubu bağlı olduğunda ise bu bağın bağ ayrılma enerjisinin arttığı görüldü. Bunun nedeni alkil gruplarının rezonans kararlılığı için verebilecek elektronları olmamasına rağmen indüktif olarak halkaya elektron sağlayabilmeleridir. Halkaya sağladıkları bu elektronlarla halkının elektron yoğunluğunu artırarak hidrojenin de daha zor ayrılmasına neden olurlar. Bu durum her iki yapıdaki O-H bağının uzunluklarına bakılarak ta görülebilir. FQ molekülüne ait O-H bağı uzunluğu 1.0257 Å, MQ molekülüne ait O-H bağı uzunluğu da 1.0256 Å olarak bulunmuş ve sırasıyla Çizelge 3.6 ve Çizelge 3.10 gösterilmiştir. FQ molekülündeki O-H bağının MQ molekülündeki O-H bağına göre daha uzun olması bu bağın daha kolay kırılacağı anlamına gelir. Flor ve klorun bağlı olduğu yapılar karşılaştırıldıklarında, flor bağlı olan yapıdan hidrojeni koparmanın klor bağlı yapıya göre daha kolay olduğu yani O-H bağının bağ ayrılma enerjisinin daha düşük olduğu görüldü. Bunun nedeni flor atomunun klor atomundan daha elektronegatif bir atom olmasıdır. Karboksil grubunun bağlı olduğu FA, CA, NA ve MA molekülleri için bağ ayrılma enerjileri sırasıyla 116.377912 kcal mol⁻¹, 116.486525 kcal mol⁻¹, 116.532279 kcal mol⁻¹ ve 116,507523 kcal mol⁻¹ olarak bulundu ve bu değerler Çizelge 3.20 de gösterildi. Bu değerlere bakıldığında elektronegatifliği yüksek olan florun olduğu yapının bağ ayrılma enerjisinin daha düşük olduğu yani hidrojenin bu yapıdan en kolay ayrıldığı görüldü.

Yapıda karboksil grubu bulunduğunda OH grubundaki hidrojenin karbonil grubundaki oksijen ile molekül içi hidrojen bağı yapmasından dolayı O-H bağının bağ ayrılma enerjisinin karboksil grubu bulundurmayan yapılara göre arttığı

görüldü. Örneğin; FQ molekülünün O-H bağı bağ ayrılma enerjisi 99.784678 kcal mol⁻¹, FA molekülünün O-H bağı bağ ayrılma enerjisi 116.377912 kcal mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Enerjiler arasındaki fark açıkça görülmektedir. Burada oluşan hidrojen bağı, kısmi pozitif yüklü hidrojen atomunun karbonil karbonuna bağlı oksijen atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti tarafından çekilmesiyle oluşmuştur. Yine karboksil grubu yapıda bağlıyken de bağlı grupların elektron çekici ya da verici olmasına göre bağ ayrılma enerjilerinin değiştiği gözlemlendi. Elektron çekici bir atom olan flor bağlıyken O-H bağının bağ ayrılma enerjisinin en düşük olduğu görüldü. Bunu sırasıyla klor atomunun, metil grubunun ve nitro grubunun bağlı olduğu yapılar izledi. 4-Hidroksikinolin türevlerin bağ ayrılma enerjileri B3LYP / 6-31+G** temel setiyle gaz fazında yapılan hesaplamalarda bulundu ve Çizelge 3.20 de gösterildi.

4-Hidroksikinolin türevlerinin antioksidatif mekanizması Şekil 1.1 de verildiği gibidir. Tüm bu hesaplamalara bakıldığında ve Şekil 1.1 incelendiğinde, hidrojeni yapısından daha kolay ayıran FQ molekülünün antioksidant aktivitesinin en fazla olduğu söylenebilir. Buna göre 4-Hidroksikinolin türevlerinin gaz fazında antioksidant aktivitelerinin artış sırası aşağıdaki gibi verilebilir.



4.2. Çözücülü Ortamlardaki Hesaplamalar

Aynı moleküller için farklı çözücü ortamlarında da hesaplamalar yapıldı. Çözücü olarak su ($\epsilon=78.39$) ve DMSO ($\epsilon=46.70$) polar çözücüleri kullanıldı. Bu hesaplamalarda da 4-Hidroksikinolin türevlerinde, O-H bağının ayrılmasına bağlı grupların ve çözücü ortamının etkisi incelendi.

Su ve DMSO fazları için bu moleküllere ait O-H bağının bağ ayrılma enerjileri Çizelge 3.20 da verilmiştir. Su fazında ($\epsilon=78.39$) FQ, CQ, NQ ve MQ için bağ ayrılma enerjileri sırasıyla 100.552122 kcal mol⁻¹, 101.778276 kcal mol⁻¹, 103.272376 kcal mol⁻¹ ve 104.723450 kcal mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Karboksil grubunun bağlı olduğu FA, CA, NA ve MA molekülleri için bağ ayrılma enerjileri de sırasıyla 116.666566 kcal mol⁻¹, 117.194302 kcal mol⁻¹, 117.747765 kcal mol⁻¹ ve 118.128564 kcal mol⁻¹ olarak bulundu ve bu değerler Çizelge 3.20 de gösterildi.

DMSO ($\epsilon=46.70$) fazında ise FQ, CQ, NQ ve MQ için bağ ayrılma enerjileri sırasıyla $100.538317 \text{ kcal mol}^{-1}$, $101.749410 \text{ kcal mol}^{-1}$, $103.219665 \text{ kcal mol}^{-1}$ ve $104.553566 \text{ kcal mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Karboksil grubunun bağlı olduğu FA, CA, NA ve MA molekülleri için bağ ayrılma enerjileri de sırasıyla $116.668449 \text{ kcal mol}^{-1}$, $117.215637 \text{ kcal mol}^{-1}$, $117.724547 \text{ kcal mol}^{-1}$ ve $118.106523 \text{ kcal mol}^{-1}$ olarak bulundu ve bu değerler Çizelge 3.20 de gösterildi. Bu sonuçlara bakılarak çözücülü ortamda da FQ molekülünden hidrojenin en kolay ayrıldığı görülür.

Karboksil grubu içermeyen 4-Hidroksikinolin türevleri kendi aralarında karşılaştırıldıklarında elektron çekme özelliği en yüksek olan flor atomu yapıda bağlıyken O-H bağının bağ ayrılma enerjisinin en düşük olduğu, elektron verici bir grup olan CH_3 grubu bağlıyken de O-H bağının bağ ayrılma enerjisinin en yüksek olduğu görüldü. Örneğin su fazında FQ molekülünün bağ ayrılma enerjisi $100.552122 \text{ kcal mol}^{-1}$ iken MQ molekülünün bağ ayrılma enerjisi $104.723450 \text{ kcal mol}^{-1}$ dir. Yani bağ ayrılma enerjisi daha düşük olan FQ molekülünden H atomunu ayırmak daha kolaydır. Yine su fazında aynı moleküllerin O-H bağı uzunluklarına bakıldığında; FQ molekülünün O-H bağının uzunluğu 1.0258 \AA , MQ molekülünün O-H bağının uzunluğu 1.0248 \AA olarak bulunmuş ve sırasıyla Çizelge 3.6 ve 3.10 da gösterilmiştir. Bağ uzunluğu daha kısa olan MQ molekülünden H atomunu koparmak daha zor olacaktır.

Karboksil grubu bulunduran yapılarda da bağlı grupların elektron verici ve çekici olmasına göre bağ ayrılma enerjilerinin değişimi çözücülü ortamlarda da incelendi. Elektron çekici bir atom olan flor atomu bağlıyken O-H bağının ayrılma enerjisinin en düşük olduğu, elektron verici bir grup olan CH_3 grubu bağlıyken de O-H bağının enerjisinin en yüksek olduğu görüldü. Su fazında FA molekülünün bağ ayrılma enerjisi $116.666566 \text{ kcal mol}^{-1}$, MA molekülünün bağ ayrılma enerjisi de $118.128564 \text{ kcal mol}^{-1}$ olarak; DMSO fazında ise FA molekülünün bağ ayrılma enerjisi $116.668449 \text{ kcal mol}^{-1}$, MA molekülünün bağ ayrılma enerjisi de $118.106523 \text{ kcal mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Karboksil grubu bulunduran yapılarda bulundurmeyen yapılara göre O-H bağının bağ ayrılma enerjisinin daha yüksek olduğu ve hidrojenin daha zor ayrıldığı görüldü. Örnek olarak su fazında FA molekülüne ait bağ ayrılma enerjisi 116.666566 kcal mol⁻¹ iken, FQ molekülüne ait bağ ayrılma enerjisi 100.552122 kcal mol⁻¹ olarak bulundu ve Çizelge 3.20 de gösterildi. Bunun nedeni karboksil grubu içeren moleküllerde karbonil karbonuna bağlı oksijen ile O-H grubundaki hidrojenin molekül içi hidrojen bağı yapmasıdır. Bu sonuçlar B3LYP/6-31+G** temel setiyle su ve DMSO fazlarında hesaplandı ve Çizelge 3.20 de gösterildi.

Gaz fazında ve çözücü ortamında yapılan hesaplamalar karşılaştırıldığında aynı moleküller için çözücü ortamında O-H bağının ayrılma enerjilerinin daha büyük olduğu görüldü. Örneğin FQ molekülünün bağ ayrılma enerjisi gaz fazında 99.784678 kcal mol⁻¹, DMSO fazında 100.538317 kcal mol⁻¹ ve su fazında 100.552122 kcal mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Bunun nedeni çözücü olarak kullanılan su ($\epsilon=78.39$) ve DMSO ($\epsilon=46.70$) nun ortaklanmamış elektron çifti içeren oksijenlerinin 4-Hidroksikinolin türevlerinde bulunan O-H grubu hidrojeni ile moleküller arası hidrojen bağı yapmış olmasıdır.

4-Hidroksikinolin türevlerinin dipol moment değişimleri de gaz ($\epsilon=1.00$) , DMSO ($\epsilon=46.70$) ve su ($\epsilon=78.39$) çözücü ortamlarında incelenmiş, sonuçlar Çizelge 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18 de verilmiştir. Dipol momentlerdeki artma çözücülü ortamlara geçildiğinde daha belirgindir. Örneğin, CA molekülünün dipol momentleri gaz ($\epsilon=1.00$) fazında 1.92 D, DMSO ($\epsilon=46.70$) fazında 2.37 D ve su ($\epsilon=78.39$) fazında 2.39 D dir. Benzer değişimler diğer bileşiklerde de gözlenmiştir. Dipol momentlerdeki bu değişim çözücü ile çözünen arasındaki dipol-dipol etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Bütün bu hesaplamalara bakıldığında ve Şekil 1.1 incelendiğinde, su ve DMSO lu ortamlarda hidrojeni yapısından daha kolay ayıran FQ molekülünün antioksidant aktivitesinin en fazla olduğu söylenebilir. Buna göre 4-Hidroksikinolin türevlerinin su ve DMSO fazlarında antioksidatif aktivitelerinin sırası aşağıdaki gibi öngörülebilir.

DMSO ($\epsilon=46.70$) lu ortam;

FQ>CQ>NQ>MQ>FA>CA>NA>MA

Su ($\epsilon=78.39$) lu ortam;

FQ>CQ>NQ>MQ>FA>CA>NA>MA

5. KAYNAKLAR

1. Akkuş İdris, 1995. Serbest Radikaller ve Fizyopatolojik Etkileri: Mimoza Yayınları., Konya
2. Arıcıoğlu Aysel, 1994. Serbest Oksijen Radikalleri Ve Hücre Hasarı: 2/3 P: 139- 242
3. Asit K. Chandra and Tadafumi Uchimaru, 2002. The O-H bond dissociation energies of substituted phenols and proton affinities of substituted phenoxide ions: A DFT study, *Int. J. Mol. Sci.*, 3, 407-422
4. Barber, D,A., Harris, S,R., 1994. Oxygen free radicals and antioxidants: A review. *Am. Pharmavy.* 34(9), 26-35.
5. Basaga, H,S., 1990. Biochemical aspects of free radicals: *Biochem. Cell Biol.* 68, 989-998.
6. Bast, A., Haenen, G,R,M,M., Doelman C,J,A., 1991. Oxidants and antioxidants: State of the art. *Am. J. Med.*, 91, 3625-3635.
7. Brunori, M., Rotilio, G., 1984. Biochemistry of oxygen radical species: *Method. Enzymol.*, 105,22-35.
8. Campanella L, Bonanni A, Tomassetti M., 2003. Determination of the antioxidant capacity of samples of different types of tea, or of beverages based on tea or other herbal products, using a superoxide dismutase biosensor: *J Pharm Biomed Anal.* 32 (4-5),725-736.
9. Cheeseman, K,H., Slater, T,F., 1993. An introduction to free radical biochemistry: *Br. Med. Bull.* 49(3),479-480.
10. Erden, M., 1992. Serbest radikaller: *T. Klin. Tıp Bilimleri Dergisi.* 12, 201-207.
11. Erik Klein , Vladimir Lukes, 2006. Study of gas-phase O–H bond dissociation enthalpies and ionization potentials of substituted phenols Applicability of ab initio and DFT/B3LYP methods: *Chemical Physics* 330, 515–525.
12. Erik Klein , Vladimir Lukes, 2006. DFT/B3LYP study of O–H bond dissociation enthalpies of para and meta substituted phenols: Correlation with the phenolic C–O bond length: *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 767, 43–50

13. Foresman J.B., Frisch A., 1996. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: 2nd ed., Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA
14. Fridovich I., 1986. Superoxide dismutases: Adx. Enzymol. 58, 61-64
15. Gabriel da Silva, Chiung-Chu Chen, Joseph W. Bozzelli, 2006. Bond dissociation energy of the phenol OAH bond from ab initio calculations: Chemical Physics Letters 424, 42-45
16. Garuti L., Roberti M., Cermelli C., 1999. Bioorg. Med. Chem. Lett. 9, 2525
17. Halliwell B., Gutteridge J. M., 1984. Lipid peroxidation, oxygen radicals, cell damage and antioxidant therapy: The Lancet 1396, 97
18. Halliwell, B., Gutteridge, J. M., 1989. Oxygen radicals and singlet oxygen: Free radicals in biology and medicine: Oxford, Clarendon. 93-109.
19. Halliwell B, 1991. Reactive oxygen species in living systems: Source, Biochemistry and role in human disease: Am. J. Med., 91(3c):145 – 225
20. Halliwell B., Gutteridge J.M., Cross C.E., 1993. Free radicals, antioxidants and human disease: where are we now?: J Lab Clin Med. 119(6), 598-613.
21. Halliwell B., 1994. Free radicals, antioxidants, and human disease: Curiosity, cause, or consequence?: The Lancet. 344, 721-24.
22. Hochstein P., 1988. the nature of oxidant and antioxidant systems in the inhibition of mutation and cancer: Mut. Res. 202, 363-75
23. Igari T., Kaneda H., Hourichi S., 1982. A remarkable increase of superoxide dismutase activity in synovial fluid of patient with rheumatoid arthritis: Clin Orthop and Related Research 162, 282-287.
24. Iwasa K., Moriyasu M., Tachibana Y., Hye-Sook K., Wataya Y., Wiegrebe W., Bastow K.F., Cosentino L.M., Kozuka M., Kuo-Hsiung L., 2001. Bioorg. Med. Chem. 9, 2871.
25. Karbownik M., Reiter R.J., 2000. Antioxidative effects of melatonin in protection against cellular damage caused by ionizing radiation: Experimental Biology and Medicine. 225, 9-22.
26. Ko Km, Lam By., 2002. Schisandrin B protects against tert-butylhydroperoxide induced cerebral toxicity by enhancing glutathione antioxidant status in mouse brain: Mol Cel Biochem, 238 (1-2):181-6.

27. Markesbery W.R., 1997. Oxidative Stress Hypothesis in Alzheimer' s Disease: Free radical in biology and medicine, 23(1),134-147.
28. Mccord J.M., Day E.D., 1978. Superoxide depent production of hydroxyl radical catalyzed by iron – EDTA complex: FEBS Letters, 86(1), 139-142.
29. Mccord J.M., 1985. Oxygen derived free radicals in postichemic tissue injury: New Engl. J. Med. 17, 159-163.
30. Mccord J. M., 1993. Human disease, free radicals, and the oxidant/antioxidant balance: Clin. Biochem. 26, 351- 357.
31. Nielsen F., Mikkelsen B., Nielsen J., Andersen H., Grandjean P., 1997. Plasma malondialdehyde as biomarker for oxidative stres: reference interval and effects of life-style factors: Clin Chem., 43 (7):1209-1
32. Onsager L., 1936, J. Am Chem. Soc., 58, 1486.
33. Pozharskii A. F., Soldatenkov A.T., Katritzky A.R., 1997. Heterocycles in life and society: Wiles, Chichester.
34. Reiter R.J., 1998. Oxidative damage in the central nervous system: Protection by melatonin: Progress in Neurobiology. 56, 359-384.
35. Rinaldi D., Ruiz-Lopez, Rivail J.L., 1983. Ab initio SCF calculations on electrostatically solvated molecules using a deformable three axes ellipsoidal cavity: J.Chem. Phys., 78-834-838.
36. Rivail, J.L.,Terry B., Rinaldi D.,Ruiz-Lopez, 1985. Liquid state quantum chemistry: A cavity model: J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 120, 387.
37. Salin MI, Mccard J. M. 1975. Free radical and inflammation: Protection of phagocytosing leukocytes by superokside dismutase: J Clin Invest, 56, Nov. 1319
38. Simonian N. A., Coyle J. T., 1996. Oxidative stress in neurodegenerative diseases: Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol. 36, 83-106.
39. Spallholz J., 1990. Slenium and glutation peroxidase: Essential nutrient and antioxidant component of the immune systems: Adv Exp Med Biol, 262:145-58
40. Tunalı N. K., ve Özkar S., 1993. Anorganik Kimya: İkinci Baskı, Gazi Üniversitesi Yayın No: 185, Ankara

41. Winrow V. R., Winyard P. G., Morris C. J., Blake D. R., 1993. Free radicals in inflammation: Second messengers and mediators of tissue destruction: *Dr MED Bull.*, 49, 506-522.
42. Wong M. W., Wiberg K. B. and Frisch M. J., 1992. Solvent effect 2. medium effect on the structure, enegy, charge density, and vibrational frequencies of sulfamic acid: *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 523-529.
43. Yıldız M., Çiçek E., 2004. İyonize radyasyonun biyolojik etkileri. *Sendrom*
44. Zai-Qun Liu, Xu-Yang Luo, Guo-Zong Liu, Qing-Wen Liu, 2003. Including 4-Hydroxyquinoline derivatives into β -Cyclodextrin to form complexes affects their antioxidative effect on free-radical induced hemolysis of human erythrocytes: *QSAR Comb. Sci.* 22
45. Zeng Hh, Tu Pf, Zhou K, Wang H, Wang Bh, Lu Jf., 2001. Antioxidant properties of phenolic diterpenes from *rosmarinus officinalis*: *Acta Pharmacol Sin.* 22(12):1094-8.

6. ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Sivas' ta doğdu. İlk ve ortaokulu Kocaeli' de, liseyi Sivas' ta bitirdi. 2000 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2004 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. 2005 yılında Türkiye' nin ilk ve tek lens fabrikası olan Anadolu Tıp Teknolojileri A.Ş' de kimyager olarak göreve başladı. Halen aynı fabrikadaki görevine devam etmektedir.

Hanefi Alper ÇEPKEN