

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

**BAZI FLAVONOİD MOLEKÜLLERİNİN METAL İYONLARI  
İLE ETKİLEŞİMİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FATİH YALÇIN**

**DENİZLİ, AĞUSTOS - 2019**

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



**BAZI FLAVONOİD MOLEKÜLLERİNİN METAL İYONLARI  
İLE ETKİLEŞİMİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FATİH YALÇIN**

**DENİZLİ, AĞUSTOS - 2019**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

FATİH YALÇIN tarafından hazırlanan “BAZI FLAVONOİD MOLEKÜLLERİNİN METAL İYONLARI İLE ETKİLEŞİMİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 02.08.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Dr. Öğr. Ü. Aslı ÖZTÜRK KIRAZ

Üye  
Prof. Dr. İzzet KARA  
Pamukkale Üniversitesi

Üye  
Doç. Dr. Cemal PARLAK  
Ege Üniversitesi

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
04/09/2019 tarih ve 35/38... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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

**FATİH YALÇIN**



## ÖZET

**BAZI FLAVONOİD MOLEKÜLLERİNİN METAL İYONLARI İLE  
ETKİLEŞİMİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FATİH YALÇIN  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI:DR. ÖĞR. Ü. ASLI ÖZTÜRK KİRAZ)**

**DENİZLİ, AĞUSTOS - 2019**

Bu tez çalışmasında bazı flavonoidlerin (Kuersetin, Luteolin, Mirisetin) metallere ( $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ) oluşturduğu etkileşimleri teorik olarak incelendi. Flavonoidlerle ilgili literatürde birçok çalışma yapılmış ve metallere etkileşimleri incelenmiştir. Bu çalışmada metal iyonları olarak  $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  seçilmesinin sebebi flavonoidlerin bu metal iyonları ile oluşturduğu bileşiklerin antioksidan özellik göstermesidir.

Hesaplamalarda modelleme programı olarak GaussView 6.0 programı ve Gaussian 16 paket programı kullanılmıştır. Moleküllerin yapısal değerleri yoğunluk fonksiyonel teorisi / Becke-3-Lee-Yang-Parr (DFT / B3LYP) kullanılarak 6-31++G(d,p) baz seti ile taban durumunda hesaplandı.

Moleküllerin geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları), HOMO-LUMO (en yüksek dolu moleküler orbital-en düşük boş moleküler orbital) enerjileri, HOMO-LUMO enerji değerlerinden yola çıkarak elektronik yapı parametreleri (elektronegatiflik, iyonizasyon potansiyel, elektron ilgisi, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık), elektrostatik potansiyel yüzeyler (ESP) ve doğal bağ orbital (NBO) analizleri hesaplanarak sonuçları değerlendirildi.

**ANAHTAR KELİMELELER: FLAVONOİD, DFT, NBO, ESP, KUERSETİN,  
LUTEOLIN, MİRİSETİN**

## **ABSTRACT**

### **A THEORETICAL INVESTIGATION OF THE INTERACTIONS BETWEEN SOME FLAVONOID MOLECULES AND METAL IONS**

**MSC THESIS**

**FATİH YALÇIN**

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**PHYSICS**

**(SUPERVISOR:DR. ÖĞR. Ü. ASLI ÖZTÜRK KİRAZ)**

**DENİZLİ, AUGUST 2019**

In this study, the interactions of some flavonoids (quercetin, luteolin, myricetin) with metal ions ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ) were theoretically examined. Many studies have been performed by the flavonoids and their interactions with metal ions in the literature. In this search,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  and  $\text{Cu}^{+2}$  were chosen as the metal ions because of the antioxidant properties of the compounds formed by flavonoids with these metal ions.

Geometric and electronic properties were examined by using density functional theory (DFT) / Becke-3-Lee Yang-Parr (B3LYP) method with 6-31++G(d,p) basis set. Gaussian 16 package and GaussView 6.0 modelling programs were used in the calculations.

The geometric parameters (bond lengths, bond angles), highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies, electronic parameters (electronegativity, ionization potential, electron affinity, chemical hardness and chemical softness) based on HOMO-LUMO energies, electrostatic potential surfaces (ESP) and natural bond orbital (NBO) analysis were calculated and results were evaluated.

**KEYWORDS: FLAVONOİD, DFT, NBO, ESP, QUERCETIN, LUTEOLIN, MYRICETIN,**

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ .....	v
KISALTMALAR ve SEMBOLLER LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Kuersetin (Quercetin) .....	4
1.2 Luteolin .....	5
1.3 Mirisetin (Myricetin).....	6
<b>2. GENEL BİLGİLER .....</b>	<b>7</b>
2.1 Kuantum Mekaniksel Hesaplama Yöntemleri.....	7
2.1.1 Schrödinger Denklemi .....	7
2.1.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi .....	9
2.1.2.1 Kohn- Sham Denklemleri .....	10
2.1.2.2 Değiş Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli .....	12
2.2 Gaussian 16 Paket Programı.....	13
<b>3. HESAPLAMA YÖNTEMLERİ.....</b>	<b>15</b>
3.1 Geometri Optimizasyonu .....	15
3.2 Moleküler Orbitaller (MO) ve HOMO (En Yüksek Dolu Orbital(Highest Occupied Molecular Orbital)) – LUMO (En Düşük Boş Orbital ( Lowest Unoccupied Molecular Orbital)) .....	16
3.3 Doğal Bağ Orbital Analizi (Natural Bond Orbital Analysis (NBO Analizi)) .....	19
3.4 Elektrostatik Yüzey Potansiyeli (ESP).....	20
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>22</b>
4.1 KUERSETİN .....	22
4.1.1 Kuersetin Fe <sup>+2</sup> Şelasyonu.....	37
4.1.2 Kuersetin Co <sup>+2</sup> Şelasyonu .....	51
4.1.3 Kuersetin Cu <sup>+2</sup> Şelasyonu .....	64
4.2 LUTEOLİN .....	78
4.2.1 Luteolin Fe <sup>+2</sup> Şelasyonu.....	92
4.2.2 Luteolin Co <sup>+2</sup> Şelasyonu .....	106
4.2.3 Luteolin Cu <sup>+2</sup> Şelasyonu .....	120
4.3 MİRİSETİN .....	134
4.3.1 Mirisetin Fe <sup>+2</sup> Şelasyonu .....	148
4.3.2 Mirisetin Co <sup>+2</sup> Şelasyonu .....	163
4.3.3 Mirisetin Cu <sup>+2</sup> Şelasyonu .....	177
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>192</b>
<b>6. KAYNAKLAR.....</b>	<b>194</b>
<b>7. ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>198</b>

# ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

Şekil 1.1: Flavonoidlerin en genel yapısal görünümü.....	1
Şekil 1.2: Flavonoidler ile metal iyonlarının etkileşimi.....	2
Şekil 1.3: Farklı sınıftaki flavonoidlerin yapısal görünümleri.....	4
Şekil 1.4: Kuersetin moleküler yapısı.....	4
Şekil 1.5: Luteolin moleküler yapısı.....	6
Şekil 1.6: Mirisetin molekülünün kimyasal yapısı.....	6
Şekil 4.7: Kuersetin molekülünün geometrik yapısı.....	22
Şekil 4.8: Kuersetin molekülünün HOMO-LUMO gösterimi.....	26
Şekil 4.9: Kuersetin molekülünün ESP gösterimi.....	27
Şekil 4.10: Kuersetin $Fe^{+2}$ molekülünün geometrik yapısı.....	37
Şekil 4.11: Kuersetin $Fe^{+2}$ molekülünün HOMO-LUMO gösterimi.....	40
Şekil 4.12: Kuersetin $Fe^{+2}$ molekülünün ESP gösterimi.....	41
Şekil 4.13: Kuersetin $Co^{+2}$ molekülünün geometrik yapısı.....	51
Şekil 4.14: Kuersetin $Co^{+2}$ molekülünün HOMO-LUMO gösterimi.....	54
Şekil 4.15: Kuersetin $Co^{+2}$ molekülünün ESP gösterimi.....	55
Şekil 4.16: Kuersetin $Cu^{+2}$ molekülünün geometrik yapısı.....	64
Şekil 4.17: Kuersetin $Cu^{+2}$ molekülünün HOMO-LUMO gösterimi.....	67
Şekil 4.18: Kuersetin $Cu^{+2}$ molekülünün ESP gösterimi.....	68
Şekil 4.19: Luteolin molekülünün geometrik yapısı.....	78
Şekil 4.20: Luteolin molekülünün HOMO-LUMO gösterimi.....	81
Şekil 4.21: Luteolin molekülünün ESP gösterimi.....	82
Şekil 4.22: Luteolin $Fe^{+2}$ molekülünün geometrik yapısı.....	92
Şekil 4.23: Luteolin $Fe^{+2}$ molekülünün HOMO-LUMO gösterimi.....	95
Şekil 4.24: Luteolin $Fe^{+2}$ molekülünün ESP gösterimi.....	96
Şekil 4.25: Luteolin $Co^{+2}$ molekülünün geometrik yapısı.....	106
Şekil 4.26: Luteolin $Co^{+2}$ molekülünün HOMO-LUMO gösterimi.....	109
Şekil 4.27: Luteolin $Co^{+2}$ molekülünün ESP gösterimi.....	110
Şekil 4.28: Luteolin $Cu^{+2}$ molekülünün geometrik yapısı.....	120
Şekil 4.29: Luteolin $Cu^{+2}$ molekülünün HOMO-LUMO gösterimi.....	123
Şekil 4.30: Luteolin $Cu^{+2}$ molekülünün ESP gösterimi.....	124
Şekil 4.31: Mirisetin molekülünün geometrik yapısı.....	134
Şekil 4.32: Mirisetin molekülünün HOMO-LUMO gösterimi.....	137
Şekil 4.33: Mirisetin molekülünün ESP gösterimi.....	138
Şekil 4.34: Mirisetin $Fe^{+2}$ molekülünün geometrik yapısı.....	148
Şekil 4.35: Mirisetin $Fe^{+2}$ molekülünün HOMO-LUMO gösterimi.....	151
Şekil 4.36: Mirisetin $Fe^{+2}$ molekülünün ESP gösterimi.....	152
Şekil 4.37: Mirisetin $Co^{+2}$ molekülünün geometrik yapısı.....	163
Şekil 4.38: Mirisetin $Co^{+2}$ molekülünün HOMO-LUMO gösterimi.....	166
Şekil 4.39: Mirisetin $Co^{+2}$ molekülünün ESP gösterimi.....	167
Şekil 4.40: Mirisetin $Cu^{+2}$ molekülünün geometrik yapısı.....	177
Şekil 4.41: Mirisetin $Cu^{+2}$ molekülünün HOMO-LUMO gösterimi.....	180
Şekil 4.42: Mirisetin $Cu^{+2}$ molekülünün ESP gösterimi.....	181



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

Tablo 1: Kuersetin Bağ Uzunlukları .....	23
Tablo 2: Kuersetin Bağ Açıları .....	23
Tablo 3: Kuersetin molekülü elektronik yapı parametreleri .....	25
Tablo 4: Kuersetin Molekülü NBO Analizleri.....	29
Tablo 5: Kuersetin Fe <sup>+2</sup> Molekülü Bağ Uzunlukları.....	38
Tablo 6: Kuersetin Fe <sup>+2</sup> Molekülü Bağ Açıları.....	38
Tablo 7: Kuersetin Fe <sup>+2</sup> molekülü elektronik yapı parametreleri .....	39
Tablo 8: Kuersetin Fe <sup>+2</sup> molekülü NBO Analizi.....	43
Tablo 9: Kuersetin Co <sup>+2</sup> Molekülü Bağ Uzunlukları .....	52
Tablo 10: Kuersetin Co <sup>+2</sup> Molekülü Bağ Açıları .....	52
Tablo 11: Kuersetin Co <sup>+2</sup> molekülü elektronik yapı parametreleri.....	53
Tablo 12: Kuersetin Co <sup>+2</sup> molekülü NBO Analizi.....	56
Tablo 13: Kuersetin Cu <sup>+2</sup> Molekülü Bağ Uzunlukları .....	65
Tablo 14: Kuersetin Cu <sup>+2</sup> Molekülü Bağ Açıları .....	65
Tablo 15: Kuersetin Cu <sup>+2</sup> molekülü elektronik yapı parametreleri.....	66
Tablo 16: Kuersetin Cu <sup>+2</sup> molekülü NBO Analizi .....	70
Tablo 17: Luteolin Bağ Uzunlukları .....	78
Tablo 18: Luteolin Bağ Açıları .....	79
Tablo 19: Luteolin molekülü elektronik yapı parametreleri .....	80
Tablo 20: Luteolin NBO Analizleri .....	84
Tablo 21: Luteolin Fe <sup>+2</sup> Bağ Uzunlukları .....	93
Tablo 22: Luteolin Fe <sup>+2</sup> Bağ Açıları .....	93
Tablo 23: Luteolin Fe <sup>+2</sup> molekülü elektronik yapı parametreleri .....	94
Tablo 24: Luteolin Fe <sup>+2</sup> NBO Analizleri .....	98
Tablo 25: Luteolin Co <sup>+2</sup> Bağ Uzunlukları.....	107
Tablo 26: Luteolin Co <sup>+2</sup> Bağ Açıları.....	107
Tablo 27: Luteolin Co <sup>+2</sup> molekülü elektronik yapı parametreleri.....	108
Tablo 28: Luteolin Co <sup>+2</sup> NBO Analizleri.....	112
Tablo 29: Luteolin Cu <sup>+2</sup> Bağ Uzunlukları.....	121
Tablo 30: Luteolin Cu <sup>+2</sup> Bağ Açıları.....	121
Tablo 31: Luteolin Cu <sup>+2</sup> molekülü elektronik yapı parametreleri.....	122
Tablo 32: Luteolin Cu <sup>+2</sup> NBO Analizleri.....	126
Tablo 33: Mirisetin Bağ Uzunlukları .....	135
Tablo 34: Mirisetin Bağ Açıları .....	135
Tablo 35: Mirisetin molekülü elektronik yapı parametreleri .....	136
Tablo 36: Mirisetin NBO Analizleri .....	140
Tablo 37: Mirisetin Fe <sup>+2</sup> Bağ Uzunlukları .....	149
Tablo 38: Mirisetin Fe <sup>+2</sup> Bağ Açıları .....	149
Tablo 39: Mirisetin Fe <sup>+2</sup> molekülü elektronik yapı parametreleri .....	150
Tablo 40: Mirisetin Fe <sup>+2</sup> NBO Analizleri .....	154
Tablo 41: Mirisetin Co <sup>+2</sup> Bağ Uzunlukları.....	164
Tablo 42: Mirisetin Co <sup>+2</sup> Bağ Açıları.....	164
Tablo 43: Mirisetin Co <sup>+2</sup> molekülü elektronik yapı parametreleri.....	165
Tablo 44: Mirisetin Co <sup>+2</sup> NBOAnalizleri.....	169
Tablo 45: Mirisetin Cu <sup>+2</sup> Bağ Uzunlukları.....	178

Tablo 46: Mirisetin Cu <sup>+2</sup> Bağ Açıları.....	178
Tablo 47: Mirisetin Cu <sup>+2</sup> molekülü elektronik yapı parametreleri.....	179
Tablo 48: Mirisetin Cu <sup>+2</sup> NBO Analizi.....	183

## KISALTMALAR ve SEMBOLLER LİSTESİ

<b>Ab Initio</b>	: Temel ilkelere dayanan kuantum kimyasal hesaplamalar
<b>B3LYP</b>	: Lee-Yang-Parr korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu
<b>BD</b>	: İki merkez arasındaki bağ
<b>CR</b>	: Çekirdeğin varlığı
<b>DFT</b>	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density functional theory)
<b>ESP</b>	: Elektrostatik Potansiyel
<b>GGA</b>	: Generalized Gradient Approximation
<b>HOMO</b>	: Highest occupied molecular orbitals
<b>LUMO</b>	: Lowest unoccupied molecular orbitals
<b>LDA</b>	: Local-density approximations
<b>LP</b>	: Valens serbest elektron çifti
<b>NBO</b>	: Doğal bağ orbitali
<b>RY</b>	: Ekstra-valans Rydberg
<b>A</b>	: Elektron İlgisi
<b>C</b>	: Karbon atomu
<b>Co</b>	: Kobalt
<b>Cu</b>	: Bakır
$\Delta E$	: Molekülün iki enerji seviyesi arasındaki fark
$E_n$	: Enerji özdeğerleri
$E^2$	: Kararlılık Enerjisi
<b>Fe</b>	: Demir
<b>H</b>	: Hidrojen atomu
$H$	: Hamiltonyen operatörü
$I$	: İyonlaşma Potansiyeli
$\mu$	: Dipol moment
$n(\vec{r})$	: Elektron yoğunluğu
$\eta$	: Kimyasal Sertlik
$\nabla$	: Nabla operatörü
<b>O</b>	: Oksijen atomu
$\psi$	: Dalga fonksiyonu
$\psi_e$	: Elektronik dalga fonksiyonu
$S$	: Kimyasal Yumuşaklık
$t$	: Zaman
$T_e$	: Elektronların kinetik enerjisi
$T_n$	: Çekirdeğin kinetik enerjisi
$V_{e-e}$	: Elektronlar arası etkileşim potansiyeli
$V_{e-n}$	: Elektron çekirdek arası etkileşim potansiyeli
$V_H$	: Hartree potansiyeli
$V_{n-n}$	: Çekirdekler arası etkileşim potansiyeli
$\chi$	: Elektronegatiflik
$\chi_n$	: Nükleer dalga fonksiyonu

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışmam süresince bana danışmanlık eden, ilgi ve desteğini esirgemeyen ve tezin tamamlanması için beni teşvik eden değerli hocam Dr. Öğr. Ü. Aslı ÖZTÜRK KİRAZ'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez dönemim süresince yorumlarından ve önerilerinden faydalandığım saygıdeğer hocam Sn. Prof. Dr. İzzet KARA'ya, Doç. Dr. Cemal PARLAK'a ve bu tez çalışması için bize ilham veren Prof. Dr. Ramazan MAMMADOV'a teşekkür ederim.

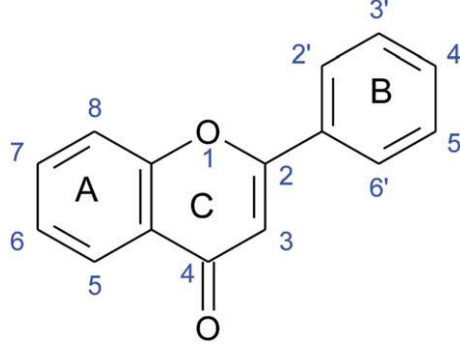
Her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini benden hiç esirgemeyen babama, anneme ve çok değerli geniş aileme sonsuz teşekkür ederim.

Kendisini kardeşim gibi gördüğüm değerli arkadaşım Serkan KAYA'ya bana vermiş olduğu desteklerden dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Bu süre zarfında hayatıma giren, beni hep destekleyen, motive eden ve sabır gösteren, sonunu evlilikle taçlandırdığımız canım eşim Fatma EKİN YALÇIN'a sonsuz teşekkür eder yazdığım bu tezi kendisine bir teşekkür vesilesi olarak ithaf ederim.

# 1. GİRİŞ

Flavonoidler çoğu bitkilerde bulunan düşük moleküler ağırlıklı polifenolik bileşiklerdir. Özellikle bitkilerdeki yeşil, turuncu, kırmızı pigmentlerden sorumlu yapılar olarak tanımlanırlar.

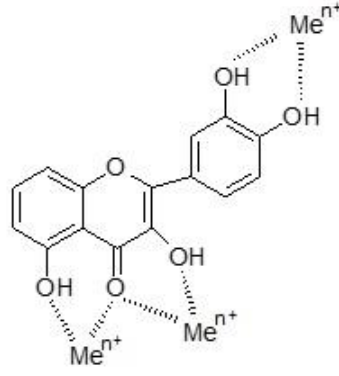


**Şekil 1.1:** Flavonoidlerin en genel yapısal görünümü.

En belirgin özellikleri antioksidan ve iltihap karşıtı etkisi olan bu besin maddeleri ayrıca sebze ve meyvelere canlı renk vermesiyle bilinir. Yüksek antioksidan etkisi dolayısı ile kanser ve kalp hastalıklarına karşı yüksek etkili koruyucu olarak kabul edilirler. Sinir hücrelerini oksidasyondan ve serbest radikallerin zararlarından korudukları için vücudumuz açısından oldukça önemli bileşiklerdir.

Serbest radikaller, elektronlarından birini kaybetmiş ve bir oksijen atomu içeren moleküllerdir. Serbest radikaller, DNA'ya saldırarak, DNA'da fonksiyon bozukluklarına, kanserlere, atardamarların sertleşmesine, kalp krizine ve felçlere yol açabilirler.

Flavonoidler reaktif serbest radikalleri tutarak ve flavonoidlerin metallere şelasyonu oksidatif hasarı önler (Dernek ve diğ., 2004).



Şekil 1.2: Flavonoidler ile metal iyonlarının etkileşimi.

Flavonoidler ve diğer bitki fenoliklerinin süperoksit, alkoksil, peroksil ve nitrik oksit gibi radikalleri temizleme, demir ve bakır şelasyonu,  $\mu$ -tokoferol rejenerasyonu foksiyonlarına ek olarak; vazodilatatör, immünstimülan, antiallerjik, östrojenik, antiviral etkileri de söz konusudur.

Flavonoidler metalleri çeşitli oranlarda olmak üzere metal:flavonoid şeklinde bağlayabilirler. Bazı flavonoidlerin antioksidan özellikleri demir ve bakır gibi metallerin şelasyonu sayesinde ortaya çıkabilir. Metal iyonlarının hareketleri Fenton reaksiyonunda kritik kofaktörlerdir, böylece onların flavonoidlerle şelasyonu, bu tip reaksiyonlar için metalleri kullanılmaz yapar (Cheng ve Breen 2000).

Flavonoidlerin antioksidan ve metallerle redoks aktiviteye sahip olmaları flavonoidlerin insan sağlığı açısından önemli bir yere getirmektedir. Flavonoidler antioksidan özelliklerinin yanında prooksidan özelliklere de sahiptirler (Cao ve diğ. 1997). Flavonoidlerin prooksidan aktiviteleri molekül yapılarındaki hidroksil gruplarının sayısı ile orantılı oldukları düşünülmektedir. Hanasaki ve çalışma arkadaşları mono ve di-hidroksi flavonoidlerin belirlenebilir prooksidan aktivite göstermemelerine karşın özellikle B- halkasında bulunan pek çok sayıda hidroksil yapılarının fenton sistemi içinde hidroksil radikal oluşumunu artırmaktadır. Hidroksil (OH) gruplarının glikozitler ve metil moleküllerine dönüşmeleri, flavonoidlerin prooksidan davranışlarını azaltıcı etki gösterir (Hanasaki ve diğ. 1994).  $H_2O_2$  ve  $Fe^{+2}$  arasındaki reaksiyon sonucunda hidroksil radikalleri oluşur. Oluşan bu serbest radikaller ise çevrelerindeki biyomoleküllerin oksidasyonunu sağlar. Bu tip reaksiyonlara fenton reaksiyonları denir. Canlı metabolizmalarında yüksek

reaktivitede hidroksil radikallerinin oluşması, fenton reaksiyonlarının önemli etkenlerindedir. Fenton reaksiyonlarında hidroksil radikal ürünleri, ortamdaki demir (II) ve bakır (II) iyonlarının konsantrasyonlarıyla doğrudan ilişkilidir (Heim ve diğ. 2002).

Bilindiği gibi reaktif oksijen türleri (ROS) singlet oksijen, süperoksit radikali, hidrojen peroksit, hidroksil radikali ve nitrik oksit stabil olmayan ve ekstrem bir şekilde reaktif olan bileşiklerdir. Oksidatif stresin sebep olduğu reaktif oksijen türleri de çeşitli kardiyovasküler hastalıkların gelişimi ve ilerlemesinde ortaya çıkan patolojik göstergeler olarak kabul edilmektedir. Flavonoidlerin biyoaktivitelerini ve araştırmalarla ortaya çıkan etki mekanizmalarını daha ayrıntılı bir şekilde ele alabiliriz:

- 1- Flavonoidler öncelikle ROS oluşumunu engelleyerek antioksidan etkilerini gösterebilirler,
- 2- ROS 'i direkt olarak uzaklaştırabilirler,
- 3- Dolaylı (İndirekt) olarak hücrelerin antioksidan enzimlerini arttırma ve lipofilik antioksidanları koruma yoluyla fonksiyon yaparlar.

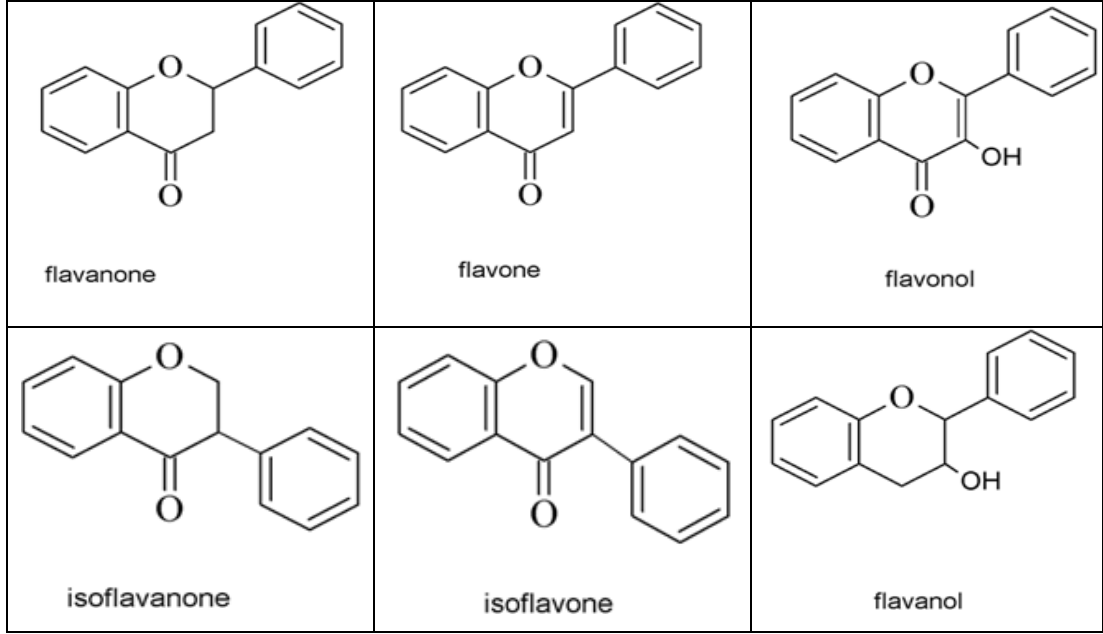
ROS oluşumunun engellenmesi için başlıca 3 önemli fonksiyonları vardır:

- 1-Metal şelasyonu yaparak redoks reaksiyonlarının önlenmesi
- 2-Ksantin oksidaz enzim inhibisyonu
- 3-NADPH oksidaz enzim inhibisyonu

Çeşitli fizyopatolojik koşullardaki doku hasarında, enflamasyonda, koroner kalp hastalıklarında hatta antikanserojen aktiviteleri araştıran çeşitli çalışmalarla flavonoidlerin organizmadaki koruyucu rollerinin daha ayrıntılı bir şekilde ele alınması önemlidir (Birman 2012).

Flavonoidler, C ( $\gamma$ -pyranon) halkasındaki oksidasyon derecesine bağlı olarak flavon, flavonol, flavonon gibi çeşitli alt kategorilere ayrılırlar (Kasprzak ve diğ. 2015).

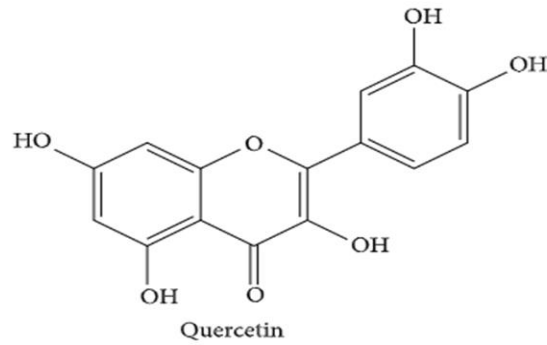
Bu tez çalışmasında flavon grubundan olan luteolin, flavonol grubundan olan kuersetin (quercetin) ve mirisetin (myricetin) yapıları üzerinde durulacak ve bu yapıların metal iyonları ( $Fe^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Co^{+2}$ ) ile olan etkileşimleri teorik olarak incelenecektir.



Şekil 1.3: Farklı sınıftaki flavonoidlerin yapısal görünümleri.

### 1.1 Kuersetin (Quercetin)

Kuersetin meyve ve sebzelerde bulunan hem mental hem fiziksel yönden performans artıran ve enfeksiyon riskini azaltan eşsiz biyolojik özelliklere sahip flavonol grubuna dahil bir flavonoidtir (Davis ve diğ. 2009).



Şekil 1.4: Kuersetin moleküler yapısı



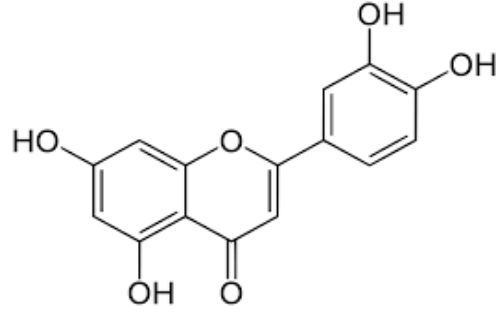
Bu özellikler, anti-kanserojen, anti-enflamatuar, antiviral, antioksidan ve psikostimulan aktiviteleri, ayrıca lipid peroksidasyonunu, trombosit agregasyonunu ve kılcal geçirgenliği önleme kabiliyetini içeren genel sağlık ve hastalık direncine yönelik potansiyel faydaların temelini oluşturmaktadır (Aguirre ve diğ. 2011).

Kuersetin, deneysel çalışmalarda en aktif flavonoid olarak bulunmuştur. Tıbbi bitkiler aktivitelerinin büyük bir kısmını yüksek kuersetin içeriklerine borçludur.

Flavanoidlerin antioksidan etkileri kuersetinin antioksidan aktivitesinden kaynaklanmaktadır. Kuersetin serbest oksijen radikallerini temizler. Kuersetin, kimyasal yapı olarak rutin ve hesperidine benzeyen ve bitkilerde yaygın bulunan bir flavonoidtir. Özellikle kırmızı üzüm, soğan, elma, greylift, çay önemli kuersetin kaynaklarıdır.

## **1.2 Luteolin**

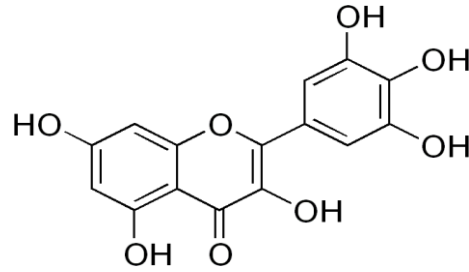
Flavon grubuna ait olan luteolin X-ray yapısı yapılan çalışmalar sonucunda elde edilmiştir (Cox ve diğ., 2003). Genellikle kereviz, yeşilbiber gibi bitkilerde görülmektedir. Antioksidan özelliğinin yanı sıra pıhtılaşmayı önleyici, tümör oluşumunu engelleyen ve anti bakteriyel özelliklere de sahip olan bir flavonoidtir (Lv ve diğ., 2009). Luteolin tozu tümörlerde kan damarlarının büyümesini önleyerek kanserojen hücrelerdeki hücre döngülerini durdurur. Antioksidan özelliğe sahip olmasından dolayı reaktif oksijenin inhibitasyonunu sağlayarak proteinlerin ve DNA'ların zarar görmesini engeller. Hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde de luteolinin bakterilerden dolayı oluşan iltihaplanmayı önlediği tespit edilmiştir. Luteolin, güneşten gelen zararlı ışıklara karşı da cildi koruyarak cilt yaşlanması ve kırışık oluşumu önlemesiyle de koruyucu bir etkiye sahip olduğu kanıtlanmıştır. Kalp hücrelerinin ölümünü engelleyici özellik göstermesinden dolayı da kalple ilgili hastalıkların tedavisinde kullanılabileceği öngörülmektedir. Luteolinin kainik asitin sebep olduğu beyin hasarını azalttığı ve beyni nörolojik bozukluklardan koruduğu tespit edilmiştir. Yine antioksidan özelliğinden dolayı oksidatif hasarı düşürerek selenitten meydana gelen katarakt oluşumu önleyen bir özelliğe sahip olduğu yapılan deneysel çalışmalarla kanıtlanmıştır (Xi'an Natural Field Bio-Technique 2017, Shaanxi NHK Technology 2016). Şekil 1.5'te luteolinin yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.5: Luteolin moleküler yapısı

### 1.3 Mirisetin (Myricetin)

Bir diğer flavonol grubuna dahil olan mirisetin daha çok meyve, sebze ve çay gibi bitkilerde sıklıkla görülen bir flavonoiddir. Yapılan birçok araştırmada mirisetinin antiinflamatuvar ve antikarsinojik etkileri, antioksidan potansiyeli, terapatik uygulamaları ve trombosit pıhtılaşmasını önlemedeki etkileri üzerinde çalışılmıştır. Tıp alanındaki uygulamaları ise mirisetinin antioksidan özelliğini ortaya koymaktadır (Ong ve Khoo 1997).



Şekil 1.6: Mirisetin molekülünün kimyasal yapısı.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Kuantum Mekaniksel Hesaplama Yöntemleri

Kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri son zamanlarda yaygın hale gelmesiyle birlikte birçok teorik çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Bu yöntemler deneysel çalışmaların güç olduğu durumlarda temel durumu belirlemede kolaylıklar sağlamak ve deneysel çalışmalara öncülük etmektedir. Klasik mekanik kanunlarını kullanarak hesaplama yapan yöntemler bir sistemin elektronik özelliklerini hesaplamakta yetersiz kaldığı için kuantum mekaniksel yöntemlerin kullanılması kaçınılmaz hale gelmiştir. Kuantum mekaniğinde bir yapının davranışı belirlemek için bu sistemi temsil eden dalga fonksiyonu belirlemek ve bu dalga fonksiyonu için Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir bu yüzden denklemin çözülmesinde çeşitli sayısal hesaplama yöntemleri kullanılarak yaklaşık çözümler elde edilir. Elektronik yapı yöntemleri iki şekilde incelenebilir. Bunlar yarı deneysel yöntemler ve ab initio yöntemler olarak adlandırılır. Yarı deneysel yöntemler çok fazla deneysel veriye ihtiyaç duymaktadır. Bunun aksine ab initio yöntemlerde moleküler hesaplama için Planck sabiti, elektronun kütlesi ve ışık hızı gibi temel fiziksel büyüklüklerin kullanılması yeterli olmaktadır (Jensen 1999).

Ab initio metotları olan Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi yöntemleri moleküllerin geometrik yapılarının tayin edilmesi, elektronik özelliklerinin hesaplanması için en uygun yöntemlerdir. Bu yöntemlerden Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile ilgili bilgilere alt başlıklar halinde değinilecektir. Bununla birlikte bu tez çalışmasında kullanılan Gaussian 16 programı ile ilgili bilgilere de değinilecektir.

#### 2.1.1 Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniğinde bir sistemin kararlı enerji durumlarının ve sistemi temsil eden dalga fonksiyonlarını belirleyebilmek için Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Schrödinger denkleminin (zamandan bağımsız, rölativistik olmayan) en basit formu

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

şeklinde verilir. Aslında bu bir özdeğer denklemidir ve bu denklemde H hamiltonyen operatörü,  $\psi$  hamiltonyenin çözüm seti veya öz durumlarıdır. Bu çözümleri her biri,  $\psi_n$ , ilişkili bir özdeğere sahiptir ( $E_n$ ), özdeğerler reel bir sayıdır ve bu özdeğer denklemini sağlar. Hamiltonyenin detaylı tanımı, Schrödinger denklemiyle tanımlanan fiziksel sisteme bağlıdır. Eğer atomlardan oluşan bir sistemde Schrödinger denklemini yazmak istiyorsak moleküler hamiltonyeni belirlememiz gerekir. Bu durumda moleküler hamiltonyen ifadesini, elektronların kinetik enerjisi, çekirdeğin kinetik enerjisi, elektron-elektron itme enerjisi, çekirdek-çekirdek çekim enerjisi ve elektron-çekirdek çekim enerjisi ifadesi oluşturur ve aşağıda ki gibi formülize edilebilir.

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n} \quad (2.2)$$

Genel anlamda Schrödinger denkleminin çözümü için şu yaklaşımlar yapılır:

Rölativistik terimlerin ihmal: Çok büyük çekirdek yüküne sahip ağır atomlardaki elektronların hızı, ışık hızına yaklaşmadığı sürece, Schrödinger denkleminde de rölativistik etkiler ihmal edilir.

Orbital yaklaşım: Elektronlar uzayın belirli bölgelerinde sınırlandırılır.

Born Oppenheimer Yaklaşımı: Elektronların ve çekirdeğin hareketinin birbirinden ayrılması (Karayel, 2010).

Born- Oppenheimer yaklaşımında sistemin hareketi, elektronik ve nükleer hareket olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Schrödinger denklemi çözülürken elektronların ve çekirdeğin hareketi ayrı ayrı değerlendirilir. Sistemi temsil eden toplam dalga fonksiyonu elektronik ve nükleer dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde verilir.

$$\psi_T = \chi_n \psi_e \quad (2.3)$$

Burada  $\chi_n$  nükleer dalga fonksiyonu,  $\psi_e$  ise elektronik dalga fonksiyonudur ve elektronik Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilir. Elektronun kütesinin çekirdeğin kütesinden çok daha küçük olmasından dolayı (bir elektron ve bir protonun kütle arasında yaklaşık 1836 kat kütle farkı vardır), çekirdeğin hareketi elektronların yanında ihmal edilebilir ve toplam dalga fonksiyonu yalnızca elektronik dalga fonksiyonuyla verilebilir. Burada, elektronların çekirdeği hareketsiz olarak gördüğü kabul edilir ve elektronik hareket sabit olduğu kabul edilen çekirdek alanına göre belirlenir. Bu durumda, elektronik Schrödinger denklemi ve elektronik Hamiltonyen;

$$H_{el}\psi_{el}(r,R)= E_{el}\psi_{el}(r,R) \quad (2.4)$$

$$H_{el}=T_e+V_{e-N}+V_{e-e} \quad (2.5)$$

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{|R_j - r_i|} + \sum_i \sum_{k>i} \frac{1}{|r_k - r_i|} \quad (2.6)$$

ile verilir. Burada birinci terim elektronların kinetik enerjisini, iki terim çekirdek ile elektronlar arasındaki etkileşim potansiyel enerjisi, üçüncü terim ise elektronlar arasındaki etkileşim potansiyel enerjisini ifade eder. Sonuçta toplam enerji, elektronik enerjiye çekirdekler arasındaki etkileşim potansiyel enerjisi eklenerek;

$$E_T = E_{el} + E_n \quad (2.7)$$

$$E_n = \sum_{i<j}^N \frac{Z_i Z_j}{R_j - R_i} \quad (2.8)$$

bulunur.

### 2.1.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk Fonksiyonel teorisi, Kohn ve Hohenberg tarafından ispatlanmış olan iki temel teorem ve 1960'ların ortalarında türettikleri bir dizi denklem üzerine inşa edilmiştir. Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanan ilk teorem şudur: Schrödinger denkleminde elde edilen taban-durum enerjisi elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyoneldir.

Bu teoremi anlamak için öncelikle fonksiyonel kavramının ne anlama geldiği bilinmelidir. Fonksiyonel kavramı, fonksiyon kavramı ile çok yakından ilişkilidir. Örneğin;  $f(x)=x^2+1$ , tek değişkenli bir fonksiyondur. Fonksiyonel buna benzer, ancak o bir fonksiyonu alır ve fonksiyondan bir sayı tanımlar. Yani, fonksiyon bir sayıdan başka bir sayı üretirken, fonksiyon bir sayıdan başka bir sayı üretirken, fonksiyonel bir fonksiyondan başka bir sayı üretir. Örneğin;

$$F[f] = \int_{-1}^1 f(x) dx \quad (2.9)$$

(2.16) denkleminde  $F[f]$ ,  $f(x)$  fonksiyonunun bir fonksiyoneli.

Şimdi Hohenberg ve Kohn'un sonucuna dönecek olursak,  $n(\vec{r})$  elektron yoğunluğu olmak üzere, taban-durum enerjisi  $E$ ,  $E[n(\vec{r})]$  şeklinde yazılır ve bu ifadeden dolayı yoğunluk fonksiyonel teorisi olarak bilinir.

Birinci Hohenberg - Kohn teoremi, Schrödinger denklemini çözmek için kullanılabilir bir elektron yoğunluğu fonksiyonelinin mevcut olduğunu söyler, ancak fonksiyonelin gerçekte ne olduğu hakkında bir şey söylemez. İkinci Hohenberg-Kohn teoremi bu fonksiyonelin önemli bir özelliğini tanımlar: Toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunludur.

Hohenberg- Kohn teoremi ile tarif edilen fonksiyoneli yazmanın yararlı bir yolu,  $\psi_i(\vec{r})$  tek-elektron dalga fonksiyonlarını kullanmaktır. Bu fonksiyonlar  $n(\vec{r})$  elektron yoğunluğunu toplu bir şekilde tanımlarlar. Bu halde, enerji fonksiyoneli;

$$E[\psi_i] = E_{\text{bilinen}}[\psi_i] + E_{\text{XC}}[\psi_i] \quad (2.10)$$

Burada;

$$E_{\text{bilinen}}[\psi_i] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{\text{iyon}} \quad (2.11)$$

Eşitliğin sağ tarafında ki ifadeler sırasıyla, elektronların kinetik enerjileri, elektronlar ve çekirdekler arasında ki Coulomb etkileşimleri, elektron çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimleri ve çekirdek çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimleridir (Hohenberg ve Kohn, 1964).

### 2.1.2.1 Kohn- Sham Denklemleri

Kohn ve Sham doğru elektron yoğunluğunu bulma işinin, her biri sadece tek bir elektron içeren denklemlerin bir araya gelmesiyle oluşan denklem setinin çözümünü içerecek şekilde ifade edileceğini göstermişlerdir. Yani, elektron

yoğunluğunun bulunması için tek elektron denklemleriyle oluşturulan denklem setinin çözülmesi gerekir.

Kohn-Sham denklemleri;

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.12)$$

formuna sahiptir. Bu denklem yüzeysel olarak Schrödinger denklemine benzer. Tam Schrödinger denkleminde görülen toplamlar Kohn-Sham denkleminde yoktur. Bunun nedeni; Kohn-Sham denkleminin çözümlerinin, sadece üç uzaysal değişkene bağlı olan tek elektron dalga fonksiyonları ,  $\psi_i(\vec{r})$  olmasıdır. Kohn-Sham denkleminin sol tarafında  $V(\vec{r})$ ,  $V_H(\vec{r})$  ve  $V_{XC}(\vec{r})$  olmak üzere üç tane potansiyel terimi vardır.  $V(\vec{r})$  potansiyeli, elektron ve atomik çekirdekler topluluğu arasındaki etkileşmeyi tanımlar. İkinci potansiyel terimi  $V_H(\vec{r})$  Hartree potansiyelidir. Bunu bölüm 2.1.2'deki (2.14) denkleminde yazmıştık. Bu potansiyel, Kohn-Sham denklemlerinden biriyle dikkate alınan elektron ve problemdeki bütün elektronlar tarafından tanımlanan toplam elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb itmesini tanımlar. Hartree potansiyeli, toplam elektron yoğunluğunun bir parçası olduğundan, kendisiyle etkileşme hatası olarak adlandırılan bir etli içerir. Böylece  $V_H$ 'nin bir kısmı, elektron ve kendisi arasında bir Coulomb etkileşimi barındırır. Bu kendisiyle etkileşme hatası fiziksel değildir ve düzeltilmesi, Kohn-Sham denklemindeki en son potansiyel olan  $V_{XC}$  içerisinde yapılır.  $V_{XC}$ , tek elektron denklemlerine yapılan değiş-tokuş ve korelasyon katkılarını tanımlar. Biçimsel olarak değiş-tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevi olarak tanımlanabilir.

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.13)$$

Bir fonksiyonelin türevinin matematiksel tanımı, bir fonksiyonun türev tanımından çok daha zordur, ancak kavramsal olarak sıradan türevmiş gibi düşünülebilir.

Kohn-Sham denklemini çözmek için Hartree potansiyelini tanımlamamız ve Hartree potansiyelini tanımlamamız ve Hartree potansiyelini tanımlamak için de elektron yoğunluğunu bilmemiz gerekir. Elektron yoğunluğunu bulabilmek için tek elektron dalga fonksiyonlarımızı bilmeliyiz ve onları bilmek bilmek içinde Kohn-Sham

denklemlerini çözmeliyiz. Bu döngüyü kırmak için problem genelde aşağıdaki algoritmada özetlendiği gibi iteratif bir yolla ele alınır.

Bir başlangıç, deneme elektron yoğunluğu tanımlanır,  $n(\vec{r})$ .

Tek parçacık dalga fonksiyonlarını,  $\psi_i(\vec{r})$  bulmak için bu deneme elektron yoğunluğu kullanılarak tanımlanan Kohn-Sham denklemi çözülür.

Adım 2'den elde edilen Kohn-Sham tek parçacık dalga fonksiyonları ile tanımlanan elektron yoğunluğu hesaplanır.

$$n_{KS}(\vec{r}) = 2 \sum \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \quad (2.14)$$

Hesaplanan elektron yoğunluğu,  $n_{KS}(\vec{r})$ , Kohn-Sham denklemlerini çözmek için kullanılan elektron yoğunluğu  $n(\vec{r})$ , ile karşılaştırılır. Eğer her iki yoğunluk aynı ise, o zaman bu taban-durum elektron yoğunluğudur ve toplam enerjiyi hesaplamak için kullanılabilir.

Eğer iki yoğunluk birbirinden farklı ise, o zaman deneme elektron yoğunluğu bir şekilde güncellenmelidir. Bu işlem yapıldığında, süreç ikinci adımdan tekrar başlar ve her iki yoğunluk aynı olana kadar iteratif olarak devam eder (Kohn ve Sham, 1965).

### 2.1.2.2 Değiş Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli

Gerçekte, Hohenberg-Kohn teoremiyle varlığı garanti edilen değiş-tokuş korelasyon fonksiyonunun doğru şekli bilinmiyor. Fakat bu fonksiyonelin tam olarak türetilebileceği bir durum vardır:düzgün elektron gazı. Bu durumda, elektron yoğunluğu uzaydaki bütün noktalarda sabittir. Kimyasal bağları tanımlayan ve genel olarak materyalleri ilginç yapan şey elektron yoğunluğundaki değişimler olduğundan, bu durum herhangi bir gerçek malzemesi, sınırlı değere sahip olacak şekilde ortaya çıkabilir.Yani, düzgün elektron gazı, Kohn-Sham denklemlerini aktif bir şekilde kullanabilmek için pratik bir yol sağlar. Bunu yapabilmek için her bir konumdaki değiş tokuş korelasyon potansiyelini, belirli bir konum için, o konumda gözlenen elektron yoğunluğuna sahip düzgün elektron gazının bilinen değiş tokuş korelasyon potansiyeli olarak ayarlarız:



$$V_{XC}(\vec{r}) = V_{XC}^{\text{elektron gazı}}[n(\vec{r})] \quad (2.15)$$

Bu yaklaşım, yaklaşık değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli tanımlamak amacıyla, sadece yerel yoğunluğu kullanılır ve bu nedenle yerel yoğunluk yaklaşımı ( local density approximation) LDA olarak adlandırılır.

## 2.2 Gaussian 16 Paket Programı

Gaussian 16, genel anlamda kuantum kimyasal hesaplama yöntemlerini kullanarak bir molekül veya kristalin elektronik, yapısal, manyetik v.b. fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemede yararlanılan bilgisayar programıdır. Program 1970'li yıllardan bu yana pek çok araştırmacı tarafından kullanılmaktadır (Frisch, M. J., 2016). Gaussian, çok çeşitli şartlar altında bulunan ve geniş bir yelpaze oluşturan moleküler sistemleri modellemek için tasarlanmıştır. Bu program yardımıyla hesaplanabilen nicelikleri şu şekilde sıralayabiliriz:

- Tek nokta enerjisi
- Moleküllerin optimum geometrik parametreleri(bağ uzunluğu, bağ açısı, dihedral açılar v.s.)
- Titreşim frekansları
- Anharmonik titreşim analizi
- Infrared ve raman spektrumları ve IR yoğunlukları
- Termokimyasal parametreleri
- İyonlaşma potansiyelleri ve elektron afiniteleri
- Atomik yük dağılımı ve dipol momentleri
- Moleküler orbitaller (HOMO, LUMO v.s.)
- NMR perdeleme ve manyetik duğunluk
- Kutuplanabilirlik (polarizability) ve aşırı kutuplanabilirlik (hyperpolarizability)
- Elektrostatik potansiyeller

- Spin-spin çiftlenim sabitleri
- Optik rotasyonlar
- Reaksiyon mekanizması
- g tensörü ve aşırı ince yapı spektrum tensörleri
- Titreşim-dönme çiftlenimi
- Bağ enerjileri ve reaksiyon enerjileri

Bu nicelikler taban durumu ve ya uyarılmış durumdaki sistemler için hesaplanabilir. Gaussian 16 programı yardımıyla bu özellikleri belirlenirken çeşitli hesaplama yöntemleri kullanır. Bu hesaplama yöntemlerinden başlıcaları şunlardır:

- Moleküler Mekanik (MM) yöntemler
- Yarı deneysel hesaplama yöntemleri
- Öz uyumlu alan metodu (Hartree-Fock, RHF, UHF, open-shell Hartree-Fock)
- Moller-Plesset pertürbasyon teorisi (MP2, MP4 gibi)
- Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (B3LYP hibrid fonksiyoneli, GGA, LDA gibi)

### 3. HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

#### 3.1 Geometri Optimizasyonu

Molekül enerjisinin ve diğer özelliklerinin teorik olarak hesaplanmasında, molekülün geometrisinin önemi büyüktür. Molekülün geometrisinin en iyi şekilde tasarlanması, geometrik parametrelerinin en doğru şekilde bulunması hesaplanacak diğer niceliklerin doğruluğunu etkiler. Molekül içindeki elektronların koordinatları, atomların dizilişlerine, atomların dizilişleri de molekül geometrisine bağlıdır. Molekülün geometrisindeki en ufak bir değişiklikler bile molekülün enerjisini ve buna bağlı olarak diğer fiziksel kimyasal özelliklerini değiştirir.

Matematiksel olarak optimizasyon, bir gerçel fonksiyonu minimize ya da maksimize etmek amacı ile gerçek ya da tamsayı değerlerini tanımlı bir aralıkta seçip fonksiyona yerleştirerek sistematik olarak bir problemi incelemek ya da çözmek olarak tanımlanabilir.

Geometri optimizasyonunda amaç potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları belirlemektir. Geometri optimizasyonu yapılırken ilk önce bir başlangıç geometrisi belirlenir. Daha sonra bu başlangıç geometrisine karşılık gelen enerji hesabı yapılır. Hesaplanan bu enerji potansiyel enerji yüzeyinde bir noktaya karşılık gelir. Sonra enerjinin artış hızının minimum olduğu yönde potansiyel enerji yüzeyinde gidilecek yönelimi belirlemek için enerji gradyenti hesabı yapılır. Hesaplanan enerji gradyentinin büyüklüğüne bağlı olarak geometri değiştirilir. Bu işleme

$$\frac{\partial E}{\partial R_i} = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, 3N - 6 \quad (3.1)$$

enerji gradyentini sıfır buluncaya kadar devam edilir. Gradyentin sıfır olduğu nokta molekülün kararlı durumlarından birine karşılık gelir. Optimizasyon sonucunda geldiğimiz nokta moleküle ait kararlı durumu temsil eden minimumlar olabileceği gibi, ara ürünleri temsil eden semer noktalar da olabilir. Bu ikisini ayırt edebilmek için harmonik titreşim frekanslarının analizi yapılmalıdır. Molekülün kararlı durumlarında yani potansiyel enerji yüzeylerinin minimum noktalarına karşılık gelen durumlarda

bütün frekanslar reel sayılar iken, semer noktalara karşılık gelen durumlarda bir tane imajiner frekans vardır (Ballantyne, 1991).

Ayrıca geometri optimizasyonunda en sık kullanılan üç yöntem:

- Basamaklı İniş (Steepest Descent)
- Eşlenik Gradyan (Conjugate Gradient)
- Newton-Raphson yöntemleridir.

Hesaplamaların büyük bir kısmının yapıldığı Gaussian 16 programında bu üç optimizasyon yöntemi de kullanılmaktadır.

### **3.2 Moleküler Orbitaler (MO) ve HOMO (En Yüksek Dolu Orbital(Highest Occupied Molecular Orbital)) – LUMO (En Düşük Boş Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital))**

Elektronların atom çekirdeği etrafındaki yörüngelerde (belirli enerji seviyelerinde) bulunma olasılığının en fazla olduğu hacimsel bölgelere atomik orbitaler denir. Atomik orbitalerin karışması molekül orbital teorisinin temelini oluşturup bu ancak uygun enerji ve simetri koşulları altında gerçekleşir.

Moleküler orbital (MO) teorisi, fizik ve kimyada moleküler özellikleri açıklamak için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. Bu teoriye göre moleküler orbitalerin, atomik orbitalerin çizgisel bileşiminden meydana geldiği ve atomik orbitalerin özelliklerini yitirdikleri varsayılır. Moleküler orbitaler dalga fonksiyonlarıyla tanımlanır.

Moleküllerin kuantum mekaniksel hesaplamalarında moleküler orbitaler, atomik orbitalerin lineer birleşimlerinden oluşturulmaktadır. Bu yaklaşım LCAO (linear combination of atomic orbitals) yaklaşımı olarak bilinir.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^n C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (3.2)$$

Burada  $\psi_i$ , i. moleküler orbital  $\phi_\mu$   $\mu$ . atomik orbital,  $C_{\mu i}$  ise lineer birleşim katsayılarıdır (Szabo ve Ostlund, 1996).

HOMO (highest occupied molecular orbitals) moleküler orbitallerin elektronlar tarafından doldurulan en üst seviyesidir.

LUMO (lowest unoccupied molecular orbitals) ise moleküler orbitallerin elektronlar tarafından doldurulmayan en alt seviyesidir.

Moleküler orbitaller bir moleküldeki elektronların bulunma olasılığının daha fazla olduğu bölgelerdir (Günay ve diğ., 2011).

Moleküllerin kimyasal kararlılığını hesaplamak adına HOMO ve LUMO enerji değerleri önemli bir yer teşkil etmektedir. HOMO-LUMO enerji farkının büyük olması o molekülün ne kadar kararlı bir yapıda olduğunun göstergesidir. HOMO-LUMO enerji farkı birbirine ne kadar yakınsa etkileşim fazla olacağından tepkime olması daha kolaydır ve bu da molekülün tam olarak kararlı olmadığını ve tepkimeye kolayca girebileceğini göstermektedir. HOMO-LUMO enerjileri bize molekül ile ilgili birçok elektronik özelliğin hesaplanması adına kolaylık sağlar. Bu değerlerden yola çıkarak; gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerji olan iyonlaşma potansiyelini ( $I = -E_{\text{HOMO}}$ ), gaz fazındaki moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarı olarak tanımlanan elektron ilgisini ( $A = -E_{\text{LUMO}}$ ), moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade eden elektronegatiflik değerini ( $\chi = (I+A)/2$ ) ve molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsü olan kimyasal yumuşaklık ( $\sigma = 1/2\eta$ ) ile kimyasal sertlik ( $\eta = (I-A)/2$ ) kavramlarını hesaplayabiliriz (Pearson, 1989). Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır ve hiç gerçekleşmemektedir (Pearson, 1986). İyonizasyon potansiyeli gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerjidir. Elektron ilgisi, gaz fazında moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarı olarak tanımlanır. Elektronegatiflik bir moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade etmektedir.

Sonuç olarak; yüksek enerjili bir HOMO'ya sahip bir bileşikle düşük enerjili bir LUMO'ya sahip diğer bir bileşik arasındaki etkileşim özellikle çok kolay

gerçekleşecektir. Moleküller arasındaki kimyasal reaksiyonların açıklanmasında daha çok molekülün sınır orbitalleri kullanılır. Sınır orbitallerden kasıt; en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO) ve en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO)'dur. Kimyasal reaksiyonların çoğu elektron alınarak veya verilerek gerçekleştiğine göre, sınır orbitaller molekülün kimyasal davranışlarına doğrudan etki eder. Alınacak elektronun yerleşeceği yer olan en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO)'nin enerjisi ne kadar düşükse elektronun alınması ve molekülün bünyesinde barındırılması o kadar kolaydır. Benze düşünce ile elektron verilirken en yüksek enerjili dolu molekül orbitalinden (HOMO) verileceğine göre, bu orbitalin enerjisi ne kadar yüksek ise elektron verme yatkınlığı da o kadar fazladır. Bir molekül başka bir moleküle reaksiyona girerse ya kendi HOMO'su ve diğer molekülün LUMO'su veya kendi LUMO'su ve diğer molekülün HOMO'su etkileşim gösterecektir. Kendi kendisi ile reaksiyona girerek dimerleşme ve polimerleşme yapacaksa kendi HOMO'su ve kendi LUMO'su etkileşecektir. HOMO-LUMO enerji farkı ne kadar küçükse reaksiyon o kadar kolay olacaktır. HOMO-LUMO enerjilerine bakarak moleküller aşağıdaki gibi gruplandırılabilir (Erdem, 2007).

- 1- Yüksek LUMO- Düşük HOMO;
  - a) Termodinamik açıdan kararlı ve dayanıklıdır.
  - b) Moleküller kendi kendileri ile reaksiyon vermezler, dimerleşme ve polimerleşme gerçekleşmez.
  - c) Doymuş hidrokarbonlar, florokarbonlar bu sınıfa gire.
- 2- Düşük LUMO – Düşük HOMO;
  - a) Termodinamik açıdan kararlı ve dayanıklıdır.
  - b) Kimyasal olarak Lewis asidi gibi davranırlar (elektrofilik özellik taşırlar).
  - c) LUMO ne kadar düşükse reaktivlik o kadar artar. Boş moleküler orbitalin enerjisi düşük olduğu için elektron fazlalığı olan başka bir molekül HOMO elektronlarını bu LUMO'ya kolayca aktarabilir.
- 3- Yüksek LUMO – Yüksek HOMO;
  - a) Termodinamik açıdan kararlı ve dayanıklıdırlar.
  - b) Kimyasal olarak Lewis bazı olarak davranırlar (nükleofilik özellik taşırlar).

- c) HOMO ne kadar yüksekse reaktivlik o kadar artar. HOMO'sundaki elektronları reaksiyona girdiği diğer molekülün LUMO'suna aktarır.
- 4- Düşük LUMO – Yüksek HOMO;
- a) Termodinamik açıdan kararlı olarak olabilirler.
  - b) Kimyasal olarak kendi kendilerine reaksiyona girerler, dimerleşme, polimerleşme yaparlar.

### 3.3 Doğal Bağ Orbital Analizi (Natural Bond Orbital Analysis (NBO Analizi))

Doğal bağ orbital (Natural Bond Orbital-NBO) analizi, bağlar arasında meydana gelen elektron transferlerinin gösterimi için kullanılır. Lewis yapısındaki yerleşik orbitaller kuvvetli etkileşebilirler. Bu analiz moleküler yapılardaki sistemlerde bağlanma, yük transferleri ve konjuge etkileşimlerin belirlenmesinde kullanılan bir metottur. NBO'lar çeşitli sınıflara ayrılmıştır ve bunlar CR (çekirdeğin varlığı), RY (ekstra-valans Rydberg), LP (serbest elektron çifti), BD (iki merkez arasındaki bağ) ve Lewis yapıda olmayan orbitallerin gösterimi de bu kısaltmaların yanına asteriks eklenmesiyle gösterilir. Böylece sınıf LP1, N2 nitrojen 2 (N2) bir serbest elektron çiftini tanımlar ve BD\* (1) C1-H4, C1-H4 antibağ ( $\sigma^*$  C1-H4 ) bir valans elektron çiftini tanımlar. BD (1), BD (2) ve BD (3) gibi sınıf numaraları parantezde aynı atomlar arasındaki çoklu bağlar ayırt edilir ve benzer şekilde LP veya RY sınıfları çoklu elektron çiftleri veya Rydberg orbitallerin her biri ayırt edilir. Doğal hibrit orbitaller (NHO) bağ hibritleri arasındaki açısal sapmaları ve çekirdekler arası çizginin direkt olarak görülmesinde önemli bağ eğimlerin durumuna bakılır. Tüm mümkün alıcı çiftler için, verici-alıcı kararlılık enerji değerleri bu eşitlik numartör ve deraminatör de Fock matris elemanları dahil olur. Uygun etkileşimlerin molekül içi ve moleküller arası tipler için bitişik bağ atomik orbitaller ve delokalizasyon etkileri için araştırmalar NBO kullanılarak yapılır (Glendening ve diğ., 1980). NBO analizi moleküler sistemde molekül içi ve moleküller arası bağlanma ve yük transferi ya da konjuge etkileşimler çalışmak için etkili bir metottur (Snehalatha ve diğ., 2009). E2 değeri elektron alıcı ve elektron vericileri arasındaki etkileşimin daha şiddetli olduğunu gösterir. İşgal edilmiş Lewis-tipi NBO orbitalleri ve işgal edilmemiş Lewis-

olmayan orbitalleri arasındaki elektron yoğunluğunun delokalizasyonu, kararlı bir alıcı-verici etkileşimine karşılık gelir (Schwenke, 1985). Moleküler bir sistemde bağ orbitalleri veya ortaklaşmamış elektron çifti verici (donor) olarak davranırken boş veya dolu olan bağ orbitalleri, ortaklaşmamış elektron çiftleri ve anti-bağ orbitalleri ise alıcı (acceptor) olarak davranırlar. Böylece bağların kuvvetli veya zayıf hale gelmesi bu etkileşimlerin sonucunda meydana gelir (Reed, A.E. ve diğ., 1988).

### 3.4 Elektrostatik Yüzey Potansiyeli (ESP)

Elektrostatik potansiyel haritaları, elektrostatik potansiyel enerji haritaları ya da moleküler elektriksel potansiyel yüzeyler olarak da bilinir ve üç boyutlu moleküllerin yük dağılımı gösterir. Bu harita bize bir molekülün değişik yükteki bölgelerini görmemizi sağlar. Moleküldeki yük dağılımının bilinmesi, moleküllerin birbiri ile nasıl etkileşim gösterdiğini tanımlamada kullanılabilir.

Organik kimyada elektrostatik potansiyel haritaları, kompleks moleküllerin davranışlarını tahmin etmede çok önemlidir.

Elektrostatik potansiyel haritalarını oluşturmak için elde etmemiz gereken ilk veri elektrostatik potansiyel enerjidir. Gelişmiş bir bilgisayar programı, molekülün çekirdeğinden itibaren istenen bir mesafedeki elektrostatik potansiyel enerjiyi hesaplar. Elektrostatik potansiyel enerji esasen, çekirdeğin, elektronları ve yakın yüklerin belirli bir pozisyondaki kuvvetinin bir ölçüsüdür.

Bir molekülün yük dağılımını doğru bir şekilde analiz etmek için çok büyük miktarda ESP değeri hesaplanmalıdır. Bu verileri iletmenin en iyi yolu, elektrostatik potansiyel bir haritada olduğu gibi görsel olarak da göstermektir. Bir bilgisayar programı daha sonra hesaplanan verileri Schrödinger denkleminde türetilen molekülün elektron yoğunluk modeline uygular. Elektrostatik potansiyel enerji verilerinin yorumlanmasını kolaylaştırmak için, elektrostatik potansiyel enerji değerlerinin değişen yoğunluklarını göstermek için en düşük elektrostatik potansiyel enerji değeri olarak kırmızı ve en yüksek olarak mavi olan bir renk tayfi kullanılır.



Moleküler elektrostatik potansiyel haritaları ayrıca bir molekülün yük dağılımı hakkında bilgi de gösterir. Elektrostatik potansiyel haritaları, çekirdeğin özellikleri ve elektrostatik potansiyel enerjinin doğası nedeniyle bir molekülün yük dağılımı hakkında bilgi iletir. Basit olması için, pozitif yüklü bir test şarjını, bir atomun küresel yüzeyinde hareket ettirmeyi düşünün. Pozitif yüklü çekirdek, radyal olarak sabit bir elektrik alanı yayar. Ortalama elektrostatik potansiyel enerjiden daha yüksek bir bölge, daha güçlü bir pozitif yük veya daha zayıf bir negatif şarj olduğunu gösterir. Çekirdeklerin pozitif yükünün tutarlılığı göz önüne alındığında, yüksek potansiyel enerji değeri, negatif yüklerin olmadığını gösterir; bu, bu bölgede daha az elektron olduğu anlamına gelir. Bu nedenle, yüksek bir elektrostatik potansiyel, elektronların nispi yokluğunu ve düşük bir elektrostatik potansiyel, bir elektron bolluğunu gösterir.

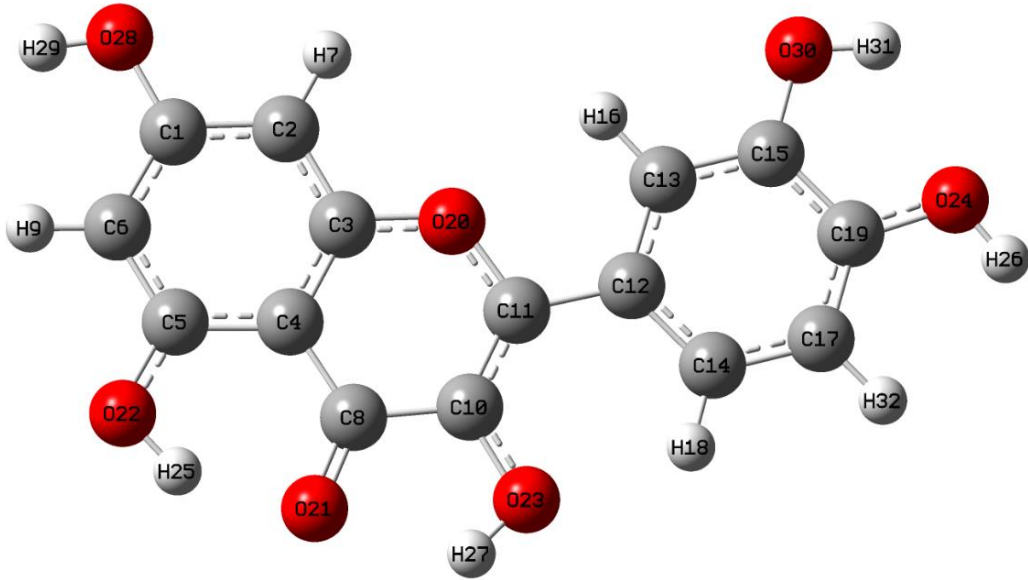
Elektrostatik potansiyel bir haritayı analiz ederken göz önünde bulundurulması gereken en önemli şey yük dağılımıdır. Elektronların nispi dağılımları, bu haritalardan bilmeniz gereken her şeyi çıkarmanıza izin verecektir. Kırmızı potansiyeli düşük olan alanlar, bol miktarda elektron ile karakterize edilir. Yüksek potansiyeli olan mavi alanlar elektronların nispi yokluğu ile karakterize edilir.

Elektrostatik potansiyel haritaları, moleküllerin kimyasal bağının yapısını belirlemek için de kullanılabilir. Kırmızı veya mavi olmayan bölgeler için birçok potansiyel enerji vardır. Bu, elektronegativite farkının çok büyük olmadığını gösterir. Elektronegatiflik farkı büyük olan bir molekülde, yük çok polarizedir ve molekülün farklı bölgelerinde elektron yoğunluğunda önemli farklılıklar vardır. Bu büyük elektronegatiflik farkı neredeyse tamamen kırmızı ve neredeyse tamamen mavi olan bölgelere yol açar. Ara potansiyelin daha büyük bölgeleri, sarı ve yeşil ve daha küçük veya hiç aşırı potansiyel bulunmayan bölgeler, kırmızı ve mavi, daha küçük bir elektronegativite farkının kilit göstergeleridir. Elektronegativite farkı kimyasal bir bağın yapısında önemli bir belirleyicidir (Libretexts, 2019).

## 4. BULGULAR

Bu tez çalışmasında bazı flavonoidlerin (Kuersetin, Luteolin, Mirisetin) metallerle ( $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ) oluşturduğu bileşikler teorik olarak incelendi. Hesaplamalarda modelleme programı olarak GausView 6.0 ve Gaussian 16 paket programları kullanılmıştır. Moleküllerin yapısal değerleri yoğunluk fonksiyonel teorisi / Becke-3-Lee-Yang-Parr (DFT / B3LYP) kullanılarak 6-31++G(d,p) baz seti ile taban durumunda hesaplandı. Moleküllerin geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları), HOMO-LUMO (en yüksek dolu moleküler orbital-en düşük boş moleküler orbital) enerjileri, HOMO-LUMO enerji değerlerinden yola çıkarak elektronik yapı parametreleri (elektronegatiflik, iyonizasyon potansiyel, elektron ilgisi, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık), elektrostatik potansiyel yüzeyler (ESP) ve DFT/B3LYP/6-31G(d,p) baz seti kullanılarak doğal bağ orbital (NBO) analizleri hesaplanarak sonuçlar ve değerlendirmeler alt başlıklar halinde bu bölümde verildi.

### 4.1 KUERSETİN



Şekil 4.7: Kuersetin molekülünün geometrik yapısı

Şekil 4.7’de kuersetin molekülünün atom numaraları belirlenmiş bir şekilde optimize edilmiş hali gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere kuersetin molekülü 32 atomdan oluşmaktadır.

Molekülün bağ uzunluğu ve bağ açıları gibi optimize edilmiş yapısal parametreleri sırasıyla Tablo 1 ve Tablo 2’de verilmiştir. Kuersetin molekülü 24 bağ uzunluğu ve 36 bağ açısı ile tanımlanmıştır. Bağ uzunlukları incelendiğinde elde edilen sonuçların deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir. C-O bağ uzunlukları incelendiğinde C1-O28=1,43Å, C15-O30=1,43Å, C8=O21=1,26Å bağlarının deneysel sonuçlarla (Huheey, 1958), (Darwent, 1970), (Benson, 1965) eşit veya yakın değerlerde olduğu görülmektedir. (Deneysel sonuçlar: C-O=1,43Å, C=O=1,20Å, C-C=1,54Å, C=C=1,34Å)

**Tablo 1:** Kuersetin Bağ Uzunlukları

C1-O28	1,430	C4-C8	1,440	C11-C12	1,464	C15-O30	1,430
C1-C2	1,395	C5-C6	1,394	C11-O20	1,371	C17-C19	1,406
C1-C6	1,400	C5-O22	1,345	C12-C13	1,410	C19-O24	1,359
C2-C3	1,395	C8-O21	1,263	C12-C14	1,413		
C3-O20	1,363	C8-C10	1,447	C13-C15	1,392		
C3-C4	1,407	C10-C11	1,374	C14-C17	1,386		
C4-C5	1,424	C10-O23	1,361	C15-C19	1,394		

**Tablo 2:** Kuersetin Bağ Açıları

C2-C1-C6	122,25	C6-C5-O22	120,06	C11-C12-C14	121,51
C2-C1-O28	118,89	C1-C6-C5	119,62	C13-C12-C14	118,37
C6-C1-O28	118,86	C4-C8-C10	117,05	C12-C13-C15	120,99
C1-C2-C3	117,84	C4-C8-O21	124,15	C12-C14-C17	120,17
C2-C3-C4	121,71	C10-C8-O21	118,80	C13-C15-C19	120,34
C2-C3-O20	117,67	C8-C10-C11	121,69	C13-C15-O30	120,97
C4-C3-O20	120,62	C8-C10-O23	114,85	C19-C15-O30	118,69
C3-C4-C5	119,15	C11-C10-O23	123,47	C14-C17-C19	121,07
C3-C4-C8	118,82	C10-C11-C12	128,61	C15-C19-C17	119,05
C5-C4-C8	122,03	C10-C11-O20	118,90	C15-C19-O24	120,07
C4-C5-C6	119,43	C12-C11-O20	112,50	C17-C19-O24	120,87
C4-C5-O22	120,51	C11-C12-C13	120,12	C3-O20-C11	122,92

Moleküler orbitaller (HOMO-LUMO) ve enerjileri, molekülü tanımak için oldukça yararlıdır. Ayrıca kuantum kimyası için çok önemli parametrelerdir (Fukui, 1982).

HOMO ve LUMO sırasıyla en yüksek dolu moleküler orbital ve en düşük boş moleküler orbitaldir. LUMO bir elektronu kabul etme yeteneğine karşılık gelirken, HOMO bir elektron elde etme yeteneğini temsil eder.

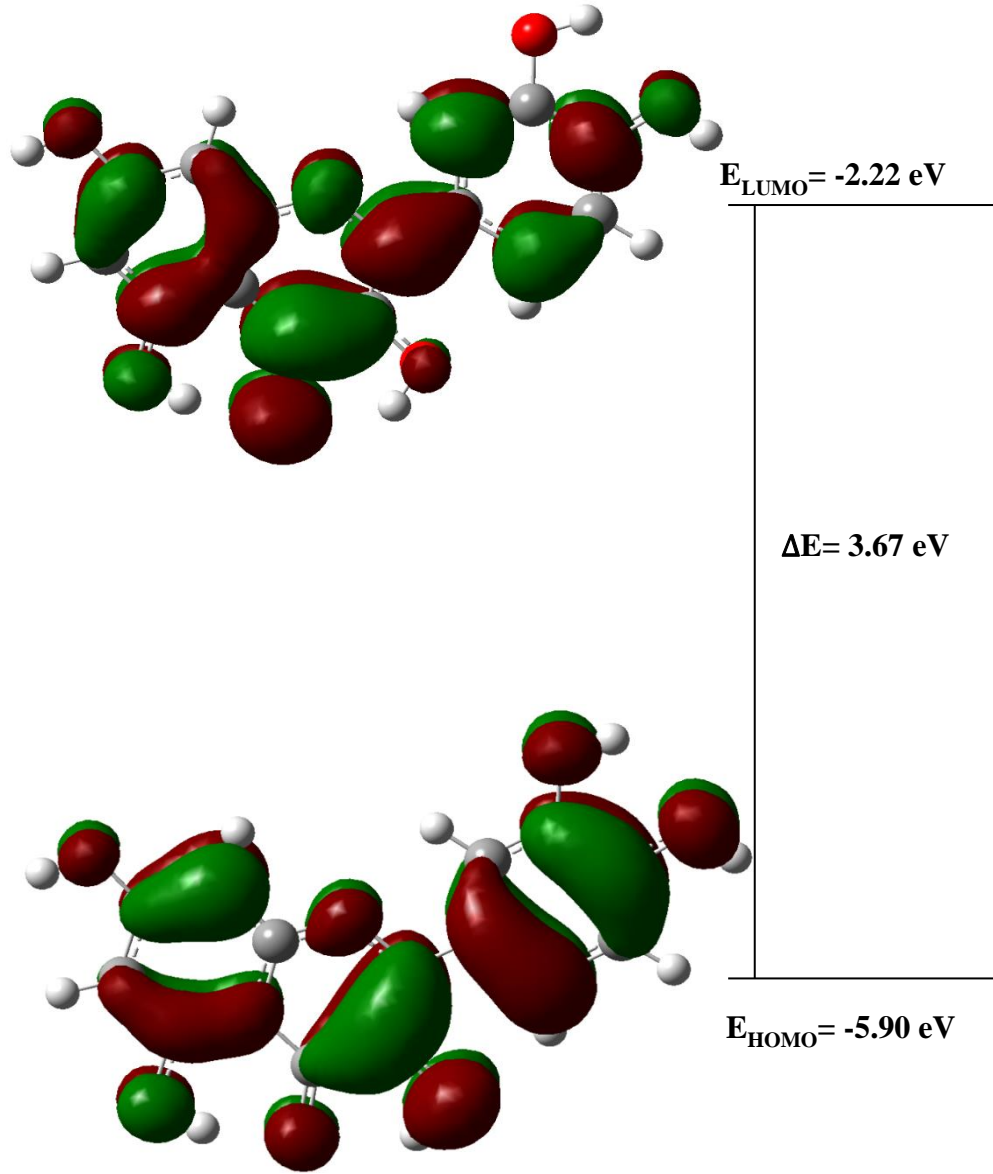
HOMO ve LUMO moleküler orbital arasındaki enerji farkı, bileşikler için stabilite koşulu için önemli bir değer olan HOMO-LUMO bant boşluğu olarak adlandırılır. HOMO ve LUMO kısaltmalar, sınır moleküler orbitaller (FMO) olarak bilinir ve ayrıca moleküllerin optik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde de önemli bir rol oynarlar.

Tablo 3 incelendiğinde kuersetin molekülü için hesaplanan HOMO ve LUMO değerleri sırasıyla  $E_{\text{HOMO}}=-5,90$  eV,  $E_{\text{LUMO}}=-2,22$  eV olarak elde edilmiştir. HOMO-LUMO enerji değerleri arasındaki fark ise  $\Delta E=3,67$  eV'tur. HOMO-LUMO enerji farkının yüksek çıkması molekülün kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir. HOMO-LUMO enerji değerlerinden yararlanarak elde edilen diğer elektriksel parametreler de Tablo 3'te yer almaktadır. Kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık değerleri karşılaştırıldığında, kimyasal sertlik değerinin yüksek çıkması moleküldeki yük transferinin zor olacağını bir kanıtı olup bu da molekülü daha kararlı kılmaktadır.

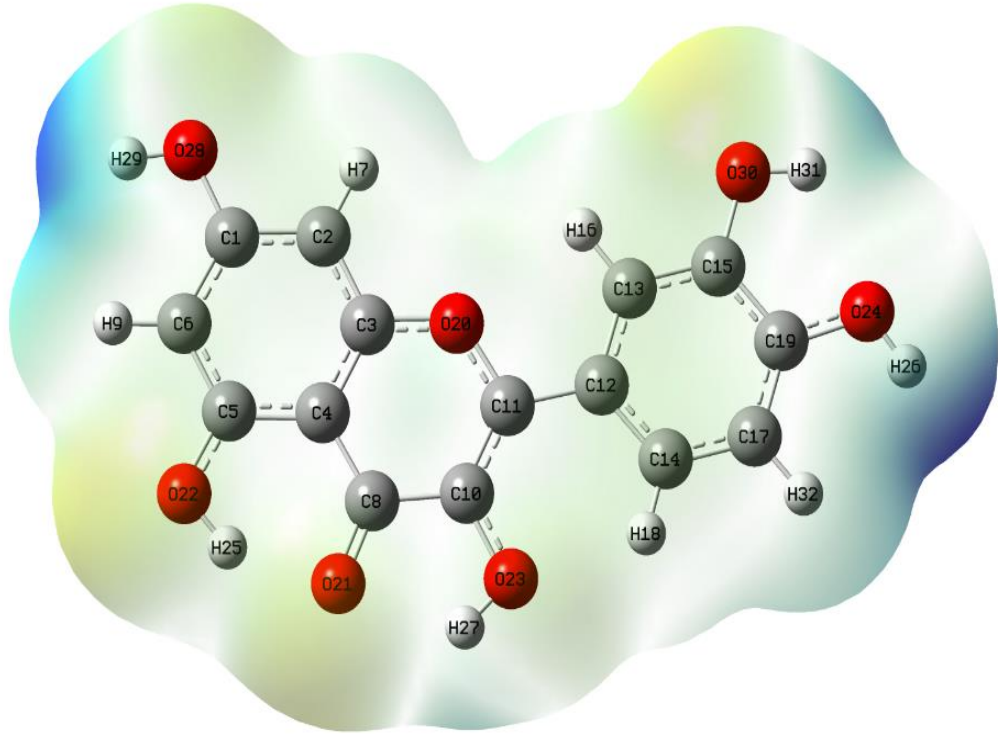
Moleküllerin reaktivitesi ile ilgili bilgi edinmek amacıyla Gaussian 16 programı ile hesaplanan kuersetin molekülüne ait HOMO-LUMO orbital analizi sonucu elde edilen orbital diyagramı Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi HOMO-LUMO dağılımları simetrik haldedir.

**Tablo 3:** Kuersetin molekülü elektronik yapı parametreleri

Molekül	Kuersetin
Multiplicity	1
HOMO (eV)	-5,90
LUMO (eV)	-2,22
$\Delta E$ (eV)	3,67
I (eV)	5,90
A (eV)	2,22
$\chi$ (eV)	4,06
$\eta$ (eV)	1,84
$\sigma$ (eV)	0,54
$\mu$ (eV)	-4,06
$\omega$ (eV)	4,49



Şekil 4.8: Kuersetin molekülünün HOMO-LUMO gösterimi



**Şekil 4.9:** Kuersetin molekülünün ESP gösterimi

Şekil 4.9’da ESP yüzeyleri incelendiğinde mavi olan bölgeler elektron yoğunluğunun az olduğu atom ya da atom gruplarını göstermektedir. Mavi bölgeler artı potansiyelde ve bu bölgeler eksi yapıyı veya iyonları çekecektir. Bu sebeple bu bölgelere elektrofilik bölgeler denir. Kırmızı olan bölgeler ise elektron yoğunluğunun zengin olduğu atom ya da atom gruplarını göstermektedir. Bu sebeple bu bölgelere nükleofilik bölgeler denir.

Kuersetin yapısında elektrofilik bölgeler olarak O24-H26, O28-H29, O30-H31 grupları görülmektedir. Nükleofilik bölgeler ise O22-H25 ve O21 bölgeleri öne çıkmaktadır.

Tablo 4’te NBO analizleri incelendiğinde en önemli etkileşimlerin  $\pi^*(\text{C8-O21}) \rightarrow \pi^*(\text{C3-C4}) = 214,33$  kcal/mol,  $\pi^*(\text{C8-O21}) \rightarrow \pi^*(\text{C10-C11}) = 107,82$  kcal/mol,  $\pi^*(\text{C10-C11}) \rightarrow \pi^*(\text{C12-C14}) = 201,67$  kcal/mol,  $\pi^*(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C5-C6}) = 313,25$  kcal/mol,  $\pi^*(\text{C17-C19}) \rightarrow \pi^*(\text{C12-C14}) = 319,62$  kcal/mol,  $\pi^*(\text{C17-C19}) \rightarrow \pi^*(\text{C13-C15}) = 298,96$  kcal/mol, anti-  $\pi \rightarrow$  anti  $\pi$  orbitallerinde olduğu görülmektedir.  $\pi^* \rightarrow \pi^*$  anti etkileşimlerinin haricinde  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  etkileşimlerine bakıldığında genel olarak O-H ve C-O bağ orbitallerinde olduğu görülmektedir.  $\sigma(\text{O22-H25}) \rightarrow \sigma^*(\text{C5-C6}) = 5,72$  kcal/mol,  $\sigma(\text{O23-H27}) \rightarrow \sigma^*(\text{C10-C11}) = 6,47$  kcal/mol,  $\sigma(\text{O28-H29}) \rightarrow \sigma^*(\text{C1-C2}) = 4,64$  kcal/mol,  $\sigma(\text{C1-C2}) \rightarrow \sigma^*(\text{C3-O20}) = 4,63$  kcal/mol,  $\sigma(\text{C12-C13}) \rightarrow \sigma^*(\text{C15-O30}) = 3,95$  kcal/mol etkileşimleri olarak öne çıkmaktadır. Molekül içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  etkileşimlerine bakıldığında en önemli etkileşimlerin  $\pi(\text{C1-C2}) \rightarrow \pi^*(\text{C3-C4}) = 29,14$  kcal/mol,  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C5-C6}) = 24,69$  kcal/mol,  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-O21}) = 34,97$  kcal/mol,  $\pi(\text{C5-C6}) \rightarrow \pi^*(\text{C1-C2}) = 27,93$  kcal/mol,  $\pi(\text{C10-C11}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-O21}) = 24,61$  kcal/mol,  $\pi(\text{C12-C14}) \rightarrow \pi^*(\text{C13-C15}) = 19,64$  kcal/mol,  $\pi(\text{C12-C14}) \rightarrow \pi^*(\text{C17-C19}) = 19,56$  kcal/mol,  $\pi(\text{C13-C15}) \rightarrow \pi^*(\text{C17-C19}) = 20,52$  kcal/mol olduğu görülmektedir. Yapıdaki LP (lone pair) orbitallerindeki elektronların ise  $\pi^*$  orbitallerine doğru etkileşim gösterdiği bir diğer deyişle Oksijen atomlarındaki LP elektronlarının C-C bağlarındaki anti-  $\pi$  orbitallerine doğru etkileşim gösterdiği görülmektedir. Buradaki en önemli etkileşimler ise LP (O20)  $\rightarrow \pi^*(\text{C3-C4}) = 30,68$  kcal/mol, LP (O20)  $\rightarrow \pi^*(\text{C10-C11}) = 27,91$  kcal/mol, LP2 (O22)  $\rightarrow \pi^*(\text{C5-C6}) = 39,67$  kcal/mol, LP2 (O23)  $\rightarrow \pi^*(\text{C10-C11}) = 31,40$  kcal/mol, LP2 (O24)  $\rightarrow \pi^*(\text{C17-C19}) = 25,89$  kcal/mol, LP2 (O28)  $\rightarrow \pi^*(\text{C1-C2}) = 30,75$  kcal/mol, LP2 (O30)  $\rightarrow \pi^*(\text{C13-C15}) = 28,36$  kcal/mol olarak öne çıkmaktadır. Kararlılık enerjisi ( $E^2$ ) değerinin büyük olması buradaki elektron yoğunluğunun fazla olduğunu göstermekte olup alıcı-verici (donor-acceptor) etkileşimlerinin daha fazla olmasının bir göstergesidir. Yapının kararlılığını da bu etkileşimler belirlemektedir.



**Tablo 4:** Kuersetin Molekülü NBO Analizleri

Verici	Type	ED/e	Alıcı	Type	ED/e	E <sup>2</sup> (kcalmol <sup>-1</sup> )	E <sub>j</sub> -E <sub>i</sub> (a.u)	F <sub>ij</sub> (a.u)
C1-C2	σ	1.97075	C1-C6	σ*	0.02365	3.13	1.26	0.056
			C2-C3	σ*	0.01780	2.25	1.28	0.048
			C2-H7	σ*	0.01082	1.48	1.19	0.038
			C3-O20	σ*	0.02788	4.63	1.07	0.063
			C6-H9	σ*	0.01172	1.99	1.17	0.043
			O28-H29	σ*	0.00769	2.03	1.14	0.043
C1-C2	π	1.66161	C1-C2	π*	0.40740	2.86	0.28	0.026
			C3-C4	π*	0.49121	29.19	0.27	0.083
			C5-C6	π*	0.36994	12.49	0.28	0.053
C1-C6	σ	1.97872	C1-C2	σ*	0.02180	3.49	1.27	0.059
			C2-H7	σ*	0.01082	1.99	1.19	0.044
			C5-C6	σ*	0.02244	2.45	1.28	0.050
			C5-O22	σ*	0.01771	3.79	1.10	0.058
			C6-H9	σ*	0.01172	1.31	1.17	0.035
C1-O28	σ	1.99450	C1-C2	σ*	0.02180	0.56	1.48	0.026
			C1-C6	σ*	0.02365	0.66	1.47	0.028
			C2-C3	σ*	0.01780	1.49	1.49	0.042
			C5-C6	σ*	0.02244	1.26	1.49	0.039
C2-C3	σ	1.97241	C1-C2	σ*	0.01780	2.09	1.27	0.046
			C1-O28	σ*	0.02156	3.56	1.07	0.055
			C2-H7	σ*	0.01082	1.52	1.19	0.038
			C3-C4	σ*	0.03232	3.98	1.26	0.063
			C4-C8	σ*	0.04909	2.52	1.23	0.050
			C11-O20	σ*	0.02092	2.94	1.06	0.050

C2-H7	$\sigma$	1.97556	C1-C2	$\sigma^*$	0.01082	1.18	1.08	0.032
			C1-C6	$\sigma^*$	0.02365	4.19	1.07	0.060
			C1-O28	$\sigma^*$	0.02156	0.87	0.88	0.025
			C2-C3	$\sigma^*$	0.01780	1.18	1.09	0.032
			C3-C4	$\sigma^*$	0.03232	4.51	1.07	0.062
C3-C4	$\sigma$	1.97132	C3-O20	$\sigma^*$	0.02788	0.87	0.88	0.025
			C2-C3	$\sigma^*$	0.01780	3.77	1.28	0.062
			C2-H7	$\sigma^*$	0.01082	1.96	1.19	0.043
			C4-C5	$\sigma^*$	0.03504	3.19	1.24	0.056
			C4-C8	$\sigma^*$	0.04909	2.86	1.23	0.053
C3-O20	$\pi$	1.62687	C5-O22	$\sigma^*$	0.01771	3.03	1.10	0.052
			C8-O21	$\sigma^*$	0.01122	3.14	1.23	0.056
			C1-C2	$\pi^*$	0.40740	12.42	0.29	0.054
			C3-C4	$\pi^*$	0.49121	3.31	0.28	0.028
			C5-C6	$\pi^*$	0.36994	24.69	0.29	0.075
C4-C5	$\sigma$	1.99005	C8-O21	$\pi^*$	0.41495	34.97	0.26	0.086
			C1-C2	$\sigma^*$	0.02180	1.22	1.50	0.038
			C2-C3	$\sigma^*$	0.01780	0.59	1.51	0.027
			C3-C4	$\sigma^*$	0.03232	0.66	1.48	0.028
			C4-C5	$\sigma^*$	0.03504	1.56	1.46	0.043
C4-C5	$\sigma$	1.97144	C11-C12	$\sigma^*$	0.02884	1.58	1.42	0.042
			C3-C4	$\sigma^*$	0.03232	3.49	1.24	0.059
			C3-O20	$\sigma^*$	0.02788	3.83	1.06	0.057
			C4-C8	$\sigma^*$	0.04909	3.08	1.21	0.055
			C5-C6	$\sigma^*$	0.02244	2.99	1.27	0.055
C4-C5	$\sigma$	1.97144	C6-H9	$\sigma^*$	0.01172	2.23	1.16	0.046
C4-C5	$\sigma$	1.97144	C8-C10	$\sigma^*$	0.06078	1.99	1.18	0.044
C4-C8	$\sigma$	1.97326	C2-C3	$\sigma^*$	0.01780	2.65	1.27	0.052
			C3-C4	$\sigma^*$	0.03232	3.13	1.24	0.056

			C4-C5	$\sigma^*$	0.03504	2.88	1.22	0.053
			C5-C6	$\sigma^*$	0.02244	2.17	1.27	0.047
			C8-C10	$\sigma^*$	0.06078	1.43	1.17	0.037
			C8-O21	$\sigma^*$	0.01122	1.15	1.22	0.034
			C10-O23	$\sigma^*$	0.01643	2.42	1.06	0.045
C5-C6	$\sigma$	1.97495	C1-C6	$\sigma^*$	0.02365	2.43	1.26	0.049
			C1-O28	$\sigma^*$	0.02156	3.80	1.06	0.057
			C4-C5	$\sigma^*$	0.03504	3.10	1.24	0.055
			C4-C8	$\sigma^*$	0.04909	2.83	1.23	0.053
			C5-O22	$\sigma^*$	0.01771	0.53	1.10	0.022
			C6-H9	$\sigma^*$	0.01172	1.54	1.17	0.038
			O22-H25	$\sigma^*$	0.05798	1.85	1.15	0.042
	$\pi$	1.69283	C1-C2	$\pi^*$	0.40740	27.93	0.28	0.081
			C3-C4	$\pi^*$	0.49121	12.20	0.27	0.054
			C5-C6	$\pi^*$	0.36994	2.48	0.28	0.024
C5-O22	$\sigma$	1.99419	C1-C6	$\sigma^*$	0.02365	1.43	1.47	0.041
			C3-C4	$\sigma^*$	0.03232	1.64	1.46	0.044
			C4-C5	$\sigma^*$	0.03504	0.81	1.45	0.031
			C5-C6	$\sigma^*$	0.02244	0.99	1.49	0.034
C6-H9	$\sigma$	1.97571	C1-C2	$\sigma^*$	0.02180	4.09	1.09	0.060
			C1-C6	$\sigma^*$	0.02365	0.86	1.08	0.027
			C1-O28	$\sigma^*$	0.02156	0.70	0.88	0.022
			C4-C5	$\sigma^*$	0.03504	4.41	1.06	0.061
C6-H9	$\sigma$	1.97571	C5-C6	$\sigma^*$	0.02244	1.18	1.10	0.032
			C5-O22	$\sigma^*$	0.01771	0.71	0.92	0.023
C8-C10	$\sigma$	1.97766	C4-C5	$\sigma^*$	0.03504	3.15	1.22	0.055
			C4-C8	$\sigma^*$	0.04909	1.61	1.20	0.040
			C8-O21	$\sigma^*$	0.01122	0.61	1.21	0.024
			C10-C11	$\sigma^*$	0.02868	3.22	1.28	0.057

C8-O21	$\sigma$	1.9933	C11-C12	$\sigma^*$	0.02884	3.90	1.17	0.060
			C3-C4	$\sigma^*$	0.01122	1.39	1.56	0.042
			C4-C8	$\sigma^*$	0.04909	1.80	1.52	0.047
			C8-C10	$\sigma^*$	0.06078	1.19	1.49	0.038
			C10-C11	$\sigma^*$	0.02868	1.49	1.60	0.044
C10-C11	$\pi$	1.97497	O22-H25	$\sigma^*$	0.05798	0.53	1.45	0.025
			C3-C4	$\pi^*$	0.41495	4.13	0.38	0.040
			C8-O21	$\pi^*$	0.41495	0.63	0.36	0.015
			C10-C11	$\pi^*$	0.31363	5.18	0.39	0.043
			C8-C10	$\sigma^*$	0.06078	2.53	1.23	0.050
C10-O23	$\sigma$	1.97923	C8-O21	$\sigma^*$	0.01122	1.83	1.28	0.043
			C10-O23	$\sigma^*$	0.01643	0.94	1.12	0.029
			C11-C12	$\sigma^*$	0.02884	3.83	1.24	0.062
			C12-C13	$\sigma^*$	0.01860	1.63	1.32	0.041
			O23-H27	$\sigma^*$	0.03239	1.57	1.19	0.039
C10-O23	$\pi$	1.76811	C8-O21	$\pi^*$	0.31363	24.61	0.28	0.078
			C12-C14	$\pi^*$	0.40886	10.63	0.32	0.055
			C4-C8	$\sigma^*$	0.04909	1.55	1.42	0.042
			C8-C10	$\sigma^*$	0.06078	0.55	1.38	0.025
			C10-C11	$\sigma^*$	0.02868	1.40	1.49	0.041
C10-O23	$\sigma$	1.99154	C11-O20	$\sigma^*$	0.02092	2.37	1.25	0.049
C11-C12	$\sigma$	1.97265	C3-O20	$\sigma^*$	0.02788	2.97	1.04	0.050
			C8-C10	$\sigma^*$	0.06078	2.41	1.15	0.047
			C10-C11	$\sigma^*$	0.02868	3.39	1.26	0.058
			C12-C13	$\sigma^*$	0.01860	2.23	1.24	0.047
			C12-C14	$\sigma^*$	0.02055	2.33	1.24	0.048
			C13-C15	$\sigma^*$	0.02049	1.84	1.26	0.043
			C14-C17	$\sigma^*$	0.01377	1.84	1.26	0.043
			C11-O20	$\sigma$	1.98663	C2-C3	$\sigma^*$	0.01780

			C10-C11	$\sigma^*$	0.02868	0.75	1.50	0.030
			C10-O23	$\sigma^*$	0.01643	2.85	1.28	0.054
			C12-C14	$\sigma^*$	0.02055	1.72	1.48	0.045
C12-C13	$\sigma$	1.97100	C10-C11	$\sigma^*$	0.02868	2.58	1.27	0.051
			C11-C12	$\sigma^*$	0.02884	2.08	1.16	0.044
			C12-C14	$\sigma^*$	0.02055	3.63	1.25	0.060
			C13-C15	$\sigma^*$	0.02049	2.34	1.27	0.049
			C13-H16	$\sigma^*$	0.01276	1.39	1.17	0.036
			C14-H18	$\sigma^*$	0.01591	2.12	1.19	0.045
			C15-O30	$\sigma^*$	0.01929	3.95	1.04	0.057
C12-C14	$\sigma$	1.97237	C11-C12	$\sigma^*$	0.02884	2.54	1.16	0.049
			C11-O20	$\sigma^*$	0.02092	2.43	1.02	0.045
			C12-C13	$\sigma^*$	0.01860	3.67	1.25	0.060
			C13-H16	$\sigma^*$	0.01276	2.15	1.17	0.045
			C14-C17	$\sigma^*$	0.01377	2.35	1.27	0.049
			C14-H18	$\sigma^*$	0.01591	1.34	1.19	0.036
			C17-H32	$\sigma^*$	0.01232	2.32	1.14	0.046
	$\pi$	1.64600	C10-C11	$\pi^*$	0.31363	17.65	0.27	0.062
			C13-C15	$\pi^*$	0.35887	19.64	0.28	0.066
			C17-C19	$\pi^*$	0.02505	19.56	0.27	0.065
C13-C15	$\sigma$	1.97349	C11-C12	$\sigma^*$	0.02884	3.16	1.19	0.055
			C12-C13	$\sigma^*$	0.01860	2.84	1.27	0.054
			C13-H16	$\sigma^*$	0.01276	1.29	1.20	0.035
			C15-C19	$\sigma^*$	0.03950	3.31	1.24	0.057
			C15-O30	$\sigma^*$	0.01929	0.52	1.07	0.021
			C19-O24	$\sigma^*$	0.02275	3.09	1.04	0.051
			O30-H31	$\sigma^*$	0.01249	1.81	1.16	0.041
	$\pi$	1.67621	C12-C14	$\pi^*$	0.40886	18.30	0.29	0.066
			C17-C19	$\pi^*$	0.40455	20.52	0.28	0.069

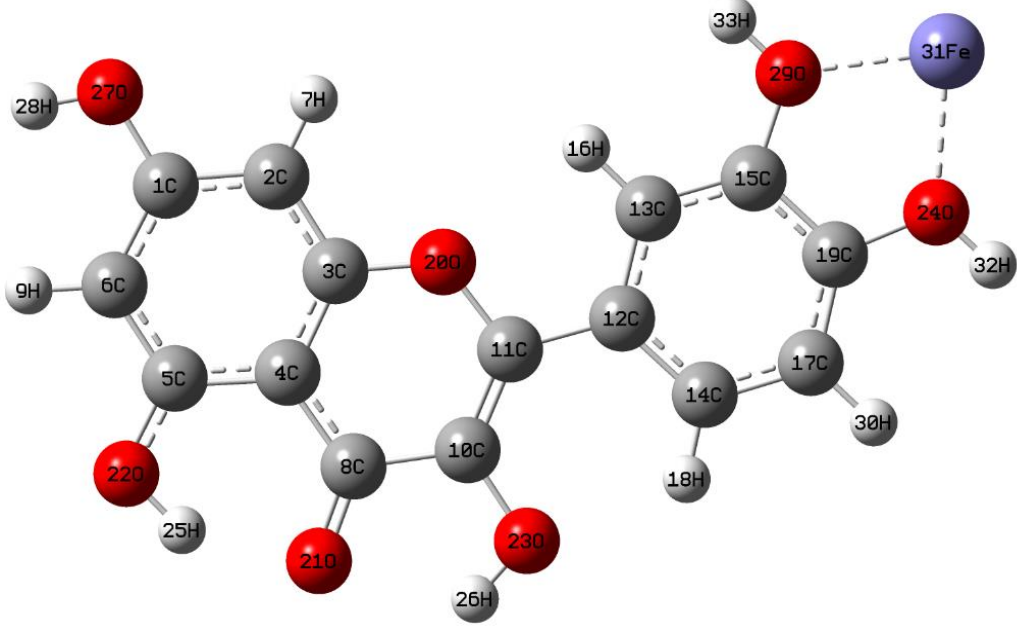
C13-H16	$\sigma$	1.97663	C12-C13	$\sigma^*$	0.01860	1.10	1.08	0.031
			C12-C14	$\sigma^*$	0.02055	3.89	1.08	0.058
			C13-C15	$\sigma^*$	0.02049	1.02	1.10	0.030
			C15-C19	$\sigma^*$	0.03950	4.60	1.05	0.062
			C15-O30	$\sigma^*$	0.01929	0.86	0.88	0.025
C14-C17	$\sigma$	1.97426	C11-C12	$\sigma^*$	0.02884	3.44	1.17	0.057
			C12-C14	$\sigma^*$	0.02055	2.75	1.26	0.053
			C14-H18	$\sigma^*$	0.01591	1.28	1.20	0.035
			C17-C19	$\sigma^*$	0.02505	2.87	1.26	0.054
			C17-H32	$\sigma^*$	0.01232	1.38	1.15	0.036
C14-H18	$\sigma$	1.97875	C19-O24	$\sigma^*$	0.02275	4.92	1.03	0.063
			C12-C13	$\sigma^*$	0.01860	4.02	1.08	0.059
			C12-C14	$\sigma^*$	0.02055	1.16	1.08	0.032
			C14-C17	$\sigma^*$	0.01377	1.09	1.10	0.031
			C17-C19	$\sigma^*$	0.02505	3.98	1.08	0.059
C15-C19	$\sigma$	1.97440	C13-C15	$\sigma^*$	0.02049	3.30	1.30	0.059
			C13-H16	$\sigma^*$	0.01276	1.94	1.20	0.043
			C17-C19	$\sigma^*$	0.02505	3.32	1.28	0.058
			C17-H32	$\sigma^*$	0.01232	2.15	1.17	0.045
			O24-H26	$\sigma^*$	0.00785	2.02	1.14	0.043
C15-O30	$\sigma$	1.99372	C12-C13	$\sigma^*$	0.01860	1.53	1.46	0.042
			C13-C15	$\sigma^*$	0.02049	0.94	1.48	0.033
			C15-C19	$\sigma^*$	0.03950	0.63	1.44	0.027
			C17-C19	$\sigma^*$	0.02505	1.56	1.47	0.043
C17-C19	$\sigma$	1.9758	C14-C17	$\sigma^*$	0.01377	2.71	1.30	0.053
			C14-H18	$\sigma^*$	0.01591	1.88	1.23	0.043
			C15-C19	$\sigma^*$	0.03950	3.78	1.26	0.062
			C15-O30	$\sigma^*$	0.01929	3.20	1.08	0.053
			C17-H32	$\sigma^*$	0.01232	1.11	1.18	0.032

	$\pi$	1.68530	C12-C14	$\pi^*$	0.40886	19.45	0.30	0.070
			C13-C15	$\pi^*$	0.35887	18.05	0.30	0.066
C17-H32	$\sigma$	1.97815	C12-C14	$\sigma^*$	0.02055	3.71	1.10	0.057
			C14-C17	$\sigma^*$	0.01377	1.10	1.12	0.031
			C15-C19	$\sigma^*$	0.03950	4.33	1.07	0.061
			C17-C19	$\sigma^*$	0.02505	0.70	1.10	0.025
			C19-O24	$\sigma^*$	0.02275	0.58	0.86	0.020
C19-O24	$\sigma$	1.99451	C13-C15	$\sigma^*$	0.02049	1.71	1.50	0.045
			C14-C17	$\sigma^*$	0.01377	1.14	1.50	0.037
			C17-C19	$\sigma^*$	0.02505	0.91	1.48	0.033
O22-H25	$\sigma$	1.98693	C5-C6	$\sigma^*$	0.02244	5.72	1.30	0.077
O23-H27	$\sigma$	1.98533	C8-C10	$\sigma^*$	0.06078	0.59	1.20	0.024
			C10-C11	$\sigma^*$	0.02868	6.47	1.31	0.083
O24-H26	$\sigma$	1.98943	C15-C19	$\sigma^*$	0.03950	4.19	1.29	0.066
O28-H29	$\sigma$	1.98912	C1-C2	$\sigma^*$	0.02180	4.64	1.30	0.070
O30-H31	$\sigma$	1.98850	C1-C2	$\sigma^*$	0.02180	5.23	1.32	0.074
O20	LP1	1.95824	C2-C3	$\sigma^*$	0.01780	0.85	1.11	0.028
			C3-C4	$\sigma^*$	0.03232	6.84	1.09	0.077
			C10-C11	$\sigma^*$	0.02868	5.73	1.13	0.072
			C10-O23	$\sigma^*$	0.01643	0.58	0.91	0.021
			C11-C12	$\sigma^*$	0.02884	1.09	1.03	0.030
			C13-H16	$\sigma^*$	0.01276	0.57	1.03	0.022
	LP2	1.75006	C3-C4	$\pi^*$	0.49121	30.68	0.36	0.099
			C10-C11	$\pi^*$	0.31363	27.91	0.37	0.092
O21	LP1	1.96419	C4-C8	$\sigma^*$	0.04909	3.72	1.21	0.060
			C8-C10	$\sigma^*$	0.06078	0.74	1.17	0.026
			O22-H25	$\sigma^*$	0.05798	5.39	1.14	0.070
			O23-H27	$\sigma^*$	0.03239	1.98	1.13	0.042
	LP2	1.85643	C4-C8	$\sigma^*$	0.04909	12.13	0.79	0.090

			C8-C10	$\sigma^*$	0.06078	15.98	0.75	0.100
			C10-C11	$\sigma^*$	0.02868	0.50	0.86	0.019
			O22-H25	$\sigma^*$	0.05798	17.20	0.72	0.102
			O23-H27	$\sigma^*$	0.03239	4.22	0.71	0.050
O22	LP1	1.97383	C4-C5	$\sigma^*$	0.03504	7.56	1.09	0.081
	LP2	1.81463	C5-C6	$\pi^*$	0.36994	39.67	0.33	0.107
O23	LP1	1.97286	C8-C10	$\sigma^*$	0.06078	5.31	1.07	0.068
			C14-H18	$\sigma^*$	0.01591	2.91	1.10	0.051
	LP2	1.86352	C10-C11	$\pi^*$	0.31363	31.40	0.34	0.096
O24	LP1	1.97352	C15-C19	$\sigma^*$	0.03950	0.54	1.15	0.022
			C17-C19	$\sigma^*$	0.02505	6.34	1.18	0.077
			O30-H31	$\sigma^*$	0.01249	2.15	1.06	0.043
	LP2	1.88412	C17-C19	$\pi^*$	0.40455	25.89	0.36	0.093
O28	LP1	1.97941	C1-C6	$\sigma^*$	0.02365	6.18	1.14	0.075
	LP2	1.85642	C1-C2	$\pi^*$	0.40740	30.75	0.35	0.099
O30	LP1	1.97688	C15-C19	$\sigma^*$	0.03950	6.63	1.12	0.077
	LP2	1.87150	C13-C15	$\pi^*$	0.35887	28.36	0.34	0.094
C3-C4	$\pi^*$		C5-C6	$\pi^*$	0.36994	313.25	0.01	0.080
			C10-C11	$\pi^*$	0.31363	5.77	0.01	0.011
C8-O21	$\pi^*$		C3-C4	$\pi^*$	0.49121	214.33	0.02	0.081
			C5-C6	$\pi^*$	0.36994	0.65	0.03	0.006
			C10-C11	$\pi^*$	0.31363	107.82	0.03	0.081
C10-C11	$\pi^*$		C12-C14	$\pi^*$	0.40886	201.67	0.01	0.071
C17-C19	$\pi^*$		C12-C14	$\pi^*$	0.40886	319.62	0.01	0.082
			C13-C15	$\pi^*$	0.35887	298.96	0.01	0.083



#### 4.1.1 Kuersetin Fe<sup>+2</sup> Şelasyonu



Şekil 4.10: Kuersetin\_Fe<sup>+2</sup> molekülünün geometrik yapısı

Şekil 4.10 kuersetin molekülünün demir (Fe<sup>+2</sup>) ile oluşturduğu yapı görülmektedir. Kuersetin Fe<sup>+2</sup> molekülü 33 atomdan oluşmaktadır. Kuersetinin demir ile oluşturduğu yapıyla ilgili bağ uzunlukları ve bağ açıları sırasıyla Tablo 5 ve Tablo 6’da verilmiştir. Molekül 26 bağ uzunluğu ve 39 bağ açısı ile tanımlanmıştır. C-O, C=C, C-C bağları incelendiğinde deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmektedir. Burada, C1-O27=1,43Å, C15-O29=1,58Å, C8=O21=1,26Å bağlarının deneysel sonuçlarla (Huheey, 1958), (Darwent, 1970), (Benson, 1965) eşit veya yakın değerlerde olduğu görülmektedir. (Deneysel sonuçlar: C-O=1,43Å, C=O=1,20Å C-C=1,54Å, C=C=1,34Å). Kuersetin yapısı ile karşılaştırıldığında C15-O29 ve C19-O24 bağ uzunluklarının daha fazla çıkması Fe<sup>+2</sup> iyonunun oksijen atomları ile etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Oksijen ve demir atomları arasındaki bağ uzunluklarının ise birbirine eşit (O-Fe=2,57Å) çıktığı görülmektedir.

**Tablo 5:** Kuersetin Fe<sup>+2</sup> Molekülü Bağ Uzunlukları

C1-O27	1,430	C4-C5	1,401	C8-C10	1,526	C12-C13	1,398	C15-O29	1,579
C1-C2	1,402	C4-C8	1,390	C10-C11	1,353	C12-C14	1,394	C17-C19	1,405
C1-C6	1,401	C5-C6	1,400	C10-O23	1,430	C13-C15	1,405	C19-O24	1,579
C2-C3	1,403	C5-O22	1,301	C11-C12	1,540	C14-C17	1,398	O24-Fe31	2,570
C3-O20	1,444	C8-O21	1,258	C11-O20	1,441	C15-C19	1,625	O29-Fe31	2,570
C3-C4	1,405								

**Tablo 6:** Kuersetin Fe<sup>+2</sup> Molekülü Bağ Açılı

C2-C1-C6	120,06	C1-C6-C5	119,91	C12-C13-C15	122,49
C2-C1-O27	119,97	C4-C8-C10	118,09	C12-C14-C17	121,53
C6-C1-O27	119,97	C4-C8-O21	120,95	C13-C15-C19	115,99
C1-C2-C3	120,26	C10-C8-O21	120,95	C13-C15-O29	110,72
C2-C3-C4	119,31	C8-C10-C11	119,26	C19-C15-O29	133,29
C2-C3-O20	118,70	C8-C10-O23	120,36	C14-C17-C19	122,49
C4-C3-O20	121,98	C11-C10-O23	120,37	C15-C19-C17	115,99
C3-C4-C5	120,31	C10-C11-C12	119,28	C15-C19-O24	133,29
C3-C4-C8	119,75	C10-C11-O20	121,46	C17-C19-O24	110,72
C5-C4-C8	119,94	C12-C11-O20	119,26	C3-O20-C11	115,40
C4-C5-C6	119,96	C11-C12-C13	119,24	C19-O24-Fe31	89,20
C4-C5-O22	120,02	C11-C12-C14	119,24	C15-O29-Fe31	89,20
C6-C5-O22	120,02	C13-C12-C14	121,53	O24-Fe31-O29	95,02

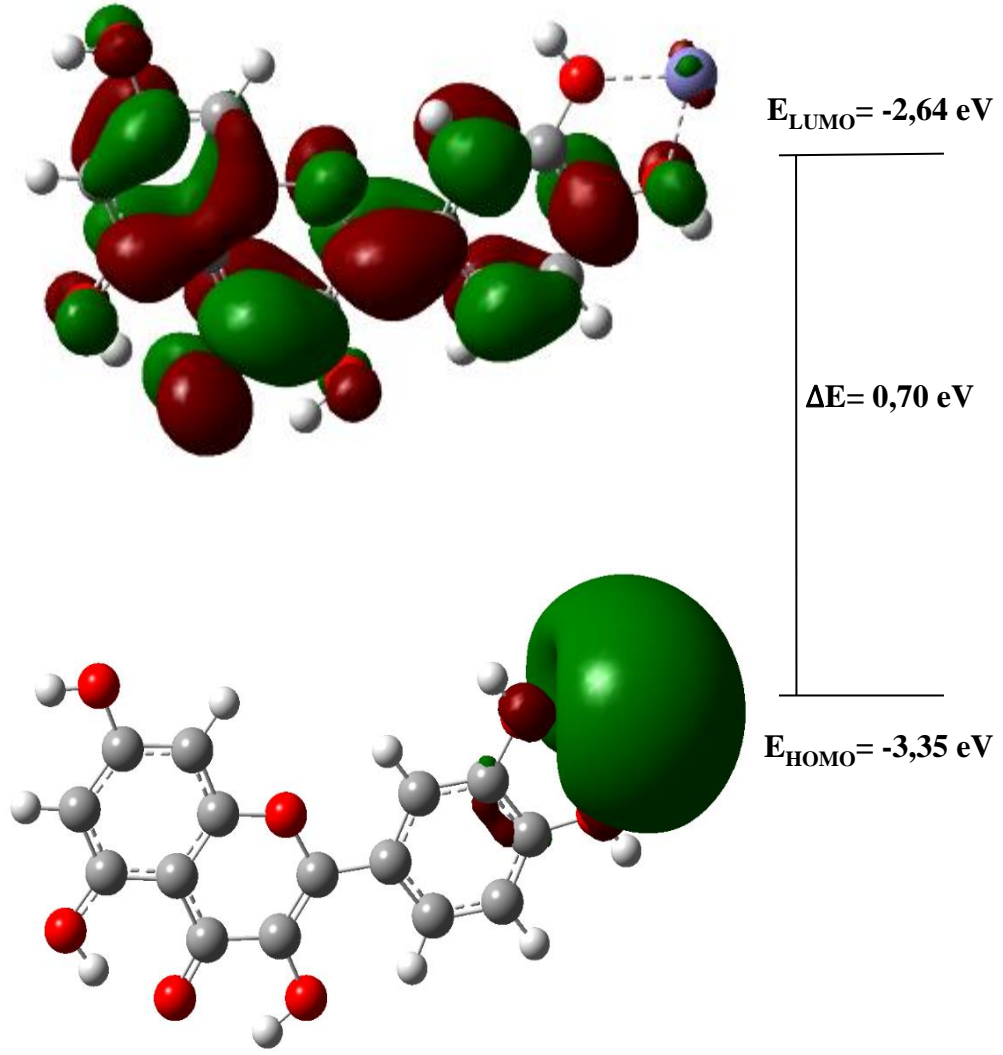
Tablo 7 incelendiğinde kuersetin Fe<sup>+2</sup> molekülü için hesaplanan HOMO ve LUMO değerleri sırasıyla E<sub>HOMO</sub>=-3,35 eV, E<sub>LUMO</sub>=-2,64 eV olarak elde edilmiştir. HOMO-LUMO enerji değerleri arasındaki fark ise ΔE=0,70 eV'tur. HOMO-LUMO enerji farkının birbirine yakın çıkması molekülün kararlı bir yapıda olmadığını göstermektedir. HOMO-LUMO enerji değerlerinden yararlanarak elde edilen diğer elektriksel parametreler de Tablo 7'de yer almaktadır. Molekülün kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık değerleri incelendiğinde kimyasal sertlik değerinin daha düşük olması molekülün reaktivitesinin yüksek olduğunun bir kanıtıdır.

Şekil 4.11'de kuersetin Fe<sup>+2</sup> molekülünün HOMO-LUMO enerji diyagramı gösterilmiştir. LUMO orbitalinin C, B, A halkaları üzerinde ve simetrik bir yapıda olduğu görülürken, HOMO orbitalinin demir atomu üzerinde yoğunlaştığı ve olası bir

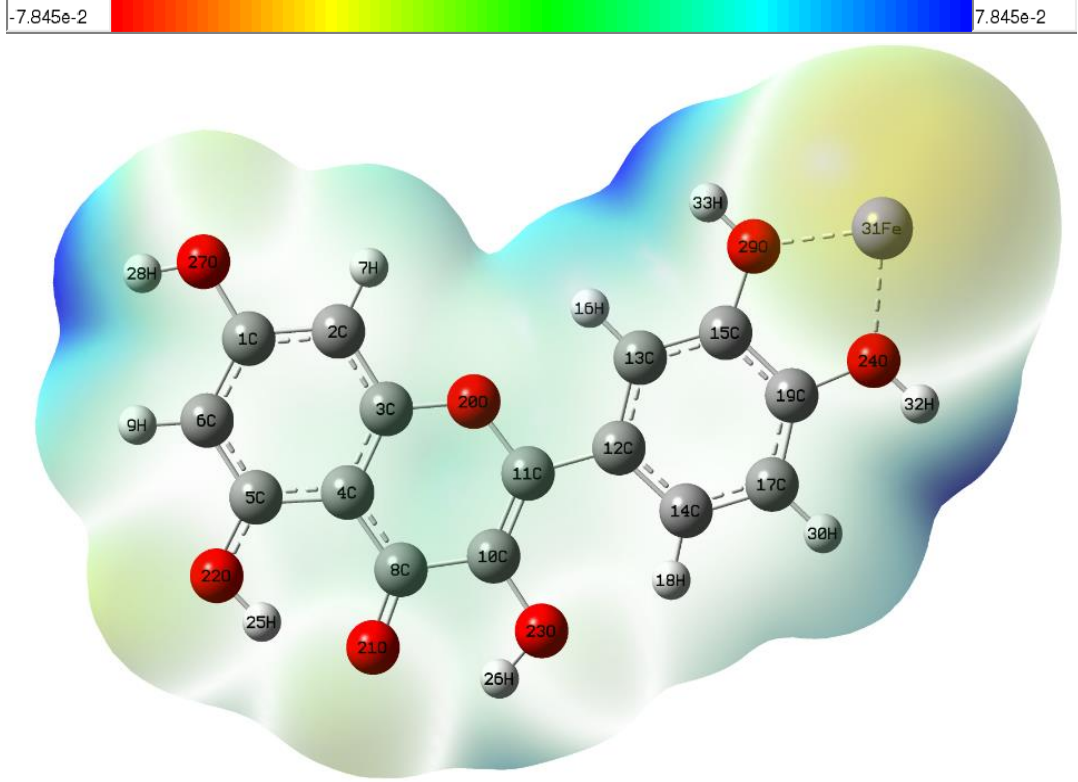
elektron transferinin demir atomundan C, B, A halkalarına doğru olacağı görülmektedir.

**Tablo 7:** Kuersetin Fe<sup>+2</sup> molekülü elektronik yapı parametreleri

Molekül	Kuersetin Fe <sup>+2</sup>
Multiplicity	1
HOMO (eV)	-3,35
LUMO (eV)	-2,64
$\Delta E$ (eV)	0,70
I (eV)	3,35
A (eV)	2,64
$\chi$ (eV)	2,99
$\eta$ (eV)	0,35
$\sigma$ (1/eV)	2,85
$\mu$ (eV)	-2,99
$\omega$ (eV)	12,80



Şekil 4.11: Kuersetin\_Fe<sup>2+</sup> molekülünün HOMO-LUMO gösterimi



Şekil 4.12: Kuersetin\_Fe<sup>+2</sup> molekülünün ESP gösterimi

Şekil 4.12’de Kuersetin\_Fe<sup>+2</sup> yapısında ESP haritası incelendiğinde nükleofilik bölgelerin demir atomu etrafında olduğu görülürken, elektrofilik bölgeler olarak ise O-H (O27-H28, O24-H32, O29-H33) grupları öne çıkmaktadır.

Tablo 8’de NBO analizleri incelendiğinde en önemli etkileşimlerin  $\pi^*(C8-O21) \rightarrow \pi^*(C3-C4)=215,94$  kcal/mol,  $\pi^*(C8-O21) \rightarrow \pi^*(C10-C11)=106,54$  kcal/mol,  $\pi^*(C10-C11) \rightarrow \pi^*(C12-C14)=152,85$  kcal/mol anti-  $\pi \rightarrow$  anti  $\pi$  orbitallerinde olduğu görülmektedir.  $\pi^* \rightarrow \pi^*$  anti etkileşimlerinin haricinde  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  etkileşimlerine bakıldığında genel olarak O-H ve C-O bağ orbitallerinde olduğu görülmektedir.  $\sigma(O22-H25) \rightarrow \sigma^*(C5-C6)=5,73$  kcal/mol,  $\sigma(O23-H26) \rightarrow \sigma^*(C10-C11)=6,52$  kcal/mol,  $\sigma(O27-H28) \rightarrow \sigma^*(C1-C2)=4,63$  kcal/mol,  $\sigma(C1-C2) \rightarrow \sigma^*(C3-O20)=4,60$  kcal/mol,  $\sigma(C12-C13) \rightarrow \sigma^*(C15-O29)=4,71$  kcal/mol etkileşimleri olarak öne çıkmaktadır. Molekül içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  etkileşimlerine bakıldığında en önemli etkileşimlerin  $\pi(C3-C4) \rightarrow \pi^*(C8-O21)=34,93$  kcal/mol,  $\pi(C1-C2) \rightarrow \pi^*(C3-C4)=28,92$  kcal/mol,  $\pi(C5-C6) \rightarrow \pi^*(C1-C2)=27,90$  kcal/mol,  $\pi(C10-C11) \rightarrow \pi^*(C8-O21)=24,98$  kcal/mol,  $\pi(C3-C4) \rightarrow \pi^*(C5-C6)=24,83$  kcal/mol olduğu görülmektedir. Yapıdaki LP (lone pair) orbitallerindeki elektronların ise  $\pi^*$  orbitallerine doğru etkileşim gösterdiği bir diğer

deyişle Oksijen atomlarındaki LP elektronlarının C-C bağlarındaki anti-  $\pi$  orbitallerine doğru etkileşim gösterdiği görülmektedir. Buradaki en önemli etkileşimler ise LP (O20)  $\rightarrow \pi^*(C3-C4)=31,07$  kcal/mol, LP (O20)  $\rightarrow \pi^*(C10-C11)=27,72$  kcal/mol, LP2 (O22)  $\rightarrow \pi^*(C5-C6)=39,67$  kcal/mol, LP2 (O23)  $\rightarrow \pi^*(C10-C11)=31,60$  kcal/mol, LP3 (O24)  $\rightarrow \pi^*(C17-C19)=30,82$  kcal/mol, LP2 (O27)  $\rightarrow \pi^*(C1-C2)=30,56$  kcal/mol, LP2 (O29)  $\rightarrow \pi^*(C13-C15)=36,43$  kcal/mol olarak öne çıkmaktadır. Kararlılık enerjisi ( $E^2$ ) değerinin büyük olması buradaki elektron yoğunluğunun fazla olduğunu göstermekte ve alıcı-verici (donor-acceptor) etkileşimlerinin daha fazla olmasının bir göstergesidir. Yapının kararlılığını da bu etkileşimler belirlemektedir.

**Tablo 8:** Kuersetin Fe<sup>+2</sup> molekülü NBO Analizi

Verici	Type	ED/e	Alıcı	Type	ED/e	E <sup>2</sup> (kcalmol <sup>-1</sup> )	E <sub>j</sub> -E <sub>i</sub> (a.u)	F <sub>ij</sub> (a.u)
C1-C2	σ	1,97081	C1-C6	σ*	0,02364	3,15	1,26	0,056
			C2-C3	σ*	0,01789	2,25	1,28	0,048
			C2-H7	σ*	0,01086	1,48	1,19	0,038
			C3-O20	σ*	0,02776	4,60	1,07	0,063
			C6-H9	σ*	0,01176	1,99	1,17	0,043
			O27-H28	σ*	0,00772	2,02	1,14	0,043
			C1-C2	π	1,66500	C1-C2	π*	0,40719
C3-C4	π*	0,48963				28,92	0,27	0,082
C5-C6	π*	0,37104				12,44	0,28	0,053
C1-C6	σ	1,97868	C1-C2	σ*	0,02177	3,51	1,27	0,060
			C2-H7	σ*	0,01789	2,02	1,19	0,044
			C5-C6	σ*	0,02246	2,46	1,28	0,050
			C5-O22	σ*	0,01774	3,80	1,10	0,058
			C6-H9	σ*	0,01176	1,31	1,17	0,035
C1-O27	σ	1,99450	C1-C2	σ*	0,02177	0,56	1,48	0,026
			C1-C6	σ*	0,02364	0,65	1,47	0,028
			C2-C3	σ*	0,01789	1,49	1,49	0,042
			C5-C6	σ*	0,02246	1,26	1,49	0,039
C2-C3	σ	1,97235	C1-C2	σ*	0,02177	2,10	1,27	0,046
			C1-O27	σ*	0,02164	3,58	1,06	0,055
			C2-H7	σ*	0,01789	1,52	1,19	0,038
			C3-C4	σ*	0,03242	3,96	1,26	0,063
			C4-C8	σ*	0,04895	2,51	1,23	0,050
			C11-O20	σ*	0,02127	2,96	1,06	0,050
C2-H7	σ	1,97565	C1-C2	σ*	0,02177	1,18	1,08	0,032
			C1-C6	σ*	0,02364	4,20	1,07	0,060
			C1-O27	σ*	0,02164	0,87	0,87	0,025

			C2-C3	$\sigma^*$	0,01789	1,17	1,09	0,032
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03242	4,48	1,07	0,062
			C3-O20	$\sigma^*$	0,02776	0,86	0,89	0,025
C3-C4	$\sigma$	1,97127	C2-C3	$\sigma^*$	0,01789	3,75	1,28	0,062
			C2-H7	$\sigma^*$	0,01789	1,97	1,19	0,043
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03505	3,19	1,24	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,04895	2,87	1,23	0,053
			C5-O22	$\sigma^*$	0,01774	3,03	1,10	0,052
			C8-O21	$\sigma^*$	0,01126	3,15	1,23	0,056
	$\pi$	1,62670	C1-C2	$\pi^*$	0,40719	12,45	0,28	0,054
			C3-C4	$\pi^*$	0,48963	3,32	0,28	0,028
			C5-C6	$\pi^*$	0,37104	24,83	0,29	0,075
			C8-O21	$\pi^*$	0,41909	34,93	0,26	0,086
C3-O20	$\sigma$	1,99010	C1-C2	$\sigma^*$	0,02177	1,22	1,50	0,038
			C2-C3	$\sigma^*$	0,01789	0,60	1,51	0,027
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03242	0,68	1,48	0,029
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03505	1,57	1,46	0,043
			C11-C12	$\sigma^*$	0,02835	1,54	1,42	0,042
C4-C5	$\sigma$	1,97148	C3-C4	$\sigma^*$	0,03242	3,48	1,24	0,059
			C3-O20	$\sigma^*$	0,02776	3,81	1,06	0,057
			C4-C8	$\sigma^*$	0,04895	3,09	1,21	0,055
			C5-C6	$\sigma^*$	0,02246	2,99	1,27	0,055
			C6-H9	$\sigma^*$	0,01176	2,24	1,16	0,046
			C8-C10	$\sigma^*$	0,06068	1,99	1,18	0,044
C4-C8	$\sigma$	1,97327	C2-C3	$\sigma^*$	0,04895	2,66	1,27	0,052
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03242	3,15	1,24	0,056
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03505	2,89	1,22	0,053
			C5-C6	$\sigma^*$	0,02246	2,17	1,27	0,047
			C8-C10	$\sigma^*$	0,06068	1,43	1,17	0,037



			C8-O21	$\sigma^*$	0,01126	1,15	1,22	0,034
			C10-O23	$\sigma^*$	0,01636	2,37	1,07	0,045
C5-C6	$\sigma$	1,97495	C1-C6	$\sigma^*$	0,02364	2,43	1,26	0,049
			C1-O27	$\sigma^*$	0,02164	3,80	1,06	0,057
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03505	3,10	1,24	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,04895	2,83	1,23	0,053
			C5-O22	$\sigma^*$	0,01774	0,53	1,10	0,022
			C6-H9	$\sigma^*$	0,01176	1,54	1,17	0,038
			O22-H25	$\sigma^*$	0,05860	1,85	1,15	0,042
	$\pi$	1,69403	C1-C2	$\pi^*$	0,40719	27,90	0,28	0,081
			C3-C4	$\pi^*$	0,48963	12,13	0,27	0,054
			C5-C6	$\pi^*$	0,37104	2,47	0,28	0,024
C5-O22	$\sigma$	1,99420	C1-C6	$\sigma^*$	0,02364	1,43	1,47	0,041
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03242	1,64	1,46	0,044
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03505	0,81	1,45	0,031
			C5-C6	$\sigma^*$	0,02246	0,99	1,49	0,034
C6-H9	$\sigma$	1,97576	C1-C2	$\sigma^*$	0,02177	4,08	1,09	0,060
			C1-C6	$\sigma^*$	0,02364	0,86	1,08	0,027
			C1-O27	$\sigma^*$	0,02164	0,70	0,88	0,022
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03505	4,40	1,06	0,061
			C5-C6	$\sigma^*$	0,02246	1,18	1,10	0,032
			C5-O22	$\sigma^*$	0,01774	0,71	0,92	0,023
C8-C10	$\sigma$	1,97775	C4-C5	$\sigma^*$	0,03505	3,16	1,22	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,04895	1,62	1,20	0,040
			C8-O21	$\sigma^*$	0,01126	0,61	1,21	0,024
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02888	3,17	1,28	0,057
			C11-C12	$\sigma^*$	0,02835	3,84	1,18	0,060
C8-O21	$\sigma$	1,99394	C3-C4	$\sigma^*$	0,03242	1,39	1,55	0,042
			C4-C8	$\sigma^*$	0,04895	1,79	1,52	0,047

			C8-C10	$\sigma^*$	0,06068	1,20	1,49	0,038
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02888	1,49	1,59	0,044
			O22-H25	$\sigma^*$	0,05860	0,55	1,45	0,025
	$\pi$	1,97506	C3-C4	$\pi^*$	0,48963	4,13	0,38	0,040
			C8-O21	$\pi^*$	0,41909	0,65	0,36	0,015
			C10-C11	$\pi^*$	0,31747	5,13	0,39	0,043
C10-C11	$\sigma$	1,97927	C8-C10	$\sigma^*$	0,06068	2,51	1,23	0,050
			C8-O21	$\sigma^*$	0,01126	1,83	1,27	0,043
			C10-O23	$\sigma^*$	0,01636	0,95	1,12	0,029
			C11-C12	$\sigma^*$	0,02835	3,83	1,24	0,062
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01895	1,57	1,32	0,041
			O23-H26	$\sigma^*$	0,03283	1,58	1,19	0,039
	$\pi$	1,76004	C8-O21	$\pi^*$	0,41909	24,98	0,28	0,078
			C12-C14	$\pi^*$	0,42141	10,64	0,32	0,055
C10-O23	$\sigma$	1,99160	C4-C8	$\sigma^*$	0,04895	1,56	1,42	0,042
			C8-C10	$\sigma^*$	0,06068	0,55	1,38	0,025
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02888	1,41	1,49	0,041
			C11-O20	$\sigma^*$	0,02127	2,31	1,25	0,048
C11-C12	$\sigma$	1,97290	C3-O20	$\sigma^*$	0,02776	2,99	1,03	0,050
			C8-C10	$\sigma^*$	0,06068	2,38	1,15	0,047
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02888	3,41	1,26	0,058
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01895	2,10	1,24	0,046
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02056	2,21	1,24	0,047
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02849	1,78	1,27	0,043
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01251	1,81	1,27	0,043
C11-O20	$\sigma$	1,98662	C2-C3	$\sigma^*$	0,01789	2,08	1,48	0,050
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02888	0,71	1,49	0,029
			C10-O23	$\sigma^*$	0,01636	2,86	1,28	0,054
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02056	1,70	1,48	0,045

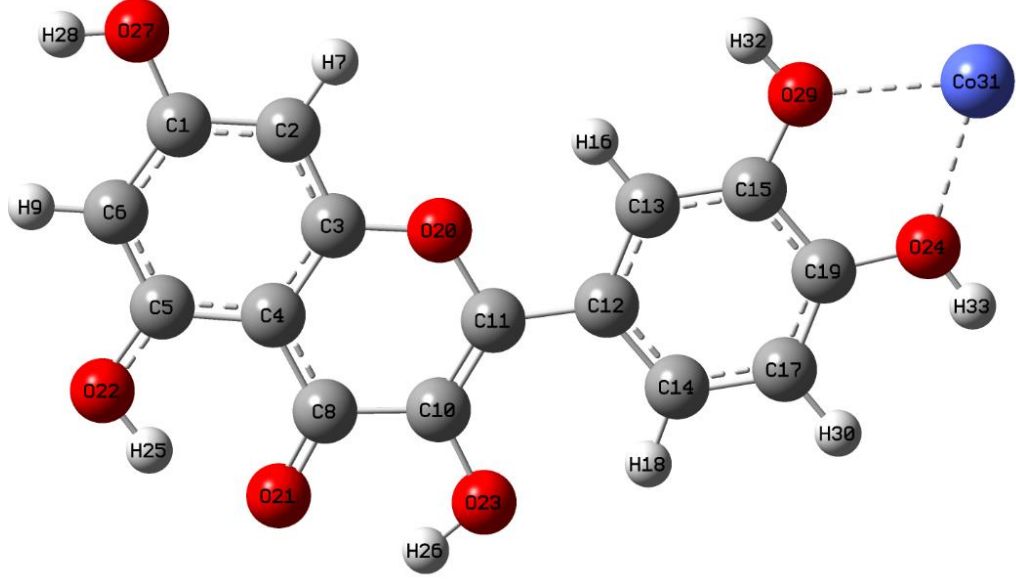
C12-C13	$\sigma$	1,97040	C10-C11	$\sigma^*$	0,02888	2,71	1,26	0,052
			C11-C12	$\sigma^*$	0,02835	1,98	1,16	0,043
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02056	3,55	1,24	0,059
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02849	2,40	1,27	0,049
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01384	1,30	1,17	0,035
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01602	1,98	1,19	0,043
C12-C14	$\sigma$	1,97262	C15-O29	$\sigma^*$	0,02328	4,71	1,07	0,064
			C11-C12	$\sigma^*$	0,02835	2,45	1,16	0,048
			C11-O20	$\sigma^*$	0,02127	2,53	1,01	0,045
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01895	3,62	1,24	0,060
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01384	2,11	1,17	0,044
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01251	2,29	1,27	0,048
C13-C15	$\pi$	1,64090	C14-H18	$\sigma^*$	0,01602	1,29	1,19	0,035
			C17-H30	$\sigma^*$	0,01265	2,25	1,16	0,046
			C10-C11	$\pi^*$	0,31747	18,01	0,26	0,062
			C13-C15	$\pi^*$	0,35861	17,49	0,28	0,062
			C17-C19	$\pi^*$	0,39345	20,02	0,27	0,067
			C11-C12	$\sigma^*$	0,02835	3,11	1,18	0,054
C13-C15	$\sigma$	1,97503	C12-C13	$\sigma^*$	0,01895	2,76	1,26	0,053
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01384	1,39	1,19	0,036
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04493	3,17	1,24	0,056
			C15-O29	$\sigma^*$	0,02328	0,87	1,10	0,028
			C19-O24	$\sigma^*$	0,02762	2,60	1,06	0,047
			C12-C14	$\pi^*$	0,42141	19,79	0,28	0,068
C13-H16	$\sigma$	1,97832	C17-C19	$\pi^*$	0,39345	18,69	0,28	0,066
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01895	1,02	1,07	0,030
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02056	3,87	1,07	0,058
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02849	1,04	1,11	0,030
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04493	4,31	1,05	0,060

C14-C17	$\sigma$	1,97397	C15-O29	$\sigma^*$	0,02328	0,51	0,91	0,019
			C11-C12	$\sigma^*$	0,02835	3,30	1,17	0,055
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02056	2,72	1,25	0,052
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01602	1,29	1,20	0,035
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02917	2,61	1,27	0,051
			C17-H30	$\sigma^*$	0,01265	1,28	1,16	0,035
C14-H18	$\sigma$	1,97879	C19-O24	$\sigma^*$	0,02762	5,12	1,04	0,065
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01895	4,12	1,07	0,059
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02056	1,11	1,07	0,031
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01251	1,08	1,10	0,031
C15-C19	$\sigma$	1,97962	C17-C19	$\sigma^*$	0,02917	3,72	1,09	0,057
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02849	3,37	1,29	0,059
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01384	2,24	1,19	0,046
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02917	3,56	1,28	0,060
C15-O29	$\sigma$	1,98996	C17-H30	$\sigma^*$	0,01265	2,17	1,18	0,045
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01895	1,30	1,45	0,039
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02849	1,34	1,49	0,040
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04493	0,60	1,43	0,026
C17-C19	$\sigma$	1,97766	C17-C19	$\sigma^*$	0,02917	1,95	1,48	0,048
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01251	2,39	1,30	0,050
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01602	2,05	1,22	0,045
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04493	3,18	1,24	0,056
			C15-O29	$\sigma^*$	0,02328	2,38	1,10	0,046
			C17-H30	$\sigma^*$	0,01265	1,21	1,18	0,034
C17-H30	$\pi$	1,65646	C19-O24	$\sigma^*$	0,02762	0,66	1,06	0,024
			C12-C14	$\pi^*$	0,42141	19,47	0,29	0,068
			C13-C15	$\pi^*$	0,35861	19,18	0,29	0,067
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01265	3,81	1,08	0,057
C17-H30	$\sigma$	1,97938	C14-C17	$\sigma^*$	0,01251	1,05	1,11	0,031

			C15-C19	$\sigma^*$	0,04493	4,32	1,05	0,061
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02917	0,81	1,10	0,027
			C19-O24	$\sigma^*$	0,02762	0,54	0,88	0,020
C19-O24	$\sigma$	1,99110	C13-C15	$\sigma^*$	0,02849	1,91	1,50	0,048
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01251	1,10	1,49	0,036
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02917	0,95	1,49	0,034
O22-H25	$\sigma$	1,98692	C5-C6	$\sigma^*$	0,02246	5,73	1,30	0,077
O23-H26	$\sigma$	1,98519	C8-C10	$\sigma^*$	0,06068	0,60	1,20	0,024
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02888	6,52	1,31	0,083
O27-H28	$\sigma$	1,98915	C1-C2	$\sigma^*$	0,02177	4,63	1,31	0,070
O20	LP1	1,95817	C2-C3	$\sigma^*$	0,01789	0,87	1,11	0,028
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03242	6,92	1,09	0,078
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02888	5,67	1,13	0,072
			C10-O23	$\sigma^*$	0,01636	0,58	0,91	0,021
			C11-C12	$\sigma^*$	0,02835	1,07	1,03	0,030
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01384	0,58	1,04	0,022
	LP2	1,74902	C3-C4	$\pi^*$	0,48963	31,07	0,35	0,100
			C10-C11	$\pi^*$	0,31747	27,72	0,37	0,091
O21	LP1	1,96399	C4-C8	$\sigma^*$	0,04895	3,72	1,21	0,060
			C8-C10	$\sigma^*$	0,06068	0,73	1,17	0,026
			O22-H25	$\sigma^*$	0,05860	5,44	1,14	0,071
			O23-H26	$\sigma^*$	0,03283	2,05	1,13	0,043
	LP2	1,85606	C4-C8	$\sigma^*$	0,04895	12,07	0,79	0,089
			C8-C10	$\sigma^*$	0,06068	15,92	0,75	0,100
			O22-H25	$\sigma^*$	0,05860	17,40	0,72	0,102
			O23-H26	$\sigma^*$	0,03283	4,29	0,71	0,051
O22	LP1	1,97387	C4-C5	$\sigma^*$	0,03505	7,55	1,09	0,081
	LP2	1,81498	C5-C6	$\pi^*$	0,37104	39,67	0,33	0,107
O23	LP1	1,97276	C8-C10	$\sigma^*$	0,06068	5,30	1,07	0,068

			C14-H18	$\sigma^*$	0,01602	2,99	1,11	0,052
	LP2	1,86126	C10-C11	$\pi^*$	0,31747	31,60	0,34	0,096
O24	LP1	1,9618	C15-C19	$\sigma^*$	0,04493	4,06	1,20	0,062
	LP2	1,70465	C15-C19	$\sigma^*$	0,04493	2,81	1,01	0,051
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02917	8,15	1,06	0,089
	LP3	1,68646	C17-C19	$\pi^*$	0,39345	30,82	0,34	0,094
O27	LP1	1,97950	C1-C6	$\sigma^*$	0,02364	6,15	1,14	0,075
	LP2	1,85781	C1-C2	$\pi^*$	0,40719	30,56	0,35	0,099
O29	LP1	1,94935	C15-C19	$\sigma^*$	0,04493	3,83	1,20	0,061
	LP2	1,80591	C13-C15	$\pi^*$	0,35861	36,43	0,32	0,101
	LP3	1,66461	C13-C15	$\sigma^*$	0,02849	9,25	0,99	0,093
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04493	4,11	0,93	0,060
C3-C4	$\pi^*$		C10-C11	$\pi^*$	0,31747	5,48	0,01	0,011
C8-O21	$\pi^*$		C3-C4	$\pi^*$	0,48963	215,94	0,02	0,081
			C5-C6	$\pi^*$	0,37104	0,69	0,03	0,006
			C10-C11	$\pi^*$	0,31747	106,54	0,03	0,081
C10-C11	$\pi^*$		C12-C14	$\pi^*$	0,42141	152,85	0,02	0,071
Fe31	LP1	1,99715	C13-C15	$\sigma^*$	0,02849	0,12	0,85	0,009
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02917	0,12	0,84	0,009
			C19-O24	$\sigma^*$	0,02762	0,08	0,62	0,006
	LP2	1,99352	C17-C19	$\pi^*$	0,39345	0,11	0,28	0,006
	LP3	1,99025	C13-C15	$\sigma^*$	0,02849	0,29	0,87	0,014
			C15-O29	$\sigma^*$	0,02328	0,59	0,67	0,018
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02917	0,31	0,85	0,015
			C19-O24	$\sigma^*$	0,02762	1,04	0,63	0,023
			C15-O29	$\sigma^*$	0,02328	0,63	0,38	0,039
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02917	0,08	0,56	0,016
			C19-O24	$\sigma^*$	0,02762	0,67	0,34	0,038

### 4.1.2 Kuersetin $\text{Co}^{+2}$ Şelasyonu



Şekil 4.13: Kuersetin\_ $\text{Co}^{+2}$  molekülünün geometrik yapısı

Şekil 4.13 kuersetin molekülünün kobalt ( $\text{Co}^{+2}$ ) ile oluşturduğu yapı görülmektedir. Kuersetin  $\text{Co}^{+2}$  molekülü 33 atomdan oluşmaktadır. Kuersetinin kobalt ile oluşturduğu yapıyla ilgili bağ uzunlukları ve bağ açıları sırasıyla Tablo 9 ve Tablo 10'da verilmiştir. Molekül 26 bağ uzunluğu ve 39 bağ açısı ile tanımlanmıştır. C-O, C=C, C-C bağları incelendiğinde deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmektedir. Burada,  $\text{C1-O27}=1,36\text{\AA}$ ,  $\text{C15-O29}=1,35\text{\AA}$ ,  $\text{C8=O21}=1,26\text{\AA}$  bağlarının deneysel sonuçlarla (Huheey, 1958), (Darwent, 1970), (Benson, 1965) eşit veya yakın değerlerde olduğu görülmektedir. (Deneysel sonuçlar: C-O=1,43 $\text{\AA}$ , C=O=1,20 $\text{\AA}$  C-C=1,54 $\text{\AA}$ , C=C=1,34 $\text{\AA}$ ). Kuersetin  $\text{Fe}^{+2}$  yapısı ile karşılaştırıldığında C15-O29 ve C19-O24 bağ uzunluklarının daha kısa çıkması, oksijen atomlarının kobalt iyonu ile daha sıkı bir etkileşimde olması sonucunda C-O bağlarının da daha kuvvetli olmasının sonucudur. Oksijen ve kobalt atomları arasındaki bağ uzunluklarının ise sırayla O24-Co31=1,75 $\text{\AA}$  ve O29-Co31=1,83 $\text{\AA}$  olduğu görülmektedir.

**Tablo 9:** Kuersetin Co<sup>+2</sup> Molekülü Bağ Uzunlukları

C1-O27	1,363	C5-C6	1,391	C11-O20	1,376	C17-C19	1,391
C1-C2	1,397	C5-O22	1,343	C12-C13	1,417	C19-O24	1,370
C1-C6	1,406	C8-O21	1,264	C12-C14	1,415	O24-Co31	1,753
C2-C3	1,392	C8-C10	1,451	C13-C15	1,389	O29-Co31	1,831
C3-C4	1,408	C10-C11	1,374	C14-C17	1,395	C3-O20	1,359
C4-C5	1,424	C10-O23	1,357	C15-C19	1,415		
C4-C8	1,433	C11-C12	1,465	C15-O29	1,353		

**Tablo 10:** Kuersetin Co<sup>+2</sup> Molekülü Bağ Açılıarı

C2-C1-C6	122,24	C1-C6-C5	119,43	C12-C13-C15	119,68
C2-C1-O27	116,49	C4-C8-C10	117,07	C12-C14-C17	120,48
C6-C1-O27	121,26	C4-C8-O21	124,15	C13-C15-C19	119,69
C1-C2-C3	117,60	C10-C8-O21	118,78	C13-C15-O29	124,39
C2-C3-C4	122,20	C8-C10-C11	121,54	C19-C15-O29	115,92
C2-C3-O20	117,45	C8-C10-O23	114,72	C14-C17-C19	119,16
C4-C3-O20	120,35	C11-C10-O23	123,75	C15-C19-C17	121,27
C3-C4-C5	118,71	C10-C11-C12	128,91	C15-C19-O24	114,99
C3-C4-C8	119,17	C10-C11-O20	118,72	C17-C19-O24	123,74
C5-C4-C8	122,12	C12-C11-O20	112,36	C3-O20-C11	123,15
C4-C5-C6	119,82	C11-C12-C13	118,98	C19-O24-Co31	109,50
C4-C5-O22	120,27	C11-C12-C14	121,30	C15-O29-Co31	107,29
C6-C5-O22	119,91	C13-C12-C14	119,72	O24-Co31-O29	92,30

Tablo 11 incelendiğinde kuersetin Co<sup>+2</sup> molekülü için hesaplanan HOMO ve LUMO değerleri sırasıyla E<sub>HOMO</sub>=-5,29 eV, E<sub>LUMO</sub>=-2,55 eV olarak elde edilmiştir. HOMO-LUMO enerji değerleri arasındaki fark ise ΔE=2,74 eV'tur. HOMO-LUMO enerji farkı kuersetin Fe<sup>+2</sup> yapısı ile karşılaştırıldığında daha büyük çıktığı görülmektedir. Bu da kuersetin Co<sup>+2</sup> yapısının kuersetin Fe<sup>+2</sup> yapısına oranla daha kararlı olduğunu göstermektedir. HOMO-LUMO enerji değerlerinden yararlanarak elde edilen diğer elektriksel parametreler de Tablo 11'de yer almaktadır. Molekülün kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık değerleri incelendiğinde kimyasal sertlik değerinin daha yüksek olması molekülün reaktivitesinin düşük olduğunun bir kanıtıdır.

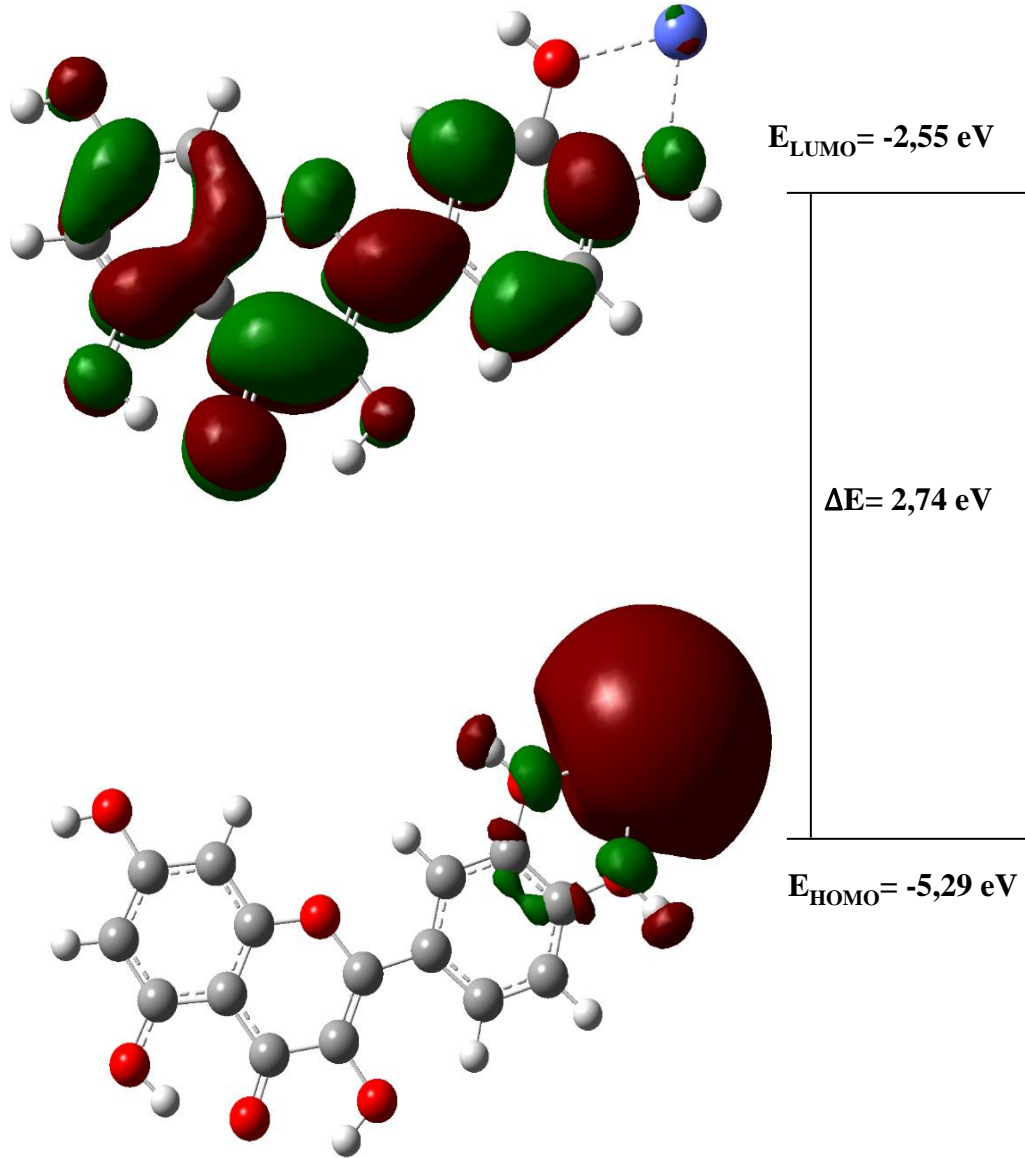
Şekil 4.14'te kuersetin Co<sup>+2</sup> molekülünün HOMO-LUMO enerji diyagramı gösterilmiştir. LUMO orbitalinin C, B, A halkaları üzerinde ve simetrik bir yapıda



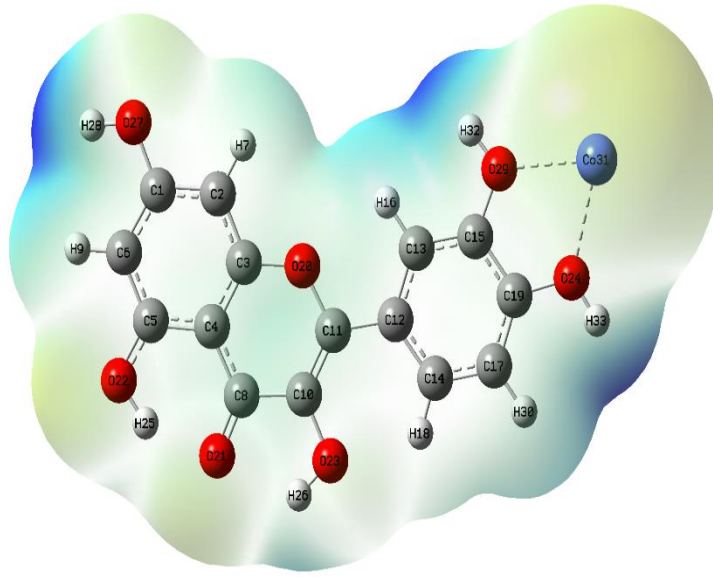
olduğu görülürken, HOMO orbitalinin kobalt atomu üzerinde yoğunlaştığı ve olası bir elektron transferinin kobalt atomundan C, B, A halkalarına doğru olacağı görülmektedir. HOMO-LUMO enerji diyagramı kuersetin Fe<sup>+2</sup> ile karşılaştırıldığında benzer bir görünüm elde edilmektedir.

**Tablo 11:** Kuersetin Co<sup>+2</sup> molekülü elektronik yapı parametreleri

Molekül	Kuersetin Co <sup>+2</sup>
Multiplicity	1
HOMO (eV)	-5,29
LUMO (eV)	-2,55
$\Delta E$ (eV)	2,74
I (eV)	5,29
A (eV)	2,55
$\chi$ (eV)	3,92
$\eta$ (eV)	1,37
$\sigma$ (1/eV)	0,73
$\mu$ (eV)	-3,92
$\omega$ (eV)	5,60



Şekil 4.14: Kuersetin\_Co<sup>2+</sup> molekülünün HOMO-LUMO gösterimi



**Şekil 4.15:** Kuersetin\_Co<sup>+2</sup> molekülünün ESP gösterimi

Şekil 4.15'te Kuersetin\_Co<sup>+2</sup> ESP haritası incelendiğinde Kuersetin\_Fe<sup>+2</sup> yapısında olduğu gibi benzer bir özellik göstermektedir. Nükleofilik bölgeler kobalt atomu etrafında görülürken, elektrofilik bölgeler olarak ise O-H (O27-H28, O24-H32, O29-H33) grupları öne çıkmaktadır.

Tablo 12'de NBO analizleri incelendiğinde en önemli etkileşimin LP1(C19)→σ\*(C14-C17) =31,33 kcal/mol ile karbon atomu orbitalindeki yalnız elektronun, C14-C17 bağ orbitalindeki anti- σ orbitaline doğru olduğu görülmektedir. Bunun dışında Oksijen atomlarındaki yalnız elektronların genel olarak C-C bağlarındaki orbitallerle π\* etkileşimleri yaptığı görülmektedir. Burada, LP2 (O20)→π\*(C3-C4) =15,48 kcal/mol, LP2 (O22)→π\*(C5-C6) =19,85 kcal/mol, LP (O23)→π\*(C10-C11) =15,67 kcal/mol olduğu görülmektedir. Molekül içi π→π\* etkileşimlerine bakıldığında en önemli etkileşimlerin π(C3-C4)→π\*(C8-O21) =17,29 kcal/mol, π(C1-C2)→π\*(C3-C4) =14,39 kcal/mol, π(C5-C6)→π\*(C1-C2) =13,98 kcal/mol, π(C10-C11)→π\*(C8-O21) =12,59 kcal/mol, π(C3-C4)→π\*(C5-C6) =12,45 kcal/mol olduğu görülmektedir. Kararlılık enerjileri (E<sup>2</sup>) kuersetin Fe<sup>+2</sup> yapısı ile karşılaştırıldığında aynı bağlardaki etkileşimlerin hemen hemen yarısına eşit olduğu görülmektedir. Bu da kuersetin Co<sup>+2</sup> molekülünün kuersetin Fe<sup>+2</sup> molekülüne göre daha kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir.

**Tablo 12:** Kuersetin Co<sup>+2</sup> molekülü NBO Analizi

Verici	Type	ED/e	Alic1	Type	ED/e	E <sup>2</sup> (kcalmol <sup>-1</sup> )	E <sub>j</sub> -E <sub>i</sub> (a,u)	F <sub>ij</sub> (a,u)
C1-C2	σ	0,98541	C1-C6	σ*	0,01181	1,58	1,26	0,056
			C2-C3	σ*	0,00896	1,13	1,28	0,048
			C2-H7	σ*	0,00544	0,74	1,18	0,038
			C3-O20	σ*	0,01390	2,30	1,07	0,063
			C6-H9	σ*	0,00589	1,00	1,17	0,043
			O27-H28	σ*	0,00386	1,01	1,14	0,043
			C1-C2	π*	0,20380	1,41	0,28	0,026
C1-C6	π	0,83323	C3-C4	π*	0,24413	14,39	0,27	0,082
			C5-C6	π*	0,18601	6,21	0,28	0,053
			C1-C2	σ*	0,01088	1,76	1,27	0,060
C1-C6	σ	0,98934	C2-H7	σ*	0,00544	1,00	1,19	0,044
			C5-C6	σ*	0,01125	1,23	1,28	0,050
			C5-O22	σ*	0,00887	1,90	1,10	0,058
			C6-H9	σ*	0,00589	0,66	1,17	0,035
			C1-C2	σ*	0,01088	0,28	1,48	0,026
C1-O27	σ	0,99725	C1-C6	σ*	0,01181	0,32	1,47	0,028
			C2-C3	σ*	0,00896	0,74	1,49	0,042
			C5-C6	σ*	0,01125	0,63	1,49	0,039
			C1-C2	σ*	0,01088	1,05	1,27	0,046
C2-C3	σ	0,98617	C1-O27	σ*	0,01085	1,79	1,06	0,055
			C2-H7	σ*	0,00544	0,76	1,19	0,038
			C3-C4	σ*	0,01618	1,98	1,26	0,063
			C4-C8	σ*	0,02455	1,26	1,23	0,050
			C11-O20	σ*	0,01059	1,47	1,06	0,050
			C1-C2	σ*	0,01088	0,59	1,08	0,032
C2-H7	σ	0,98785	C1-C6	σ*	0,01181	2,10	1,07	0,060
			C1-O27	σ*	0,01085	0,43	0,87	0,025

			C2-C3	$\sigma^*$	0,00896	0,58	1,09	0,032
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01618	2,24	1,07	0,062
			C3-O20	$\sigma^*$	0,01390	0,43	0,89	0,025
C3-C4	$\sigma$	0,98564	C2-C3	$\sigma^*$	0,00896	1,88	1,28	0,062
			C2-H7	$\sigma^*$	0,00544	0,99	1,19	0,043
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01749	1,60	1,24	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02455	1,43	1,23	0,053
			C5-O22	$\sigma^*$	0,00887	1,52	1,10	0,052
			C8-O21	$\sigma^*$	0,00563	1,56	1,23	0,056
	$\pi$	0,81404	C1-C2	$\pi^*$	0,20380	6,23	0,28	0,054
			C3-C4	$\pi^*$	0,24413	1,66	0,28	0,028
			C5-C6	$\pi^*$	0,18601	12,45	0,29	0,076
			C8-O21	$\pi^*$	0,20990	17,29	0,26	0,086
C3-O20	$\sigma$	0,99505	C1-C2	$\sigma^*$	0,01088	0,61	1,50	0,038
			C2-C3	$\sigma^*$	0,00896	0,30	1,51	0,027
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01618	0,34	1,48	0,029
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01749	0,78	1,46	0,043
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01420	0,77	1,43	0,042
C4-C5	$\sigma$	0,98574	C3-C4	$\sigma^*$	0,01618	1,75	1,24	0,059
			C3-O20	$\sigma^*$	0,01390	1,91	1,06	0,057
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02455	1,54	1,21	0,055
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01125	1,50	1,27	0,055
			C6-H9	$\sigma^*$	0,00589	1,12	1,16	0,046
			C8-C10	$\sigma^*$	0,03006	0,98	1,18	0,043
C4-C8	$\sigma$	0,98657	C2-C3	$\sigma^*$	0,00896	1,34	1,27	0,052
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01618	1,57	1,24	0,056
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01749	1,44	1,22	0,053
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01125	1,09	1,27	0,047
			C8-C10	$\sigma^*$	0,03006	0,72	1,18	0,037

			C8-O21	$\sigma^*$	0,00563	0,56	1,22	0,033
			C10-O23	$\sigma^*$	0,00822	1,21	1,06	0,045
C5-C6	$\sigma$	0,98747	C1-C6	$\sigma^*$	0,01181	1,22	1,26	0,050
			C1-O27	$\sigma^*$	0,01085	1,90	1,06	0,057
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01749	1,55	1,24	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02455	1,42	1,23	0,053
			C5-O22	$\sigma^*$	0,00887	0,26	1,10	0,021
			C6-H9	$\sigma^*$	0,00589	0,77	1,17	0,038
			O22-H25	$\sigma^*$	0,02971	0,92	1,15	0,042
	$\pi$	0,84687	C1-C2	$\pi^*$	0,20380	13,98	0,28	0,081
			C3-C4	$\pi^*$	0,24413	6,07	0,27	0,054
			C5-C6	$\pi^*$	0,18601	1,23	0,28	0,024
C5-O22	$\sigma$	0,99710	C1-C6	$\sigma^*$	0,01181	0,72	1,47	0,041
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01618	0,82	1,46	0,044
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01749	0,41	1,45	0,031
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01125	0,49	1,49	0,034
C6-H9	$\sigma$	0,98789	C1-C2	$\sigma^*$	0,01088	2,04	1,09	0,060
			C1-C6	$\sigma^*$	0,01181	0,43	1,08	0,027
			C1-O27	$\sigma^*$	0,01085	0,35	0,88	0,022
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01749	2,19	1,06	0,061
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01125	0,59	1,10	0,032
			C5-O22	$\sigma^*$	0,00887	0,35	0,92	0,023
C8-C10	$\sigma$	0,98889	C4-C5	$\sigma^*$	0,03006	1,57	1,22	0,055
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02455	0,82	1,20	0,040
			C8-O21	$\sigma^*$	0,00563	0,31	1,21	0,025
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01442	1,61	1,28	0,057
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01420	1,91	1,18	0,060
C8-O21	$\sigma$	0,99696	C3-C4	$\sigma^*$	0,01618	0,70	1,55	0,042
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02455	0,89	1,52	0,047

			C8-C10	$\sigma^*$	0,03006	0,61	1,49	0,039
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01442	0,75	1,59	0,044
			O22-H25	$\sigma^*$	0,02971	0,28	1,45	0,026
	$\pi$	0,98751	C3-C4	$\pi^*$	0,24413	2,07	0,37	0,040
			C8-O21	$\pi^*$	0,20990	0,32	0,36	0,015
			C10-C11	$\pi^*$	0,15911	2,58	0,39	0,043
C10-C11	$\sigma$	0,98959	C8-C10	$\sigma^*$	0,03006	1,28	1,23	0,051
			C8-O21	$\sigma^*$	0,00563	0,93	1,27	0,044
			C10-O23	$\sigma^*$	0,00822	0,47	1,12	0,029
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01420	1,92	1,24	0,062
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00964	0,80	1,31	0,041
			O23-H26	$\sigma^*$	0,01617	0,79	1,19	0,039
	$\pi$	0,88069	C8-O21	$\pi^*$	0,20990	12,59	0,28	0,079
			C12-C13	$\pi^*$	0,22916	5,86	0,32	0,058
C10-O23	$\sigma$	0,99576	C4-C8	$\sigma^*$	0,02455	0,79	1,42	0,043
			C8-C10	$\sigma^*$	0,03006	0,28	1,38	0,025
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01442	0,70	1,49	0,041
			C11-O20	$\sigma^*$	0,01059	1,17	1,24	0,048
C11-C12	$\sigma$	0,98640	C3-O20	$\sigma^*$	0,01420	1,49	1,03	0,050
			C8-C10	$\sigma^*$	0,03006	1,20	1,15	0,047
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01442	1,71	1,26	0,059
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00964	1,06	1,23	0,046
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01024	1,16	1,24	0,048
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01370	0,87	1,27	0,042
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00631	0,92	1,27	0,043
C11-O20	$\sigma$	0,99331	C2-C3	$\sigma^*$	0,00896	1,04	1,48	0,050
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01442	0,35	1,50	0,029
			C10-O23	$\sigma^*$	0,00822	1,43	1,28	0,054
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01024	0,86	1,48	0,045

C12-C13	$\sigma$	0,98490	C10-C11	$\sigma^*$	0,01442	1,34	1,26	0,052			
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01420	1,00	1,16	0,043			
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01024	1,78	1,24	0,060			
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01370	1,23	1,27	0,050			
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00681	0,65	1,16	0,035			
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00799	1,01	1,19	0,044			
			C15-O29	$\sigma^*$	0,01164	2,41	1,04	0,063			
			$\pi$	0,81768	C10-C11	$\pi^*$	0,15911	9,76	0,26	0,064	
					C14-C17	$\pi^*$	0,17686	9,60	0,28	0,065	
C12-C14	$\sigma$	0,98632	C11-C12	$\sigma^*$	0,01420	1,28	1,16	0,049			
			C11-O20	$\sigma^*$	0,01059	1,24	1,02	0,045			
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00964	1,82	1,24	0,060			
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00681	1,06	1,17	0,045			
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00631	1,15	1,27	0,048			
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00799	0,66	1,19	0,035			
			C17-H30	$\sigma^*$	0,00622	1,09	1,16	0,045			
			C13-C15	$\sigma$	0,98747	C11-C12	$\sigma^*$	0,01420	1,56	1,19	0,054
						C12-C13	$\sigma^*$	0,00964	1,41	1,26	0,053
C13-H16	$\sigma^*$	0,00681				0,70	1,19	0,037			
C15-C19	$\sigma^*$	0,02277				1,78	1,24	0,060			
C15-O29	$\sigma^*$	0,01164				0,35	1,07	0,024			
C13-H16	$\sigma$	0,98905	C19-O24	$\sigma^*$	0,01315	1,33	1,06	0,047			
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00964	0,50	1,07	0,029			
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01024	1,89	1,08	0,057			
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01370	0,54	1,11	0,031			
			C15-C19	$\sigma^*$	0,02277	2,22	1,05	0,061			
C14-C17	$\sigma$	0,98678	C15-O29	$\sigma^*$	0,01164	0,31	0,88	0,021			
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01420	1,69	1,17	0,056			
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01024	1,38	1,25	0,052			

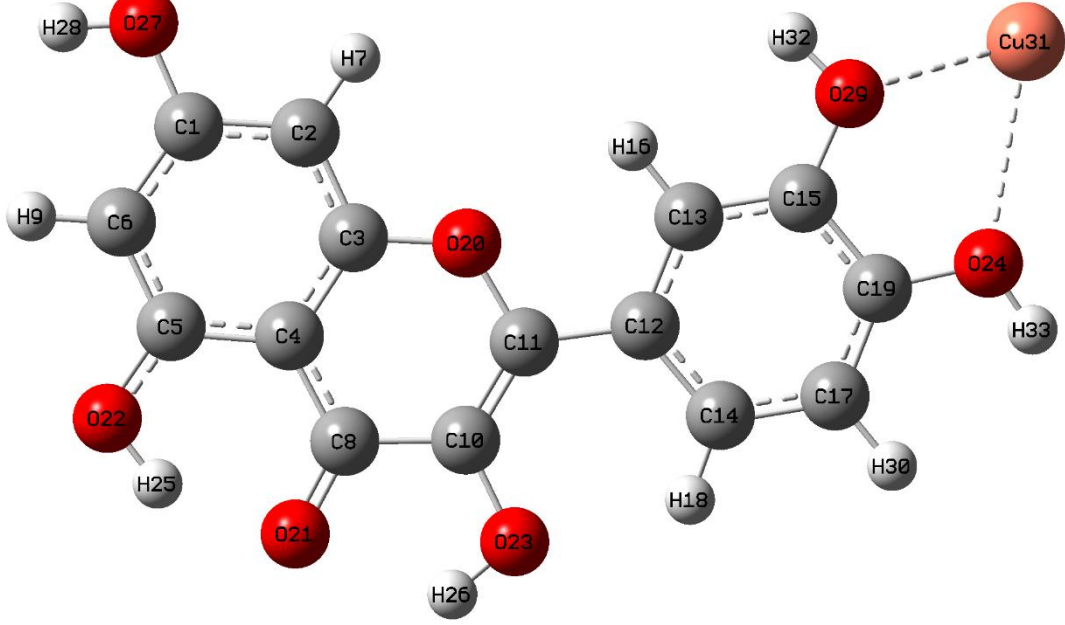


			C14-H18	$\sigma^*$	0,00799	0,63	1,20	0,035
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01456	1,31	1,27	0,051
			C17-H30	$\sigma^*$	0,00622	0,64	1,16	0,035
			C19-O24	$\sigma^*$	0,01315	2,59	1,03	0,065
C14-H18	$\pi$	0,83861	C12-C13	$\pi^*$	0,22916	9,43	0,27	0,066
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00964	2,08	1,07	0,059
	$\sigma$	0,98936	C12-C14	$\sigma^*$	0,01024	0,56	1,08	0,031
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00631	0,51	1,10	0,030
C15-C19	$\sigma$	0,98960	C17-C19	$\sigma^*$	0,01456	1,88	1,09	0,057
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01370	1,83	1,30	0,062
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00681	1,08	1,19	0,045
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01456	1,80	1,29	0,061
C15-O29	$\sigma$	0,99496	C17-H30	$\sigma^*$	0,00622	1,09	1,18	0,046
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00964	0,69	1,44	0,040
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01370	0,61	1,49	0,038
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01456	0,96	1,47	0,048
C17-C19	$\sigma$	0,98855	C14-C17	$\sigma^*$	0,00631	1,21	1,29	0,050
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00799	0,99	1,22	0,044
			C15-C19	$\sigma^*$	0,02277	1,70	1,24	0,058
			C15-O29	$\sigma^*$	0,01164	1,33	1,07	0,048
C17-H30	$\sigma$	0,98957	C17-H30	$\sigma^*$	0,00622	0,62	1,19	0,034
			C19-O24	$\sigma^*$	0,01315	0,34	1,06	0,024
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01024	1,89	1,08	0,057
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00631	0,52	1,11	0,030
			C15-C19	$\sigma^*$	0,02277	2,17	1,05	0,061
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01456	0,42	1,10	0,027
C19-O24	$\sigma$	0,99489	C19-O24	$\sigma^*$	0,01315	0,27	0,87	0,019
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01370	0,97	1,49	0,048
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00631	0,56	1,48	0,037

			C17-C19	$\sigma^*$	0,01456	0,48	1,48	0,034
O22-H25	$\sigma$	0,99345	C5-C6	$\sigma^*$	0,01125	2,87	1,30	0,077
O23-H26	$\sigma$	0,99265	C8-C10	$\sigma^*$	0,03006	0,29	1,20	0,024
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01442	3,24	1,31	0,083
O27-H28	$\sigma$	0,99459	C1-C2	$\sigma^*$	0,00386	2,32	1,31	0,070
C19	LP1	0,50954	C12-C13	$\sigma^*$	0,00964	0,26	0,15	0,009
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00631	31,33	0,16	0,107
O20	LP1	0,97916	C2-C3	$\sigma^*$	0,00896	0,43	1,11	0,028
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01618	3,45	1,09	0,077
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01442	2,83	1,13	0,072
			C10-O23	$\sigma^*$	0,00822	0,29	0,91	0,021
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01420	0,53	1,03	0,030
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00681	0,29	1,03	0,022
	LP2	0,87479	C3-C4	$\pi^*$	0,24413	15,48	0,35	0,100
			C10-C11	$\pi^*$	0,15911	13,80	0,37	0,091
O21	LP1	0,98198	C4-C8	$\sigma^*$	0,02455	1,88	1,21	0,060
			C8-C10	$\sigma^*$	0,03006	0,36	1,17	0,026
			O22-H25	$\sigma^*$	0,02971	2,74	1,13	0,071
			O23-H26	$\sigma^*$	0,01617	1,01	1,13	0,043
	LP2	0,92799	C4-C8	$\sigma^*$	0,02455	6,00	0,79	0,089
			C8-C10	$\sigma^*$	0,03006	7,92	0,76	0,100
			O22-H25	$\sigma^*$	0,02971	8,89	0,72	0,103
			O23-H26	$\sigma^*$	0,01617	2,09	0,72	0,050
O22	LP1	0,98693	C4-C5	$\sigma^*$	0,01749	3,77	1,09	0,081
		0,90750	C5-C6	$\pi^*$	0,18601	19,85	0,33	0,107
O23	LP1	0,98644	C8-C10	$\sigma^*$	0,03006	2,64	1,07	0,068
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00799	1,48	1,11	0,051
	LP2	0,93154	C10-C11	$\pi^*$	0,15911	15,67	0,34	0,096
O24	LP1	0,98123	C15-C19	$\sigma^*$	0,02277	2,47	1,17	0,068

	LP2	0,88153	C15-C19	$\sigma^*$	0,02277	1,07	1,05	0,044
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01456	3,86	1,09	0,087
O27	LP1	0,98978	C1-C6	$\sigma^*$	0,01181	3,07	1,14	0,075
	LP2	0,92933	C1-C2	$\pi^*$	0,20380	15,23	0,35	0,098
O29	LP1	0,97092	C15-C19	$\sigma^*$	0,02277	1,60	1,24	0,056
	LP3	0,83672	C13-C15	$\sigma^*$	0,01370	4,15	1,00	0,088
			C15-C19	$\sigma^*$	0,02277	2,06	0,94	0,060
Co31	LP1	0,99873	C13-C15	$\sigma^*$	0,01370	0,03	0,91	0,006
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01456	0,03	0,89	0,006
			C19-O24	$\sigma^*$	0,01315	0,11	0,66	0,011
	LP3	0,99508	C13-C15	$\sigma^*$	0,01370	0,15	0,90	0,015
			C15-O29	$\sigma^*$	0,01164	0,14	0,67	0,012
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01456	0,15	0,89	0,015
			C19-O24	$\sigma^*$	0,01315	0,40	0,66	0,021

### 4.1.3 Kuersetin $\text{Cu}^{+2}$ Şelasyonu



Şekil 4.16: Kuersetin  $\text{Cu}^{+2}$  molekülünün geometrik yapısı

Şekil 4.16 kuersetin molekülünün bakır ( $\text{Cu}^{+2}$ ) ile oluşturduğu yapı görülmektedir. Kuersetin  $\text{Cu}^{+2}$  molekülü 33 atomdan oluşmaktadır. Kuersetinin bakır ile oluşturduğu yapıyla ilgili bağ uzunlukları ve bağ açıları sırasıyla Tablo 13 ve Tablo 14’te verilmiştir. Molekül 26 bağ uzunluğu ve 39 bağ açısı ile tanımlanmıştır. C-O, C=C, C-C bağları incelendiğinde deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmektedir. Burada, C1-O27=1,36Å, C15-O29=1,35Å, C8=O21=1,26Å bağlarının deneysel sonuçlarla (Huheey, 1958), (Darwent, 1970), (Benson, 1965) eşit veya yakın değerlerde olduğu görülmektedir. (Deneysel sonuçlar: C-O=1,43Å, C=O=1,20Å C-C=1,54Å, C=C=1,34Å). Kuersetin  $\text{Fe}^{+2}$  yapısı ile karşılaştırıldığında C15-O29 ve C19-O24 bağ uzunluklarının daha kısa çıkması, oksijen atomlarının bakır iyonu ile daha sıkı bir etkileşimde olması sonucunda C-O bağlarının da daha kuvvetli olmasının sonucudur. Oksijen ve bakır atomları arasındaki bağ uzunluklarının ise sırayla O24-Cu31=1,75Å ve O29-Cu31=1,83Å olduğu görülmektedir. Kuersetin  $\text{Co}^{+2}$  yapısı ile karşılaştırıldığında bu yapının benzer özellikler gösterdiği görülmektedir.

**Tablo 13:** Kuersetin Cu<sup>+2</sup> Molekülü Bağ Uzunlukları

C1-O27	1,363	C4-C8	1,433	C11-C12	1,465	C15-O29	1,353
C1-C2	1,397	C5-C6	1,391	C11-O20	1,376	C17-C19	1,391
C1-C6	1,406	C5-O22	1,343	C12-C13	1,417	C19-O24	1,370
C2-C3	1,392	C8-O21	1,264	C12-C14	1,415	O24-Cu31	1,753
C3-O20	1,359	C8-C10	1,451	C13-C15	1,389	O29-Cu31	1,831
C3-C4	1,408	C10-C11	1,374	C14-C17	1,395		
C4-C5	1,424	C10-O23	1,357	C15-C19	1,415		

**Tablo 14:** Kuersetin Cu<sup>+2</sup> Molekülü Bağ Açılı

C2-C1-C6	122,24	C1-C6-C5	119,43	C12-C13-C15	119,68
C2-C1-O27	116,49	C4-C8-C10	117,07	C12-C14-C17	120,48
C6-C1-O27	121,26	C4-C8-O21	124,15	C13-C15-C19	119,69
C1-C2-C3	117,60	C10-C8-O21	118,78	C13-C15-O29	124,39
C2-C3-C4	122,20	C8-C10-C11	121,54	C19-C15-O29	115,92
C2-C3-O20	117,45	C8-C10-O23	114,72	C14-C17-C19	119,16
C4-C3-O20	120,35	C11-C10-O23	123,75	C15-C19-C17	121,27
C3-C4-C5	118,71	C10-C11-C12	128,91	C15-C19-O24	114,99
C3-C4-C8	119,17	C10-C11-O20	118,72	C17-C19-O24	123,74
C5-C4-C8	122,12	C12-C11-O20	112,36	C3-O20-C11	123,15
C4-C5-C6	119,82	C11-C12-C13	118,98	C19-O24-Cu31	109,50
C4-C5-O22	120,27	C11-C12-C14	121,30	C15-O29-Cu31	107,29
C6-C5-O22	119,91	C13-C12-C14	119,72	O24-Cu31-O29	92,30

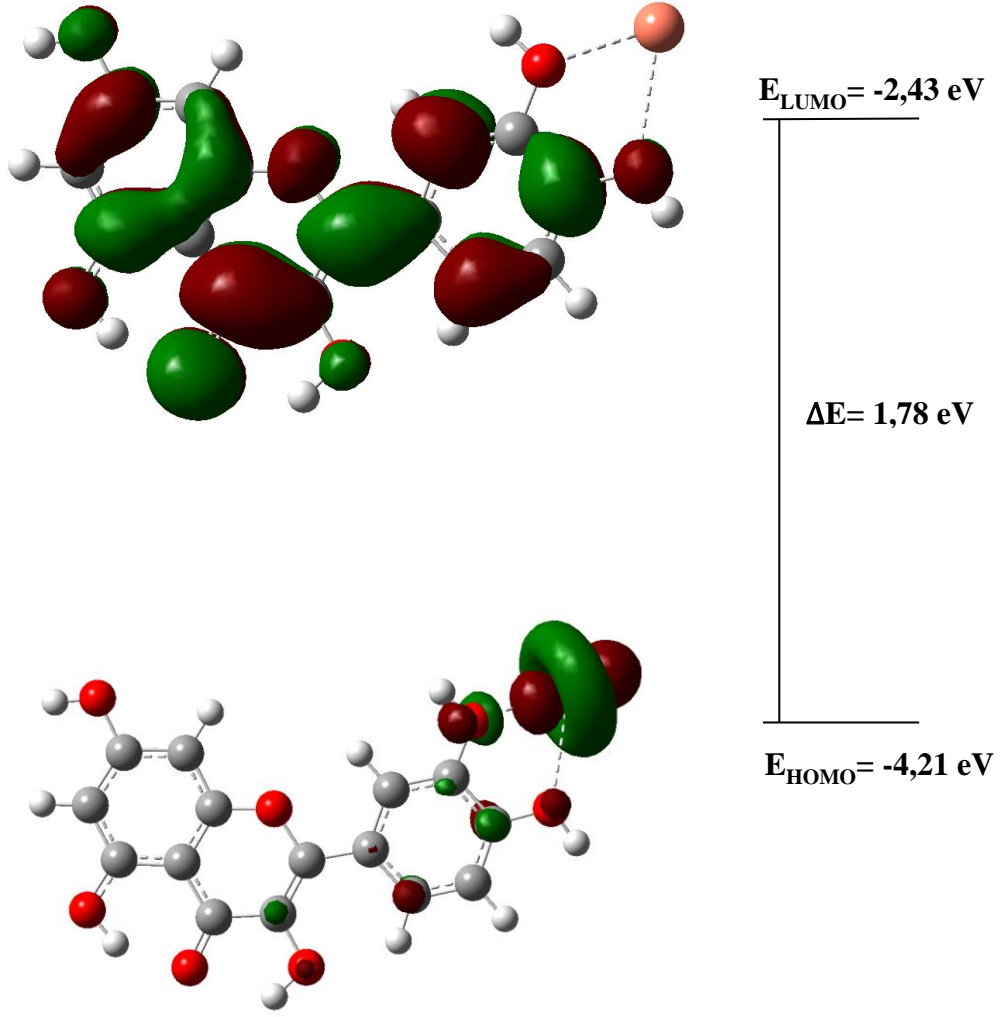
Tablo 15 incelendiğinde kuersetin Cu<sup>+2</sup> molekülü için hesaplanan HOMO ve LUMO değerleri sırasıyla E<sub>HOMO</sub>=-4,21 eV, E<sub>LUMO</sub>=-2,43 eV olarak elde edilmiştir. HOMO-LUMO enerji değerleri arasındaki fark ise ΔE=1,78 eV'tur. HOMO-LUMO enerji farkı kuersetin Fe<sup>+2</sup> yapısı ile karşılaştırıldığında daha büyük çıktığı görülmektedir. Bu da kuersetin Cu<sup>+2</sup> yapısının kuersetin Fe<sup>+2</sup> yapısına oranla daha kararlı olduğunu göstermektedir. HOMO-LUMO enerji değerlerinden yararlanarak elde edilen diğer elektriksel parametreler de Tablo 15'te yer almaktadır. Molekülün kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık değerleri incelendiğinde kimyasal sertlik değerinin daha yüksek olması molekülün reaktivitesinin düşük olduğunun bir kanıtıdır.

Şekil 4.17'de kuersetin Cu<sup>+2</sup> molekülünün HOMO-LUMO enerji diyagramı gösterilmiştir. LUMO orbitalinin C, B, A halkaları üzerinde ve simetrik bir yapıda olduğu görülürken, HOMO orbitalinin bakır atomu üzerinde yoğunlaştığı ve olası bir

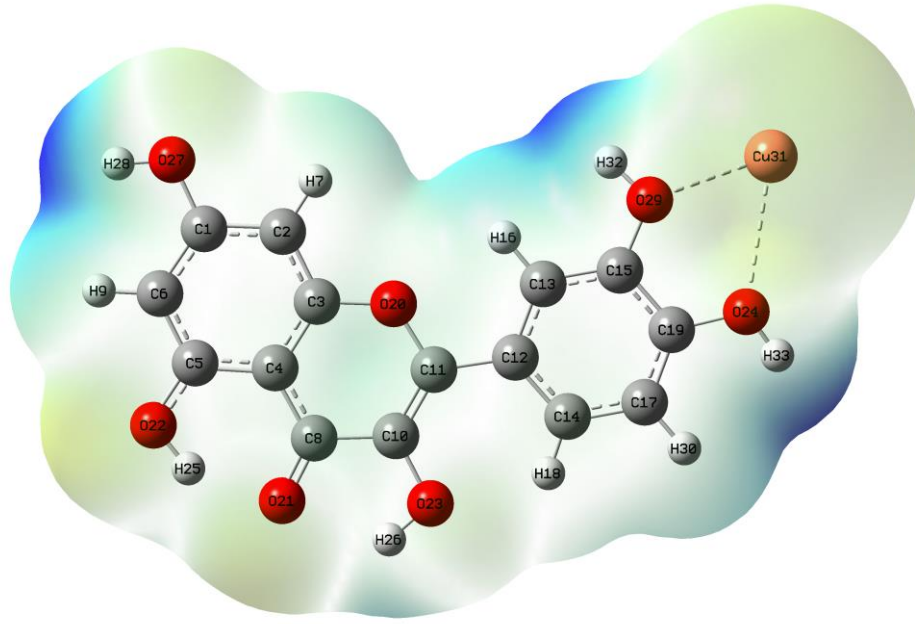
elektron transferinin bakır atomundan C, B, A halkalarına doğru olacağı görülmektedir. HOMO-LUMO enerji diyagramı kuersetin Fe<sup>+2</sup> ve kuersetin Cu<sup>+2</sup> ile karşılaştırıldığında benzer bir görünüm elde edilmektedir.

**Tablo 15:** Kuersetin Cu<sup>+2</sup> molekülü elektronik yapı parametreleri

Molekül	Kuersetin Cu <sup>+2</sup>
Multiplicity	1
HOMO (eV)	-4,21
LUMO (eV)	-2,43
$\Delta E$ (eV)	1,78
I (eV)	4.21
A (eV)	2.43
$\chi$ (eV)	3.32
$\eta$ (eV)	0.89
$\sigma$ (1/eV)	1.13
$\mu$ (eV)	-3.32
$\omega$ (eV)	6.21



Şekil 4.17: Kuersetin Cu<sup>2+</sup> molekülünün HOMO-LUMO gösterimi



**Şekil 4.18:** Kuersetin  $\text{Cu}^{+2}$  molekülünün ESP gösterimi

Şekil 4.18’de Kuersetin\_  $\text{Cu}^{+2}$  ESP haritası incelendiğinde elektrofilik bölgelerin Cu-O (Cu31-O29 ve Cu31-O24) bağlarının bulunduğu tarafta olduğu görülmektedir. Cu-O tarafındaki elektrofilik özellik değerleri Fe-O ve Co-O gruplarına oranla daha fazla olduğu gözlenmiştir.

Tablo 16’da NBO analizleri incelendiğinde en önemli etkileşimin  $\text{LP1}(\text{C15}) \rightarrow \sigma^*(\text{C12-C13}) = 45,93$  kcal/mol ile karbon atomu orbitalindeki yalnız elektronun, C12-C13 bağ orbitalindeki anti-  $\sigma$  orbitaline doğru olduğu görülmektedir. Bunun dışında Oksijen atomlarındaki yalnız elektronların genel olarak C-C bağlarındaki orbitallerle  $\pi^*$  etkileşimleri yaptığı görülmektedir. Burada,  $\text{LP2}(\text{O20}) \rightarrow \pi^*(\text{C3-C4}) = 14,57$  kcal/mol,  $\text{LP2}(\text{O22}) \rightarrow \pi^*(\text{C5-C6}) = 19,86$  kcal/mol,  $\text{LP}(\text{O23}) \rightarrow \pi^*(\text{C10-C11}) = 14,93$  kcal/mol olduğu görülmektedir. Molekül içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  etkileşimlerine bakıldığında en önemli etkileşimlerin  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-O21}) = 16,28$  kcal/mol,  $\pi(\text{C1-C2}) \rightarrow \pi^*(\text{C3-C4}) = 14,35$  kcal/mol,  $\pi(\text{C5-C6}) \rightarrow \pi^*(\text{C1-C2}) = 14,946$  kcal/mol,  $\pi(\text{C10-C11}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-O21}) = 15,55$  kcal/mol,  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C5-C6}) = 12,59$  kcal/mol olduğu görülmektedir. Kararlılık enerjileri ( $E^2$ ) kuersetin  $\text{Fe}^{+2}$  yapısı ile



karşılaştırıldığında aynı bağlardaki etkileşimlerin hemen hemen yarısına eşit olduğu görülmektedir. Bu da kuersetin  $\text{Cu}^{+2}$  molekülünün kuersetin  $\text{Fe}^{+2}$  molekülüne göre daha kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir. Kuersetin  $\text{Co}^{+2}$  molekülü ile karşılaştırıldığında kararlılık enerjilerinin hemen hemen eşit çıktığı ve bu iki yapının birbirine benzer özellik gösterdiği görülmektedir.

**Tablo 16:** Kuersetin Cu<sup>+2</sup> molekülü NBO Analizi

Verici	Type	ED/e	Alici	Type	ED/e	E <sup>2</sup> (kcalmol <sup>-1</sup> )	E <sub>j</sub> -E <sub>i</sub> (a.u)	F <sub>ij</sub> (a.u)
C1-C2	σ	0,98534	C1-C6	σ*	0,01156	1,61	1,26	0,057
			C2-C3	σ*	0,00882	1,13	1,28	0,048
			C2-H7	σ*	0,00543	0,74	1,18	0,037
			C3-O20	σ*	0,01392	2,32	1,05	0,062
			C6-H9	σ*	0,00588	1,05	1,17	0,044
			O27-H28	σ*	0,00367	0,94	1,14	0,042
			C1-C2	π*	0,20778	1,34	0,28	0,025
C1-C6	π	0,83081	C3-C4	π*	0,24376	14,35	0,27	0,082
			C5-C6	π*	0,19069	6,41	0,28	0,054
			C1-C2	σ*	0,01090	1,78	1,27	0,060
C1-C6	σ	0,98950	C2-H7	σ*	0,00543	0,99	1,19	0,044
			C5-C6	σ*	0,01149	1,21	1,28	0,050
			C5-O22	σ*	0,00881	1,83	1,10	0,057
			C6-H9	σ*	0,00588	0,69	1,18	0,036
			C1-C2	σ*	0,01090	0,26	1,47	0,025
C1-O27	σ	0,99716	C1-C6	σ*	0,01156	0,32	1,47	0,028
			C2-C3	σ*	0,00882	0,75	1,48	0,042
			C5-C6	σ*	0,01149	0,66	1,47	0,039
			C1-C2	σ*	0,01090	1,05	1,27	0,046
C2-C3	σ	0,98616	C1-O27	σ*	0,01114	1,77	1,06	0,055
			C2-H7	σ*	0,00543	0,76	1,19	0,038
			C3-C4	σ*	0,01598	2,02	1,26	0,064
			C4-C8	σ*	0,02445	1,30	1,21	0,050
			C11-O20	σ*	0,01130	1,40	1,04	0,048
			C1-C2	σ*	0,01090	0,57	1,08	0,031
C2-H7	σ	0,98783	C1-C6	σ*	0,01156	2,05	1,08	0,059
			C1-O27	σ*	0,01114	0,43	0,86	0,024

C3-C4	$\sigma$	0,98567	C2-C3	$\sigma^*$	0,00882	0,58	1,09	0,032
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01598	2,25	1,07	0,062
			C3-O20	$\sigma^*$	0,01392	0,43	0,87	0,025
			C2-C3	$\sigma^*$	0,00882	1,91	1,29	0,063
			C2-H7	$\sigma^*$	0,00543	0,98	1,19	0,043
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01698	1,66	1,25	0,058
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02445	1,39	1,21	0,052
			C5-O22	$\sigma^*$	0,00881	1,54	1,10	0,052
C3-O20	$\pi$	0,81425	C8-O21	$\sigma^*$	0,00607	1,47	1,20	0,053
			C1-C2	$\pi^*$	0,20778	6,37	0,29	0,054
			C3-C4	$\pi^*$	0,24376	1,53	0,28	0,027
			C5-C6	$\pi^*$	0,19069	12,59	0,29	0,076
			C8-O21	$\pi^*$	0,22854	16,38	0,25	0,083
C4-C5	$\sigma$	0,99513	C1-C2	$\sigma^*$	0,01090	0,62	1,48	0,039
			C2-C3	$\sigma^*$	0,00882	0,27	1,50	0,025
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01598	0,31	1,47	0,027
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01698	0,78	1,46	0,043
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01200	0,81	1,47	0,044
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01598	1,81	1,25	0,060
			C3-O20	$\sigma^*$	0,01392	1,97	1,05	0,057
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02445	1,49	1,20	0,054
C4-C8	$\sigma$	0,98584	C5-C6	$\sigma^*$	0,01149	1,48	1,27	0,055
			C6-H9	$\sigma^*$	0,00588	1,06	1,16	0,044
			C8-C10	$\sigma^*$	0,02559	0,88	1,23	0,042
			C2-C3	$\sigma^*$	0,00882	1,32	1,26	0,052
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01598	1,49	1,23	0,054
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01698	1,43	1,22	0,053
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01149	1,16	1,25	0,048
			C8-C10	$\sigma^*$	0,02559	0,89	1,22	0,042

C5-C6	$\sigma$	0,98733	C8-O21	$\sigma^*$	0,00607	0,38	1,17	0,027
			C10-O23	$\sigma^*$	0,00865	1,53	1,04	0,051
			C1-C6	$\sigma^*$	0,01156	1,23	1,26	0,050
			C1-O27	$\sigma^*$	0,01114	2,01	1,05	0,058
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01698	1,55	1,24	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02445	1,45	1,21	0,053
			C5-O22	$\sigma^*$	0,00881	0,74	1,17	0,037
C5-O22	$\pi$	0,84088	O22-H25	$\sigma^*$	0,03383	0,88	1,14	0,041
			C1-C2	$\pi^*$	0,20778	14,46	0,28	0,082
			C3-C4	$\pi^*$	0,24376	6,38	0,27	0,055
C5-O22	$\sigma$	0,99702	C5-C6	$\pi^*$	0,19069	1,19	0,28	0,023
			C1-C6	$\sigma^*$	0,01156	0,70	1,47	0,041
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01598	0,86	1,46	0,045
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01698	0,41	1,45	0,031
C6-H9	$\sigma$	0,98790	C5-C6	$\sigma^*$	0,01149	0,46	1,47	0,033
			C1-C2	$\sigma^*$	0,01090	2,07	1,09	0,060
			C1-C6	$\sigma^*$	0,01156	0,46	1,09	0,028
			C1-O27	$\sigma^*$	0,01114	0,35	0,87	0,022
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01698	2,15	1,07	0,061
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01149	0,55	1,09	0,031
			C5-O22	$\sigma^*$	0,00881	0,34	0,92	0,022
C8-C10	$\sigma$	0,98989	C4-C5	$\sigma^*$	0,01698	1,43	1,26	0,054
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02445	1,00	1,22	0,044
			C8-O21	$\sigma^*$	0,00607	0,36	1,20	0,026
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01577	1,69	1,27	0,059
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01200	1,52	1,26	0,055
C8-O21	$\sigma$	0,99658	C3-C4	$\sigma^*$	0,01598	0,70	1,51	0,041
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02445	0,73	1,46	0,042
			C8-C10	$\sigma^*$	0,02559	0,72	1,49	0,042

C10-C11	$\pi$	0,98621	C10-C11	$\sigma^*$	0,01577	0,97	1,51	0,049
			O22-H25	$\sigma^*$	0,03383	0,39	1,40	0,030
			C3-C4	$\pi^*$	0,24376	2,02	0,37	0,039
			C8-O21	$\pi^*$	0,00607	0,38	0,34	0,016
			C10-C11	$\pi^*$	0,17586	2,93	0,37	0,045
	$\sigma$	0,98875	C8-C10	$\sigma^*$	0,02559	1,46	1,26	0,055
			C8-O21	$\sigma^*$	0,00607	1,17	1,22	0,048
			C10-O23	$\sigma^*$	0,00865	0,31	1,09	0,023
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01200	2,08	1,28	0,065
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01005	1,09	1,23	0,046
C10-O23	$\pi$	0,86178	O23-H26	$\sigma^*$	0,01690	0,76	1,16	0,038
			C8-O21	$\pi^*$	0,22854	15,55	0,27	0,085
			C12-C13	$\pi^*$	0,23959	7,18	0,30	0,062
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02445	0,95	1,39	0,046
			C8-C10	$\sigma^*$	0,02559	0,36	1,42	0,029
C11-C12	$\sigma$	0,98749	C10-C11	$\sigma^*$	0,01577	0,54	1,44	0,035
			C11-O20	$\sigma^*$	0,01130	1,13	1,21	0,047
			C3-O20	$\sigma^*$	0,01392	1,27	1,06	0,046
			C8-C10	$\sigma^*$	0,02559	1,03	1,24	0,045
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01577	1,80	1,26	0,060
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01005	1,06	1,21	0,045
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01019	1,61	1,27	0,057
C11-O20	$\sigma$	0,99330	C13-C15	$\sigma^*$	0,01207	0,51	1,33	0,033
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00586	0,89	1,31	0,043
			C2-C3	$\sigma^*$	0,00882	1,03	1,47	0,049
			C10-O23	$\sigma^*$	0,00865	1,28	1,26	0,051
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01019	1,07	1,45	0,050
C12-C13	$\sigma$	0,98259	C10-C11	$\sigma^*$	0,01577	1,73	1,18	0,057
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01200	0,96	1,18	0,043

			C12-C14	$\sigma^*$	0,01019	1,24	1,19	0,049
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01207	0,98	1,26	0,045
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00624	0,41	1,12	0,027
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00943	1,01	1,13	0,043
			C15-O29	$\sigma^*$	0,01549	3,14	0,96	0,069
	$\pi$	0,80510	C10-C11	$\pi^*$	0,17586	13,14	0,25	0,072
			C14-C17	$\pi^*$	0,16163	10,61	0,27	0,069
C12-C14	$\sigma$	0,98623	C11-C12	$\sigma^*$	0,01200	1,74	1,22	0,058
			C11-O20	$\sigma^*$	0,01130	1,52	1,00	0,049
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01005	1,33	1,17	0,050
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00624	0,88	1,16	0,040
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00586	1,29	1,28	0,051
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00943	0,57	1,17	0,033
			C17-H30	$\sigma^*$	0,00599	1,01	1,16	0,043
C13-C15	$\sigma$	0,98850	C11-C12	$\sigma^*$	0,01200	1,31	1,27	0,052
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01005	1,02	1,22	0,045
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00624	0,85	1,21	0,041
			C15-C19	$\sigma^*$	0,01649	2,37	1,31	0,070
			C15-O29	$\sigma^*$	0,01549	0,31	1,04	0,023
			C19-O24	$\sigma^*$	0,01385	0,96	1,05	0,040
			O29-Cu31	$\sigma^*$	0,04402	0,95	0,69	0,033
C13-H16	$\sigma$	0,98997	C12-C13	$\sigma^*$	0,01005	0,27	1,02	0,021
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01019	1,46	1,08	0,050
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01207	0,83	1,14	0,039
			C15-C19	$\sigma^*$	0,01649	2,29	1,11	0,064
			C15-O29	$\sigma^*$	0,01549	0,31	0,84	0,021
C14-C17	$\sigma$	0,98677	C11-C12	$\sigma^*$	0,01200	1,41	1,24	0,053
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01019	1,53	1,25	0,055
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00943	0,63	1,19	0,035

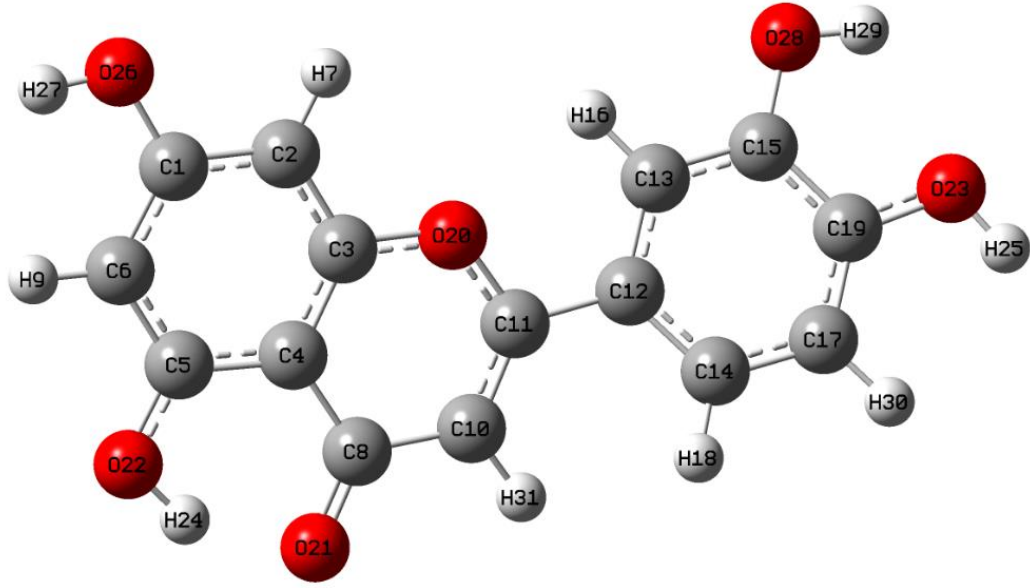
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01468	1,14	1,24	0,048
			C17-H30	$\sigma^*$	0,00599	0,70	1,18	0,036
			C19-O24	$\sigma^*$	0,01385	3,03	1,02	0,070
C14-H18	$\pi$	0,85071	C12-C13	$\pi^*$	0,23959	8,16	0,26	0,062
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01005	2,25	0,99	0,060
	$\sigma$	0,98810	C12-C14	$\sigma^*$	0,01019	0,42	1,05	0,027
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00586	0,46	1,10	0,029
C15-C19	$\sigma$	0,98999	C17-C19	$\sigma^*$	0,01468	2,03	1,05	0,058
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01207	2,56	1,35	0,074
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00624	1,11	1,21	0,046
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01468	1,80	1,28	0,061
C15-O29	$\sigma$	0,99268	C17-H30	$\sigma^*$	0,00599	1,07	1,21	0,046
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01005	0,78	1,33	0,041
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01207	0,37	1,46	0,029
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01468	1,41	1,38	0,056
C17-C19	$\sigma$	0,98842	C19-O24	$\sigma^*$	0,01385	0,34	1,16	0,025
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00586	0,97	1,29	0,045
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00943	1,16	1,18	0,047
			C15-C19	$\sigma^*$	0,01649	1,70	1,27	0,059
			C15-O29	$\sigma^*$	0,01549	1,25	1,01	0,045
			C17-H30	$\sigma^*$	0,00599	0,58	1,17	0,033
			C19-O24	$\sigma^*$	0,01385	0,29	1,02	0,022
			O24-Cu31	$\sigma^*$	0,04762	1,06	0,66	0,034
C17-H30	$\sigma$	0,99037	O29-Cu31	$\sigma^*$	0,04402	0,27	0,66	0,017
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01019	2,18	1,08	0,061
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00586	0,75	1,13	0,037
			C15-C19	$\sigma^*$	0,01649	1,69	1,11	0,055
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01468	0,38	1,07	0,026
C19-O24	$\sigma$	0,99397	C13-C15	$\sigma^*$	0,01207	1,45	1,48	0,059

			C14-C17	$\sigma^*$	0,00586	0,40	1,46	0,031
			C15-C19	$\sigma^*$	0,01649	0,28	1,45	0,026
			C15-O29	$\sigma^*$	0,01549	0,32	1,18	0,025
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01468	0,27	1,41	0,025
O22-H25	$\sigma$	0,99324	C5-C6	$\sigma^*$	0,01149	2,92	1,29	0,078
O23-H26	$\sigma$	0,99265	C8-C10	$\sigma^*$	0,02559	0,25	1,25	0,023
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01577	3,22	1,27	0,081
O24-Cu31	$\sigma$	0,96180	C13-C15	$\sigma^*$	0,01207	0,28	1,04	0,022
			C15-C19	$\sigma^*$	0,01649	1,46	1,01	0,049
			C15-O29	$\sigma^*$	0,01549	0,37	0,74	0,021
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01468	3,25	0,97	0,072
			O24-Cu31	$\sigma^*$	0,04762	0,61	0,39	0,020
			O29-Cu31	$\sigma^*$	0,04402	5,24	0,39	0,057
O27-H28	$\sigma$	0,99464	C1-C2	$\sigma^*$	0,01090	2,30	1,30	0,069
O29-Cu31	$\sigma$	0,96013	C13-C15	$\sigma^*$	0,01207	2,69	1,03	0,067
			C15-C19	$\sigma^*$	0,01649	1,32	0,99	0,046
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01468	0,33	0,96	0,023
			C19-O24	$\sigma^*$	0,01385	0,43	0,74	0,023
			O24-Cu31	$\sigma^*$	0,04762	5,86	0,38	0,060
			O29-Cu31	$\sigma^*$	0,04402	0,71	0,38	0,021
C15	LP1	0,51578	C12-C13	$\sigma^*$	0,01005	45,93	0,13	0,112
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00586	0,33	0,15	0,011
O20	LP1	0,98006	C2-C3	$\sigma^*$	0,00882	0,37	1,12	0,026
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01598	3,26	1,10	0,076
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01577	2,77	1,10	0,070
			C10-O23	$\sigma^*$	0,00865	0,28	0,91	0,020
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01200	0,38	1,09	0,026
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00624	0,32	1,03	0,023
	LP2	0,87677	C3-C4	$\pi^*$	0,24376	14,57	0,36	0,097



O21	LP1	0,98178	C10-C11	$\pi^*$	0,17586	13,39	0,36	0,090
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02445	1,99	1,20	0,062
			C8-C10	$\sigma^*$	0,02559	0,33	1,23	0,025
	LP2	0,92795	O22-H25	$\sigma^*$	0,03383	3,09	1,13	0,075
			O23-H26	$\sigma^*$	0,01690	1,13	1,13	0,045
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02445	5,22	0,78	0,082
C8-C10			$\sigma^*$	0,02559	6,75	0,81	0,095	
C10-C11			$\sigma^*$	0,01577	0,26	0,82	0,019	
O22-H25			$\sigma^*$	0,03383	10,97	0,71	0,114	
O22	LP1	0,98698	O23-H26	$\sigma^*$	0,01690	2,12	0,71	0,050
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01698	3,66	1,10	0,080
O23	LP1	0,98589	C5-C6	$\pi^*$	0,19069	19,86	0,32	0,106
			C8-C10	$\sigma^*$	0,02559	2,48	1,13	0,067
O24	LP2	0,93296	C14-H18	$\sigma^*$	0,00943	2,05	1,09	0,060
			C10-C11	$\pi^*$	0,17586	14,93	0,33	0,093
			C15-C19	$\sigma^*$	0,01649	1,19	1,32	0,050
O27	LP1	0,99002	O24-Cu31	$\sigma^*$	0,04762	0,43	0,70	0,022
			O29-Cu31	$\sigma^*$	0,04402	1,71	0,70	0,044
			C1-C6	$\sigma^*$	0,01156	2,99	1,16	0,074
O29	LP2	0,93134	C1-C2	$\pi^*$	0,20778	14,69	0,34	0,097
			C15-C19	$\sigma^*$	0,01649	1,08	1,32	0,048
Cu31	LP1	0,96795	O24-Cu31	$\sigma^*$	0,04762	1,70	0,71	0,044
			O29-Cu31	$\sigma^*$	0,04402	0,45	0,71	0,023
			C15-O29	$\sigma^*$	0,01549	0,34	0,69	0,019
Cu31	LP4	0,99469	C19-O24	$\sigma^*$	0,01385	0,34	0,70	0,020

## 4.2 LUTEOLİN



Şekil 4.19: Luteolin molekülünün geometrik yapısı

Şekil 4.19’da luteolin molekülünün atom numaraları belirlenmiş bir şekilde optimize edilmiş hali gösterilmiştir. Luteolin molekülü 31 atomdan oluşmaktadır. Molekülün bağ uzunluğu ve bağ açıları gibi optimize edilmiş yapısal parametreleri sırasıyla Tablo 17 ve Tablo 18’de verilmiştir. Luteolin molekülü 23 bağ uzunluğu ve 34 bağ açısı ile tanımlanmıştır. Bağ uzunlukları incelendiğinde elde edilen sonuçların deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir. C-O bağ uzunlukları incelendiğinde C1-O26=1,43Å, C15-O28=1,43Å, C8=O21=1,26Å bağlarının deneysel sonuçlarla (Huheey, 1958), (Darwent, 1970), (Benson, 1965) eşit veya yakın değerlerde olduğu görülmektedir. (Deneysel sonuçlar: C-O=1,43Å, C=O=1,20Å, C-C=1,54Å, C=C=1,34Å)

Tablo 17: Luteolin Bağ Uzunlukları

C1-O26	1,430	C5-C6	1,394	C12-C14	1,413
C1-C2	1,395	C5-O22	1,345	C13-C15	1,392
C1-C6	1,400	C8-O21	1,263	C14-C17	1,386
C2-C3	1,395	C8-C10	1,447	C15-O28	1,430
C3-O20	1,363	C10-C11	1,374	C15-C19	1,394
C3-C4	1,407	C11-O20	1,371	C17-C19	1,406
C4-C5	1,424	C11-C12	1,464	C19-O23	1,359
C4-C8	1,440	C12-C13	1,410		

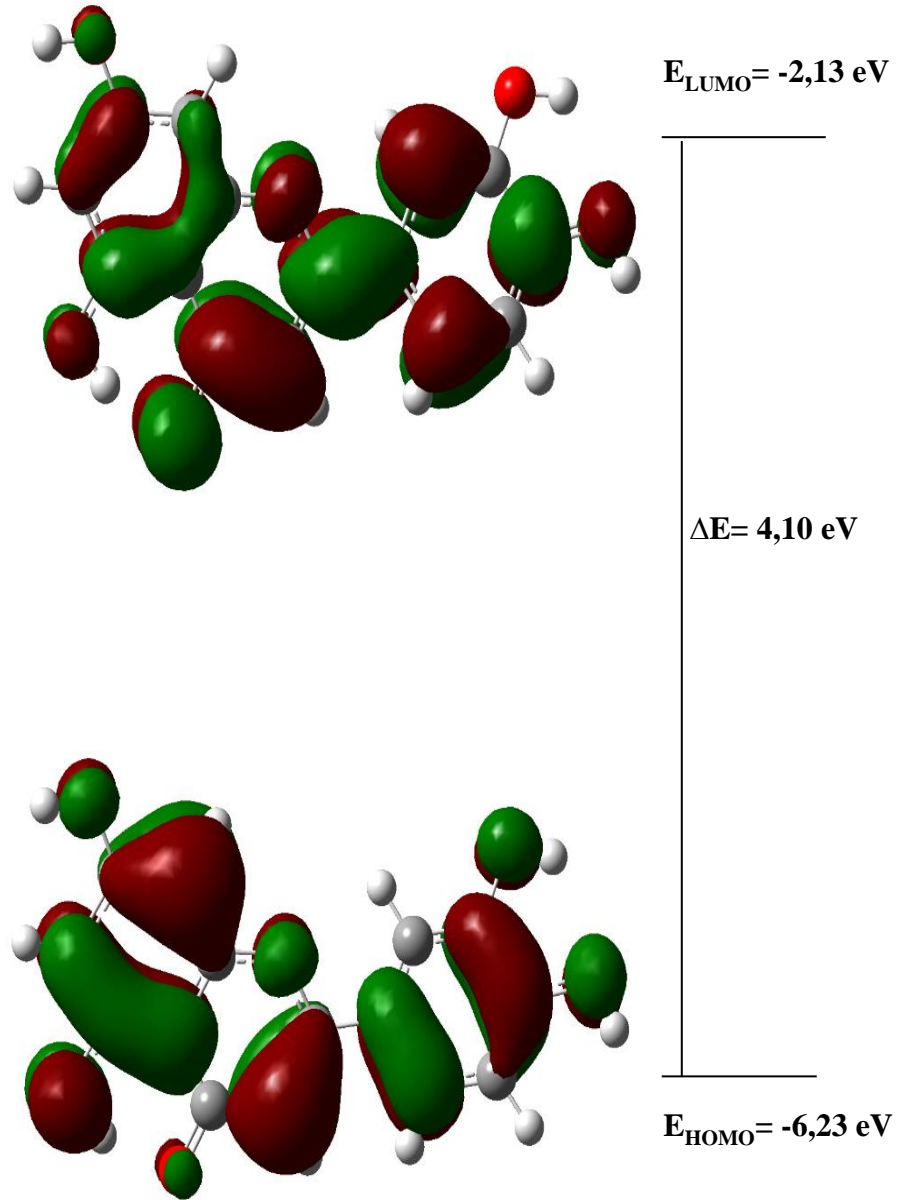
**Tablo 18:** Luteolin Bağ Açılırları

C2-C1-C6	122,25	C6-C5-O22	120,06	C12-C13-C15	120,99
C2-C1-O26	118,89	C1-C6-C5	119,62	C12-C14-C17	120,17
C6-C1-O26	118,86	C4-C8-C10	117,05	C13-C15-C19	120,34
C1-C2-C3	117,84	C4-C8-O21	124,15	C13-C15-O28	120,97
C2-C3-C4	121,71	C10-C8-O21	118,80	C19-C15-O28	118,69
C2-C3-O20	117,67	C8-C10-C11	121,67	C14-C17-C19	121,07
C4-C3-O20	120,62	C10-C11-C12	128,61	C15-C19-C17	119,05
C3-C4-C5	119,15	C10-C11-O20	118,90	C15-C19-O23	120,07
C3-C4-C8	118,82	C12-C11-O20	112,50	C17-C19-O23	120,87
C5-C4-C8	122,03	C11-C12-C13	120,12	C3-O20-C11	122,92
C4-C5-C6	119,43	C11-C12-C14	121,51		
C4-C5-O22	120,51	C13-C12-C14	118,37		

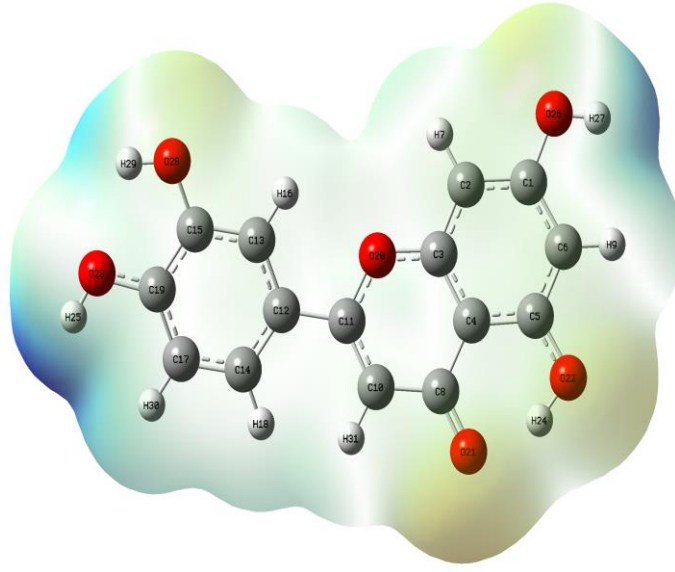
Tablo 19 incelendiğinde luteolin molekülü için hesaplanan HOMO ve LUMO değerleri sırasıyla  $E_{\text{HOMO}}=-6,23$  eV,  $E_{\text{LUMO}}=-2,13$  eV olarak elde edilmiştir. HOMO-LUMO enerji değerleri arasındaki fark ise  $\Delta E=4,10$  eV'tur. HOMO-LUMO enerji farkının yüksek çıkması molekülün kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir. HOMO-LUMO enerji değerlerinden yararlanarak elde edilen diğer elektriksel parametreler de Tablo 19'de yer almaktadır. Burada kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık değerleri incelendiğinde kimyasal sertlik değerinin kimyasal yumuşaklık değerine göre daha büyük olması, yapıdaki elektron transferinin zor olacağını ve daha kararlı bir yapı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.20'de luteolin için oluşturulan HOMO-LUMO diyagramı görülmektedir. Diyagram incelendiğinde HOMO ve LUMO'nun kendi içinde simetrik olarak dağılmakla beraber, HOMO elektronlarının halka üzerinde (C, B, A), LUMO elektronlarının ise daha çok C-O bağları üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.

**Tablo 19:** Luteolin molekülü elektronik yapı parametreleri

Molekül	Luteolin
Multiplicity	1
HOMO (eV)	-6,23
LUMO (eV)	-2,13
$\Delta E$ (eV)	4,10
I (eV)	6,23
A (eV)	2,13
$\chi$ (eV)	4,18
$\eta$ (eV)	2,05
$\sigma$ (eV)	0,49
$\mu$ (eV)	-4,18
$\omega$ (eV)	4,26



Şekil 4.20: Luteolin molekülünün HOMO-LUMO gösterimi



**Şekil 4.21:** Luteolin molekülünün ESP gösterimi

Şekil 4.21’de Luteolin ESP haritası incelendiğinde elektrofilik bölgelerin O23-H25, O28-H29, O25-H27 gruplarında olduğu, nükleofilik bölgelerin ise O22-H24 grubu ve O21 atomu etrafında olduğu görülmektedir.

Tablo 20’de NBO analizleri incelendiğinde en önemli etkileşimlerin  $\pi^*(\text{C8-O21}) \rightarrow \pi^*(\text{C10-C11}) = 139,04$  kcal/mol,  $\pi^*(\text{C17-C19}) \rightarrow \pi^*(\text{C12-C14}) = 320,50$  kcal/mol,  $\pi^*(\text{C17-C19}) \rightarrow \pi^*(\text{C13-C15}) = 275,48$  kcal/mol, anti- $\pi \rightarrow$  anti  $\pi$  orbitallerinde olduğu görülmektedir.  $\pi^* \rightarrow \pi^*$  anti etkileşimlerinin haricinde  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  etkileşimlerine bakıldığında genel olarak O-H ve C-O bağ orbitallerinde olduğu görülmektedir.  $\sigma(\text{O22-H24}) \rightarrow \sigma^*(\text{C5-C6}) = 5,96$  kcal/mol,  $\sigma(\text{O23-H25}) \rightarrow \sigma^*(\text{C15-C19}) = 4,17$  kcal/mol,  $\sigma(\text{O26-H27}) \rightarrow \sigma^*(\text{C1-C2}) = 4,65$  kcal/mol,  $\sigma(\text{O28-H29}) \rightarrow \sigma^*(\text{C13-C15}) = 5,25$  kcal/mol  $\sigma(\text{C1-C2}) \rightarrow \sigma^*(\text{C3-O20}) = 4,67$  kcal/mol,  $\sigma(\text{C14-C17}) \rightarrow \sigma^*(\text{C19-O23}) = 4,83$  kcal/mol etkileşimleri olarak öne çıkmaktadır. Molekül içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  etkileşimlerine bakıldığında en önemli etkileşimlerin  $\pi(\text{C1-C2}) \rightarrow \pi^*(\text{C3-C4}) = 29,58$  kcal/mol,  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C5-C6}) = 24,46$  kcal/mol,  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-O21}) = 30,69$  kcal/mol,  $\pi(\text{C10-C11}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-O21}) = 25,04$  kcal/mol, olduğu görülmektedir. Yapıdaki LP (lone pair) orbitallerindeki elektronların ise  $\pi^*$  orbitallerine doğru

etkileşim gösterdiği bir diğer deyişle Oksijen atomlarındaki LP elektronlarının C-C bağlarındaki anti-  $\pi$  orbitallerine doğru etkileşim gösterdiği görülmektedir. Buradaki en önemli etkileşimler ise LP2 (O20)  $\rightarrow$   $\pi^*$ (C3-C4) =28,10 kcal/mol, LP2 (O20)  $\rightarrow$   $\pi^*$ (C10-C11) =32,70 kcal/mol, LP2 (O22)  $\rightarrow$   $\pi^*$ (C5-C6) =41,17 kcal/mol, LP2(O23)  $\rightarrow$   $\pi^*$ (C17-C19) =26,15 kcal/mol, LP2 (O26)  $\rightarrow$   $\pi^*$ (C1-C2) =30,38 kcal/mol, LP2 (O28)  $\rightarrow$   $\pi^*$ (C13-C15) =28,68 kcal/mol olarak öne çıkmaktadır.

**Tablo 20:** Luteolin NBO Analizleri

Verici	Type	ED/e	Alici	Type	ED/e	E <sup>2</sup> (kcalmol <sup>-1</sup> )	E <sub>j</sub> -E <sub>i</sub> (a.u)	F <sub>ij</sub> (a.u)
C1-C2	σ	1,97029	C1-C6	σ*	0,02347	3,17	1,26	0,057
			C2-C3	σ*	0,01769	2,30	1,28	0,049
			C2-H7	σ*	0,01092	1,46	1,18	0,037
			C3-O20	σ*	0,03003	4,67	1,05	0,062
			C6-H9	σ*	0,01183	2,04	1,17	0,044
			O26-H27	σ*	0,00773	2,02	1,14	0,043
C1-C6	π	1,65276	C1-C2	π*	0,41855	2,74	0,28	0,025
			C3-C4	π*	0,47755	29,58	0,27	0,083
			C5-C6	π*	0,38179	12,63	0,28	0,054
C1-C6	σ	1,97903	C1-C2	σ*	0,02207	3,54	1,27	0,060
			C2-H7	σ*	0,01092	1,99	1,19	0,044
			C5-C6	σ*	0,02314	2,44	1,28	0,050
			C5-O22	σ*	0,01742	3,63	1,11	0,057
			C6-H9	σ*	0,01183	1,34	1,18	0,036
C1-O26	σ	1,99451	C1-C2	σ*	0,02207	0,54	1,48	0,025
			C1-C6	σ*	0,02347	0,68	1,48	0,029
			C2-C3	σ*	0,01769	1,47	1,49	0,042
			C5-C6	σ*	0,02314	1,28	1,49	0,039
C2-C3	σ	1,97281	C1-C2	σ*	0,02207	2,11	1,27	0,046
			C1-O26	σ*	0,02182	3,55	1,07	0,055
			C2-H7	σ*	0,01092	1,56	1,19	0,039
			C3-C4	σ*	0,03195	4,21	1,27	0,065
			C4-C8	σ*	0,05476	2,53	1,21	0,050
			C11-O20	σ*	0,02988	2,73	1,06	0,048
C2-H7	σ	1,97572	C1-C2	σ*	0,02207	1,14	1,08	0,031
			C1-C6	σ*	0,02347	4,09	1,08	0,059
			C1-O26	σ*	0,02182	0,85	0,88	0,024



			C2-C3	$\sigma^*$	0,01769	1,21	1,10	0,033
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03195	4,57	1,07	0,063
			C3-O20	$\sigma^*$	0,03003	0,92	0,86	0,025
C3-C4	$\sigma$	1,97251	C2-C3	$\sigma^*$	0,01769	4,01	1,29	0,064
			C2-H7	$\sigma^*$	0,01092	1,96	1,19	0,043
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03438	3,13	1,25	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,05476	2,59	1,21	0,050
			C5-O22	$\sigma^*$	0,01742	3,05	1,11	0,052
			C8-O21	$\sigma^*$	0,01102	2,40	1,26	0,049
	$\pi$	1,64301	C1-C2	$\pi^*$	0,41855	12,68	0,28	0,054
			C3-C4	$\pi^*$	0,47755	3,26	0,28	0,028
			C5-C6	$\pi^*$	0,38179	24,46	0,29	0,075
			C8-O21	$\pi^*$	0,35227	30,69	0,27	0,081
C3-O20	$\sigma$	1,98932	C1-C2	$\sigma^*$	0,02207	1,30	1,48	0,039
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03195	0,60	1,47	0,027
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03438	1,51	1,46	0,042
			C11-C12	$\sigma^*$	0,03089	1,89	1,39	0,046
C4-C5	$\sigma$	1,97143	C3-C4	$\sigma^*$	0,03195	3,51	1,25	0,059
			C3-O20	$\sigma^*$	0,03003	4,11	1,04	0,058
			C4-C8	$\sigma^*$	0,05476	2,72	1,19	0,051
			C5-C6	$\sigma^*$	0,02314	2,96	1,26	0,055
			C6-H9	$\sigma^*$	0,01183	2,17	1,16	0,045
			C8-C10	$\sigma^*$	0,04540	1,72	1,19	0,041
C4-C8	$\sigma$	1,97474	C2-C3	$\sigma^*$	0,01769	2,72	1,25	0,052
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03195	2,90	1,23	0,053
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03438	2,71	1,21	0,051
			C5-C6	$\sigma^*$	0,02314	2,31	1,24	0,048
			C8-C10	$\sigma^*$	0,04540	1,12	1,17	0,033
			C8-O21	$\sigma^*$	0,01102	0,69	1,22	0,026

C5-C6	$\sigma$	1,97509	C10-H31	$\sigma^*$	0,01239	1,97	1,15	0,043
			C1-C6	$\sigma^*$	0,02347	2,45	1,26	0,050
			C1-O26	$\sigma^*$	0,02182	3,94	1,06	0,058
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03438	3,06	1,24	0,055
			C4-C8	$\sigma^*$	0,05476	2,74	1,20	0,052
			C5-O22	$\sigma^*$	0,01742	0,51	1,11	0,021
			C6-H9	$\sigma^*$	0,01183	1,50	1,17	0,038
C5-O22	$\pi$	1,67486	O22-H24	$\sigma^*$	0,07431	1,83	1,15	0,041
			C1-C2	$\pi^*$	0,41855	29,18	0,28	0,082
			C3-C4	$\pi^*$	0,47755	12,60	0,27	0,054
C5-O22	$\sigma$	1,99413	C5-C6	$\pi^*$	0,38179	2,46	0,28	0,024
			C1-C6	$\sigma^*$	0,02347	1,43	1,47	0,041
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03195	1,63	1,46	0,044
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03438	0,85	1,45	0,032
C6-H9	$\sigma$	1,97582	C5-C6	$\sigma^*$	0,02314	0,99	1,48	0,034
			C1-C2	$\sigma^*$	0,02207	4,16	1,08	0,060
			C1-C6	$\sigma^*$	0,02347	0,89	1,08	0,028
			C1-O26	$\sigma^*$	0,02182	0,70	0,88	0,022
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03438	4,35	1,06	0,061
			C5-C6	$\sigma^*$	0,02314	1,13	1,10	0,031
C8-10	$\sigma$	1,97858	C5-O22	$\sigma^*$	0,01742	0,71	0,93	0,023
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03438	2,95	1,21	0,054
			C4-C8	$\sigma^*$	0,05476	1,28	1,17	0,035
			C8-O21	$\sigma^*$	0,01102	0,87	1,22	0,029
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02165	2,57	1,28	0,051
			C10-H31	$\sigma^*$	0,01239	0,98	1,15	0,030
			C11-C12	$\sigma^*$	0,03089	4,16	1,14	0,062
C8-O21	$\sigma$	1,99500	C3-C4	$\sigma^*$	0,03195	1,41	1,56	0,042
			C4-C8	$\sigma^*$	0,05476	1,32	1,50	0,040

			C8-C10	$\sigma^*$	0,04540	1,46	1,50	0,042
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02165	0,99	1,61	0,036
			O22-H24	$\sigma^*$	0,07431	0,79	1,45	0,031
	$\pi$	1,97193	C3-C4	$\pi^*$	0,47755	4,46	0,37	0,041
			C10-C11	$\pi^*$	0,22973	5,13	0,38	0,041
C10-C11	$\sigma$	1,98169	C8-C10	$\sigma^*$	0,04540	1,91	1,25	0,044
			C8-O21	$\sigma^*$	0,01102	2,62	1,30	0,052
			C10-H31	$\sigma^*$	0,01239	1,60	1,23	0,040
			C11-C12	$\sigma^*$	0,03089	3,63	1,22	0,060
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01915	1,64	1,31	0,041
	$\pi$	1,80676	C8-O21	$\pi^*$	0,35227	25,04	0,20	0,080
			C10-C11	$\pi^*$	0,22973	2,09	0,31	0,023
			C12-C14	$\pi^*$	0,40841	8,84	0,31	0,049
C10-H31	$\sigma$	1,97137	C4-C8	$\sigma^*$	0,05476	3,29	1,02	0,052
			C8-C10	$\sigma^*$	0,04540	0,55	1,02	0,021
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02165	1,89	1,13	0,041
			C11-O20	$\sigma^*$	0,02988	7,62	0,87	0,073
C11-C12	$\sigma$	1,97203	C3-O20	$\sigma^*$	0,03003	3,06	1,02	0,050
			C8-C10	$\sigma^*$	0,04540	2,26	1,18	0,046
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02165	3,32	1,29	0,058
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01915	2,33	1,24	0,048
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02097	2,24	1,24	0,047
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02055	1,87	1,25	0,043
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01320	1,90	1,25	0,044
C11-O20	$\sigma$	1,98911	C2-C3	$\sigma^*$	0,01769	1,94	1,51	0,048
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02165	0,91	1,54	0,033
			C10-H31	$\sigma^*$	0,01239	1,37	1,41	0,039
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02097	1,55	1,49	0,043
C12-C13	$\sigma$	1,97026	C10-C11	$\sigma^*$	0,02165	2,10	1,30	0,047

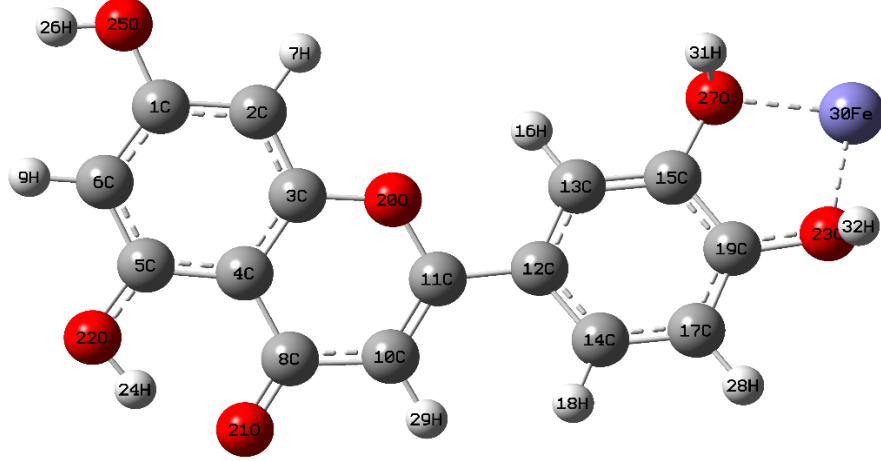
			C11-C12	$\sigma^*$	0,03089	2,08	1,16	0,044
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02097	3,80	1,25	0,062
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02055	2,31	1,27	0,048
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01231	1,39	1,18	0,036
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01216	2,22	1,17	0,046
			C15-O28	$\sigma^*$	0,01903	3,93	1,05	0,057
C12-C14	$\sigma$	1,97231	C11-C12	$\sigma^*$	0,03089	2,46	1,16	0,048
			C11-O20	$\sigma^*$	0,02988	2,18	1,05	0,043
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01915	3,77	1,26	0,062
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01231	2,12	1,18	0,045
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01320	2,52	1,27	0,051
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01216	1,24	1,17	0,034
			C17-H30	$\sigma^*$	0,01211	2,33	1,15	0,046
	$\pi$	1,65904	C10-C11	$\pi^*$	0,22973	14,51	0,28	0,059
			C11-O20	$\sigma^*$	0,02988	0,69	0,60	0,020
			C13-C15	$\pi^*$	0,36021	19,24	0,28	0,066
			C17-C19	$\pi^*$	0,40396	19,45	0,27	0,066
C13-C15	$\sigma$	1,97361	C11-C12	$\sigma^*$	0,03089	3,27	1,18	0,056
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01915	2,83	1,27	0,054
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01231	1,26	1,20	0,035
			C15-C19	$\sigma^*$	0,03941	3,22	1,24	0,057
			C15-O28	$\sigma^*$	0,01903	0,52	1,07	0,021
			C19-O23	$\sigma^*$	0,02228	3,06	1,04	0,050
			O28-H29	$\sigma^*$	0,01252	1,84	1,16	0,041
	$\pi$	1,66263	C12-C14	$\pi^*$	0,40841	19,34	0,29	0,068
			C17-C19	$\pi^*$	0,40396	21,01	0,28	0,069
C13-H16	$\sigma$	1,97677	C12-C13	$\sigma^*$	0,01915	1,15	1,08	0,032
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02097	4,08	1,08	0,059
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02055	1,00	1,10	0,030

			C15-C19	$\sigma^*$	0,03941	4,51	1,05	0,062
			C15-O28	$\sigma^*$	0,01903	0,84	0,88	0,024
C14-C17	$\sigma$	1,97454	C11-C12	$\sigma^*$	0,03089	3,33	1,17	0,056
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02097	2,93	1,26	0,054
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01216	1,24	1,18	0,034
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02481	2,79	1,26	0,053
			C17-H30	$\sigma^*$	0,01211	1,41	1,15	0,036
			C19-O23	$\sigma^*$	0,02228	4,83	1,03	0,063
C14-H18	$\sigma$	1,98021	C12-C13	$\sigma^*$	0,01915	4,00	1,09	0,059
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02097	1,05	1,09	0,030
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01320	0,92	1,10	0,029
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02481	3,80	1,09	0,057
C15-C19	$\sigma$	1,97462	C13-C15	$\sigma^*$	0,02055	3,24	1,30	0,058
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01231	1,94	1,20	0,043
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02481	3,27	1,28	0,058
			C17-H30	$\sigma^*$	0,01211	2,12	1,17	0,045
			O23-H25	$\sigma^*$	0,00775	2,03	1,15	0,043
C15-O28	$\sigma$	1,99375	C12-C13	$\sigma^*$	0,01915	1,49	1,47	0,042
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02055	0,92	1,48	0,033
			C15-C19	$\sigma^*$	0,03941	0,65	1,44	0,027
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02481	1,57	1,47	0,043
C17-C19	$\sigma$	1,97933	C14-C17	$\sigma^*$	0,01320	2,75	1,30	0,054
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01216	2,06	1,20	0,044
			C15-C19	$\sigma^*$	0,03941	3,73	1,26	0,061
			C15-O28	$\sigma^*$	0,01903	3,15	1,08	0,052
			C17-H30	$\sigma^*$	0,01211	1,11	1,18	0,032
	$\pi$	1,68122	C12-C14	$\pi^*$	0,40841	19,44	0,30	0,070
			C13-C15	$\pi^*$	0,36021	18,03	0,30	0,066
C17-H30	$\sigma$	1,97830	C12-C14	$\sigma^*$	0,02097	3,63	1,10	0,056

			C14-C17	$\sigma^*$	0,01320	1,08	1,11	0,031
			C15-C19	$\sigma^*$	0,03941	4,30	1,07	0,061
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02481	0,72	1,10	0,025
			C19-O23	$\sigma^*$	0,02228	0,58	0,87	0,020
C19-O23	$\sigma$	1,99445	C13-C15	$\sigma^*$	0,02055	1,73	1,49	0,046
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01320	1,14	1,49	0,037
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02481	0,91	1,48	0,033
O22-H24	$\sigma$	1,98645	C5-C6	$\sigma^*$	0,02314	5,96	1,29	0,078
O23-H25	$\sigma$	1,98939	C15-C19	$\sigma^*$	0,03941	4,17	1,29	0,066
O26-H27	$\sigma$	1,98913	C1-C2	$\sigma^*$	0,02207	4,65	1,30	0,070
O28-H29	$\sigma$	1,98838	C13-C15	$\sigma^*$	0,02055	5,25	1,31	0,074
O20	LP1	1,96084	C2-C3	$\sigma^*$	0,01769	0,74	1,13	0,026
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03195	6,37	1,10	0,075
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02165	5,98	1,16	0,075
			C11-C12	$\sigma^*$	0,03089	1,08	1,02	0,030
	LP2	1,74604	C3-C4	$\pi^*$	0,47755	28,10	0,36	0,096
			C10-C11	$\pi^*$	0,22973	32,70	0,37	0,099
O21	LP1	1,96801	C4-C8	$\sigma^*$	0,05476	5,70	1,14	0,072
			O22-H24	$\sigma^*$	0,07431	4,84	1,08	0,065
	LP2	1,85950	C4-C8	$\sigma^*$	0,05476	10,94	0,79	0,085
			C8-C10	$\sigma^*$	0,04540	17,07	0,79	0,106
			O22-H24	$\sigma^*$	0,07431	26,31	0,73	0,126
O22	LP1	1,97308	C4-C5	$\sigma^*$	0,03438	7,58	1,09	0,081
	LP2	1,80650	C5-C6	$\pi^*$	0,38179	41,17	0,32	0,108
O23	LP1	1,97326	C15-C19	$\sigma^*$	0,03941	0,55	1,14	0,023
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02481	6,40	1,17	0,077
			O28-H29	$\sigma^*$	0,01252	2,14	1,06	0,043
	LP2	1,88010	C17-C19	$\pi^*$	0,40396	26,15	0,36	0,093
O26	LP1	1,97953	C1-C6	$\sigma^*$	0,02347	6,17	1,15	0,075

	LP2	1,85898	C1-C2	$\pi^*$	0,41855	30,38	0,34	0,098
O28	LP1	1,97660	C15-C19	$\sigma^*$	0,03941	6,73	1,12	0,078
	LP2	1,86806	C13-C15	$\pi^*$	0,36021	28,68	0,34	0,094
C8-O21	$\pi^*$		C5-C6	$\pi^*$	0,38179	0,95	0,02	0,006
			C10-C11	$\pi^*$	0,22973	139,04	0,02	0,078
C17-C19	$\pi^*$		C12-C14	$\pi^*$	0,40841	320,50	0,01	0,082
			C13-C15	$\pi^*$	0,36021	275,48	0,01	0,083

#### 4.2.1 Luteolin Fe<sup>+2</sup> Şelasyonu



Şekil 4.22: Luteolin Fe<sup>+2</sup> molekülünün geometrik yapısı

Şekil 4.22’de luteolin Fe<sup>+2</sup> molekülünün atom numaraları belirlenmiş bir şekilde optimize edilmiş hali gösterilmiştir. Luteolin Fe<sup>+2</sup> molekülü 32 atomdan oluşmaktadır.

Molekülün bağ uzunluğu ve bağ açıları gibi optimize edilmiş yapısal parametreleri sırasıyla Tablo 21 ve Tablo 22’de verilmiştir. Luteolin Fe<sup>+2</sup> molekülü 25 bağ uzunluğu ve 37 bağ açısı ile tanımlanmıştır. Bağ uzunlukları incelendiğinde elde edilen sonuçların deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir. C-O bağ uzunlukları incelendiğinde C1-O25=1,43Å, C8=O21=1,26Å bağlarının deneysel sonuçlarla (Huheey, 1958), (Darwent, 1970), (Benson, 1965) eşit veya yakın değerlerde olduğu görülmektedir. (Deneysel sonuçlar: C-O=1,43Å, C=O=1,20Å, C-C=1,54Å, C=C=1,34Å). C15-O27=1,58Å, C19-O23=1,58Å bağ uzunluklarının ise Fe<sup>+2</sup> iyonunun etkisiyle daha uzun olduğu görülmektedir. Demir iyonunun oksijen atomları ile oluşturduğu bağ uzunluğu ise birbirine eşit ve 2,57Å olarak hesaplanmıştır.



**Tablo 21:** Luteolin Fe<sup>+2</sup> Bağ Uzunlukları

C1-O25	1,430	C5-O22	1,301	C14-C17	1,398
C1-C2	1,402	C8-O21	1,258	C15-O27	1,579
C1-C6	1,402	C8-C10	1,393	C15-C19	1,625
C2-C3	1,402	C10-C11	1,363	C17-C19	1,405
C3-O20	1,439	C11-O20	1,446	C19-O23	1,579
C3-C4	1,394	C11-C12	1,540	O23-Fe30	2,570
C4-C5	1,400	C12-C13	1,398	O27-Fe30	2,570
C4-C8	1,523	C12-C14	1,394		
C5-C6	1,401	C13-C15	1,405		

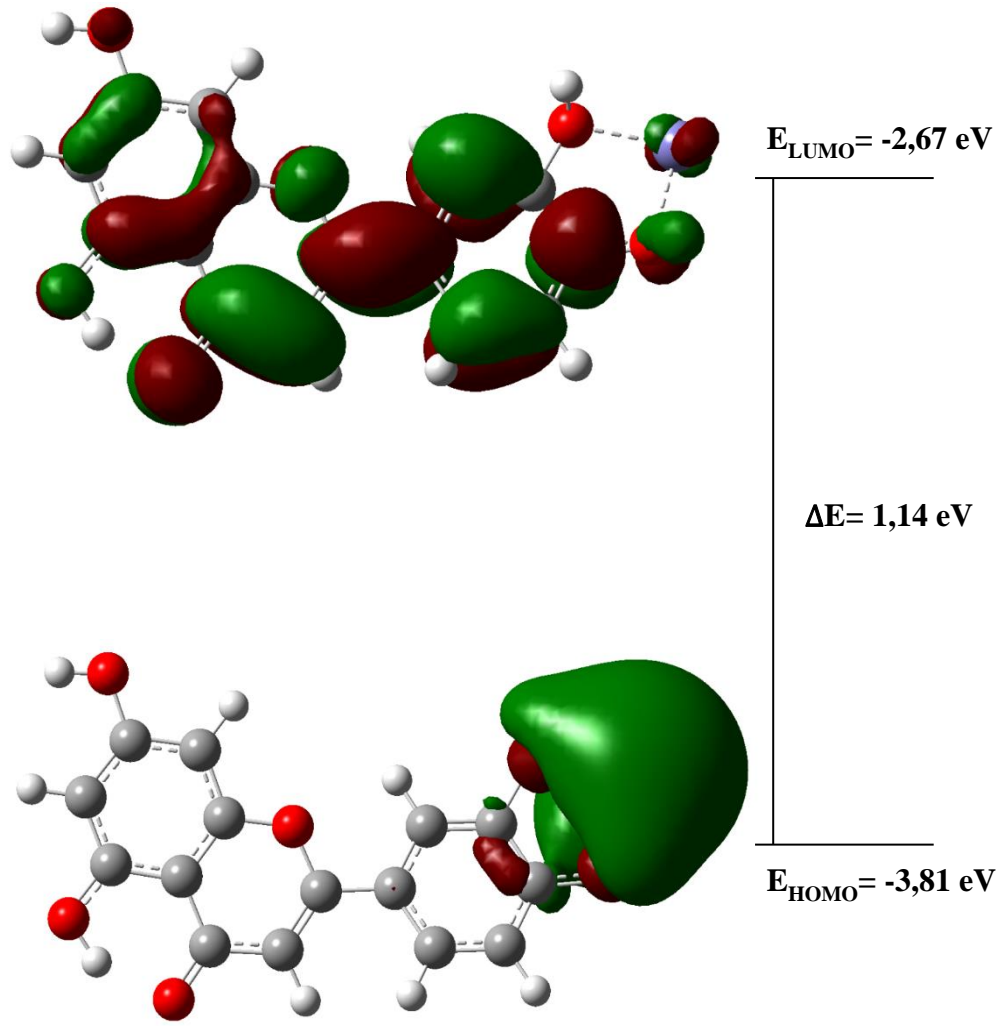
**Tablo 22:** Luteolin Fe<sup>+2</sup> Bağ Açılı

C2-C1-C6	120,02	C1-C6-C5	119,86	C13-C15-C19	115,99
C2-C1-O25	119,99	C4-C8-C10	118,04	C13-C15-O27	110,72
C6-C1-O25	119,99	C4-C8-O21	120,98	C19-C15-O27	133,29
C1-C2-C3	120,02	C10-C8-O21	120,98	C14-C17-C19	122,40
C2-C3-C4	119,59	C8-C10-C11	120,55	C15-C19-C17	115,99
C2-C3-O20	119,62	C10-C11-C12	118,63	C15-C19-O23	133,29
C4-C3-O20	120,79	C10-C11-O20	122,75	C17-C19-O23	110,72
C3-C4-C5	120,61	C12-C11-O20	118,61	C3-O20-C11	115,34
C3-C4-C8	118,50	C11-C12-C13	119,23	C19-C23-Fe30	89,20
C5-C4-C8	120,88	C11-C12-C14	119,23	C15-C27-Fe30	89,20
C4-C5-C6	119,71	C13-C12-C14	121,53	O23-Fe30-O27	95,02
C4-C5-O22	120,14	C12-C13-C15	122,49		
C6-C5-O22	120,14	C12-C14-C17	121,53		

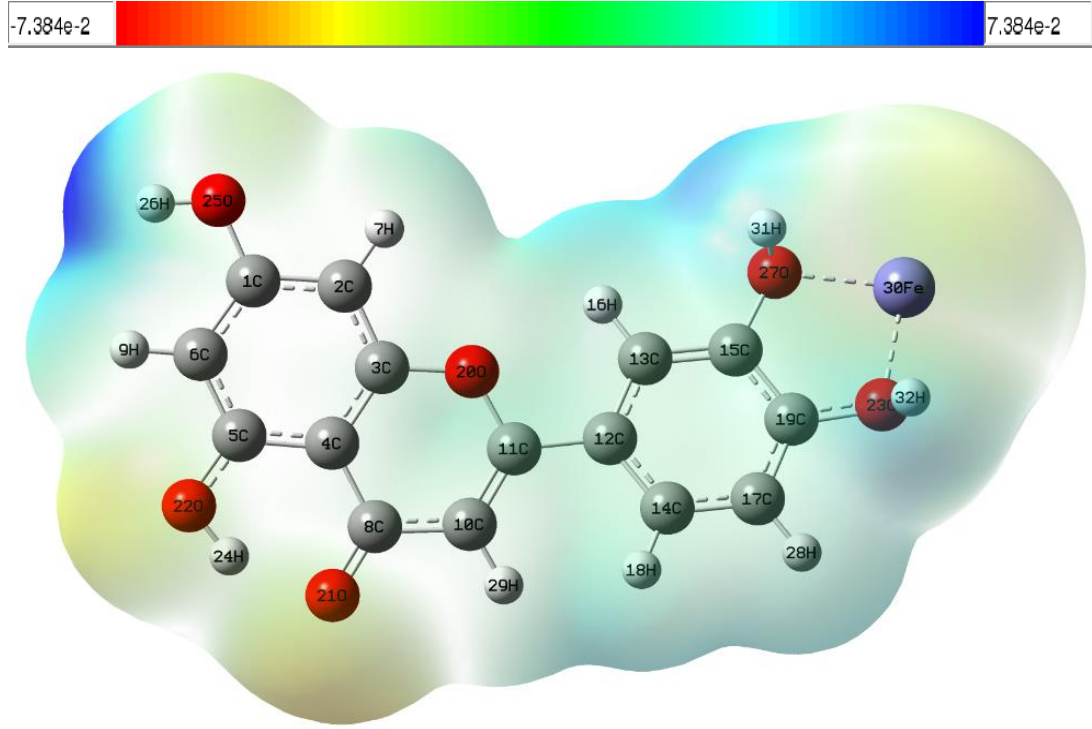
Tablo 23 incelendiğinde  $E_{\text{HOMO}} = -3,81$  eV ve  $E_{\text{LUMO}} = -2,67$  eV ve  $\Delta E = 1,14$  eV olduğu görülmektedir. Luteolin Fe<sup>+2</sup>, HOMO-LUMO şekilleri (Şekil 4.23) incelendiğinde HOMO yerleşiminin demir atomu üzerinde ve LUMO yerleşiminin C, B, A halkaları üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Dolayısıyla olası bir elektron transferinin demir atomundan C, B, A halkalarına doğru olacağı görülmektedir. Molekülün kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık değerleri incelendiğinde, kimyasal sertlik değerinin kimyasal yumuşaklık değerinden küçük olması molekülün kararlılığının daha az olduğu ve yük transferlerinin daha kolay olabileceğini göstermektedir.

**Tablo 23:** Luteolin Fe<sup>+2</sup> molekülü elektronik yapı parametreleri

Molekül	Luteolin Fe <sup>+2</sup>
Multiplicity	1
HOMO (eV)	-3,81
LUMO (eV)	-2,67
$\Delta E$ (eV)	1,14
I (eV)	3,81
A (eV)	2,67
$\chi$ (eV)	3,24
$\eta$ (eV)	0,57
$\sigma$ (1/eV)	1,76
$\mu$ (eV)	-3,24
$\omega$ (eV)	2,98



Şekil 4.23: Luteolin Fe<sup>2+</sup> molekülünün HOMO-LUMO gösterimi



**Şekil 4.24:** Luteolin Fe<sup>+2</sup> molekülünün ESP gösterimi

Şekil 4.24 incelendiğinde O25-H26 bağı tarafında artı potansiyelde bulunan bölgeler olduğu görülmektedir. Bu bölgelerde elektrofilik özellik görülürken, O22-H24 ve O21 atom grup ve gruplarında nükleofilik özellik görülmektedir.

Tablo 24'te NBO analizleri incelendiğinde en önemli etkileşimlerin  $\pi^*(\text{C8-O21}) \rightarrow \pi^*(\text{C10-C11}) = 139,04$  kcal/mol, anti-  $\pi \rightarrow$  anti  $\pi$  orbitallerinde olduğu görülmektedir.  $\pi^* \rightarrow \pi^*$  anti etkileşimlerinin haricinde  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  etkileşimlerine bakıldığında genel olarak O-H ve C-O bağ orbitallerinde olduğu görülmektedir.  $\sigma(\text{O22-H24}) \rightarrow \sigma^*(\text{C5-C6}) = 6,00$  kcal/mol,  $\sigma(\text{O25-H26}) \rightarrow \sigma^*(\text{C1-C2}) = 6,00$  kcal/mol,  $\sigma(\text{C10-H29}) \rightarrow \sigma^*(\text{C11-O20}) = 7,52$  kcal/mol,  $\sigma(\text{C1-C2}) \rightarrow \sigma^*(\text{C3-O20}) = 4,64$  kcal/mol,  $\sigma(\text{C14-C17}) \rightarrow \sigma^*(\text{C19-O23}) = 4,74$  kcal/mol,  $\sigma(\text{C12-C13}) \rightarrow \sigma^*(\text{C15-O27}) = 5,06$  kcal/mol etkileşimleri olarak öne çıkmaktadır. Molekül içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  etkileşimlerine bakıldığında en önemli etkileşimlerin  $\pi(\text{C1-C2}) \rightarrow \pi^*(\text{C3-C4}) = 29,20$  kcal/mol,  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C5-C6}) = 24,63$  kcal/mol,  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-O21}) = 30,39$  kcal/mol,  $\pi(\text{C10-C11}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-O21}) = 26,07$  kcal/mol,  $\pi(\text{C5-C6}) \rightarrow \pi^*(\text{C1-C2}) = 29,30$  kcal/mol olduğu görülmektedir. Yapıdaki LP (lone pair) orbitallerindeki elektronların ise  $\pi^*$  orbitallerine doğru etkileşim gösterdiği bir diğer deyişle Oksijen atomlarındaki LP elektronlarının C-C bağlarındaki anti- $\pi$  orbitallerine doğru etkileşim gösterdiği

görülmektedir. Buradaki en önemli etkileşimler ise  $LP2(O20) \rightarrow \pi^*(C3-C4) = 28,34$  kcal/mol,  $LP2(O20) \rightarrow \pi^*(C10-C11) = 32,74$  kcal/mol,  $LP2(O22) \rightarrow \pi^*(C5-C6) = 41,23$  kcal/mol,  $LP2(O23) \rightarrow \pi^*(C17-C19) = 39,27$  kcal/mol,  $LP2(O25) \rightarrow \pi^*(C1-C2) = 30,06$  kcal/mol,  $LP2(O27) \rightarrow \pi^*(C13-C15) = 29,62$  kcal/mol olarak öne çıkmaktadır.

**Tablo 24:** Luteolin Fe<sup>+2</sup> NBO Analizleri

Verici	Type	ED/e	Alici	Type	ED/e	E <sup>2</sup> (kcalmol <sup>-1</sup> )	E <sub>j</sub> -E <sub>i</sub> (a.u)	F <sub>ij</sub> (a.u)
C1-C2	σ	1,97035	C1-C6	σ*	0,02341	3,21	1,26	0,057
			C2-C3	σ*	0,01782	2,31	1,28	0,049
			C2-H7	σ*	0,01101	1,47	1,18	0,037
			C3-O20	σ*	0,02979	4,64	1,05	0,062
			C6-H9	σ*	0,01189	2,05	1,17	0,044
			O25-H26	σ*	0,00775	2,02	1,14	0,043
			C1-C2	π*	0,41962	2,72	0,28	0,025
C1-C6	π	1,65772	C3-C4	π*	0,47373	29,20	0,27	0,083
			C5-C6	π*	0,38475	12,53	0,28	0,054
			C1-C2	σ*	0,02204	3,57	1,27	0,060
C1-C6	σ	1,97899	C2-H7	σ*	0,01101	2,01	1,19	0,044
			C5-C6	σ*	0,02325	2,45	1,28	0,050
			C5-O22	σ*	0,01743	3,63	1,11	0,057
			C6-H9	σ*	0,01189	1,34	1,17	0,036
			C1-C2	σ*	0,02204	0,53	1,48	0,025
C1-O25	σ	1,9951	C1-C6	σ*	0,02341	0,68	1,48	0,028
			C2-C3	σ*	0,01782	1,47	1,49	0,042
			C5-C6	σ*	0,02325	1,28	1,49	0,039
			C1-C2	σ*	0,02204	2,12	1,27	0,046
C2-C3	σ	1,97273	C1-O25	σ*	0,02196	3,57	1,06	0,055
			C2-H7	σ*	0,01101	1,56	1,19	0,039
			C3-C4	σ*	0,03196	4,20	1,27	0,065
			C4-C8	σ*	0,05482	2,52	1,21	0,050
			C11-O20	σ*	0,02951	2,74	1,06	0,048
			C1-C2	σ*	0,02204	1,14	1,08	0,031
C2-H7	σ	1,97590	C1-C6	σ*	0,02341	4,09	1,08	0,059
			C1-O25	σ*	0,02196	0,85	0,87	0,024

			C2-C3	$\sigma^*$	0,01782	1,20	1,10	0,032
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03196	4,53	1,08	0,062
			C3-O20	$\sigma^*$	0,02979	0,91	0,87	0,025
C3-C4	$\sigma$	1,97244	C2-C3	$\sigma^*$	0,01782	4,01	1,29	0,064
			C2-H7	$\sigma^*$	0,01101	1,97	1,19	0,043
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03431	3,15	1,25	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,05482	2,59	1,21	0,050
			C5-O22	$\sigma^*$	0,01743	3,05	1,11	0,052
			C8-O21	$\sigma^*$	0,01110	2,37	1,26	0,049
	$\pi$	1,64499	C1-C2	$\pi^*$	0,41962	12,71	0,28	0,054
			C3-C4	$\pi^*$	0,47373	3,29	0,28	0,028
			C5-C6	$\pi^*$	0,38475	24,63	0,29	0,076
			C8-O21	$\pi^*$	0,35967	30,39	0,27	0,081
C3-O20	$\sigma$	1,98946	C1-C2	$\sigma^*$	0,02204	1,30	1,48	0,039
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03196	0,63	1,47	0,027
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03431	1,52	1,46	0,042
			C11-C12	$\sigma^*$	0,03029	1,83	1,40	0,045
C4-C5	$\sigma$	1,97148	C3-C4	$\sigma^*$	0,03196	3,53	1,25	0,059
			C3-O20	$\sigma^*$	0,02979	4,11	1,04	0,058
			C4-C8	$\sigma^*$	0,05482	2,71	1,19	0,051
			C5-C6	$\sigma^*$	0,02325	2,97	1,26	0,055
			C6-H9	$\sigma^*$	0,01189	2,18	1,16	0,045
			C8-C10	$\sigma^*$	0,04457	1,69	1,20	0,040
C4-C8	$\sigma$	1,97453	C2-C3	$\sigma^*$	0,01782	2,75	1,25	0,052
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03196	2,91	1,23	0,053
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03431	2,71	1,21	0,051
			C5-C6	$\sigma^*$	0,02325	2,33	1,24	0,048
			C8-C10	$\sigma^*$	0,04457	1,15	1,18	0,033
			C8-O21	$\sigma^*$	0,01110	0,66	1,22	0,025

C5-C6	$\sigma$	1,97506	C10-H29	$\sigma^*$	0,01262	1,99	1,15	0,043
			C1-C6	$\sigma^*$	0,02341	2,47	1,26	0,050
			C1-O25	$\sigma^*$	0,02196	3,96	1,06	0,058
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03431	3,06	1,24	0,055
			C4-C8	$\sigma^*$	0,05482	2,74	1,20	0,052
			C5-O22	$\sigma^*$	0,01743	0,50	1,11	0,021
			C6-H9	$\sigma^*$	0,01189	1,50	1,17	0,038
C5-O22	$\pi$	1,67523	O22-H24	$\sigma^*$	0,07645	1,83	1,14	0,041
			C1-C2	$\pi^*$	0,41962	29,30	0,28	0,082
			C3-C4	$\pi^*$	0,47373	12,55	0,27	0,054
C5-O22	$\sigma$	1,99413	C5-C6	$\pi^*$	0,38475	2,44	0,28	0,024
			C1-C6	$\sigma^*$	0,02341	1,42	1,47	0,041
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03196	1,63	1,47	0,044
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03431	0,86	1,45	0,032
C6-H9	$\sigma$	1,97590	C5-C6	$\sigma^*$	0,02325	0,99	1,48	0,034
			C1-C2	$\sigma^*$	0,02204	4,15	1,08	0,060
			C1-C6	$\sigma^*$	0,02341	0,89	1,08	0,028
			C1-O25	$\sigma^*$	0,02196	0,70	0,88	0,022
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03431	4,32	1,06	0,061
			C5-C6	$\sigma^*$	0,02325	1,12	1,10	0,031
			C5-O22	$\sigma^*$	0,01743	0,70	0,93	0,023
C8-10	$\sigma$	1,97866	C4-C5	$\sigma^*$	0,03431	2,95	1,21	0,054
			C4-C8	$\sigma^*$	0,05482	1,32	1,17	0,035
			C8-O21	$\sigma^*$	0,01110	0,90	1,22	0,030
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02168	2,60	1,28	0,052
			C10-H29	$\sigma^*$	0,01262	1,02	1,16	0,031
C8-O21	$\sigma$	1,99497	C11-C12	$\sigma^*$	0,03029	4,11	1,15	0,062
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03196	1,42	1,56	0,042
			C4-C8	$\sigma^*$	0,05482	1,28	1,50	0,040



			C8-C10	$\sigma^*$	0,04457	1,50	1,51	0,043
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02168	1,01	1,61	0,036
			O22-H24	$\sigma^*$	0,07645	0,84	1,44	0,032
	$\pi$	1,97237	C3-C4	$\pi^*$	0,47373	4,44	0,37	0,041
			C8-O21	$\pi^*$	0,35967	0,51	0,36	0,013
			C10-C11	$\pi^*$	0,24539	5,04	0,38	0,041
C10-C11	$\sigma$	1,98150	C8-C10	$\sigma^*$	0,04457	1,96	1,25	0,044
			C8-O21	$\sigma^*$	0,01110	2,66	1,29	0,052
			C10-H29	$\sigma^*$	0,01262	1,60	1,23	0,040
			C11-C12	$\sigma^*$	0,03029	3,72	1,22	0,060
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01939	1,69	1,30	0,042
	$\pi$	1,79964	C8-O21	$\pi^*$	0,35967	26,07	0,29	0,081
			C10-C11	$\pi^*$	0,24539	2,34	0,31	0,024
			C12-C14	$\pi^*$	0,42623	8,69	0,30	0,049
C10-H29	$\sigma$	1,97111	C4-C8	$\sigma^*$	0,05482	3,37	1,02	0,053
			C8-C10	$\sigma^*$	0,04457	0,57	1,03	0,022
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02168	1,88	1,13	0,041
			C11-O20	$\sigma^*$	0,02951	7,52	0,87	0,072
C11-C12	$\sigma$	1,97230	C3-O20	$\sigma^*$	0,02979	3,05	1,02	0,050
			C8-C10	$\sigma^*$	0,04457	2,21	1,18	0,046
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02168	3,41	1,28	0,059
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01939	2,34	1,24	0,048
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02101	2,27	1,23	0,047
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02692	1,71	1,26	0,042
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01174	1,85	1,26	0,043
C11-O20	$\sigma$	1,98911	C2-C3	$\sigma^*$	0,01782	1,96	1,50	0,048
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02168	0,85	1,53	0,032
			C10-H29	$\sigma^*$	0,01262	1,37	1,41	0,039
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02101	1,67	1,48	0,044

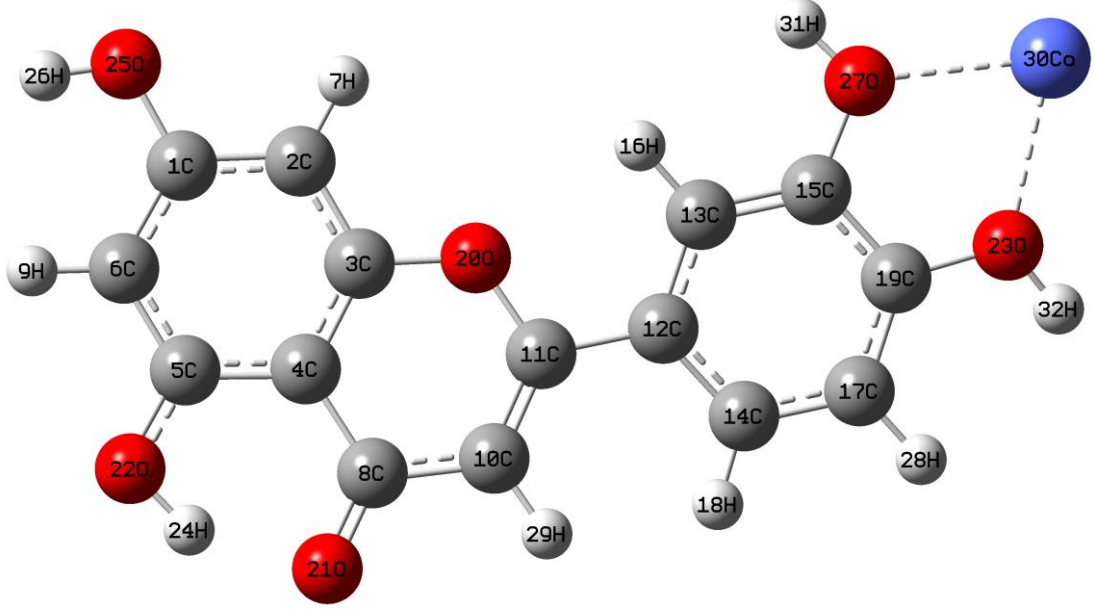
C12-C13	$\sigma$	1,96853	C10-C11	$\sigma^*$	0,02168	2,23	1,29	0,048
			C11-C12	$\sigma^*$	0,03029	2,09	1,16	0,044
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02101	3,60	1,24	0,060
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02692	2,48	1,27	0,050
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01351	1,31	1,17	0,035
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01229	2,05	1,16	0,044
			C15-O27	$\sigma^*$	0,02763	5,06	1,03	0,065
C12-C14	$\sigma$	1,97273	C11-C12	$\sigma^*$	0,03029	2,52	1,17	0,048
			C11-O20	$\sigma^*$	0,02951	2,26	1,04	0,043
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01939	3,66	1,25	0,060
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01351	2,22	1,17	0,046
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01174	2,47	1,27	0,050
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01229	1,13	1,17	0,032
			C17-H28	$\sigma^*$	0,01253	2,14	1,16	0,045
C13-C15	$\pi$	1,64586	C10-C11	$\pi^*$	0,24539	16,81	0,28	0,063
			C12-C14	$\pi^*$	0,42623	0,55	0,27	0,011
			C13-C15	$\pi^*$	0,36034	21,02	0,28	0,068
	$\sigma$	1,97650	C17-C19	$\pi^*$	0,39259	16,72	0,28	0,061
			C11-C12	$\sigma^*$	0,03029	3,38	1,19	0,057
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01939	2,81	1,27	0,053
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01351	1,39	1,19	0,036
$\pi$	1,68464	C15-C19	$\sigma^*$	0,04512	3,35	1,24	0,058	
		C15-O27	$\sigma^*$	0,02763	0,62	1,06	0,023	
		C19-O23	$\sigma^*$	0,02272	2,23	1,11	0,045	
C13-H16	$\sigma$	1,97781	C12-C14	$\pi^*$	0,42623	16,47	0,29	0,063
			C17-C19	$\pi^*$	0,39259	20,11	0,29	0,069
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01939	1,07	1,08	0,030
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02101	3,88	1,08	0,058
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02692	1,06	1,11	0,031

			C15-C19	$\sigma^*$	0,04512	4,53	1,05	0,062
			C15-O27	$\sigma^*$	0,02763	0,62	0,87	0,021
C14-C17	$\sigma$	1,97578	C11-C12	$\sigma^*$	0,03029	3,14	1,17	0,054
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02101	2,94	1,25	0,054
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01229	1,21	1,17	0,034
			C17-C19	$\sigma^*$	0,03103	2,39	1,26	0,049
			C17-H28	$\sigma^*$	0,01253	1,34	1,17	0,035
			C19-O23	$\sigma^*$	0,02272	4,74	1,09	0,064
C14-H18	$\sigma$	1,98000	C12-C13	$\sigma^*$	0,01939	4,08	1,08	0,059
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02101	0,88	1,08	0,028
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01174	0,86	1,11	0,028
			C17-C19	$\sigma^*$	0,03103	3,78	1,09	0,057
C15-C19	$\sigma$	1,97980	C13-C15	$\sigma^*$	0,02692	3,72	1,29	0,062
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01351	2,10	1,18	0,045
			C17-C19	$\sigma^*$	0,03103	3,09	1,27	0,056
			C17-H28	$\sigma^*$	0,01253	2,29	1,18	0,046
C15-O27	$\sigma$	1,99047	C12-C13	$\sigma^*$	0,01939	1,29	1,46	0,039
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02692	1,02	1,49	0,035
			C17-C19	$\sigma^*$	0,03103	1,94	1,47	0,048
C17-C19	$\sigma$	1,97605	C14-C17	$\sigma^*$	0,01174	2,35	1,29	0,049
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01229	2,14	1,18	0,045
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04512	2,84	1,23	0,053
			C15-O27	$\sigma^*$	0,02763	2,65	1,05	0,047
			C17-H28	$\sigma^*$	0,01253	1,16	1,18	0,033
			C19-O23	$\sigma^*$	0,02272	0,90	1,10	0,028
	$\pi$	1,61535	C12-C14	$\pi^*$	0,42623	24,72	0,28	0,075
			C13-C15	$\pi^*$	0,36034	17,61	0,28	0,063
			C17-C19	$\pi^*$	0,39259	0,90	0,28	0,014
C17-H28	$\sigma$	1,97994	C12-C14	$\sigma^*$	0,02101	3,96	1,08	0,058

			C14-C17	$\sigma^*$	0,01174	1,09	1,11	0,031
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04512	3,99	1,05	0,058
			C17-C19	$\sigma^*$	0,03103	0,77	1,09	0,026
C19-O23	$\sigma$	1,99090	C13-C15	$\sigma^*$	0,02692	1,94	1,51	0,049
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01174	1,04	1,50	0,035
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04512	0,65	1,45	0,028
			C17-C19	$\sigma^*$	0,03103	1,24	1,49	0,038
O22-H24	$\sigma$	1,98637	C5-C6	$\sigma^*$	0,02325	6,00	1,29	0,079
O25-H26	$\sigma$	1,98919	C1-C2	$\sigma^*$	0,02204	4,64	1,30	0,070
O20	LP1	1,96080	C2-C3	$\sigma^*$	0,01782	0,75	1,12	0,026
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03196	6,42	1,10	0,075
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02168	5,87	1,15	0,074
			C11-C12	$\sigma^*$	0,03029	1,05	1,02	0,029
	LP2	1,78843	C3-C4	$\pi^*$	0,47373	28,34	0,36	0,096
			C10-C11	$\pi^*$	0,24539	32,74	0,37	0,098
O21	LP1	1,96785	C4-C8	$\sigma^*$	0,05482	5,75	1,13	0,072
			O22-H24	$\sigma^*$	0,07645	4,92	1,08	0,066
	LP2	1,85838	C4-C8	$\sigma^*$	0,05482	10,75	0,79	0,084
			C8-C10	$\sigma^*$	0,04457	16,81	0,80	0,106
			O22-H24	$\sigma^*$	0,07645	27,32	0,73	0,128
O22	LP1	1,97308	C4-C5	$\sigma^*$	0,03431	7,56	1,09	0,081
	LP2	1,80677	C5-C6	$\pi^*$	0,38475	41,23	0,32	0,108
O23	LP1	1,95084	C15-C19	$\sigma^*$	0,04512	4,03	1,20	0,062
	LP2	1,78252	C17-C19	$\pi^*$	0,39259	39,27	0,32	0,105
	LP3	1,67426	C15-C19	$\sigma^*$	0,04512	4,24	0,93	0,061
			C17-C19	$\sigma^*$	0,03103	9,73	0,97	0,094
O25	LP1	1,97969	C1-C6	$\sigma^*$	0,02341	6,12	1,15	0,075
	LP2	1,86136	C1-C2	$\pi^*$	0,41962	30,06	0,35	0,098
O27	LP1	1,95600	C15-C19	$\sigma^*$	0,04512	3,95	1,20	0,061

	LP2	1,70168	C13-C15	$\sigma^*$	0,02692	7,99	1,07	0,089
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04512	2,78	1,00	0,050
C8-O21	LP3	1,68935	C13-C15	$\pi^*$	0,36034	29,62	0,34	0,091
	$\pi^*$		C5-C6	$\pi^*$	0,38475	1,09	0,02	0,006
			C10-C11	$\pi^*$	0,24539	139,64	0,02	0,078
Fe30	LP1	1,99714	C13-C15	$\sigma^*$	0,02692	0,12	0,85	0,009
			C15-O27	$\sigma^*$	0,02763	0,06	0,61	0,006
			C17-C19	$\sigma^*$	0,03103	0,11	0,83	0,009
	LP2	1,99194	C13-C15	$\pi^*$	0,36034	0,11	0,28	0,005
	LP3	1,99021	C13-C15	$\sigma^*$	0,02692	0,30	0,87	0,015
			C15-O27	$\sigma^*$	0,02763	1,09	0,63	0,023
			C17-C19	$\sigma^*$	0,03103	0,28	0,84	0,014
			C19-O23	$\sigma^*$	0,02272	0,59	0,68	0,018

#### 4.2.2 Luteolin Co<sup>+2</sup> Şelasyonu



Şekil 4.25: Luteolin Co<sup>+2</sup> molekülünün geometrik yapısı

Şekil 4.25'te luteolin Co<sup>+2</sup> molekülünün atom numaraları belirlenmiş bir şekilde optimize edilmiş hali gösterilmiştir. Luteolin Co<sup>+2</sup> molekülü 32 atomdan oluşmaktadır.

Molekülün bağ uzunluğu ve bağ açıları gibi optimize edilmiş yapısal parametreleri sırasıyla Tablo 25 ve Tablo 26'da verilmiştir. Luteolin Co<sup>+2</sup> molekülü 25 bağ uzunluğu ve 37 bağ açısı ile tanımlanmıştır. Bağ uzunlukları incelendiğinde elde edilen sonuçların deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir. C-O bağ uzunlukları incelendiğinde C1-O25=1,37Å, C8=O21=1,26Å, C15-O27=1,37Å, C19-O23=1,34Å bağlarının deneysel sonuçlarla (Huheey, 1958), (Darwent, 1970), (Benson, 1965) eşit veya yakın değerlerde olduğu görülmektedir. (Deneysel sonuçlar: C-O=1,43Å, C=O=1,20Å, C-C=1,54Å, C=C=1,34Å). Kobalt iyonunun oksijen atomları ile oluşturduğu bağ uzunluğu ise sırasıyla O23-Co30=1,84Å ve O27-Co30=1,75Å olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 25:** Luteolin Co<sup>+2</sup> Bağ Uzunlukları

C1-O25	1,365	C5-O22	1,340	C14-C17	1,394
C1-C2	1,400	C8-O21	1,257	C15-O27	1,374
C1-C6	1,401	C8-C10	1,444	C15-C19	1,415
C2-C3	1,390	C10-C11	1,365	C17-C19	1,399
C3-O20	1,372	C11-O20	1,365	C19-O23	1,343
C3-C4	1,405	C11-C12	1,468	O23-Co30	1,837
C4-C5	1,422	C12-C13	1,410	O27-Co30	1,748
C4-C8	1,454	C12-C14	1,412		
C5-C6	1,395	C13-C15	1,386		

**Tablo 26:** Luteolin Co<sup>+2</sup> Bağ Açılı

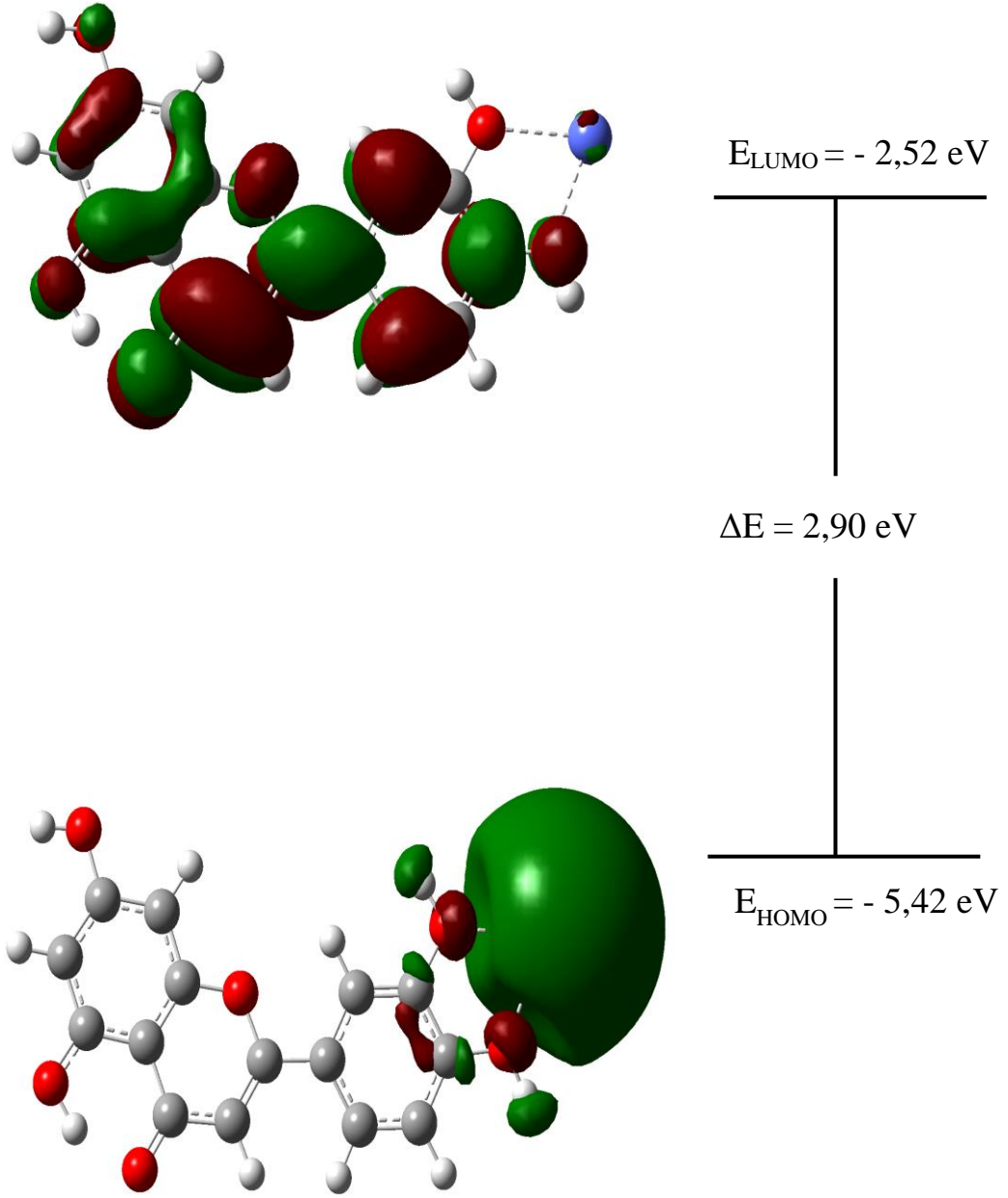
C2-C1-C6	122,04	C1-C6-C5	119,48	C13-C15-C19	122,21
C2-C1-O25	116,44	C4-C8-C10	115,44	C13-C15-O27	123,29
C6-C1-O25	121,53	C4-C8-O21	121,65	C19-C15-O27	114,50
C1-C2-C3	117,51	C10-C8-O21	122,91	C14-C17-C19	119,10
C2-C3-C4	122,76	C8-C10-C11	121,63	C15-C19-C17	118,93
C2-C3-O20	116,82	C10-C11-C12	126,53	C15-C19-O23	116,18
C4-C3-O20	120,42	C10-C11-O20	121,26	C17-C19-O23	124,89
C3-C4-C5	118,18	C12-C11-O20	112,20	C3-O20-C11	121,08
C3-C4-C8	120,17	C11-C12-C13	120,28	C19-C23-Co30	107,48
C5-C4-C8	121,65	C11-C12-C14	120,89	C15-C27-Co30	109,90
C4-C5-C6	120,03	C13-C12-C14	118,82	O23-Co30-O27	91,93
C4-C5-O22	120,13	C12-C13-C15	118,93		
C6-C5-O22	119,83	C12-C14-C17	122,01		

Tablo 27 incelendiğinde  $E_{\text{HOMO}} = -5,42$  eV ve  $E_{\text{LUMO}} = -2,52$  eV ve  $\Delta E = 2,90$  eV olduğu görülmektedir. Luteolin Co<sup>+2</sup>, HOMO-LUMO şekilleri (Şekil 4.26) incelendiğinde HOMO yerleşiminin kobalt atomu üzerinde ve LUMO yerleşiminin C, B, A halkaları üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Dolayısıyla olası bir elektron transferinin kobalt atomundan C, B, A halkalarına doğru olacağı görülmektedir. Kimyasal sertlik değerine bakıldığında, kimyasal yumuşaklık değerinden büyük olduğu görülmektedir. Bu da yapıdaki elektron transferinin daha zor olacağı ve kararlı bir yapı olduğunun bir kanıtıdır. Luteolin Fe<sup>+2</sup> molekülü ile kıyaslandığında Luteolin Co<sup>+2</sup> molekülünün daha kararlı bir yapıda olduğunu söyleyebiliriz.

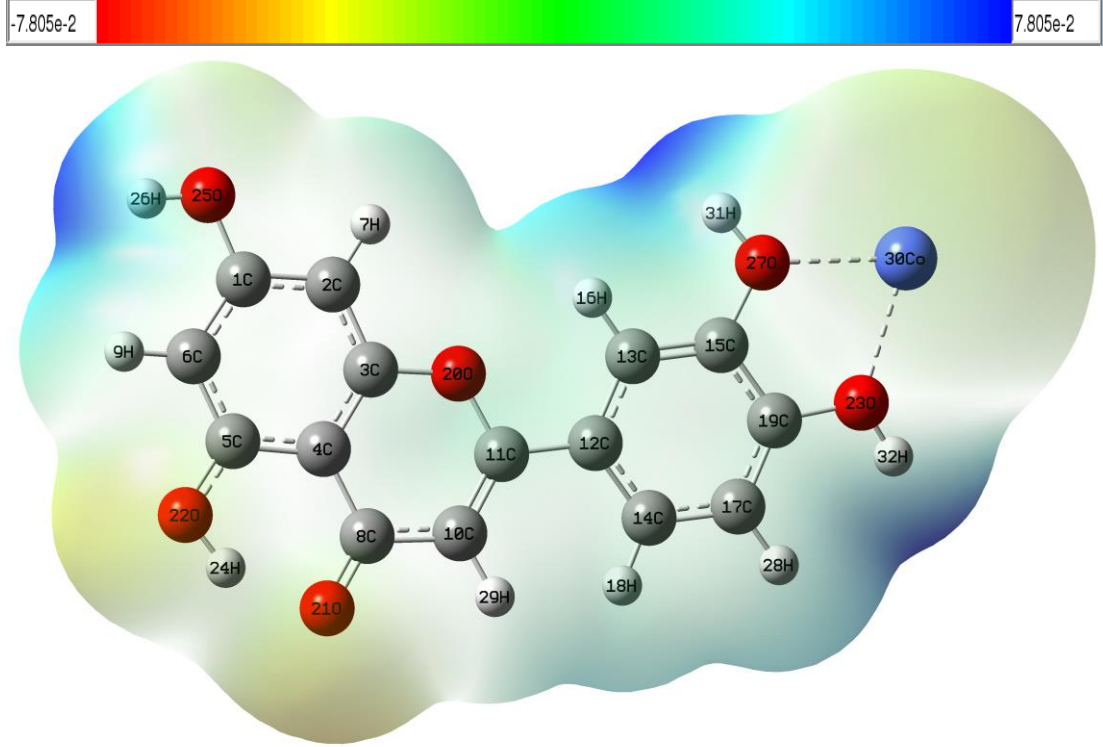
**Tablo 27:** Luteolin Co<sup>+2</sup> molekülü elektronik yapı parametreleri

Molekül	Luteolin Co <sup>+2</sup>
Multiplicity	2
HOMO (eV)	-5,42
LUMO (eV)	-2,52
$\Delta E$ (eV)	2,90
I (eV)	5,42
A (eV)	2,52
$\chi$ (eV)	3,97
$\eta$ (eV)	1,45
$\sigma$ (1/eV)	0,69
$\mu$ (eV)	-3,97
$\omega$ (eV)	5,43





Şekil 4.26: Luteolin Co<sup>2+</sup> molekülünün HOMO-LUMO gösterimi



**Şekil 4.27:** Luteolin  $\text{Co}^{+2}$  molekülünün ESP gösterimi

Şekil 4.27’de mavi renkte olan bölgeler O27-H31, O23-H32 ve O25-H26 olarak görülmektedir. Elektrofilik özellik gösteren bu bölgeler olası bir elektron bağlanmasının yüksek ihtimalde olduğu bölgelerdir. Buna karşın O22-H24 ve O21 atomu etrafında nükleofilik özellik öne çıkmaktadır.

Tablo 28’de NBO analizleri incelendiğinde en önemli etkileşimlerin  $\pi^*(\text{C8-O21}) \rightarrow \pi^*(\text{C10-C11}) = 67,49$  kcal/mol, anti- $\pi \rightarrow$  anti  $\pi$  orbitallerinde olduğu görülmektedir.  $\pi^* \rightarrow \pi^*$  anti etkileşimlerinin haricinde  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  etkileşimlerine bakıldığında genel olarak O-H ve C-O bağ orbitallerinde olduğu görülmektedir.  $\sigma(\text{O22-H24}) \rightarrow \sigma^*(\text{C5-C6}) = 3,00$  kcal/mol,  $\sigma(\text{C10-H29}) \rightarrow \sigma^*(\text{C11-O20}) = 3,77$  kcal/mol, etkileşimleri olarak öne çıkmaktadır.  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  etkileşimlerinin luteolin  $\text{Fe}^{+2}$  yapısına kıyasla daha az olduğu görülmektedir. Molekül içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  etkileşimlerine bakıldığında en önemli etkileşimlerin  $\pi(\text{C1-C2}) \rightarrow \pi^*(\text{C3-C4}) = 14,59$  kcal/mol,  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C5-C6}) = 12,31$  kcal/mol,  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-O21}) = 15,21$  kcal/mol,  $\pi(\text{C10-C11}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-O21}) = 13,05$  kcal/mol,  $\pi(\text{C5-C6}) \rightarrow \pi^*(\text{C1-C2}) = 14,63$  kcal/mol olduğu görülmektedir. Luteolin  $\text{Fe}^{+2}$  yapısına kıyasla  $\pi \rightarrow \pi^*$  etkileşim kararlılık enerjilerinin

yarısı değere sahip olduğu görülmektedir. Yapıdaki LP (lone pair) orbitallerindeki elektronların ise  $\pi^*$  orbitallerine doğru etkileşim gösterdiği bir diğer deyişle Oksijen atomlarındaki LP elektronlarının C-C bağlarındaki anti-  $\pi$  orbitallerine doğru etkileşim gösterdiği görülmektedir. Buradaki en önemli etkileşimler ise LP2 (O20)  $\rightarrow$   $\pi^*$ (C3-C4) =14,20 kcal/mol, LP2 (O20)  $\rightarrow$   $\pi^*$ (C10-C11) =16,36 kcal/mol, LP2 (O22)  $\rightarrow$   $\pi^*$ (C5-C6) =20,61 kcal/mol, LP2 (O25)  $\rightarrow$   $\pi^*$ (C1-C2) =15,02 kcal/mol olarak öne çıkmaktadır. Luteolin Co<sup>+2</sup> yapısını, luteolin Fe<sup>+2</sup> yapısı ile kıyasladığımızda LP  $\rightarrow$   $\pi^*$  etkileşim değerlerinin de yarısı değerde olduğu görülmektedir.

**Tablo 28:** Luteolin Co<sup>+2</sup> NBO Analizleri

Verici	Type	ED/e	Alici	Type	ED/e	E <sup>2</sup> (kcalmol <sup>-1</sup> )	E <sub>j</sub> -E <sub>i</sub> (a.u)	F <sub>ij</sub> (a.u)
C1-C2	σ	0,98519	C1-C6	σ*	0,01171	1,60	1,26	0,057
			C2-C3	σ*	0,00891	1,15	1,28	0,049
			C2-H7	σ*	0,00550	0,74	1,18	0,037
			C3-O20	σ*	0,01491	2,32	1,05	0,062
			C6-H9	σ*	0,00595	1,03	1,17	0,044
			O25-H26	σ*	0,00387	1,00	1,14	0,043
C1-C2	π	0,82895	C1-C2	π*	0,20960	1,36	0,28	0,025
			C3-C4	π*	0,23686	14,59	0,27	0,083
			C5-C6	π*	0,19226	6,27	0,28	0,054
C1-C6	σ	0,98949	C1-C2	σ*	0,01101	1,79	1,27	0,060
			C2-H7	σ*	0,00550	1,00	1,19	0,044
			C5-C6	σ*	0,01162	1,22	1,28	0,050
			C5-O22	σ*	0,00872	1,82	1,11	0,057
			C6-H9	σ*	0,00595	0,67	1,17	0,036
C1-O25	σ	0,99725	C1-C2	σ*	0,01101	0,27	1,48	0,025
			C1-C6	σ*	0,01171	0,34	1,48	0,028
			C2-C3	σ*	0,00891	0,73	1,49	0,042
			C5-C6	σ*	0,01162	0,64	1,49	0,039
C2-C3	σ	0,98637	C1-C2	σ*	0,01101	1,06	1,27	0,046
			C1-O25	σ*	0,01099	1,79	1,06	0,055
			C2-H7	σ*	0,00550	0,78	1,19	0,039
			C3-C4	σ*	0,01599	2,10	1,27	0,065
			C4-C8	σ*	0,02740	1,26	1,21	0,050
			C11-O20	σ*	0,01495	1,37	1,06	0,048

C2-H7	$\sigma$	0,98794	C1-C2	$\sigma^*$	0,01101	0,57	1,08	0,031
			C1-C6	$\sigma^*$	0,01171	2,05	1,08	0,059
			C1-O25	$\sigma^*$	0,01099	0,42	0,87	0,024
			C2-C3	$\sigma^*$	0,00891	0,60	1,10	0,032
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01599	2,27	1,08	0,062
			C3-O20	$\sigma^*$	0,01491	0,45	0,87	0,025
C3-C4	$\sigma$	0,98623	C2-C3	$\sigma^*$	0,00891	2,00	1,29	0,064
			C2-H7	$\sigma^*$	0,00550	0,99	1,19	0,043
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01716	1,57	1,25	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02740	1,30	1,21	0,050
			C5-O22	$\sigma^*$	0,00872	1,52	1,11	0,052
	$\pi$	0,82238	C8-O21	$\sigma^*$	0,00556	1,19	1,26	0,049
			C1-C2	$\pi^*$	0,20960	6,35	0,28	0,054
			C3-C4	$\pi^*$	0,23686	1,64	0,28	0,028
			C5-C6	$\pi^*$	0,19226	12,31	0,29	0,076
			C8-O21	$\pi^*$	0,17972	15,21	0,27	0,081
C3-O20	$\sigma$	0,99472	C1-C2	$\sigma^*$	0,01101	0,65	1,48	0,039
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01599	0,31	1,47	0,027
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01716	0,76	1,46	0,042
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01515	0,91	1,40	0,045
C4-C5	$\sigma$	0,98574	C3-C4	$\sigma^*$	0,01599	1,76	1,25	0,059
			C3-O20	$\sigma^*$	0,01491	2,05	1,04	0,058
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02740	1,36	1,19	0,051
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01162	1,49	1,26	0,055
			C6-H9	$\sigma^*$	0,00595	1,09	1,16	0,045
			C8-C10	$\sigma^*$	0,02230	0,84	1,20	0,040
C4-C8	$\sigma$	0,98728	C2-C3	$\sigma^*$	0,00891	1,38	1,25	0,052
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01599	1,46	1,23	0,053
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01716	1,35	1,21	0,051

			C5-C6	$\sigma^*$	0,01162	1,17	1,24	0,048
			C8-C10	$\sigma^*$	0,02230	0,57	1,18	0,033
			C8-O21	$\sigma^*$	0,00556	0,33	1,22	0,025
			C10-H29	$\sigma^*$	0,00628	0,99	1,15	0,043
C5-C6	$\sigma$	0,98754	C1-C6	$\sigma^*$	0,01171	1,23	1,26	0,050
			C1-O25	$\sigma^*$	0,01099	1,98	1,06	0,058
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01716	1,53	1,24	0,055
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02740	1,37	1,20	0,052
			C5-O22	$\sigma^*$	0,00872	0,25	1,11	0,021
			C6-H9	$\sigma^*$	0,00595	0,75	1,17	0,038
			O22-H24	$\sigma^*$	0,03828	0,91	1,14	0,041
	$\pi$	0,83775	C1-C2	$\pi^*$	0,20960	14,63	0,28	0,082
			C3-C4	$\pi^*$	0,23686	6,27	0,27	0,054
C5-O22	$\sigma$	0,99706	C5-C6	$\pi^*$	0,19226	1,22	0,28	0,024
			C1-C6	$\sigma^*$	0,01171	0,71	1,47	0,041
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01599	0,82	1,47	0,044
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01716	0,43	1,45	0,032
C6-H9	$\sigma$	0,98795	C5-C6	$\sigma^*$	0,01162	0,49	1,48	0,034
			C1-C2	$\sigma^*$	0,01101	2,08	1,08	0,060
			C1-C6	$\sigma^*$	0,01171	0,45	1,08	0,028
			C1-O25	$\sigma^*$	0,01099	0,35	0,88	0,022
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01716	2,16	1,06	0,061
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01162	0,56	1,10	0,031
C8-10	$\sigma$	0,98935	C5-O22	$\sigma^*$	0,00872	0,35	0,93	0,023
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01716	1,47	1,21	0,054
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02740	0,66	1,17	0,035
			C8-O21	$\sigma^*$	0,00556	0,45	1,22	0,030
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01086	1,29	1,28	0,051
			C10-H29	$\sigma^*$	0,00628	0,51	1,16	0,031

C8-O21	$\sigma$	0,99749	C11-C12	$\sigma^*$	0,01515	2,04	1,15	0,061
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01599	0,71	1,56	0,042
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02740	0,64	1,50	0,040
			C8-C10	$\sigma^*$	0,02230	0,75	1,51	0,043
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01086	0,50	1,61	0,036
C10-C11	$\pi$	0,98623	O22-H24	$\sigma^*$	0,03828	0,42	1,44	0,032
			C3-C4	$\pi^*$	0,23686	2,22	0,37	0,041
			C8-O21	$\pi^*$	0,17972	0,26	0,36	0,013
			C10-C11	$\pi^*$	0,12119	2,51	0,38	0,041
			C8-C10	$\sigma^*$	0,02230	0,98	1,25	0,044
C10-H29	$\sigma$	0,99075	C8-O21	$\sigma^*$	0,00556	1,33	1,29	0,052
			C10-H29	$\sigma^*$	0,00628	0,80	1,23	0,040
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01515	1,85	1,22	0,060
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00985	0,83	1,30	0,042
			C8-O21	$\pi^*$	0,17972	13,05	0,29	0,081
C11-C12	$\pi$	0,90007	C10-C11	$\pi^*$	0,12119	1,16	0,31	0,024
			C12-C13	$\pi^*$	0,22292	4,84	0,31	0,052
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02740	1,68	1,02	0,053
			C8-C10	$\sigma^*$	0,02230	0,28	1,03	0,022
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01086	0,94	1,13	0,041
C11-O20	$\sigma$	0,98610	C11-O20	$\sigma^*$	0,01495	3,77	0,87	0,072
			C3-O20	$\sigma^*$	0,01491	1,53	1,02	0,050
			C8-C10	$\sigma^*$	0,02230	1,12	1,18	0,046
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01086	1,70	1,28	0,059
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00985	1,13	1,23	0,047
C11-O20	$\sigma$	0,99456	C12-C14	$\sigma^*$	0,01045	1,15	1,24	0,048
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01347	0,87	1,27	0,042
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00602	0,94	1,26	0,044
			C2-C3	$\sigma^*$	0,00891	0,98	1,50	0,049

			C10-C11	$\sigma^*$	0,01086	0,42	1,53	0,032
			C10-H29	$\sigma^*$	0,00628	0,69	1,41	0,039
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01045	0,80	1,49	0,044
C12-C13	$\sigma$	0,98401	C10-C11	$\sigma^*$	0,01086	1,12	1,29	0,048
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01515	1,01	1,16	0,043
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01045	1,84	1,25	0,061
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01347	1,25	1,27	0,050
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00663	0,65	1,16	0,035
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00616	1,06	1,16	0,044
			C15-O27	$\sigma^*$	0,01316	2,53	1,03	0,064
	$\pi$	0,81917	C10-C11	$\pi^*$	0,12119	9,06	0,27	0,065
			C14-C17	$\pi^*$	0,17354	10,78	0,28	0,069
C12-C14	$\sigma$	0,98629	C11-C12	$\sigma^*$	0,01515	1,27	1,16	0,049
			C11-O20	$\sigma^*$	0,01495	1,12	1,04	0,043
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00985	1,85	1,25	0,061
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00663	1,08	1,17	0,045
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00602	1,25	1,27	0,050
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00616	0,59	1,17	0,033
			C17-H28	$\sigma^*$	0,00614	1,08	1,17	0,045
C13-C15	$\sigma$	0,98796	C11-C12	$\sigma^*$	0,01515	1,64	1,19	0,056
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00985	1,43	1,27	0,054
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00663	0,71	1,20	0,037
			C15-C19	$\sigma^*$	0,02283	1,79	1,25	0,060
			C15-O27	$\sigma^*$	0,01316	0,32	1,06	0,023
			C19-O23	$\sigma^*$	0,01136	1,25	1,09	0,047
C13-H16	$\sigma$	0,98881	C12-C13	$\sigma^*$	0,00985	0,53	1,08	0,030
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01045	1,93	1,08	0,058
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01347	0,55	1,11	0,031
			C15-C19	$\sigma^*$	0,02283	2,26	1,05	0,062

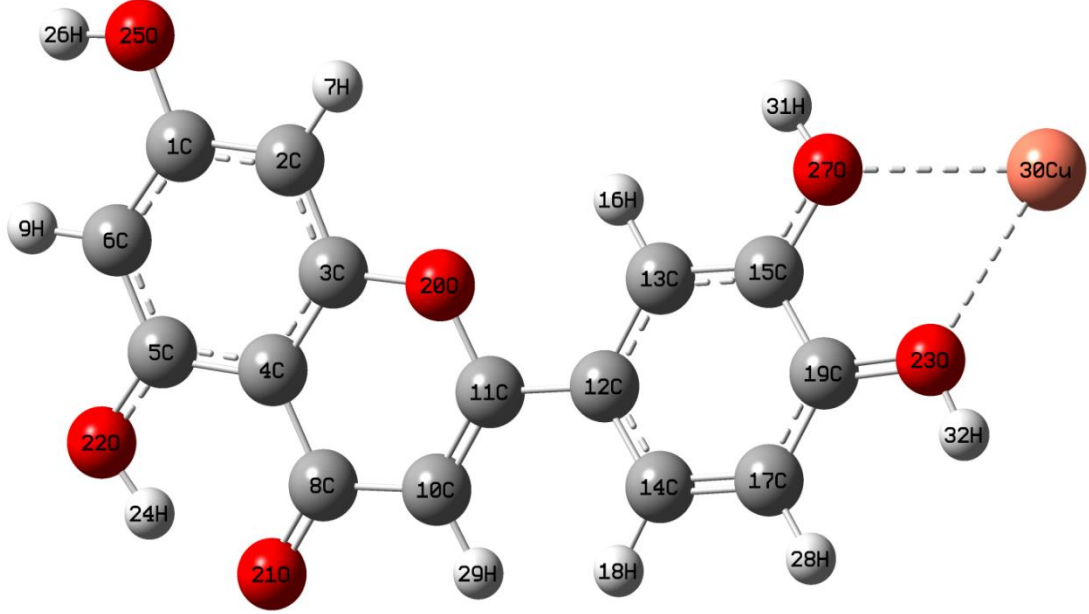


C14-C17	$\sigma$	0,98757	C15-O27	$\sigma^*$	0,01316	0,31	0,86	0,021
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01515	1,62	1,17	0,055
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01045	1,49	1,26	0,055
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00616	0,61	1,17	0,034
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01489	1,24	1,26	0,050
			C17-H28	$\sigma^*$	0,00614	0,66	1,17	0,035
C14-H18	$\pi$	0,84627	C19-O23	$\sigma^*$	0,01136	2,41	1,06	0,064
			C12-C13	$\pi^*$	0,22292	8,47	0,28	0,064
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00985	2,06	1,08	0,060
C15-C19	$\sigma$	0,98969	C12-C14	$\sigma^*$	0,01045	0,48	1,09	0,029
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00602	0,43	1,10	0,028
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01489	1,84	1,09	0,057
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01347	1,89	1,30	0,063
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00663	1,06	1,19	0,045
C15-O27	$\sigma$	0,99460	C17-C19	$\sigma^*$	0,01489	1,68	1,28	0,059
			C17-H28	$\sigma^*$	0,00614	1,10	1,19	0,046
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00985	0,66	1,45	0,039
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01347	0,51	1,48	0,035
C17-C19	$\sigma$	0,98796	C17-C19	$\sigma^*$	0,01489	0,99	1,46	0,048
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00602	1,20	1,29	0,050
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00616	1,07	1,19	0,045
			C15-C19	$\sigma^*$	0,02283	1,61	1,24	0,057
			C15-O27	$\sigma^*$	0,01316	1,36	1,05	0,048
			C17-H28	$\sigma^*$	0,00614	0,59	1,18	0,034
			C19-O23	$\sigma^*$	0,01136	0,37	1,08	0,025
C17-H28	$\sigma$	0,98987	C12-C14	$\sigma^*$	0,01045	1,91	1,09	0,058
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00602	0,52	1,10	0,030
			C15-C19	$\sigma^*$	0,02283	2,07	1,05	0,059
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01489	0,41	1,09	0,027

C19-O23	$\sigma$	0,99540	C19-O23	$\sigma^*$	0,01136	0,26	0,89	0,019
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01347	0,96	1,50	0,048
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00602	0,56	1,49	0,036
			C15-C19	$\sigma^*$	0,02283	0,26	1,44	0,025
O22-H24	$\sigma$	0,99318	C17-C19	$\sigma^*$	0,01489	0,57	1,48	0,037
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01162	3,00	1,29	0,079
O25-H26	$\sigma$	0,99460	C1-C2	$\sigma^*$	0,01101	2,32	1,30	0,070
C15	LP1	0,52045	C12-C13	$\pi^*$	0,22292	38,76	0,15	0,112
O20	LP1	0,98043	C2-C3	$\sigma^*$	0,00891	0,38	1,12	0,026
O21	LP2	0,87364	C3-C4	$\sigma^*$	0,01599	3,21	1,10	0,075
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01086	2,94	1,15	0,074
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01515	0,52	1,02	0,029
			C3-C4	$\pi^*$	0,23686	14,20	0,36	0,096
			C10-C11	$\pi^*$	0,12119	16,36	0,37	0,098
	LP1	0,98393	C4-C8	$\sigma^*$	0,02740	2,88	1,13	0,073
	LP2	0,92915	O22-H24	$\sigma^*$	0,03828	2,47	1,08	0,066
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02740	5,37	0,79	0,084
			C8-C10	$\sigma^*$	0,02230	8,41	0,80	0,106
			O22-H24	$\sigma^*$	0,03828	13,69	0,73	0,128
C4-C5			$\sigma^*$	0,01716	3,78	1,09	0,081	
O22	LP1	0,98654	C5-C6	$\pi^*$	0,19226	20,61	0,32	0,108
	LP2	0,90338	C15-C19	$\sigma^*$	0,02283	1,71	1,23	0,058
O23	LP1	0,97194	C15-C19	$\sigma^*$	0,02283	2,11	0,94	0,061
	LP3	0,84163	C17-C19	$\sigma^*$	0,01489	4,39	0,98	0,089
O25	LP1	0,98985	C1-C6	$\sigma^*$	0,01171	3,06	1,15	0,075
	LP2	0,93070	C1-C2	$\pi^*$	0,20960	15,02	0,35	0,098
O27	LP1	0,98101	C15-C19	$\sigma^*$	0,02283	2,39	1,17	0,067
	LP2	0,88068	C13-C15	$\sigma^*$	0,01347	3,78	1,10	0,086
			C15-C19	$\sigma^*$	0,02283	1,06	1,04	0,044

C8-O21	$\pi^*$		C5-C6	$\pi^*$	0,19226	0,54	0,02	0,006
			C10-C11	$\pi^*$	0,12119	67,49	0,02	0,078
Co30	LP1	0,99871	C13-C15	$\sigma^*$	0,01347	0,03	0,90	0,006
			C15-O27	$\sigma^*$	0,01316	0,10	0,66	0,010
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01489	0,03	0,88	0,006
	LP3	0,99503	C13-C15	$\sigma^*$	0,01347	0,15	0,90	0,015
			C15-O27	$\sigma^*$	0,01316	0,42	0,65	0,021
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01489	0,14	0,88	0,014
			C19-O23	$\sigma^*$	0,01136	0,15	0,68	0,013

### 4.2.3 Luteolin Cu<sup>+2</sup> Şelasyonu



Şekil 4.28: Luteolin Cu<sup>+2</sup> molekülünün geometrik yapısı

Şekil 4.28’de luteolin Cu<sup>+2</sup> molekülünün atom numaraları belirlenmiş bir şekilde optimize edilmiş hali gösterilmiştir. Luteolin Cu<sup>+2</sup> molekülü 32 atomdan oluşmaktadır.

Molekülün bağ uzunluğu ve bağ açıları gibi optimize edilmiş yapısal parametreleri sırasıyla Tablo 29 ve Tablo 30’da verilmiştir. Luteolin Cu<sup>+2</sup> molekülü 25 bağ uzunluğu ve 37 bağ açısı ile tanımlanmıştır. Bağ uzunlukları incelendiğinde elde edilen sonuçların deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir. C-O bağ uzunlukları incelendiğinde C1-O25=1,37Å, C8=O21=1,26Å, C15-O27=1,37Å, C19-O23=1,34Å bağlarının deneysel sonuçlarla (Huheey, 1958), (Darwent, 1970), (Benson, 1965) eşit veya yakın değerlerde olduğu görülmektedir. (Deneysel sonuçlar: C-O=1,43Å, C=O=1,20Å, C-C=1,54Å, C=C=1,34Å). Bakır iyonunun oksijen atomları ile oluşturduğu bağ uzunluğu ise sırasıyla O23-Cu30=1,84Å ve O27-Cu30=1,75Å olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 29:** Luteolin Cu<sup>+2</sup> Bağ Uzunlukları

C1-O25	1,365	C5-O22	1,340	C14-C17	1,394
C1-C2	1,399	C8-O21	1,257	C15-O27	1,374
C1-C6	1,401	C8-C10	1,444	C15-C19	1,415
C2-C3	1,390	C10-C11	1,365	C17-C19	1,399
C3-O20	1,372	C11-O20	1,365	C19-O23	1,343
C3-C4	1,405	C11-C12	1,468	O23-Cu30	1,837
C4-C5	1,422	C12-C13	1,410	O27-Cu30	1,748
C4-C8	1,454	C12-C14	1,412		
C5-C6	1,395	C13-C15	1,386		

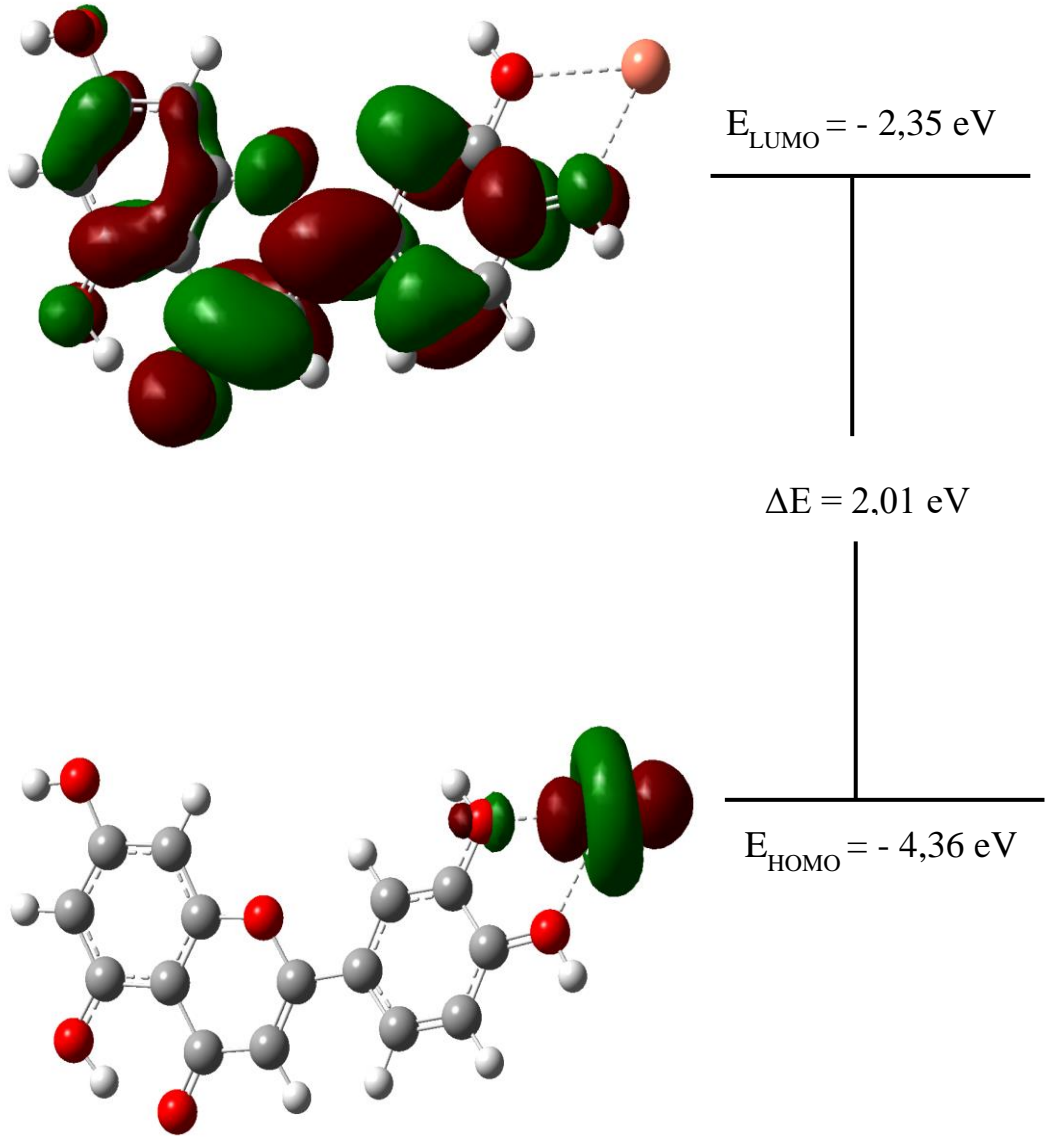
**Tablo 30:** Luteolin Cu<sup>+2</sup> Bağ Açılırları

C2-C1-C6	122,04	C1-C6-C5	119,48	C13-C15-C19	122,21
C2-C1-O25	116,44	C4-C8-C10	115,44	C13-C15-O27	123,29
C6-C1-O25	121,53	C4-C8-O21	121,65	C19-C15-O27	114,50
C1-C2-C3	117,51	C10-C8-O21	122,91	C14-C17-C19	119,10
C2-C3-C4	122,76	C8-C10-C11	121,63	C15-C19-C17	118,93
C2-C3-O20	116,82	C10-C11-C12	126,53	C15-C19-O23	116,18
C4-C3-O20	120,42	C10-C11-O20	121,26	C17-C19-O23	124,89
C3-C4-C5	118,18	C12-C11-O20	112,20	C3-O20-C11	121,08
C3-C4-C8	120,17	C11-C12-C13	120,28	C19-C23-Cu30	107,48
C5-C4-C8	121,65	C11-C12-C14	120,89	C15-C27-Cu30	109,90
C4-C5-C6	120,03	C13-C12-C14	118,82	O23-Cu30-O27	91,93
C4-C5-O22	120,13	C12-C13-C15	118,93		
C6-C5-O22	119,83	C12-C14-C17	122,01		

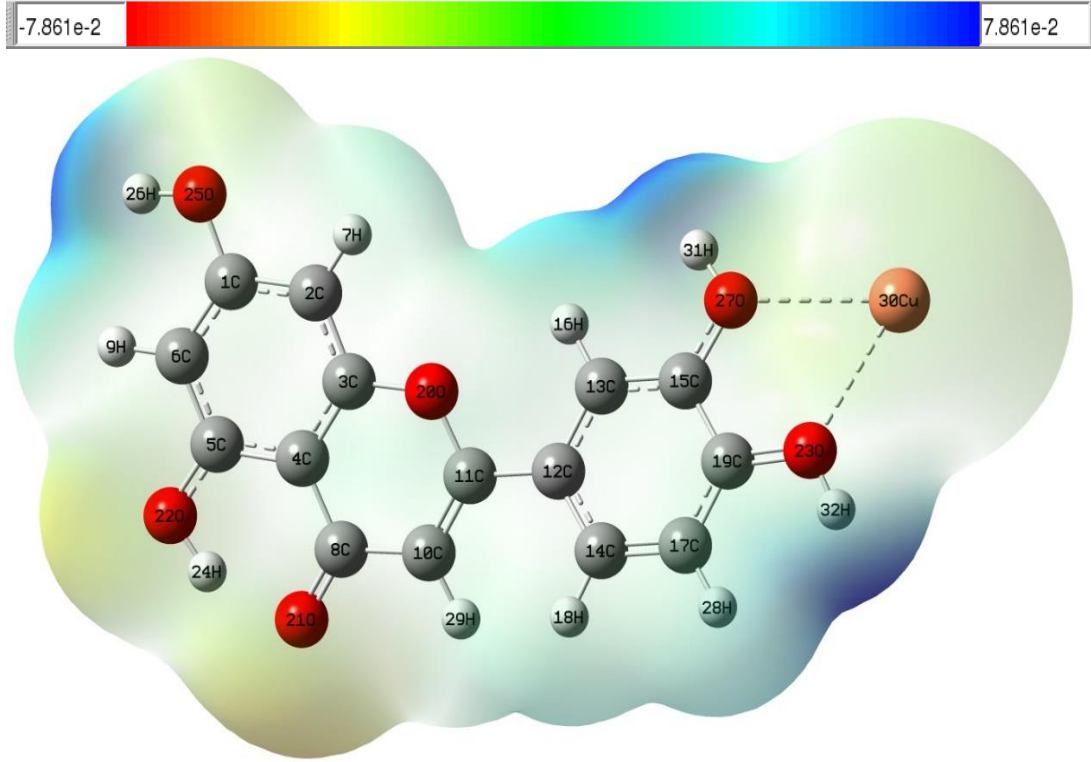
Tablo 31 incelendiğinde  $E_{\text{HOMO}} = -4,36$  eV ve  $E_{\text{LUMO}} = -2,35$  eV ve  $\Delta E = 2.01$  eV olduğu görülmektedir. Kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık değerlerine bakıldığında, kimyasal sertlik değerinin yüksek olması moleküldeki yük transferinin daha zor olacağını ve yapının daha kararlı olduğunu göstermektedir. Luteolin Cu<sup>+2</sup>, HOMO-LUMO şekilleri (Şekil 4.29) incelendiğinde HOMO yerleşiminin bakır atomu üzerinde ve LUMO yerleşiminin C, B, A halkaları üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Dolayısıyla olası bir elektron transferinin bakır atomundan C, B, A halkalarına doğru olacağı görülmektedir.

**Tablo 31:** Luteolin Cu<sup>+2</sup> molekülü elektronik yapı parametreleri

Molekül	Luteolin Cu <sup>+2</sup>
Multiplicity	2
HOMO (eV)	-4,36
LUMO (eV)	-2,35
$\Delta E$ (eV)	2,01
I (eV)	4,36
A (eV)	-2,01
$\chi$ (eV)	1,17
$\eta$ (eV)	3,18
$\sigma$ (eV)	0,31
$\mu$ (eV)	-1,17
$\omega$ (eV)	0,22



Şekil 4.29: Luteolin Cu<sup>2+</sup> molekülünün HOMO-LUMO gösterimi



Şekil 4.30: Luteolin  $\text{Cu}^{+2}$  molekülünün ESP gösterimi

Şekil 4.30 Luteolin  $\text{Cu}^{+2}$  ESP haritası incelendiğinde mavi renkte olan bölgeler O27-H31, O23-H32, O25-H26 elektrofilik özellik gösterirken O22-H24 ve O21 bölgeleri kırmızı bölgeler dolayısıyla nükleofilik özellik göstermektedir.

Tablo 32’de NBO analizleri incelendiğinde en önemli etkileşimlerin  $\pi^*(\text{C8-O21}) \rightarrow \pi^*(\text{C10-C11}) = 97,45$  kcal/mol, anti- $\pi \rightarrow$  anti  $\pi$  orbitallerinde olduğu görülmektedir.  $\pi^* \rightarrow \pi^*$  anti etkileşimlerinin haricinde  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  etkileşimlerine bakıldığında genel olarak O-H ve C-O bağ orbitallerinde olduğu görülmektedir.  $\sigma(\text{O22-H24}) \rightarrow \sigma^*(\text{C5-C6}) = 2,97$  kcal/mol,  $\sigma(\text{C10-H29}) \rightarrow \sigma^*(\text{C11-O20}) = 3,72$  kcal/mol, etkileşimleri olarak öne çıkmaktadır.  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  etkileşimlerinin luteolin  $\text{Fe}^{+2}$  yapısına kıyasla daha az olduğu, luteolin  $\text{Co}^{+2}$  yapısı ile de benzer etkileşimler sergilediği görülmektedir. Molekül içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  etkileşimlerine bakıldığında en önemli etkileşimlerin  $\pi(\text{C1-C2}) \rightarrow \pi^*(\text{C3-C4}) = 14,90$  kcal/mol,  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C5-C6}) = 12,24$  kcal/mol,  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-O21}) = 15,61$  kcal/mol,  $\pi(\text{C10-C11}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-O21}) = 13,07$  kcal/mol,  $\pi(\text{C5-C6}) \rightarrow \pi^*(\text{C1-C2}) = 14,57$  kcal/mol, olduğu görülmektedir. Yapıdaki LP (lone pair) orbitallerindeki elektronların ise  $\pi^*$  orbitallerine doğru



etkileşim gösterdiği bir diğer deyişle Oksijen atomlarındaki LP elektronlarının C-C bağlarındaki anti-  $\pi$  orbitallerine doğru etkileşim gösterdiği görülmektedir. Buradaki en önemli etkileşimler ise LP2 (O20) $\rightarrow\pi^*(C3-C4)$  =14,16 kcal/mol, LP2 (O20) $\rightarrow\pi^*(C10-C11)$  =17,34 kcal/mol, LP2 (O22) $\rightarrow\pi^*(C5-C6)$  =20,51 kcal/mol, LP2 (O25) $\rightarrow\pi^*(C1-C2)$  =15,21 kcal/mol olarak öne çıkmaktadır. Luteolin Cu<sup>+2</sup> yapısını, luteolin Fe<sup>+2</sup> yapısı ile kıyasladığımızda LP $\rightarrow\pi^*$  etkileşim değerlerinin yarısı değerinde olduğu ve luteolin Co<sup>+2</sup> yapısı ile de benzer etkileşimler gösterdiği görülmektedir.

**Tablo 32:** Luteolin Cu<sup>+2</sup> NBO Analizleri

Verici	Type	ED/e	Alici	Type	ED/e	E <sup>2</sup> (kcalmol <sup>-1</sup> )	E <sub>i</sub> -E <sub>i</sub> (a.u)	F <sub>ij</sub> (a.u)
C1-C2	σ	0,98513	C1-C6	σ*	0,01174	1,58	1,26	0,056
			C2-C3	σ*	0,00883	1,15	1,28	0,049
			C2-H7	σ*	0,00545	0,73	1,18	0,037
			C3-O20	σ*	0,01486	2,34	1,05	0,063
			C6-H9	σ*	0,00591	1,02	1,17	0,044
			O25-H26	σ*	0,00387	1,02	1,14	0,043
C1-C6	π	0,82489	C1-C2	π*	0,20950	1,38	0,28	0,025
			C3-C4	π*	0,23957	14,90	0,27	0,083
			C5-C6	π*	0,18998	6,35	0,28	0,054
C1-C6	σ	0,98952	C1-C2	σ*	0,01105	1,76	1,27	0,060
			C2-H7	σ*	0,00545	0,99	1,19	0,043
			C5-C6	σ*	0,01154	1,22	1,28	0,050
			C5-O22	σ*	0,00870	1,82	1,11	0,057
			C6-H9	σ*	0,00591	0,67	1,18	0,036
C1-O25	σ	0,99726	C1-C2	σ*	0,01105	0,27	1,48	0,025
			C1-C6	σ*	0,01174	0,34	1,48	0,029
			C2-C3	σ*	0,00883	0,73	1,50	0,042
			C5-C6	σ*	0,01154	0,64	1,49	0,039
C2-C3	σ	0,98641	C1-C2	σ*	0,01105	1,05	1,27	0,046
			C1-O25	σ*	0,01087	1,76	1,07	0,055
			C2-H7	σ*	0,00545	0,79	1,19	0,039
			C3-C4	σ*	0,01604	2,10	1,27	0,065
			C4-C8	σ*	0,02733	1,26	1,21	0,050
			C11-O20	σ*	0,01432	1,38	1,06	0,048
C2-H7	σ	0,98784	C1-C2	σ*	0,01105	0,57	1,08	0,031
			C1-C6	σ*	0,01174	2,04	1,08	0,059
			C1-O25	σ*	0,01087	0,43	0,88	0,024

			C2-C3	$\sigma^*$	0,00883	0,61	1,10	0,033
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01604	2,29	1,07	0,063
			C3-O20	$\sigma^*$	0,01486	0,46	0,87	0,025
C3-C4	$\sigma$	0,98621	C2-C3	$\sigma^*$	0,00883	2,00	1,29	0,064
			C2-H7	$\sigma^*$	0,00545	0,98	1,19	0,043
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01723	1,56	1,25	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02733	1,30	1,21	0,050
			C5-O22	$\sigma^*$	0,00870	1,52	1,11	0,052
			C8-O21	$\sigma^*$	0,00550	1,23	1,26	0,050
	$\pi$	0,81772	C1-C2	$\pi^*$	0,20950	6,34	0,28	0,054
			C3-C4	$\pi^*$	0,23957	1,65	0,28	0,028
			C5-C6	$\pi^*$	0,18998	12,24	0,29	0,076
			C8-O21	$\pi^*$	0,16957	15,61	0,27	0,082
C3-O20	$\sigma$	0,99470	C1-C2	$\sigma^*$	0,01105	0,65	1,48	0,039
			C2-C3	$\sigma^*$	0,00883	0,25	1,50	0,025
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01604	0,30	1,47	0,027
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01723	0,75	1,46	0,042
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01557	0,96	1,39	0,046
C4-C5	$\sigma$	0,98571	C3-C4	$\sigma^*$	0,01604	1,75	1,24	0,059
			C3-O20	$\sigma^*$	0,01486	2,05	1,04	0,058
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02733	1,37	1,19	0,051
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01154	1,48	1,26	0,055
			C6-H9	$\sigma^*$	0,00591	1,09	1,16	0,045
			C8-C10	$\sigma^*$	0,02282	0,87	1,19	0,041
C4-C8	$\sigma$	0,98743	C2-C3	$\sigma^*$	0,00883	1,35	1,25	0,052
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01604	1,46	1,23	0,053
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01723	1,36	1,21	0,051
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01154	1,15	1,25	0,048
			C8-C10	$\sigma^*$	0,02282	0,55	1,17	0,032

			C8-O21	$\sigma^*$	0,00550	0,36	1,22	0,027
			C10-H29	$\sigma^*$	0,00640	0,96	1,15	0,042
C5-C6	$\sigma$	0,98754	C1-C6	$\sigma^*$	0,01174	1,22	1,26	0,050
			C1-O25	$\sigma^*$	0,01087	1,97	1,06	0,058
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01723	1,53	1,24	0,055
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02733	1,37	1,20	0,052
			C5-O22	$\sigma^*$	0,00870	0,25	1,11	0,021
			C6-H9	$\sigma^*$	0,00591	0,75	1,17	0,038
			O22-H24	$\sigma^*$	0,03657	0,92	1,15	0,042
	$\pi$	0,83772	C1-C2	$\pi^*$	0,20950	14,57	0,28	0,082
			C3-C4	$\pi^*$	0,23957	6,30	0,27	0,054
			C5-C6	$\pi^*$	0,18998	1,24	0,28	0,024
C5-O22	$\sigma$	0,99707	C1-C6	$\sigma^*$	0,01174	0,71	1,47	0,041
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01604	0,82	1,46	0,044
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01723	0,43	1,45	0,032
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01154	0,49	1,48	0,034
C6-H9	$\sigma$	0,98790	C1-C2	$\sigma^*$	0,01105	2,08	1,08	0,060
			C1-C6	$\sigma^*$	0,01174	0,45	1,08	0,028
			C1-O25	$\sigma^*$	0,01087	0,35	0,88	0,022
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01723	2,18	1,06	0,061
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01154	0,57	1,10	0,031
			C5-O22	$\sigma^*$	0,00870	0,35	0,93	0,023
C8-10	$\sigma$	0,98929	C4-C5	$\sigma^*$	0,01723	1,49	1,21	0,054
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02733	0,63	1,17	0,035
			C8-O21	$\sigma^*$	0,00550	0,42	1,22	0,029
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01081	1,24	1,28	0,050
			C10-H29	$\sigma^*$	0,00640	0,48	1,16	0,030
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01557	2,11	1,15	0,062
C8-O21	$\sigma$	0,99749	C3-C4	$\sigma^*$	0,01604	0,71	1,56	0,042

			C4-C8	$\sigma^*$	0,02733	0,68	1,50	0,041
			C8-C10	$\sigma^*$	0,02282	0,72	1,50	0,042
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01081	0,50	1,61	0,036
			O22-H24	$\sigma^*$	0,03657	0,36	1,45	0,030
	$\pi$	0,98335	C3-C4	$\pi^*$	0,23957	2,17	0,37	0,041
			C8-O21	$\pi^*$	0,16957	0,28	0,36	0,013
			C10-C11	$\pi^*$	0,10674	2,37	0,37	0,040
C10-C11	$\sigma$	0,99101	C8-C10	$\sigma^*$	0,02282	0,91	1,25	0,043
			C8-O21	$\sigma^*$	0,00550	1,28	1,30	0,052
			C10-H29	$\sigma^*$	0,00640	0,79	1,23	0,040
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01557	1,81	1,22	0,059
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00943	0,84	1,34	0,042
	$\pi$	0,88731	C8-O21	$\pi^*$	0,16957	13,07	0,29	0,082
			C10-C11	$\pi^*$	0,10674	1,21	0,30	0,025
			C12-C13	$\pi^*$	0,09735	4,95	0,31	0,053
C10-H29	$\sigma$	0,98567	C4-C8	$\sigma^*$	0,02733	1,65	1,03	0,052
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01081	0,92	1,13	0,041
			C11-O20	$\sigma^*$	0,01432	3,72	0,88	0,072
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00655	0,27	1,00	0,021
C11-C12	$\sigma$	0,98645	C3-O20	$\sigma^*$	0,01486	1,50	1,03	0,050
			C8-C10	$\sigma^*$	0,02282	1,08	1,18	0,045
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01081	1,68	1,29	0,059
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00943	1,35	1,27	0,052
			C12-C14	$\sigma^*$	0,09735	0,80	1,20	0,039
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01790	1,07	1,22	0,046
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00617	0,78	1,30	0,040
C11-O20	$\sigma$	0,99460	C2-C3	$\sigma^*$	0,00883	0,96	1,51	0,048
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01081	0,45	1,53	0,033
			C10-H29	$\sigma^*$	0,00640	0,68	1,41	0,039

C12-C13	$\sigma$	0,98706	C12-C14	$\sigma^*$	0,09735	0,86	1,44	0,044
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01081	1,12	1,31	0,048
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01557	1,20	1,18	0,048
			C12-C14	$\sigma^*$	0,09735	1,72	1,22	0,058
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01790	0,95	1,24	0,043
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00701	0,74	1,20	0,038
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00655	0,89	1,18	0,041
			C15-O27	$\sigma^*$	0,00749	1,54	1,19	0,054
C12-C14	$\pi$	0,86579	C10-C11	$\pi^*$	0,10674	9,95	0,28	0,068
			C14-C17	$\pi^*$	0,05760	8,52	0,29	0,063
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01557	0,93	1,15	0,041
C12-C14	$\sigma$	0,98617	C11-O20	$\sigma^*$	0,01432	1,27	1,03	0,046
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00943	1,73	1,27	0,059
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00701	1,18	1,17	0,047
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00615	1,18	1,30	0,050
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00655	0,42	1,16	0,028
			C17-H28	$\sigma^*$	0,00646	1,20	1,16	0,047
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01557	1,84	1,17	0,059
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00943	1,43	1,28	0,054
C13-C15	$\sigma$	0,98810	C13-H16	$\sigma^*$	0,00701	0,45	1,18	0,029
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04039	0,59	1,13	0,033
			C15-O27	$\sigma^*$	0,00749	0,53	1,18	0,031
			C19-O23	$\sigma^*$	0,00730	1,07	1,18	0,045
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00943	0,72	1,11	0,036
C13-H16	$\sigma$	0,98887	C12-C14	$\sigma^*$	0,09735	2,33	1,03	0,062
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01790	0,34	1,05	0,024
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04039	2,10	0,95	0,057
			C15-O27	$\sigma^*$	0,00749	0,28	1,00	0,021
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01557	1,38	1,19	0,051

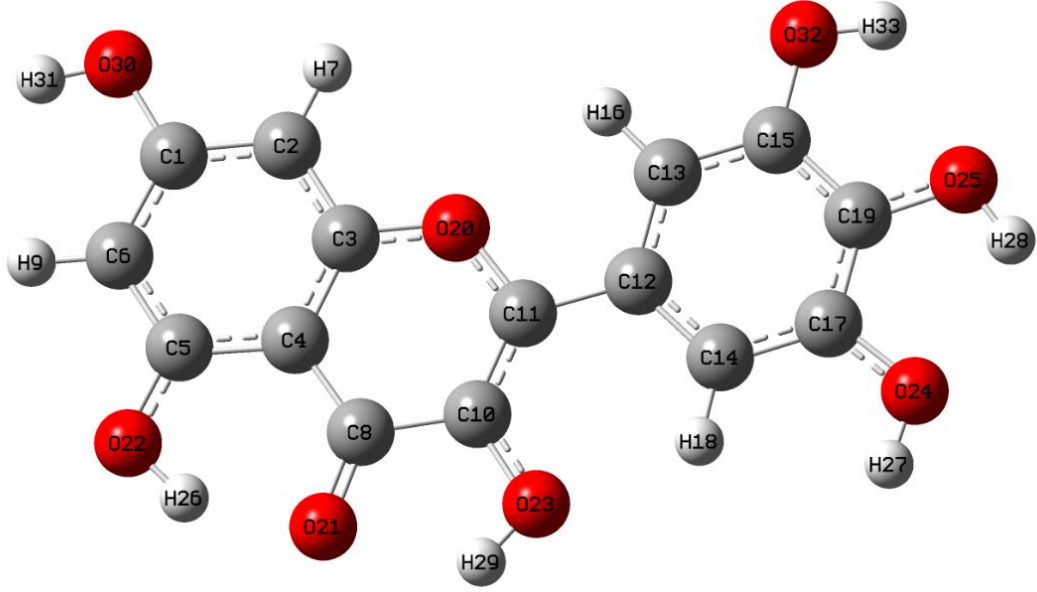
			C12-C14	$\sigma^*$	0,09735	1,36	1,23	0,052
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00655	0,73	1,19	0,037
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01950	0,96	1,24	0,044
			C17-H28	$\sigma^*$	0,00646	0,75	1,20	0,038
			C19-O23	$\sigma^*$	0,00730	1,56	1,21	0,055
C14-H18	$\pi$	0,89724	C12-C13	$\pi^*$	0,09735	7,38	0,29	0,062
	$\sigma$	0,99008	C12-C13	$\sigma^*$	0,00943	1,77	1,12	0,056
			C12-C14	$\sigma^*$	0,09735	0,26	1,04	0,021
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00615	0,60	1,15	0,033
C15-C19	$\sigma$	0,98992	C17-C19	$\sigma^*$	0,01950	2,16	1,05	0,060
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01790	0,61	1,21	0,034
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00701	0,98	1,16	0,043
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01950	0,57	1,19	0,033
C15-O27	$\sigma$	0,99718	C17-H28	$\sigma^*$	0,00646	1,01	1,15	0,043
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00943	0,56	1,58	0,038
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01790	0,67	1,53	0,041
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04039	0,26	1,42	0,025
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01950	0,54	1,51	0,036
C17-C19	$\pi$	0,95494	C12-C13	$\pi^*$	0,09735	3,84	0,39	0,050
	$\sigma$	0,98854	C19-O23	$\pi^*$	0,11277	4,42	0,35	0,052
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00615	1,21	1,31	0,050
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00655	1,23	1,17	0,048
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04039	0,52	1,12	0,031
			C15-O27	$\sigma^*$	0,00749	1,11	1,17	0,046
			C17-H28	$\sigma^*$	0,00646	0,37	1,17	0,027
C17-H28	$\sigma$	0,98966	C19-O23	$\sigma^*$	0,00730	0,54	1,18	0,032
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01135	2,29	1,03	0,061
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00615	0,71	1,13	0,036
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04039	1,96	0,95	0,055

C19-O23	$\sigma$	0,99738	C17-C19	$\sigma^*$	0,01950	0,25	1,04	0,020	
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01790	0,54	1,54	0,037	
			C14-C17	$\sigma^*$	0,00615	0,47	1,62	0,035	
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04039	0,28	1,43	0,026	
	$\pi$	0,96198	C17-C19	$\sigma^*$	0,01950	0,61	1,52	0,039	
			C14-C17	$\pi^*$	0,05760	3,50	0,40	0,047	
			C15-O27	$\pi^*$	0,11944	4,04	0,36	0,050	
O22-H24	$\sigma$	0,99325	C5-C6	$\sigma^*$	0,01154	2,97	1,29	0,078	
O25-H26	$\sigma$	0,99455	C1-C2	$\sigma^*$	0,01105	2,33	1,30	0,070	
C15	LP1	0,98012	C12-C13	$\pi^*$	0,09735	34,25	0,16	0,107	
O20	LP1		C2-C3	$\sigma^*$	0,00883	0,38	1,13	0,026	
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01604	3,21	1,10	0,075	
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01081	2,99	1,15	0,074	
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01557	0,55	1,02	0,030	
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00701	0,25	1,03	0,021	
	LP2		C3-C4	$\pi^*$	0,23957	14,16	0,36	0,096	
			C10-C11	$\pi^*$	0,10674	17,34	0,37	0,100	
O21	LP1		0,98405	C4-C8	$\sigma^*$	0,02733	2,82	1,14	0,072
				O22-H24	$\sigma^*$	0,03657	2,38	1,09	0,065
	LP2	0,93015	C4-C8	$\sigma^*$	0,02733	5,53	0,79	0,085	
			C8-C10	$\sigma^*$	0,02282	8,64	0,78	0,106	
			O22-H24	$\sigma^*$	0,03657	12,74	0,73	0,124	
O22	LP1	0,98654	C4-C5	$\sigma^*$	0,01723	3,80	1,09	0,081	
	LP2	0,90230	C5-C6	$\pi^*$	0,18998	20,51	0,32	0,108	
O23	LP1	0,98128	C15-C19	$\sigma^*$	0,04039	3,04	1,08	0,073	
	LP2	0,91459	C15-C19	$\sigma^*$	0,04039	3,48	0,81	0,069	
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01950	6,26	0,90	0,098	
O25	LP1	0,98973	C1-C6	$\sigma^*$	0,01174	3,10	1,15	0,075	
	LP2	0,92842	C1-C2	$\pi^*$	0,20950	15,21	0,34	0,098	



O27	LP1	0,98124	C15-C19	$\sigma^*$	0,04039	3,02	1,08	0,073
	LP2	0,90971	C13-C15	$\sigma^*$	0,01790	6,04	0,92	0,097
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04039	3,34	0,82	0,067
C8-O21	$\pi^*$		C5-C6	$\pi^*$	0,18998	0,45	0,02	0,006
			C10-C11	$\pi^*$	0,10674	97,45	0,01	0,076
Cu30	LP1	0,99750	C13-C15	$\sigma^*$	0,01790	0,03	0,75	0,006
			C15-O27	$\sigma^*$	0,00749	0,08	0,70	0,009
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01950	0,03	0,73	0,006
			C19-O23	$\sigma^*$	0,00730	0,09	0,71	0,010
	LP2	0,99580	C13-C15	$\sigma^*$	0,01790	0,03	0,75	0,006
			C15-O27	$\sigma^*$	0,00749	0,08	0,70	0,009
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01950	0,03	0,73	0,006
			C19-O23	$\sigma^*$	0,00730	0,07	0,70	0,009
	LP3	0,99576	C15-O27	$\sigma^*$	0,00749	0,07	0,69	0,009
			C19-O23	$\sigma^*$	0,00730	0,08	0,70	0,010
	LP4	0,99332	C13-C15	$\sigma^*$	0,01790	0,07	0,75	0,009
			C15-O27	$\sigma^*$	0,00749	0,11	0,70	0,011
			C17-C19	$\sigma^*$	0,01950	0,07	0,73	0,009
			C19-O23	$\sigma^*$	0,00730	0,10	0,71	0,011
	LP5	0,93357	C15-O27	$\sigma^*$	0,00749	0,53	0,21	0,014
			C19-O23	$\sigma^*$	0,00730	0,38	0,21	0,011

### 4.3 MİRİSETİN



Şekil 4.31: Mirisetin molekülünün geometrik yapısı

Şekil 4.31’de mirisetin molekülünün atom numaraları belirlenmiş bir şekilde optimize edilmiş hali gösterilmiştir. Mirisetin molekülü 33 atomdan oluşmaktadır.

Molekülün bağ uzunluğu ve bağ açıları gibi optimize edilmiş yapısal parametreleri sırasıyla Tablo 33 ve Tablo 34’te verilmiştir. Mirisetin molekülü 25 bağ uzunluğu ve 38 bağ açısı ile tanımlanmıştır. Bağ uzunlukları incelendiğinde elde edilen sonuçların deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir. C-O bağ uzunlukları incelendiğinde C1-O30=1,43Å, C15-O32=1,43Å, C8=O21=1,26Å bağlarının deneysel sonuçlarla (Huheey, 1958), (Darwent, 1970), (Benson, 1965) eşit veya yakın değerlerde olduğu görülmektedir. (Deneysel sonuçlar: C-O=1,43Å, C=O=1,20Å C-C=1,54Å, C=C=1,34Å)

**Tablo 33:** Mirisetin Bağ Uzunlukları

C1-O30	1,430	C5-O22	1,345	C13-C15	1,392
C1-C2	1,395	C8-O21	1,263	C14-C17	1,386
C1-C6	1,400	C8-C10	1,447	C15-C19	1,394
C2-C3	1,395	C10-C11	1,374	C15-O32	1,430
C3-O20	1,363	C10-O23	1,361	C17-C19	1,406
C3-C4	1,407	C11-C12	1,464	C17-O24	1,378
C4-C5	1,424	C11-O20	1,371	C19-O25	1,359
C4-C8	1,440	C12-C13	1,410		
C5-C6	1,394	C12-C14	1,413		

**Tablo 34:** Mirisetin Bağ Açılımları

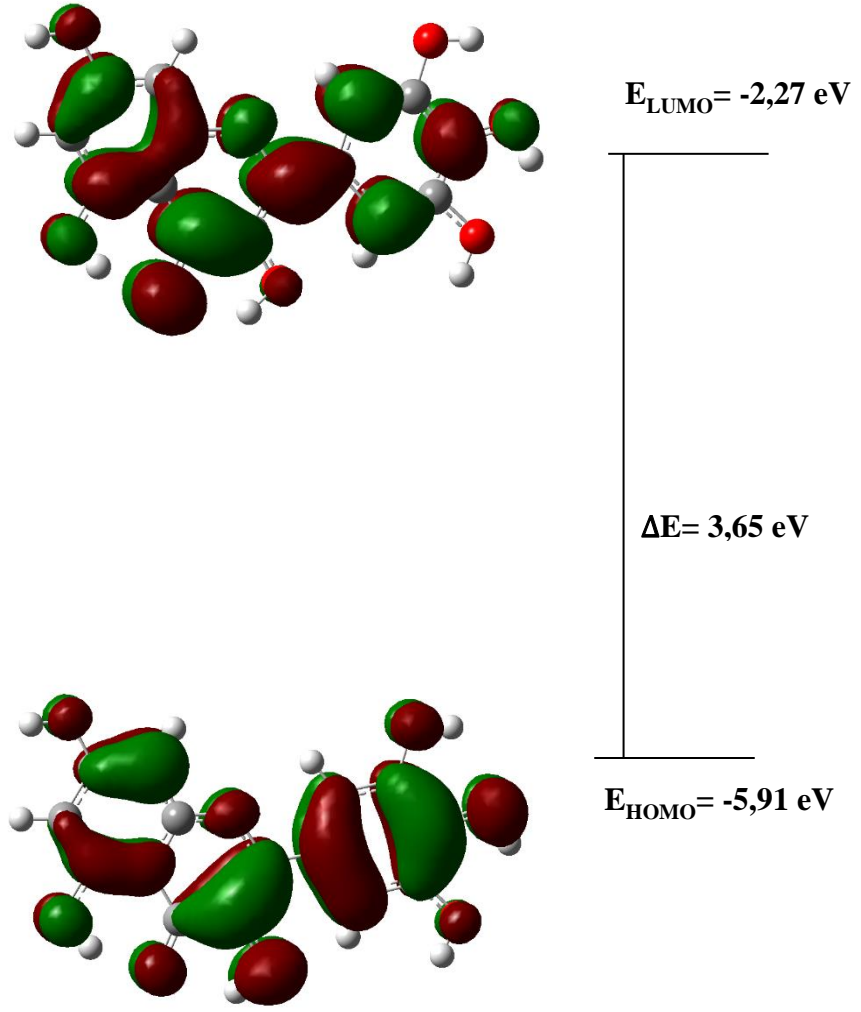
C2-C1-C6	122,25	C1-C6-C5	119,62	C12-C13-C15	120,99
C2-C1-O30	118,89	C4-C8-C10	117,05	C12-C14-C17	120,17
C6-C1-O30	118,86	C4-C8-O21	124,15	C13-C15-C19	120,34
C1-C2-C3	117,84	C10-C8-O21	118,80	C13-C15-O32	120,97
C2-C3-C4	121,71	C8-C10-C11	121,69	C19-C15-O32	118,69
C2-C3-O20	117,67	C8-C10-O23	114,85	C14-C17-C19	121,07
C4-C3-O20	120,62	C11-C10-O23	123,47	C14-C17-O24	124,06
C3-C4-C5	119,15	C10-C11-C12	128,61	C19-C17-O24	114,87
C3-C4-C8	118,82	C10-C11-O20	118,90	C15-C19-C17	119,05
C5-C4-C8	122,03	C12-C11-O20	112,50	C15-C19-O25	120,07
C4-C5-C6	119,43	C11-C12-C13	120,12	C17-C19-O25	120,87
C4-C5-O22	120,51	C11-C12-C14	121,51	C3-O20-C11	122,92
C6-C5-O22	120,06	C13-C12-C14	118,37		

Tablo 35 incelendiğinde mirisetin molekülü için hesaplanan HOMO ve LUMO değerleri sırasıyla  $E_{\text{HOMO}}=-5,91$  eV,  $E_{\text{LUMO}}=-2,27$  eV olarak elde edilmiştir. HOMO-LUMO enerji değerleri arasındaki fark ise  $\Delta E=3,65$  eV'tur. HOMO-LUMO enerji farkının yüksek çıkması molekülün kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir. HOMO-LUMO enerji değerlerinden yararlanarak elde edilen diğer elektriksel parametreler de Tablo 35'te yer almaktadır. Burada kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık değerleri incelendiğinde kimyasal sertlik değerinin kimyasal yumuşaklık değerine göre daha büyük olması, yapıdaki elektron transferinin zor olacağını ve daha kararlı bir yapı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.32'de mirisetin için oluşturulan HOMO-LUMO diyagramı görülmektedir. Diyagram incelendiğinde HOMO ve LUMO'nun kendi içinde simetrik olarak dağılmakla beraber, HOMO elektronlarının

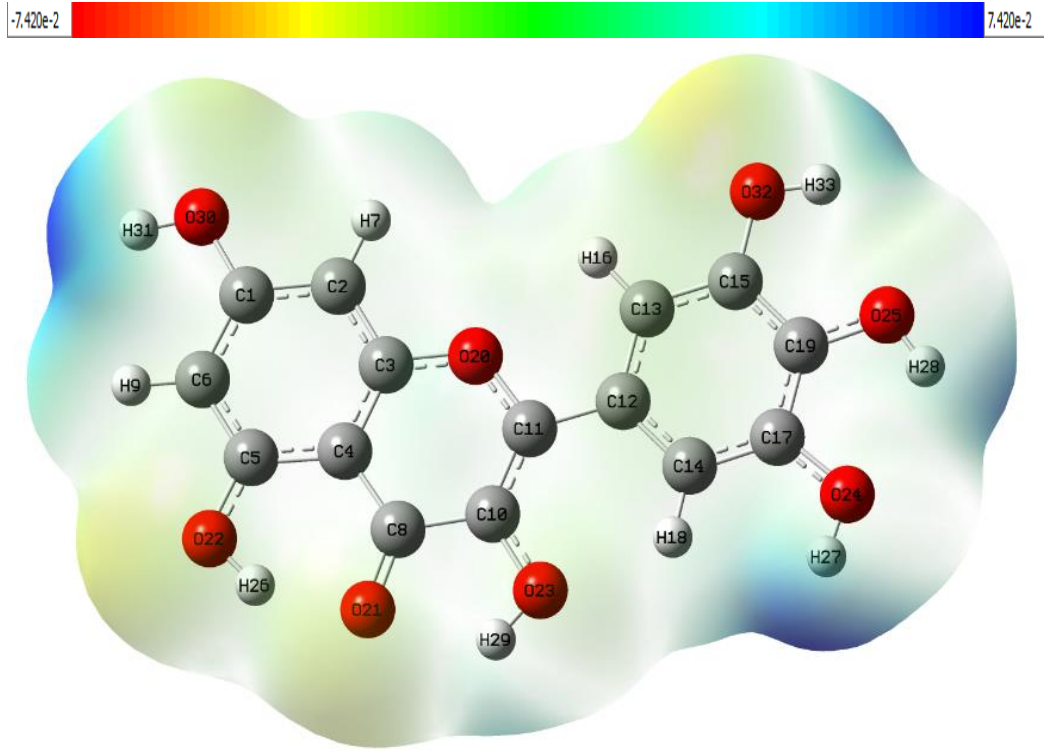
halka üzerinde (C, B, A), LUMO elektronlarının ise daha çok C-O bağları üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.

**Tablo 35:** Mirisetin molekülü elektronik yapı parametreleri

Molekül	Mirisetin
Multiplicity	1
HOMO (eV)	-5,91
LUMO (eV)	-2,27
$\Delta E$ (eV)	3,65
I (eV)	5,91
A (eV)	2,27
$\chi$ (eV)	4,09
$\eta$ (eV)	1,82
$\sigma$ (eV)	0,55
$\mu$ (eV)	-4,09
$\omega$ (eV)	4,59



Şekil 4.32: Mirisetin molekülünün HOMO-LUMO gösterimi



Şekil 4.33: Mirisetin molekülünün ESP gösterimi

Şekil 4.33 Mirisetin molekülü için ESP haritasını göstermektedir. O22-H26 O32-H33 ve O21 bölgeleri nükleofilik özellik gösterirken bunların haricindeki O-H grupları elektrofilik özellik göstermektedir.

Tablo 36’da NBO analizleri incelendiğinde en önemli etkileşimlerin  $\pi^*(C3-C4) \rightarrow \pi^*(C5-C6) = 308,18$  kcal/mol,  $\pi^*(C8-O21) \rightarrow \pi^*(C10-C11) = 109,08$  kcal/mol,  $\pi^*(C10-C11) \rightarrow \pi^*(C12-C13) = 189,21$  kcal/mol, anti- $\pi \rightarrow$  anti  $\pi$  orbitallerinde olduğu görülmektedir.  $\pi^* \rightarrow \pi^*$  anti etkileşimlerinin haricinde  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  etkileşimlerine bakıldığında genel olarak O-H, C-O ve C-C bağ orbitallerinde olduğu görülmektedir.  $\sigma(O23-H29) \rightarrow \sigma^*(C10-C11) = 6,46$  kcal/mol,  $\sigma(O25-H28) \rightarrow \sigma^*(C15-C19) = 4,77$  kcal/mol,  $\sigma(O30-H31) \rightarrow \sigma^*(C1-C2) = 4,64$  kcal/mol,  $\sigma(O32-H33) \rightarrow \sigma^*(C13-C15) = 5,26$  kcal/mol  $\sigma(C1-C2) \rightarrow \sigma^*(C3-O20) = 4,63$  kcal/mol,  $\sigma(C12-C14) \rightarrow \sigma^*(C17-O24) = 4,82$  kcal/mol etkileşimleri olarak öne çıkmaktadır. Molekül içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  etkileşimlerine bakıldığında en önemli etkileşimlerin  $\pi(C1-C2) \rightarrow \pi^*(C3-C4) = 29,26$  kcal/mol,  $\pi(C3-C4) \rightarrow \pi^*(C5-C6) = 24,67$  kcal/mol,  $\pi(C3-C4) \rightarrow \pi^*(C8-O21) = 35,10$  kcal/mol,  $\sigma(C5-C6) \rightarrow \sigma^*(C1-C2) = 27,90$  kcal/mol,  $\pi(C10-C11) \rightarrow \pi^*(C8-O21) = 24,65$

kcal/mol,  $\pi(\text{C15-C19}) \rightarrow \pi^*(\text{C14-C17}) = 22,74$  kcal/mol olduğu görülmektedir. Yapıdaki LP (lone pair) orbitallerindeki elektronların ise  $\pi^*$  orbitallerine doğru etkileşim gösterdiği bir diğer deyişle Oksijen atomlarındaki LP elektronlarının C-C bağlarındaki anti-  $\pi$  orbitallerine doğru etkileşim gösterdiği görülmektedir. Buradaki en önemli etkileşimler ise LP2 (O20)  $\rightarrow$   $\pi^*(\text{C3-C4}) = 30,69$  kcal/mol, LP2 (O20)  $\rightarrow$   $\pi^*(\text{C10-C11}) = 28,11$  kcal/mol, LP2 (O22)  $\rightarrow$   $\pi^*(\text{C5-C6}) = 39,61$  kcal/mol, LP2 (O24)  $\rightarrow$   $\pi^*(\text{C17-C19}) = 25,14$  kcal/mol, LP2 (O25)  $\rightarrow$   $\pi^*(\text{C15-C19}) = 24,09$  kcal/mol LP2 (O30)  $\rightarrow$   $\pi^*(\text{C1-C2}) = 30,80$  kcal/mol, LP2 (O32)  $\rightarrow$   $\pi^*(\text{C15-C19}) = 28,65$  kcal/mol olarak öne çıkmaktadır.

**Tablo 36:** Mirisetin NBO Analizleri

Verici	Type	ED/e	Alici	Type	ED/e	E <sup>2</sup> (kcalmol <sup>-1</sup> )	E <sub>j</sub> -E <sub>i</sub> (a.u)	F <sub>ij</sub> (a.u)
C1-C2	σ	1,97094	C1-C6	σ*	0,02367	3,13	1,26	0,056
			C2-C3	σ*	0,01777	2,24	1,28	0,048
			C2-H7	σ*	0,01080	1,48	1,19	0,038
			C3-O20	σ*	0,02785	4,63	1,07	0,063
			C6-H9	σ*	0,01171	1,99	1,17	0,043
			O30-H31	σ*	0,00770	2,03	1,14	0,043
C1-C6	π	1,66066	C1-C2	π*	0,40726	2,87	0,28	0,026
			C3-C4	π*	0,49176	29,26	0,27	0,083
			C5-C6	π*	0,36976	12,52	0,28	0,053
C1-C6	σ	1,97872	C1-C2	σ*	0,02181	3,48	1,27	0,059
			C2-H7	σ*	0,01080	1,99	1,19	0,044
			C5-C6	σ*	0,02242	2,45	1,28	0,050
			C5-O22	σ*	0,01773	3,79	1,10	0,058
			C6-H9	σ*	0,01171	1,31	1,17	0,035
C1-O30	σ	1,99450	C1-C2	σ*	0,02181	0,56	1,48	0,026
			C1-C6	σ*	0,02367	0,66	1,47	0,028
			C2-C3	σ*	0,01777	1,49	1,49	0,042
			C5-C6	σ*	0,02242	1,26	1,49	0,039
C2-C3	σ	1,97242	C1-C2	σ*	0,02181	2,09	1,27	0,046
			C1-O30	σ*	0,02153	3,55	1,07	0,055
			C2-H7	σ*	0,01080	1,52	1,19	0,038
			C3-C4	σ*	0,03235	3,98	1,26	0,063
			C4-C8	σ*	0,04900	2,52	1,23	0,050
			C11-O20	σ*	0,02087	2,94	1,06	0,050
C2-H7	σ	1,97553	C1-C2	σ*	0,02181	1,18	1,08	0,032
			C1-C6	σ*	0,02367	4,19	1,07	0,060
			C1-O30	σ*	0,02153	0,87	0,88	0,025



			C2-C3	$\sigma^*$	0,01777	1,18	1,09	0,032
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03235	4,51	1,07	0,062
			C3-O20	$\sigma^*$	0,02785	0,87	0,88	0,025
C3-C4	$\sigma$	1,97130	C2-C3	$\sigma^*$	0,01777	3,76	1,28	0,062
			C2-H7	$\sigma^*$	0,01080	1,96	1,19	0,043
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03504	3,19	1,24	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,04900	2,86	1,23	0,053
			C5-O22	$\sigma^*$	0,01773	3,03	1,10	0,052
			C8-O21	$\sigma^*$	0,01124	3,17	1,23	0,056
	$\pi$	1,62638	C1-C2	$\pi^*$	0,40726	12,42	0,29	0,054
			C3-C4	$\pi^*$	0,49176	3,31	0,28	0,028
			C5-C6	$\pi^*$	0,36976	24,67	0,29	0,075
			C8-O21	$\pi^*$	0,41637	35,10	0,26	0,086
C3-O20	$\sigma$	1,99000	C1-C2	$\sigma^*$	0,02181	1,23	1,50	0,038
			C2-C3	$\sigma^*$	0,01777	0,59	1,51	0,027
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03235	0,66	1,48	0,028
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03504	1,56	1,46	0,043
			C11-C12	$\sigma^*$	0,02858	1,60	1,42	0,043
C4-C5	$\sigma$	1,97144	C3-C4	$\sigma^*$	0,03235	3,49	1,24	0,059
			C3-O20	$\sigma^*$	0,02785	3,83	1,06	0,057
			C4-C8	$\sigma^*$	0,04900	3,08	1,21	0,055
			C5-C6	$\sigma^*$	0,02242	2,99	1,27	0,055
			C6-H9	$\sigma^*$	0,01171	2,22	1,16	0,046
			C8-C10	$\sigma^*$	0,06063	1,99	1,18	0,044
C4-C8	$\sigma$	1,97322	C2-C3	$\sigma^*$	0,01777	2,64	1,27	0,052
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03235	3,13	1,24	0,056
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03504	2,88	1,23	0,053
			C5-C6	$\sigma^*$	0,02242	2,16	1,27	0,047
			C8-C10	$\sigma^*$	0,06063	1,44	1,17	0,037

C5-C6	$\sigma$	1,97495	C8-O21	$\sigma^*$	0,01124	1,16	1,22	0,034
			C10-O23	$\sigma^*$	0,01655	2,42	1,06	0,045
			C1-C6	$\sigma^*$	0,02367	2,42	1,26	0,049
			C1-O30	$\sigma^*$	0,02153	3,79	1,06	0,057
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03504	3,10	1,24	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,04900	2,84	1,23	0,053
			C5-O22	$\sigma^*$	0,01773	0,53	1,10	0,022
			C6-H9	$\sigma^*$	0,01171	1,54	1,17	0,038
			O22-H26	$\sigma^*$	0,05746	1,85	1,16	0,042
C5-O22	$\pi$	1,69284	C1-C2	$\pi^*$	0,40726	27,90	0,28	0,081
			C3-C4	$\pi^*$	0,49176	12,21	0,27	0,054
			C5-C6	$\pi^*$	0,36976	2,48	0,28	0,024
C5-O22	$\sigma$	1,99419	C1-C6	$\sigma^*$	0,02367	1,43	1,47	0,041
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03235	1,64	1,46	0,044
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03504	0,81	1,45	0,031
			C5-C6	$\sigma^*$	0,02242	0,99	1,49	0,034
C6-H9	$\sigma$	1,97571	C1-C2	$\sigma^*$	0,02181	4,09	1,09	0,060
			C1-C6	$\sigma^*$	0,02367	0,86	1,08	0,027
			C1-O30	$\sigma^*$	0,02153	0,70	0,88	0,022
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03504	4,42	1,06	0,061
			C5-C6	$\sigma^*$	0,02242	1,18	1,10	0,032
			C5-O22	$\sigma^*$	0,01773	0,71	0,92	0,023
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03504	3,16	1,22	0,056
C8-C10	$\sigma$	1,97763	C4-C8	$\sigma^*$	0,04900	1,62	1,20	0,040
			C8-O21	$\sigma^*$	0,01124	0,61	1,21	0,024
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02865	3,25	1,28	0,058
			C11-C12	$\sigma^*$	0,02858	3,91	1,17	0,061
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03235	1,39	1,55	0,042
C8-O21	$\sigma$	1,99392	C4-C8	$\sigma^*$	0,04900	1,81	1,52	0,047

			C8-C10	$\sigma^*$	0,06063	1,19	1,49	0,038
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02865	1,50	1,60	0,044
			O22-H26	$\sigma^*$	0,05746	0,52	1,45	0,025
	$\pi$	1,97507	C3-C4	$\pi^*$	0,49176	4,12	0,38	0,040
			C8-O21	$\pi^*$	0,41637	0,64	0,36	0,015
			C10-C11	$\pi^*$	0,31472	5,17	0,39	0,043
C10-C11	$\sigma$	1,97930	C8-C10	$\sigma^*$	0,06063	2,56	1,23	0,051
			C8-O21	$\sigma^*$	0,01124	1,82	1,28	0,043
			C10-O23	$\sigma^*$	0,01655	0,93	1,12	0,029
			C11-C12	$\sigma^*$	0,02858	3,83	1,24	0,062
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01805	1,61	1,33	0,041
			O23-H29	$\sigma^*$	0,03317	1,55	1,19	0,039
	$\pi$	1,76847	C8-O21	$\pi^*$	0,41637	24,65	0,28	0,078
			C12-C13	$\pi^*$	0,43799	11,87	0,32	0,058
C10-O23	$\sigma$	1,99157	C4-C8	$\sigma^*$	0,04900	1,55	1,42	0,042
			C8-C10	$\sigma^*$	0,06063	0,54	1,38	0,025
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02865	1,39	1,49	0,041
			C11-O20	$\sigma^*$	0,02087	2,35	1,25	0,049
C11-C12	$\sigma$	1,97232	C3-O20	$\sigma^*$	0,02785	2,97	1,04	0,049
			C8-C10	$\sigma^*$	0,06063	2,40	1,15	0,047
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02865	3,39	1,26	0,058
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01805	2,33	1,25	0,048
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02037	2,27	1,24	0,047
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02037	1,84	1,26	0,043
			C14-C17	$\sigma^*$	0,02291	1,90	1,26	0,044
C11-O20	$\sigma$	1,98653	C2-C3	$\sigma^*$	0,01777	2,06	1,48	0,049
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02865	0,76	1,50	0,030
			C10-O23	$\sigma^*$	0,01655	2,88	1,28	0,054
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02037	1,74	1,47	0,045

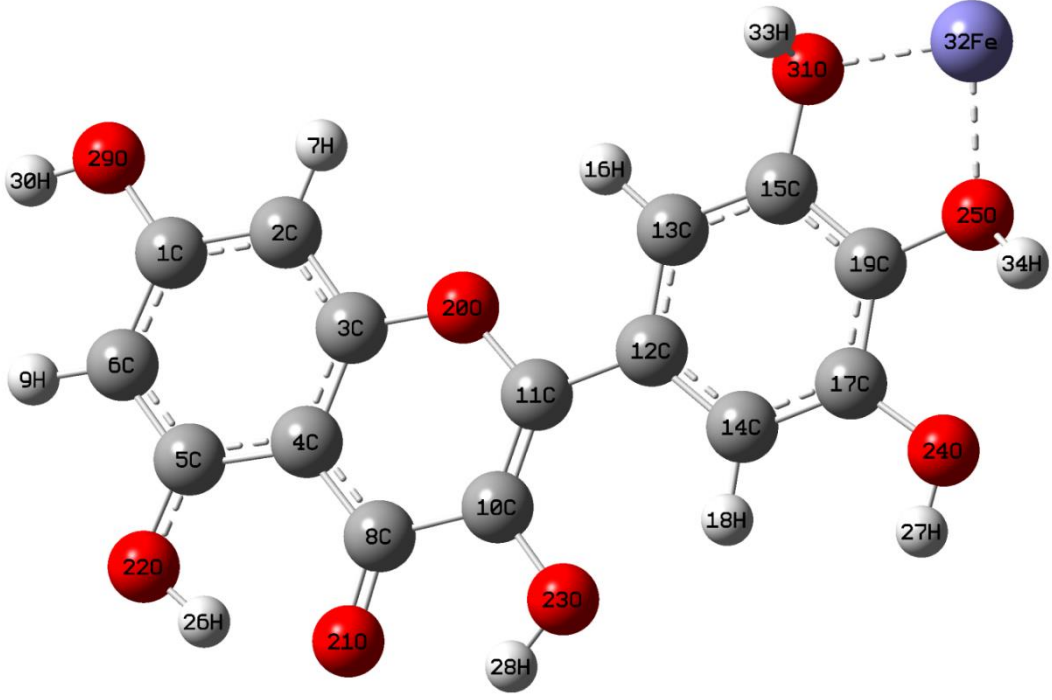
C12-C13	$\sigma$	1,97055	C10-C11	$\sigma^*$	0,02865	2,59	1,27	0,051
			C11-C12	$\sigma^*$	0,02858	2,18	1,16	0,045
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02037	3,73	1,24	0,061
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02037	2,28	1,27	0,048
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01260	1,46	1,18	0,037
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01726	2,21	1,17	0,046
			C15-O32	$\sigma^*$	0,01863	3,95	1,05	0,058
	$\pi$	1,67000	C10-C11	$\pi^*$	0,31472	18,96	0,27	0,064
			C14-C17	$\pi^*$	0,40379	17,24	0,27	0,062
			C15-C19	$\pi^*$	0,44209	22,06	0,27	0,071
C12-C14	$\sigma$	1,9673	C11-C12	$\sigma^*$	0,02858	2,33	1,16	0,047
			C11-O20	$\sigma^*$	0,02087	2,47	1,02	0,045
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01805	3,68	1,25	0,061
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01260	2,11	1,18	0,045
			C14-C17	$\sigma^*$	0,02291	2,55	1,26	0,051
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01726	1,63	1,17	0,039
			C17-O24	$\sigma^*$	0,02217	4,82	1,02	0,063
C13-C15	$\sigma$	1,97322	C11-C12	$\sigma^*$	0,02858	3,26	1,18	0,055
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01805	2,79	1,27	0,053
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01260	1,31	1,19	0,035
			C15-C19	$\sigma^*$	0,03627	3,31	1,25	0,058
			C15-O32	$\sigma^*$	0,01863	0,51	1,07	0,021
			C19-O25	$\sigma^*$	0,01757	3,40	1,05	0,053
			O32-H33	$\sigma^*$	0,01184	1,81	1,15	0,041
C13-H16	$\sigma$	1,97645	C12-C13	$\sigma^*$	0,01805	1,21	1,08	0,032
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02037	4,04	1,07	0,059
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02037	1,03	1,10	0,030
			C15-C19	$\sigma^*$	0,03627	4,52	1,06	0,062
			C15-O32	$\sigma^*$	0,01863	0,81	0,88	0,024

C14-C17	$\sigma$	1,97721	C11-C12	$\sigma^*$	0,02858	3,20	1,20	0,055
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02037	3,00	1,28	0,055
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01726	1,37	1,20	0,036
			C17-C19	$\sigma^*$	0,03685	4,14	1,26	0,065
			C19-O25	$\sigma^*$	0,01757	3,61	1,06	0,055
C14-H18	$\pi$	1,70264	C12-C13	$\pi^*$	0,43799	18,65	0,30	0,069
			C15-C19	$\pi^*$	0,44209	17,39	0,29	0,065
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01805	3,80	1,09	0,058
C15-C19	$\sigma$	1,97423	C12-C14	$\sigma^*$	0,02037	1,38	1,08	0,035
			C14-C17	$\sigma^*$	0,02291	1,08	1,10	0,031
			C17-C19	$\sigma^*$	0,03685	4,60	1,07	0,063
			C17-O24	$\sigma^*$	0,02217	0,63	0,86	0,021
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02037	3,35	1,30	0,059
C15-O32	$\pi$	1,6234	C13-H16	$\sigma^*$	0,01260	1,91	1,21	0,043
			C17-C19	$\sigma^*$	0,03685	3,24	1,27	0,057
			C17-O24	$\sigma^*$	0,02217	3,06	1,05	0,051
			O25-H28	$\sigma^*$	0,01250	1,87	1,16	0,042
			C12-C13	$\pi^*$	0,43799	18,30	0,30	0,067
C17-C19	$\sigma$	1,97300	C14-C17	$\pi^*$	0,40379	22,74	0,29	0,073
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01805	1,49	1,47	0,042
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02037	0,92	1,48	0,033
			C15-C19	$\sigma^*$	0,03627	0,67	1,45	0,028
C17-O24	$\sigma$	1,99379	C17-C19	$\sigma^*$	0,03685	1,66	1,45	0,044
			C14-C17	$\sigma^*$	0,02291	3,51	1,30	0,060
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01726	1,92	1,21	0,043
			C15-C19	$\sigma^*$	0,03627	3,45	1,27	0,059
			C15-O32	$\sigma^*$	0,01863	3,21	1,09	0,053
			O24-H27	$\sigma^*$	0,00734	1,96	1,16	0,043
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02037	1,30	1,47	0,039

			C14-C17	$\sigma^*$	0,02291	1,00	1,49	0,035
			C15-C19	$\sigma^*$	0,03627	1,94	1,45	0,048
C19-O25	$\sigma$	1,9937	C13-C15	$\sigma^*$	0,02037	1,64	1,49	0,044
			C14-C17	$\sigma^*$	0,02291	1,50	1,49	0,042
			C15-C19	$\sigma^*$	0,03627	0,62	1,46	0,027
			C17-C19	$\sigma^*$	0,03685	0,91	1,46	0,033
O22-H26	$\sigma$	1,98695	C5-C6	$\sigma^*$	0,02242	5,71	1,30	0,077
O23-H29	$\sigma$	1,98539	C8-C10	$\sigma^*$	0,06063	0,59	1,20	0,024
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02865	6,46	1,31	0,083
O24-H27	$\sigma$	1,98925	C17-C19	$\sigma^*$	0,03685	4,15	1,30	0,066
O25-H28	$\sigma$	1,98855	C15-C19	$\sigma^*$	0,03627	4,77	1,30	0,071
O30-H31	$\sigma$	1,98911	C1-C2	$\sigma^*$	0,02181	4,64	1,30	0,070
O32-H33	$\sigma$	1,98845	C13-C15	$\sigma^*$	0,02037	5,26	1,31	0,074
O20	LP1	1,95809	C2-C3	$\sigma^*$	0,01777	0,85	1,11	0,028
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03235	6,85	1,09	0,077
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02865	5,75	1,13	0,072
			C10-O23	$\sigma^*$	0,01655	0,58	0,91	0,021
			C11-C12	$\sigma^*$	0,02858	1,09	1,03	0,030
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01260	0,55	1,04	0,022
	LP2	1,74963	C3-C4	$\pi^*$	0,49176	30,69	0,36	0,099
			C10-C11	$\pi^*$	0,31472	28,11	0,37	0,092
O21	LP1	1,96409	C4-C8	$\sigma^*$	0,04900	3,67	1,21	0,060
			C8-C10	$\sigma^*$	0,06063	0,77	1,17	0,027
			O22-H26	$\sigma^*$	0,05746	5,38	1,14	0,070
			O23-H29	$\sigma^*$	0,03317	2,04	1,13	0,043
	LP2	1,85632	C4-C8	$\sigma^*$	0,04900	12,20	0,79	0,090
			C8-C10	$\sigma^*$	0,06063	15,93	0,75	0,100
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02865	0,50	0,86	0,019
			O22-H26	$\sigma^*$	0,05746	16,91	0,72	0,101

			O23-H29	$\sigma^*$	0,03317	4,40	0,71	0,051
O22	LP1	1,97385	C4-C5	$\sigma^*$	0,03504	7,56	1,09	0,081
	LP2	1,81492	C5-C6	$\pi^*$	0,36976	39,61	0,33	0,106
O23	LP1	1,97223	C8-C10	$\sigma^*$	0,06063	5,22	1,07	0,067
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01726	3,22	1,09	0,053
	LP2	1,86586	C10-C11	$\pi^*$	0,31472	30,92	0,34	0,096
O24	LP1	1,97387	C14-C17	$\sigma^*$	0,02291	6,24	1,19	0,077
			C17-C19	$\sigma^*$	0,03685	0,54	1,16	0,022
			O25-H28	$\sigma^*$	0,01250	1,86	1,05	0,040
	LP2	1,89366	C14-C17	$\pi^*$	0,40379	25,14	0,36	0,092
O25	LP1	1,97212	C17-C19	$\sigma^*$	0,03685	6,63	1,15	0,078
			O32-H33	$\sigma^*$	0,01184	1,79	1,05	0,039
	LP2	1,88145	C15-C19	$\pi^*$	0,44209	24,09	0,35	0,090
O30	LP1	1,97938	C1-C6	$\sigma^*$	0,02367	6,19	1,14	0,075
	LP2	1,85603	C1-C2	$\pi^*$	0,40726	30,80	0,35	0,099
O32	LP1	1,97675	C15-C19	$\sigma^*$	0,03627	6,54	1,13	0,077
	LP2	1,87107	C15-C19	$\pi^*$	0,44209	28,65	0,33	0,095
C3-C4	$\pi^*$		C5-C6	$\pi^*$	0,36976	308,18	0,01	0,079
			C10-C11	$\pi^*$	0,31472	6,09	0,01	0,011
C8-O21	$\pi^*$		C3-C4	$\pi^*$	0,49176	211,04	0,02	0,081
			C5-C6	$\pi^*$	0,36976	0,64	0,03	0,006
			C10-C11	$\pi^*$	0,31472	109,08	0,03	0,081
C10-C11	$\pi^*$		C12-C13	$\pi^*$	0,43799	189,21	0,01	0,069

### 4.3.1 Mirisetin Fe<sup>+2</sup> Şelasyonu



Şekil 4.34: Mirisetin Fe<sup>+2</sup> molekülünün geometrik yapısı

Şekil 4.34'te mirisetin Fe<sup>+2</sup> molekülünün atom numaraları belirlenmiş bir şekilde optimize edilmiş hali gösterilmiştir. Mirisetin Fe<sup>+2</sup> molekülü 34 atomdan oluşmaktadır.

Molekülün bağ uzunluğu ve bağ açıları gibi optimize edilmiş yapısal parametreleri sırasıyla Tablo 37 ve Tablo 38'de verilmiştir. Mirisetin Fe<sup>+2</sup> molekülü 27 bağ uzunluğu ve 38 bağ açısı ile tanımlanmıştır. Bağ uzunlukları incelendiğinde elde edilen sonuçların deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir. C-O bağ uzunlukları incelendiğinde C1-O30=1,43Å, C8=O21=1,26Å bağlarının deneysel sonuçlarla (Huheey, 1958), (Darwent, 1970), (Benson, 1965) eşit veya yakın değerlerde olduğu görülmektedir. (Deneysel sonuçlar: C-O=1,43Å, C=O=1,20Å C-C=1,54Å, C=C=1,34Å). C15-O31=1,58Å ve C19-O25=1,58Å bağlarının uzunluklarının büyük olması demir iyonun etkisiyle meydana gelmektedir. Demir iyonunun oksijen atomları ile oluşturduğu bağ uzunlukları birbirine eşit ve 2,57Å olarak hesaplanmıştır.



**Tablo 37:** Mirisetin Fe<sup>+2</sup> Bağ Uzunlukları

C1-O30	1,430	C5-O22	1,301	C13-C15	1,405
C1-C2	1,402	C8-O21	1,258	C14-C17	1,398
C1-C6	1,401	C8-C10	1,526	C15-C19	1,625
C2-C3	1,403	C10-C11	1,353	C15-O31	1,579
C3-O20	1,444	C10-O23	1,430	C17-C19	1,405
C3-C4	1,405	C11-C12	1,540	C17-O24	1,430
C4-C5	1,401	C11-O20	1,441	C19-O25	1,579
C4-C8	1,390	C12-C13	1,398	O25-Fe32	2,570
C5-C6	1,400	C12-C14	1,394	O31-Fe32	2,570

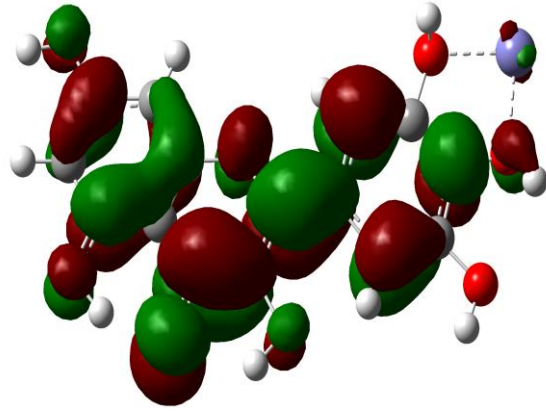
**Tablo 38:** Mirisetin Fe<sup>+2</sup> Bağ Açılıarı

C2-C1-C6	120,06	C4-C8-C10	118,09	C13-C15-C19	115,99
C2-C1-O29	119,98	C4-C8-O21	120,95	C13-C15-O31	110,72
C6-C1-O29	199,97	C10-C8-O21	120,95	C19-C15-O31	133,29
C1-C2-C3	120,26	C8-C10-C11	119,26	C14-C17-C19	122,49
C2-C3-C4	119,31	C8-C10-O23	120,36	C19-C17-O24	118,76
C2-C3-O20	118,70	C11-C10-O23	120,37	C15-C19-C17	115,99
C4-C3-O20	121,98	C10-C11-C12	119,28	C15-C19-O25	133,29
C3-C4-C5	120,31	C12-C11-O20	119,26	C17-C19-O25	110,72
C3-C4-C8	119,75	C11-C12-C13	119,24	C3-O20-C11	115,40
C5-C4-C8	119,94	C11-C12-C14	119,24	C19-O25-Fe32	89,20
C4-C5-O22	120,02	C13-C12-C14	121,53	C15-O31-Fe32	89,20
C6-C5-O22	120,02	C12-C13-C15	122,49	O25-Fe32-O31	95,02
C1-C6-C5	119,91	C12-C14-C17	121,53		

Tablo 39 incelendiğinde  $E_{\text{HOMO}} = -3,31$  eV ve  $E_{\text{LUMO}} = -2,67$  eV ve  $\Delta E = 0,65$  eV olduğu görülmektedir. HOMO-LUMO enerji farkının düşük olması molekülün kararlılığının düşük olduğunu göstermektedir. Molekülün kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık değerlerine bakıldığında ise, kimyasal sertlik değerinin oldukça düşük olması molekül içerisindeki yük transferinin daha kolay olabileceğini göstermektedir. İyonlaşma enerjilerine bakıldığında ise mirisetin molekülünden düşük olması Mirisetin Fe<sup>+2</sup> molekülünün yük transferinde daha az enerjiye ihtiyaç duyduğunu göstermektedir. Mirisetin Fe<sup>+2</sup>, HOMO-LUMO şekilleri (Şekil 4.35) incelendiğinde HOMO yerleşiminin demir atomu üzerinde ve LUMO yerleşiminin C, B, A halkaları üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Dolayısıyla olası bir elektron transferinin demir atomundan benzen gruplarına doğru olacağı görülmektedir.

**Tablo 39:** Mirisetin Fe<sup>+2</sup> molekülü elektronik yapı parametreleri

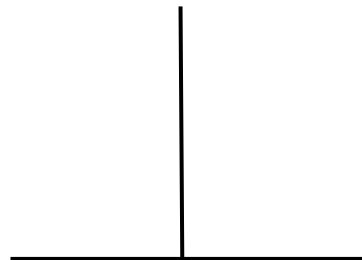
Molekül	Mirisetin Fe <sup>+2</sup>
Multiplicity	1
HOMO (eV)	-3,31
LUMO (eV)	-2,67
$\Delta E$ (eV)	0,65
I (eV)	3,31
A (eV)	2,67
$\chi$ (eV)	2,99
$\eta$ (eV)	0,32
$\sigma$ (eV)	3,08
$\mu$ (eV)	-2,99
$\omega$ (eV)	13,78



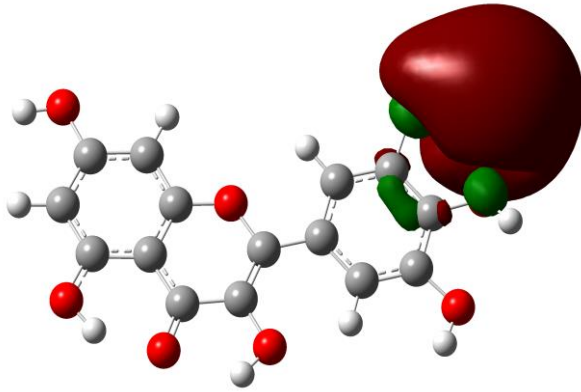
$$E_{\text{LUMO}} = -2,67 \text{ eV}$$



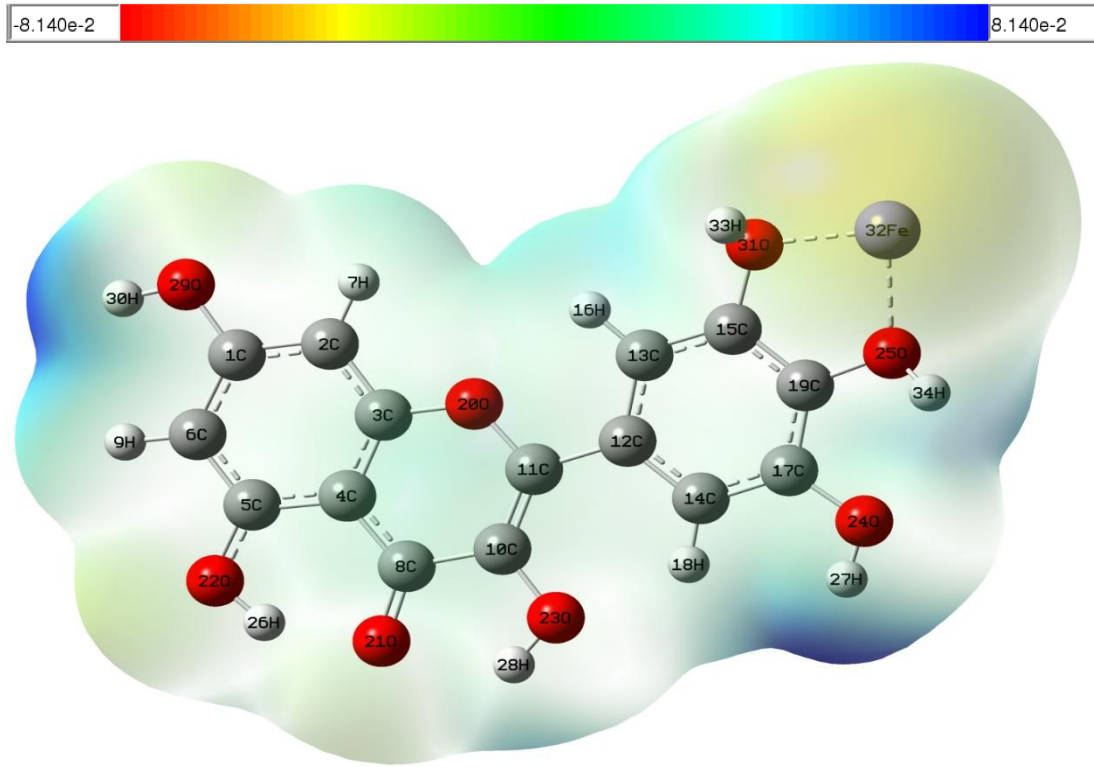
$$\Delta E = 0,65 \text{ eV}$$



$$E_{\text{HOMO}} = -3,31 \text{ eV}$$



Şekil 4.35: Mirisetin Fe<sup>2+</sup> molekülünün HOMO-LUMO gösterimi



**Şekil 4.36:** Mirisetin  $Fe^{2+}$  molekülünün ESP gösterimi

Şekil 4.36 incelendiğinde O-H (O24-H27, O29-H30) bölgelerinin mavi renkte dolayısıyla elektrofilik özellik gösteren bölgeler olduğu görülmektedir. Demir atomunun olduğu bölge ise nükleofilik özellik göstermektedir. Diğer bölgelere bakıldığında nötral bir durum söz konusudur.

Tablo 40'ta NBO analizleri incelendiğinde en önemli etkileşimlerin  $\pi^*(C3-C4) \rightarrow \pi^*(C5-C6) = 333,74$  kcal/mol,  $\pi^*(C8-O21) \rightarrow \pi^*(C3-C4) = 212,51$  kcal/mol,  $\pi^*(C8-O21) \rightarrow \pi^*(C10-C11) = 106,69$  kcal/mol,  $\pi^*(C10-C11) \rightarrow \pi^*(C12-C14) = 206,12$  kcal/mol,  $\pi^*(C17-C19) \rightarrow \pi^*(C13-C15) = 273,45$  kcal/mol anti- $\pi \rightarrow$  anti  $\pi$  orbitallerinde olduğu görülmektedir.  $\pi^* \rightarrow \pi^*$  anti etkileşimlerinin haricinde  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  etkileşimlerine bakıldığında genel olarak O-H ve C-C bağ orbitallerinde olduğu görülmektedir.  $\sigma(O22-H26) \rightarrow \sigma^*(C5-C6) = 5,72$  kcal/mol,  $\sigma(O23-H28) \rightarrow \sigma^*(C10-C11) = 6,51$  kcal/mol,  $\sigma(O24-H27) \rightarrow \sigma^*(C17-C19) = 5,01$  kcal/mol,  $\sigma(O29-H30) \rightarrow \sigma^*(C1-C2) = 4,64$  kcal/mol,  $\sigma(C1-C2) \rightarrow \sigma^*(C3-O20) = 4,60$  kcal/mol,  $\sigma(C12-C13) \rightarrow \sigma^*(C15-O31) = 4,67$  kcal/mol etkileşimleri olarak öne çıkmaktadır.

Molekül içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  etkileşimlerine bakıldığında en önemli etkileşimlerin  $\pi(\text{C1-C2}) \rightarrow \pi^*(\text{C3-C4}) = 29,01$  kcal/mol,  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C5-C6}) = 24,80$  kcal/mol,  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-O21}) = 35,10$  kcal/mol,  $\pi(\text{C5-C6}) \rightarrow \pi^*(\text{C1-C2}) = 27,86$  kcal/mol,  $\pi(\text{C10-C11}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-O21}) = 24,95$  kcal/mol,  $\pi(\text{C12-C14}) \rightarrow \pi^*(\text{C17-C19}) = 22,68$  kcal/mol,  $\pi(\text{C13-C15}) \rightarrow \pi^*(\text{C12-C14}) = 23,55$  kcal/mol,  $\pi(\text{C17-C19}) \rightarrow \pi^*(\text{C13-C15}) = 21,72$  kcal/mol olduğu görülmektedir. Yapıdaki LP (lone pair) orbitallerindeki elektronların ise  $\pi^*$  orbitallerine doğru etkileşim gösterdiği bir diğer deyişle Oksijen atomlarındaki LP elektronlarının C-C bağlarındaki anti-  $\pi$  orbitallerine doğru etkileşim gösterdiği görülmektedir. Buradaki en önemli etkileşimler ise LP2 (O20)  $\rightarrow \pi^*(\text{C3-C4}) = 31,11$  kcal/mol, LP2 (O20)  $\rightarrow \pi^*(\text{C10-C11}) = 27,93$  kcal/mol, LP2 (O22)  $\rightarrow \pi^*(\text{C5-C6}) = 39,61$  kcal/mol, LP2 (O24)  $\rightarrow \pi^*(\text{C17-C19}) = 28,10$  kcal/mol, LP3 (O25)  $\rightarrow \pi^*(\text{C17-C19}) = 30,12$  kcal/mol LP2 (O29)  $\rightarrow \pi^*(\text{C1-C2}) = 30,63$  kcal/mol, LP2 (O31)  $\rightarrow \pi^*(\text{C13-C15}) = 37,29$  kcal/mol olarak öne çıkmaktadır.

**Tablo 40:** Mirisetin Fe<sup>+2</sup> NBO Analizleri

Verici	Type	ED/e	Alici	Type	ED/e	E <sup>2</sup> (kcalmol <sup>-1</sup> )	E <sub>j</sub> -E <sub>i</sub> (a,u)	F <sub>ij</sub> (a,u)
C1-C2	σ	1,97081	C1-C6	σ*	0,02366	3,14	1,26	0,056
			C2-C3	σ*	0,01786	2,24	1,28	0,048
			C2-H7	σ*	0,01084	1,48	1,19	0,038
			C3-O20	σ*	0,02772	4,60	1,07	0,063
			C6-H9	σ*	0,01175	1,99	1,17	0,043
			O29-H30	σ*	0,00772	2,03	1,14	0,043
C1-C2	π	1,66399	C1-C2	π*	0,40681	2,87	0,28	0,026
			C3-C4	π*	0,49033	29,01	0,27	0,082
			C5-C6	π*	0,37062	12,46	0,28	0,053
C1-C6	σ	1,97869	C1-C2	σ*	0,02177	3,50	1,27	0,060
			C2-H7	σ*	0,01084	1,99	1,19	0,044
			C5-C6	σ*	0,02244	2,46	1,28	0,050
			C5-O22	σ*	0,01775	3,80	1,10	0,058
			C6-H9	σ*	0,01175	1,31	1,17	0,035
C1-O29	σ	1,99450	C1-C2	σ*	0,02177	0,56	1,48	0,026
			C1-C6	σ*	0,02366	0,65	1,47	0,028
			C2-C3	σ*	0,01786	1,49	1,49	0,042
			C5-C6	σ*	0,02244	1,26	1,49	0,039
C2-C3	σ	1,97236	C1-C2	σ*	0,02177	2,10	1,27	0,046
			C1-O29	σ*	0,02161	3,57	1,07	0,055
			C2-H7	σ*	0,01084	1,52	1,19	0,038
			C3-C4	σ*	0,03245	3,95	1,26	0,063
			C4-C8	σ*	0,04888	2,51	1,23	0,050
			C11-O20	σ*	0,02118	2,96	1,06	0,050
C2-H7	σ	1,97561	C1-C2	σ*	0,02177	1,18	1,08	0,032
			C1-C6	σ*	0,02366	4,20	1,07	0,060
			C1-O29	σ*	0,02161	0,87	0,87	0,025

C3-C4	$\sigma$	1,97126	C2-C3	$\sigma^*$	0,01786	1,17	1,09	0,032
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03245	4,49	1,07	0,062
			C3-O20	$\sigma^*$	0,02772	0,86	0,89	0,025
			C2-C3	$\sigma^*$	0,01786	3,74	1,28	0,062
			C2-H7	$\sigma^*$	0,01084	1,97	1,19	0,043
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03505	3,19	1,24	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,04888	2,87	1,23	0,053
			C5-O22	$\sigma^*$	0,01775	3,04	1,10	0,052
C3-O20	$\pi$	1,62598	C8-O21	$\sigma^*$	0,01128	3,17	1,23	0,056
			C1-C2	$\pi^*$	0,40681	12,44	0,29	0,054
			C3-C4	$\pi^*$	0,49033	3,32	0,28	0,028
			C5-C6	$\pi^*$	0,37062	24,80	0,29	0,075
C4-C5	$\sigma$	1,99005	C8-O21	$\pi^*$	0,41968	35,10	0,26	0,086
			C1-C2	$\sigma^*$	0,02177	1,22	1,50	0,038
			C2-C3	$\sigma^*$	0,01786	0,60	1,51	0,027
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03245	0,68	1,48	0,028
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03505	1,56	1,46	0,043
			C11-C12	$\sigma^*$	0,02833	1,55	1,42	0,042
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03245	3,48	1,24	0,059
			C3-O20	$\sigma^*$	0,02772	3,81	1,06	0,057
C4-C8	$\sigma$	1,97148	C4-C8	$\sigma^*$	0,04888	3,09	1,21	0,055
			C5-C6	$\sigma^*$	0,02244	2,99	1,27	0,055
			C6-H9	$\sigma^*$	0,01175	2,24	1,16	0,046
			C8-C10	$\sigma^*$	0,06061	1,99	1,18	0,044
			C2-C3	$\sigma^*$	0,01786	2,65	1,27	0,052
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03245	3,15	1,24	0,056
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03505	2,89	1,22	0,053
			C5-C6	$\sigma^*$	0,02244	2,17	1,27	0,047
C4-C8	$\sigma$	1,97325	C8-C10	$\sigma^*$	0,06061	1,44	1,17	0,037

C5-C6	$\sigma$	1,97494	C8-O21	$\sigma^*$	0,01128	1,16	1,22	0,034
			C10-O23	$\sigma^*$	0,01649	2,38	1,06	0,045
			C1-C6	$\sigma^*$	0,02366	2,43	1,26	0,049
			C1-O29	$\sigma^*$	0,02161	3,79	1,06	0,057
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03505	3,11	1,24	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,04888	2,83	1,23	0,053
			C5-O22	$\sigma^*$	0,01775	0,53	1,10	0,022
			C6-H9	$\sigma^*$	0,01175	1,54	1,17	0,038
C5-O22	$\pi$	1,69414	O22-H26	$\sigma^*$	0,05803	1,85	1,15	0,042
			C1-C2	$\pi^*$	0,40681	27,86	0,28	0,081
			C3-C4	$\pi^*$	0,49033	12,14	0,27	0,054
C5-O22	$\sigma$	1,99420	C5-C6	$\pi^*$	0,37062	2,47	0,28	0,024
			C1-C6	$\sigma^*$	0,02366	1,43	1,47	0,041
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03245	1,64	1,46	0,044
C6-H9	$\sigma$	1,97575	C4-C5	$\sigma^*$	0,03505	0,81	1,45	0,031
			C5-C6	$\sigma^*$	0,02244	0,99	1,49	0,034
			C1-C2	$\sigma^*$	0,02177	4,08	1,09	0,060
			C1-C6	$\sigma^*$	0,02366	0,86	1,08	0,027
			C1-O29	$\sigma^*$	0,02161	0,70	0,88	0,022
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03505	4,40	1,06	0,061
C8-C10	$\sigma$	1,97771	C5-C6	$\sigma^*$	0,02244	1,18	1,10	0,032
			C5-O22	$\sigma^*$	0,01775	0,71	0,92	0,023
			C4-C5	$\sigma^*$	0,03505	3,17	1,22	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,04888	1,63	1,20	0,040
			C8-O21	$\sigma^*$	0,01128	0,61	1,21	0,024
C8-O21	$\sigma$	1,99393	C10-C11	$\sigma^*$	0,02883	3,20	1,28	0,057
			C11-C12	$\sigma^*$	0,02833	3,86	1,18	0,060
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03245	1,39	1,55	0,042
			C4-C8	$\sigma^*$	0,04888	1,80	1,52	0,047



			C8-C10	$\sigma^*$	0,06061	1,19	1,49	0,038
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02883	1,50	1,60	0,044
			O22-H26	$\sigma^*$	0,05803	0,53	1,45	0,025
	$\pi$	1,97516	C3-C4	$\pi^*$	0,49033	4,12	0,38	0,040
			C8-O21	$\pi^*$	0,41968	0,65	0,36	0,015
			C10-C11	$\pi^*$	0,31697	5,12	0,39	0,043
C10-C11	$\sigma$	1,97935	C8-C10	$\sigma^*$	0,06061	2,53	1,23	0,050
			C8-O21	$\sigma^*$	0,01128	1,82	1,27	0,043
			C10-O23	$\sigma^*$	0,01649	0,94	1,12	0,029
			C11-C12	$\sigma^*$	0,02833	3,81	1,24	0,061
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01857	1,55	1,32	0,040
			O23-H28	$\sigma^*$	0,03355	1,57	1,19	0,039
	$\pi$	1,76131	C8-O21	$\pi^*$	0,41968	24,95	0,28	0,078
			C12-C14	$\pi^*$	0,45919	11,12	0,32	0,057
C10-O23	$\sigma$	1,99163	C4-C8	$\sigma^*$	0,04888	1,56	1,42	0,042
			C8-C10	$\sigma^*$	0,06061	0,54	1,38	0,025
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02883	1,40	1,49	0,041
			C11-O20	$\sigma^*$	0,02118	2,31	1,25	0,048
C11-C12	$\sigma$	1,97251	C3-O20	$\sigma^*$	0,02772	2,99	1,03	0,050
			C8-C10	$\sigma^*$	0,06061	2,39	1,15	0,047
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02883	3,40	1,26	0,058
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01857	2,16	1,24	0,046
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02045	2,24	1,24	0,047
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02834	1,75	1,27	0,042
			C14-C17	$\sigma^*$	0,02234	1,98	1,25	0,045
C11-O20	$\sigma$	1,98653	C2-C3	$\sigma^*$	0,01786	2,07	1,48	0,050
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02883	0,72	1,50	0,029
			C10-O23	$\sigma^*$	0,01649	2,89	1,28	0,054
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02045	1,71	1,48	0,045

C12-C13	$\sigma$	1,96987	C10-C11	$\sigma^*$	0,02883	2,72	1,26	0,052
			C11-C12	$\sigma^*$	0,02833	2,06	1,16	0,044
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02045	3,73	1,24	0,061
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02834	2,34	1,27	0,049
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01363	1,36	1,17	0,036
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01718	2,14	1,17	0,045
			C15-O31	$\sigma^*$	0,02253	4,67	1,08	0,063
C12-C14	$\sigma$	1,96849	C11-C12	$\sigma^*$	0,02833	2,33	1,16	0,046
			C11-O20	$\sigma^*$	0,02118	2,53	1,02	0,045
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01857	3,73	1,24	0,061
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01363	2,08	1,17	0,044
			C14-C17	$\sigma^*$	0,02234	2,42	1,26	0,049
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01718	1,64	1,17	0,039
	$\pi$	1,67610	C17-O24	$\sigma^*$	0,02068	4,11	1,04	0,059
			C10-C11	$\pi^*$	0,31697	16,60	0,26	0,059
			C13-C15	$\pi^*$	0,38165	14,36	0,28	0,058
			C17-C19	$\pi^*$	0,44548	22,68	0,27	0,072
C13-C15	$\sigma$	1,97516	C11-C12	$\sigma^*$	0,02833	3,26	1,18	0,055
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01857	2,75	1,26	0,053
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01363	1,44	1,19	0,037
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04196	3,08	1,24	0,055
	$\pi$	1,66269	C15-O31	$\sigma^*$	0,02253	0,88	1,10	0,028
			C19-O25	$\sigma^*$	0,02331	2,57	1,07	0,047
			C12-C14	$\pi^*$	0,45919	22,55	0,28	0,073
			C13-C15	$\pi^*$	0,38165	0,75	0,29	0,013
C13-H16	$\sigma$	1,97798	C17-C19	$\pi^*$	0,44548	16,67	0,27	0,062
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01857	1,12	1,07	0,031
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02045	3,96	1,07	0,058
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02834	1,10	1,11	0,031

C14-C17	$\sigma$	1,97662	C15-C19	$\sigma^*$	0,04196	4,32	1,05	0,060
			C11-C12	$\sigma^*$	0,02833	3,10	1,18	0,054
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02045	3,03	1,27	0,055
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01718	1,28	1,19	0,035
			C17-C19	$\sigma^*$	0,04151	3,67	1,26	0,061
C14-H18	$\sigma$	1,97448	C19-O25	$\sigma^*$	0,02331	4,31	1,07	0,061
			C12-C13	$\sigma^*$	0,01857	3,97	1,08	0,059
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02045	1,36	1,08	0,034
			C14-C17	$\sigma^*$	0,02234	0,97	1,09	0,029
			C17-C19	$\sigma^*$	0,04151	4,34	1,08	0,061
C15-C19	$\sigma$	1,97783	C17-O24	$\sigma^*$	0,02068	0,67	0,88	0,022
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02834	3,38	1,29	0,059
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01363	2,21	1,19	0,046
			C17-C19	$\sigma^*$	0,04151	3,31	1,25	0,058
			C17-O24	$\sigma^*$	0,02068	3,45	1,06	0,054
C15-O31	$\sigma$	1,98970	C12-C13	$\sigma^*$	0,01857	1,29	1,46	0,039
			C13-C15	$\sigma^*$	0,02834	1,32	1,49	0,040
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04196	0,63	1,43	0,027
			C17-C19	$\sigma^*$	0,04151	2,07	1,45	0,049
			C14-C17	$\sigma^*$	0,02234	2,98	1,29	0,055
C17-C19	$\sigma$	1,97183	C14-H18	$\sigma^*$	0,01718	1,93	1,20	0,043
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04196	2,79	1,25	0,053
			C15-O31	$\sigma^*$	0,02253	2,24	1,11	0,045
			C19-O25	$\sigma^*$	0,02331	0,78	1,08	0,026
			O24-H27	$\sigma^*$	0,00750	1,89	1,15	0,042
C17-O24	$\pi$	1,62129	C12-C14	$\pi^*$	0,45919	17,39	0,29	0,065
			C13-C15	$\pi^*$	0,38165	21,72	0,30	0,072
			C12-C14	$\sigma^*$	0,02045	1,36	1,47	0,040
	$\sigma$	1,99418	C14-C17	$\sigma^*$	0,02234	0,94	1,48	0,033

			C15-C19	$\sigma^*$	0,04196	1,62	1,44	0,044
			C17-C19	$\sigma^*$	0,04151	0,52	1,46	0,025
C19-O25	$\sigma$	1,99066	C13-C15	$\sigma^*$	0,02834	1,91	1,50	0,048
			C14-C17	$\sigma^*$	0,02234	1,29	1,48	0,039
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04196	0,63	1,44	0,027
			C17-C19	$\sigma^*$	0,04151	0,96	1,46	0,034
O22-H26	$\sigma$	1,98694	C5-C6	$\sigma^*$	0,02244	5,72	1,30	0,077
O23-H28	$\sigma$	1,98526	C8-C10	$\sigma^*$	0,06061	0,60	1,20	0,024
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02883	6,51	1,31	0,083
O24-H27	$\sigma$	1,98820	C17-C19	$\sigma^*$	0,04151	5,01	1,29	0,072
O29-H30	$\sigma$	1,98914	C1-C2	$\sigma^*$	0,02177	4,64	1,31	0,070
O20	LP1	1,95808	C2-C3	$\sigma^*$	0,01786	0,87	1,11	0,028
			C3-C4	$\sigma^*$	0,03245	6,93	1,08	0,078
			C10-C11	$\sigma^*$	0,02883	5,70	1,13	0,072
			C10-O23	$\sigma^*$	0,01649	0,58	0,91	0,021
			C11-C12	$\sigma^*$	0,02833	1,07	1,03	0,030
			C13-H16	$\sigma^*$	0,01363	0,55	1,04	0,021
	LP2	1,74819	C3-C4	$\pi^*$	0,49033	31,11	0,35	0,100
			C10-C11	$\pi^*$	0,31697	27,93	0,37	0,092
O21	LP1	1,96391	C4-C8	$\sigma^*$	0,04888	3,67	1,21	0,060
			C8-C10	$\sigma^*$	0,06061	0,76	1,17	0,027
			O22-H26	$\sigma^*$	0,05803	5,43	1,14	0,071
			O23-H28	$\sigma^*$	0,03355	2,10	1,13	0,044
	LP2	1,85599	C4-C8	$\sigma^*$	0,04888	12,14	0,79	0,090
			C8-C10	$\sigma^*$	0,06061	15,90	0,75	0,100
			O22-H26	$\sigma^*$	0,05803	17,10	0,72	0,101
			O23-H28	$\sigma^*$	0,03355	4,46	0,71	0,052
O22	LP1	1,97388	C4-C5	$\sigma^*$	0,03505	7,55	1,09	0,081
	LP2	1,81526	C5-C6	$\pi^*$	0,37062	39,61	0,33	0,107

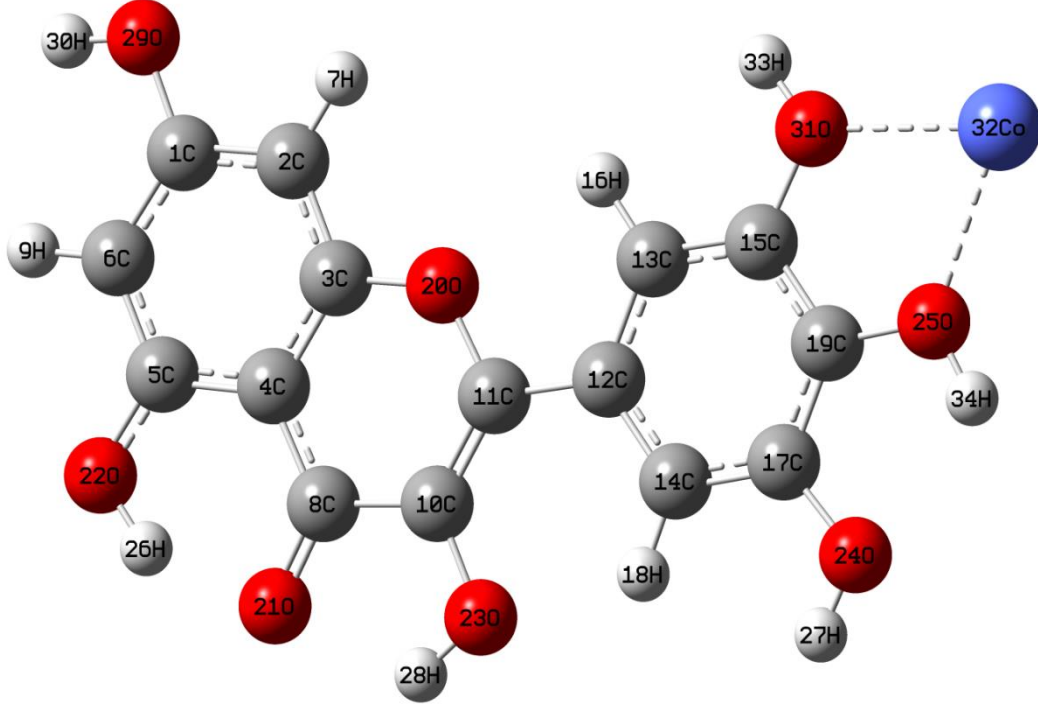
O23	LP1	1,97215	C8-C10	$\sigma^*$	0,06061	5,22	1,07	0,067
			C14-H18	$\sigma^*$	0,01718	3,30	1,09	0,054
	LP2	1,86343	C10-C11	$\pi^*$	0,31697	31,17	0,34	0,096
O24	LP1	1,97949	C14-C17	$\sigma^*$	0,02234	6,29	1,19	0,076
	LP2	1,87183	C17-C19	$\pi^*$	0,44548	28,10	0,34	0,095
O25	LP1	1,95713	C15-C19	$\sigma^*$	0,04196	4,16	1,20	0,063
	LP2	1,70320	C15-C19	$\sigma^*$	0,04196	2,77	1,01	0,050
			C17-C19	$\pi^*$	0,44548	9,00	1,03	0,092
	LP3	1,68137	C17-C19	$\pi^*$	0,44548	30,12	0,33	0,093
O29	LP1	1,97947	C1-C6	$\sigma^*$	0,02366	6,16	1,14	0,075
	LP2	1,85733	C1-C2	$\pi^*$	0,40681	30,63	0,35	0,099
O31	LP1	1,94948	C15-C19	$\sigma^*$	0,04196	3,87	1,20	0,061
	LP2	1,80167	C13-C15	$\pi^*$	0,38165	37,29	0,32	0,103
	LP3	1,67027	C13-C15	$\sigma^*$	0,02834	9,22	0,99	0,093
			C15-C19	$\sigma^*$	0,04196	4,10	0,93	0,060
C3-C4	$\pi^*$		C5-C6	$\pi^*$	0,37062	333,74	0,01	0,079
			C10-C11	$\pi^*$	0,31697	5,65	0,01	0,011
C8-O21	$\pi^*$		C3-C4	$\pi^*$	0,49033	212,51	0,02	0,081
			C5-C6	$\pi^*$	0,37062	0,67	0,03	0,006
			C10-C11	$\pi^*$	0,31697	106,69	0,03	0,081
C10-C11	$\pi^*$		C12-C14	$\pi^*$	0,45919	206,12	0,01	0,074
C12-C14	$\pi^*$		C13-C15	$\pi^*$	0,38165	327,20	0,01	0,080
C17-C19	$\pi^*$		C13-C15	$\pi^*$	0,44548	273,45	0,01	0,081
Fe32	LP1	1,99707	C13-C15	$\sigma^*$	0,02834	0,12	0,85	0,009
			C17-C19	$\sigma^*$	0,04151	0,13	0,81	0,009
			C19-O25	$\sigma^*$	0,02331	0,07	0,62	0,006
	LP2	1,99287	C17-C19	$\sigma^*$	0,04151	0,11	0,27	0,005
	LP3	1,99010	C13-C15	$\sigma^*$	0,02834	0,27	0,86	0,014
			C15-O31	$\sigma^*$	0,02253	0,62	0,67	0,018

---

C17-C19	$\sigma^*$	0,04151	0,32	0,83	0,015
C19-O25	$\sigma^*$	0,02331	1,06	0,64	0023

---

### 4.3.2 Mirisetin Co<sup>+2</sup> Şelasyonu



Şekil 4.37: Mirisetin Co<sup>+2</sup> molekülünün geometrik yapısı

Şekil 4.37’de mirisetin Co<sup>+2</sup> molekülünün atom numaraları belirlenmiş bir şekilde optimize edilmiş hali gösterilmiştir. Mirisetin Co<sup>+2</sup> molekülü 34 atomdan oluşmaktadır.

Molekülün bağ uzunluğu ve bağ açıları gibi optimize edilmiş yapısal parametreleri sırasıyla Tablo 41 ve Tablo 42’de verilmiştir. Mirisetin Co<sup>+2</sup> molekülü 27 bağ uzunluğu ve 38 bağ açısı ile tanımlanmıştır. Bağ uzunlukları incelendiğinde elde edilen sonuçların deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir. C-O bağ uzunlukları incelendiğinde C1-O29=1,36Å, C8=O21=1,26Å bağlarının deneysel sonuçlarla (Huheey, 1958), (Darwent, 1970), (Benson, 1965) eşit veya yakın değerlerde olduğu görülmektedir. (Deneysel sonuçlar: C-O=1,43Å, C=O=1,20Å C-C=1,54Å, C=C=1,34Å). Kobalt atomunun oksijen oluşturduğu bağ uzunlukları ise sırasıyla O25-Co32=1,75Å ve O31-Co32=1,83Å olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 41:** Mirisetin Co<sup>+2</sup> Bağ Uzunlukları

C1-O29	1,363	C5-O22	1,344	C13-C15	1,390
C1-C2	1,397	C8-O21	1,264	C14-C17	1,397
C1-C6	1,406	C8-C10	1,451	C15-C19	1,414
C2-C3	1,392	C10-C11	1,374	C15-O31	1,350
C3-O20	1,359	C10-O23	1,358	C17-C19	1,400
C3-C4	1,408	C11-C12	1,465	C17-O24	1,365
C4-C5	1,424	C11-O20	1,375	C19-O25	1,364
C4-C8	1,433	C12-C13	1,414	O25-Co32	1,751
C5-C6	1,391	C12-C14	1,412	O31-Co32	1,834

**Tablo 42:** Mirisetin Co<sup>+2</sup> Bağ Açılı

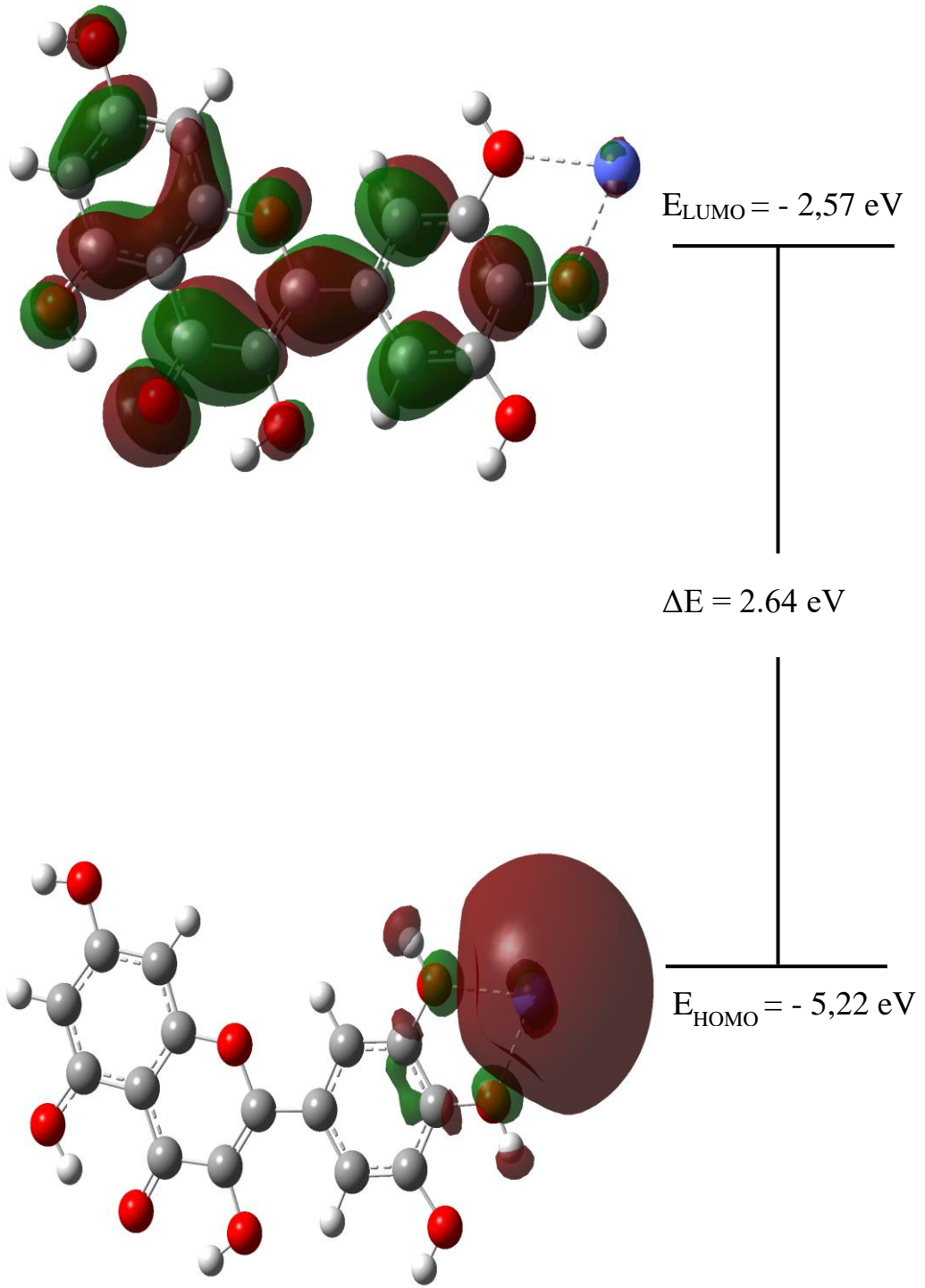
C2-C1-C6	122,25	C4-C8-C10	117,05	C13-C15-C19	120,59
C2-C1-O29	116,48	C4-C8-O21	124,23	C13-C15-O31	124,09
C6-C1-O29	121,27	C10-C8-O21	118,73	C19-C15-O31	115,32
C1-C2-C3	117,60	C8-C10-C11	121,57	C14-C17-C19	119,10
C2-C3-C4	122,19	C8-C10-O23	114,58	C14-C17-O24	122,92
C2-C3-O20	117,44	C11-C10-O23	123,85	C19-C17-O24	117,98
C4-C3-O20	120,37	C10-C11-C12	128,90	C15-C19-C17	120,55
C3-C4-C5	118,71	C10-C11-O20	118,74	C15-C19-O25	115,54
C3-C4-C8	119,15	C12-C11-O20	112,36	C17-C19-O25	123,91
C5-C4-C8	122,14	C11-C12-C13	119,11	C3-O20-C11	123,13
C4-C5-C6	119,82	C11-C12-C14	120,75	C19-O25-Co32	109,51
C4-C5-O22	120,28	C13-C12-C14	120,13	C15-O31-Co32	107,61
C6-C5-O22	119,90	C12-C13-C15	119,06	O25-Co32-O31	92,02
C1-C6-C5	119,43	C12-C14-C17	120,57		

Tablo 43 incelendiğinde  $E_{\text{HOMO}} = -5,22$  eV ve  $E_{\text{LUMO}} = -2,57$  eV ve  $\Delta E = 2,64$  eV olduğu görülmektedir. Mirisetin Fe<sup>+2</sup> yapısı ile karşılaştırıldığında, Mirisetin Co<sup>+2</sup> yapısının HOMO-LUMO enerji farkının daha yüksek olduğu görülmektedir ki bu da bu yapının daha kararlı bir yapı olduğunu göstermektedir. Kimyasal sertlik değerinin yüksek olması da yapıdaki yük transferinin daha zor olacağını göstermektedir. Mirisetin Co<sup>+2</sup>, HOMO-LUMO şekilleri (Şekil 4.38) incelendiğinde HOMO yerleşiminin kobalt atomu üzerinde ve LUMO yerleşiminin C, B, A halkaları üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Dolayısıyla olası bir elektron transferinin kobalt atomundan C, B, A halkalarına doğru olacağı görülmektedir.

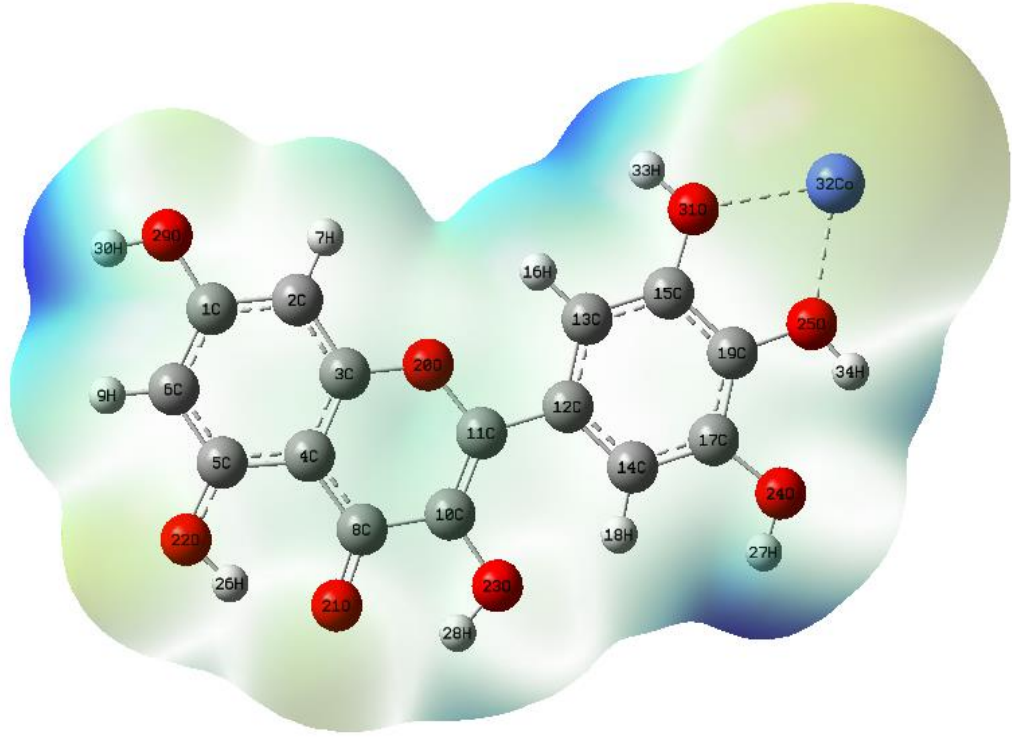


**Tablo 43:** Mirisetin Co<sup>+2</sup> molekölü elektronik yapı parametreleri

Molekül	Mirisetin Co <sup>+2</sup>
Multiplicity	2
HOMO (eV)	-5,22
LUMO (eV)	-2,57
$\Delta E$ (eV)	2,64
I (eV)	5,22
A (eV)	2,57
$\chi$ (eV)	3,90
$\eta$ (eV)	1,32
$\sigma$ (eV)	0,76
$\mu$ (eV)	-3,90
$\omega$ (eV)	5,74



Şekil 4.38: Mirisetin  $\text{Co}^{+2}$  molekülünün HOMO-LUMO gösterimi



Şekil 4.39: Mirisetin\_Co<sup>+2</sup> molekülünün ESP gösterimi

Şekil 4.39 ESP haritası incelendiğinde elektrofilik bölgelerin genellikle O-H (O31-O33, O25-H34, O24-H27, O29-H30) bağları tarafında olduğu görülmektedir. Kobalt atomu etrafında ise nükleofilik özellik öne çıkmaktadır.

Tablo 44'te NBO analizleri incelendiğinde diğer yapıların aksine  $\pi^* \rightarrow \pi^*$  anti bağ etkileşimleri görülmemektedir. Molekül içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  etkileşimlerine bakıldığında en önemli etkileşimlerin  $\pi(\text{C1-C2}) \rightarrow \pi^*(\text{C3-C4}) = 14,44$  kcal/mol,  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C5-C6}) = 12,44$  kcal/mol,  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-O21}) = 17,38$  kcal/mol,  $\pi(\text{C5-C6}) \rightarrow \pi^*(\text{C1-C2}) = 13,96$  kcal/mol,  $\pi(\text{C10-C11}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-O21}) = 12,56$  kcal/mol,  $\pi(\text{C12-C13}) \rightarrow \pi^*(\text{C15-C19}) = 11,88$  kcal/mol,  $\pi(\text{C15-C19}) \rightarrow \pi^*(\text{C14-C17}) = 11,70$  kcal/mol, olduğu görülmektedir. Yapıdaki LP (lone pair) orbitalindeki elektronların ise  $\pi^*$  orbitallerine doğru etkileşim gösterdiği bir diğer deyişle Oksijen atomlarındaki LP elektronlarının C-C bağlarındaki anti- $\pi$  orbitallerine doğru etkileşim gösterdiği görülmektedir. Buradaki en önemli etkileşimler ise LP2 (O20)  $\rightarrow \pi^*(\text{C3-C4}) = 15,51$

kcal/mol, LP2 (O20)→ $\pi^*$ (C10-C11) =13,89 kcal/mol, LP2 (O22)→ $\pi^*$ (C5-C6) =19,81 kcal/mol, LP2 (O24)→ $\pi^*$ (C14-C17) =14,14 kcal/mol, LP3 (O25)→ $\pi^*$ (C15-C19) =15,26 kcal/mol LP2 (O29)→ $\pi^*$ (C1-C2) =15,26 kcal/mol, LP2 (O31)→ $\pi^*$ (C15-C19) =15,20 kcal/mol olarak öne çıkmaktadır.

**Tablo 44:** Mirisetin Co<sup>+2</sup> NBOAnalizleri

Verici	Type	ED/e	Alic1	Type	ED/e	E <sup>2</sup> (kcalmol <sup>-1</sup> )	E <sub>r</sub> -E <sub>i</sub> (a,u)	F <sub>ij</sub> (a,u)
C1-C2	σ	0,98540	C1-C6	σ*	0,01182	1,58	1,26	0,056
			C2-C3	σ*	0,00894	1,12	1,28	0,048
			C2-H7	σ*	0,00543	0,74	1,19	0,038
			C3-O20	σ*	0,01387	2,30	1,07	0,063
			C6-H9	σ*	0,00588	1,00	1,17	0,043
			O29-H30	σ*	0,00386	1,01	1,14	0,043
C1-C2	π	0,83274	C1-C2	π*	0,20364	1,42	0,28	0,026
			C3-C4	π*	0,24448	14,44	0,27	0,082
			C5-C6	π*	0,18581	6,22	0,28	0,053
C1-C6	σ	0,98934	C1-C2	σ*	0,01088	1,76	1,27	0,060
			C2-H7	σ*	0,00543	1,00	1,19	0,044
			C5-C6	σ*	0,01124	1,23	1,28	0,050
			C5-O22	σ*	0,00887	1,90	1,10	0,058
			C6-H9	σ*	0,00588	0,66	1,17	0,035
C1-O29	σ	0,99725	C1-C2	σ*	0,01088	0,28	1,48	0,026
			C1-C6	σ*	0,01182	0,32	1,47	0,028
			C2-C3	σ*	0,00894	0,74	1,49	0,042
			C5-C6	σ*	0,01124	0,63	1,49	0,039
C2-C3	σ	0,98617	C1-C2	σ*	0,01088	1,05	1,27	0,046
			C1-O29	σ*	0,01083	1,79	1,06	0,055
			C2-H7	σ*	0,00543	0,76	1,19	0,038
			C3-C4	σ*	0,01619	1,98	1,26	0,063
			C4-C8	σ*	0,02451	1,26	1,23	0,050
			C11-O20	σ*	0,01055	1,48	1,06	0,050
C2-H7	σ	0,98783	C1-C2	σ*	0,01088	0,59	1,08	0,032
			C1-C6	σ*	0,01182	2,10	1,07	0,060
			C1-O29	σ*	0,01083	0,43	0,87	0,025

C3-C4	$\sigma$	0,98563	C2-C3	$\sigma^*$	0,00894	0,58	1,09	0,032
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01619	2,24	1,07	0,062
			C3-O20	$\sigma^*$	0,01387	0,43	0,89	0,025
			C2-C3	$\sigma^*$	0,00894	1,88	1,28	0,062
			C2-H7	$\sigma^*$	0,00543	0,99	1,19	0,043
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01749	1,60	1,24	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02451	1,43	1,23	0,053
			C5-O22	$\sigma^*$	0,00887	1,52	1,10	0,052
C3-O20	$\pi$	0,81364	C8-O21	$\sigma^*$	0,00564	1,57	1,23	0,056
			C1-C2	$\pi^*$	0,20364	6,23	0,28	0,054
			C3-C4	$\pi^*$	0,24448	1,66	0,28	0,028
			C5-C6	$\pi^*$	0,18581	12,44	0,29	0,076
C4-C5	$\sigma$	0,99503	C8-O21	$\pi^*$	0,21011	17,38	0,26	0,086
			C1-C2	$\sigma^*$	0,01088	0,61	1,50	0,038
			C2-C3	$\sigma^*$	0,00894	0,30	1,51	0,027
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01619	0,34	1,48	0,028
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01749	0,78	1,46	0,043
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01416	0,78	1,43	0,042
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01619	1,75	1,24	0,059
			C3-O20	$\sigma^*$	0,01387	1,91	1,06	0,057
C4-C8	$\sigma$	0,98574	C4-C8	$\sigma^*$	0,02451	1,54	1,21	0,055
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01124	1,50	1,27	0,055
			C6-H9	$\sigma^*$	0,00588	1,12	1,16	0,046
			C8-C10	$\sigma^*$	0,03003	0,99	1,18	0,043
			C2-C3	$\sigma^*$	0,00894	1,33	1,27	0,052
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01619	1,57	1,24	0,056
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01749	1,44	1,22	0,053
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01124	1,09	1,27	0,047
C4-C8	$\sigma$	0,98657	C8-C10	$\sigma^*$	0,03003	0,73	1,18	0,037

C5-C6	$\sigma$	0,98747	C8-O21	$\sigma^*$	0,00564	0,57	1,22	0,033
			C10-O23	$\sigma^*$	0,00828	1,21	1,06	0,045
			C1-C6	$\sigma^*$	0,01182	1,22	1,26	0,049
			C1-O29	$\sigma^*$	0,01083	1,90	1,06	0,057
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01749	1,55	1,24	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02451	1,42	1,23	0,053
			C5-O22	$\sigma^*$	0,00887	0,26	1,10	0,021
			C6-H9	$\sigma^*$	0,00588	0,77	1,17	0,038
C5-O22	$\pi$	0,84694	O22-H26	$\sigma^*$	0,02938	0,92	1,15	0,042
			C1-C2	$\pi^*$	0,20364	13,96	0,28	0,081
			C3-C4	$\pi^*$	0,24448	6,07	0,27	0,054
C5-O22	$\sigma$	0,99710	C5-C6	$\pi^*$	0,18581	1,23	0,28	0,024
			C1-C6	$\sigma^*$	0,01182	0,72	1,47	0,041
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01619	0,82	1,46	0,044
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01749	0,41	1,45	0,031
C6-H9	$\sigma$	0,98789	C5-C6	$\sigma^*$	0,01124	0,49	1,49	0,034
			C1-C2	$\sigma^*$	0,01088	2,04	1,09	0,060
			C1-C6	$\sigma^*$	0,01182	0,43	1,08	0,027
			C1-O29	$\sigma^*$	0,01083	0,35	0,88	0,022
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01749	2,20	1,06	0,061
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01124	0,59	1,10	0,032
			C5-O22	$\sigma^*$	0,00887	0,35	0,92	0,023
C8-C10	$\sigma$	0,98887	C4-C5	$\sigma^*$	0,01749	1,58	1,22	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02451	0,82	1,20	0,040
			C8-O21	$\sigma^*$	0,00564	0,31	1,21	0,025
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01440	1,62	1,28	0,058
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01416	1,92	1,18	0,060
C8-O21	$\sigma$	0,99695	C3-C4	$\sigma^*$	0,01619	0,70	1,55	0,042
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02451	0,89	1,52	0,047

			C8-C10	$\sigma^*$	0,03003	0,61	1,49	0,039
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01440	0,76	1,59	0,044
			O22-H26	$\sigma^*$	0,02938	0,27	1,45	0,025
	$\pi$	098754	C3-C4	$\pi^*$	0,24448	2,06	0,38	0,040
			C8-O21	$\pi^*$	0,21011	0,33	0,36	0,015
			C10-C11	$\pi^*$	0,15896	2,58	0,39	0,043
C10-C11	$\sigma$	0,98963	C8-C10	$\sigma^*$	0,03003	1,29	1,23	0,051
			C8-O21	$\sigma^*$	0,00564	0,92	1,27	0,043
			C10-O23	$\sigma^*$	0,00828	0,46	1,12	0,029
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01416	1,92	1,24	0,062
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00942	0,79	1,32	0,041
			O23-H28	$\sigma^*$	0,01656	0,78	1,19	0,039
	$\pi$	0,88115	C8-O21	$\pi^*$	0,21011	12,56	0,28	0,079
			C12-C13	$\pi^*$	0,23006	5,94	0,32	0,059
C10-O23	$\sigma$	0,99578	C4-C8	$\sigma^*$	0,02451	0,79	1,42	0,043
			C8-C10	$\sigma^*$	0,03003	0,27	1,38	0,025
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01440	0,69	1,49	0,041
			C11-O20	$\sigma^*$	0,01055	1,16	1,24	0,048
C11-C12	$\sigma$	0,98622	C3-O20	$\sigma^*$	0,01387	1,49	1,03	0,050
			C8-C10	$\sigma^*$	0,03003	1,20	1,15	0,047
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01440	1,71	1,26	0,059
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00942	1,10	1,24	0,047
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01021	1,16	1,24	0,048
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01365	0,86	1,27	0,042
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01120	0,99	1,25	0,044
C11-O20	$\sigma$	0,99326	C2-C3	$\sigma^*$	0,00894	1,04	1,48	0,050
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01440	0,36	1,50	0,029
			C10-O23	$\sigma^*$	0,00828	1,44	1,28	0,054
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01021	0,87	1,48	0,045



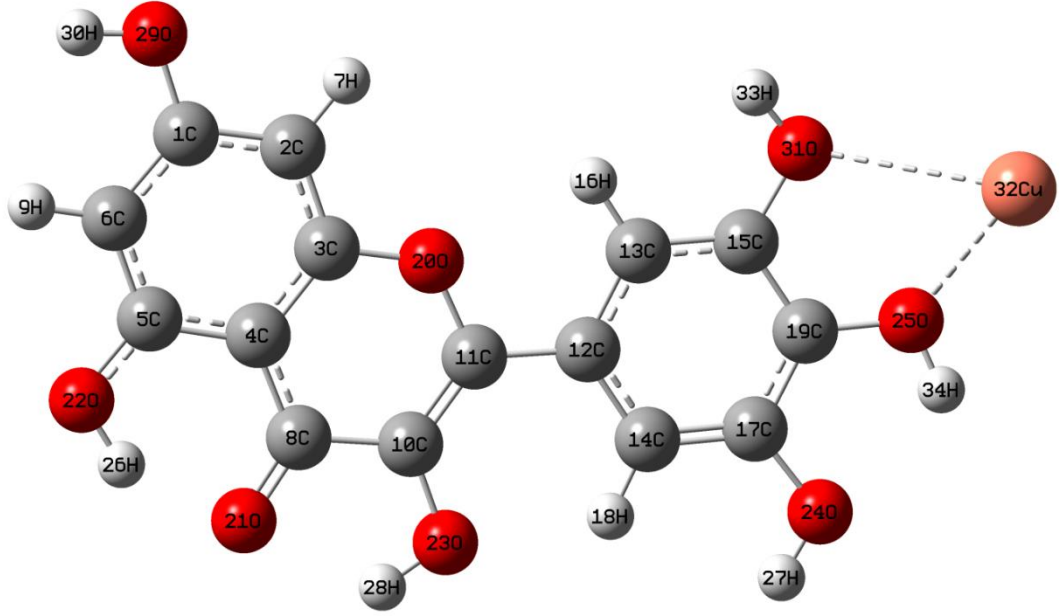
C12-C13	$\sigma$	0,98466	C10-C11	$\sigma^*$	0,01440	1,35	1,26	0,052
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01416	1,05	1,16	0,044
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01021	1,87	1,24	0,061
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01365	1,20	1,27	0,049
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00671	0,68	1,17	0,036
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00858	1,08	1,17	0,045
			C15-O31	$\sigma^*$	0,01115	2,38	1,05	0,063
	$\pi$	0,82669	C10-C11	$\pi^*$	0,15896	9,59	0,26	0,063
			C14-C17	$\pi^*$	0,20494	8,25	0,27	0,061
			C15-C19	$\pi^*$	0,22778	11,88	0,27	0,073
C12-C14	$\sigma$	0,98421	C11-C12	$\sigma^*$	0,01416	1,21	1,17	0,047
			C11-O20	$\sigma^*$	0,01055	1,25	1,02	0,045
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00942	1,87	1,24	0,061
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00671	1,06	1,17	0,045
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01120	1,22	1,26	0,050
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00858	0,82	1,17	0,039
			C17-O24	$\sigma^*$	0,01026	2,04	1,04	0,058
C13-C15	$\sigma$	0,98746	C11-C12	$\sigma^*$	0,01416	1,64	1,19	0,056
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00942	1,40	1,26	0,053
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00671	0,72	1,19	0,037
			C15-C19	$\sigma^*$	0,02113	1,74	1,25	0,059
			C15-O31	$\sigma^*$	0,01115	0,35	1,07	0,025
C13-H16	$\sigma$	0,98891	C19-O25	$\sigma^*$	0,01091	1,33	1,06	0,047
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00942	0,56	1,08	0,031
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01021	1,94	1,08	0,058
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01365	0,57	1,11	0,032
			C15-C19	$\sigma^*$	0,02113	2,22	1,06	0,061
C14-C17	$\sigma$	0,98818	C15-O31	$\sigma^*$	0,01115	0,29	0,89	0,020
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01416	1,57	1,19	0,055

			C12-C14	$\sigma^*$	0,01021	1,53	1,25	0,056
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00858	0,63	1,19	0,035
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02070	1,86	1,26	0,062
			C19-O25	$\sigma^*$	0,01091	2,16	1,06	0,061
	$\pi$	0,83587	C12-C13	$\pi^*$	0,23006	10,35	0,29	0,071
			C14-C17	$\pi^*$	0,20494	0,26	0,29	0,011
			C19-O25	$\pi^*$	0,01091	8,45	0,28	0,064
C14-H18	$\sigma$	0,98721	C12-C13	$\sigma^*$	0,00942	1,99	1,08	0,059
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01021	0,67	1,08	0,034
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01120	0,47	1,09	0,029
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02070	2,19	1,08	0,062
			C17-O24	$\sigma^*$	0,01026	0,34	0,88	0,022
C15-C19	$\sigma$	0,98875	C13-C15	$\sigma^*$	0,01365	1,84	1,30	0,062
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00671	1,06	1,19	0,045
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02070	1,69	1,26	0,059
			C17-O24	$\sigma^*$	0,01026	1,72	1,06	0,054
	$\pi$	0,80246	C12-C13	$\pi^*$	0,23006	8,90	0,29	0,065
			C14-C17	$\pi^*$	0,20494	11,70	0,29	0,074
C15-O31	$\sigma$	0,99482	C12-C13	$\sigma^*$	0,00942	0,68	1,45	0,040
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01365	0,60	1,48	0,038
			C15-C19	$\sigma^*$	0,02113	0,25	1,43	0,024
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02070	1,02	1,45	0,049
C17-C19	$\sigma$	0,98570	C14-C17	$\sigma^*$	0,01120	1,52	1,29	0,056
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00858	0,94	1,20	0,043
			C15-C19	$\sigma^*$	0,02113	1,51	1,25	0,055
			C15-O31	$\sigma^*$	0,01115	1,26	1,08	0,047
			C19-O25	$\sigma^*$	0,01091	0,39	1,07	0,026
			O24-H27	$\sigma^*$	0,00367	0,93	1,15	0,042
C17-O24	$\sigma$	0,99702	C12-C14	$\sigma^*$	0,01021	0,68	1,47	0,040

			C14-C17	$\sigma^*$	0,01120	0,47	1,48	0,033
			C15-C19	$\sigma^*$	0,02113	0,83	1,44	0,044
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02070	0,26	1,46	0,025
C19-O25	$\sigma$	0,99464	C13-C15	$\sigma^*$	0,01365	0,98	1,49	0,049
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01120	0,66	1,47	0,039
			C15-C19	$\sigma^*$	0,02113	0,31	1,44	0,027
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02070	0,48	1,46	0,033
O22-H26	$\sigma$	0,99346	C5-C6	$\sigma^*$	0,01124	2,86	1,30	0,077
O23-H28	$\sigma$	0,99268	C8-C10	$\sigma^*$	0,03003	0,29	1,21	0,024
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01440	3,24	1,31	0,083
O24-H27	$\sigma$	0,99413	C17-C19	$\sigma^*$	0,02070	2,48	1,29	0,072
O29-H30	$\sigma$	0,99458	C1-C2	$\sigma^*$	0,01088	2,32	1,31	0,070
O20	LP1	0,97911	C2-C3	$\sigma^*$	0,00894	0,43	1,11	0,028
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01619	3,45	1,09	0,077
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01440	2,84	1,13	0,072
			C10-O23	$\sigma^*$	0,00828	0,29	0,91	0,021
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01416	0,53	1,03	0,030
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00671	0,27	1,04	0,021
	LP2	0,87441	C3-C4	$\pi^*$	0,24448	15,51	0,35	0,100
			C10-C11	$\pi^*$	0,15896	13,89	0,37	0,092
O21	LP1	0,98194	C4-C8	$\sigma^*$	0,02451	1,85	1,21	0,060
			C8-C10	$\sigma^*$	0,03003	0,37	1,18	0,027
			O22-H26	$\sigma^*$	0,02938	2,73	1,14	0,071
			O23-H28	$\sigma^*$	0,01656	1,03	1,13	0,043
	LP2	0,92797	C4-C8	$\sigma^*$	0,02451	6,04	0,79	0,089
			C8-C10	$\sigma^*$	0,03003	7,90	0,76	0,100
			O22-H26	$\sigma^*$	0,02938	8,71	0,72	0,102
			O23-H28	$\sigma^*$	0,01656	2,18	0,71	0,051
O22	LP1	0,98694	C4-C5	$\sigma^*$	0,01749	3,77	1,09	0,081

O23	LP2	0,90765	C5-C6	$\pi^*$	0,18581	19,81	0,33	0,107
	LP1	0,98612	C8-C10	$\sigma^*$	0,03003	2,60	1,07	0,067
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00858	1,63	1,09	0,053
O24	LP2	0,93241	C10-C11	$\pi^*$	0,15896	15,49	0,34	0,096
	LP1	0,98981	C14-C17	$\sigma^*$	0,01120	3,13	1,16	0,076
O25	LP2	0,93762	C14-C17	$\pi^*$	0,20494	14,14	0,34	0,095
	LP1	0,98152	C15-C19	$\sigma^*$	0,02113	2,49	1,18	0,068
	LP2	0,88062	C15-C19	$\sigma^*$	0,02113	1,05	1,05	0,044
O29			C17-C19	$\sigma^*$	0,02070	4,22	1,06	0,089
	LP3	0,86696	C15-C19	$\pi^*$	0,22778	13,37	0,33	0,088
	LP1	0,98976	C1-C6	$\sigma^*$	0,01182	3,07	1,14	0,075
O31	LP2	0,92909	C1-C2	$\pi^*$	0,20364	15,26	0,35	0,098
	LP1	0,97120	C15-C19	$\sigma^*$	0,02113	1,62	1,24	0,057
	LP2	0,90840	C15-C19	$\pi^*$	0,22778	15,20	0,32	0,095
Co32	LP3	0,83864	C13-C15	$\sigma^*$	0,01365	4,15	1,00	0,088
			C15-C19	$\sigma^*$	0,02113	2,05	0,94	0,060
	LP1	0,99871	C17-C19	$\sigma^*$	0,02070	0,03	0,87	0,006
			C19-O25	$\sigma^*$	0,01091	0,11	0,67	0,011
	LP3	0,99512	C13-C15	$\sigma^*$	0,01365	0,14	0,90	0,014
			C15-O31	$\sigma^*$	0,01115	0,15	0,68	0,013
		C17-C19	$\sigma^*$	0,02070	0,16	0,87	0,015	
		C19-O25	$\sigma^*$	0,01091	0,39	0,66	0,021	

### 4.3.3 Mirisetin Cu<sup>+2</sup> Şelasyonu



Şekil 4.40: Mirisetin Cu<sup>+2</sup> molekülünün geometrik yapısı

Şekil 4.40'ta mirisetin Cu<sup>+2</sup> molekülünün atom numaraları belirlenmiş bir şekilde optimize edilmiş hali gösterilmiştir. Mirisetin Cu<sup>+2</sup> molekülü 34 atomdan oluşmaktadır.

Molekülün bağ uzunluğu ve bağ açıları gibi optimize edilmiş yapısal parametreleri sırasıyla Tablo 45 ve Tablo 46'da verilmiştir. Mirisetin Cu<sup>+2</sup> molekülü 27 bağ uzunluğu ve 38 bağ açısı ile tanımlanmıştır. Bağ uzunlukları incelendiğinde elde edilen sonuçların deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir. C-O bağ uzunlukları incelendiğinde C1-O29=1,36Å, C8=O21=1,26Å bağlarının deneysel sonuçlarla (Huheey, 1958), (Darwent, 1970), (Benson, 1965) eşit veya yakın değerlerde olduğu görülmektedir. (Deneysel sonuçlar: C-O=1,43Å, C=O=1,20Å C-C=1,54Å, C=C=1,34Å). Bakır atomunun oksijen oluşturduğu bağ uzunlukları ise sırasıyla O25-Cu32=1,75Å ve O31-Cu32=1,83Å olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 45:** Mirisetin Cu<sup>+2</sup> Bağ Uzunlukları

C1-O29	1,363	C5-O22	1,344	C13-C15	1,390
C1-C2	1,397	C8-O21	1,264	C14-C17	1,397
C1-C6	1,406	C8-C10	1,451	C15-C19	1,414
C2-C3	1,392	C10-C11	1,374	C15-O31	1,350
C3-O20	1,359	C10-O23	1,358	C17-C19	1,400
C3-C4	1,408	C11-C12	1,465	C17-O24	1,365
C4-C5	1,424	C11-O20	1,375	C19-O25	1,364
C4-C8	1,433	C12-C13	1,414	O25-Cu32	1,751
C5-C6	1,391	C12-C14	1,412	O31-Cu32	1,834

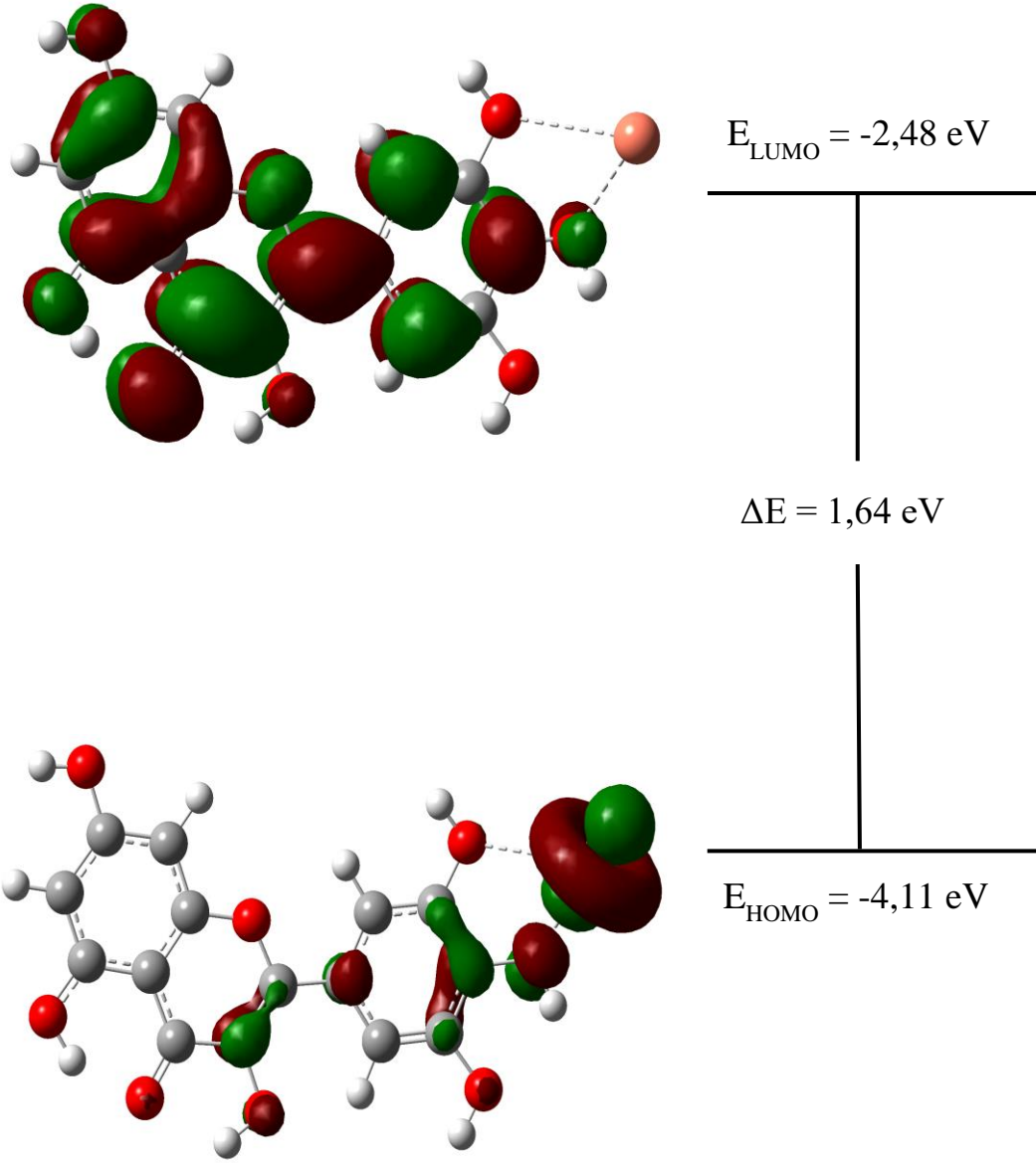
**Tablo 46:** Mirisetin Cu<sup>+2</sup> Bağ Açılıarı

C2-C1-C6	122,25	C4-C8-C10	117,05	C13-C15-C19	120,59
C2-C1-O29	116,48	C4-C8-O21	124,23	C13-C15-O31	124,09
C6-C1-O29	121,27	C10-C8-O21	11,73	C19-C15-O31	115,32
C1-C2-C3	117,60	C8-C10-C11	121,57	C14-C17-C19	119,10
C2-C3-C4	122,19	C8-C10-O23	114,58	C14-C17-O24	122,92
C2-C3-O20	117,44	C11-C10-O23	123,85	C19-C17-O24	117,98
C4-C3-O20	120,37	C10-C11-C12	128,90	C15-C19-C17	120,55
C3-C4-C5	118,71	C10-C11-O20	118,74	C15-C19-O25	115,54
C3-C4-C8	119,15	C12-C11-O20	112,36	C17-C19-O25	123,91
C5-C4-C8	122,14	C11-C12-C13	119,11	C3-O20-C11	123,13
C4-C5-C6	119,82	C11-C12-C14	120,75	C19-O25-Cu32	109,51
C4-C5-O22	120,28	C13-C12-C14	120,13	C15-O31-Cu32	107,61
C6-C5-O22	119,90	C12-C13-C15	119,06	O25-Cu32-O31	92,02
C1-C6-C5	119,43	C12-C14-C17	120,57		

Tablo 47 incelendiğinde  $E_{\text{HOMO}} = -4,11$  eV ve  $E_{\text{LUMO}} = -2,48$  eV ve  $\Delta E = 1,64$  eV olduğu görülmektedir. HOMO-LUMO enerji farkının düşük olması yapının daha az kararlı olduğunu göstermektedir. Mirisetin Cu<sup>+2</sup>, HOMO-LUMO şekilleri (Şekil 4.41) incelendiğinde HOMO yerleşiminin bakır atomu üzerinde ve LUMO yerleşiminin C, B, A halkaları üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Dolayısıyla olası bir elektron transferinin bakır atomundan C, B, A halkalarına doğru olacağı görülmektedir. Kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık değerlerine bakıldığında, kimyasal sertlik değerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum moleküldeki yük transferinin daha kolay bir şekilde meydana geleceğini göstermektedir.

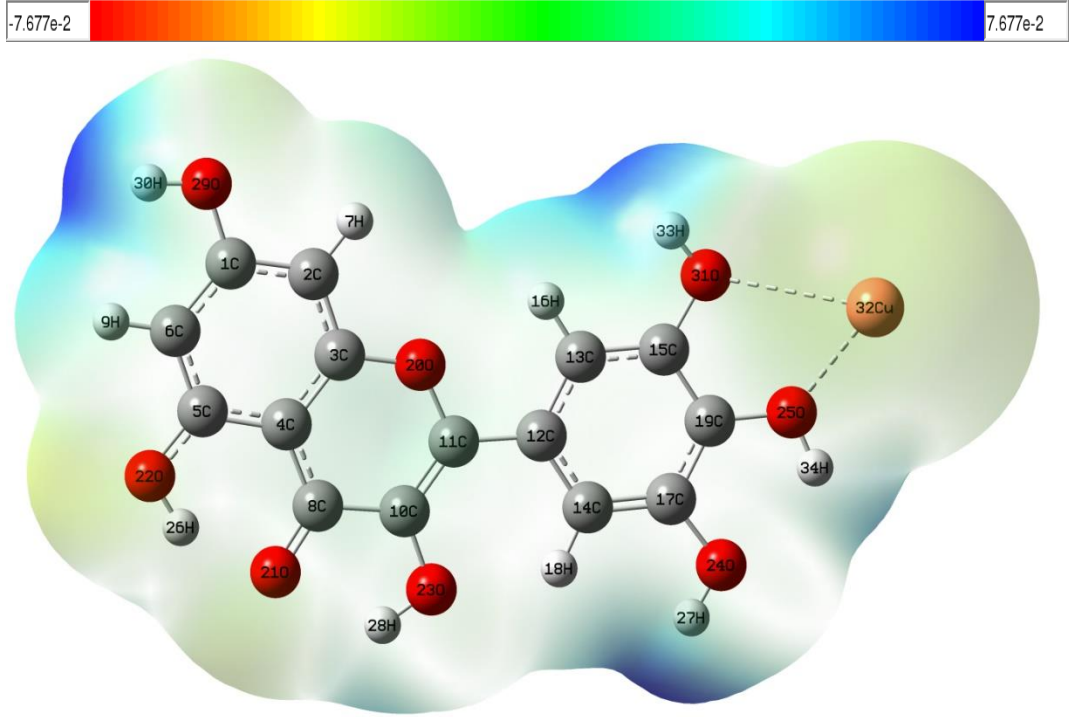
**Tablo 47:** Mirisetin Cu<sup>+2</sup> molekölü elektronik yapı parametreleri

Molekül	Mirisetin Cu <sup>+2</sup>
Multiplicity	2
HOMO (eV)	-4,11
LUMO (eV)	-2,48
$\Delta E$ (eV)	1,64
I (eV)	4,11
A (eV)	2,48
$\chi$ (eV)	3,30
$\eta$ (eV)	0,82
$\sigma$ (eV)	1,22
$\mu$ (eV)	-3,30
$\omega$ (eV)	6,63



Şekil 4.41: Mirisetin Cu<sup>2+</sup> molekülünün HOMO-LUMO gösterimi





**Şekil 4.42:** Mirisetin  $\text{Cu}^{+2}$  molekülünün ESP gösterimi

Şekil 4.42 Mirisetin\_  $\text{Cu}^{+2}$  yapısı ESP haritasında elektrofilik bölgelerin genellikle O-H (O29-H30, O24-H27, O31-H33) bağları üzerinde olduğu görülmektedir. Nükleofilik bölgelerin ise bakır atomu etrafında O22-H26 etrafında olduğu görülmektedir.

Tablo 48’de NBO analizleri incelendiğinde en önemli etkileşimlerin  $\pi^*(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C5-C6}) = 145,82$  kcal/mol, anti-  $\pi \rightarrow$  anti  $\pi$  orbitallerinde olduğu görülmektedir. Molekül içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  etkileşimlerine bakıldığında en önemli etkileşimlerin  $\pi(\text{C1-C2}) \rightarrow \pi^*(\text{C3-C4}) = 14,96$  kcal/mol,  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C5-C6}) = 12,30$  kcal/mol,  $\pi(\text{C3-C4}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-O21}) = 18,27$  kcal/mol,  $\pi(\text{C5-C6}) \rightarrow \pi^*(\text{C1-C2}) = 14,09$  kcal/mol,  $\pi(\text{C10-C11}) \rightarrow \pi^*(\text{C8-O21}) = 10,83$  kcal/mol,  $\pi(\text{C12-C13}) \rightarrow \pi^*(\text{C15-O31}) = 17,95$  kcal/mol,  $\pi(\text{C14-C17}) \rightarrow \pi^*(\text{C19-O25}) = 210,27$  kcal/mol, olduğu görülmektedir. Yapıdaki LP (lone pair) orbitallerindeki elektronların ise  $\pi^*$  orbitallerine doğru etkileşim gösterdiği bir diğer deyişle Oksijen atomlarındaki LP elektronlarının C-C bağlarındaki anti- $\pi$  orbitallerine doğru etkileşim gösterdiği görülmektedir. Buradaki en önemli etkileşimler ise  $\text{LP2}(\text{O20}) \rightarrow \pi^*(\text{C3-C4}) = 15,50$

kcal/mol, LP2 (O20)→ $\pi^*$ (C10-C11) =12,84 kcal/mol, LP2 (O22)→ $\pi^*$ (C5-C6) =20,01 kcal/mol, LP2 (O23)→ $\pi^*$ (C10-C11) =17,98 kcal/mol, LP2 (O24)→ $\pi^*$ (C14-C17) =17,31 kcal/mol, LP2 (O29)→ $\pi^*$ (C1-C2) =15,66 kcal/mol, olarak öne çıkmaktadır.

**Tablo 48:** Mirisetin Cu<sup>+2</sup> NBO Analizi

Verici	Type	ED/e	Alici	Type	ED/e	E <sup>2</sup> (kcalmol <sup>-1</sup> )	E <sub>i</sub> -E <sub>j</sub> (a,u)	F <sub>ij</sub> (a,u)
C1-C2	σ	0,98538	C1-C6	σ*	0,01185	1,55	1,26	0,056
			C2-C3	σ*	0,00888	1,12	1,28	0,048
			C2-H7	σ*	0,00538	0,73	1,19	0,037
			C3-O20	σ*	0,01385	2,32	1,07	0,063
			C6-H9	σ*	0,00585	0,99	1,17	0,043
			O29-H30	σ*	0,00386	1,02	1,14	0,043
C1-C6	π	0,82755	C1-C2	π*	0,20335	1,55	0,28	0,027
			C3-C4	π*	0,24753	14,96	0,27	0,083
			C5-C6	π*	0,18279	6,15	0,28	0,053
C1-C6	σ	0,98937	C1-C2	σ*	0,01091	1,73	1,27	0,059
			C2-H7	σ*	0,00538	0,99	1,19	0,043
			C5-C6	σ*	0,01117	1,22	1,28	0,050
			C5-O22	σ*	0,00886	1,90	1,10	0,058
			C6-H9	σ*	0,00585	0,65	1,17	0,035
C1-O29	σ	0,99726	C1-C2	σ*	0,01091	0,28	1,48	0,026
			C1-C6	σ*	0,01185	0,33	1,47	0,028
			C2-C3	σ*	0,00888	0,74	1,50	0,042
			C5-C6	σ*	0,01117	0,63	1,49	0,039
C2-C3	σ	0,98620	C1-C2	σ*	0,01091	1,04	1,27	0,046
			C1-O29	σ*	0,01072	1,76	1,07	0,055
			C2-H7	σ*	0,00538	0,76	1,20	0,038
			C3-C4	σ*	0,01629	1,98	1,26	0,063
			C4-C8	σ*	0,02431	1,25	1,23	0,050
			C11-O20	σ*	0,01078	1,49	1,06	0,050
C2-H7	σ	0,98772	C1-C2	σ*	0,01091	0,59	1,08	0,032
			C1-C6	σ*	0,01185	2,10	1,07	0,060
			C1-O29	σ*	0,01072	0,44	0,88	0,025

			C2-C3	$\sigma^*$	0,00888	0,60	1,09	0,032
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01629	2,27	1,06	0,062
			C3-O20	$\sigma^*$	0,01385	0,44	0,88	0,025
C3-C4	$\sigma$	0,98562	C2-C3	$\sigma^*$	0,00888	1,87	1,29	0,062
			C2-H7	$\sigma^*$	0,00538	0,98	1,19	0,043
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01760	1,59	1,24	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02431	1,44	1,23	0,053
			C5-O22	$\sigma^*$	0,00886	1,51	1,10	0,052
			C8-O21	$\sigma^*$	0,00563	1,62	1,23	0,057
	$\pi$	0,80733	C1-C2	$\pi^*$	0,20335	6,14	0,29	0,053
			C3-C4	$\pi^*$	0,24753	1,72	0,28	0,028
			C5-C6	$\pi^*$	0,18279	12,30	0,29	0,075
			C8-O21	$\pi^*$	0,19314	18,27	0,26	0,087
C3-O20	$\sigma$	0,99503	C1-C2	$\sigma^*$	0,01091	0,61	1,50	0,038
			C2-C3	$\sigma^*$	0,00888	0,30	1,51	0,027
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01629	0,33	1,48	0,028
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01760	0,78	1,46	0,043
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01425	0,78	1,43	0,042
C4-C5	$\sigma$	0,98573	C3-C4	$\sigma^*$	0,01629	1,74	1,24	0,059
			C3-O20	$\sigma^*$	0,01385	1,90	1,06	0,057
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02431	1,56	1,21	0,055
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01117	1,49	1,27	0,055
			C6-H9	$\sigma^*$	0,00585	1,11	1,16	0,046
			C8-C10	$\sigma^*$	0,03082	1,02	1,17	0,044
C4-C8	$\sigma$	0,98677	C2-C3	$\sigma^*$	0,00888	1,31	1,27	0,052
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01629	1,57	1,24	0,056
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01760	1,45	1,23	0,053
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01117	1,07	1,27	0,047
			C8-C10	$\sigma^*$	0,03082	0,71	1,17	0,037

C5-C6	$\sigma$	0,98748	C8-O21	$\sigma^*$	0,00563	0,61	1,22	0,034
			C10-O23	$\sigma^*$	0,00816	1,14	1,07	0,044
			C1-C6	$\sigma^*$	0,01185	1,21	1,26	0,049
			C1-O29	$\sigma^*$	0,01072	1,89	1,07	0,057
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01760	1,55	1,24	0,055
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02431	1,42	1,23	0,053
			C5-O22	$\sigma^*$	0,00886	0,27	1,10	0,022
			C6-H9	$\sigma^*$	0,00585	0,77	1,18	0,038
C5-O22	$\pi$	0,84703	O22-H26	$\sigma^*$	0,02803	0,93	1,16	0,042
			C1-C2	$\pi^*$	0,20335	14,09	0,28	0,082
			C3-C4	$\pi^*$	0,24753	5,98	0,27	0,054
			C5-C6	$\pi^*$	0,18279	1,30	0,28	0,025
C5-O22	$\sigma$	0,99710	C1-C6	$\sigma^*$	0,01185	0,72	1,47	0,041
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01629	0,82	1,46	0,044
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01760	0,40	1,45	0,031
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01117	0,50	1,49	0,034
C6-H9	$\sigma$	0,98783	C1-C2	$\sigma^*$	0,01091	2,05	1,09	0,060
			C1-C6	$\sigma^*$	0,01185	0,43	1,08	0,027
			C1-O29	$\sigma^*$	0,01072	0,35	0,88	0,022
			C4-C5	$\sigma^*$	0,01760	2,21	1,05	0,061
			C5-C6	$\sigma^*$	0,01117	0,59	1,10	0,032
			C5-O22	$\sigma^*$	0,00886	0,36	0,92	0,023
C8-C10	$\sigma$	0,98883	C4-C5	$\sigma^*$	0,01760	1,60	1,22	0,056
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02431	0,81	1,21	0,040
			C8-O21	$\sigma^*$	0,00563	0,28	1,21	0,023
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01455	1,56	1,27	0,056
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01425	1,93	1,18	0,060
C8-O21	$\sigma$	0,99697	C3-C4	$\sigma^*$	0,01629	0,69	1,56	0,042
			C4-C8	$\sigma^*$	0,02431	0,93	1,53	0,048

			C8-C10	$\sigma^*$	0,03082	0,57	1,48	0,037
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01455	0,75	1,59	0,044
			O22-H26	$\sigma^*$	0,02803	0,25	1,46	0,024
	$\pi$	098530	C3-C4	$\pi^*$	0,24753	2,15	0,38	0,041
			C10-C11	$\pi^*$	0,15096	2,92	0,39	0,046
C10-C11	$\sigma$	0,98982	C8-C10	$\sigma^*$	0,03082	1,22	1,23	0,049
			C8-O21	$\sigma^*$	0,00563	0,88	1,28	0,042
			C10-O23	$\sigma^*$	0,00816	0,47	1,12	0,029
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01425	1,90	1,25	0,062
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00941	0,78	1,35	0,041
			O23-H28	$\sigma^*$	0,01747	0,79	1,19	0,039
	$\pi$	0,86912	C8-O21	$\pi^*$	0,19314	10,83	0,28	0,072
			C12-C13	$\pi^*$	0,13904	8,44	0,34	0,067
C10-O23	$\sigma$	0,99592	C4-C8	$\sigma^*$	0,02431	0,77	1,43	0,042
			C8-C10	$\sigma^*$	0,03082	0,26	1,38	0,024
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01455	0,70	1,49	0,041
			C11-O20	$\sigma^*$	0,01078	1,12	1,25	0,047
C11-C12	$\sigma$	0,98646	C3-O20	$\sigma^*$	0,01385	1,48	1,04	0,050
			C8-C10	$\sigma^*$	0,03082	1,16	1,15	0,047
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01455	1,70	1,26	0,058
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00941	1,30	1,27	0,051
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01083	0,95	1,21	0,043
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01741	1,01	1,25	0,045
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01087	0,86	1,29	0,042
C11-O20	$\sigma$	0,99321	C2-C3	$\sigma^*$	0,00888	1,03	1,48	0,049
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01455	0,36	1,49	0,029
			C10-O23	$\sigma^*$	0,00816	1,45	1,28	0,054
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01083	0,89	1,44	0,045
C12-C13	$\sigma$	0,98665	C10-C11	$\sigma^*$	0,01455	1,36	1,27	0,052

			C11-C12	$\sigma^*$	0,01425	1,25	1,18	0,048
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01083	1,79	1,22	0,059
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01741	1,01	1,26	0,045
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00702	0,75	1,19	0,038
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00899	0,93	1,18	0,042
			C15-O31	$\sigma^*$	0,00744	1,62	1,19	0,056
	$\pi$	0,85796	C10-C11	$\pi^*$	0,15096	7,60	0,26	0,057
			C12-C13	$\pi^*$	0,13904	0,58	0,29	0,016
			C14-C17	$\pi^*$	0,10981	5,14	0,29	0,049
			C15-O31	$\pi^*$	0,15204	17,95	0,26	0,086
C12-C14	$\sigma$	0,98376	C11-C12	$\sigma^*$	0,01425	0,99	1,15	0,043
			C11-O20	$\sigma^*$	0,01078	1,36	1,00	0,047
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00941	1,80	1,26	0,060
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00702	1,14	1,16	0,040
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01087	1,26	1,28	0,051
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00899	0,67	1,16	0,035
			C17-O24	$\sigma^*$	0,01079	2,31	1,03	0,062
C13-C15	$\sigma$	0,98814	C11-C12	$\sigma^*$	0,01425	1,78	1,17	0,058
			C12-C13	$\sigma^*$	0,00941	1,47	1,27	0,055
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00702	0,54	1,18	0,032
			C15-C19	$\sigma^*$	0,03899	0,72	1,13	0,037
			C15-O31	$\sigma^*$	0,00744	0,60	1,18	0,034
			C19-O25	$\sigma^*$	0,00613	1,06	1,19	0,045
C13-H16	$\sigma$	0,98860	C12-C13	$\sigma^*$	0,00941	0,69	1,10	0,035
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01083	2,25	1,04	0,061
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01741	0,44	1,07	0,028
			C15-C19	$\sigma^*$	0,03899	2,16	0,96	0,058
			C15-O31	$\sigma^*$	0,00744	0,26	1,00	0,021
C14-C17	$\sigma$	0,99054	C11-C12	$\sigma^*$	0,01425	1,34	1,21	0,051

			C12-C14	$\sigma^*$	0,01083	1,50	1,25	0,055
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00899	0,79	1,22	0,039
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02752	1,48	1,22	0,054
			C19-O25	$\sigma^*$	0,00613	1,18	1,23	0,048
	$\pi$	0,89505	C12-C13	$\pi^*$	0,13904	9,59	0,31	0,070
			C14-C17	$\pi^*$	0,10981	0,36	0,31	0,013
			C19-O25	$\pi^*$	0,08406	10,27	0,28	0,068
C14-H18	$\sigma$	0,98739	C12-C13	$\sigma^*$	0,00941	1,77	1,11	0,056
			C12-C14	$\sigma^*$	0,01083	0,49	1,05	0,029
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01087	0,67	1,13	0,035
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02752	2,49	1,02	0,064
			C17-O24	$\sigma^*$	0,01079	0,37	0,89	0,023
C15-C19	$\sigma$	0,98913	C13-C15	$\sigma^*$	0,01741	0,79	1,22	0,039
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00702	1,03	1,15	0,044
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02752	0,58	1,16	0,033
			C17-O24	$\sigma^*$	0,01079	1,51	1,02	0,050
C15-O31	$\sigma$	0,99694	C12-C13	$\sigma^*$	0,00941	0,61	1,56	0,039
			C13-C15	$\sigma^*$	0,01741	0,76	1,53	0,044
			C15-C19	$\sigma^*$	0,03899	0,28	1,42	0,025
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02752	0,60	1,47	0,038
	$\pi$	0,96129	C12-C13	$\pi^*$	0,13904	3,09	0,38	0,046
			C19-O25	$\pi^*$	0,08406	4,09	0,35	0,049
C17-C19	$\sigma$	0,98536	C14-C17	$\sigma^*$	0,01087	1,45	1,29	0,055
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00899	1,13	1,17	0,046
			C15-C19	$\sigma^*$	0,03899	0,49	1,13	0,030
			C15-O31	$\sigma^*$	0,00744	1,04	1,18	0,044
			C19-O25	$\sigma^*$	0,00613	0,56	1,19	0,033
			O24-H27	$\sigma^*$	0,00399	1,02	1,12	0,043
C17-O24	$\sigma$	0,99700	C12-C14	$\sigma^*$	0,01083	0,80	1,44	0,043



			C14-C17	$\sigma^*$	0,01087	0,58	1,52	0,038
			C15-C19	$\sigma^*$	0,03899	0,74	1,36	0,041
C19-O25	$\sigma$	0,99716	C13-C15	$\sigma^*$	0,01741	0,53	1,56	0,037
			C14-C17	$\sigma^*$	0,01087	0,56	1,61	0,038
			C15-C19	$\sigma^*$	0,03899	0,39	1,45	0,030
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02752	0,57	1,50	0,037
	$\pi$	0,96082	C14-C17	$\pi^*$	0,10981	3,98	0,39	0,052
			C15-O31	$\pi^*$	0,15204	4,29	0,36	0,053
O22-H26	$\sigma$	0,99350	C5-C6	$\sigma^*$	0,01117	2,84	1,30	0,077
O23-H28	$\sigma$	0,99250	C8-C10	$\sigma^*$	0,03082	0,31	1,20	0,025
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01455	3,31	1,31	0,083
O24-H27	$\sigma$	0,99388	C17-C19	$\sigma^*$	0,02752	2,43	1,23	0,070
O29-H30	$\sigma$	0,99454	C1-C2	$\sigma^*$	0,01091	2,32	1,30	0,070
O20	LP1	0,97894	C2-C3	$\sigma^*$	0,00888	0,43	1,11	0,028
			C3-C4	$\sigma^*$	0,01629	3,47	1,08	0,078
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01455	2,87	1,12	0,072
			C10-O23	$\sigma^*$	0,00816	0,29	0,91	0,021
			C11-C12	$\sigma^*$	0,01425	0,53	1,03	0,030
			C13-H16	$\sigma^*$	0,00702	0,28	1,04	0,022
	LP2	0,87781	C3-C4	$\pi^*$	0,24753	15,50	0,35	0,100
			C10-C11	$\pi^*$	0,15096	12,84	0,36	0,088
O21	LP1	0,98194	C4-C8	$\sigma^*$	0,02431	1,77	1,21	0,059
			C8-C10	$\sigma^*$	0,03082	0,41	1,17	0,028
			O22-H26	$\sigma^*$	0,02803	2,68	1,14	0,070
			O23-H28	$\sigma^*$	0,01747	1,10	1,13	0,045
	LP2	0,92801	C4-C8	$\sigma^*$	0,02431	6,17	0,79	0,091
			C8-C10	$\sigma^*$	0,03082	8,01	0,75	0,100
			C10-C11	$\sigma^*$	0,01455	0,26	0,86	0,019
			O22-H26	$\sigma^*$	0,02803	8,10	0,72	0,099

			O23-H28	$\sigma^*$	0,01747	2,40	0,71	0,054
O22	LP1	098692	C4-C5	$\sigma^*$	0,01760	3,79	1,09	0,081
	LP2	0,90578	C5-C6	$\pi^*$	0,18279	20,01	0,33	0,107
O23	LP1	0,98588	C8-C10	$\sigma^*$	0,03082	2,61	1,07	0,067
			C14-H18	$\sigma^*$	0,00899	1,72	1,09	0,055
	LP2	0,91696	C10-C11	$\pi^*$	0,15096	17,98	0,34	0,102
O24	LP1	0,98955	C14-C17	$\sigma^*$	0,01087	3,16	1,19	0,078
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02752	0,29	1,09	0,023
	LP2	0,91744	C14-C17	$\pi^*$	0,10981	17,31	0,35	0,100
O25	LP1	0,98212	C15-C19	$\sigma^*$	0,03899	3,01	1,08	0,073
	LP2	0,90691	C15-C19	$\sigma^*$	0,03899	3,42	0,81	0,068
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02752	6,99	0,86	0,101
O29	LP1	0,98965	C1-C6	$\sigma^*$	0,01185	3,11	1,14	0,075
	LP2	0,92604	C1-C2	$\pi^*$	0,20335	15,66	0,34	0,099
O31	LP1	1,97675	C15-C19	$\sigma^*$	0,03899	3,10	1,07	0,073
	LP2	0,98059	C13-C15	$\sigma^*$	0,01741	5,90	0,93	0,097
			C15-C19	$\sigma^*$	0,03899	3,23	0,82	0,067
C3-C4	$\pi^*$		C5-C6	$\pi^*$	0,18279	145,82	0,01	0,079
Cu32	LP1	0,99753	C13-C15	$\sigma^*$	0,01741	0,03	0,77	0,006
			C15-O31	$\sigma^*$	0,00744	0,09	0,70	0,010
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02752	0,03	0,70	0,005
			C19-O25	$\sigma^*$	0,00613	0,06	0,71	0,008
	LP2	0,99578	C15-O31	$\sigma^*$	0,00744	0,05	0,69	0,008
			C19-O25	$\sigma^*$	0,00613	0,11	0,71	0,011
	LP3	0,99577	C15-O31	$\sigma^*$	0,00744	0,33	0,22	0,012
			C19-O25	$\sigma^*$	0,00613	0,32	0,22	0,011
	LP4	0,99330	C13-C15	$\sigma^*$	0,01741	0,07	0,77	0,009
			C15-O31	$\sigma^*$	0,00744	0,13	0,70	0,012
			C17-C19	$\sigma^*$	0,02752	0,07	0,70	0,009

		C19-O25	$\sigma^*$	0,00613	0,10	0,71	0,011
LP5	0,94811	C15-O31	$\sigma^*$	0,00744	0,34	0,21	0,011
		C19-O25	$\sigma^*$	0,00613	0,44	0,21	0,012

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, kuersetin, luteolin ve mirisetin moleküllerinin ve bu moleküllerin  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  iyonlarıyla etkileşim yaptıklarındaki elektronik özelliklerini incelendi. Giriş bölümünde bahsedildiği üzere, bu moleküllerin metal iyonlarıyla etkileşim yapabileceği üç bölge vardır. Bu moleküller için üç bölgeden hangisinde metal iyonlarıyla etkileşiminin uygun olacağına karar verebilmek için ESP yüzeylerine bakıldı. ESP gösterimine göre, metal iyonlarının etkileşimlerinin B halkası tarafından yapılmasının daha uygun olacağı görüldü. Bunun sebebi ise B halkasına bağlı O-H gruplarının bulunduğu bölgenin teorik hesaplama sonucunda elde edilen üç-boyutlu gösterimde artı potansiyelde olmasıdır. Bu yüzden bu bölgeler elektrofilik özellik göstermesi beklenmektedir. Ayrıca, molekülün anti-oksidan özelliklerinin ortaya çıkarılması O-H gruplarının varlığı ile doğrudan ilgili olduğundan metal iyonlarının B halkası tarafına eklenmesinin en uygun olduğu düşünülmüştür. Bu yüzden metal iyonları ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ) ile molekül (kuersetin, mirisetin ve luteolin) etkileşimi bu bölgeden yapılmıştır. Ayrıca, moleküllerin ESP haritaları incelendiğinde metal iyonu bağlanmadan önce elektrofilik bölgenin, metal iyonu bağlandıktan sonra nükleofilik duruma geçtiği ve elektrofilik bölgelerin yer değiştirdiği görülmektedir. Bunun anlamı ise metal iyonu bağlı bölgelerin elektronca zengin bölgeler olduğu ve olası bir bağlanmanın diğer artı potansiyelde bulunan kısımlardan olabileceğini göstermektedir. Bu durum aynı zamanda, kimyasal sertlik değerleri ile de belirlenmektedir. Kimyasal olarak sert olan molekülde yük yoğunluğu fazladır. Bu durumda da kimyasal sertliği en yüksek bileşik, luteolin  $\text{Cu}^{+2}$ 'dir.

Molekül yapılarının elektronik parametreleri incelendiğinde, en dikkat çekici değişimler  $\Delta E$  parametresi değerlerinde görüldü.  $\Delta E$  değeri molekülün HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkıdır. Bu fark, molekülün iletkenliği hakkında bilgi verir. Bu orbitaller arasındaki farkın, düşük olması iletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki mesafenin daha kısa olması ve elektron alış-verişinin daha kolay gerçekleşmesi anlamına gelir. Başka bir ifadeyle, molekülün iletkenliği hakkında bilgi verir. HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark küçüldükçe, iletkenliği artmakta, buna karşın fark büyüdükçe molekül elektriksel açıdan daha yalıtkan

diyebiliriz. Bizim bulgularımızda, kuersetin  $Fe^{+2}$ , mirisetin  $Fe^{+2}$ , luteolin  $Fe^{+2}$  bileşiklerinin  $\Delta E$  değerleri incelediğimiz diğer bileşiklere göre daha küçüktür. Dolayısıyla, kuersetin  $Fe^{+2}$ , mirisetin  $Fe^{+2}$ , luteolin  $Fe^{+2}$  bileşikleri, incelediğimiz diğer bileşiklere göre daha iletkenlerdir. Yapıların HOMO-LUMO enerji diyagramları incelendiğinde ise; LUMO orbitallerinin simetrik olarak molekül boyunca dağıldığı, HOMO orbitallerinin ise metal iyonunun etkileşim yaptığı atom üzerinde olduğu görülmektedir.

Moleküllerin NBO analizi, bağlar arasında meydana gelen elektron transferleri ve molekül içi ve moleküller arası bağlanmanın nasıl olduğu açıklamak için yapılmıştır. Buna göre;  $Fe^{+2}$  iyonu bağlı yapıların yük transferlerindeki değerlerinin diğer yapılara nazaran daha yüksek enerjili olması da bu yapıların daha az kararlı yapılar olduğu ve iletkenlik durumlarının diğer yapılara göre daha fazla olduğu söylenebilir. Bu durumda; NBO analizinden elde edilen sonuçlar ile HOMO-LUMO orbital analizinden elde edilen sonuçlar birbiriyle uyumaktadır.

Bu tez çalışmasında; kuersetin, mirisetin ve luteolin bileşiklerinin ve  $Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Fe^{+2}$  iyonlarıyla etkileşimlerinin elektronik özellikleri incelenmiş olup biyolojik bazlı iletkenler ile ilgili yapılacak çalışmalarla malzeme ve molekül fiziğine önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

Aguirre L., Arias N., Macarulla M. T., Gracia A., Portillo M. P., “Beneficial effects of quercetin on obesity and diabetes”, *Open Nutraceuticals J.*, 4,189–198, (2011).

Ballantyne, B., “Optalmic Effects of Oximes: A Review”, *Vet. Hum. Toxicol.*, 33, 151-154, (1991).

Benson, S. W., “Bond Energies”, *Journal Chem Educ.*, 42, 502, (1965).

Birman, H., “Bitkisel Flavonoid Bileşiklerinin Biyoaktiviteleri Ve Muhtemel Etki Mekanizmaları”, *İst Tıp Fak Derg.*, 75:3, (2012).

Cao, G., Sofic, E., And Prior, R., “Antioxidant and Prooxidant Behavior of flavonoids: stucture-activity relationships”, *Free Radical Biology & Medicine*, 22, 749-760, (1997).

Cheng IF, Breen K., “On the ability of four flavonoids baicilein, luteolin, naringenin and quercetin to supress the Fenton reaction of the iron-ATP complex”, *Biometals*, 13., 77-83, (2000).

Cottrell, T. L., “The Strengths of Chemical Bonds”, 2nd ed., *Huheey*, A-21-A34, Butterworths, London, (1958).

Cox J. P., Kumarasamy Y., Nahar L., Satyajit D. Sarkera, Shoeb M., “Luteolin”, *Acta Crystallographica*, 59, 975-977, (2003).

Darwent, B. deB., “National Standart Reference Data Series”, *National Bureau of Standarts*, No:31, Washington DC, (1970).

Davis, J. M., Murphy, E. A., Carmichael, M. D., “Effects of the dietary flavonoid quercetin upon performance and health”, *Curr Sports Med Rep.*, 8(4)., 206-213, (2009).

Dernek, S., Ikizler M., Erkasap N., Ergun B., Koken T., Yılmaz K., Sevin B., Kaygısız Z., Kural T., “Cardioprotection with resveratrol pretreatment: improved beneficial effects over standard treatment in rat hearts after global ischemia”, *Scand Cardiovasc J.*, 84, 245- 54, (2004).

Erdem, S. S., “Organik Kimyada Teorik Yöntemler”, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Programı Ders Notları*, 113, (2007).

Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M. J., Heyd, J. J., Brothers, E. N., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T. A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A. P., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B., Fox, D. J., "Gaussian 16, Revision B.01", *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT., (2016).

Fukui, K., "Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions", *Science*, 218(4574), 747-754, (1982).

Glendening, E. D., Reed, A. E., Carpenter, J. E., and Weinhold, F., "NBO 3.0 Program Manual", *Am. Chem. Soc.*, 102, 7211-7218, (1980).

Günay, N., Pir, H., Atalay, Y., "L-Asparaginyum Pikrat Molekülünün Apektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi", *SAÜ Fen Edebiyat Dergisi*, 1,(2011).

Hanasaki, Y., Ogawa, S., Fukui, S., "The correlation between active oxygen scavenging and antioxidative effects of flavonoids", *Free Radical Biology & Medicine*. 16, 845-850, (1994).

Heim, K. E., Tagliaferro, A. R. and Bobilya, D. J., "Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships", *Journal of Nutritional Biochemistry*, 13, 572-584, (2002).

Hohenberg, P., and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, 864B, (1964).

Jensen, F., "Introduction to Computational Chemistry", New York., *John Wiley and Sons Inc.*, (1999).

Kara, İ., Kiraz, A. Ö., Çetişli, H., Donat, R., Kolsuz, N., "Theoretical Calculation On a Compound Formed by Methyl Alcohol and Simmondsin", *International Journal Of Secondary Metabolite*, Vol. 3, (1), 39-48, (2016).

Karayel, A., "1,2,4-Triazol Benzimidazol Türevlerinin Kristal Yapıları ve Yapı Aktivite İlişkilerinin X ışınlarıyla ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle İncelenmesi", Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2010).

Kasprzak, M., M., Erxleben, A., Ochocki, J., "Properties and Application of Flavonoid Metal Complexes", *RSC Adv.*, 5, 45853, (2015).

Kohn, W., and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, 1133A, (1965).

Libretexts, "Electrostatic Potential Maps", [online] (29 Haziran 2019), [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Chemical\\_Bonding/Fundamentals\\_of\\_Chemical\\_Bonding/Electrostatic\\_Potential\\_maps](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Chemical_Bonding/Fundamentals_of_Chemical_Bonding/Electrostatic_Potential_maps), (2019).

Lv, P., Li, H., Xue, J., Shi, L., Zhu, H., "Synthesis and biological evaluation of novel luteolin derivatives as antibacterial agents", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 908-914, (2009).

Ong, K.C., Khoo, H., "Biological effects of myricetin", *General Pharmacology*, 29, 121-126, (1997).

Pearson, R. G., "Absolute electronegativity and Hardness: Applications to Organic Chemistry", *The Journal of Organic Chemistry*, 54, 1423-1430, (1989).

Pearson, R. G., "Absolute electronegativity and Hardness Correlated With Molecular Orbital Theory", *Proceeding of the National Academic of Sciences*, 83, 8440-8441, (1986).

Pulay, P., "Ab initio Calculation of Force Constants and Equilibrium Geometries", *I. Theory, Mol. Phys.*, 17, 197, (1969).

Reed, A. E., Curtiss, L. A., Weinhold, F., Intermolecular interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor viewpoint, *Chem. Rev.*, 88(6), 899-926, (1988).

Schwenke, D. W., Truhlar, D. G., "Systematic study of basis set superposition errors in the calculated interaction energy of two hf molecules", *Journal of Chmical Physics*, 82, 5, 2418-2427, (1985).



Shaanxi NHK Technology Co., Ltd., “What are the health benefits of luteolin”, (Jun 22, 2016), <http://tr.gmp-factory.com/info/what-are-the-health-benefits-o-897317.html>, (2016).

Szabo, A., Ostlund, N. S., “Modern Quantum Chemistry”, *Dover Publications*, New York, 10-45, (1996).

Xi'an Natural Field Bio-Technique Co., Ltd., “Luteolin benefits & side effects”, (Sept. 04, 2017), <http://tr.nfnatural.com/info/luteolin-benefits-side-effects-20793350.html> , (2017).

## 7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : FATİH YALÇIN

Doğum Yeri ve Tarihi : AKDAĞMADENİ / 05.04.1987

Lisans Üniversite : PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ

Elektronik posta : fatihyalcin6635@gmail.com

İletişim Adresi : 693/16 Sk. No:4 D:4 Göksu Mah. Buca/İZMİR