



Türk Doğa ve Fen Dergisi Turkish Journal of Nature and Science

<http://www.bingol.edu.tr/dergiler/turk-doga-ve-fen-dergisi.aspx>



Sıvı fazda Timin molekülünün yapısının belirlenmesi ve radikallerinin ESR parametrelerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile hesaplanması

Levent ATEŞ^{*1,2}, Ayhan ÖZMEN^{1,2}, Ömer DERELİ³

Özet

Bu çalışmada DNA biyosentez sürecine katılan, ayrıca genetik bilginin transferi ve korunmasında önemli rol oynayan Timin molekülünün kararlı yapısını elde etmek için Spartan14 programı aracılığıyla konformasyon analizi yapılmıştır. Konformasyon analizi sonucunda iki konformasyon elde edilmiştir. Bu konformasyonların geometri optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. En kararlı yapı kullanılarak olası radikaller modellenmiş, Radikallerin Elektron Paramanyetik Rezonans parametreleri hesaplanmış ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak radikal yapısı ilk defa bu çalışmada verilmiştir. Bu hesaplamaların hepsi Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (DFT) kullanılarak Gaussian03 programında yapılmıştır. Literatürde sıvı fazda hidrojen peroksitle karıştırılarak yapılan Elektron Paramanyetik Rezonans çalışması mevcuttur ve karşılaştırmalarda bu çalışmadan faydalanılmıştır. Molekülün ışınlanması ile oluşabilecek radikallere ait deneysel bir çalışma literatürde mevcut olmadığından, bu şekilde oluşabilecek radikallerin yapıları ve Radikallerin Elektron Paramanyetik Rezonans parametreleri ilk defa bu çalışmada verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk fonksiyonelleri teorisi, EPR parametreleri, Timin

Determination of structure of Thymine in liquid phase, and computation of ESR parameters of the radicals generated from Thymine using density functional theory

Abstract

In this study, conformational analysis was performed via the Spartan14 program to obtain the stable structure of the Thymine molecule involved in the DNA biosynthesis process, which also plays an important role in the transfer and conservation of genetic information. Two conformations were determined by the conformation analysis. The geometry optimization calculations of these conformations have been made. Possible radicals were modeled by using the most stable structure, the electron paramagnetic resonance parameters of the radicals were calculated and the radical structure was given for the first time in comparison with the experimental values. All of these calculations were performed in the Gaussian03 program using the Density Functional Theory (DFT). There are studies about Electron Paramagnetic Resonance made by mixing hydrogen peroxide in the liquid phase in the literature and comparisons in these studies utilized from this study. Since there is no experimental study of radicals that can be formed by molecular irradiation in the literature, the structures of such radicals and the Electron Paramagnetic Resonance parameters of radicals are given for the first time in this study.

Keywords: Density functional theory, EPR parameters, Thymine

1. Giriş

DNA, tüm organizmalar ve bazı virüslerin canlılık işlevleri ile biyolojik gelişmeleri için gerekli olan genetik talimatları taşıyan bir nükleik asittir. DNA'nın başlıca rolü, bilginin uzun süreli saklanmasıdır. Protein ve RNA gibi hücrenin diğer bileşenlerinin inşası için gerekli olan bilgileri

içerir. DNA'da bulunan dört temel nükleotitten biri makalede çalıştığımız timindir molekülüdür ($C_5H_6N_2O_2$). Timin, adenin ile bir baz çifti oluşturabilir. Adenin ile aralarında 2 adet zayıf Hidrojen bağı bulunur. Çift sarmal iki DNA ipliğine bağlı bazlar arasındaki hidrojen bağları DNA'yı stabilize eder. Timin ilk kez 1893 yılında Albrecht Kossel ve Albert Neumann tarafından izole edilmiştir [1]. DNA'nın ortak mutasyonlarından biri, iki bitişik timin veya sitozini içerir; bu da mor ötesi ışığın varlığında timin dimerleri oluşturarak DNA molekülünde normal işlevi engelleyen "kıvrımlara" neden olabilir [2]. Timin bu nedenle

¹ Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Konya, Türkiye

² Selçuk Üniversitesi, İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Konya, Türkiye

³ Necmettin Erbakan Üniversitesi, A. Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Fizik Öğretmenliği Bölümü, Konya, Türkiye

*Sorumlu yazar E-posta: levntates@selcuk.edu.tr

önemli bir moleküldür ve literatürde timin hakkında birçok çalışma bulunmaktadır. İlk olarak Gerdil, timinin kristal yapısını çalışmış ve kristal yapı parametrelerini ortaya koymuştur [3]. Ancak literatürde konformasyon uzayının oluşturulduğu bir çalışma bulunamamıştır. Kanser, diyabet, akciğer ve karaciğer bozuklukları, göz hastalıkları, yaşlanma, bağ ve doku hastalıkları gibi ciddi hastalıklara neden olan serbest radikallerin incelemesi, timin gibi DNA'nın temel taşı olan bir molekül için önemlidir. Dohrmann ve Livingston timine %1 hidrojen peroksit ve su katkısı yaparak oluşturdukları radikallerin Elektron Paramagnetik Rezonans (EPR) Parametrelerini deneysel olarak ölçmüşler ve muhtemel radikal yapısını tahmin etmeye çalışmışlardır [4]. Bunun dışında radikal elde etmenin bir başka yolu olan ışınlama ile oluşabilecek radikallere ilişkin herhangi bir deneysel çalışmaya literatürde rastlanamamıştır.

Bu çalışmanın amacı, moleküler modelleme tekniklerini kullanarak timin molekülünün konformasyon uzayını belirlemek, en kararlı yapıyı kullanarak oluşturulan model radikallerin EPR parametrelerini hesaplayıp deneysel değerlerle karşılaştırarak radikal yapısını ortaya koymak ve molekülün ışınlanması ile oluşabilecek olası radikallerin EPR parametrelerinin belirlenmesi ile daha sonra çalışacak deneycilere ışık tutmaktır. Yapılan literatür incelemeleri çerçevesinde çalışmanın yöntemi belirlenmiştir [5-12].

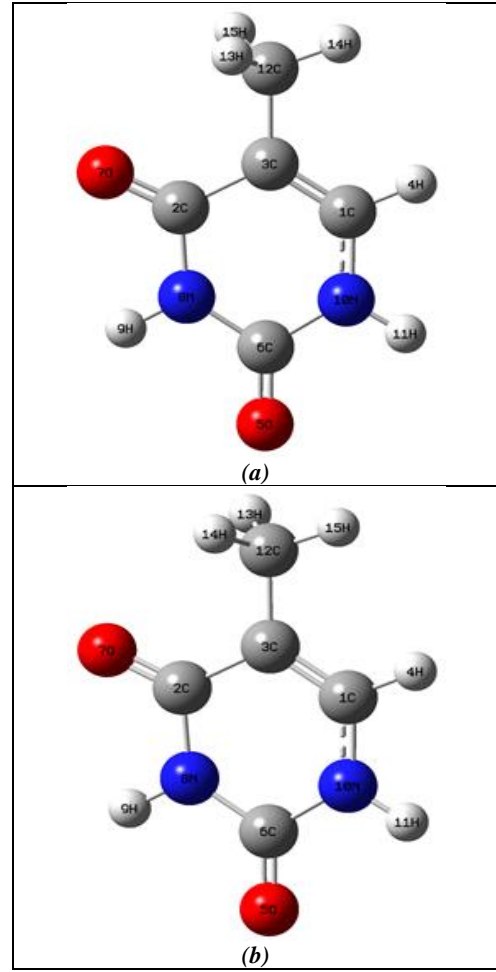
2. Materyal ve Metod

Moleküler modelleme teknikleri kullanılarak molekülün kararlı yapısı tayin edilmiştir. Konformasyon analizi ve geometri optimizasyonu yapılmıştır. Konformasyon analizi için Spartan14 programı kullanılmıştır [13]. Geometri optimizasyonu için ise Gaussian 03 programı kullanılmıştır [14]. Bu analizlerin hesaplaması için yoğunluk fonksiyonelleri teorisinin Becke-3-Lee Yang Parr (B3LYP) metodu ve 6-311 ++ G (d,p) temel setleri kullanılmıştır [15-17]. Enerji ve frekans hesaplamaları yapıldıktan sonra en kararlı konformasyon tespit edilmiştir. Bu konformasyon değerleri alınarak iki tipte radikaller modellenmiştir. Birinci tip radikaller, numuneye hidrojen peroksit çözeltisi eklenerek, timin molekülüne bir hidrojenin tutunması sağlanarak oluşan radikaller modellenmiştir. İkinci olarak ise Timin molekülüne radyasyon uygulanması sonucu oluşabilecek radikaller modellenmiştir. Her iki durum için de modellenen radikallerin yapısı yoğunluk fonksiyonelleri teorisinin B3LYP metodu ve 6-311 ++ G (d,p) temel setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Modellenen radikallerin en kararlı yapıları dikkate alınarak EPR hesaplamalarına geçilmiştir. Bu kararlı radikallerin analizleri sonucunda çıkan sonuçlar EPR parametreleri olan izotropik yarılnma çarpanı (g) ve aşırı ince yapı sabitinin (A) değerleri elde edilmesinde kullanılmıştır. Radikallerin izotropik yarılnma çarpanı (g) ve aşırı ince yapı (A) değerleri hesaplanırken NMR/GIAO hesaplaması yapılmıştır. Bu analizlerin elde edilmesi için Gaussian03 programında B3LYP metodu ve TZVP [18] temel setleri kullanılmıştır.

3. Sonuçlar

Moleküler yapının deneysel olarak belirlenmesi için kullanılan metotlardan biri x ışını kırınımıdır. Timin molekülünün x ışını kırınımı ile elde edilmiş yapı çalışması bulunmaktadır. Ancak konformasyon uzayı belirlenmemiştir. Ayrıca yapıdaki hidrojenlerin bağlı oldukları konumlar, bağ açıları ve uzunlukları deneysel x ışını kırınımı çalışmasında bulunmamaktadır. Bu bilgiler ışığında Spartan14 programına molekülün deneysel değerleri başlangıç verisi olarak girilmiştir. Bu giriş dosyasındaki yapıda bulunan tekli bağlara 10'ar derece

döndürülmüştür. Hesaplama sonucunda iki konformasyon elde edilmiştir. Bu konformasyonların enerjileri Gaussian 03 programında hesaplanmıştır.



Şekil 1. Timin molekülünün konformasyonları (a) konformasyon 1 ve (b) konformasyon 2

Bu hesaplama yapılırken Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi B3LYP metodu 6-311++G(d,p) temel seti kullanılmıştır. Elde edilen konformasyonların yapıları ve atomlara verilen kodlar Şekil 1'de görülmektedir. Şekil 1'den anlaşıldığına göre metil halkasının tekli bağının dönmesi ile timin molekülünün konformasyonları ortaya çıkmış ve konformasyon uzayımız oluşmuştur. Bu konformasyonlara ait enerjiler Tablo 1'de verilmiştir. Metil halkasının dönmesi ile enerjilerinde küçük de olsa farklılık olduğu ΔE değerlerine bakıldığında görülmektedir. Konf 1 daha kararlı yapıdır çünkü enerjisi biraz daha düşüktür.

Tablo 1. Timin molekülünün konformasyonlarının gaz fazında enerji ve dipol momentleri

Konformasyon	Enerjiler (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	Dipol Moment (Debye)
Konf1	2843.3710	0,0027	4,5312
Konf2	2845.0653	0,0000	4,5339

Kararlı konformasyonun teorik olarak hesaplanmış sonuçları ve deneysel olarak x ışını kırınımı çalışmasından alınan sonuçların kıyaslanması Tablo 2'de verilmiştir. Deneysel geometri parametreleri ile teorik yapı parametrelerinin çok yakın olduğu Tablo 2 den görülebilir.

Tablo 2. Timin molekülünün teorik ve deneysel parametreleri*

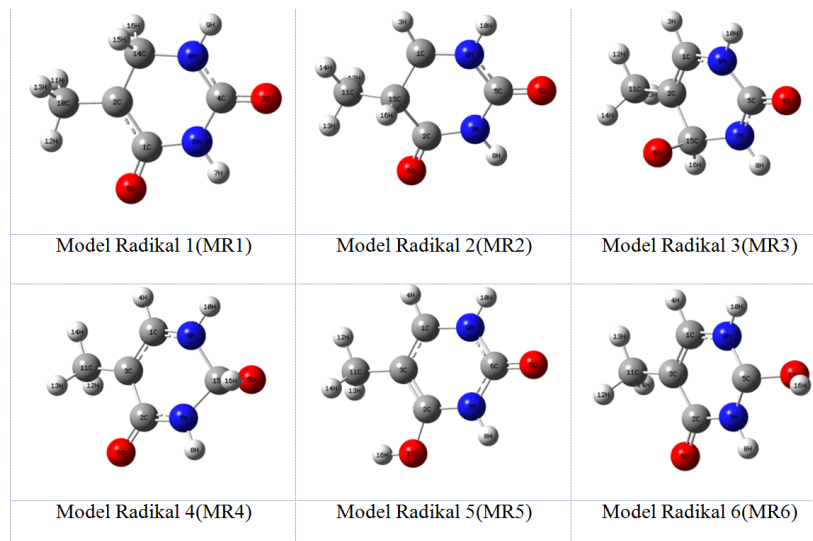
	Bağ uzunlukları Å		Bağ açıları Derece (°)		Dihedral açıları Derece (°)			
	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel		
C ₁ =C ₃	1,349	1,349	C ₂ -C ₃ -C ₁₂	118,1	119,0	H ₄ -C ₁ =N ₁₀ -H ₁₁	0,1	-
C ₁ -H ₄	1,083	-	O ₅ =C ₆ -N ₈	124,2	122,1	O ₇ =C ₂ -C ₃ =C ₁	180,0	180,0
C ₁ =N ₁₀	1,380	1,382	O ₅ =C ₆ -N ₁₀	123,3	122,7	O ₇ =C ₂ -C ₃ -C ₁₂	0,0	0,0
C ₂ -C ₃	1,468	1,447	N ₈ -C ₆ -N ₁₀	112,6	115,2	N ₈ -C ₂ -C ₃ =C ₁	0,0	0,0
C ₂ =O ₇	1,217	1,231	C ₂ -N ₈ -C ₆	128,1	126,3	N ₈ -C ₂ -C ₃ -C ₁₂	180,0	180,0
C ₂ -N ₈	1,407	1,391	C ₂ -N ₈ -H ₉	116,2	-	C ₃ -C ₂ -N ₈ -C ₆	0,1	0,0
C ₃ -C ₁₂	1,500	1,503	C ₆ -N ₈ -H ₉	115,7	-	C ₃ -C ₂ -N ₈ -H ₉	180,0	-
O ₅ =C ₆	1,213	1,234	C ₁ =N ₁₀ -C ₆	123,8	122,8	O ₇ =C ₂ -N ₈ -C ₆	180,0	180,0
C ₆ -N ₈	1,384	1,361	C ₁ =N ₁₀ -H ₁₁	120,9	-	O ₇ =C ₂ -N ₈ -H ₉	0,1	-
C ₆ -N ₁₀	1,388	1,355	C ₆ -N ₁₀ -H ₁₁	115,3	-	C ₁ =C ₃ -C ₁₂ -H ₁₃	120,9	-
N ₈ -H ₉	1,013	-	C ₃ -C ₁₂ -H ₁₃	110,8	-	C ₁ =C ₃ -C ₁₂ -H ₁₄	0,0	-
N ₁₀ -H ₁₁	1,009	-	C ₃ -C ₁₂ -H ₁₄	111,1	-	C ₁ =C ₃ -C ₁₂ -H ₁₅	120,9	-
C ₁₂ -H ₁₃	1,093	-	C ₃ -C ₁₂ -H ₁₅	110,8	-	C ₂ -C ₃ -C ₁₂ -H ₁₃	59,1	-
C ₁₂ -H ₁₄	1,092	-	C ₁ =C ₃ -C ₁₂	123,9	122,8	C ₂ -C ₃ -C ₁₂ -H ₁₄	180,0	-
C ₁₂ -H ₁₅	1,093	-	H ₁₄ -C ₁₂ -H ₁₅	108,7	-	C ₂ -C ₃ -C ₁₂ -H ₁₅	59,1	-
			H ₁₃ -C ₁₂ -H ₁₅	106,6	-	O ₅ =C ₆ -N ₈ -C ₂	180,0	180,0
			H ₁₄ -C ₁₂ -H ₁₅	108,7	-	O ₅ =C ₆ -N ₈ -H ₉	0,0	-
Bağ açıları Derece (°)			Dihedral açıları Derece (°)					
	Teorik	Deneysel		Teorik	Deneysel			
C ₃ =C ₁ -H ₄	122,2	-	H ₄ -C ₁ =C ₃ -C ₂	180,0	-	N ₈ -C ₆ -N ₁₀ =C ₁	0,1	-
C ₃ =C ₁ =N ₁₀	122,8	121,8	H ₄ -C ₁ =C ₃ -C ₁₂	0,0	-	N ₁₀ -C ₆ -N ₈ -C ₂	0,1	0,0
H ₄ -C ₁ =N ₁₀	115,0	-	N ₁₀ =C ₁ =C ₃ -C ₂	0,0	0,0	N ₁₀ -C ₆ -N ₈ -H ₉	180,0	-
C ₃ -C ₂ =O ₇	125,1	126,1	N ₁₀ =C ₁ =C ₃ -C ₁₂	180,0	180,0	N ₈ -C ₆ -N ₁₀ -H ₁₁	180,0	-
C ₃ -C ₂ -N ₈	114,7	115,6	C ₃ =C ₁ -N ₁₀ -C ₆	0,0	0,0	O ₅ =C ₆ -N ₁₀ =C ₁	180,1	180,0
O ₇ =C ₂ -N ₈	120,2	118,3	C ₃ =C ₁ -N ₁₀ -H ₁₁	180,1	-	O ₅ =C ₆ -N ₁₀ -H ₁₁	0,0	-
C ₁ =C ₃ -C ₂	118,0	118,2	H ₄ -C ₁ =N ₁₀ -C ₆	180,0	-	N ₈ -C ₆ -N ₁₀ =C ₁	0,0	0,0

*Deneysel değerler Referanslar [3]'ten alınmıştır.

Çalışmamızda bundan sonra kararlı yapı olarak belirlediğimiz Konf 1 yapısı kullanılacaktır. Timine ait geniş EPR spektrumu 35°C sıcaklıkta, 32 mM ve 3,2 PH değerine sahip sulu-hidrojen peroksit içerisinde elde edilmiştir. EPR parametreleri Dohrmann ve Livingston tarafından ölçülmüştür. Sonuç olarak g değerini 2,0028 bulmuşlardır. Ayrıca iki hidrojen için sırasıyla 18,3 G, 34 G ve azot için 1,35 G aşırı ince yapı etkileşmesini elde etmişlerdir. Bu nedenle ilk olarak sulu-hidrojen peroksitle yapılabilecek bir deney sonucunda elde edilebilecek 6 tane radikal modellenmiştir. Şekil 1'deki kodlamalara göre, Konformasyon 1'de; Model Radikal 1(MR1) 1C atomuna, MR2 3C atomuna, MR3 2C atomuna, MR4 6C atomuna, MR5 7O atomuna, MR6 ise 5O atomuna hidrojenler

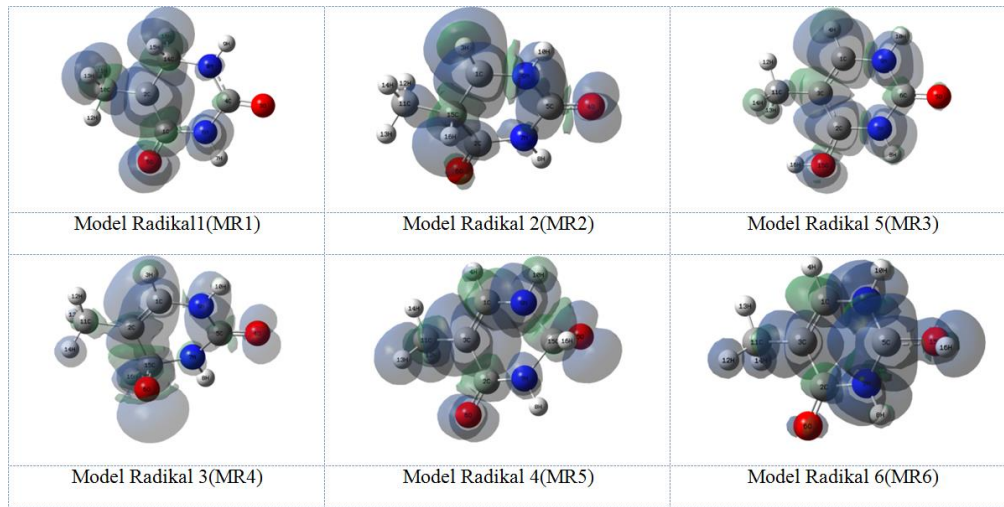
eklenerek elde edilmişlerdir. Her bir radikal için, yapıyı bulmakta kullanılan metod ve temel setleriyle geometri optimizasyonu yapılmıştır. Geometri optimizasyonu yapılan model radikal sonuçları kullanılarak A ve g parametreleri hesaplanmıştır. DFT metoduyla yapıyı ve EPR parametrelerini hesaplarken daha iyi sonuç veren TZVP temel seti kullanılmıştır.

Model Radikaller Şekil 2'de verilmiştir. Verilen model radikallerin EPR parametreleri B3LYP metodu ve TZVP temel setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlarla en iyi uyumlu olan MR2'nin sıvı fazdaki geometri parametreleri ayrıntılı olarak Tablo 3'te verilmiştir.

**Şekil 2.** Timin molekülünün sıvı fazdaki modellenen radikalleri

Tablo 3. Model Radikal 2'nin sıvı fazda hesaplanmış geometri parametreleri

Bağ uzunlukları Å°		Bağ açıları (°)		Bağ açıları (°)		Dihedral açıları (°)		Dihedral açıları (°)	
C1-H3	1,080	H3-C1-N9	116,2	H12-C11-H14	108,4	H3-C1-C15-C2	171,2	O4=C5-N7-C2	175,5
C1-N9	1,386	H3-C1-C15	121,5	H12-C11-C15	110,9	H3-C1-C15-C11	44,3	O4=C5-N7-H8	4,0
C1-C15	1,493	N9-C1-C15	118,8	H13-C11-H14	108,5	H3-C1-C15-H16	74,9	N9=C5-N7-C2	5,5
C2=O6	1,218	O6=C2-N7	120,6	H13-C11-C15	110,6	N9-C1-C15-C2	30,6	N9=C5-N7-H8	175,0
C2-N7	1,382	O6=C2-C15	123,5	H14-C11-C15	109,7	N9-C1-C15-C11	157,5	O4=C5=N9-C1	176,3
C2-C15	1,527	N7-C2-C15	115,8	C1-C15-C2	111,6	N9-C1-C15-H16	83,3	O4=C5=N9-H10	3,6
O4=C5	1,226	O4=C5-N7	121,5	C1-C15-C11	112,5	O6=C2-N7-C5	176,9	N7-C5=N9-C1	2,6
C5-N7	1,399	O4=C5=N9	124,2	C1-C15-H16	109,3	O6=C2-N7-H8	3,6	N7-C5=N9-H10	175,3
C5=N9	1,364	N7-C5=N9	114,3	C2-C15-C11	112,0	C15-C2-N7-C5	5,8	H12-C11-C15-C1	62,4
N7-H8	1,013	C2-N7-C5	128,0	C2-C15-H16	103,5	C15-C2-N7-H8	173,6	H12-C11-C15-C2	64,2
N9-H10	1,011	C2-N7-H8	116,8	C11-C15-H16	107,4	O6=C2-C15-C1	160,2	H12-C11-C15-H16	177,3
C11-H12	1,092	C5-N7-H8	115,2	Dihedral açıları (°)		O6=C2-C15-C11	33,0	H13-C11-C15-C1	176,8
C11-H13	1,090	C1-N9=C5	124,7	H3-C1-N9=C5	178,8	O6=C2-C15-H16	82,4	H13-C11-C15-C2	56,5
C11-H14	1,092	C1-N9-H10	119,8	H3-C1-N9-H10	6,4	N7-C2-C15-C1	22,7	H13-C11-C15-H16	56,5
C11-C15	1,535	C5=N9-H10	115,2	C15-C1-N9=C5	21,8	N7-C2-C15-C11	149,9	H14,C11,C15,C1	57,3
C15-H16	1,108	H12-C11-H13	108,8	C15-C1-N9-H10	165,7	N7-C2-C15-H16	94,7	H14,C11,C15,C2	176,1

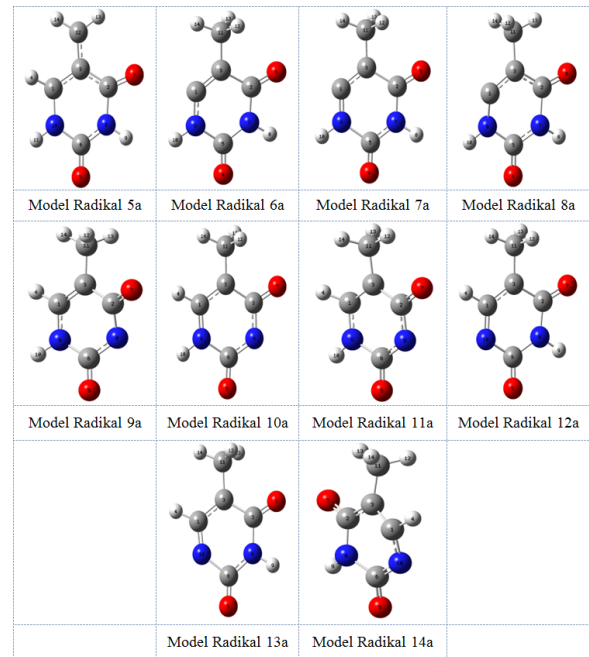


Şekil 3. Timin molekülünün sıvı fazındaki model radikallerin spin yoğunluğu haritaları

Aşırı ince yapı yarımlanmasının büyüklüğü, eşlenmemiş elektronun spin dağılımının manyetik çekirdeğe yakınlığına bağlıdır. Spin yoğunluğu haritaları incelendiğinde, eşlenmemiş elektrona ait spin yoğunluğunun hangi manyetik çekirdekle etkileştiğine bakılarak aşırı ince yapı yarımlanması hangi manyetik çekirdeğin neden olduğu saptanabilir [19]. Timin radikallerinin spin yoğunluğu haritaları Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3'te görüldüğü üzere MR2'de aşırı ince yapı yarımlanması veren halkadaki H ve N atomları üzerinde eşlenmemiş elektron spin yoğunluğu artmıştır.

Son olarak molekülün ışınlanması durumunda oluşabilecek 14 radikal modellenmiştir. Bu radikalleri modellerken yine kararlı yapı olan Konf 1 kullanılmıştır. Bu şekilde oluşabilecek radikallerden Model Radikal 1a (MR1a) molekülden hiçbir şey koparılmadan molekülün bir elektron kaybettiği düşünülerek oluşturulan katyonik bir radikaldir. MR2a ise bu yapının anyonik formudur. MR3a molekülden 15H atomunun koparılması ile oluşan yüksüz bir radikaldir. MR4a, MR3a'nın artı yüklü durumudur. MR5a, MR3a'nın negatif yüklü durumudur. MR6a, molekülden 4H atomunun koparılması ile oluşan yüksüz bir radikaldir. MR7a, MR6a'nın artı yüklü durumudur. MR8a, MR6a'nın negatif yüklü durumudur. MR9a, molekülden 9H atomunun koparılması ile oluşan yüksüz bir radikaldir. MR10a, MR9a'nın artı yüklü durumudur. MR11a, MR9a'nın negatif yüklü durumudur. MR12a, molekülden H11 atomunun koparılması ile oluşan yüksüz bir radikaldir. MR13a, MR12a'nın artı yüklü durumudur. MR14a, MR12a'nın negatif yüklü durumudur. Şekil 4'te son olarak

modellediğimiz radikallerin moleküler yapıları sunulmaktadır.



Şekil 4. Molekülünün ışınlanması ile Oluşabilecek Model Radikaller

Tablo 4. Radikallerin Teorik ve Deneysel g ve A parametreleri

ATOMLAR	Rad1	Rad2	Rad3	Rad4	Rad5	Rad6	Deneysel
4 H	37,719	17,006	4,234	2,127	14,711	1,069	18,3
8 N	0,640	0,214	0,728	0,004	0,799	3,359	1,35
9 H	1,976	0,208	0,432	0,964	3,320	1,633	
10 N	0,150	1,130	1,156	5,141	0,381	2,242	1,35
11 H	0,648	1,828	2,527	9,635	3,011	1,099	
13 H	32,539	0,688	0,619	28,256	0,766	5,973	
14 H	0,943	0,093	1,154	23,465	4,406	0,143	
15 H	26,684	0,612	5,184	0,488	4,406	5,729	
16 H	35,427	44,851	7,885	0,083	1,687	8,989	34
G_{iso}	2,003618	2,003034	2,007879	2,006234	2,003053	2,002648	2,0028

Tablo 5. Radyasyon ışınlatma sonucunda oluşması muhtemel radikallerin Teorik g ve A parametreleri

	Rad1	Rad2	Rad3	Rad4	Rad5	Rad6	Rad7	Rad8	Rad9	Rad10	Rad11	Rad12	Rad13	Rad14
H1	-1,867	-0,216	-10,913	-1,040	-3,503	----	----	----	0,383	-0,608	4,285	1,833	23,740	-4,360
O17	-2,538	-0,022	-1,828	-1,164	-0,588	-0,754	-1,366	-0,448	-5,363	-4,466	-1,126	-4,111	-1,035	-2,812
O17	-2,566	-3,989	0,577	-2,084	-3,114	-1,400	-2,038	-2,763	-0,117	-5,269	-2,358	-2,982	-1,778	-2,856
N14	-0,894	0,588	-0,332	-0,090	-0,247	1,920	1,549	0,272	15,386	3,499	0,384	-0,954	3,954	0,428
H1	-0,086	-2,036	0,206	0,811	-0,825	0,691	0,914	-0,731	----	----	----	-0,227	6,082	-0,347
N14	4,901	-0,533	-0,092	2,925	-0,144	2,772	1,959	2,813	-0,800	1,989	2,283	5,010	19,035	1,694
H1	-7,836	0,199	-2,234	-3,488	-0,874	14,516	6,922	2,405	0,887	-3,785	-3,145	----	----	----
H1	38,076	-0,353	-14,870	6,865	-7,779	-2,139	12,985	2,294	0,952	17,447	0,116	27,577	19,601	13,138
H1	38,075	2,637	-13,887	6,866	-7,576	-2,141	25,665	0,084	3,486	17,444	16,850	27,574	19,557	0,674
H1	-0,126	3,058	----	----	----	-0,814	1,259	0,771	3,531	-0,026	14,858	0,297	0,582	11,934
G_{iso}	2,00432	2,00325	2,00286	2,00747	2,00571	2,00221	2,00488	2,00424	2,00515	2,03170	2,00794	2,00510	2,00766	2,00910

4. Tartışma

Dohrmann ve Livingston'un deneysel olarak hesapladıkları g ve A parametreleri ile teorik olarak hesaplanan g ve A parametreleri Tablo 4'te verilmiştir. Neese, teorik ve deneysel g değerleri arasında ± 1000 ppm fark olduğu zaman bu sonuçların kabul edilebilir olduğunu belirtmiştir [20]. Buna göre g_{iso} değerinde deneysel değerle teorik olarak hesaplanmış değer arasında 282 ppm'lik farklılık vardır. Chipman, izole bir molekülün aşırı ince yapı sabitlerinin deneysel ve hesaplanmış değerleri arasındaki farkın % 20 civarında olmasının çok makul görülebileceğini belirtmiştir [21]. Aşırı ince yapı, yarıma sabiti değerleri ve g sabiti değeri model radikal 2 deneysel sonuçlarla teorik sonuçlar uyumlu bulunmuştur.

Ayrıca bu çalışmada radyasyon ışınlatması yöntemiyle elde edilmesi muhtemel radikallerin, EPR çalışması yapacak olan akademisyenlere ışık tutabilmesi için 14 radikal modellenmiştir. Bu modellenen radikaller yoğunluk fonksiyonelleri teorisinin B3LYP metodu ve 6-311 ++ G (d,p) temel setleri kullanılarak hesaplanmıştır. Radikallerin izotropik yarıma çarpanı (g) ve aşırı ince yapı (A) değerleri hesaplanırken NMR/GIAO hesaplaması yapılmıştır. Bu analizlerin elde edilmesi için Gaussian03 programında B3LYP metodu ve TZVP temel setleri kullanılmıştır. Bu radikallerin hesaplanmış EPR parametreleri Tablo 5'te verilmiştir.

Kaynaklar

- [1] Kossel A., ve Neumann A., ber das thymine, ein spaltungsprodukt der nukleinsure, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 2753–2756, 1893.
- [2] Al Mahroos M., ve Ark., Effect of sunscreen application on UV-induced thymine dimers, Arch Dermatol, 138, 1480-5, 2002.
- [3] Gerdil R., The crystal structure of thymine monohydrate, Acta Cryst., 14, 333-344, 1961.
- [4] Dohrmann J.K., Livingston R., Paramagnetic resonance study of liquids during photolysis. XIII. Uracil and derivatives, J. of the American Chemical Society, 5363- 5370, 1971.
- [5] Sarıkaya E. K., Dereli Ö., Molecular structure and vibrational spectra of 7-Methoxy-4-methylcoumarin by density functional method, Journal of Molecular Structure, 1052, 214–220, 2013.
- [6] Sarıkaya E. K., Dereli Ö., Study on molecular structure and vibrational spectra of 5, 7-dimethoxycoumarin using DFT: A combined experimental and quantum chemical approach, Optics and Spectroscopy, 117(2), 240–249, 2014.
- [7] Sarıkaya E. K., Dereli Ö., Erdoğan Y., Güllüoğlu M.T., Molecular structure and vibrational spectra of 7-Ethoxycoumarin by density functional method, Journal of Molecular Structure, 1049, 220–226, 2013.

- [8] Ateş L., Dereli Ö., Türkkın E., Sayın Ü., Sevgi F., Tapramaz R., Birey M., EPR study of gamma-irradiated diaminoglyoxime single crystals, *Journal of Molecular Structure*, 1005, 8-11, 2011.
- [9] Dereli Ö., Bahçeli S., Abbas A., Naseer M. M., Quantum chemical investigations of a co-crystal of 1,3,5-tris(4-hydroxyphenyl)benzene and 2,4,6-trimethoxy-1,3,5-triazine, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 146(9), 1473-1484, 2015.
- [10] Erdoğan Y., Dereli Ö., Sajan D., Joseph L., Unsalan O., Gulluoglu M. T., Vibrational (FT-IR and FT-Raman) spectral investigations of 7-aminoflavone with density functional theoretical simulations, *Molecular Simulation*, 38(4), 315-325, 2012.
- [11] Ateş L., Erdoğan Y., Sarıkaya E. K., Özturan F. P., ve Dereli Ö., Moleküler mekanik ve yoğunluk fonksiyonelleri teorisi metodlarıyla siyanoasetik asit molekülünün molekül ve radikal yapılarının belirlenmesi, *Selçuk-Teknik Dergisi*, 15(3), 253-263, 2016.
- [12] Ateş L., Sarıkaya E. K., Özmen A., ve Dereli Ö., Propiyonitril molekülünün ve muhtemel radikallerinin yapısının hesaplamalı yöntemlerle incelenmesi, *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 47-50, 2016.
- [13] Spartan 14, Wavefunction Inc., Irvine, CA 92612, USA, 2014.
- [14] Frisch M. J., ve Ark., Gaussian 03, revision C. 02; Gaussian, Inc. Wallingford, CT ,26, 2003.
- [15] Axel D. B., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of chemical physics*, 98(7), 5648-5652, 1993.
- [16] Axel D. B., Density-fnnctional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical review A*, 38(6), 3098, 1988.
- [17] Chengteh L., Yang W., Parr R. G., Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical review B*, 37(2), 785, 1998.
- [18] Godbout N., Salahub D. R., Andzelm J., Wimmer E., Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation, *Canadian Journal of Chemistry*, 70(2), 560-571, 1992.
- [19] Sharma, B.K., *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, Goel Publishing house, Meerut, 2005.
- [20] Neese, F., Prediction of electron paramagnetic resonance g-values by Coupled Perturbed Hartree-Fock and Kohn-Sham Theory, *J. Chem. Phys*, 115, 11080-11096, 2001.
- [21] Chipman D.M., *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*. Kluwer Academic Press, Netherlands, 109-138, 1995.