



**NON-HEME ENZİMLERDE İKİNCİL KOORDİNASYON KÜRESİ
ETKİLERİNİ TEMEL ALARAK YENİ AKTİF MERKEZLERİN
MODELLENMESİ**

Muhammed BÜYÜKTEMİZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MART 2020

Muhammed BÜYÜKTEMİZ tarafından hazırlanan “Non-Heme Enzimlerde İkincil Koordinasyon Küresi Etkilerini Temel Alarak Yeni Aktif Merkezlerin Modellenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Yavuz DEDE

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Nurcan KARACAN

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç Dr. Emrah ÖZENSOY

Kimya Ana Bilim Dalı, Bilkent Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 06/03/2020

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Muhammed BÜYÜKTEMİZ

06/03/2020

NON-HEME ENZİMLERDE İKİNCİL KOORDİNASYON KÜRESİ ETKİLERİNİ
TEMEL ALARAK YENİ AKTİF MERKEZLERİN MODELLENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Muhammed BÜYÜKTEMİZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mart 2020

ÖZET

Enzimler aktif merkezleri aracılığı ile biyokimyasal tepkimeleri katalizlerler. Bununla beraber enzimler tarafından katalizlenen tepkimelerde aktif merkezin yanısıra ikincil koordinasyon küresi adı verilen protein ortamı, aminoasit rezidüleri ve çözücü ortamı da etkilidir. Literatürdeki veriler doğrultusunda, ikincil koordinasyon küresinin i) reaksiyon mekanizmasını ne derecede etkilediği ve ii) bu yapılara ait etkilerin enzim merkezinde taklit edilmesinin mümkün olup olmadığına dair sorular bu çalışmada incelenmiştir. Model sistem olarak oksidatif halka kırılma reaksiyonunu gerçekleştiren Homoprotekatekolat 2,3 Dioksijenaz (HPKD) enzimi seçilmiştir. Ancak bu çalışma enzim türünden bağımsız olarak genel bir yöntem oluşturmayı amaçlamaktadır. HPKD’de ikincil koordinasyon küresi rezidülerinden His200’ün tepkime başlangıç basamaklarında dioksijene proton transferini gerçekleştirdiği, His248 ve polipeptit zincirinin ise enzim merkezinin yapısal bütünlüğünü koruduğu bilinmektedir. Bu yapılara ait özelliklerin aktif merkezde gerçekleştirilen kimyasal değişiklikler ile taklit edilmesi hedeflenmiştir. His200’e atfedilen asit/baz rolü için aktif merkezdeki imidazöl ligandı baza dönüştürülmüş, His248 ve polipeptit zincirine ait görevler için ise iki ve üç dişli model sistemlerin tasarlanmıştır. Oluşturulan altı farklı model sistem ve ikincil koordinasyon küresi rezidülerinin olmadığı enzim merkezi için HPKD reaksiyon mekanizması incelenmiştir. Çalışma kapsamında DFT kullanılarak enerji açısından elverişli yollar incelenmiş ve senteze uygun ligand yapıları belirlenmiştir. Yapay katalitik sistem tasarımı için yol haritası oluşturacak yapısal ve elektronik sonuçlar vurgulanmıştır.

Bilim Kodu : 20108
Anahtar Kelimeler : HPCD, HPKD, Enzim Mekanizması, Katalitik Döngü, Ligand Tasarımı, İkincil Koordinasyon Küresi, DFT, Yapay Enzim Merkezi
Sayfa Adedi : 232
Danışman : Doç. Dr. Yavuz DEDE

ACTIVE CENTER DESIGN OF NON-HEME ENZYMES BASED ON SECONDARY
SPHERE EFFECTS

(M. Sc. Thesis)

Muhammed BÜYÜKTEMİZ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

Mart 2020

ABSTRACT

Enzymes catalyse biochemical reactions through their active centers. These reactions however are also affected by the so called secondary sphere -protein environment, aminoacid residues and solvent environment- effects. Available data on how the secondary sphere affect reaction mechanism and electronic structure led us to pose following questions; i) To what extent the secondary sphere steer the reaction mechanism and ii) can the effects of secondary sphere residues be mimicked on the enzyme active centers? These questions are tackled by studying an oxidative ring cleavage enzyme Homoprotocatechuate 2,3-Dioxygenase (HPCD) as a model system. The secondary sphere residues of utmost importance are; His200 in assisting proton migration to dioxygen, polypeptide chains in modulating His200's position and His248 for maintaining rigidity of the enzyme center. These residues are cautiously mimicked on the first coordination shell, mainly by modifying the immediate axial ligands to the metal center of HPCD. The dual basic/acidic role of His200 in the proton transfer pathway was reproduced via converting neutral ligand imidazole to a base. His248 and overall protein structure were mimicked by designing model systems with bi- and tri-dentate ligands. Reaction mechanism of HPCD is studied for six different ligand systems in addition to the active enzyme site without any secondary sphere residues. DFT is employed throughout the calculations. Energetically feasible reaction pathways on the synthetically promising ligand structures are identified. Key structural and electronic principles are outlined.

Science Code : 20108

Key Words : HPCD, Enzyme Mechanism, Catalytic Cycle, Ligand Design, Secondary Sphere, DFT, Artificial Enzyme Centers

Page Number : 232

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Yavuz DEDE

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının oluşumunda, planlanmasında, araştırılmasında ve yürütülmesinde verdiği önemli destekle beraber, yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, danışmanım Doç. Dr. Yavuz DEDE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteklerini esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarıma, CPU zamanı için TÜBİTAK ULAKBİM'e (Ulusal Akademik Ağ ve Bilgi Merkezi, TR-Grid) ve Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü'ne (Pizag) teşekkür ederim.

Bu çalışma TÜBİTAK 212T047 nolu “Homoprotokatekolat Dioksijenaz (HPKD) Aktif Merkezinin Çok Referanslı (MCSCF) Kuantum Kimyasal Metotlarla İncelenmesi – Biyoanorganik Metal Kompleksleriyle Oksijen ve Katekol Türevlerine İlişkin Tepkime Mekanizmalarının Genelleştirilmesi” projesi ile doğrudan ilişkilidir. Finansal desteğinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Aileme her zaman yanımda oldukları için teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	7
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	19
3.1. Born Oppenheimer Yaklaşımı.....	19
3.2. Slater Determinantı	20
3.3. Varyasyon Prensipleri	21
3.4. Hartree-Fock Teorisi.....	21
3.5. Elektron Korelasyonu	23
3.6. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi	23
3.6.1. Hohenberg – Kohn teoremleri	24
3.6.2. Kohn-Sham yaklaşımı	25
3.7. Fonksiyoneller	27
3.7.1. LDA (Local density approximation).....	27
3.7.2. GGA (Generalised gradient approximation)	27
3.7.3. meta-GGA	28
3.7.4. Hibrit fonksiyoneller	28
3.8. Basis Set.....	29

	Sayfa
3.9. Hesapsal Detaylar	30
4. BULGULAR.....	35
5. TARTIŞMA.....	121
6. SONUÇ.....	137
KAYNAKLAR	139
EKLER	147
EK-1. Farklı seviyelerde hesaplanan rölatif elektronik enerjiler.....	148
EK-2. Seçilmiş atomlar için spin yoğunlukları.....	151
EK-3. B0 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları.....	155
EK-4. B1 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları.....	160
EK-5. B2 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları.....	166
EK-6. B3 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları.....	171
EK-7. B4 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları.....	176
EK-8. B5 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları.....	181
EK-9. B6 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları.....	186
EK-10. Kartezyen koordinatlar.....	191
ÖZGEÇMİŞ	231

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. 1, TS ₁₋₃ ve 3 nolu yapılar için elektron transferinde rol alan orbitaller	36
Çizelge 4.2. TS ₃₋₄ ve 4 nolu yapılar için elektron transferinde rol alan orbitaller	39
Çizelge 4.3. TS _{4-PB} ve PB yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	41
Çizelge 4.4. TS _{PB-int1} ve int1 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	43
Çizelge 4.5. TS _{int1-EP} ve EP yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	45
Çizelge 4.6. TS _{EP-La} ve La yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri	46
Çizelge 4.7. 1, TS ₁₋₃ ve 3 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	50
Çizelge 4.8. TS ₁₋₄ ve 4 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	51
Çizelge 4.9. B0 ve B1 için 1 ve 4 nolu yapılara ait spin yoğunlukları	52
Çizelge 4.10. TS _{4-PB} ve PB yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	54
Çizelge 4.11. TS _{PB-int1} ve int1 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	56
Çizelge 4.12. TS _{int1-EP} ve EP yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	58
Çizelge 4.13. TS _{EP-La} ve La yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	60
Çizelge 4.14. TS ₁₋₄ ve 4 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	64
Çizelge 4.15. TS _{4-PB} ve PB yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	66
Çizelge 4.16. TS _{PB-int1} ve int1 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	68
Çizelge 4.17. TS _{int1-EP} ve EP yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	70
Çizelge 4.18. TS _{EP-La} ve La yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri	72
Çizelge 4.19. 1, TS ₁₋₄ ve 4 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	76
Çizelge 4.20. TS _{4-PB} ve PB yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	79
Çizelge 4.21. TS _{PB-int1} ve int1 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	81
Çizelge 4.22. TS _{int1-EP} ve EP yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	82
Çizelge 4.23. TS _{EP-La} ve La yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri	84
Çizelge 4.24. 1, TS ₁₋₄ ve 4 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	88
Çizelge 4.25. TS _{4-PB} ve PB yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	90

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.26. $TS_{PB-int1}$ için elektron transferinde rol alan orbitaller	92
Çizelge 4.27. $TS_{int1-EP}$ ve EP yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller.....	93
Çizelge 4.28. TS_{EP-La} ve La yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri	95
Çizelge 4.29. 1, TS_{1-4} ve 4 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller.....	99
Çizelge 4.30. TS_{4-PB} ve PB yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	101
Çizelge 4.31. $TS_{PB-int1}$ ve int1 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri	103
Çizelge 4.32. $TS_{int1-EP}$ ve EP yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri.....	105
Çizelge 4.33. TS_{EP-La} ve La yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri.....	107
Çizelge 4.34. 1, TS_{1-4} ve 4 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri.....	110
Çizelge 4.35. TS_{4-PB} ve PB yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri	112
Çizelge 4.36. $TS_{PB-int1}$ ve int1 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller	114
Çizelge 4.37. $TS_{int1-EP}$ ve EP yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller.....	116
Çizelge 4.38. TS_{EP-La} ve La yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri.....	118
Çizelge 5.1. B0-B6 ligand sistemleri için bariyer enerjileri.....	128
Çizelge 5.2. 1 nolu yapı için seçilmiş açılar ile TS_{1-3} , TS_{3-4} ve TS_{1-4} rölatif enerjileri (kkal/mol).....	130
Çizelge 5.3. TS_{4-PB} ve PB için spin yoğunlukları ile TS_{4-PB} rölatif enerjileri (kkal/mol).....	131
Çizelge 5.4. 4, TS_{4-PB} ve PB için orbital dolulukları ile TS_{4-PB} rölatif enerjileri (kkal/mol).....	132
Çizelge 5.5. B1-B6 için demir ve dioksijende indirgenmenin gerçekleştiği durağan noktalar	133
Çizelge 5.6. PB ve $TS_{PB-int1}$ için seçilmiş bağ dereceleri ile $TS_{PB-int1}$ rölatif enerjileri (kkal/mol).....	133
Çizelge 5.7. $TS_{PB-int1}$ için seçilmiş atomlara ait spin yoğunlukları ve bağ uzunlukları ile $TS_{PB-int1}$ rölatif enerjileri (kkal/mol)	134
Çizelge 5.8. $TS_{int1-EP}$ rölatif enerjileri (kkal/mol) ve seçilmiş atomlar için spin yoğunlukları	135
Çizelge 5.9. TS_{EP-La} için B0-B6'da seçilmiş geometrik parametreler ve rölatif enerjiler (kkal/mol)	136

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Doğadan esinlenilerek tasarlanan ikincil koordinasyon küresi etkilerinin taklit edildiği heme sistemler.....	2
Şekil 1.2. Hedeflenen çalışmanın şematik gösterimi; a) ikincil koordinasyon küresi etkisindeki enzim aktif merkezi, b) ikincil koordinasyon küresi etkilerini temel alarak tasarlanan protein ortamı dışındaki yeni aktif merkez	3
Şekil 1.3. HPKD, katekol türevi yapıları mukonik semialdehite dönüştürür.....	3
Şekil 1.4. Doğal enzim HPCD aktif merkezi ve çalışılan model sistemler.....	4
Şekil 2.1. Toluen dioksijenazın tolueni hidroksilleme tepkimesi.....	7
Şekil 2.2. 2,3-Dihidroksi Dioksijenaz halka kırma tepkimesi.....	8
Şekil 2.3. Heme ve heme olmayan sistemlerin şematik gösterimi	8
Şekil 2.4. Heme sistemlerin genel yapısı ile sitokrom c-Oksidaz ve sitokrom P450 enzimlerinin aktif merkezleri.....	9
Şekil 2.5. Heme Olmayan (non-heme) sistemlerin genel yapısı ile protokatekuat 3,4-dioksijenaz, 2,3 dihidroksibifenil 1,2 dioksijenaz ve isopenisilin N sintetase enzimlerinin aktif merkezleri.....	9
Şekil 2.6. Tek metalli non-heme enzimlerde görülen 2-His-1-Karboksilat bağlanma motifi	10
Şekil 2.7. İntradiol ve ekstradiol tepkimelerinde oluşan ürünler.....	10
Şekil 2.8. HPKD'nin aktive ettiği farklı substratlar.....	11
Şekil 2.9. Serbest formdaki HPKD ile aktif merkeze substrat ve dioksijen bağlanması	11
Şekil 2.10. HPKD için deneysel olarak yakalanan önemli ara ürünler.....	12
Şekil 2.11. Spektroskopik yöntemlerle yakalanan yapılar ışığında önerilen reaksiyon mekanizması.....	13
Şekil 2.12. His200 mutasyonunda incelenen amino asitler ve doğal enzimdeki His'e kıyasla görece aktiviteler	15
Şekil 3.1. Doğal enzim (HPKA) ve mutasyon çalışmalarındaki (4-NK) substratlar ile bu çalışmada kullanılan substrat	32
Şekil 4.1. B0 sistemi için çalışılan reaksiyon mekanizmasına ait enerji profili	35

Şekil	Sayfa
Şekil 4.2. B0-1 yapısının optimize geometrisi ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	36
Şekil 4.3. TS ₁₋₃ ve 3 yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	37
Şekil 4.4. 1, TS ₁₋₃ ve 3 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	38
Şekil 4.5. TS ₃₋₄ ve 4 yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	39
Şekil 4.6. TS ₃₋₄ ve 4 nolu yapılar için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	40
Şekil 4.7. TS _{4-PB} ve PB yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å).....	40
Şekil 4.8. TS _{4-PB} ve PB için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	42
Şekil 4.9. TS _{PB-int1} ve int1 yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å).....	42
Şekil 4.10. TS _{PB-in1} ve int1 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	44
Şekil 4.11. TS _{in1-EP} ve EP yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å).....	44
Şekil 4.12. TS _{in1-EP} ve EP için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri	45
Şekil 4.13. TS _{EP-La} ve La yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	46
Şekil 4.14. TS _{EP-La} ve La için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri	47
Şekil 4.15. B1-1 yapısının optimize geometrisi ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	48
Şekil 4.16. B1 sistemi için çalışılan reaksiyon mekanizmasına ait enerji profili	48
Şekil 4.17. TS ₁₋₃ ve 3 yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	49
Şekil 4.18. 1, TS ₁₋₃ ve 3 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	50
Şekil 4.19. TS ₁₋₄ ve 4 yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	51
Şekil 4.20. 1, TS ₁₋₄ ve 4 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	53
Şekil 4.21. TS _{4-PB} ve PB yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å).....	53
Şekil 4.22. 4, TS _{4-PB} ve PB için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri	54

Şekil	Sayfa
Şekil 4.23. TS _{PB-int1} ve int1 yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları(Å).....	55
Şekil 4.24. TS _{PB-int1} ve int1 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	57
Şekil 4.25. TS _{int1-EP} ve EP yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å).....	58
Şekil 4.26. TS _{int1-EP} ve EP için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	59
Şekil 4.27. TS _{EP-La} ve La yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å).....	60
Şekil 4.28. TS _{EP-La} ve La için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri	61
Şekil 4.29. B2-1 yapısının optimize geometrisi ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	62
Şekil 4.30. B2 sistemi için çalışılan reaksiyon mekanizmasına ait enerji profili	62
Şekil 4.31. TS ₁₋₄ ve 4 yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	63
Şekil 4.32. 1, TS ₁₋₄ ve 4 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	65
Şekil 4.33. TS _{4-PB} ve PB yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å).....	65
Şekil 4.34. TS _{4-PB} ve PB için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	67
Şekil 4.35. TS _{PB-int1} ve int1 için optimize geometriler ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	67
Şekil 4.36. TS _{PB-int1} ve int1 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	69
Şekil 4.37. TS _{int1-EP} ve EP yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å).....	69
Şekil 4.38. TS _{int1-EP} ve EP için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	71
Şekil 4.39. TS _{EP-La} ve La yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å).....	71
Şekil 4.40. TS _{EP-La} ve La için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri	73
Şekil 4.41. B3-1 yapısının optimize geometrisi ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	74
Şekil 4.42. B3 sistemi için çalışılan reaksiyon mekanizmasına ait enerji profili	74
Şekil 4.43. TS ₁₋₄ ve 4 yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	75

Şekil	Sayfa
Şekil 4.44. 1, TS ₁₋₄ ve 4 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	77
Şekil 4.45. TS _{4-PB} ve PB yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	78
Şekil 4.46. TS _{4-PB} ve PB için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	79
Şekil 4.47. TS _{PB-int1} ve int1 için optimize geometriler ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	80
Şekil 4.48. TS _{PB-int1} ve int1 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	81
Şekil 4.49. TS _{int1-EP} ve PB yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	82
Şekil 4.50. TS _{int1-EP} ve EP için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	83
Şekil 4.51. TS _{EP-La} ve La yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	84
Şekil 4.52. TS _{EP-La} ve La için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri	85
Şekil 4.53. 1 yapısının optimize geometrisi ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	86
Şekil 4.54. B4 sistemi için çalışılan reaksiyon mekanizmasına ait enerji profili	87
Şekil 4.55. TS ₁₋₄ ve 4 yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	87
Şekil 4.56. 1, TS ₁₋₄ ve 4 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	89
Şekil 4.57. TS _{4-PB} ve PB yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	89
Şekil 4.58. TS _{4-PB} ve PB için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	91
Şekil 4.59. TS _{PB-int1} yapısının optimize geometrisi ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	91
Şekil 4.60. TS _{PB-int1} için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri	92
Şekil 4.61. TS _{int1-EP} ve EP yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	93
Şekil 4.62. TS _{int1-EP} ve EP için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	94
Şekil 4.63. TS _{EP-La} ve La için optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ..	95
Şekil 4.64. TS _{EP-La} ve La için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri	96
Şekil 4.65. 1 nolu yapının optimize geometrisi ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å).....	97

Şekil	Sayfa
Şekil 4.66. B5 sistemi için çalışılan reaksiyon mekanizmasına ait enerji profili	98
Şekil 4.67. TS ₁₋₄ ve 4 nolu yapıların optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	98
Şekil 4.68. 1, TS ₁₋₄ ve 4 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	100
Şekil 4.69. TS _{4-PB} ve PB yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	100
Şekil 4.70. TS _{4-PB} ve PB için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	102
Şekil 4.71. TS _{PB-int1} ve int1 için optimize geometriler ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	102
Şekil 4.72. TS _{PB-int1} ve int1 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	104
Şekil 4.73. TS _{int1-EP} ve EP yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	104
Şekil 4.74. TS _{int1-EP} ve EP için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	106
Şekil 4.75. TS _{Ep-La} ve La yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	106
Şekil 4.76. TS _{Ep-La} ve La için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri	108
Şekil 4.77. 1 nolu yapının optimize geometrisi ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å).....	108
Şekil 4.78. B6 sistemi için çalışılan reaksiyon mekanizmasına ait enerji profili	109
Şekil 4.79. TS ₁₋₄ ve 4 yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	110
Şekil 4.80. 1, TS ₁₋₄ ve 4 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	111
Şekil 4.81. TS _{4-PB} ve PB yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	112
Şekil 4.82. TS _{4-PB} ve PB için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	113
Şekil 4.83. TS _{PB-int1} ve int1 için optimize geometriler ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	113
Şekil 4.84. TS _{PB-int1} ve int1 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	115
Şekil 4.85. TS _{int1-EP} ve EP yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	115
Şekil 4.86. TS _{int1-EP} ve EP için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri.....	117

Şekil	Sayfa
Şekil 4.87. TS _{Ep-La} ve La yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	117
Şekil 4.88. TS _{Ep-La} ve La için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri	119
Şekil 5.1. Doğal enzim ve B0 sistemi için 1→PB dönüşümü	121
Şekil 5.2. Doğal enzim ve incelenen sistemler için PB-Ürün dönüşümü	123
Şekil 5.3. B1 sistemi için 1 nolu yapının şematik gösterimi	124
Şekil 5.4. B1 için TS ₁₋₃ ve TS ₁₋₄ geometrileri.....	125
Şekil 5.5. B1 ve B2 için 1 nolu yapıların şematik gösterimi	126
Şekil 5.6. B1-B4 için 1 nolu yapıların şematik gösterimi	126
Şekil 5.7. B1-B6 ligandları	128
Şekil 5.8. B0 ve B1 için 1 nolu yapılar ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å).....	129

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

Å	Ångstrom (10^{-10} m)
e	Elektron yükü ($1,602 \times 10^{-19}$ C)
ϵ	Diekeltrik sabiti
h	İndirgenmiş Planck sabiti ($1,055 \times 10^{-34}$ J.s)
kal	Kalori (4,184 J)
m_e	Elektron kütlesi ($9,109 \times 10^{-31}$ kg)

Kısaltmalar

Açıklamalar

4NK	4-nitro-katekol
4SK	4-sulfonil-katekol
BD	Bağ Derecesi
cc-pVTZ	Correlation Consistent Triple Zeta Basis Set
DFT	Density Functional Theory
ECP	Effective Core Potential
EP	Epoksit
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPKA	Homoprotokatekuat
HPKD	Homoprotokatekuat 2,3 Dioksijenaz
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaussian Tipi Orbital
LA	Lakton
LANL2DZ	Los-Alamos National Laboratory Double Zeta ECP
LDA	Local Density Approximation
MM	Molecular Mechanics
MO	Molecular Orbital

Kısaltmalar**Açıklamalar****PB**

Peroxo Bridge

SCF STO

Self Consistent Field Slater Tipi Orbital

SY

Spin Yoğunluğu

QM

Quantum Mechanics

TS

Transition State

XRD

X-Ray Diffraction

ZPE

Zero Point Energy

1. GİRİŞ

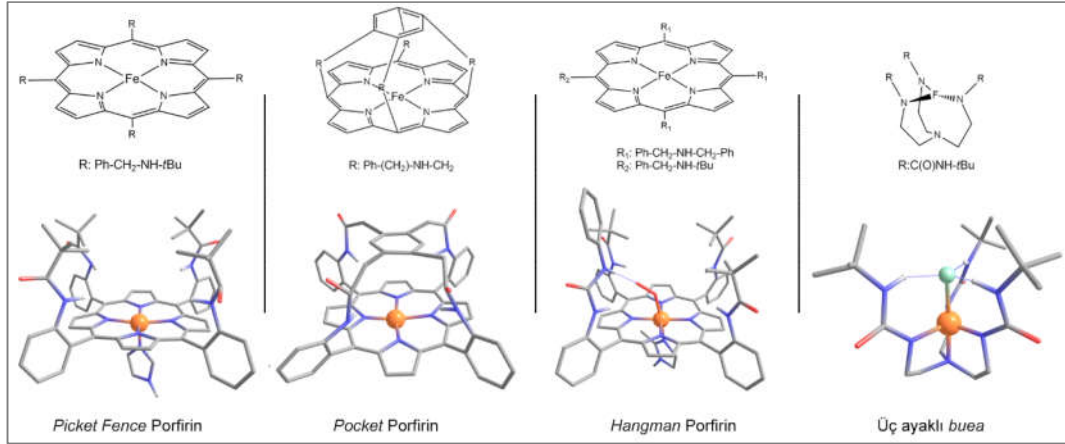
Doğada gerçekleşen çoğu biyokimyasal tepkime enzimler tarafından katalizlenir. Bu bağlamda hayatın devamlılığı enzimler aracılığı ile sağlanır [1]. Katalizörlerin kullanılmadığı tepkimeler biyolojik moleküllerin genellikle kararlı olmaları sebebiyle yavaş ilerler. Bunun yanında kararsız ara ürünlerin oluşmasını gerektiren kimyasal dönüşümler de termodinamik ve/veya kinetik açıdan elverişli olmayabilir. Dolayısıyla, yiyeceklerin sindirilmesi, sinir hücresi sinyallerinin iletilmesi veya kaslarımızın hareketi gibi biyolojik olarak önemli olan tepkimeler enzimlerin olmadığı koşullarda verimli bir şekilde gerçekleşemez [2].

Enzimler bu problemi enzim içerisindeki özel merkezleri aracılığı ile aşarlar. Aktif merkez adı verilen bu bölgeler tepkimenin gerçekleştiği yerlerdir [2]. Tepkimeye girecek molekül(ler) aktif merkeze bağlanırlar ve tepkime döngüsü başlar.

Her ne kadar katabolik tepkimelerde enzim merkezleri (birincil koordinasyon küresi) aktif olarak görev alsada, reaktif merkez etrafındaki protein, ligand ve çözücü ortamı da reaksiyon için önemlidir [3]. Bu yapılar ikincil koordinasyon küresi (*secondary sphere*) olarak isimlendirilir. Enzim merkezinde kovalent etkileşimler baskınken, ikincil koordinasyon küresi kovalent olmayan etkileşimleri içerir. Dolayısıyla, doğadan esinlenilerek tasarlanacak moleküller katalitik sistemlerde ikincil koordinasyon küresi etkilerinin de göz önünde bulundurulması gerekir. Biyolojik sistemlerde protein ve amino asitler, yapısal mimarileri ile i) birincil koordinasyon küresindeki ligand bağlanmasını düzenler [4], ii) proton transferinde görev alır ve iii) aktif merkez elektronik yapısını etkiler [5, 6].

Moleküller katalizör tasarımında, doğadan esinlenilerek, ikincil koordinasyon küresi etkilerinin dikkate alındığı çalışmalar literatürde bulunur. Colman'ın tasarladığı *picket fence* [7, 8] ve *pocket* [9] porfirin sistemleri bu bağlamda ilgi çekicidir (Şekil 1.1). Bu sistemlerde porfirine bağlı sübstitüentler sterik engel oluşturarak metal-metal bağ oluşumunu önler. Dolayısıyla metal merkezinin aktif kalması sağlanmış olur. Ayrıca, bu gruplar metal merkezine sadece O₂ ve CO gibi küçük moleküllerin bağlanmasına imkân tanıyarak seçiciliği kontrol eder.

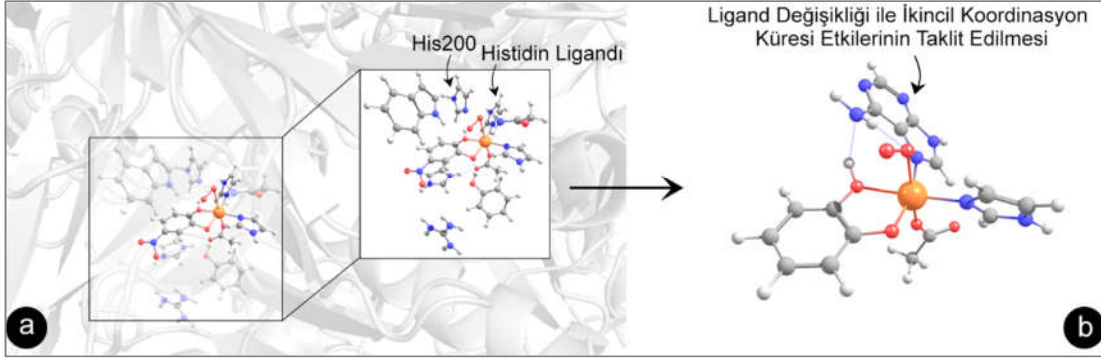
Diğer taraftan, Nocera ve arkadaşlarının tasarladığı *hangman* porfirinler hidrojen bağları ile dioksijen bağlanmasını kontrol eder [10]. Bağlanma motifi açısından heme kofaktörüne benzeyen üç ayaklı (*tripodal*) ligandlar [11] da başarılı sonuçlar vermiştir.



Şekil 1.1. Doğadan esinlenilerek tasarlanan ikincil koordinasyon küresi etkilerinin taklit edildiği heme sistemler

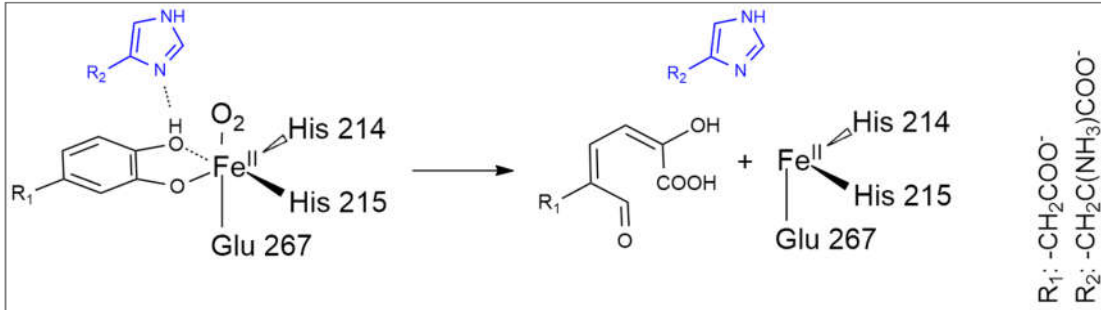
Bahsedilen çalışmalar *heme* enzim sistemlerinden esinlenmiştir. Ancak bilindiği kadarıyla *non-heme* dioksijenaz enzimler için literatürde benzer bir yaklaşım bulunmamaktadır.

Yukarıda bahsedilen sistemler her ne kadar doğadan esinlenilerek tasarlanmış olsa da, seçicilik, verim, çevrim sayısı ve tepkime koşulları gibi faktörlerde doğa ile karşılaştırıldığında geride kalmaktadırlar. Öte yandan, doğada kolaylıkla gerçekleşen birçok tepkimeye yönelik hali hazırda çalışabilen, endüstri ve araştırma laboratuvarları için uygun katalizörler bulunmamaktadır. Bu durumda enzim merkezlerinin endüstride ve araştırma laboratuvarlarında katalizör olarak kullanılması düşünülebilir. Ancak bu yaklaşım da enzim merkezlerinin protein ortamından izole edilmesini gerektirecek ve ikincil koordinasyon küresi etkilerinin olmaması sebebiyle enzim aktivitesinin düşmesine veya tamamen kaybolmasına neden olacaktır. Buradan hareketle bu tez çalışması kapsamında “protein ortamı içerisinde olmadığı takdirde, *non-heme* enzim aktif merkezlerinde ikincil koordinasyon küresi etkileri taklit edilebilir mi?” sorusuna cevap aranmıştır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Hedeflenen çalışmanın şematik gösterimi; a) ikincil koordinasyon küresi etkisindeki enzim aktif merkezi, b) ikincil koordinasyon küresi etkilerini temel alarak tasarlanan protein ortamı dışındaki yeni sistem

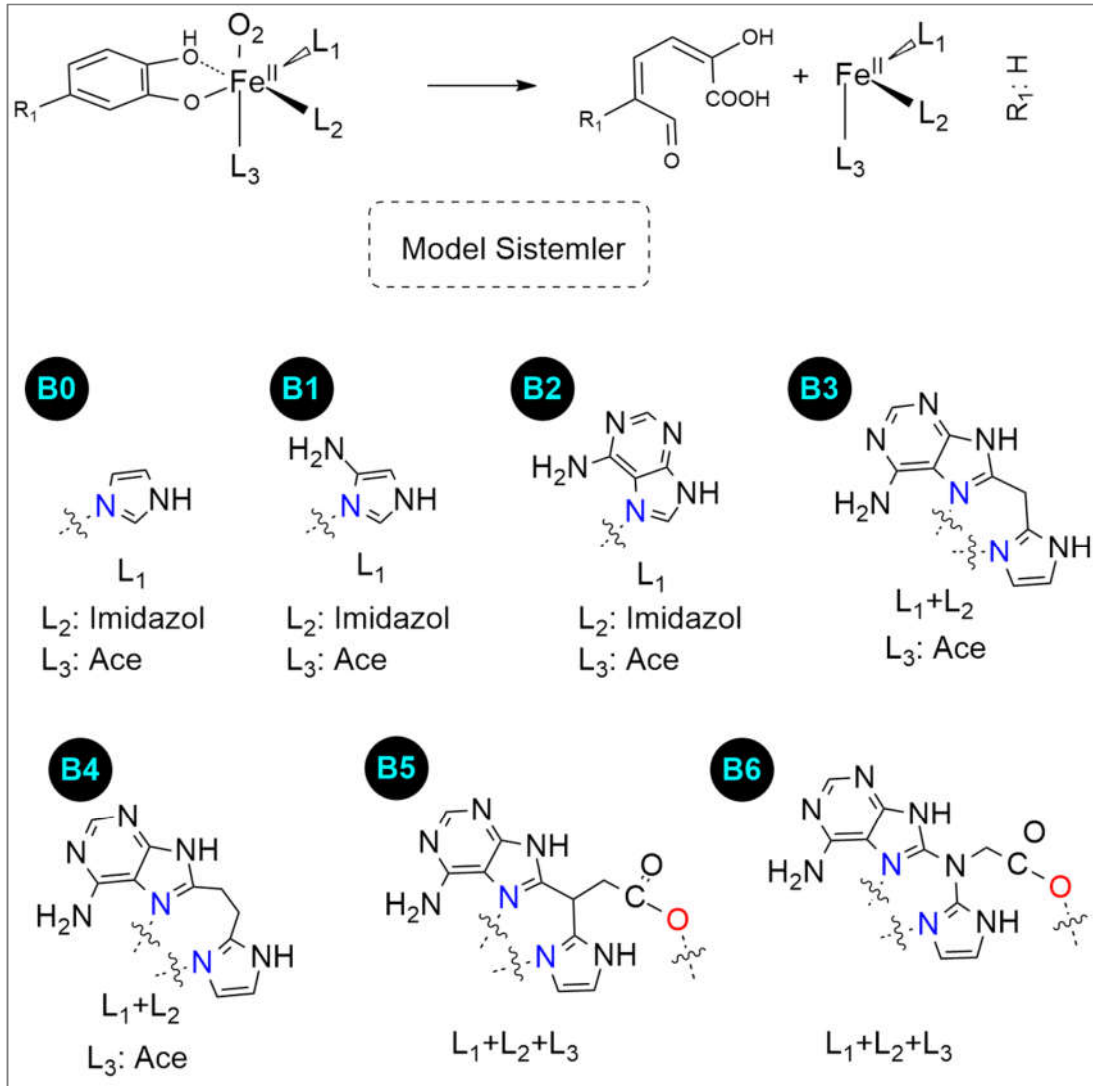
İkincil koordinasyon küresi etkileri temel alınarak yeni enzim aktif merkezlerinin tasarlanması amaçlanmıştır. Böylelikle, ikincil koordinasyon küresi rezidülerinin olmadığı, ancak, etkilerinin dâhil edildiği katalitik sistemlerin tasarlanabileceği düşünülmüştür. Homoptorokatekolat-2,3-dioksijenaz (HPKD) enzimi model sistem olarak kullanılmıştır [12, 13] (Şekil 1.3). HPKD, katekol türevi homoptorokatekolatı (HPKA) aktive eden, dioksijenaz *non-heme* enzimler ailesindendir. Ancak bu çalışma enzim türünden bağımsız olup, genel bir yaklaşım önermektedir.



Şekil 1.3. HPKD, katekol türevi yapıları mukonik semialdehite dönüştürür. Enzimatik tepkimede ikincil koordinasyon küresi rezidüleri tepkimede etkilidir. Şekilde sadece His200 rezidüsü gösterilmiştir

İlk aşamada HPKD enzim merkezinde ikincil koordinasyon küresi etkilerinin anlaşılması amacıyla B0 model sistemi çalışılmıştır (Şekil 1.4). B0, ikincil koordinasyon küresinin olmadığı aktif enzim merkezidir. B0 sistemi bulguları değerlendirilerek ligand değişiklikleri ile altı farklı model sistem tasarlanmıştır (Şekil 1.4). Her sistem için ikincil koordinasyon küresindeki bir veya birkaç rezidü etkisi taklit edilmeye çalışılmıştır. Bunlar arasında

His200'ün asit/baz görevi [14] ve hidrojen bağı ile sistemi kararlı hale getirmesi [15], protein ortamının yapısal etkileri ve His248'e atfedilen karboksil grubunun konformasyonel kontrolü [6] bulunur. Tasarlanan sistemler, literatürde önerilen HPKD reaksiyon mekanizması [15, 16] çerçevesinde, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT) ile çalışılmıştır. Her sistem için ikincil koordinasyon küresinin etkin olduğu katekol halka açılma tepkimesi incelenmiştir. Aktif spin yüzeyinde ara ürün ve geçiş yapıları bulunarak enerji profilleri oluşturulmuştur. Enerji değişiklikleri yapısal ve elektronik parametreler ile açıklanmaya çalışılmıştır. Sonuçlar ikincil koordinasyon küresinin olmadığı aktif enzim merkezi ve deneysel verilerle kıyaslanmıştır.



Şekil 1.4. Doğal enzim HPKD aktif merkezi ve çalışılan model sistemler. L_1 , L_2 ve L_3 ligandları B0-B6 model sistemlerinde değiştirilmiştir

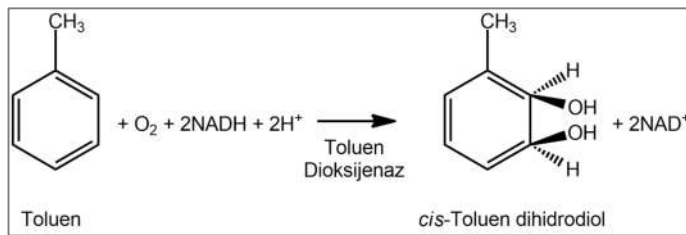
Doğal enzimde yaklaşık 8,1 kkal/mol olan etkin bariyer, ikincil koordinasyon küresi rezidülerinin çıkarıldığı B0 modeli için 49,5 kkal/mol hesaplanmıştır. Ligand tasarımı ile etkin bariyer 18,7 kkal/mol'e düşürülmüştür. Bu açıdan uygulanan yaklaşım ümit vericidir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Fosil yakıt kullanımı, benzin sızıntıları ve orman yangınları kanserojen olma riski taşıyan aromatik bileşiklerin doğaya salınmasına sebep olur. Bu bileşiklerin daha kullanışlı kimyasal yapılara dönüştürülmeleri ise, aromatik bileşiklerin oldukça kararlı olmaları sebebiyle zordur [17, 18]. Bu durumda aromatik yapılar, hem yaşamın devamlılığı hem de karbon döngüsü için sorun oluşturur. Neyse ki doğa bu yapıların bozulmasını gerçekleştirecek donanıma sahiptir [19, 20]. Aerobik bakteriler, aromatik hidrokarbonları moleküler oksijen yardımıyla parçalar [21]. Dolayısıyla moleküler oksijen, yaşamın devamlılığını sağladığı gibi karbon dengesinin korunmasında da rol oynar.

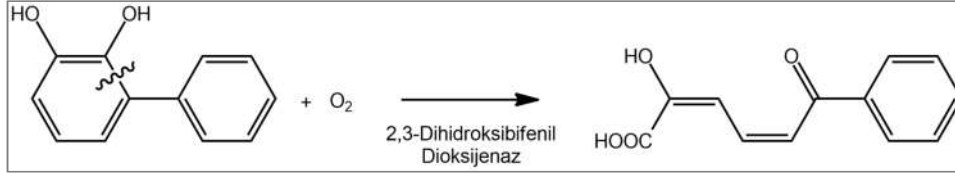
Aerobik bakterilerde moleküler oksijenin aromatik halkaya dahil edilmesini gerçekleştiren enzimler monooksijenaz veya dioksijenaz olarak isimlendirilir [22]. Monooksijenaz enzimler moleküler oksijendeki bir oksijenin, dioksijenazlar ise iki oksijenin aromatik halkaya katılmasını sağlar [23, 24]. Dioksijenaz reaksiyonları kabaca ikiye ayrılır;

- 1- Aromatik halkanın hidroksillenmesi: Aromatik yapıların katabolizmasında ilk adım fenil halkasının hidroksillenmesidir. Bu adımı gerçekleştiren özelleşmiş enzimler, oksijenin yanında, indirgenmiş bir kofaktöre (NADH veya NADPH gibi) ihtiyaç duyar. Substratı hidroksilleyerek *cis-diole* dönüştürürler (Şekil 2.1).



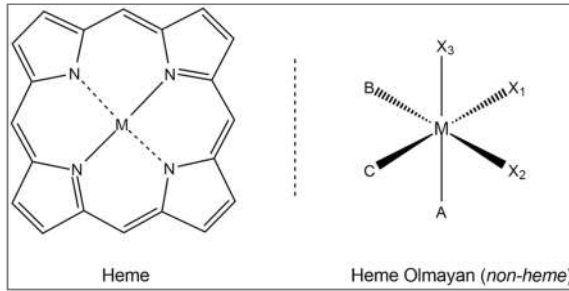
Şekil 2.1. Toluen dioksijenazın tolueni hidroksilleme tepkimesi [25]

- 2- Aromatik halka kırılması: Aromatik diol ile etkileşen bu enzimler herhangi bir kofaktöre ihtiyaç duymazlar ve halka C–C bağı kırarlar (Şekil 2.2).



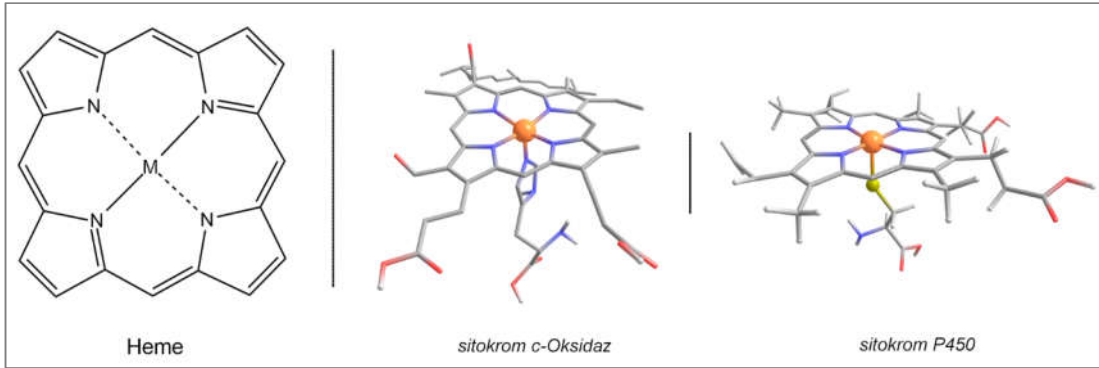
Şekil 2.2. 2,3-Dihidroksi Dioksijenaz halka kırma tepkimesi [26]

Dioksijenaz tepkime mekanizmaları temel bilimler kadar endüstri açısından da ilgi çekicidir. Kullanışlı kimyasallar büyük oranda endüstriyel katalizörler ile gerçekleştirilir. Bu bağlamda biyolojik sistemlerin çalışma prensipleri katalizör tasarımında yön gösterici olabilir. Yapısal özellikler ve tepkime mekanizması bakımından dioksijenaz enzimler heme ve non-heme olmak üzere iki grupta incelenebilir [27].



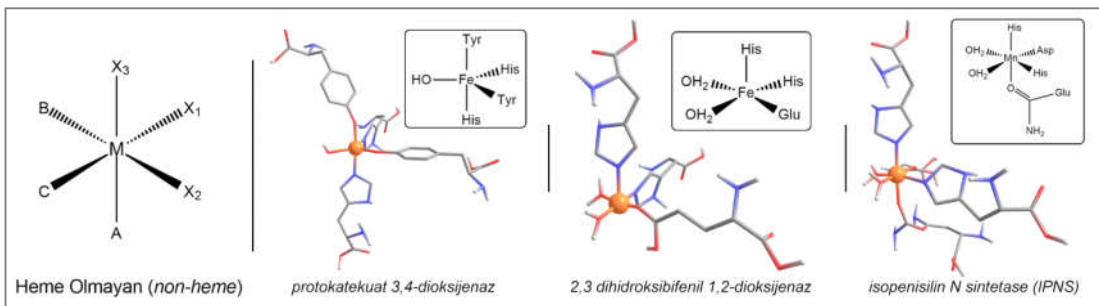
Şekil 2.3. Heme ve heme olmayan sistemlerin şematik gösterimi

Heme tipi enzimlerde demir merkezi etrafında *heme* kofaktörü bulunur [28]. Demirin boşta kalan koordinasyon merkezlerinden birine polipeptit zincirindeki uygun aminoasit bağlanır [29]. Demirde koordinasyona açık bir merkez kalır ve moleküler oksijen buraya yönlendirilir. Substrat ise protein üzerindeki başka bir merkeze bağlanır. Böylece, aktifleşmesi istenen yapılar (oksijen ve substrat) farklı merkezlerde bulunur ve *intramoleküler* etkileşirler. Alyuvarlarda oksijeni taşıyan hemoglobin [30], oksijen indirgenmesini gerçekleştiren sitokrom c-Oksidaz [31] ve birçok sistemde hidroksilasyon, oksidasyon, deaminasyon ve C-C bağ kırımı gibi görevler üstlenen sitokrom P450 [32] *heme* sistemlere örnek gösterilebilir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Heme sistemlerin genel yapısı ile sitokrom c-Oksidaz ve sitokrom P450 enzimlerinin aktif merkezleri

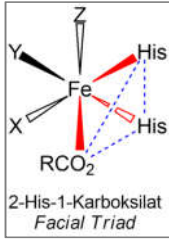
Diğer taraftan, heme tipi olmayan (*non-heme*) tek metal merkezli enzimler, substrat ve moleküler oksijeni aynı merkezde bulundurur (Şekil 2.5). Bu sayede substrat ve moleküler oksijen non-heme sistemlerde *intermoleküler* etkileşimdedir. Non-heme enzimlere protokatekuat ve dihidroksibifenil halka kırılmasını gerçekleştiren protokatekuat 3,4-dioksijenaz [33] ile 2,3 dihidroksibifenil 1,2-dioksijenaz [34] ve penisilin sentezinde görev alan isopenisilin N sintetase [35] örnek verilebilir. Non-heme enzimler amino asit, nükleik asit ve yağ asidinin de içinde bulunduğu çeşitli önemli reaksiyonlarda görev aldığı gibi, sefalosporin ve benzeri diğer antibiyotiklerin sentezini de katalizleyebilir [36, 37].



Şekil 2.5. Heme Olmayan (*non-heme*) sistemlerin genel yapısı ile protokatekuat 3,4-dioksijenaz, 2,3 dihidroksibifenil 1,2 dioksijenaz ve isopenisilin N sintetase enzimlerinin aktif merkezleri

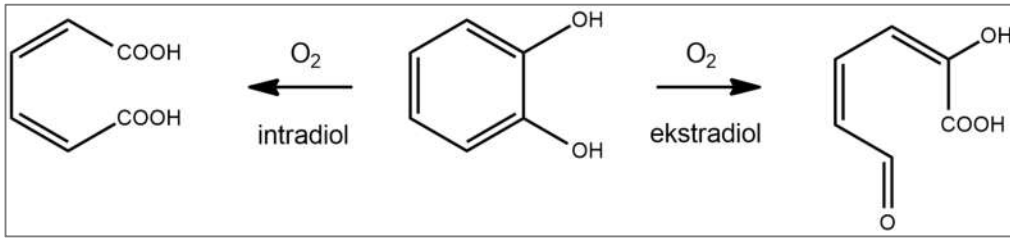
Non-heme enzimler heme türevlerine göre daha fazla sayıda reaksiyonda görülür [38]. Bu enzimlerde görülen katabolik çeşitlilik, substrat ve moleküler oksijenin bağlanabileceği koordinasyon merkezlerinin konumları ile açıklanabilir. Tek metalli dioksijenaz non-heme enzimler genellikle 2-His-1-karboksilat (*facial-triad*) ligand bağlanma motifine (Şekil 2.6) sahiptir [39, 40]. *Facial-triad* motifinde Fe, bir yüzünde iki histidin ve bir karboksilat

ligandın bulunduğu üçgensel bir koordinasyon merkezi oluşturur. *Facial-triad*'ın diğer yüzünde ise çözücü moleküllerinin bağlanabileceği üç koordinasyon merkezi bulunur. Substrat ve O₂ bağlanması çözücü moleküllerinin ayrılması ile gerçekleşir.



Şekil 2.6. Tek metalli non-heme enzimlerde görülen 2-His-1-Karboksilat bağlanma motifi

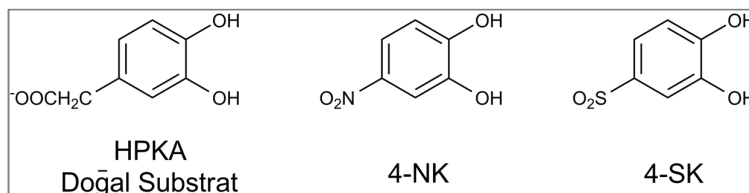
Dioksijenaz ailesinin önemli bir grubu olan katekol aktive eden dioksijenaz enzimler intradiol ve ekstradiol olmak üzere ikiye ayrılır [41]. İntradiol enzimler katekol hidroksil gruplarının arasında yer alan karbon bağlarını (*ortho*) kırarken, ekstradiol enzimler hidroksil gruplarının yanlarında bulunan bağları (*meta*) kırar (Şekil 2.7). İntradiol ve ekstradiol dioksijenazlar çoğunlukla demir merkezine sahip olsalar da, Mn(II) [42, 43] ve Mg(II) [44] merkezli ekstradiol enzimler de literatürde raporlanmıştır. Ekstradiol dioksijenazlar intradiollere göre doğada daha fazla bulunur.



Şekil 2.7. İntradiol ve ekstradiol tepkimelerinde oluşan ürünler

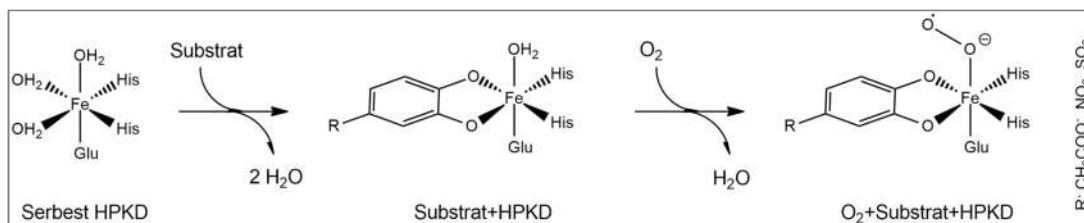
Bu tez çalışmasına model olan 2,3-homoprotokatekolat dioksijenaz (HPKD) enzim merkezi toprak bakterilerinde bulunan, katekol ve türevi yapıların halka açılma reaksiyonunu O₂ varlığında gerçekleştirir (Şekil 2.8) [6, 12-14, 45]. HPKD ilk olarak *Pseudomonas Ovalis* bakterilerinden elde edilmiştir [46, 47]. Aktif enzim merkezinde, diğer ekstradiol enzimlerde de genellikle gözlenen, Fe metali bulunur. Ancak, *Bacillus* ve *Arthrobacter* kaynaklı enzimlerde benzer amino asit dizisi olmasına rağmen Mn metali bulunduğu bilinmektedir [48-50]. Mg[44] ve Co[51] metalli enzim merkezleri de ayrıca raporlanmıştır. İlginç bir şekilde, M(II)/M(III) oksidasyon potansiyelindeki farklılığa rağmen HPKD demir

merkezinin diğer metallerle (Co ve Mn) yer değiştirilmesi reaktivitede herhangi bir değişikliğe yol açmaz [52, 53]. Hatta kobalt merkezli sistemin daha hızlı çevrim (*turnover*) sağladığı da kaydedilmiştir [51]. Her ne kadar katalitik aktiviteye ait ölçümler O–O bağının kırılma basamağı için değerlendirilmiş ve substrat–Fe–O₂ oluşumuna dair bir yorum getirilememiş olsa da, HPKD, metal değişimi ile aktivitenin korunduğu ilk enzimdir [53]. Bu özellik nedeniyle de literatürde en çok çalışılan sistemlerden biridir [13, 50, 53-55].



Şekil 2.8. HPKD'nin aktive ettiği farklı substratlar

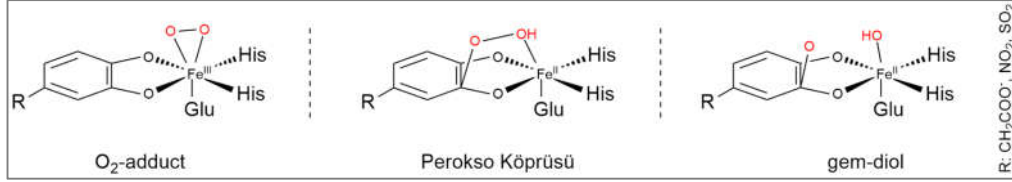
Serbest formdaki HPKD'de, koordinasyon merkezinde His155, His214 ve Glu267 rezidülerine ilaveten su molekülleri bulunur (Şekil 2.9). İkincil koordinasyon küresindeki ligandlardan Asn157'nin çözücü ligandları ile hidrojen bağı yaparak enzimi stabilize ettiği öne sürülmüştür [15]. Demir merkezine substrat bağlanması su moleküllerinin ayrılmasıyla gerçekleşir. Substrat bağlanması ise O₂ bağlanmasını tetikler ve O₂ katılma bileşiği (*O₂-adduct*) olan substrat-Fe-O₂ yapısı oluşur.



Şekil 2.9. Serbest formdaki HPKD ile aktif merkeze substrat ve dioksijen bağlanması

Serbest HPKD'nin yanı sıra, spektroskopik yöntemler ile enzim mekanizmasına ait birden fazla ara ürün yakalanmıştır [12, 14, 45, 56-60]. Doğal substrat (HPKA, Şekil 2.8) yerine yavaş-substrat olarak adlandırılan 4-nitro-katekol (4NK-HPKD, Şekil 2.8) veya 4-sulfonil-katekolün (4SK-HPKD, Şekil 2.8) kullanıldığı deneyler reaksiyon hızını düşürerek doğal enzimde gözlenememiş yapıların elde edilmesini sağlamıştır. Bu yapılar arasında, dioksijenin enzim merkezine bağlandığı O₂-adduct, substrat ve metal merkezi arasında

köprünün kurulduğu perokso yapısı, O–O bağ kırılmasından sonra oluştuğu tahmin edilen *gem-diol* ve metal merkezine bağlı durumdaki son ürün de bulunmaktadır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. HPKD için deneysel olarak yakalanan önemli ara ürünler

Bahsedilen ara ürünlerden yola çıkılarak Şekil 2.11’da verilen reaksiyon mekanizması önerilmiştir [15, 56, 61]. Reaksiyon basamağının ilk aşamasında katekolik substrat, enzim merkezine iki dişli bağlanırken su molekülleri ayrılır. Fe merkezindeki diğer koordinasyon merkezine O₂’nin bağlanmasıyla süperoksit oluşur ve katalitik çevrim başlar. Süperoksit oksijenleri katekol halkasına saldırır. Perokso köprüsü kurulması sonrasında O–O bağ kırılır ve oksijenler halkaya katılır. Bir sonraki aşamada oluşan lakton ise hidrolize uğrayarak son ürünü oluşturur.

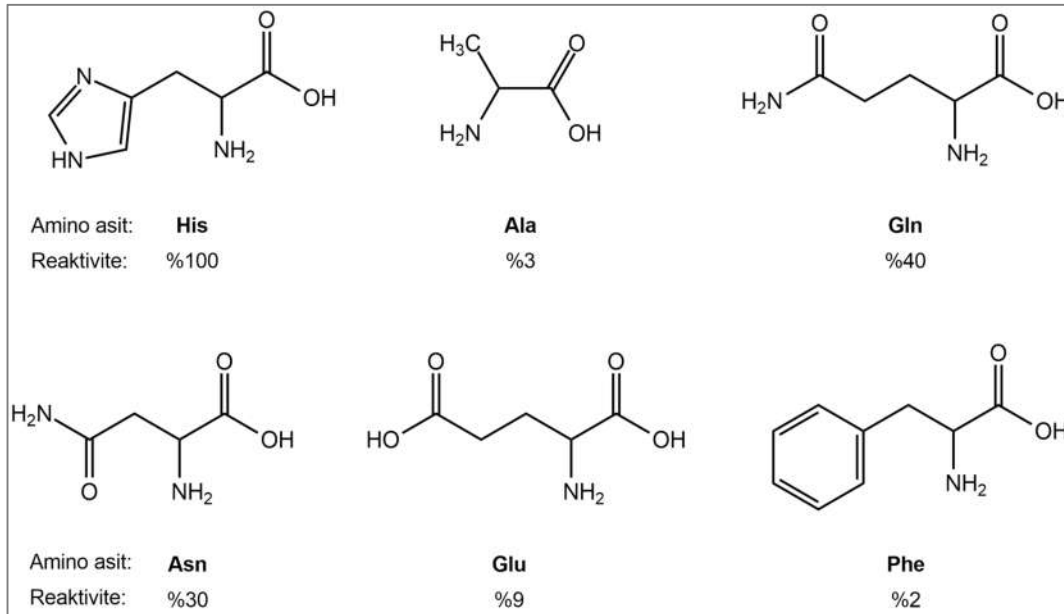
halkasına saldırması daha düşük enerjide gerçekleşir. HPKA için reaktif süperokso Fe(II)/Fe(III) hibrit elektronik yapıdadır [16].

Süperokso'da (Şekil 2.11, 4 nolu yapı) oksijen ve halkanın radikal olduğu raporlanmıştır. Bu yüzden tepkimenin radikal eşleşme mekanizması üzerinden ilerleyebileceği önerilmiştir. Bir sonraki basamakta substrat halkasına oksijen saldırısı gerçekleşerek perokso köprüsü kurulur (Şekil 2.11, PB). Neese, Seighban ve Dong perokso saldırısı sırasında protonun His200'den O_p 'ye transfer olduğunu belirtmiştir [15, 16, 64]. Halkanın okside edilmesinin ve proton transferinin bu basamakta aynı anda gerçekleştiği önerilmiştir. Tepkime başlangıcındaki ferrik demir ve O_2 indirgenir. O–O bağ kırılması perokso köprüsünün kurulmasından sonra gerçekleşir ve *gem-diol* ara ürünü oluşur. Gem-diol'deki radikal oksijen yakın halka karbonu ile epoksit (Şekil 2.11, EP) oluşturmak üzere bağ yapar. Ardından lakton (Şekil 2.11, La) oluşumu gözlenir. Ürün oluştuktan sonra Fe merkezi başlangıç haline döner ve substratın ayrıldığı koordinasyon boşluklarına tekrar çözücü molekülleri bağlanır. O–O bağ kırılması tepkimenin en önemli basamağıdır. Sonraki adımlar enerji bakımından aşağı yönlüdür.

Her ne kadar tepkime enzim aktif merkezinde gerçekleşse de, ikincil koordinasyon küresi rezidüleri birden fazla rol üstlenerek tepkimeyi yönlendirir. Bu yapıların mutasyona uğratılması ile ikincil koordinasyon küresinin reaksiyon mekanizmasındaki etkileri farklı araştırma grupları tarafından incelenmiştir. Mutasyon çalışmaları aktif enzim merkezinde neredeyse hiçbir yapısal değişikliğe neden olmamıştır [5, 6]. Substrat bağlanma motifi ve koordinasyon geometrisi mutant enzimlerde aynı kalmıştır. Dolayısıyla aminoasit değişikliklerinin reaksiyon üzerindeki etkileri direkt gözlenebilmiştir.

His200 rezidüsü Groce ve Lipscomb tarafından fenilalanine (H200F) dönüştürülerek reaksiyon mekanizmasındaki etkileri incelenmiştir [65]. İlginç bir şekilde ekstradiol olan HPKD enzimi bu değişiklik ile intradiol dönüşmüştür. Son ürüne ait bu farklılık ikincil koordinasyon küresinin reaksiyona doğrudan etki ettiğini gösterir. Mutasyon sonucu tepkime doğal enzime göre yavaşlamıştır. Ayrıca, mutant H200F enzim merkezinin çevrim sırasında kolaylıkla okside olması His200'ün oksijen kompleksini stabilize ettiğini veya substrat ile tepkimesini hızlandığı şeklinde yorumlanmıştır.

His200 rezidüsünün Ala, Gln, Asn, Glu ve Phe ile değiştirildiği bir diğer çalışmada ise, HPKA substratı için doğal enzime kıyasla Ala %3, Gln %40, Asn %30, Glu % 9 ve Phe %2 oranında aktivite ölçülmüştür (Şekil 2.12) [5, 14]. Yine aynı çalışma kapsamında mutasyonun Michaelis kompleksine (enzim-substrat kompleksi) etkisinin olmadığı belirtilmiştir. His200'ün proton transferine elverişsiz aminoasitlerle değiştirilmesi bu rezidünün oksijen aktivasyon basamaklarında asit/baz görevini üstlenmesi şeklinde yorumlanmıştır. Kuramsal çalışmalar da bu sonucu destekler niteliktedir [15, 16]. Substrata ait protonun önce His200'e sonrasında ise oksijene transfer edildiği önerilmiştir. Bununla beraber, reaksiyon hızının ortam pH değişimine son basamak hariç tepkisiz kalması çözücü moleküllerinin asit/baz olarak kullanılmadığına işaret eder [5, 14]. Bir diğer önemli bulgu da reaksiyonun hız belirleyici basamağının yine His200 tarafından kontrol edildiğinin anlaşılmasıdır. Mutant rezidüler için yapılan ölçümler ürün salınımı aşamasının hız belirleyici basamak olduğunu gösterirken, His200 rezidüsü varlığında hız belirleyici basamağın ürün oluşumundan önce olduğu raporlanmıştır [12, 14].



Şekil 2.12. His200 mutasyonunda incelenen amino asitler ve doğal enzimdeki His'e kıyasla görece aktiviteler

His200 mutasyonu etkileri farklı substratlar (HPKA, 4NK, 4SK) için de incelenmiştir [5]. Kinetik değişiklik substrat etkisinden ziyade amino asit rezidüsünün iyonizasyon potansiyeline bağlıdır. İlaveten, aktivitede görülen farklılık yapısal değil kimyasal nedenlerledir. X-ray sonuçları His200 yöneliminin substrattan proton koparılmaya ve

sonraki adımda bu protonun dioksijene transferine uygun olduğunu gösterir. Doğal enzim için His200 mutasyonu ile da reaksiyon gerçekleşiyor olmasına rağmen, 4NK substratında His→Asn mutasyonu farklı ürün vermiştir. Sebep dianyonik bağlanan 4NK'nın reaksiyon için bir protona ihtiyaç duyması ve bu protonun enzim çevresindeki hidrojen bağı ağından His200 aracılığıyla transfer edilmesi olabilir [5]. Katalitik döngünün en önemli basamağı olan O–O kırılması adımında bu proton kullanılır. Bahsedilen bulgular çerçevesinde His200'ün bağlanma ve iyonlaşma sürecinde minör bir etkiye sahip olduğu, reaksiyon hızına ise önemli oranda etki ettiği söylenebilir.

Benzer çalışmalar Tyr257 rezidüsü için de yürütülmüştür. His200'de olduğu gibi mutasyon etkileri daha çok kimyasal nedenlerdir [6]. Tyr257'nin substrattaki anyonik oksijeni stabilize ettiği belirtilmiştir. Bu yorum reaksiyon mekanizması için önerilen diradikal oluşumunu destekler. Tyr257'nin Phe ile değiştirilmesi sonucunda hidrojen bağı yapamayacak bir rezidü ikincil koordinasyon merkezinde yer alır. Anyonik oksijenin stabilize edilememesi nedeniyle reaksiyon hızının düştüğü belirtilmiştir [6]. İlaveten, HPKD ve benzer *Tip I* ekstradiol enzimlerde korunan His248 rezidüsünün de aktif enzim merkezinin yapısal bütünlüğünü sağladığı ve Glu267'yi sabit tutmada görev aldığı önerilmiştir [6].

Spektroskopik çalışmalar haricinde Dong ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği QM/MM temelli çalışmada, His200'ün sterik etki ve asit/baz görevi dışında tepkime ara ürünlerinin elektronik yapılarını etkilediği de belirtilmiştir [16]. Bahsedilen çalışmada Fe(II)/Fe(III) hibritinin His200 etkisi ile oluştuğu söylenmiştir. Yine aynı metodolojiyi kullanan benzer bir çalışmada da reaktivitenin His200 hidrojen bağı ile kararlı hale getirilen Fe(III)-süperoksit yapısından kaynaklandığı ileri sürülmüştür [66].

Özetle, ikincil koordinasyon küresinin birden fazla görevi üstlendiği söylenebilir;

- i) Monoanyonik substrat elde edilmesini sağlayan aktif merkezin yapısal bütünlüğünü korumada görev almak,
- ii) O₂-enzim kompleksini hidrojen bağları aracılığı ile stabilize etmek,
- iii) Sterik yönlendirmeler ile substratı konumlandırarak O₂'nin halkaya saldırmasına olanak sağlamak ve halka kırılmasının gerçekleşeceği pozisyonu belirlemek,
- iv) Perokso köprüsü basamağında hidrojen transferini gerçekleştirmek,

- v) Hidrojen bağı aracılığı ile O–O bağı kırılmasında geçiş yapısını stabilize etmek,
- vi) Son ürün oluşumunda enzim merkezini stabilize etmek,

Ana hatları ile yukarıda bahsedilen *non-heme* ekstradiol HPKD enzim merkezi ve ikincil koordinasyon küresine dair sonuçlar, ikincil koordinasyon küresinin reaksiyonun ilerlemesi için önemli olduğunu gösterir.

Bu tez çalışması kapsamında HPKD enzim merkezindeki ikincil koordinasyon küresi etkilerinin birincil koordinasyon küresine dahil edilmesi amaçlanmıştır. Böylece, hücre içerisinde gerçekleşen katalitik döngünün hücre dışında da çalışabilmesi ve sentetik katalitik döngülere yönelik tasarım prensiplerinin oluşturulması düşünülmüştür. Çalışmada ekvatoryal ligandlar üzerinde yapılan değişiklikler sayesinde öncelikle düşük enerjide proton transferinin gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Bunun yanında, perokso köprüsü geçiş yapısı, O–O bağı kırılma bariyeri ve epoksit oluşum enerjilerinin düşürülmesi de göz önünde bulundurulmuştur. Tasarlanan B1–B6 sistemlerine ait yapısal, termodinamik ve elektronik detaylar bulgular bölümünde verilmiştir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Kuantum mekaniksel hesaplamalar Schrödinger dalga denkleminin çözülmesi esasına dayanır. İncelenen sisteme ait dalga fonksiyonu ve bu dalga fonksiyonuna uygulanan operatörler ile enerji için çözüm yapılır.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Schrödinger dalga denkleminde $\hat{H}$ Hamiltonian operatörü, Ψ dalga fonksiyonu, E enerji öz değerini tanımlar. Dalga fonksiyonu bilinen bir sistem için “gözlemlenebilen nicelikler” operatörler aracılığı ile öğrenilebilir. Dolayısıyla enerji operatörü olan Hamiltonian operatörünün dalga fonksiyonuna uygulanması ile sistemin enerjisi bulunur.

Hamiltonian operatörü

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (3.2)$$

şeklinde tanımlanabilir. T_e ve T_n sırasıyla elektron ve çekirdeklere ait kinetik enerji; V_{en} elektron ve çekirdekler arasındaki potansiyel etkileşimi; V_{ee} ve V_{nn} ise sırasıyla elektronlar arası ve çekirdekler arası potansiyel enerjiyi ifade eder [67].

3.1. Born Oppenheimer Yaklaşımı

Dalga fonksiyonu çekirdek ve elektron konumlarının fonksiyonudur. Protonun elektrondan daha ağır olduğu göz önünde bulundurulursa, çekirdekler elektronlara göre hareketsiz kabul edilebilir [67]. Böylece, çekirdeklerin hareketleri ihmal edilir ve kinetik enerji terimlerinin sıfır olduğu düşünülür. Bununla birlikte sistemin potansiyel enerjisine hala katkıda bulunurlar. Çekirdek-çekirdek etkileşimlerinden oluşan potansiyel enerji sabit bir sayı olarak sisteme eklenebilir. Hamiltonian operatörü, bu yaklaşım çerçevesinde düşünüldüğünde, sadece elektronların kinetik enerjileri, elektron-çekirdek etkileşimleri ve elektron-elektron etkileşimlerine bağlıdır.

$$H = T_e + V_{en} + V_{ee} \quad (3.3)$$

Elde edilen yeni Hamiltonian sadece elektronların konumlarına bağlı olduğundan, yazılacak dalga fonksiyonu da değişken olarak elektron konumlarını ($\vec{r}_i$) kullanır. Çekirdek konumları ($\vec{R}_i$) ise parametre olarak yer alır;

$$\hat{H}\psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = E\psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \quad (3.4)$$

Elektronlar, konumlarına ilaveten, spin kuantum sayıları ile de tanımlanır. Tek elektron için spin +1/2 ve -1/2 değerlerini alır. Bu iki değer geleneksel şekilde alfa (α) ve beta (β) olarak isimlendirilir ve birbirlerine göre ortonormaldir;

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (3.5)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

Dolayısıyla dalga fonksiyonu, $\Psi(\vec{x})$, hem uzamsal hem de spin bileşeni ile yazılır;

$$\Psi_i(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = \psi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \cdot \sigma, \quad \sigma = \alpha \text{ veya } \beta$$

3.2. Slater Determinantı

Dalga fonksiyonu olasılık haritası olarak tanımlanır ve tek başına gözlemlenebilir bir nicelik değildir. Ancak dalga fonksiyonunun karesi integralin tanımlandığı uzayda elektron(lar)ın bulunma olasılığını verir;

$$|\Psi_i(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \quad (3.6)$$

Elektronların birbirinden ayırt edilememesi (*indistinguishability*) iki elektronun yerlerinin değiştirilmesinin olasılık üzerinde etki etmeyeceği anlamına gelir;

$$|\Psi_i(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N = |\Psi_i(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \quad (3.7)$$

Ancak, iki elektronun yerinin değiştirilmesi dalga fonksiyonunun işaretinde değişikliğe yol açar. İlk duruma göre negatif dalga fonksiyonunun elde edilmesi, bu dalga fonksiyonunun antisimetrik olmadığı anlamına gelir. Fermi-Dirac istatistiğine göre fermionlar için yazılacak

dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Antisimetrik dalga fonksiyonu ise slater determinanı ile üretilebilir;

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} x_1(\vec{x}_1) & x_2(\vec{x}_1) & \dots & x_N(\vec{x}_1) \\ x_1(\vec{x}_2) & x_2(\vec{x}_2) & \dots & x_N(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ x_1(\vec{x}_N) & x_2(\vec{x}_N) & \dots & x_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.8)$$

Slater determinantında satırlar orbitalleri tanımlarken sütunlar elektron indislerini belirtir.

3.3. Varyasyon Prensibi

Slater determinanı ile oluşturulan dalga fonksiyonundan sisteme ait enerji bulunurken varyasyon prensibinden faydalanılır. Varyasyon prensibi *keyfi* bir dalga fonksiyonundan (Φ_{SD}) elde edilecek enerjinin, sistemin gerçek dalga fonksiyonun vereceği enerjiden her zaman daha yukarıda olacağını söyler;

$$\frac{\int \Phi_{SD} H \Phi_{SD} dr}{\int \Phi_{SD}^2 dr} \geq E_0 \quad (3.9)$$

Bu metod “en iyi” dalga fonksiyonunun elde edilmesinde bir kriter olarak kullanılır. Başlangıç dalga fonksiyonu kendi içinde tutarlı (Self Consistent Field, SCF) çözümü ile iteratif olarak daha iyi dalga fonksiyonuna yakınsatılır [67].

3.4. Hartree-Fock Teorisi

Hartree-Fock metodu dalga fonksiyonuna uygulanan Hamiltonian’ı ikiye ayırır, i) kinetik enerji ve elektron-çekirdek etkileşim parametrelerini içeren H^c ve ii) elektron-elektron etkileşimini içeren kısım, V_{ee} .

$$H = H^c + V_{ee}, \quad H^c = T_e + V_{en} \quad (3.10)$$

H^c tam olarak çözülebilirken, elektron-elektron etkileşimleri ancak ortalama değer alınarak bulunur – her elektronun diğer elektronlar tarafından oluşturulan ortalama bir elektrik alan içinde olduğu kabul edilir. Varyasyon metodunun bir orbital fonksiyonuna uygulanması, bu orbital için olası en düşük enerjiyi verir. Bu şekilde oluşturulan denklemler Hartree-Fock

denklemleri olarak tanımlanır ve çözümleri sistemin enerjisini minimize edecek “en iyi” orbitallerin bulunmasını sağlar;

$$\hat{f}_i \vec{x}_i = \varepsilon_i \vec{x}_i \quad (3.11)$$

$\vec{x}_i$, Fock operatörüne ($\hat{f}$) ait bir öz-fonksiyonu, ε_i ise bu öz-fonksiyona karşılık gelen orbitalin enerjisidir. Öz-değer ε_i 'nin negatif değeri ($-\varepsilon_i$) Koopman'a göre iyonlaşma potansiyelidir. Fock operatörü tek-elektron operatörü olup aşağıdaki gibi tanımlanır;

$$\hat{f} = T_e + V_{en} + V_{HF} \quad (3.12)$$

V_{HF} Hartree-Fock potansiyeli olarak adlandırılır ve N-1 elektron tarafından tek elektrona uygulanan ortalama potansiyeli tanımlar. V_{HF} daha karmaşık olan V_{ee} operatörü yerine geçerek çözümde kolaylık sağlar. Elektron-elektron etkileşimlerinin ortalama bir etkileşimle değiştirilmesi denklemleri çözülebilir hale getirir. V_{HF} aşağıdaki gibi tanımlanabilir;

$$V_{HF}(\vec{x}_i) = \sum_j (\hat{f}_j(\vec{x}_i) - \hat{K}_j(\vec{x}_i)) \quad (3.13)$$

$$\hat{f}_j(\vec{x}_1) = \int |X_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (3.14)$$

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1) = \int x_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} x_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \quad (3.15)$$

Operatör $\hat{f}_j$, $\vec{x}_1$ konumundaki elektronun diğer elektronlar ile Coulomb etkileşimini, $\hat{K}_j$ ise aynı spinli elektronların Değiş-Tokuş etkileşimini (*exchange*) tanımlar.

Hartree-Fock denklemleri iki farklı formalizm ile çözülebilir. Sistem çift sayıda elektrona sahipse ve bu elektronlar eşleşmiş durumda iseler Kısıtlı (Restricted) Hartree Fock (RHF) formalizmi daha kolay çözüm sağlar. Elektron sayısı tek ise veya eşleşmemiş elektronlar bulunuyorsa Kısıtlı Olmayan (Unrestricted) Hartree Fock (UHF) formalizmi kullanılır [67].

3.5. Elektron Korelasyonu

HF çözümlerinden kaynaklanan temel sorun, hesaplanan enerjinin gerçek enerjiden her zaman daha fazla olmasıdır. Bunun sebebi elektronların birbirlerine göre hareketlerinin dikkate alınmaması ve her elektronun ortalama bir alanda hareket ettiğinin kabul edilip aralarındaki etkileşimin (korelasyon) ihmal edilmiş olmasıdır. Gerçek enerji ile HF enerjisi arasındaki fark elektron korelasyonu enerjisini verir.

Korelasyon enerjisi toplam enerjinin yaklaşık %1'ine karşılık gelse de, bu fark kimyasal sistemlerden çıkarılacak sonuçları önemli derecede etkiler. HF için yazılacak dalga fonksiyonu tek Slater Determinant'a sahiptir ve sistemi tanımlayabilecek diğer determinantları hesaba katmaz. HF sonrası çok determinantlı yöntemlerde dalga fonksiyonları aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\Psi = c_0 \Phi_{HF} + \sum_{i=1} c_i \Phi_i \quad (3.16)$$

Toplam işareti uyarılmaları tanımlayan determinantlar için geçerli iken, c_i katsayıları her determinantın (halin) sistemin dalga fonksiyonuna ne kadar katkıda bulunduğunu gösterir. Her ne kadar Hartree-Fock sonrası metotlar sistemin gerçek enerjisini hesaplamada ve sistemi daha doğru tanımlamada başarılı olsalarda, bu metotların kullanılması bilgisayar gücü ve zaman düşünüldüğünde oldukça masraflıdır. Dolayısıyla elektron sayısının fazla olduğu büyük sistemler için, bilgisayar kaynakları açısından, uygulanması her zaman mümkün değildir.

3.6. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Hartree-Fock ve sonrası metotların bir keyfi başlangıç dalga fonksiyonu ile sistemin gerçek dalga fonksiyonuna yakınsama yaptığı belirtilmişti. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT, *Density Functional Theory*) ise keyfi dalga fonksiyonu yerine incelenen sistemin elektron yoğunluğunu tanımlar ve bu yoğunluğa karşılık gelecek bir dalga fonksiyonu oluşturulabilir.

3.6.1. Hohenberg – Kohn teoremleri

DFT'nin temelleri Hohenberg ve Kohn (HK) teorilerine dayanır [68]. Birinci HK teoremi, sisteme dışarıdan uygulanacak herhangi bir potansiyelin, $V_{ext}(\vec{r})$, elektron yoğunluğuna, $\rho(\vec{r})$, bağlı eşsiz bir fonksiyonel olduğunu belirtir. Dolayısıyla elektron yoğunluğu için sadece bir adet potansiyel tanımlanabilir. Bu ifadenin tersi de doğrudur. Bu durumda eşsiz bir $V_{ext}(\vec{r})$ 'ın tanımladığı sistem için yazılacak Hamiltonian'da eşsiz olacaktır;

$$\rho_0 \Rightarrow V_{ext} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0 \quad (3.17)$$

ρ_0 burada temel hali simgelemektedir. Temel hal için enerji;

$$E_0 = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (3.18)$$

şeklinde tanımlanabilir. Denklemden verilen $T[\rho_0]$ ve $E_{ee}[\rho_0]$ ifadeleri sistemden bağımsızdır dolayısıyla evrensel olarak nitelendirilmiştir. Ancak $E_{Ne}[\rho_0]$ bağımlıdır. Bir önceki denklem aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$E_0 = \underbrace{T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]}_{\text{evrensel}} + \underbrace{\int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d(\vec{r})}_{\text{sisteme bağlı}} \quad (3.19)$$

Bağımsız kısımların bir araya getirilmesi ile HK fonksiyoneli tanımlanır;

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (3.20)$$

HK fonksiyoneli bu şekilde yazılmasına rağmen, fonksiyoneli oluşturan $T[\rho_0]$ ve $E_{ee}[\rho_0]$ ifadelerinin gerçek yapısı bilinmemektedir. $E_{ee}[\rho_0]$ ikiye ayrıldığında Hartree-Fock denklemlerinde görünen Coulomb ve Değiş-Tokuş terimleri ile ifade edilebilir.

$$E_{ee}[\rho_0] = J[\rho_0] + E_{ex}[\rho_0] \quad (3.21)$$

İkinci HK teoremi varyasyon metodunun elektron yoğunluğuna uygulanmasıdır; Elektron yoğunluğuna uygulanan dış potansiyelin oluşturacağı enerji her zaman gerçek enerjiye eşit veya yüksek olacaktır.

$$E_0 = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \geq E_{gerçek} \quad (3.22)$$

3.6.2. Kohn-Sham yaklaşımı

HK teorileri DFT'nin temelini oluştursa da orbital (tek elektron fonksiyonları) yaklaşımının olmaması kinetik enerjinin tanımlanmasını zorlaştırır. Kohn ve Sham bu problemin çözümü için orbital temelli hayali bir sistem oluşturmuş [69] ve enerji terimlerini aşağıdaki gibi parçalamıştır;

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int [\hat{V}_{ext}(r) + \hat{J}(r)]\rho(r)dr + E_{XC}[\rho] \quad (3.23)$$

$T_s[\rho]$ hayali sistemin elektron kinetik enerjisine karşılık gelirken, ρ , gerçek sisteme ait birbirleriyle etkileşimde olmayan elektron yoğunluğunu belirtir. $\hat{J}(r)$ elektronlar arası klasik Coulomb etkileşimlerini, $\hat{V}_{ext}(r)$ ise daha önce de belirtildiği gibi çekirdek kaynaklı potansiyel enerjiyi tanımlar:

$$\hat{J}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' \quad (3.24)$$

$$\hat{V}_{ext}(r) = \sum_A \frac{Z_A}{R_A - r} \quad (3.25)$$

r ve r' elektronların koordinatlarına karşılık gelir. Kinetik enerjinin hesaplanması ise tek elektron fonksiyonları ile gerçekleştirilir;

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (26)$$

Son olarak, E_{XC} elektron değişimi, korelasyon enerjisi, kulombik terimlerden kaynaklanan kendi içinde etkileşim problemi (*self-interaction*) ve gerçek ve hayali sistemdeki kinetik enerji farklılığı gibi diğer elektronik etkileri tanımlar. Bu durumda etkileşim olmayan sistem için yazılacak Hamiltonian aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{s(ri)} \quad (3.27)$$

Hartree-Fock için tanımlanan tek elektron fonksiyonellerinin DFT için yazılması ile Kohn-Sham orbitalleri oluşturulur;

$$\hat{f}_{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (3.28)$$

$$\hat{f}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{s(r)} \quad (3.29)$$

$\hat{f}_{KS}$ Kohn-Sham operatörünü ifade eder ve denklemin çözülmesiyle elde edilen enerjiler Kohn-Sham enerjileri olarak isimlendirilir. $V_{s(r)}$ etkileşimde bulunmayan referans sistem için efektif potansiyeldir. Gerçek sistemin hayali sisteme yakınlığı, seçilen efektif potansiyele bağlıdır.

Sonuç olarak, DFT için tanımlanacak enerji aşağıdaki gibi elde edilir;

$$E_{DFT} = T[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{XC}[\rho_0] \quad (3.30)$$

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_c[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (3.31)$$

Kinetik enerjinin önemli bir bölümü bu şekilde hesaplanabilir. Hesaplanamayan kısım ise klasik olmayan elektron-elektron etkileşimi ile birleştirilmiştir. Hohenberg-Kohn fonksiyoneli de;

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (3.32)$$

olarak tanımlanır. E_{XC} kinetik enerji ve itme terimlerini içerir.

Denklemden verilen terimlerde değeri bilinmeyen tek ifade E_{XC} 'dir. E_{XC} 'nin neye karşılık geldiğinin tam anlamıyla bilinmemesi bu ifade için yaklaşımlar üretilmesi ile çözülmüştür. Yerel Yoğunluk ve Genelleştirilmiş Gradyan modelleri ile korelasyon katkılarının parametrize edildiği fonksiyoneller geliştirilmiştir.

3.7. Fonksiyoneller

Yukarıda belirtildiği gibi E_{DFT} , E_{XC} 'nin parametrize edilmesi ile bulunabilir. Parametrizasyon işlemi için üretilen fonksiyoneller LDA (Local Density Approximation), GGA (Generalised Gradient Approximation), meta-GGA ve Hibrit olmak üzere dört grupta toplanabilir.

3.7.1. LDA (Local density approximation)

LDA en temel yaklaşım olarak nitelendirilebilir ve aşağıdaki gibi formüle edilir:

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \quad (3.33)$$

$\varepsilon_{XC}(\rho(r))$ homojen bir elektron gaz bulutunda her bir parçacık için tanımlanmış değişim enerjisidir. $E_{XC}[\rho(r)]$, elektron yoğunluğunun değişmediğini kabul eder (*uniform*). Bu şekilde değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri hesaplanabilir. Modern LDA fonksiyonelleri korelasyon katkılarının hesaplanması dışında farklılık içermemektedir.

Açık kabuk (*open shell*) sistemlerde elektron yoğunluğu spin elektronik yoğunluğu ρ_α ve ρ_β 'yi göz önünde bulunduracak şekilde yazılır. Bu yaklaşım *local spin-density approximation* olarak adlandırılır (LSDA).

3.7.2. GGA (Generalised gradient approximation)

Bu tip fonksiyoneller enerjinin hesaplanmasında elektron yoğunluğunun yanısıra bu yoğunluğun değişimini de hesaba katar:

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) \nabla \rho(r) dr \quad (3.34)$$

Geometrik parametreler ve temel hal enerjileri düşünüldüğünde GGA'nın LDA'ya göre daha iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir. Hesaplamalı kimyada çoğunlukla kullanılan GGA fonksiyonellerinden bazıları aşağıdadır;

B: Becke tarafından geliştirilen değişim fonksiyoneli [70]. LSDA enerjisine türev düzeltilmesi getirir.

P86: Perdew'in geliştirdiği korelasyon fonksiyoneli [71].

LYP: Lee, Yang ve Parr'a ait korelasyon fonksiyoneli [72]. GGA korelasyon fonksiyonelleri arasında en fazla tercih edilenidir. Helyuma göre uyarlanmış dört ampirik parametre içerir.

GGA fonksiyonellerinden değişim ve korelasyon tanımları farklı olan kombinasyonlar da oluşturulabilir. Örneğin BP86 veya BLYP.

3.7.3. meta-GGA

meta-GGA, GGA'nın uzantısı olarak düşünülebilir. meta-GGA elektron yoğunluğunun ikinci türevini kullanarak hesaplamalara ekstra serbestlik derecesi ekler. Literatürde yaygın olarak kullanılan meta-GGA fonksiyonellere örnek olarak Truhlar ve grubu tarafından geliştirilen Minnesota Fonksiyonelleri [73] verilebilir.

3.7.4. Hibrit fonksiyoneller

Bahsedilen üç fonksiyonel türü için literatürde kullanım alanları bulunsa da, bu fonksiyoneller elektronların kendi kendileri ile etkileşimlerini hesaba dahil etmesinden dolayı değişim enerjisinin hesaplanması problemlidir. HF'daki değişim enerjisinin tam tanımlanmış olması DFT ve HF'un birlikte kullanılabileceği hibrit modeller üretilmesine olanak sağlamıştır. Bununla birlikte, korelasyonun enerjisinin DFT'den alınıp değişim enerjisinin HF'dan alınması ile doğrudan uzak sonuçlar da elde edilebilir. Bu sorun değişim ve korelasyon ifadelerinin yeniden gruplandırılarak sistemi daha iyi tanımlayan fonksiyoneller üretilmesi ile aşılabilmektedir. Böylelikle üretilen fonksiyoneller HF, GGA ve LDA'nın kombinasyonu sayılabilir.

B3LYP: Literatürde oldukça sık karşılaşılan hibrit fonksiyonellerden birisi Becke'nin üç parametrelili fonksiyoneli [74] ile Lee, Yang ve Par korelasyon fonksiyoneli katkı B3LYP'dir. B3LYP, LDA, GGA ve HF'in karışımıdır;

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_C(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (3.35)$$

denklemden verilen a_0 , a_X ve a_C ampirik parametrelerdir ve iyonlaşma enerjisi, toplam atomik enerji gibi değerler sonucunda oluşturulmuştur.

3.8. Basis Set

Atomik veya moleküler orbitallerin oluşturulması için kullanılan fonksiyonlara basis set adı verilir. Orbitaller basis set fonksiyonlarının linear kombinasyonlarından oluşturulur. Slater ve Gaussian olmak üzere basis setler iki gruba ayrılabilir.

Slater tipi orbitaller atomik orbitalleri matematiksel olarak tanımlamakta başarılıdır ve $e^{-\zeta r}$ cinsinden ifade edilirler:

$$\eta^{STO} = N r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (3.36)$$

N normalizasyon katsayısı, ζ katsayı, r küresel koordinatlarda konum vektörünü ifade eder. n, l, m ise temel kuantum sayılarıdır.

Gaussian Orbitaler (GTO) e^{-ar^2} cinsinden yazılırlar :

$$\eta^{GTO} = N x^l y^m z^n e^{-ar^2} \quad (3.37)$$

N, l, m ve n değerleri sırasıyla normalizasyon katsayısı ve kuantum sayılarıdır. x, y, z Kartezyan koordinatlarda konumu belirler.

STO ve GTO basis setleri arasındaki temel fark $r = 0$ 'da nasıl tanımlandıkları ile ilgilidir. STO'lar hidrojenik orbitalleri $r=0$ 'daki uç noktası (*cusp*) sebebiyle iyi tanımlar. Öte yandan, GTO'da uç noktası olmamasına rağmen matematiksel formülasyonun kolaylığı sebebiyle yaygın olarak kullanılır.

3.9. Hesapsal Detaylar

Tüm hesaplar Gaussian 09 paket programı [75] ile Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi [70, 74, 76, 77] (DFT) kullanılarak gerçekleştirildi. Doğal enzime ait kuramsal çalışmalarda B3LYP [74, 78]'nin deneysel verilerle uyumlu sonuçlar verdiği belirtilmişti [15, 79]. Ancak incelenen sistemler için TS_{4-PB} , $TS_{PB-int1}$ ve $TS_{int1-EP}$ geçiş yapıları ile 4, PB ve int1 ara ürünleri B3LYP ile optimize edilemedi. Kovalent olmayan etkileşimlerin baskın olduğu bu yapılarda Grimme'in dispersiyon [80] düzeltmeleri (D3) ile optimizasyon denemeleri de başarısızlıkla sonuçlandı. Kovalent olmayan etkileşimler için tasarlanmış fonksiyonellerin kullanılmasına karar verildi. Truhlar ve arkadaşları tarafından oluşturulan global hibrit yoğunluk fonksiyoneli [81], M06-2X, ile hesaplar tamamlandı. Optimizasyon hesaplarında Los-Alamos etkin çekirdek yükü LANL2DZ [82, 83] kullanıldı. Tespit edilen minimum noktalarında frekans hesapları gerçekleştirilerek Hessian matrisinin imajiner özdeğer içermediği kontrol edildi.

M06-2X, diğer M06 fonksiyonellerine göre iki kat *non-local exchange* (%54) katkısı içerir [81]. Metal-ligand sistemleri için işerate bağımlı ortalama bağ uzunluğu hatasının (MSE) - 0,006 Å olduğu belirtilmiştir. Frekans hesaplarında ölçekleme katkısı (0,982 cm^{-1}) olduğunda 57 cm^{-1} , olmadığında ise 47 cm^{-1} hata payı bulunur. Bu değerler yaygın kullanılan DFT fonksiyonelleri için ortalama değerlere (67 cm^{-1} ve 41 cm^{-1}) yakındır [81]. Sıfır noktası enerjilerinde (Zero-point energy) ise ölçekleme olduğunda 0,34 kkal/mol, olmadığında da 0,13 kkal/mol hata payı vardır [81].

Optimizasyonda Gaussian 09 programındaki varsayılan limitler (*cutoff*) kullanıldı; Maksimum kuvvet için 4.5×10^{-4} , RMS kuvveti için 3×10^{-4} , maksimum yer değiştirme için 1.8×10^{-3} , RMS yer değiştirmesi için ise 1.2×10^{-3} . Enerji değişimi için limit 1×10^{-5} olarak kullanıldı. SCF yakınsama limiti varsayılan değer olan 10^{-6} da tutuldu. Bu değerler ile optimize edilemeyen yapılar için *tight* ve *verytight* anahtarları ile limitler artırıldı. *Direkt SCF*'in yakınsamadığı durumlarda “*quadratic convergence*” prosedürü uygulandı.

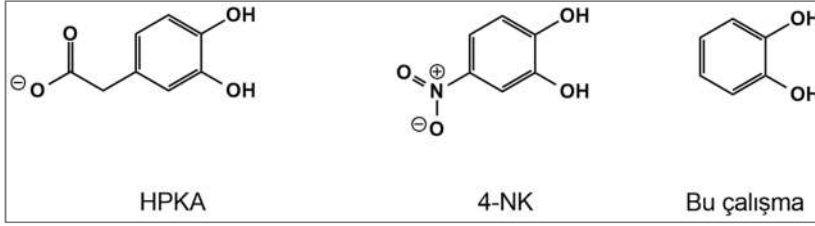
Geçiş yapıları için el ile aramalar (*manual scan*) dışında, Schlegel'in *Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton (STQN)* metodu [84] kullanıldı. Bulunan geçiş yapısı geometrilerinde frekans hesapları tamamlandı. Hessian matrisinde istenilen tepkime koordinatına ait tek imajiner özdeğer olduğu doğrulandı.

Tek nokta hesaplarında Dunning tipi üçlü zeta basis seti, cc-pVTZ [85, 86], kullanıldı. M06-2X ve B3LYP fonksiyonelleri ile enerjiler hesaplandı. Her ne kadar M06-2X geometri optimizasyonlarında başarılı olsa da, tek nokta hesapları sonucunda geçiş yapısı enerjilerinin ara ürün enerjilerinden aşağıda olduğu görüldü. Diğer taraftan, doğal enzime ait kuramsal çalışmalarda farklı HF değişim katkıları için fonksiyoneller de kullanılmıştır. Dong ve arkadaşları [16, 62] BLYP (%0), B3LYP*(%15), B3LYP(%20) ve BHLYP(%50) fonksiyonellerinden B3LYP'nin deneysel veriler ile daha uyumlu olduğunu raporlamıştır. Dolayısıyla, Gibbs serbest enerjisi hesaplanırken B3LYP fonksiyoneline ait sonuçlar kullanıldı.

Çözücü ortamı PCM (Polarizable Continuum Model) [87-90] ile modellendi. Optimizasyon seviyesinde gerçekleştirilen hesaplarda, önceki çalışmalarla ve protein ortamı ile uyumlu olarak, dielektrik sabiti (ϵ) için 4,0 değeri kullanıldı.

Gibbs serbest enerji profilleri, entropi ve çözücü düzeltmeleri ile tek nokta hesabı enerjileri kullanılarak oluşturuldu. Grimme dispersiyon düzeltmeleri ayrıca eklendi. Dispersiyonun enerji bariyerlerini önemli derecede etkilemediği görüldü. Dispersiyon olmayan hesap sonuçları Ekler kısmında verildi. Enerjiler kkal/mol cinsinden raporlandı.

Başlangıç basamağına ait kristal yapıda gözlenen [45, 91] Fe–substrat bağlarındaki asimetric uzunluklar substrat bağlanmasında substrat hidroksil protonlarından birinin koptuğuna işaret eder. Substrat bağlanmasında protonu koparan rezidünün ikincil koordinasyon küresindeki Tyr257 olduğu önerilmiştir [15]. Bununla birlikte, Tyr257'nin mutasyon ile fenilalanine dönüştürüldüğü çalışmada da asimetric bağlanma gözlenmiştir [6]. Tyr257'nin proton kabul edemeyecek bir rezidü (Phe) ile değiştirilmesi tepkime hızını etkilemiş olsa da tepkime sonunda mukonik asit elde edilmiştir. Haliyle, proton koparılmasının başka bir rezidü veya çözücü tarafından da gerçekleştirilebileceği düşünülmelidir. Bir başka ifadeyle substrat bağlanmasında Tyr257'in gerekli olmadığı söylenebilir. Bu sebeple substratın, önceki kuramsal çalışmalarla uyumlu olarak, monoanyonik bağlandığı kabul edildi.



Şekil 3.1. Doğal enzim (HPKA) ve mutasyon çalışmalarındaki (4-NK) substratlar ile bu çalışmada kullanılan substrat

Doğal enzim kuramsal çalışmalarında substrat üzerindeki spin yoğunluğu $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 'in elektron çekici özelliği ile açıklanmıştır [92]. Ayrıca, substrattaki spin yoğunluğu nedeniyle radikal eşleşme mekanizması üzerinden perokso köprüsünün oluşabileceği de belirtilmiştir. Ancak Neese ve arkadaşları ile Dong'un çalışmaları substrat üzerindeki spin yoğunluğunun substrat oksijen atomlarında olduğunu gösterir [15, 16]. Dolayısıyla substrattaki radikalik karakter Fe-substrat kovalent bağı neticesinde oluşmuştur. İlaveten, $-\text{NO}_2$ ve $-\text{SO}_2$ grupları bulunduran 4-NK ve 4-SK substratları için de benzer gözlemlerin yapılması ve aynı son ürünlerin oluşması, substrat gruplarının elektron transferinde etkisiz olduğunu gösterir. Her ne kadar substrat grupları reaksiyon mekanizmasında etkili olmasa da, substrat demir bağlanmasında etkilidir. 4-metilkatekol ve 3,4-dihidroksibenzoat substratlarının doğal substrata göre 30 ve 555 kat daha zayıf bağlandığı raporlanmıştır [65]. Ancak bu çalışma substratın demire bağlandığı varsayılmıştır ve başlangıç basamağı substrat-Fe-O₂ kompleksidir. Bu bulgular doğrultusunda hesapsal kolaylık sağlaması amacı ile substratın dördüncü pozisyonundaki $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ H ile değiştirildi (Şekil 3.1).

Modellemede kolaylık sağlaması amacıyla demir ligandları içinde değişiklikler yapıldı. Doğal enzim birincil koordinasyon küresinde, kuramsal bilgiler bölümünde belirtildiği gibi, iki histidin ve bir glutamat rezidüsü bulunur. Histidin ve glutamat sırasıyla imidazol ve karboksilik asit ile değiştirildi.

Başlangıç geometrileri doğal enzime ait Neese'nin çalışmasından alındı ve yukarıda tanımlanan teorik seviye ile tekrar optimize edildi. Tasarlanan ligand sistemleri için demir merkezi +2 değerlikte olacak şekilde spin ve toplam yük belirlendi. Doğal enzimin kuintet spin yüzeyinde ilerlemesi sebebiyle sadece bu yüzey hesaplandı. HPKD için gerçekleştirilen kuramsal çalışmalarda da daha düşük enerji de olan septet spin yüzeyi benzer şekilde ihmal edilmiştir.

Doğal doluluk analizi (Natural Population Analysis) [93-99] Gaussian 09’da hazır bulunan NBO modülü ile gerçekleştirildi [100]. NBO sonuçlarından Mayer bağ derecesi [101, 102] hesaplandı;

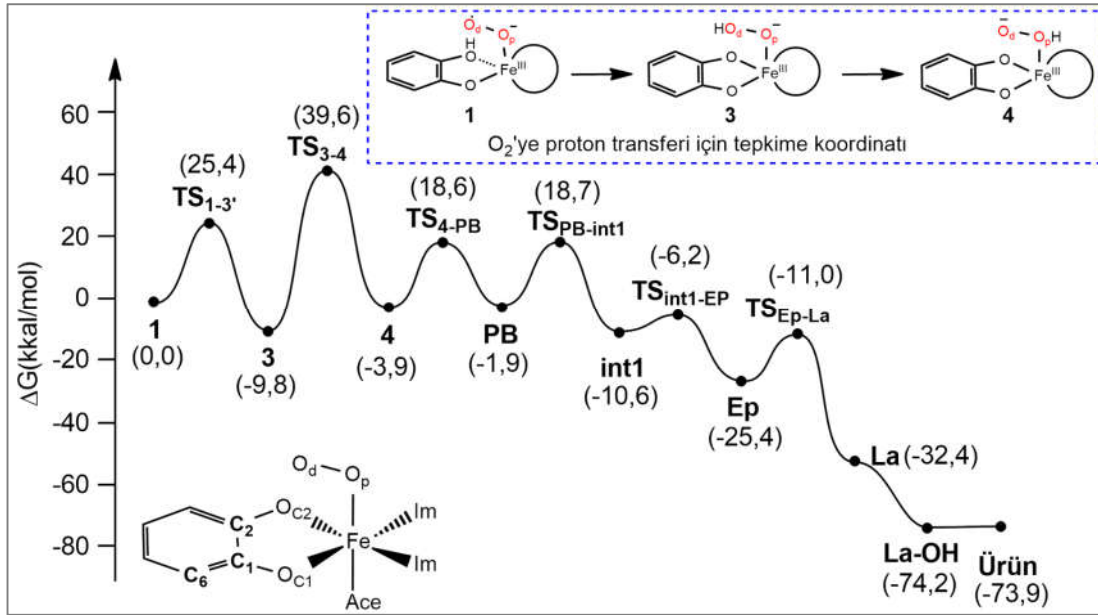
$$BD = 2*W(\text{alfa}) + 2*W(\text{beta}) \quad (3.38)$$

Denklem 3.38’de $W(\text{alfa})$ ve $W(\text{beta})$, NAO bazında (*basis*) sırasıyla alfa ve beta spin orbitalleri için Wiberg bağ indexine karşılık gelir.

Yapıların isimlendirilmeleri deneysel ve kuramsal çalışmalarda belirtildiği şekilde kullanıldı. Orbital şekil ve dolulukları için doğal orbitaller (*natural orbitals*) kullanıldı. Orbital şekillerinde Chemcraft programından yararlanıldı [103]. Çizimlerde kontür değeri 0,3 olarak kullanıldı.

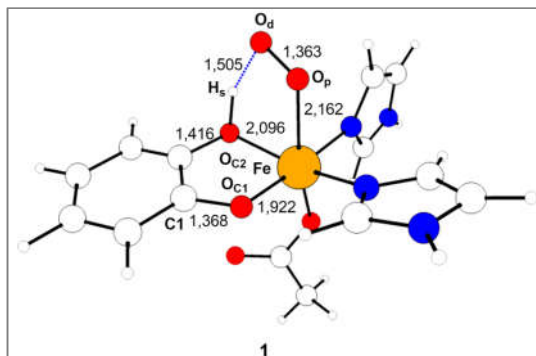
4. BULGULAR

Protein rezidülerinin olmadığı aktif enzim merkezi (B0), substrat, Fe, O₂, His155, His214 ve Glu267'den oluşur. Literatürde çoğunlukla kabul gören reaksiyon mekanizması [15] B0 için çalışılmıştır. Doğal enzimde tepkimenin ilk basamaklarında proton transferi His200 rezidüsü tarafından gerçekleştirilir [15, 16, 62]. B0'da benzer bir rezidü veya asit/baz grubu olmaması nedeniyle tepkimenin bu basamağı protonun Fe–OO_d tarafından direkt alındığı 1→TS₁₋₃→3 koordinatı ile değiştirilmiştir (Şekil 4.1). Sonrasında ise 3→TS₃₋₄→4 yolu izlenerek reaktif ara ürün (4) hesaplanmıştır.



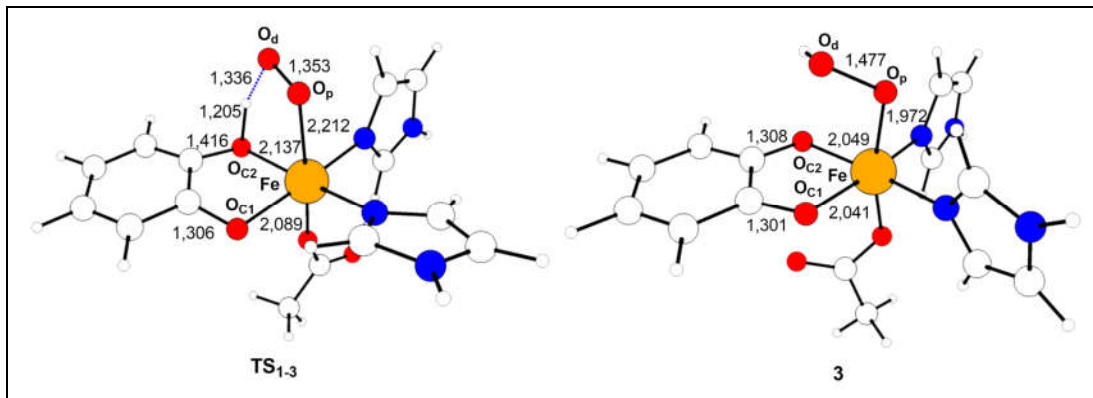
Şekil 4.1. B0 sistemi için çalışılan reaksiyon mekanizmasına ait enerji profili

1 (*O₂-adduct*) nolu yapıda Fe–O_{C2} bağı (2,096 Å) Fe–O_{C1}'e göre (1,922 Å) deneysel verilerle [13, 45] uyumlu olarak daha kısadır (Şekil 4.2). O_{C2}'deki proton (H_s), Fe–OO_d ile hidrojen bağı yapmıştır. İki merkez arasındaki uzaklık 1,505 Å'dur. O₂ antibağ orbitallerinden π^*_y 'nin doluluğu 2,00'dır. O_d--H_s hidrojen bağı π^*_y orbitalinin enerjisini düşürmüştür. O₂(π^*_x) ise Fe(*d_{xz}*) ile bağ/antibağ etkileşimindedir ve bu orbitallerde toplam iki elektron bulunur (Çizelge 4.1 ve Şekil 4.4). Bahsedilen orbitallerin dolulukları $\pi^*_x + \text{Fe}(\text{d}_{xz})$ için 1,14, $\pi^*_x - \text{Fe}(\text{d}_{xz})$ için ise 0,86'dır.



Şekil 4.2. B0-1 yapısının optimize geometrisi ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

çıkarak düzlemselliğe yaklaşır. Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} bağ uzunlukları sırasıyla 0,041 Å ve 0,167 Å artmıştır.



Şekil 4.3. TS₁₋₃ ve 3 yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

TS₁₋₃'te substrattan demire elektron transferi gerçekleşir (Şekil 4.4). Demir d_{xy} orbitali 2,00, Substrat_π + Fe(d_{x²-y²) ve Substrat_π - Fe(d_{x²-y²) orbitalleri ise sırasıyla 1,46 ve 0,54 doluluktadır. Daha önce yarım dolu olan Fe(d_{xy}) orbitali geçiş yapısında tam doludur. Dolayısıyla, demir orbitalleri arasında da elektron transferi gerçekleşmiştir. Demir d_{yz} orbitali dioksijen π*_x orbitali ile bağ/antibağ etkileşimindedir. Öte yandan substrat ile Fe(d_{x²-y²) orbitali örtüşür. Bununla uyumlu olarak Fe spin yoğunluğu 3,556, substrat ise -0,752'dir. Demir +2/+3 değerliktedir.}}}

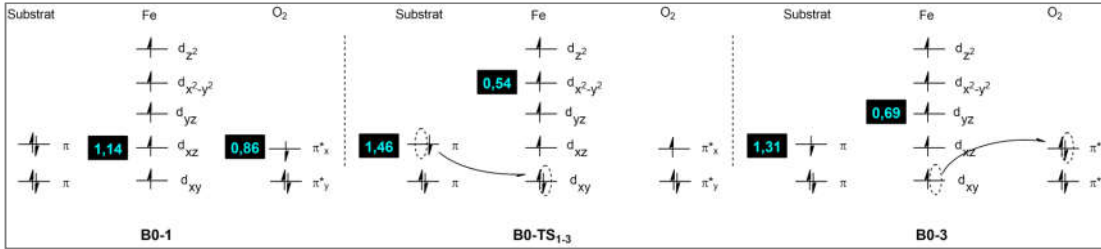
1→TS₁₋₃ dönüşümünde karboksil grubunun yönelimi değişmiştir. 1 nolu yapıda karbonil oksijeni substrata yönelmişti. Ancak TS₁₋₃'te bahsedilen oksijen ligandlara yönelerek imidazol hidrojenleri ile etkileşir. Enerjilerin sağlıklı karşılaştırılabilmesi amacıyla karboksilin TS₁₋₃'te substrata, 1 nolu yapıda da imidazole yöneldiği yapılar da optimize edilmiştir. TS₁₋₃ için karboksilin substrata yönelmesi 10 kkal/mol enerji gerektirirken, 1 nolu yapıda optimize geometri elde edilememiştir. Dolayısıyla, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilen yapıların 1 ve TS₁₋₃ için en düşük enerjili noktalar olduğu kabul edilmiştir.

1 nolu yapıda dioksijene ait π orbitali ile etkileşimde olan demir orbitali Fe(d_{xz}) olarak belirtilmişti. 1, TS₁₋₃ ve 3 yapılarına ait orbitaller (Çizelge 4.1) dikkatli incelendiğinde, demir orbitallerinin çoğunlukla birden fazla atomik Fe orbitalinin katkısından oluştuğu görülecektir. Dolayısıyla buradaki orbitallere bir eksen atfetmek ve d_{xz}/d_{yz} şeklinde

tanımlamak mümkün değildir. Çalışma kapsamında d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri aksi belirtilmediği sürece eş kabul edilmiştir ve tartışmada birbiri yerine kullanılmıştır.

Demir oksijen bağları 3 nolu yapıda simetriktir. Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} bağ uzunlukları azalarak 2,049 Å olmuştur. Doğal enzimde saptanan halka üzerindeki radikal merkez oluşumu, O₂-*adduct*'ta olmasa bile, reaksiyonun sonraki basamaklarında görülmüştür.

Dioksijen π^* orbitalleri 3'te 2,00 doluluktadır. O₂'nin indirgenmesi Fe(d_{xy})'den gerçekleşen elektron transferiyedir (Şekil 4.4). Halka üzerinde TS₁₋₃'te olduğu gibi yaklaşık 0,6 beta elektron yoğunluğu vardır. Elektron transferi sonunda demir yüksek spin merkezini korur ve formal olarak Fe(II/III) olmasına rağmen +3 değerliğe daha yakındır. Demir d_{yz} ve halka π orbitalleri 1,31 ve 0,69 doluluktaki iki orbitalde örtüşür. Spin yoğunlukları, elektron transferi (Şekil 4.4) ile uyumlu olarak, demir üzerinde 4,216, O₂ ve substratta ise 0,239 ve -0,739'dır. Fe halka ile antiferromagnetik etkileşir (Çizelge 4.1).

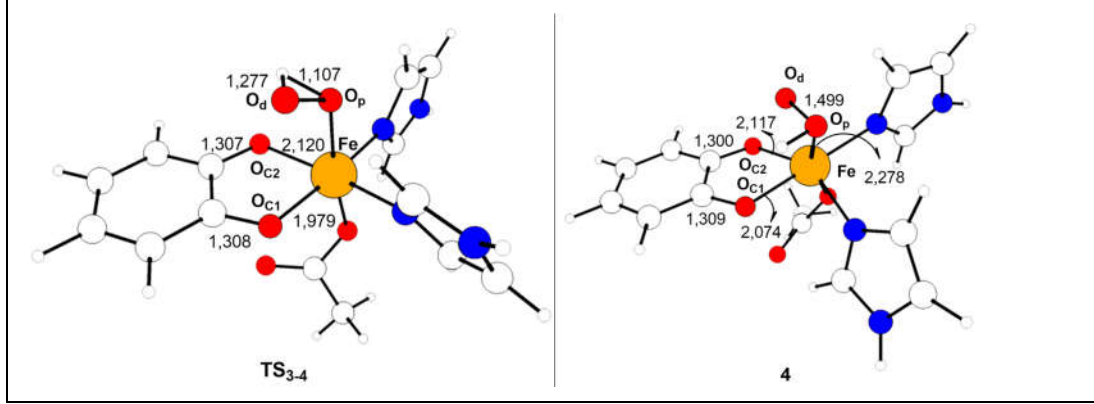


Şekil 4.4. 1, TS₁₋₃ ve 3 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

Şekil 4.1'de verilen enerji profiline göre reaksiyonun etkin bariyeri TS₃₋₄'tür. Uzak oksijenden O_p'ye proton göçünün gerçekleştiği geçiş yapısı, 3'e göre 49,5 kkal/mol yukarıdadır. O_p–H_s ve O_d–H_s uzunlukları sırasıyla 1,107 Å ve 1,277 Å'dır (Şekil 4.5). Her ne kadar reaksiyon bu basamakta kinetik bir engel ile karşılaşılıyor olsa da, 4 nolu yapı termodinamik olarak elverişlidir ve geçiş yapısının 43,5 kkal/mol altındadır.

Geçiş yapısında, 3'te olduğu gibi, halka üzerinde önemli miktarda spin yoğunluğu bulunur. Spin yoğunlukları halkada 0,561 iken O_{C1} ve O_{C2}'de sırasıyla 0,307 ve 0,212'dir. Dolayısıyla substrat üzerinde toplamda bir eşleşmemiş elektron vardır (Şekil 4.6). Doğal orbitaller (*natural orbitals*) de substrata lokalize orbitalin 1,00 dolulukta olduğunu gösterir. TS₃₋₄ için öncül orbitaller Çizelge 4.2'de verilmiştir. Bununla birlikte, 3'te tam dolu olan O₂ π^*_y orbitali, geçiş yapısında demir d_{z^2} orbitali ile bağ yapmıştır. Dolayısıyla burada atomik

orbitallerden bahsetmek doğru değildir. Dioksijen ve demir merkezi arasında $\text{Fe}(d_z^2) + \text{O}_2(\pi^*_y)$ ve $\text{Fe}(d_z^2) - \text{O}_2(\pi^*_y)$ moleküler orbitalleri oluşur. Bahsedilen orbitallerin dolulukları sırasıyla 1,97 ve 0,03'tür. Demir bu basamakta +2 değerliktedir. Halka ve demir merkezi antiferromagnetik eşleşerek kuintet halini korur.



Şekil 4.5. TS₃₋₄ ve 4 yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

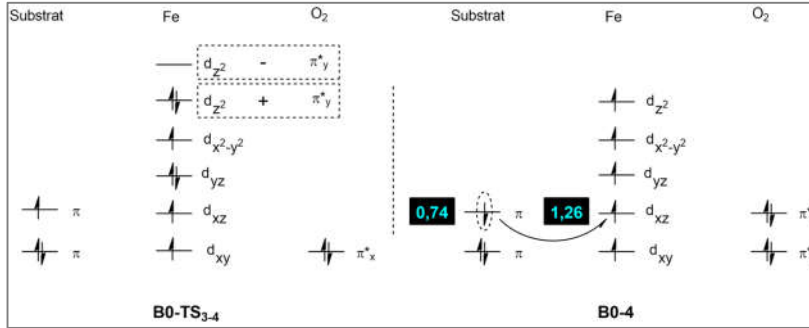
4 yapısal ve elektronik özellikler itibarıyla önceki yapılardan farklıdır. Dioksijenin demire bağlanma motifi yandandır (*side-on*) (Şekil 4.5). İki oksijenin de demir ile bağ yapması sebebiyle dioksijen üzerinde eşleşmemiş elektron yoktur. O_d-O_p bağ uzunluğundaki değişim sadece 0,022 Å'dur. Fe-O_{C1} bağı 0,095 Å uzamıştır. Fe-O_{C2}'deki değişim ihmal edilebilir seviyededir. O_d-C1 uzunluğu ise 3,282 Å'dur.

Çizelge 4.2. TS₃₋₄ ve 4 nolu yapılar için elektron transferinde rol alan orbitaller

TS ₃₋₄		4	
DS	Orbital	DS	Orbital
1,00		0,74	
1,97		1,26	

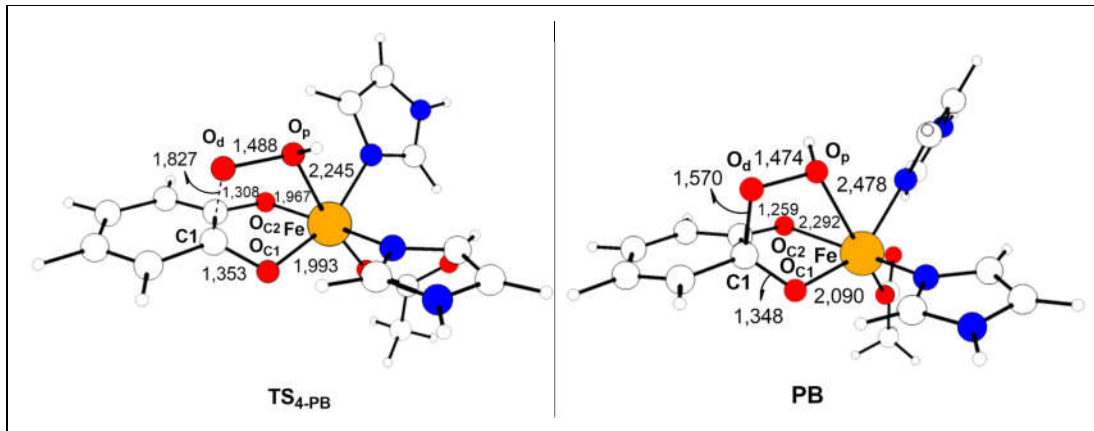
DS: Doğal orbital doluluk sayısı

Halka üzerindeki π orbitali doluluğu (0,74) azalmıştır. Bu orbital ile etkileşimde olan d_{xz} orbitali ise 1,26 doluluktadır. Dolayısıyla, halka merkezinden demire kısmi elektron transferi gerçekleşmiştir (Şekil 4.6). TS_{3-4} 'te bağ/antibağ eşleşmesi yapan $Fe(d_z^2)$ ve $O_2 \pi^*_x$ orbitalleri 4'te ayrılmıştır (Çizelge 4.2). Metal merkezi $Fe(II/III)$ olarak tanımlanır.



Şekil 4.6. TS_{3-4} ve 4 nolu yapılar için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

TS_{4-PB} bariyeri 22,5 kkal/mol'dür. O_d , halka C2 karbonu üzerindedir. O_d-C1 uzaklığı 1,827 Å'dur. O_d-O_p bağı (1,488 Å), 4'teki değerine (1,499 Å) kıyasla, önemli oranda değişmez (Şekil 4.7). $Fe-O_p$ uzunluğu 0,033 Å, $Fe-O_{C1}$ ve $Fe-O_{C2}$ uzunlukları ise sırasıyla 0,081 Å ve 0,150 Å azalmıştır. Bağ uzunluk ve açıları göz önünde bulundurulduğunda, O_2 karbon atağı için uygun pozisyonadadır. Geometrik parametreler 4 ve PB kıyaslandığında, TS_{4-PB} 'nin "geç geçiş yapısı" olduğu söylenebilir.



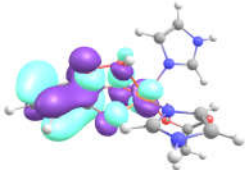
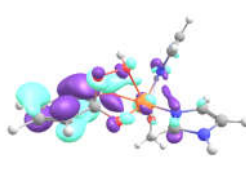
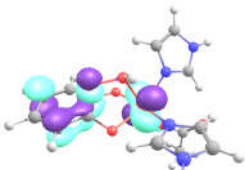
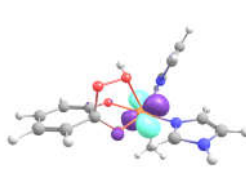
Şekil 4.7. TS_{4-PB} ve PB yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

4'te $C3-C2-C1-O_{C1}$ dihedral açısı $179,6^\circ$ iken, TS_{4-PB} 'de $158,6^\circ$ 'ye düşer. $C1$ 'in sp^3 hibritine benzediği söylenebilir. $C1-C2$ ve $C1-C6$ bağ uzunluklarındaki artış (0,012 Å ve

0,022 Å) da elektronik karakter değişimini destekleyicidir. C1_p orbitalinin karakterindeki değişim ile uyumlu olarak, O_{C1} substrat düzlemine göre aşağıya yönelir.

TS_{4-PB} ve PB’de substrat yarım dolu π orbitalinden demir merkezine elektron transferi gerçekleşir (Şekil 4.8). Elektron transferinin TS_{4-PB}’de hemen hemen tamamlandığını söylemek mümkündür. 4 nolu yapıda 0,74 olan sübtstrat orbital doluluğu TS_{4-PB}’de 0,37, PB’de ise 0,01’dir (Çizelge 4.3). Bunun yanında, demir orbitalindeki doluluklar 4, TS_{4-PB} ve PB için sırasıyla 1,26, 1,63 ve 1,99’dur. 4, TS_{4-PB} ve PB’de demir spin yoğunlukları da sırasıyla 4,178, 4,070 ve 3,774 iken, substrat için 0,783, 0,267, 0,060’tır.

Çizelge 4.3. TS_{4-PB} ve PB yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

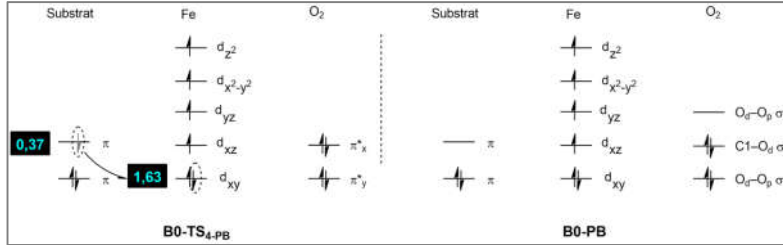
TS _{4-PB}		PB	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,37		0,01	
1,63		1,99	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

Peroxo köprüsü kurulduğunda demir merkezinin indirgenmesi tamamlanır. O_d-C1 bağ uzunluğu 1,570 Å’dur. C1-C2 ve C6-C1 bağ uzunlukları sırasıyla 0,074 Å ve 0,053 Å artmıştır (Şekil 4.7). Fe-O_{C1} ve Fe-O_{C2} bağları ise sırasıyla 0,097 Å ve 0,325 Å artar. C3-C2-C1-O_{C1} dihedral açısı 143,4°’ye daralır. C1’in sp³, C2’nin de artık sp² hibriti olması bağ uzunluklarındaki asimetriyi açıklayabilir. C3-C2-O_{C2} açısı yaklaşık 120°’dir. O_{C2}, halka karbonları ile aradaki açıyı koruyacak şekilde konumlanır. Dolayısıyla, demir merkezinden O_{C1}’e göre daha fazla uzaklaşmıştır.

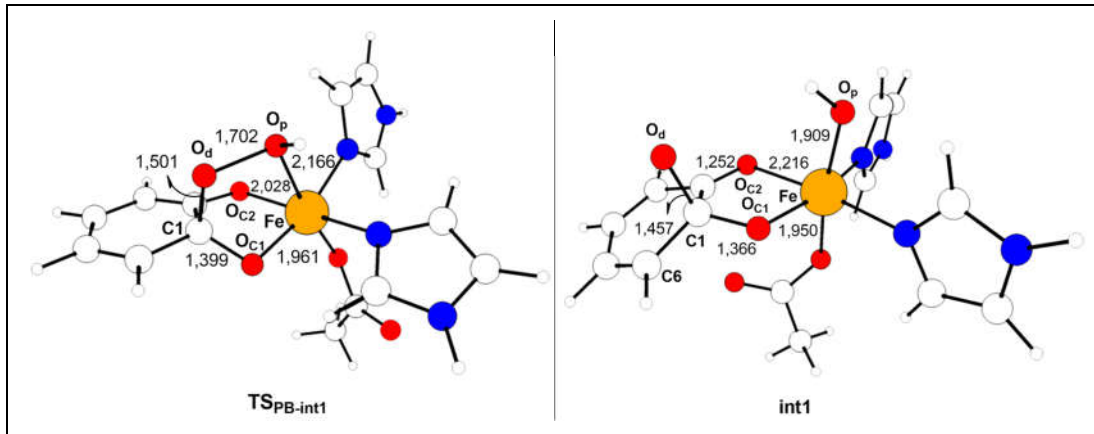
O_d-O_p uzunluğunda kayda değer değişiklik yoktur. Bununla birlikte Fe-O_p bağı 2,245 Å’dan 2,478 Å’a ulaşır. PB doğal enzim merkezi ile uyumlu olarak Fe(II) merkezine sahiptir. Halka ve O₂ üzerindeki spin yoğunluğu ~0’dır ve demir üzerinde 3,774 spin yoğunluğu bulunur. 3

ve 4 nolu yapılar da yarım dolu olan halka π orbitali, perokso köprüsü kurulduğunda boş hale gelmiştir (Şekil 4.8). Demir merkezi +2 değerliklidir.



Şekil 4.8. TS_{4-PB} ve PB için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

Doğal enzimde reaksiyon hız belirleyici basamak, O–O bağının kırıldığı, TS_{PB-int1}’dir [15]. TS_{PB-int1} peroksoya göre 18,7 kkal/mol yukarıdadır. Yapısal parametreler perokso köprüsü ile kıyaslandığında beklendiği gibi değişmiştir (Şekil 4.7 ve Şekil 4.9). O_d–C1 uzunluğu 0,069 Å kısalarak 1,501 Å olmuştur. O_d–O_p uzaklığı ise 1,702 Å’dur. C1–Fe–O_p açısı da 53,3°’den 62,2°’ye genişler. Açının düzlemsele yaklaşması O_{p(z)} ile Fe(d_z²) orbitallerinin örtüşümünü artırır. Fe–O_p bağı bununla uyumlu olarak 2,166 Å’a düşer. C3–C2–C1–O_d dihedral açısı 99,1°’dir. Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} bağ uzunlukları sırasıyla 0,129 Å ve 0,264 Å azalır. C3–C2–O_{C1}–Fe dihedral açısı TS_{PB-int1}’de 176,2°’dir. Halka O_{C1}–Fe–O_{C2} yüzeyine göre düzlemseldir.

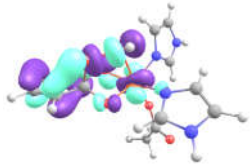
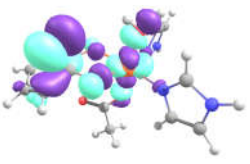
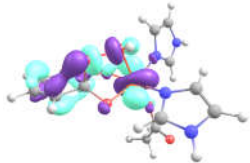
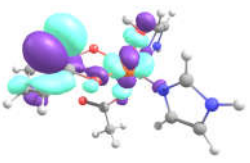


Şekil 4.9. TS_{PB-int1} ve int1 yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Orbital dolulukları TS_{PB-int1}’de radikal oluşumuna işaret eder (Çizelge 4.4). Halka, Fe ve oksijenler üzerine delocalize olan iki orbital için doluluklar 1,42 ve 0,58’dir. Spin yoğunlukları substrat halkasında -0,420, demirde 4,147, O_d ve O_p’de ise sırasıyla -0,154 ve

-0,101'dir. Halkada önemli oranda spin yoğunluğunun bulunması ve orbitalerin substrat, O₂, Fe üzerinde bulunması, henüz kırılma aşamasında olan O₂ bağının halka delokalizasyonu sayesinde kararlı hale getirildiği şeklinde yorumlanabilir. 0,58 dolulukta orbitalde dioksijen antibağ orbitali katkısı daha fazladır. Dolayısıyla bu orbital O₂ antibağ orbitali olarak tanımlanmıştır. Bağ kırılırken Fe d_{xy} orbitalinden O_d-O_p σ* orbitaline elektron transferi gerçekleşir (Çizelge 4.10). Metal merkezi Fe(II/III) olarak tanımlanabilir.

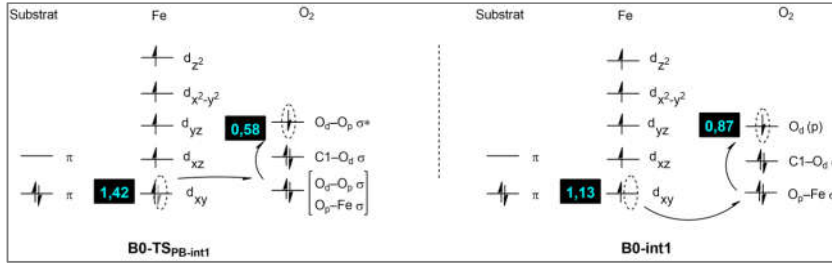
Çizelge 4.4. TS_{PB-in1} ve int1 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

TS _{PB-in1}		int1	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,58		0,87	
1,42		1,13	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

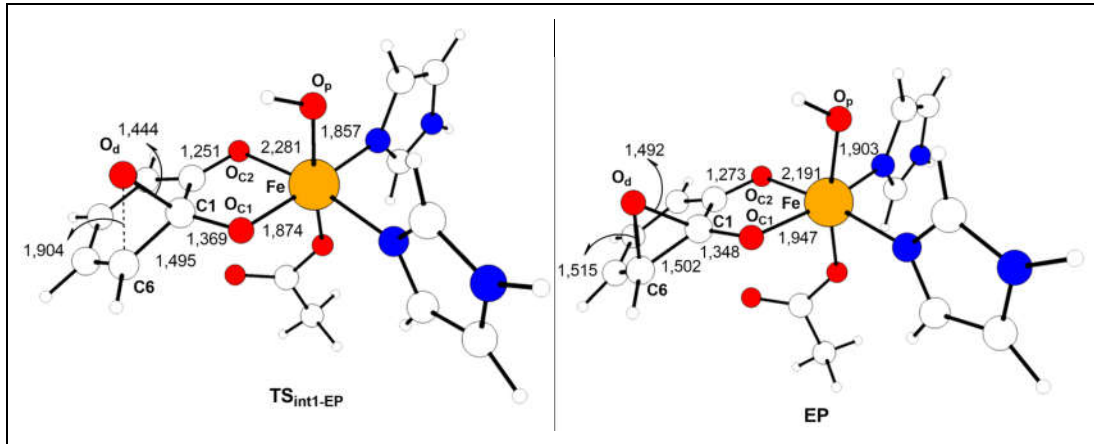
int1 -10,6 kkal/mol olarak bulunmuştur. O_d-C1 bağ uzunluğu 1,457 Å'dur. Fe-O_p 2,166'dan 1,909 Å'a kısalmıştır (Şekil 4.9). C3-C2-C1-O_d dihedral açısı 81,2°, C1-Fe-O_p açısı ise 97,8°'dir. Fe-O_{C1}'deki değişim ihmal edilebilirken Fe-O_{C2} yaklaşık 0,2 Å kısılır. C1 bağ açıları en az 100° en fazla ise 115°'dir. Bir önceki basamağa kadar neredeyse düzlemsel olan substrat, bu basamakta düzlemsellikten uzaklaşmaya başlar. C3-C2-O_{C2}-Fe dihedral açısı 163,1°, C3-C2-C1-O_{C1} ise 157,7°'dir.

int1 için elektron transferinin gerçekleştiği orbitallerdeki doluluklar 1,13 ve 0,87'dir (Çizelge 4.4). Orbital şekilleri radikalik merkezin C1'e bağlanan oksijende olduğunu gösterir. Bu adımda, bağ kırılması ile birlikte, demirden elektron transferi de tamamlanmıştır (Şekil 4.10). O_d üzerindeki spin yoğunluğu -0,846'dır. Halka üzerindeki elektron yoğunluğu int1'de yaklaşık sıfırdır. Fe merkezi radikal O_d ile antiferromagnetik etkileşimdedir.



Şekil 4.10. TS_{PB-int1} ve int1 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

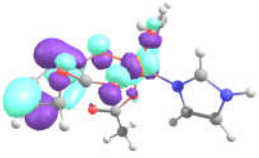
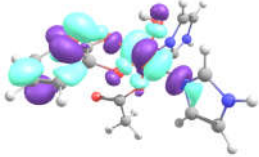
TS_{int1-EP} bariyeri 4,3 kkal/mol hesaplanmıştır. TS_{int1-EP}'te O_d, C6 karbonuna atak yapar (Şekil 4.11). O_d-C6 uzunluğu 1,904 Å'dur. C3-C2-C1-O_d dihedral açısı 68,9° olmuştur. C1-O_d bağ uzunluğundaki değişim ihmal edilebilir seviyededir. C6-C1-O_d açısı 80,7°'dir. Fe-O_{C1} bağ uzunluğu 0,076 Å kısılırken, Fe-O_{C2} 0,065 Å artmıştır. C3-C2-O_{C2}-Fe dihedral açısı, int1'e göre, 3,0° artmıştır. C3-C2-C1-O_{C1} açısı ise 157,7°'den 159,1°'ye çıkmıştır.



Şekil 4.11. TS_{int1-EP} ve EP yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

İki merkezin etkileşimi neticesinde oluşan orbitaller Çizelge 4.5'te verilmiştir. Bu orbitallerin dolulukları 1,00'dır. O_d spin yoğunluğu 0,543'dür ve halka üzerinde delokalize 0,384 spin yoğunluğu bulunur. Fe d_{xy} orbitali tam dolu, d_(z2) ise boştur. Metal *ara spin* Fe(II)'dir (Şekil 4.12). Demir üzerinde 2,860 spin yoğunluğu bulunur.

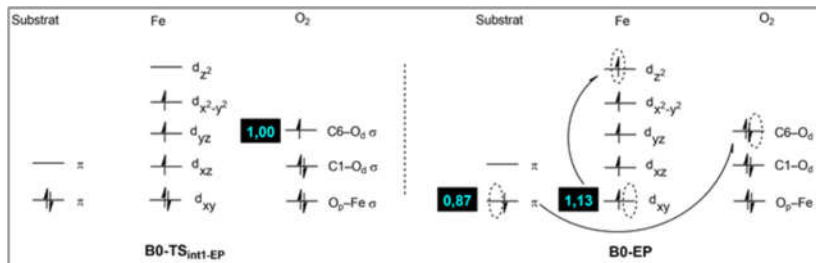
Çizelge 4.5. TS_{in1-EP} ve EP yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

TS _{in1-EP}		EP	
DS	Orbital	DS	Orbital
1,00		0,87	
1,00		1,14	

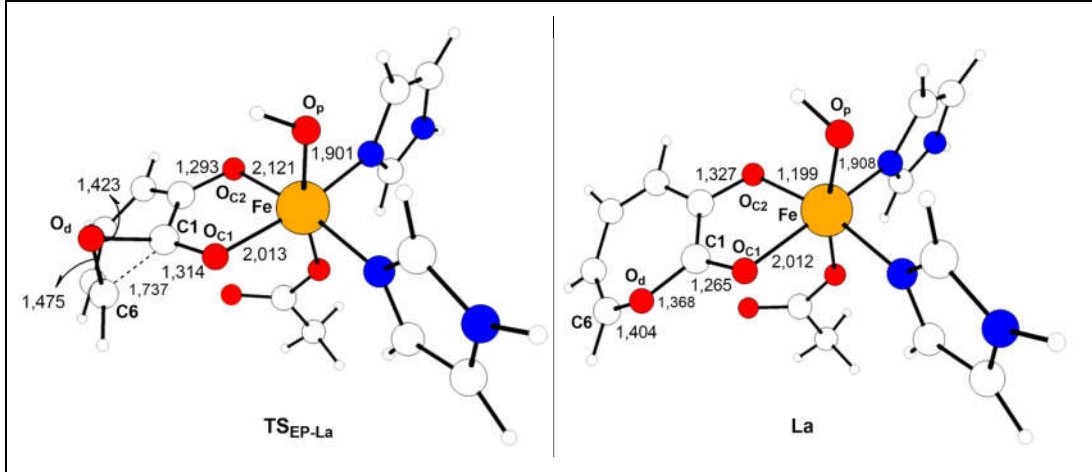
DS: Doğal orbital doluluk sayısı

Epoksit yapısında C6–O_d bağ uzunluğu 1,904 Å’dan 1,505 Å’a düşer (Şekil 4.11). O_d–C1 ise 1,492 Å’dur. C6–C1–O_d bağ açısı 60,8°’dir. Fe–O_{C1} bağ uzunluğu 0,090 Å kısalmış, Fe–O_{C2} ise 0,073 Å artmıştır. C3–C2–O_{C2}–Fe dihedral açısı 163,7°’dir. Bir önceki basamağa göre önemli oranda değişmemiştir. Fe(d_z²) orbitalinde, TS_{in1-EP}’le kıyaslandığında (Şekil 4.12), fazladan eşleşmemiş bir elektron olması Fe–O_p bağ uzunluğunun artmasına neden olur.

Substrat üzerinde bir beta, Fe üzerinde 5 alfa elektronun bulunur. Substrat ve demir antiferromagnetik etkileşir. Spin yoğunlukları Fe için 4,231, substrat halkası için ise -0,741’dir. Benzer sonuçlar doğal enzim için de raporlanmıştır. Dolayısıyla, ikincil koordinasyon küresinin epoksit ve epoksit oluşum basamaklarında elektronik yapıya bir etkisi olmadığı söylenebilir.

Şekil 4.12. TS_{in1-EP} ve EP için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

TS_{EP-La} bariyeri 14,5 kkal/mol hesaplanmıştır. C6–O_d, C1–O_d ve Fe–O_p bağ uzunluklarındaki değişimler ihmal edilebilir düzeydedir (Şekil 4.13). C6–C1–O_d bağ açısı 54,6°'dir. C6–C1 uzunluğu 1,737 Å'dur. C1–Fe–O_p açısı 99,0°'dir. Fe–O_{C1} 0,066 Å kısalırken, Fe–O_{C2} bağı 0,070 Å uzamıştır.



Şekil 4.13. TS_{EP-La} ve La yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Demir TS_{EP-La}'da +2 değerliktedir. Fe d_{xz} orbitali tam doludur. Diğer taraftan demir ile O_p bağ/antibağ etkileşimindedir. Fe(d_z²) + O_p(p) tam dolu iken Fe(d_z²) - O_p(p) boştur. Substrat halka orbitali yarım doludur ve substrat demir arasında ferromagnetik etkileşim vardır (Çizelge 4.6). Spin yoğunlukları demirde 2,951, O_d ve O_p sırasıyla 0,050 ve -0,031'dir. Substrat halkasında ise 0,611 spin yoğunluğu bulunur.

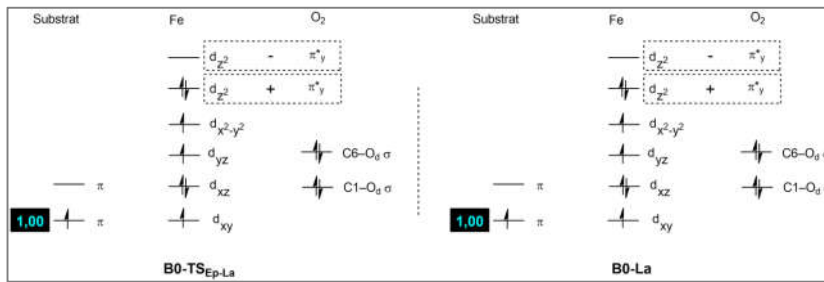
Çizelge 4.6. TS_{EP-La} ve La yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri

TS _{EP-La}		La	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,03		0,04	
1,00		1,00	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

Lakton -32,4 kkal/mol enerjidedir. O_d-C1 ve O_d-C6 bağ uzunlukları sırasıyla 1,368 Å ve 1,404 Å'dur (Şekil 4.13). $Fe-O_{C1}$ bağındaki değişim ihmal edilebilir. $Fe-O_{C2}$ ise 0,122 Å kısalmıştır. $C1-Fe-O_p$ açısı $105,9^\circ$ 'dir. $Fe-O_p$ bağ uzunluğu 0,007 Å artmıştır. Elektronik yapıda geçiş yapısına göre değişiklik olmamıştır (Şekil 4.14). Spin yoğunlukları Fe için 3,031, O_d ve O_p için sırasıyla 0,059 ve -0,024, substrat için ise 0,597'dur.

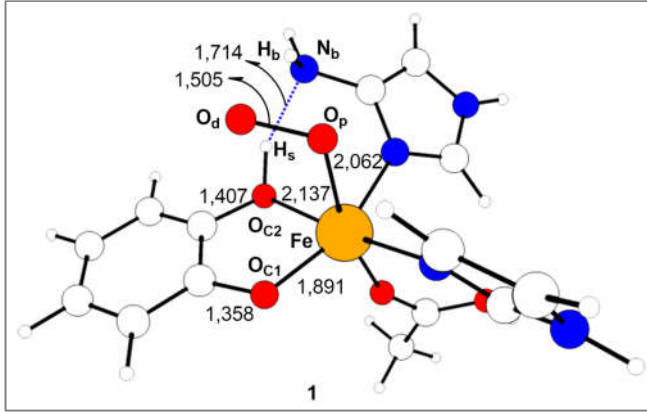
Sonraki adımlar termodinamik olarak aşağı yönlüdür ve ürün -73,9 kkal/mol enerjiye sahiptir.



Şekil 4.14. TS_{Ep-La} ve La için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

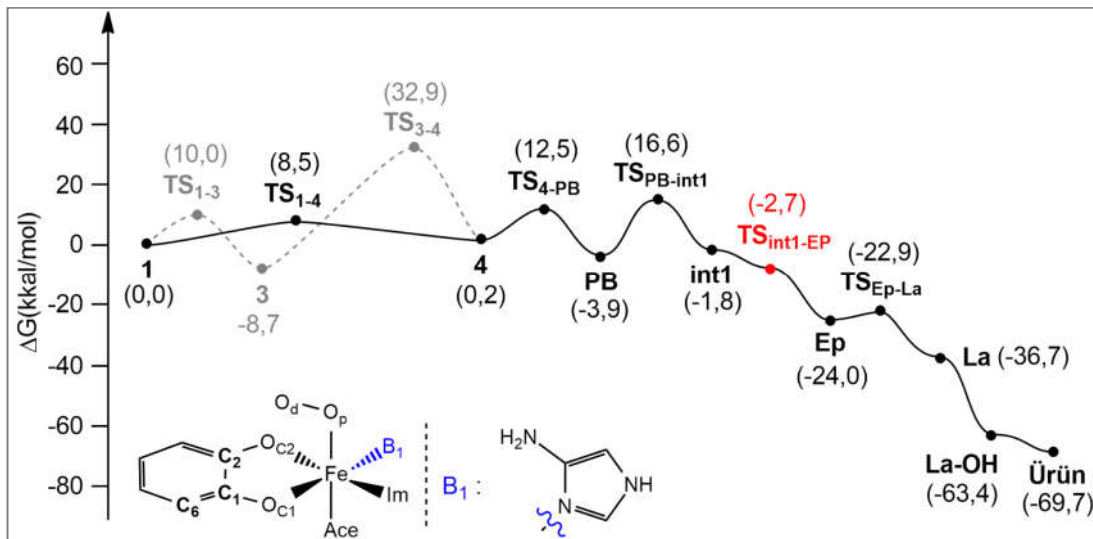
B1 sistemi: Ekvatoryal imidazol ligand hidrojenlerinden biri NH_2 ile değiştirilmiştir. Doğal enzim reaksiyon mekanizması B1 sistemi için çalışılarak tepkime enerji profili oluşturulmuştur (Şekil 4.16).

B0-1'de O_2 ile etkileşimde bulunan H_s , B1-1'de NH_2 eşleşmemiş elektronlarına yönelir (Şekil 4.15). B0 $O_d-H_s-O_{C2}$ bağ açısı 148° iken, B1'de 87° 'dir. $O_{C2}-H_s-N_b$ açısı ise 150° derecedir. $Fe-O_{C1}$ ve $Fe-O_{C2}$ bağ uzunlukları B1'de de asimetriktir. O_{C2} protonunun NH_2 ile etkileşimde bulunması O_{C2} 'ye lokalize elektron yoğunluğunun artmasına neden olur. Fe merkezi ile O_{C2} arasında elektrostatik etkileşim artmıştır. Dolayısıyla bu iki merkez birbirinden uzaklaşır. Sonuç olarak B0'da 2,096 Å olan $Fe-O_{C2}$ bağ uzunluğu, B1'de 2,137 Å'dur. $Fe-O_{C1}$ ise 1,922 Å'dan 1,891 Å'a kısalmıştır.



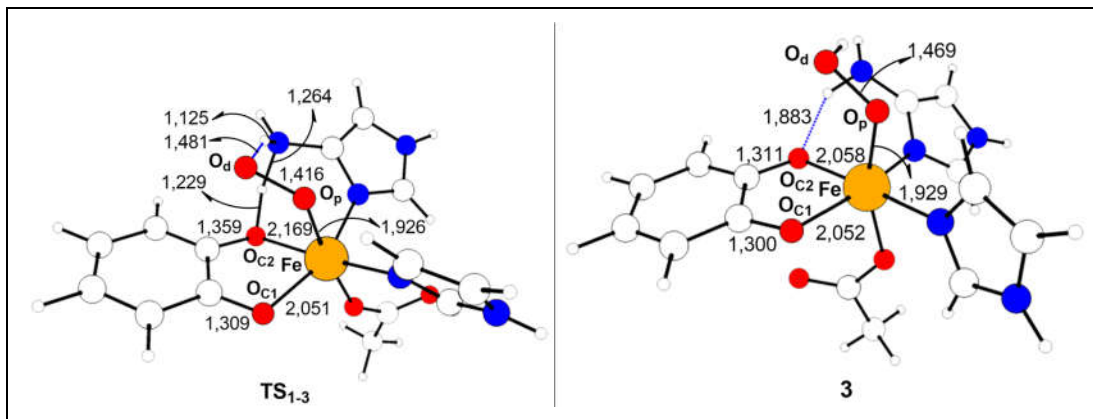
Şekil 4.15. B1-1 yapısının optimize geometrisi ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Substrat halkası üzerinde önemli miktarda spin yoğunluğu bulunmamaktadır ve halka düzlemseldir. Demir O_2 'ye elektron vererek +3'e yükseltgenmiştir. $Fe(d_{xz})$ orbitali $O_2 \pi_x^*$ ile bağ/antibağ etkileşimindedir (Çizelge 4.7). Spin yoğunlukları demir üzerinde 4,180, O_2 'de yaklaşık -1 ve substrat oksijenlerinde toplam ~0,3'dür. Demir spin yoğunluğu doğal enzim Fe spin yoğunluğu ile benzerdir. B0'da 1,363 Å olan dioksijen bağ uzunluğu B1'de 1,505 Å'dur. O_d 'nin NH_2 hidrojenleri ile etkileşmesi O_d 'yi görece kararlı yapar. Öte yandan, O_2 bağ uzunluğunun artması demirin O_p 'yi daha fazla çekmesine sebep olur. $Fe-O_p$ bağ uzunluğu B0'a kıyasla 0,1 Å azalmıştır.



Şekil 4.16. B1 sistemi için çalışılan reaksiyon mekanizmasına ait enerji profili

Proton transferi için iki farklı yol incelenmiştir (Şekil 4.16). Birinci yol, protonun uzak oksijen O_d 'ye NH_2 aracılığı transfer edilmesidir (TS_{1-3} , Şekil 4.17). Bu basamaktan sonra ise, $B0$ 'da olduğu gibi, $3 \rightarrow TS_{3-4} \rightarrow 4$ koordinatı üzerinden 4 nolu ara ürün oluşur.

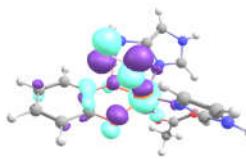
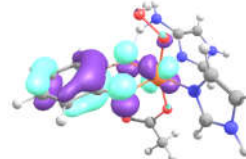
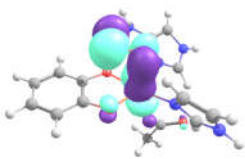
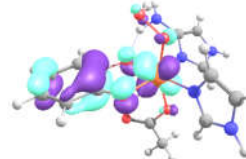


Şekil 4.17. TS_{1-3} ve 3 yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

TS_{1-3} 10,0 kkal/mol bariyere sahiptir. Şekil 4.17'te TS_{1-3} için seçilmiş geometrik parametreler verilmiştir. 1 nolu yapıya göre $N-H_s$ uzunluğu 0,477 Å kısalarak 1,264 Å olmuştur. $O_{C2}-H_s$ uzunluğu da 1,229 Å'dur. TS'de H_s iki çekirdeğin neredeyse ortasındadır. O_d-H_b uzunluğu 1,481 Å iken, N_b-H_b uzunluğu 1,125 Å'dur. Dolayısıyla TS, H_s transferinde 1 ve 3 yapılarının ikisine de benzerken, H_b transferinde daha çok 1 nolu yapıyı andırır.

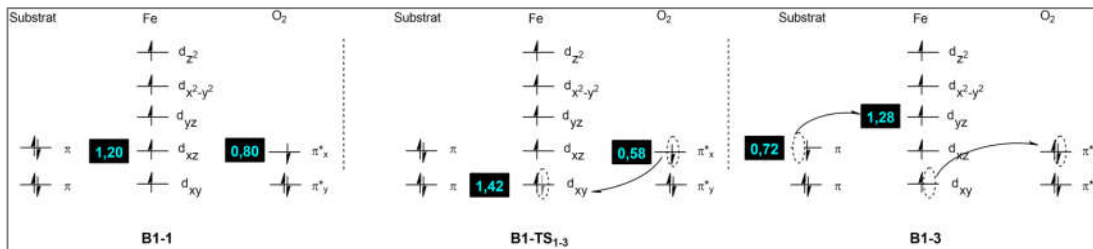
1'de demir $O_2 \pi^*_x$ ile bağ/antibağ etkileşimi göstermekteydi. Demir atomik orbitali katkısının fazla olduğu bağ orbitalinde 1,20 doluluk gözlenirken, antibağ orbitalinde 0,80 doluluk olduğu belirtilmişti. Ancak TS_{1-3} 'e gelindiğinde, $O_2 \pi^*_x$ ile $O_2 \pi^*_y$ yer değiştirir. daha önce tekli olan $O_2 \pi^*_x$ 'in doluluğu artık 2,00'dır. $O_2 \pi^*_y$ orbitali ise 0,58 elektron barındırır. Öte yandan demir ağırlıklı orbitalde 1,42 doluluk görülür. Öncül orbitaller ve spin yoğunlukları O_2 'den demire elektron transferi olduğunu göstermektedir. Fe bu adımda +2/+3 değerlidir. 1'de 1,891 Å ve 2,137 Å olan $Fe-O_{C1}$ ve $Fe-O_{C2}$ bağları TS_{1-3} 'te sırasıyla 2,051 Å ve 2,169 Å olmuştur.

Çizelge 4.7. 1, TS₁₋₃ ve 3 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

1		TS ₁₋₃		3	
DS	Orbital	DS	Orbital	DS	Orbital
0,80		0,58		0,72	
1,20		1,42		1,28	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

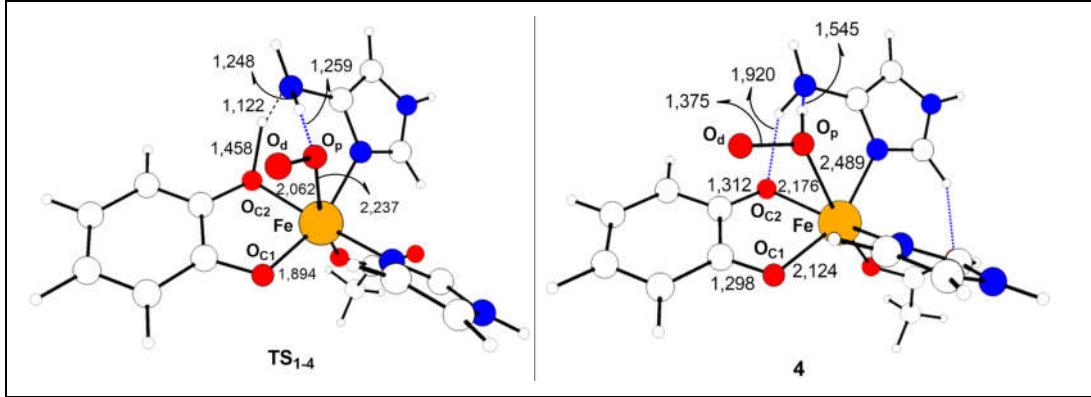
3 nolu yapıda dioksijen π^* orbitalleri tam doludur. Halka ve Fe(d_{yz}) orbitalleri arasında bağ/antibağ eşleşmesi vardır. Bahsedilen orbitallerin dolulukları 1,28 ve 0,72'dir. Bu iki orbitalde 1 ve TS₁₋₃ için toplam 3 elektron bulunmaktaydı. 3 nolu yapıda ise toplam 2 elektronun bulunması substrat→Fe→O₂ üzerinden elektron transferinin gerçekleştiğini gösterir (Şekil 4.18). Demir bu basamakta tekrar +3 olmuştur. Demirde bulunan 5 alfa elektron substrat halkası üzerindeki beta elektronu ile antiferromagnetik etkileşimdedir.

Şekil 4.18. 1, TS₁₋₃ ve 3 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

Her ne kadar TS₁₋₃ düşük bir bariyere sahip olsa da TS₃₋₄, 3'e göre 41,5 kkal/mol yukarıdadır. Dolayısıyla bu basamak, B0'da olduğu gibi, kinetik açıdan zordur.

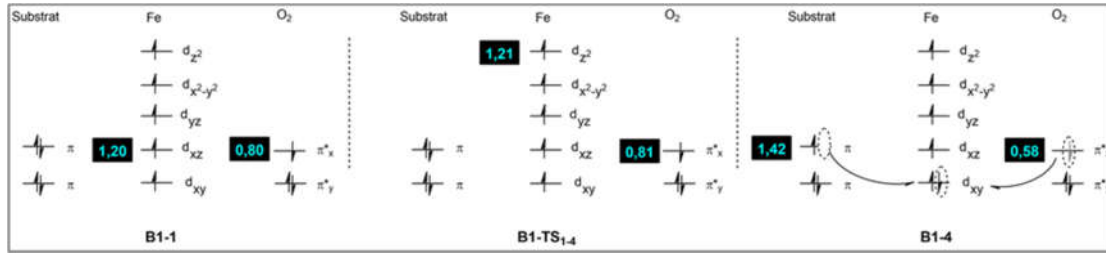
İncelenen diğer yol protonun yine çift proton transferi ile O_p'ye iletilmesidir (Şekil 4.19). TS₁₋₄ 8,5 kkal/mol bariyere sahiptir ve reaksiyonun bu geçiş yapısı üzerinden ilerlemesi kinetik açıdan uygundur. NH₂'ye transfer edilen proton için O_{C2}--H_s ve N_b--H_s uzunlukları sırasıyla 1,458 Å ve 1,122 Å'dur. O_p'ye transfer edilen proton için N_b--H_b ve O_p--H_b

uzunlukları ise sırasıyla 1,248 Å ve 1,259 Å'dur. $O_{C2}-H_s-N_b$ açısı $147,6^\circ$ 'dir. $N_b-H_b-O_p$ bağ açısı da $152,3^\circ$ olmuştur. TS_{1-3} için bahsedilen açılar sırasıyla $155,5^\circ$ ve $154,9^\circ$ idi. TS_{1-3} ve TS_{1-4} için $O_{C2}-N_b$ ve N_b-O_p uzunlukları karşılaştırıldığında TS_{1-3} 'te sırasıyla 2,436 Å ve 2,545 Å olduğu görülür. TS_{1-4} 'te ise bu uzunluklar sırasıyla 2,480 Å ve 2,435 Å'dur. Fe- O_{C1} bağ uzunluğu 1'e göre 0,075 Å kısalmıştır. Fe- O_p uzunluğu ise 0,175 Å artmıştır. Öte yandan Fe- O_{C2} ve O_p-O_d 'de kayda değer bir değişiklik yoktur.



4 nolu yapıda Fe–O_p uzunluğu TS₁₋₄'e göre artarak 2,237 Å'dan 2,489 Å'a ulaşmıştır (Şekil 4.19). O_d–O_p bağ uzunluğu 0,009 Å kısadır. O₂ bağ uzunluğundaki değişiklik kayda değer değildir. Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} bağ uzunlukları 0,230 Å ve 0,114 Å artarak sırasıyla 2,176 Å ve 2,124 Å olmuştur. O_{C2}--N_b uzaklığı 1,920 Å, H_b--N uzaklığı ise 1,545 Å'dur. O₂, TS_{4-PB}'ye hazırlık yapacak şekilde C1 üzerindedir. O_d--C2 uzaklığı 2,798 Å'dur. Substrat oksijenleri substrat halkası ile aynı düzlemedir.

O₂ spin yoğunluğu TS₁₋₄'deki gibi yaklaşık 1'dir (Çizelge 4.9). Bununla beraber O₂ orbitalindeki doluluk 0,81'den 0,58'e, demir spin yoğunluğu ise 4,136'dan 3,860'a düşmüştür. Dolayısıyla O₂'den Fe'ye kısmi elektron transferi de söz konusudur. Substrat üzerindeki alfa spin yoğunluğu ~0,4'e ulaşmıştır. Orbitaler Fe(d_{xy}) orbitalinin tam dolu olduğunu gösterir. TS₁₋₄ orbital dolulukları ile karşılaştırıldığında d_{xy} orbitaline transfer yoğunlukla substrattan gerçekleşmiştir



Şekil 4.20). Demir bu basamakta indirgenir ve +2 değerliğe sahiptir.

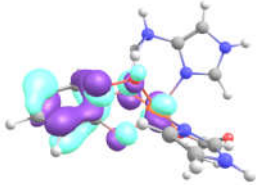
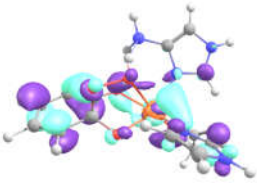
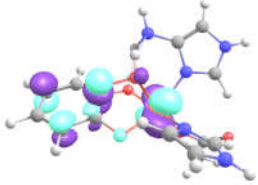
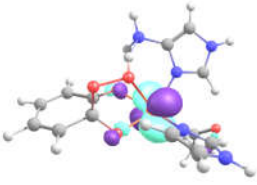
Çizelge 4.9. B0 ve B1 için 1 ve 4 nolu yapılara ait spin yoğunlukları

	Fe	O ₂	Halka	O _{C1}	O _{C2}
B0-1	4,197	-0,892	0,059	0,234	0,084
B0-4	4,178	0,317	-0,532	-0,104	-0,147
B1-1	4,180	-0,818	0,060	0,249	0,056
B1-4	3,860	-0,873	0,404	0,264	0,194

B0-4 nolu yapıda demir ile halka arasında antiferromagnetik eşleşme olduğu belirtilmiştir. Ancak B1'de demir ile O₂ arasında antiferromagnetik, demir ile substrat arasında ise ferromagnetik eşleşme vardır. Dahası, B0'da gözlenen tek radikalik merkez substrat üzerindeyken, B1'de substrat ve O_d üzerinde birer elektron bulunur. Bu açıdan doğal enzime daha çok benzeyen B1 sistemi bir sonraki adım olan halka saldırmasında radikal eşleşme

0,263, Fe'de 4,116 ve O₂'de -0,144'dür. Bir önceki adımda indirgenen Fe, bu adımda kısmi indirgeyendir. Sonuç olarak demir bu basamakta +2/+3 değerlidir.

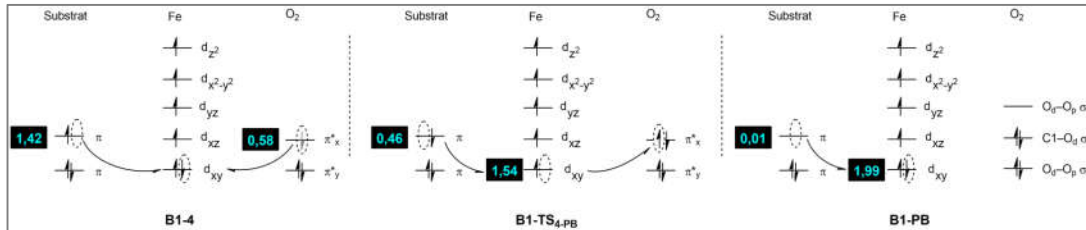
Çizelge 4.10. TS_{4-PB} ve PB yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

TS _{4-PB}		PB	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,46		0,01	
1,54		1,99	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

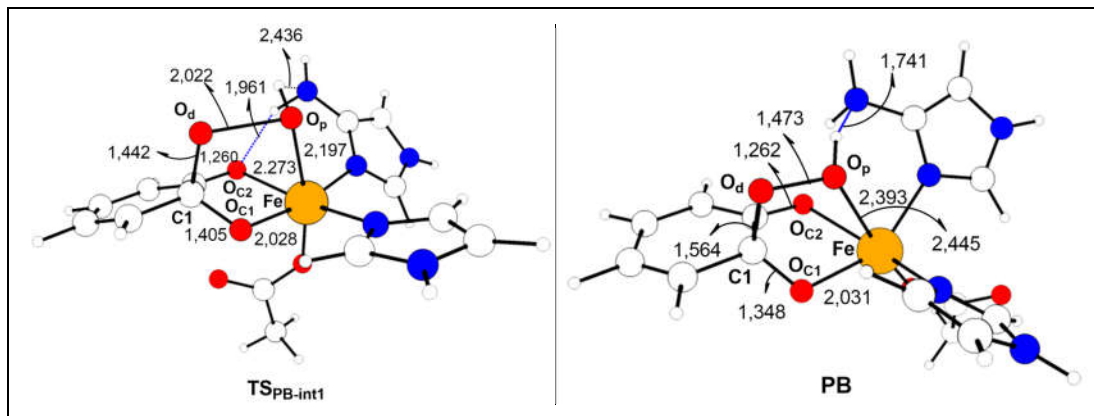
PB'de O_d-C1 bağ uzunluğu 0,265 Å kısalarak 1,564 Å olmuştur (Şekil 4.21). Buna paralel olarak C3-C2-C1-O_{C1} dihedral açısı 142,6°'ye daralır. O_p-O_d bağ uzunluğundaki değişim 0,009 Å'dur. H_b--NH₂ uzaklığı 0,172 Å azalarak 1,741 Å olmuştur. Öte yandan Oc₂ ve NH₂ protonları arasındaki uzaklık 2,070 Å'dur. Dolayısıyla PB'de NH₂'nin Oc₂ kararlılığına etkisi olmadığı söylenebilir. Fe-O_{C1}, Fe-O_{C2} ve Fe-O_p bağ uzunlukları artarak sırasıyla 2,031 Å, 2,445 Å ve 2,393 Å olmuştur.

Perokso köprüsü kurulduğunda demir doğal enzim ve B0'da olduğu gibi Fe(II) halindedir. Spin yoğunlukları demir üzerinde 3,770, O₂ ve substratta ise yaklaşık 0'dır. Orbital dolulukları ise substrat orbitali için 0,01, Fe(d_{xy}) için ise 1,99'dur (Çizelge 4.10).



Şekil 4.22. 4, TS_{4-PB} ve PB için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

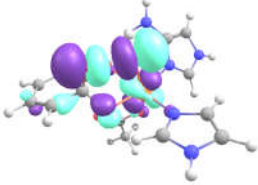
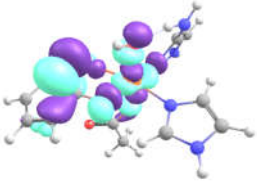
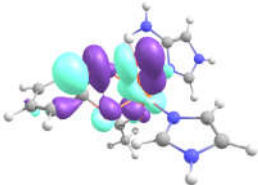
B0'da 20,6 kkal/mol olan TS_{PB-int1} bariyeri B1 için 20,5 kkal/mol'dür. Ligand değişikliğinin bu basamakta etkisi görülememiştir. O_d-C1 uzunluğu 0,122 Å kısalmıştır (Şekil 4.23). O_d-O_p uzaklığı ~0,5 Å artarak 2,022 Å olmuştur. Diğer taraftan C1-Fe-O_p açısı 54,5°'ten 87,7°'ye ulaşmıştır. Böylece O_p demir d_z² orbitali ile daha fazla örtüşmüştür. Fe-O_p uzunluğunun 0,196 Å azalması da bu gözlem ile uyumludur. C3-C2-C1-O_d dihedral açısı 99,3°'den 111,1°'e çıkmıştır. Fe-OC₁ ve Fe-OC₂ bağ uzunlukları sırasıyla 2,445 Å'dan 2,273 Å'a ve 2,031 Å'dan 2,028 Å'a kısalmıştır. OC₂-H_s uzaklığı 1,961 Å'dur ve iki merkez arasındaki etkileşim azdır. Fe-OC₂'nin Fe-OC₁'e göre daha fazla değişim göstermesi substrat halkasının uzamsal yönelimi ile ilgilidir. PB'de 172,4° olan C3-C2-OC₂-Fe dihedral açısı TS_{PB-int1}'de 156,9°'dir. Halka, OC₁-Fe-OC₂ düzlemine göre eğiktir. OC₂, sp² C2 karbonu ile orbital örtüşmesini ancak demire uzaklığını değiştirerek koruyabilmiştir. Bununla beraber OC₁'in sp³ C1 ile bağ kurması oksijen-demir-oksijen düzlemine göre aşağı doğru yönelmesi ile kolaylıkla gerçekleşebilir. PB'de düzlemden aşağıda bulunan OC₁ için C3-C2-C1-OC₁ dihedral açısı, buna uygun olarak, sadece 6° azalmıştır. OC₁ için meydana gelen değişiklikler Fe-OC₁ bağ uzunluğunu etkilememiştir. TS₁₋₄ ve PB yapıları için ligandlara yönelik olan karboksil bu basamakta substrata yönelmiştir.



Şekil 4.23. TS_{PB-int1} ve int1 yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları(Å)

TS_{PB-int1}'de demir eşleşmemiş 4 alfa elektronu bulundurur. Demire ait diğer orbitalin doluluğu 1,24'tür ve 0,76 doluluktaki O_d σ* orbitali ile örtüşür (Çizelge 4.11). Bağ kırılması neticesinde Fe(II)→Fe(II/III) dönüşümü gerçekleşir (Şekil 4.24). O_d ile demir antiferromagnetik etkileşir. Spin yoğunlukları O_d'de -0,541, O_p'de ise -0,241'dir. B0-TS_{PB-int1}'de daha çok halka üzerinde görülen spin yoğunluğu B1 için çoğunlukla O_d'dedir. Substrat halkasında ise -0,008 spin yoğunluğu bulunur.

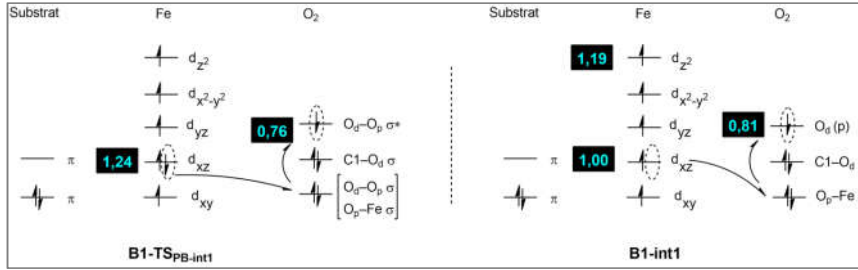
Çizelge 4.11. TS_{PB-int1} ve int1 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

TS _{PB-int1}		int1	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,76		0,81	
1,24		1,19	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

Bağ kırılmasının tamamlanması ile int1 yapısı oluşur. O_d–C1 bağ uzunluğu 1,564 Å'dan 1,446 Å'a inmiştir (Şekil 4.23). C1–Fe–O_p açısı 85,9°'dir. Fe–O_p bağı 2,197 Å'dan 1,859 Å'a kısalmıştır. C3–C2–C1–O_d dihedral açısı 111,1°'den 85,4°'e daralmıştır. Fe–O_{C1} bağı 2,273 Å'dan 2,334 Å'a uzamış, Fe–O_{C2} ise 2,028 Å'dan 1,875 Å'a kısalmıştır. O_p–H_s uzaklığı PB'ye benzer şekilde 1,738 Å'dur. Ancak ligand O_{C2}–Fe–N_L–C_L dihedral açısı TS'deki 36,1° değerinden 111,5°'ye çıkmıştır. L–NH₂ bu durumda O_{C2} ile etkileşmemektedir. C3–C2–O_{C2}–Fe dihedral açısı 166,2°'dir. Halka, O_{C1}–Fe–O_{C2} düzlemine göre eğiktir. C3–C2–C1–O_{C1} açısı ise 153,3°'dir.

NH₂ protonlarının sadece O_p ile etkileşmesi, Fe–O_p bağı üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltır. O_d -0,808, O_p ise 0,214 spin yoğunluğuna sahiptir. Halka üzerinde ise, TS_{PB-int1}'deki gibi, spin yoğunluğu 0'a yakındır. Demirde alfa elektronlu dört orbital ile 1,19 doluluktaki d_z² orbitali bulunurken, O_d(p_z) orbital doluluğu 0,81'dir (Çizelge 4.11). TS_{PB-int1}→int1 koordinatındaki orbital dolulukları değişiminin az olması elektronik düzenlenmenin geçiş yapısında hemen hemen tamamlandığını gösterir (Şekil 4.24).



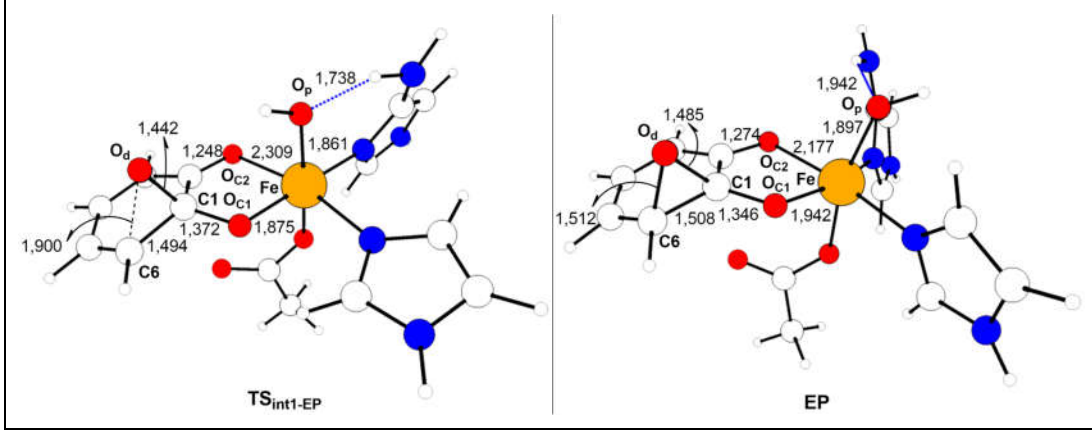
Şekil 4.24. TSPB-int1 ve int1 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

$TS_{int1-EP}$ bariyeri -2,7 kkal/mol'dür. Optimizasyon seviyesinde $TS_{int1-EP}$, int1'e göre 27,6 kkal/mol yukarıdadır. Tek nokta enerjisinin bir önceki ara ürüne göre düşük olması bu hesap ile ilgili bir sorun olduğunu gösterir. SCF çözümünde *Quadratic* ve *Newton-Raphson* algoritmaları aynı sonucu vermiştir. Bunun yanında, başlangıç dalga fonksiyonunun bir önceki veya sonraki basamaktan alınması ya da SCF *grid* ve integral alt sınırlarının (*cut-off*) daha katı uygulanması da sonucu değiştirmemiştir.

int1'de 1,446 Å olan C1-O_d bağ uzunluğu 1,442 Å'dur (Şekil 4.25). Epoksit oluşumunda O_d, C6'ya saldırır. O_d-C6 uzaklığı 1,900 Å'dur. Buna uygun olarak C3-C2-C1-O_d dihedral açısı 69,5° olmuştur. C6-C1-O_d ise 80,6°'dir. Fe-O_{C1} bağı 0,025 Å kısılırken, Fe-O_{C2} uzunluğunda değişiklik olmamıştır. O_p-NH₂ uzaklığı int1 ile aynıdır. O_{C2}-Fe-N_L-C_L dihedral açısı da değişmeyerek 111,5°'de kalmıştır. Im-NH₂ int1'de olduğu gibi O_{C2} ile etkileşmez. C3-C2-O_{C2}-Fe dihedral açısı 168,2°'dir. Halka O_{C1}-Fe-O_{C2} düzlemine göre, int1'e kıyasla 2°, eğiktir. C3-C2-C1-O_{C1} dihedral açısı ise 153,3°'den 168,2°'ye çıkmıştır.

Spin yoğunlukları Fe üzerinde 2,846, O_d ve substrat halkasında ise sırasıyla 0,534 ve 0,389'dur. O_p spin yoğunluğu sıfıra yakındır. int1'de 0,81 dolulukta olan O_d p orbital doluluğu $TS_{int1-EP}$ 'te 1,00'dir ve C6-O_d Şekil 4.26'te sigma bağı olarak gösterilmiştir. Demir *ara spin* d⁵ elektornik yapısındadır. Daha önce yarım dolu olan d_{z²} ve d_{xy} orbitallerindeki doluluklar sırasıyla 0,02 ve 1,98'dir (Çizelge 4.12).

Elektronik yapı ve geometrik parametreler B0- $TS_{int1-EP}$ ile benzerdir. Buradan hareketle, B1- $TS_{int1-EP}$ bariyerinin, B0'da olduğu gibi, oda koşullarında aşılabilecek bir seviyede olması beklenir.



Şekil 4.25. TS_{int1-EP} ve EP yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Epoksitte C6-O_d bağ oluşumu tamamlanır (Şekil 4.25). TS_{int1-EP}'te 1,900 Å olan bu uzunluk EP'te 1,512 Å'dur. Oksijenin bir bağ daha yapması sonucu C1-O_d bağı 0,043 Å uzamıştır. C6-C1 bağ uzunluğundaki değişim 0,014 Å'dur. C6-C1-O_d bağ açısı 60,7°'dir. Fe-O_{C1} ve Fe-O_{C2} uzunlukları sırasıyla 0,067 Å ve 0,132 Å kısalmıştır. O_{C2}-Fe-N_{Im}-C_{Im} dihedral açısı 59,7°'dir. TS_{int1-EP}'teki değeri 111,5°'e göre oldukça değişmiştir. NH₂ ile O_p arasındaki uzaklık 0,204 Å artmıştır. Fe-O_p bağındaki değişikliğin sadece 0,036 Å olması NH₂-O_p etkileşiminin önemli oranda değişmediğini gösterir. C3-C2-O_{C2}-Fe açısı 162,7°'dir ve TS_{int1-EP}'e göre 5,5° daralmıştır. Halka O_{C1}-Fe-O_{C2} düzlemine göre eğiktir. Geometrik değişimler B0-TS_{int1-EP}→B0-EP değişimleri ile benzerdir.

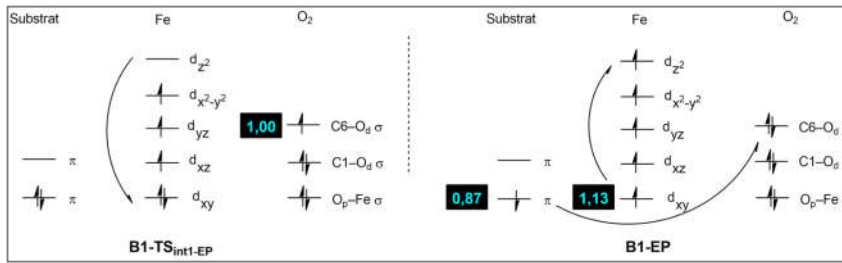
Çizelge 4.12. TS_{int1-EP} ve EP yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

TS _{int1-EP}		EP	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,02		0,85	
1,98		1,15	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

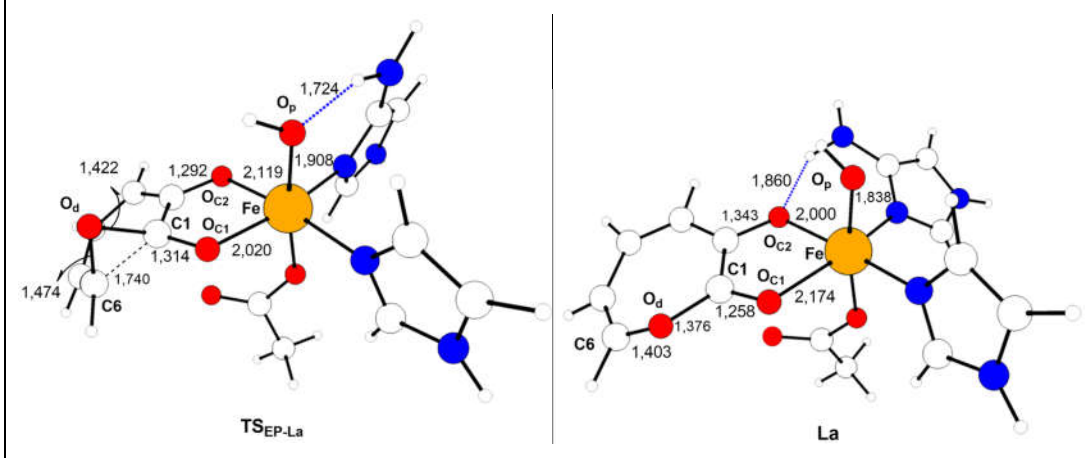
Orbital dolulukları ve spin yoğunluklarına göre C6–O_d sigma bağına substrat halkasından elektron transferi gerçekleşmiştir (Şekil 4.26). O_d üzerinde -0,055, substrat halkası üzerinde ise -0,741 spin yoğunluğu vardır. Demir +3 değerlidir. Spin yoğunluğu da bununla uyumlu olarak 4,128'dir. Elektronik yapı B0-EP'e benzemektedir.

Geometrik ve elektronik parametreler B0 ve B1 için EP'de de benzerdir. İki sistem için EP enerjileri sırasıyla -25,4 ve -24,0 kkal/mol'dür. Enerjilerin de birbirine yakın olması, bir önceki sayfada belirtilen, B1-TS_{int1-EP} bariyerinin B0-TS_{int1-EP} bariyerine benzer enerjide olması yorumunu destekler niteliktedir.



Şekil 4.26. TS_{int1-EP} ve EP için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

Epoksit lakton dönüşümü 1,1 kkal/mol enerji bariyerine sahiptir. TS_{EP-La}'da C6–O_d ve C1–O_d bağ uzunlukları sırasıyla 1,474 Å ve 1,422 Å'dur (Şekil 4.27). Epoksite göre bağ uzunluklarındaki değişim sırasıyla 0,038 Å ve 0,063 Å olmuştur. C6–C1 uzunluğu 0,232 Å uzayarak 1,740 Å'a ulaşmıştır. C6–C1–O_d bağ açısı bununla uyumlu olarak 6,2° azalır ve 54,5°'dir. Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} bağ uzunlukları sırasıyla 0,078 Å ve 0,058 Å kısalmıştır. O_{C2}–Fe–N_L–C_L dihedral açısı 59,7°'den 105,3°'ye genişlemiştir. NH₂ ile O_p arasındaki uzaklık 0,218 Å azalarak 1,724 Å olmuştur. Fe–O_p bağındaki değişiklik ihmal edilebilir seviyededir. C3–C2–O_{C2}–Fe dihedral açısı 166,5°'dir.



Şekil 4.27. TS_{EP-La} ve La yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Orbital doluluklarındaki değişim azdır. EP'de 0,87 ve 1,13 olan halka ve demir üzerindeki orbitallerin dolulukları sırasıyla 0,74 ve 1,26'dır (Çizelge 4.13). Halkadan demire kısmi elektron transferi gerçekleşmiştir (Şekil 4.28). Demir +3 değerlidir. Spin yoğunlukları Fe için 4,245, O_d ve O_p için sırasıyla -0,042 ve 0,198, substrat halkası için ise -0,613'tür. Elektronik yapı EP'e göre değişmemiştir.

Çizelge 4.13. TS_{EP-La} ve La yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

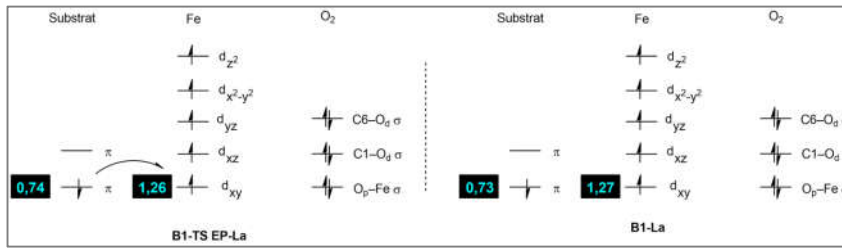
TS _{EP-La}		La	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,74		0,73	
1,26		1,27	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

Lakton oluşumu ile birlikte O_d-C1 ve O_d-C6 bağ uzunlukları sırasıyla 1,376 Å ve 1,403 Å olmuştur (Şekil 4.27). Fe-O_{C1} uzunluğu 0,154 Å artarken, Fe-O_{C2} 0,119 Å kısalmıştır. Fe-O_p uzunluğu da yine 0,070 Å kısalmıştır ve 1,838 Å'dur. C1-Fe-O_p açısı 99,3°'dir. O_{C2}-Fe-N_L-C_L dihedral açısı 105,3°'den 35,2°'ye küçülmüştür. Geçiş yapısında O_p ile hidrojen bağı

yapan ligand, açı değişimi ile bağlantılı olarak OC_2 'ye yönelmiştir. OC_2-H_s uzaklığı 1,860 Å'dur. Substrat düzlemseldir.

Orbital doluluklarındaki değişim ihmal edilebilir seviyededir. Halka ve demire delokalize iki orbital için doluluklar sırasıyla 0,73 ve 1,27'dir (Çizelge 4.13). Spin yoğunlukları Fe için 4,205, O_d ve O_p için sırasıyla -0,066 ve 0,280, substrat halkası için ise -0,664'tür. Elektronik yapı geçiş yapısına göre değişiklik göstermez. Demir +3 değerliktedir. O_p üzerindeki spin yoğunluğunun artması ise O_p-H_s etkileşiminin artık kaybolmuş olması ile ilgilidir. Nitekim OC_2 spin yoğunluğu da geçiş yapısına göre azalmıştır.



Şekil 4.28. TSEP-La ve La için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

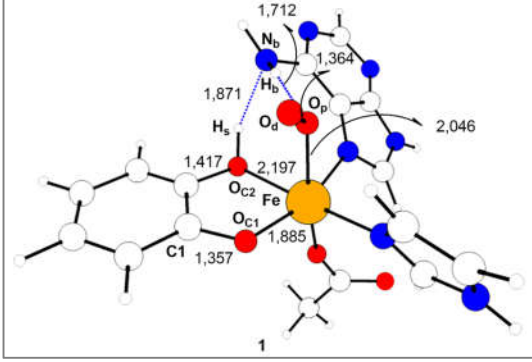
Sonraki adımlar, B0'da olduğu gibi, termodinamik olarak aşağı yönlüdür. Ürün -69,7 kkal/mol enerjiye sahiptir.

B2 sistemi: İmidazol-NH₂ ligandı adenin ile değiştirilmiştir. HPKD reaksiyon mekanizması B2 için çalışılmış ve tepkime enerji profili oluşturulmuştur (Şekil 4.30).

B2-1 geometrik parametreleri B1 ile benzerdir (Şekil 4.31). Fe- OC_1 ve Fe- OC_2 uzunlukları sırasıyla 1,885 Å ve 2,197 Å'dur. Substrat demir merkezine asimetrik bağlıdır. OC_2 protonu baz eşleşmemiş elektronlarına yönelmiştir. N--H_s-- O_p ve N--H_s-- O_d açıları B1'e göre 26,7° ve 5,3° artmıştır. Adenin ligand olarak kullanılması, öngörüldüğü gibi, baz-- O_2 uzaklığını azaltmıştır. B1'de 2,215 Å olan O_p-H_b uzaklığı 1,712 Å'a düşmüştür.

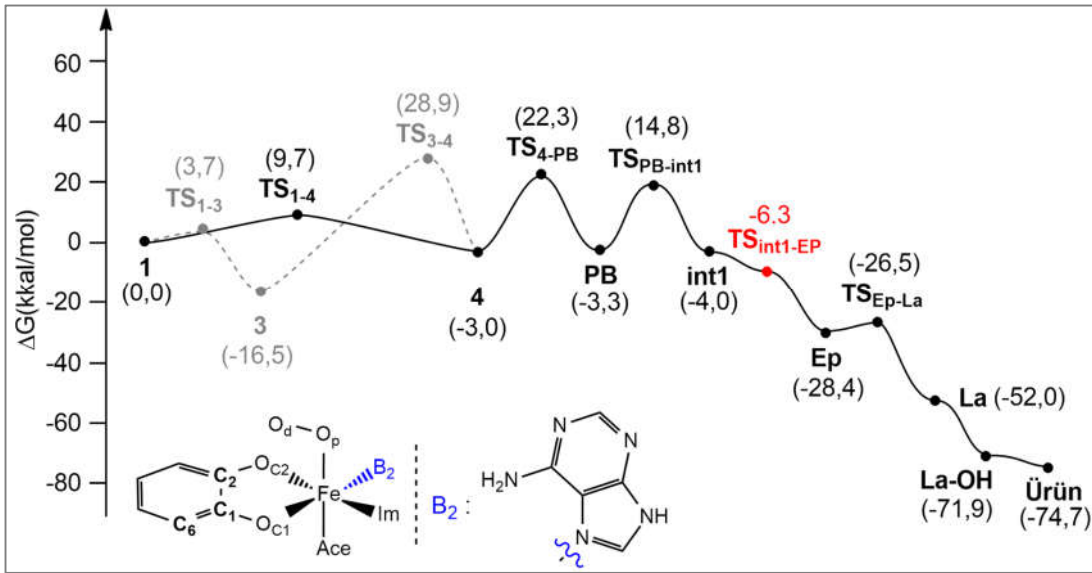
Fe(d_{xz}) ve $O_2 \pi^*_x$ orbital dolulukları sırasıyla 1,24 ve 0,76'dır (Çizelge 4.14). $O_2 \pi^*_y$ ise B0-1 ve B1-1'de olduğu gibi 2,00 doluluktadır. Fe'den $O_2 \pi^*_x$ orbitaline elektron transferi ile demir yükseltgenmiştir. Metal merkezi Fe(II/III) olarak tanımlansa da, spin yoğunlukları demirin +3'e daha yakın olduğuna işaret eder. O_d 'de -0,632, O_p 'de ise -0,195 spin yoğunluğu

bulunur. Fe ile O₂ antiferromagnetik eşleşmiştir. Substrat spin yoğunluğu 0,060'tır ve halka düzlemseldir.



Şekil 4.29. B2-1 yapısının optimize geometrisi ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

B2 dioksijen bağ uzunluğu B0'daki değerine benzerdir (1,364 Å). B1'deki O_d--H_b etkileşiminin B2 için O_p--H_b etkileşimine dönüşmesi O_d--O_p bağının B1'den kısa olmasını açıklayabilir. B2'de O_d'yi kararlı hale getirecek bir yapı yoktur. Buna rağmen Fe--O_p uzunluğu, 2,046 Å, B1-1'deki değerine yakındır (2,062 Å).

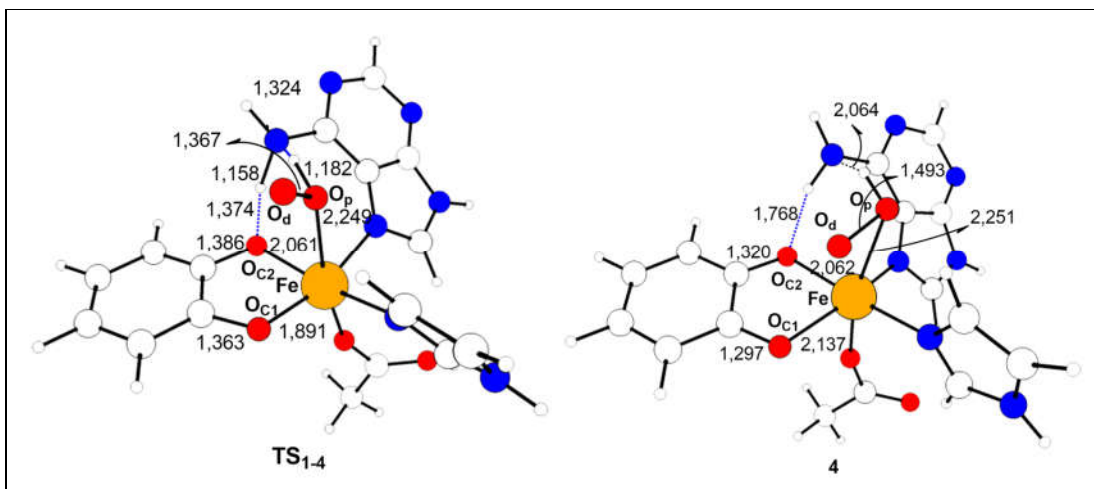


Şekil 4.30. B2 sistemi için çalışılan reaksiyon mekanizmasına ait enerji profili

Her ne kadar TS₁₋₃ enerjisi 3,7 kkal/mol'e düşmüş olsa da, 4 nolu yapıya ulaşırken 45,5 kkal/mol bariyerli TS₃₋₄ geçiş yapısının bulunması, önceki sistemlerde olduğu gibi, bu yolun elverişsiz olduğunu gösterir. Reaksiyon 9,7 kkal/mol bariyere sahip TS₁₋₄ üzerinden

ilerleyecektir. TS₃₋₄'e ait yorumlar B0 ve B1 ligandları için yapılmıştır ve burada daha fazla incelenmemiştir.

TS₁₋₄ geometrisi ve seçilmiş bağ uzunlukları Şekil 4.31'de verilmiştir. O_d–O_p ve Fe–O_{C1} bağ uzunlukları 1'e göre değişmezken, Fe–O_{C1} azalmış, Fe–O_p ise artmıştır. 1→TS₁₋₄ dönüşümünde geometrik parametreler B1 için gözlenen değişimlere benzerdir. NH₂'ye transfer edilen proton için O_{C2}--H_s ve N--H_s uzunlukları sırasıyla 1,374 Å ve 1,158 Å'dur. N--H_b ve O_p--H_b bağ uzunlukları ise sırasıyla 1,324 Å ve 1,182 Å'dur. Transfer edilen protonlar B1'e kıyasla ürüne daha yakındır. O_{C2}--H_s--N açısı 157,7°'iken, N--H_b--O_p 159,2°'dir. Açılar B1-TS₁₋₄'e göre daha geniştir. TS₁₋₄ enerjisi 9,7 kkal/mol'dür ve B1'e göre 1,2 kkal/mol artmıştır.



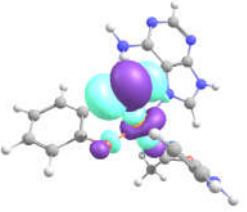
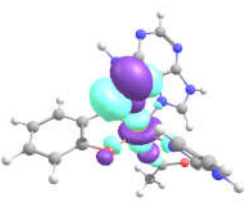
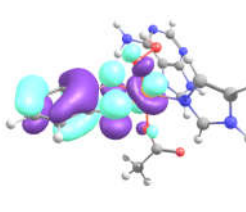
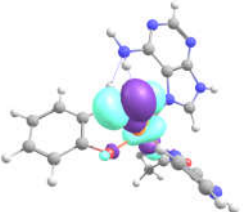
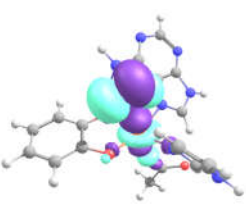
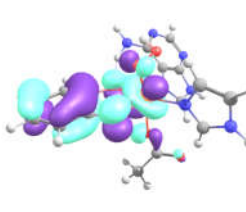
Şekil 4.31. TS₁₋₄ ve 4 yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

O₂ π^* orbitalinin doluluğu 0,76'dan 0,82'ye çıkmıştır (Çizelge 4.14). Demir üzerindeki orbitalin doluluğu ise 1,24'den 1,18'e düşmüştür. Orbital doluluklarındaki değişimler ihmal edilebilir düzeydedir. Elektronik yapının değişmediği kabul edilmiştir. Fe merkezi dioksijen ile antiferromagnetik etkileşim yapmıştır.

4 numaralı yapı -3,0 kkal/mol enerjidedir. TS₁₋₄'e göre Fe–O_p bağ uzunluğu değişmemiştir (Şekil 4.31). B1'de yaklaşık 0,2 Å artış gösteren bu bağ uzunluğunun B2'de değişmemesi, O₂'nin 4'te demire yandan bağlanması ile ilgili olabilir. Bununla uyumlu olarak O_d–O_p bağ uzunluğu da artmıştır. O_p'de bulunan proton NH₂'ye 2,064 Å uzaklıktadır. Bununla birlikte NH₂ bağ yapmamış orbitallerinin protona yönelmesi, bu iki yapı arasında zayıfda olsa bir

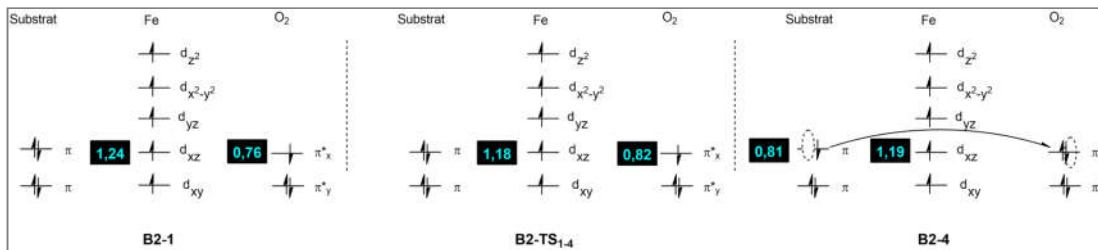
etkileşim olduğu şeklinde yorumlanabilir. Dolayısıyla buradaki hidrojen bağının sistemi görece kararlı hale getirdiği söylenebilir. $O_{C2}-H_s$ uzaklığı B1'deki değerine göre 0,152 Å kısadır ve 1,768 Å olmuştur. O_{C2} 'nin baz tarafından O_p 'ye göre daha fazla kararlı hale getirildiği söylenebilir. Fe- O_{C2} bağ uzunluğu TS_{1-4} 'e göre değişmezken, Fe- O_{C1} bağı 0,246 Å uzamıştır. Fe- O_{C1} bağındaki artış B1'dekine benzerdir. O_d-C1 uzunluğu ise B1'e oranla 0,374 Å fazla ve 3,172 Å'dur.

Çizelge 4.14. TS_{1-4} ve 4 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

1		TS_{1-4}		4	
DS	Orbital	DS	Orbital	DS	Orbital
0,76		0,82		0,81	
1,24		1,18		1,19	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

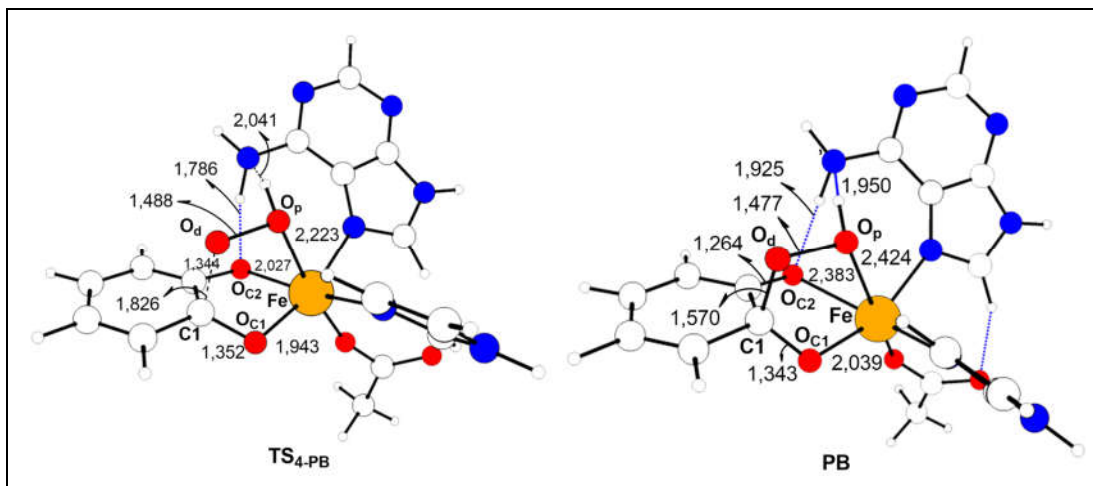
4'te substrattan dioksijene elektron transferi gerçekleşir (Şekil 4.32). $O_2 \pi^*_x$ orbitalleri tam doludur. Demir orbital doluluklarında herhangi bir değişiklik yoktur. Dolayısıyla Fe elektron transferinde pasiftir. Substrattan elektron transfer edilmesi sonucunda halka orbital doluluğu 0,81'e düşmüştür (Çizelge 4.14). Bu orbital Fe(d_{xz}) ile etkileşir. Spin yoğunlukları, elektron transferi ile uyumlu olarak, demir için 4,181, O_d ve O_p için sırasıyla 0,263 ve 0,084, substrat için ise -0,819'dur. B2-4 elektronik özellikleri B0-4 ile benzerdir. İki sistem için de Fe ile substrat antiferromagnetik etkileşir ve metal merkezi Fe(II/III) olarak tanımlanmıştır. Her ne kadar demir d_{xz} orbitalinde birden fazla elektron bulunuyor olsa da, Fe değeri +3'e daha yakındır.



Şekil 4.32. 1, TS₁₋₄ ve 4 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

B1'de oksijen ve substrat üzerinde birer elektron bulunduğu ve doğal enzime benzer şekilde radikal eşleşmenin gerçekleşebileceği belirtilmişti. Ancak B2-4'te radikal merkez sadece substrat üzerindedir.

TS_{4-PB}, 25,3 kkal/mol bariyere sahiptir. C1--O_d uzunluğu B1'deki değerine benzer şekilde 1,829 Å'dur (Şekil 4.33). O_d–O_p bağ uzunluğunda kayda değer değişiklik yoktur. Fe–O_p'de benzer şekilde 4'teki değerine yakındır. Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} uzunlukları sırasıyla 0,035 Å ve 0,194 Å artmıştır. O_{C2}--H_s ve N--H_b uzunlukları ise değişmemiştir. C3–C2–C1–O_{C1} dihedral açısı B1'deki gibi 158,9°'dir. C1'in sp³ hibritine benzediği söylenebilir.



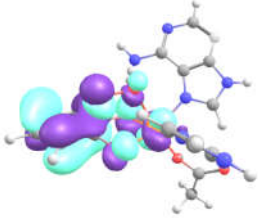
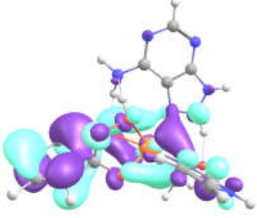
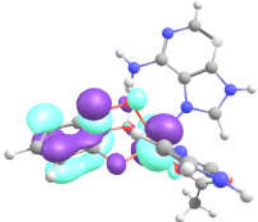
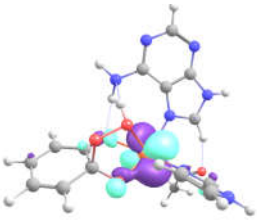
Şekil 4.33. TS_{4-PB} ve PB yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

4 nolu yapıda O₂, halkadan transfer edilen alfa elektronları ile indirgenmişti. TS_{4-PB}'de de demir merkezinin indirgenmesi yine halka elektronları ile gerçekleşir (Şekil 4.34). B0'da olduğu gibi, halka üzerindeki orbitalde kısmi elektron doluluğu gözlenir. Fe(d_{yz}) ve halka orbitali bağ/antibağ etkileşime sahip iki orbitalle tanımlanır (Çizelge 4.15). Spin

yoğunlukları Fe’de 4,119 ve O₂’de -0,149 ve substratta 0,263’tür. Demir bu basamakta +2/+3 değerlidir.

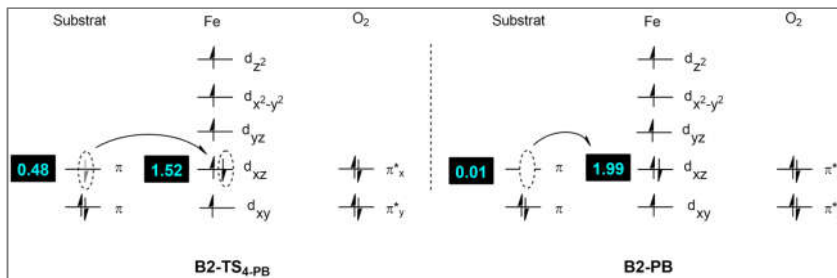
PB O_d-C1 bağ uzunluğu B1’e benzer şekilde 1,826 Å’dan 1,570 Å’a azalmıştır (Şekil 4.33). O_d-O_p uzunluğundaki değişim -0,011 Å’dur. C3-C2-C1-O_{C1} dihedral açısı 143,4°’dir. H_b-NH₂ uzaklığı 0,099 Å azalarak 1,950 Å olmuştur. O_{C2} ve NH₂ protonları arasındaki uzaklık ise 1,786 Å’dan 1,925 Å’a çıkmıştır. NH₂’nin O_{C2} kararlılığına etkisi, B1’de olduğu gibi, azalmıştır. Fe-O_{C1}, Fe-O_{C2} ve Fe-O_p bağ uzunluklarındaki artış sırasıyla 0,356 Å, 0,096 Å ve 0,201 Å’dur. B1’de Fe-O_{C2} bağı, B2’ye göre, 0,063 Å daha uzunken, Fe-O_p bağı 0,031 Å daha kısadır.

Çizelge 4.15. TS_{4-PB} ve PB yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

TS _{4-PB}		PB	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,48		0,01	
1,52		1,99	

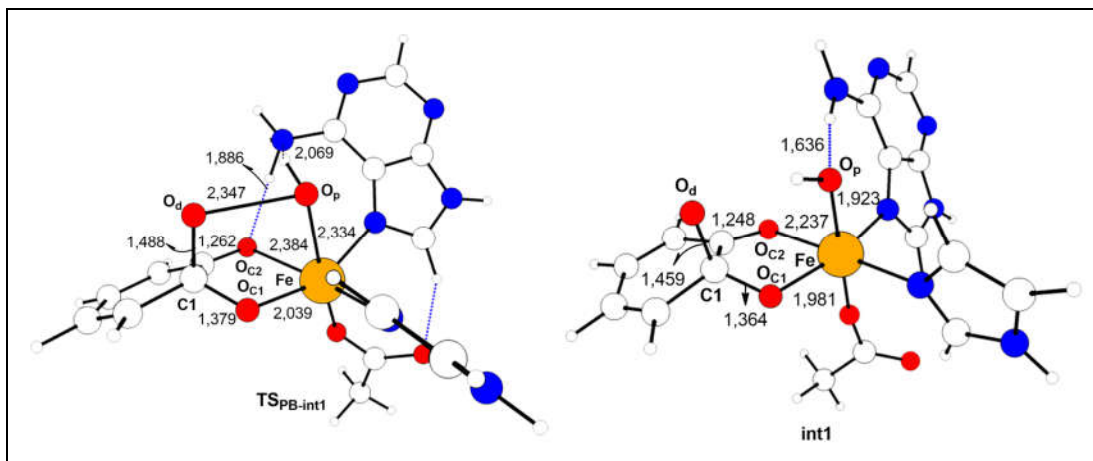
DS: Doğal orbital doluluk sayısı

Perokso köprüsü doğal enzim ve B0-B1’de olduğu gibi +2 yüklü demir merkezine sahiptir (Şekil 4.34). Substrat HOMO orbitali boştur ve Fe(d_{xz}) orbitali 1,99 doluluktadır. B0 ve B1’de olduğu gibi B2’de de Fe merkezi lokal kuartettir. Spin yoğunlukları Fe için 3,771, O₂ ve substrat için ise yaklaşık sıfırdır.



Şekil 4.34. TS_{4-PB} ve PB için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

B0'da 18,7 kkal/mol, B1'de ise 20,5 kkal/mol olan O_d–O_p bağ kırılması basamağı (TS_{PB-int1}) adenin değişikliği ile 18,0 kkal/mol olmuştur. C1–O_d bağ uzunluğu 0,082 Å kısalmıştır (Şekil 4.35). O_d–O_p uzunluğu ise 1,477 Å'dan 2,347 Å'a çıkmıştır. C1–Fe–O_p açısı da 54,3°'ten 69,6°'ya genişlemiştir. Bahsedilen açının düzlemselliğe yaklaşması O_d p_z ile Fe(d_z²) orbital örtüşmesini artırır. Bununla uyumlu olarak Fe–O_p uzunluğu 0,090 Å azalmıştır. C3–C2–C1–O_d dihedral açısı 110,5°'ye çıkmıştır. Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} bağ uzunluklarında, B1'in aksine, değişiklik olmamıştır. H_b--N uzunluğu 0,117 Å artmıştır. Öte yandan H_s--O_{C2} uzunluğu 0,040 Å azalmıştır. Bu uzunluklardaki değişimler B1'e benzer. C3–C2–O_{C2}–Fe dihedral açısı TS_{PB-int1}'de 152,6°'dir. Halka, O_{C1}–Fe–O_{C2} düzlemine göre eğiktir. Düzlemden uzaklaşma B1'e göre 4,0° daha fazladır. C3–C2–C1–O_{C1} dihedral açısındaki değişiklik ise -6,6°'dir.

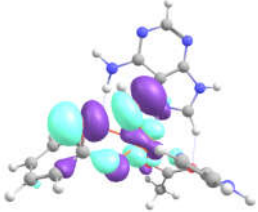
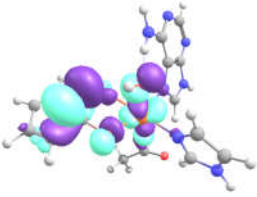
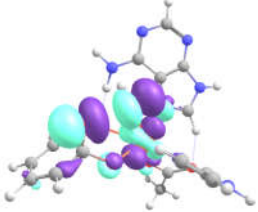
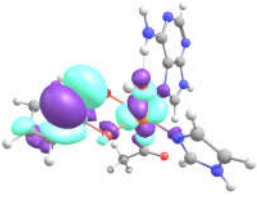


Şekil 4.35. TS_{PB-int1} ve int1 için optimize geometriler ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

TS_{PB-int1}'de spin yoğunlukları O_d ve O_p için sırasıyla -0,594 ve -0,245'tir. PB'de 3,771 olan Fe spin yoğunluğu ise 4,202'ye çıkmıştır. Substrat halkasındaki spin yoğunluğu 0,034'tür. O_d–O_p σ* orbitaline elektron transferi gerçekleşmiştir (Şekil 4.36). Orbital dolulukları

elektron transferinin $\text{Fe}(d_{xz})$ 'den kaynaklandığına işaret eder. Zira, bir önceki basamakta 1,99 olan bu orbitalin doluluğu şimdi 1,42'dir (Çizelge 4.16). Elektron transferi uzamsal (*through space*) olabileceği gibi $\text{Fe} \rightarrow \text{O}_p \rightarrow \text{O}_d$ yolunu da izleyebilir. $\text{O}_d\text{--O}_p$ σ^* orbital doluluğu 0,58'dir. Fe(II/III) şeklinde tanımlanmıştır.

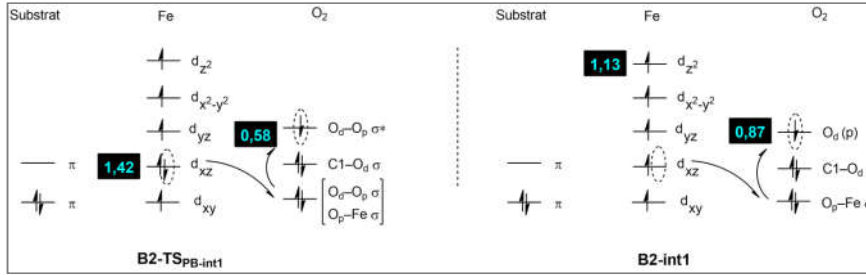
Çizelge 4.16. $\text{TS}_{\text{PB-int1}}$ ve int1 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

$\text{TS}_{\text{PB-int1}}$		int1	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,88		0,85	
1,12		1,15	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

int1 'de $\text{O}_d\text{--C1}$ bağ uzunluğu 1,488 Å'dan 1,459 Å'a düşmüştür (Şekil 4.35). Fe--O_p bağı 0,411 Å kısalarak 1,923 Å olmuştur. C3--C2--C1--O_d dihedral açısı 84,2°, C1--Fe--O_p ise 79,4°'dir. B1'de Fe--O_{C1} uzarken, Fe--O_{C2} 'nin kısaldığı belirtilmişti. B2'de Fe--O_{C1} ve Fe--O_{C2} bağ uzunlukları sırasıyla 2,384 Å'dan 2,237 Å'a ve 2,039 Å'dan 1,981 Å'a kısalmıştır. $\text{O}_p\text{--H}_s$ uzaklığı 1,636 Å'dur. B1'e benzer şekilde baz $\text{O}_{\text{C2--Fe--N}_L\text{--C}_L}$ dihedral açısı TS'deki 51,6° değerinden 61,5°'ye çıkmıştır. Baz bu durumda O_{C2} ile etkileşmemektedir. $\text{C3--C2--O}_{\text{C2--Fe}}$ dihedral açısı 172,6°'dir. Bir önceki basamakta $\text{O}_{\text{C1--Fe--O}_{\text{C2}}}$ düzlemine eğik olan substratın int1 'de düzdür. $\text{C3--C2--C1--O}_{\text{C1}}$ dihedral açısı ise 153,4°'dir.

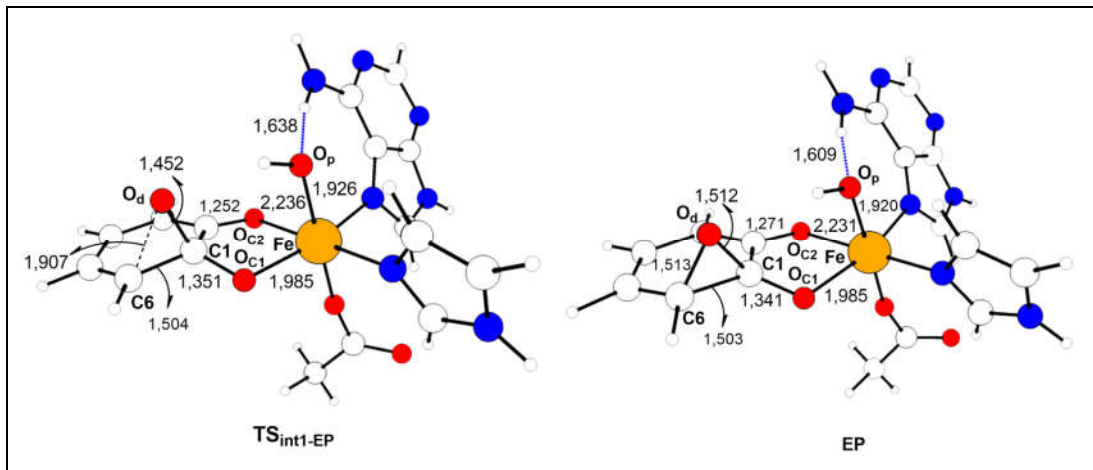
O_p 'de 0,169, O_d 'de ise -0,831 spin yoğunluğu vardır. Radikalik merkez beklendiği gibi daha çok O_d üzerindedir. Substrat spin yoğunluğu yaklaşık 0'dır. Bu adımda demirden elektron transferi tamamlanmış denilebilir. $\text{TS}_{\text{PB-int1}}$ 'de 1,42 ve 0,58 olan $\text{Fe}(d_{xz})$ ve $\text{O}_d\text{--O}_p$ σ^* orbital dolulukları sırasıyla 1,00 ve 0,87'dir (Çizelge 4.16). Bağ kırılması neticesinde $\text{O}_d\text{--O}_p$ σ^* moleküler orbitali atomik $\text{O}_{p(z)}$ orbitaline dönüşmüştür. Bununla birlikte $\text{Fe}(d_{z^2})$ orbitalinde 1,13 doluluk görülür. Demir merkezi +3 değerlidir (Şekil 4.36).



Şekil 4.36. TS_{PB-int1} ve int1 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

TS_{int1-EP} bariyeri -2,3 kkal/mol hesaplanmıştır. Optimizasyon seviyesinde bariyer 39,2 kkal/mol'dür. Dolayısıyla, B1'e benzer şekilde, tek nokta hesabı sorunludur.

Radikalik O_d TS_{int1-EP}'te C6'ya yönelmiştir (Şekil 4.37). İki merkez arasındaki uzaklık önceki sistemlere benzer şekilde 1,907 Å'dur. C3–C2–C1–O_d dihedral açısı 71,2° olmuştur. C1–O_d bağ uzunluğundaki değişim ihmal edilebilir seviyededir. C6–C1–O_d ise, B1'e benzer şekilde, 80,3°'dir. Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} bağ uzunluklarında kayda değer değişiklik olmamıştır. O_p–H_s uzaklığı int1 ile aynıdır. O_{C2}–Fe–N_L–C_L dihedral açısı 59,3° olmuştur. L–NH₂ int1'de olduğu gibi O_{C2} ile etkileşmemektedir. C3–C2–O_{C2}–Fe dihedral açısı 178,9°'dir. Halka konumu int1'e göre 6,3° değişmiştir ve O_{C1}–Fe–O_{C2} düzlemindedir. C3–C2–C1–O_{C1} dihedral açısı ise 153,4°'den 156,8°'ye çıkmıştır.

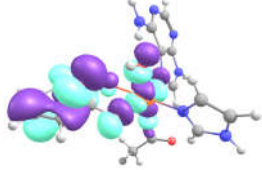
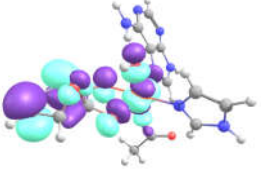
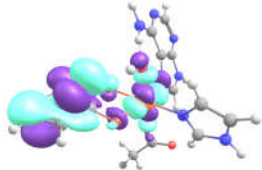


Şekil 4.37. TS_{int1-EP} ve EP yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Spin yoğunluklarında O_d ve substrat halkası haricinde değişiklik olmamıştır. Dolayısıyla elektronik yapı sadece substrat için değişmiştir. O_d spin yoğunluğu -0,831'den -0,536'ya, substrat halkası spin yoğunluğu ise -0,088'den -0,322'ye çıkmıştır. O_d'den halkaya, B1'de

olduğu gibi, kısmi elektron transferi gerçekleşmiştir. Bununla birlikte orbital doluluklarında değişiklik yoktur (Çizelge 4.17). Zira elektron transferinin gerçekleştiği moleküler orbitaller O_d ve substrat orbitallerinin toplam ve çıkarımıdır. B1’de *ara spin* olan Fe merkezi B2’de *yüksek spin*’dir.

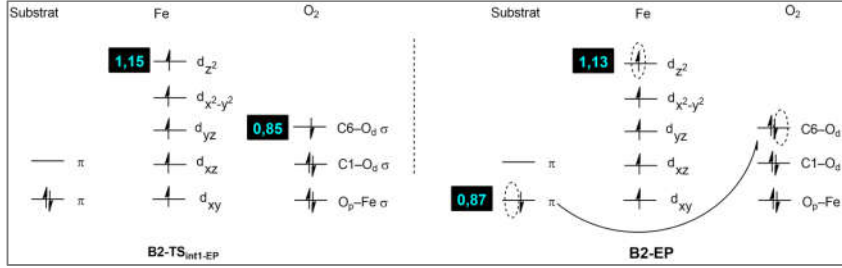
Çizelge 4.17. $TS_{int1-EP}$ ve EP yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

$TS_{int1-EP}$		EP	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,85		0,87	
1,15		1,13	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

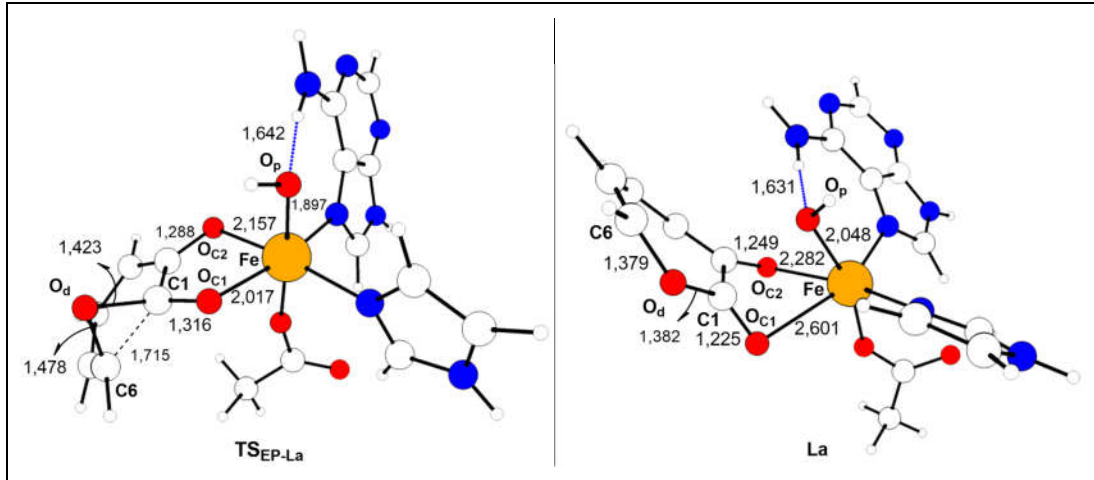
EP’de C6– O_d bağ uzunluğu 1,907 Å’dan 1.513 Å’a kısalmıştır (Şekil 4.37). O_d –C1 bağ uzunluğu 0,060 Å artmıştır. C6–C1– O_d bağ açısı B1’e benzer şekilde 60,2°’dir. Fe– O_{C1} ve Fe– O_{C2} bağ uzunluklarındaki değişimler, B1’in aksine, ihmal edilebilirdir. O_{C2} –Fe– N_L – C_L dihedral açısı $TS_{int1-EP}$ ’teki değerine göre 4,5° daralarak 54,9° olmuştur. Dihedraldeki küçük değişimle orantılı olarak O_p – H_s uzaklığı da 0.029 Å azalmıştır. C3–C2– O_{C2} –Fe dihedral açısı 177,3°’dir. Bir önceki basamağa göre 1,6° değişmiştir. Substrat düzlemseldir.

Substrat halkası üzerinde -0,708, O_d ’de ise ~0 spin yoğunluğu vardır. O_d –C6 bağı oluşurken O_d ’ye halkadan elektron transferi gerçekleşmiştir (Şekil 4.38). Bu sebeple bağ oluşumunda halka okside olmuştur. Orbital dolulukları bu durumda C6– O_d σ orbitali için 2,00 iken halka π orbitali için 0,87’dir (Çizelge 4.17). Demir elektronik yapısında değişiklik yoktur ve Fe +3 değerliklidir. Elektronik yapı B1’e benzer.



Şekil 4.38. TS_{int1-EP} ve EP için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

TS_{EP-La} bariyeri B1'e benzer şekilde 1,9 kkal/mol'dür. C6–O_d ve C1–O_d bağ uzunluklarındaki değişimler sırasıyla 0,035 Å ve 0,089 Å'dur (Şekil 4.39). C6–C1 uzunluğu 1,715 Å olmuştur. C6–C1–O_d bağ açısındaki değişim 5,0°'dir. Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} bağ uzunlukları sırasıyla 0,032 Å ve 0,074 Å kısalmıştır. O_{C2}–Fe–N_L–C_L dihedral açısı 14,4° artarak 69,4°'ye ulaşmıştır. O_p–H_s uzunluğu 1,642 Å'dur. Fe–O_p bağındaki değişiklik ihmal edilebilir seviyededir. C3–C2–O_{C2}–Fe dihedral açısı 155,4°'dir ve halka O_{C1}–Fe–O_{C2} düzlemine göre eğiktir.



Şekil 4.39. TS_{Ep-La} ve La yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

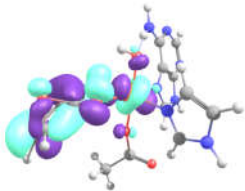
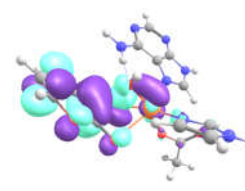
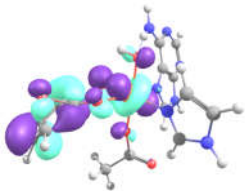
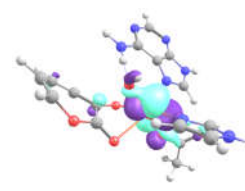
Elektronik yapı B1'e benzer. Orbital dolulukları EP'e göre 0,10 değişim göstererek 0,77 ve 1,23 olmuştur (Çizelge 4.18). Bahsedilen orbitaller demir ve substrat merkezlidir. Spin yoğunlukları demirde 4,240, O_d ve O_p'de sırasıyla -0,044 ve 0,206, substrat halkasında ise -0,596'dır. Demir +3 değerliktedir.

Lakton O_d–C1 ve O_d–C6 bağ uzunlukları sırasıyla 1,379 Å ve 1,382 Å'dur (Şekil 4.39). Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} bağ uzunlukları 0,584 Å ve 0,125 Å artmıştır. Fe–O_{C1} bağındaki değişim

ilginçtir. Lakton oluşurken bu bağı kırıldığı kabul edilebilir. Nitekim, $C1-Fe-O_p$ açısı da $53,8^\circ$ olmuştur. Bahsedilen açı B1’de $99,3^\circ$ ’dir. Öte yandan, bir önceki basakta $155,4^\circ$ olan $C3-C2-O_{C1}-Fe$ açısı $-26,9^\circ$ olmuştur. Açılardaki farklılık laktonun bir sonraki basamak olan La–OH dönüşümüne hazırlandığı şeklinde yorumlanabilir.

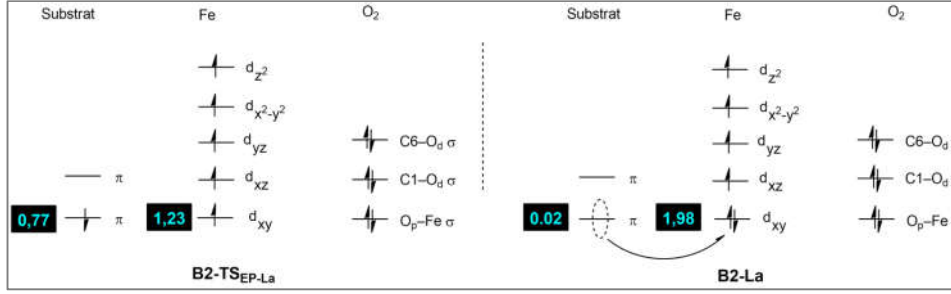
$O_{C2}-Fe-N_L-C_L$ dihedral açısı $40,4^\circ$ ’ye düşmüştür. Buna rağmen O_p ’nin yönelimi neticesinde O_p-H_s arasında hidrojen bağı mevcuttur. O_p-H_s uzaklığı $1,631 \text{ Å}$ ’dur. NH_2 , B1-La’nın aksine, O_{C2} ile etkileşimde değildir.

Çizelge 4.18. TS_{EP-La} ve La yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri

TS_{EP-La}		La	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,77		0,02	
1,23		1,98	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

TS ’te substrat üzerinde görülen elektron yoğunluğu laktonda yoktur. Substrattan demir merkezine elektron transferi gerçekleşmiştir. Demir +2 değerliktedir. Elektron transferinin gerçekleştiği orbitallerin dolulukları sırasıyla 0,02 ve 1,98’dir (Çizelge 4.18 ve Şekil 4.40). Spin yoğunlukları Fe için 3,798, O_d ve O_p için sırasıyla -0,001 ve 0,041, substrat için ise 0,007’dir. Elektronik yapı B1’den farklıdır.

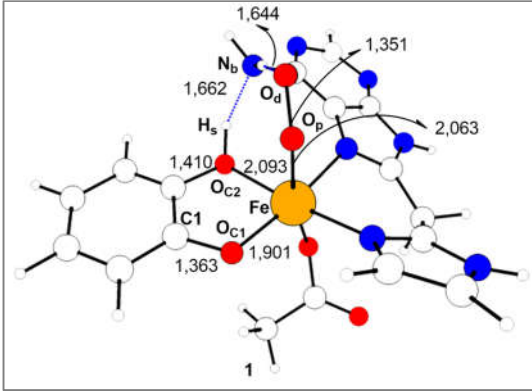


Şekil 4.40. TS_{EP-La} ve La için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

La-OH ve ürün enerjileri sırasıyla -71,9 ve -74,7 kkal/mol'dür. Tepkime koordinatı EP'den sonra termodinamik açıdan aşağı yönlüdür.

B3 Sistemi: Adenin ve L2 (imidazol) ligandları arasında tek karbonlu köprünün olduğu çift dişli ligand tasarlanmıştır.

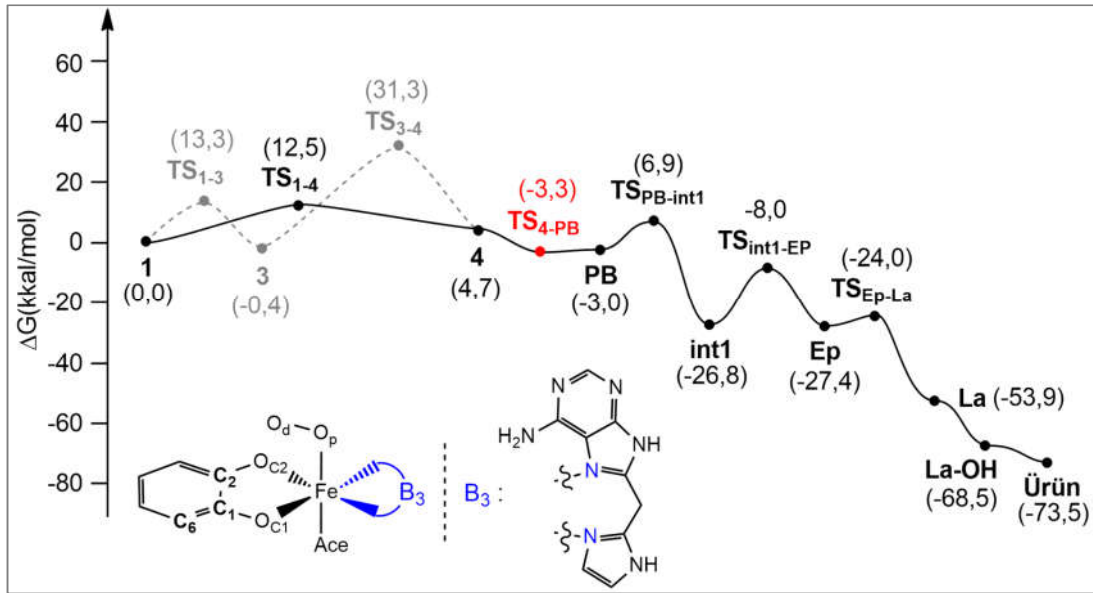
B3-1 O_d-O_p, Fe-O_p, Fe-O_{C1}, C2-O_{C2} ve C1-O_{C1} bağ uzunluklarında B2-1'e göre en fazla 0,015 Å değişiklik vardır (Şekil 4.41). Bununla birlikte Fe-O_{C1} bağ uzunluğu ~0,1 Å kısadır. B3 ligandının çift dişli olması demir etrafındaki bağ açılarının değişmesine neden olmuştur. B2-1'de sırasıyla 100,2° ve 78,6° olan N-Fe-N ve O_{C2}-Fe-O_{C1} açıları B3'te 87,1° ve 80,8°'dir. Bağ açılarının 90°'ye yaklaşması ile ligand azotları ve demir merkezi orbitalleri arasında daha güçlü örtüşme sağlamıştır. Dolayısıyla Fe-O_{C1}'de görülen bağ uzunluğu değişimi şaşırtıcı değildir. Dioksijenin NH₂ hidrojenleri ile etkileşimi artmıştır. N-Fe-N bağ açısının daralması ligand-NH₂ grubunu demir merkezine yaklaştırmıştır. B2'de 1,871 Å olan N-H_s uzaklığı B3'de 1,662 Å'a, 1,712 Å olan H_b-O_d uzaklığı ise 1,644 Å'a düşmüştür. Bunun yanında O_d, NH₂'ye yönelmiştir. O_{C2}-H_s--N_b 151,6°, N_b-H_b--O_d ise 170,9 derecedir. Dioksijen bağ uzunluğu B2-1'e benzer şekilde 1,351 Å'dur. H_b--O_d etkileşimine rağmen O₂ bağ uzunluğunun B2'ye benzer olması ilginçtir. Fe-O_p bağ uzunluğu da B2'ye benzer şekilde 2,063 Å'dur. B0-B2 sistemleri karşılaştırıldığında O₂ bağ uzunluğunun baz protonları ile etkileşiminden etkilenmediği söylenebilir.



Şekil 4.41. B3-1 yapısının optimize geometrisi ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

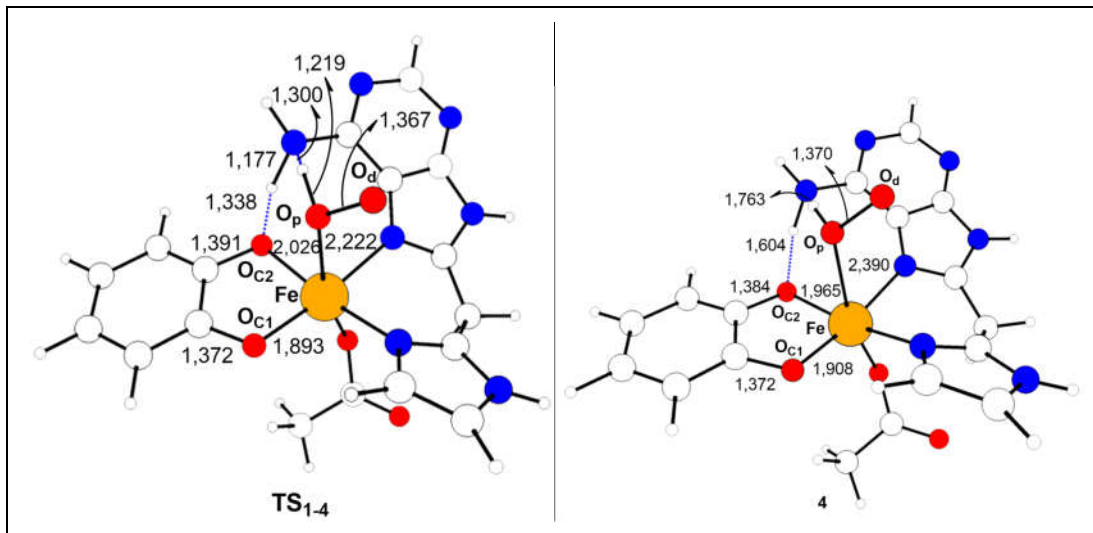
Substrat bağlanması asimetriktir ve halka üzerinde spin yoğunluğu yoktur. Demir üzerinde 4,191, O₂'de ise toplam -0,847 spin yoğunluğu bulunur. Fe(d_{xz}) ve O₂ π*_x orbital dolulukları sırasıyla 1,19 ve 0,81'dir (Çizelge 4.19). Demir O₂'ye elektron transfer etmiş ve Fe(III)'e yükseltgenmiştir (Şekil 4.44). O₂ π*_y önceki sistemlerde olduğu gibi tam doludur.

TS₁₋₃ bariyeri B2'ye kıyasla artmıştır. TS₃₋₄ kinetik engeli bu ligand sistemi için de geçerlidir (Şekil 4.42). Dolayısıyla tepkime 12,5 kkal/mol bariyerli TS₁₋₄ geçiş yapısı üzerinden ilerleyecektir. TS₁₋₃ ve 3 nolu yapılar ait özellikler incelenmemiştir.



Şekil 4.42. B3 sistemi için çalışılan reaksiyon mekanizmasına ait enerji profili

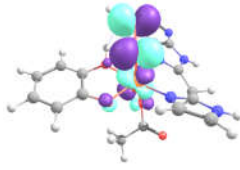
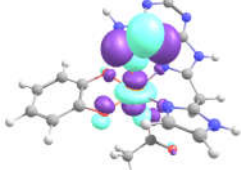
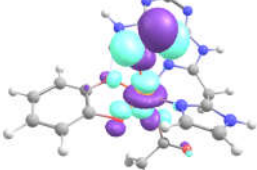
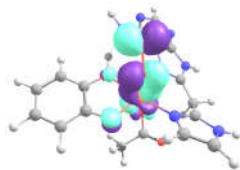
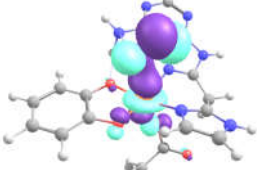
TS₁₋₄, 12,5 kkal/mol bariyere sahiptir. O_p'ye proton transferi sebebiyle Fe–O_p uzunluğu 1'e göre artarak 2,222 Å olmuştur (Şekil 4.43). B1 ve B2'de Fe–O_p'nin artmasına ilaveten Fe–O_{C1} bağınında uzadığı görülmüştü. B3'te ise bu bağda kısalma vardır. Diğer bağ uzunluklarındaki değişimler ihmal edilebilecek seviyededir. N_b--H_s ve O_{C2}--H_s uzunlukları sırasıyla 1,177 Å ve 1,338 Å'dur. N_b--H_b ve O_p--H_b uzunlukları da sırasıyla 1,300 Å ve 1,219 Å olmuştur. O_{C2}--H_s--N_b açısı 156,1°'iken, N--H_b--O_p 157,1°'dir. Bu koordinatlardaki bağ uzunluk ve açıları B2 ile benzerdir. Hidrojenlerin transfer edilecek merkezlere daha yakın olması TS₁₋₄'ün yapısal olarak ürüne benzer olduğunu gösterir. Önceki sistemlerde ligandlarla etkileşen karbonil oksijeni –CH₂– köprüsü nedeniyle -z eksenine yönelmiştir. Yapısal parametrelerin B2'ye benzemesine rağmen B3 enerjisinin 3,8 kkal/mol artması karbonil grubunun yönelimi ile ilgili olabilir. Bununla birlikte B3'te O₂'nin yönelimi ligand üzerine doğrudur. B0-B2'de O₂'nin substrat üzerinde olduğu görülmüştü. O₂ bağlanma modu nedeniyle oksijenin halkaya saldıracağı TS_{4-PB} basamağında sistem daha fazla yapısal değişikliğe ihtiyaç duyacaktır.



Şekil 4.43. TS₁₋₄ ve 4 yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Elektronik yapıda, 1'e kıyasla, kayda değer bir değişiklik yoktur. O_p spin yoğunluğundaki azalmaya karşın O_d spin yoğunluğunun artması proton transferinin O_p'ye gerçekleşmesi neticesindedir. O_d'nin radikalliği artmıştır. Fe merkezi dioksijen ile antiferromagnetik eşleşmiştir (Çizelge 4.19).

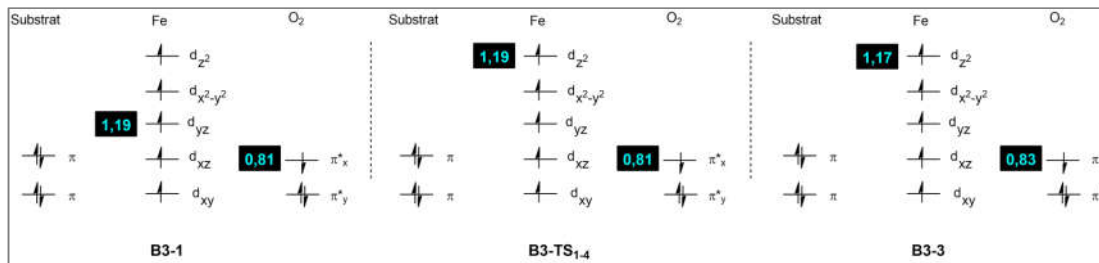
Çizelge 4.19. 1, TS₁₋₄ ve 4 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

1		TS ₁₋₄		4	
DS	Orbital	DS	Orbital	DS	Orbital
0,81		0,81		0,83	
1,19		1,19		1,17	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

4 numaralı yapı 4,7 kkal/mol enerjidedir. Fe–O_p uzaklığı geçiş yapısına göre 0,168 Å artarak 2,390 Å olmuştur (Bkz. Şekil 4.43). TS₁₋₄'te olduğu gibi dioksijen ligand üzerine yönelmiştir. B2'de oksijen bağlanması yandan gerçekleşmişti ve Fe–O_p bağ uzunluğunda değişiklik olmadığı belirtilmişti. Bu bakımdan B3, B1'e benzer. O_d–O_p bağ uzunluğundaki değişiklik 0,003 Å'dur. N_b--H_b 1,736 Å, O_{C2}--H_s uzaklığı ise 1,604 Å'dur. Bazın iki protona da B2'ye göre daha yakın olması sistemin daha kararlı olacağı şeklinde yorumlanabilir. Ancak B2-4'ün 1 nolu yapıya göre -3,0 kkal/mol, B3-4'ün ise 4,7 kkal/mol'de olması ligand bazının yapıyı stabilize etmede minimal etkisi olduğuna işaret eder. O_d–C1 uzunluğu 3,487 Å'dur. Fe–O_{C1} bağ uzunluğu TS₁₋₄'e göre değişmezken, Fe–O_{C2} bağı 0,071 Å kısalmıştır. B1-B2'de Fe–O_{C1} artarken Fe–O_{C2} değişmemiştir.

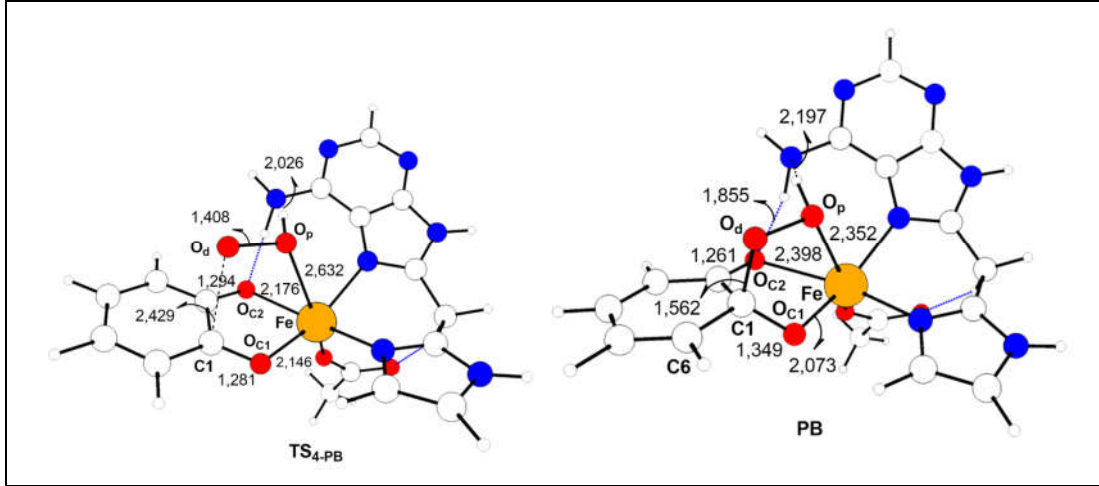
O_p üzerinde -0,223, O_d de ise -0,743 spin yoğunluğu vardır. Demir spin yoğunluğu 4,144 iken, halka üzerinde 0,076'dır. Spin yoğunlukları hemen hemen 1 ve TS₁₋₄ ile aynıdır. Orbital doluluklarındaki değişim ihmal edilebilir seviyededir. Dolayısıyla 1→4 dönüşümünde elektron transferi gerçekleşmemiştir (Şekil 4.44). Fe +3 değerliktedir ve dioksijen ile antiferromagnetik etkileşir. B1'de substrat ve oksijende, B2'de ise sadece substratta bulunan radikalik merkez B3'te oksijen üzerindedir.



Şekil 4.44. 1, TS₁₋₄ ve 4 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

TS_{4-PB} bariyeri optimizasyon seviyesinde 3,9 kkal/mol hesaplanmıştır. Ancak tek nokta hesabı enerjileri TS_{4-PB}'in 4'e göre 8,0 kkal/mol aşağıda olduğunu gösterir. Benzer bir durum B1-TS_{int1-EP} ve B2-TS_{int1-EP} için de belirtilmişti ve tek nokta hesabının sorunlu olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Her ne kadar tek nokta enerjileri bu basamakta güvenilirmez olsa da, optimizasyon ve ΔG_{sol} enerjileri karşılaştırıldığında, ΔG_{sol} bariyerlerinin tepkime koordinatı boyunca daha düşük olduğu görülür. Dolayısıyla TS_{4-PB} bariyerinin maksimum 3,9 kkal/mol enerjide olduğu kabul edilmiştir.

4 numaralı yapıda O₂'nin ligand üzerine yönelmesi TS_{4-PB}'ye ulaşırken geometrik parametrelerin B2'ye göre daha fazla değişeceği anlamına gelir. Buna rağmen TS_{4-PB}'nin düşük enerjide olması ilginçtir. C1–O_d uzunluğu 2,429 Å'dur (Şekil 4.45). B1 ve B2'deki değerine göre ~0,6 fazladır. C1–O_d uzaklığının fazla olması C1'in sp² hibritinde kaldığı şeklinde yorumlanmıştır. O_d–O_p uzunluk değişimi B1'e (0,107 Å) kıyasla azdır (0,038). Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2}, uzunlukları 4'e göre sırasıyla 0,211 ve 0,238 Å artmıştır. Öte yandan H_b--N_b etkileşimi de zayıftır. O_{C2}--H_s ve H_b--N uzaklıkları artarak sırasıyla 1,757 Å ve 2,026 Å olmuştur. O_{C1}, B0-B2'den farklı olarak, halka ile aynı düzlemedir. C3–C2–C1–O_{C1} dihedral açısı 177,1 derecedir.

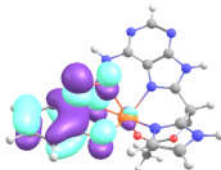
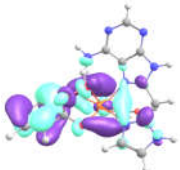
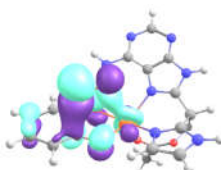
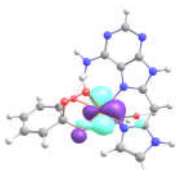


Şekil 4.45. TS_{4-PB} ve PB yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Elektron transfer olayları incelendiğinde, önceki sistemlerden farklı olarak, demir ve dioksijen indirgenmesinin TS_{4-PB}'de neredeyse tamamlandığı görülür (Şekil 4.46). B0-B2'de adım adım gerçekleşen iki elektron transferinin B3'te tek basamakta olduğu kabul edilebilir. Bu açıdan B3 doğal enzim merkezine benzer. Dolulukları 1,76 ve 0,24 olan orbitaller substrat ve dioksijene delokalizedir. Benzer şekilde, halkada yaklaşık 0,3 alfa ve dioksijen üzerinde yaklaşık 0,6 beta spin yoğunluğu bulunur. Fe(*d_{xy}*) orbitalinin doluluğu ise 2,00'dır (Çizelge 4.20). Substrattan gerçekleşen elektron transferi öncelikli olarak demirin indirgenmesini sağlamıştır. Metal merkezi Fe(II)'dir. O₂ ise kısmi indirgenmiştir.

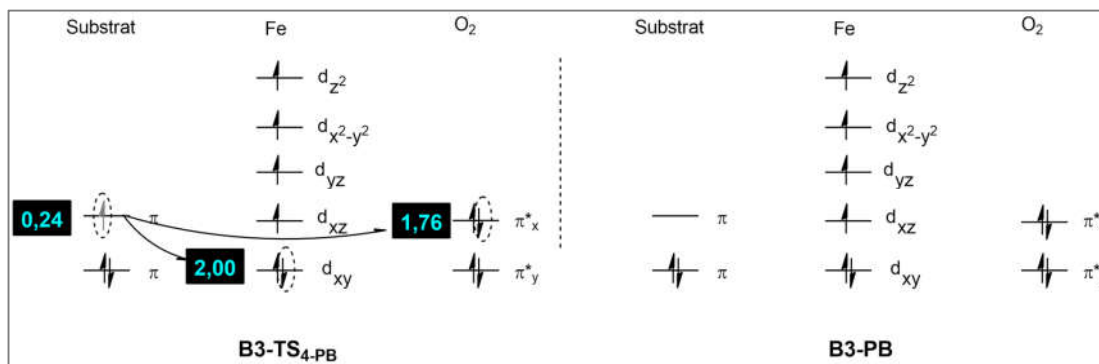
TS_{4-PB}'de 2,429 Å olan O_d-C1 uzunluğu PB'de 1,562 Å'dur (Şekil 4.45). O_p-O_d bağ uzunluğu 0,070 Å artmıştır. C3-C2-C1-O_{c1} dihedral açısı 137,9°'dir. NH₂ protonları, O_{c2} ve O_p'ye sırasıyla 1,855 Å ve 2,197 Å uzaklıktadır. TS_{4-PB}'e göre artan N_b-H_b uzaklığı bu merkezler arası etkileşimin azaldığını gösterir. Fe-O_{c1} uzunluğu 2,176 Å'dan 2,398 Å'e artarken, Fe-O_{c2} 2,146 Å'dan 2,073 Å'a azalmıştır. Fe-O_p bağ uzunluğu TS_{4-PB}'ye göre 0,280 Å kısadır. O_p-O_d, Fe-O_{c1} ve Fe-O_{c2} bağ uzunlukları B2-PB'deki değerlerine benzer. Nitekim PB rölatif enerjisi 1 nolu yapıya göre B2'de -3,3, B3'te ise -3,0 kkal/mol'dür.

Çizelge 4.20. TS_{4-PB} ve PB yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

TS TS _{4-PB}		PB	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,24		0,01	
1,76		1,99	

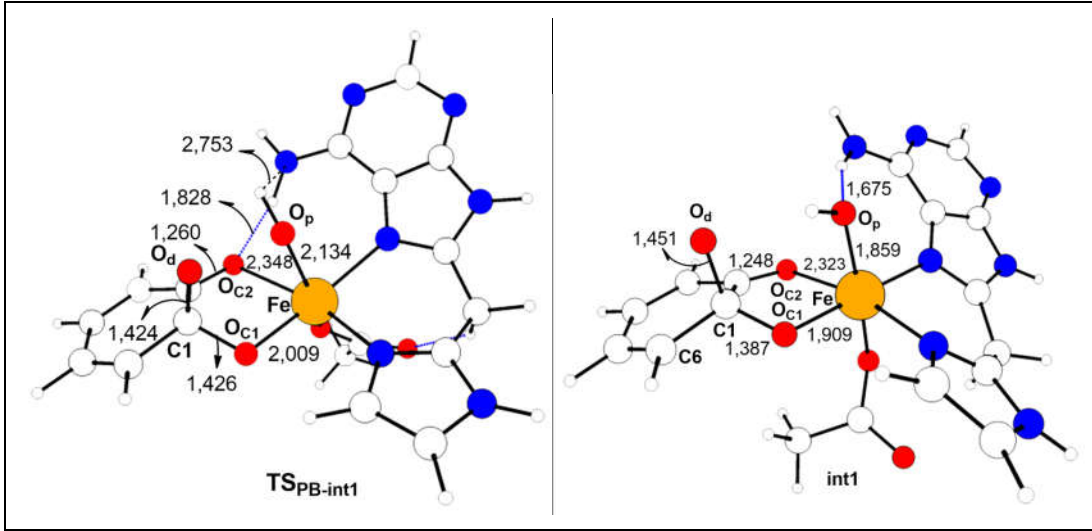
DS: Doğal orbital doluluk sayısı

PB’de dioksijen indirgenmesi tamamlanır. Substrat HOMO orbitali boş O₂ π^* orbitalleri ise tam doludur. Sonuç olarak B3 için demirin indirgenmesi TS_{4-PB}’de tamamlanırken, dioksijen büyük oranda TS_{4-PB}’de ve kısmi olarak da PB’de indirgenmiştir (Çizelge 4.20 ve Şekil 4.46). Geometri önemli oranda değiştiği halde elektronik yapıdaki farklılığın az olması dikkat çekicidir. Spin yoğunlukları Fe için 3,754, O₂ ve substrat için ise yaklaşık sıfırdır.

Şekil 4.46. TS_{4-PB} ve PB için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

TS_{PB-int1} bariyeri 9,9 kkal/mol’dür. İncelenen sistemlerdeki en düşük TS_{PB-int1} bariyeri B3 için elde edilmiştir. O_d–C1 uzunluğu 1,562 Å’dan 1,424 Å’a düşmüştür (Şekil 4.47). O_p–O_d uzunluğu ~0,5 Å artarak 2,036 Å olmuştur. C1–Fe–O_p açısı, B2’ye benzer şekilde, 54,6°’dan 65,9°’a genişlemiştir. Fe–O_p, O_{p(z)} ile Fe(d_z²) örtüşümünün artmasıyla uyumlu olarak, 0,228 Å kısalmıştır. C1–Fe–O_p açıları B2 ve B3’te benzer olmasına rağmen Fe–O_p B3’te daha kısadır. H_b–N_b uzunluğu B2’de 2,069 Å iken, B3’te 2,753 Å’dur. H_b–N_b etkileşiminin B3’te

çok daha az olması Fe–O_p bağ uzunluğunun değişimi ile ilişkilendirilebilir. Öte yandan O_{C2}–H_s uzunlukları benzerdir. Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} bağları sırasıyla 0,050 Å ve 0,064 Å artmıştır. C3–C2–O_{C2}–Fe dihedral açısı 172,9°'dir. Halka, B1-B2'nin aksine, O_{C1}–Fe–O_{C2} yüzeyine göre düzlemseldir. C3–C2–C1–O_{C1} dihedral açısında bununla uyumlu olarak değişiklik gözlenmemiştir.

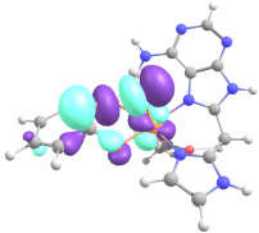
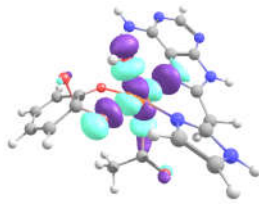
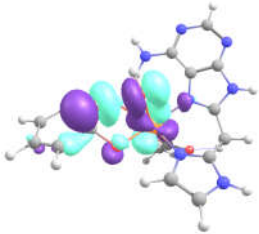
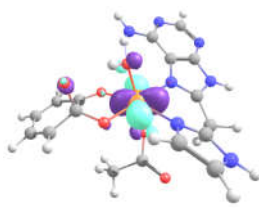


Şekil 4.47. TS_{PB-int1} ve int1 için optimize geometriler ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

O_d–O_p σ* orbital doluluğu 0,77'dir (Çizelge 4.21). Bu orbitalle etkileşen demir orbitali 1,23 doluluktadır. Spin yoğunlukları Fe'de 4,211, O_d ve O_p'de sırasıyla -0,557 ve -0,228, substratta ise yaklaşık 0'dır. O_d–O_p sigma antibağ orbitaline Fe(d_{xy}) orbitalinden elektron transferi gerçekleşir. Elektron transferi uzamsal olabileceği gibi Fe→O_p→O_d yolunu da izleyebilir. Fe(II/III) şeklinde tanımlanmıştır.

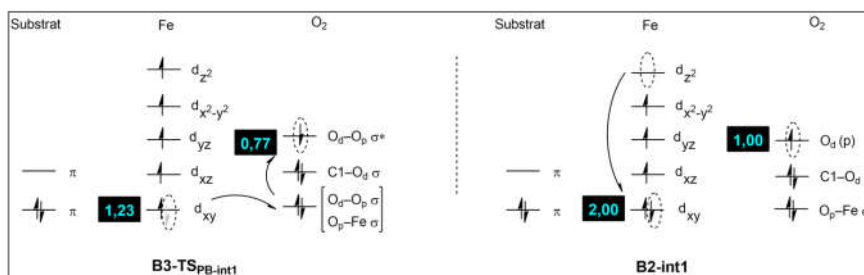
int1'de O_d–O_p σ bağı kırılır (Şekil 4.47). O_d–C1 bağ uzunluğundaki değişim -0,027 Å'dur. Fe–O_p uzunluğu beklendiği gibi azalmıştır ve 1,859 Å'dur. C3–C2–C1–O_d dihedral açısı 110,2°'den 85,8°'ye daralmıştır. C1–Fe–O_p açısı ise 77,3°'dir. Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} bağ uzunlukları sırasıyla 0,025 Å ve 0,100 Å kısalmıştır. O_p–H_s uzaklığı 2,753 Å, O_{C2}–H_s ise 1,828 Å'dur. C3–C2–O_{C2}–Fe dihedral açısı 170,4°'dir. TS_{PB-int1}'e göre substrat, O_{C1}–Fe–O_{C2} düzlemine göre daha eğiktir. C3–C2–C1–O_{C1} dihedral açısı ise 150,4°'tür.

Çizelge 4.21. TS_{PB-int1} ve int1 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

TS _{PB-int1}		int1	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,77		0,02	
1,23		2,00	

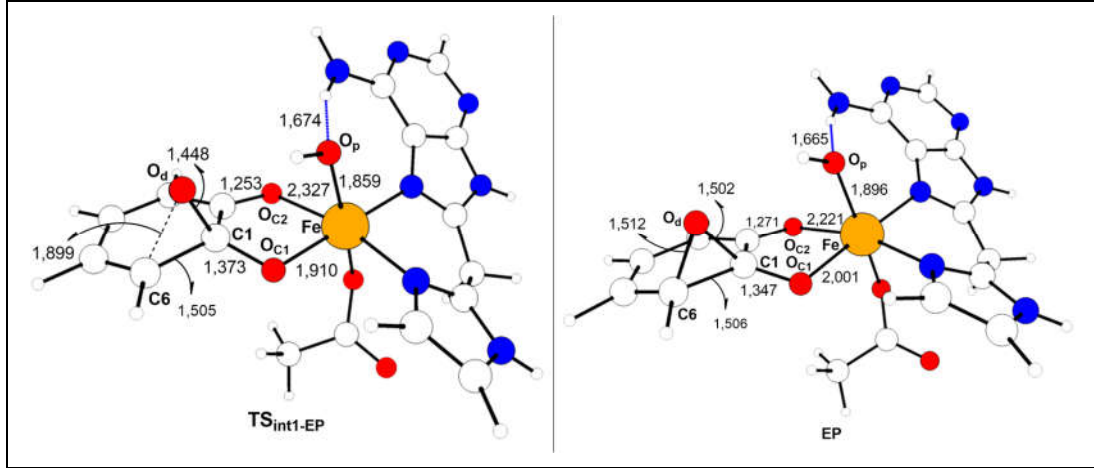
DS: Doğal orbital doluluk sayısı

Önceki basamakta 0,77 doluluktaki orbital, O_d üzerine lokalizedir ve 1,00 doluluktadır (Çizelge 4.21). O_d üzerindeki spin yoğunluğu da 0,839'dur. Halka üzerinde eşleşmemiş elektron yoktur. Bununla birlikte, diğer sistemlerin aksine, demir merkezi *ara spin* d⁵'tir (Şekil 4.48). Fe ve O_d ferromagnetik etkileşimdedir. B0-B2'de *yüksek spin* olan demir elektronik yapısındaki bu değişiklik TS_{int1-EP} bariyerini etkileyici nitelikte olabilir.

Şekil 4.48. TS_{PB-int1} ve int1 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

TS_{int1-EP}'te O_d, epoksit oluşumuna uygun olarak, C6'ya yönelmiştir ve iki merkez arasındaki uzaklık 1,899 Å'dur (Şekil 4.49). C3–C2–C1–O_d dihedral açısı 72,0° olmuştur. C1–O_d bağ uzunluğundaki değişim (0,003 Å) önemsizdir. C6–C1–O_d ise, B1 ve B2'ye benzer şekilde, 80,0°'dir. Fe–O_{C1}, Fe–O_{C2} ve Fe–O_p bağ uzunlukları TS_{int1-EP}'te değişmemiştir. H_s–O_p uzaklığı aynı kalmıştır. C1–Fe–O_p açısı, B1 ve B2'ye benzer şekilde, 77,3°'dir. O_{C2}–Fe–N_L–

C_L dihedral açısı $36,8^\circ$ 'den $36,2^\circ$ 'ye düşmüştür. $L-NH_2$ int1'e benzer şekilde O_{C2} ile etkileşmez. $C3-C2-O_{C2}-Fe$ dihedral açısı $177,4^\circ$ 'dir. Halka konumu int1'e göre $7,0^\circ$ değişmiştir ve $O_{C1}-Fe-O_{C2}$ düzlemindedir. $C3-C2-C1-O_{C1}$ dihedral açısı ise $150,4^\circ$ 'den $155,1^\circ$ 'ye çıkmıştır. Yapısal değişiklikler B1-B2'ye benzerdir.



Şekil 4.49. $TS_{int1-EP}$ ve EP yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Spin yoğunlukları Fe'de 4,205, O_d 'de 0,839, O_p ve substratta ise sıfıra yakındır. Öte yandan, demir merkezi *yüksek spin* d^5 'tir. int1'de tam dolu olan $Fe(d_{xy})$ orbitalinden $Fe(d_z^2)$ 'ye elektron transferi gerçekleşmiştir (Çizelge 4.22 ve Şekil 4.50). $TS_{int1-EP}$ bariyeri 18,7 kkal/mol'dür. Elektronik yapının değişmesi bariyerin artmasına neden olabilir.

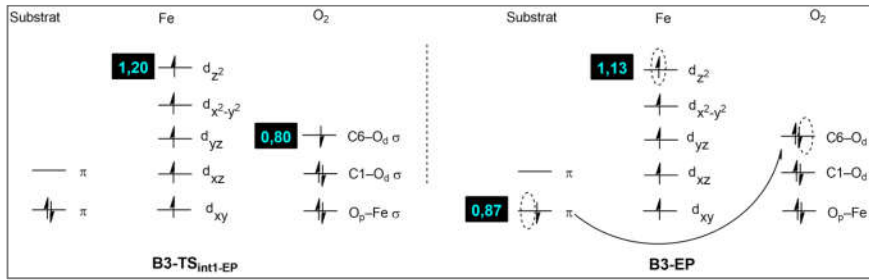
Çizelge 4.22. $TS_{int1-EP}$ ve EP yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

$TS_{int1-EP}$		EP	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,80		0,87	
1,20		1,13	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

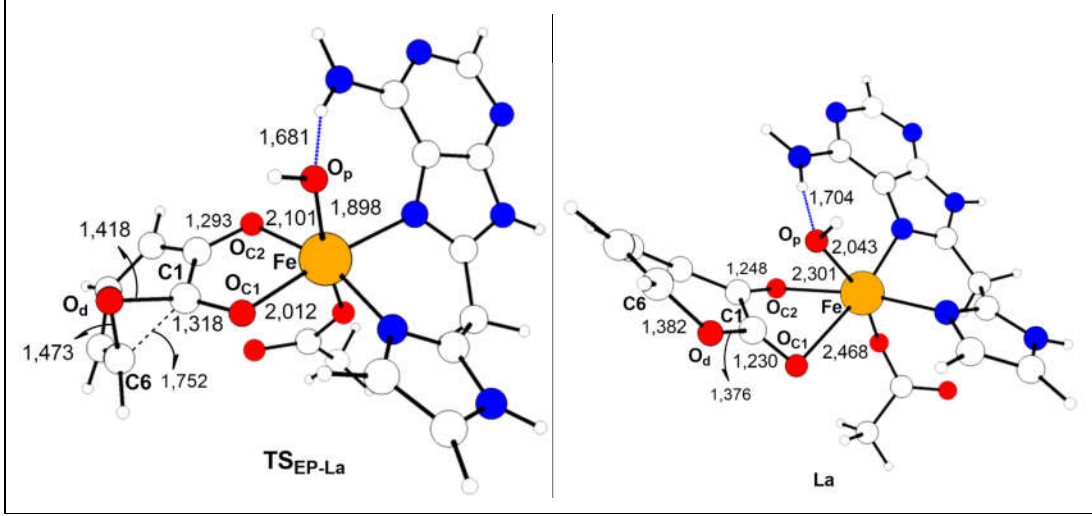
EP'te O_d-C6 bağı önceki sistemlere benzer şekilde 1,512 Å uzunluktadır (Şekil 4.49). O_d-C1 bağı 0,054 Å uzamıştır. $C6-C1-O_d$ açısı $60,4^\circ$ 'dir, $Fe-O_{C1}$ uzunluğu 0,090 Å artmış, $Fe-O_{C2}$ ise 0,106 Å azalmıştır. $O_{C2}-Fe-N_L-C_L$ dihedral açısı $36,2^\circ$ 'den $35,8^\circ$ 'ye düşmüştür. Buna bağlı olarak H_b-O_p uzunluğundaki değişim 0,009 Å'dur. Substrat düzlemseldir.

Spin yoğunlukları halka üzerinde -0,698, O_d üzerinde ise -0,056'dır. Demir elektronik yapısı değişmemiştir ve +3 değerliktedir (Şekil 4.50). Elektronik yapı B1-B3 için benzerdir.



Şekil 4.50. $TS_{int1-EP}$ ve EP için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

TS_{EP-La} bariyeri 3,3 kkal/mol'dür. $C6-O_d$ ve $C1-O_d$ bağ uzunluklarındaki değişimler B1-B2'ye benzerdir ve sırasıyla 0,039 Å ve 0,084 Å'dur (Şekil 4.51). $C6-C1$ uzunluğu 1,752 Å'dur. $C6-C1-O_d$ açısı $54,2^\circ$ 'dir. $Fe-O_{C1}$ bağı 0,011 Å uzarken, $Fe-O_{C2}$ 0,120 Å kısalmıştır. $O_{C2}-Fe-N_L-C_L$ dihedral açısı $109,8^\circ$ 'dir. O_p-H_s uzunluğu B2'ye benzer şekilde 1,681 Å'dur. $Fe-O_p$ bağındaki değişiklik 0,002 Å'dur. $C3-C2-O_{C2}-Fe$ dihedral açısı $167,4^\circ$ 'dir ve halka $O_{C1}-Fe-O_{C2}$ düzlemine göre eğiktir. Sonuç olarak Epoksit $\rightarrow TS_{EP-La}$ dönüşümünde geometrik parametreler önemli ölçüde değişmemiştir.



Şekil 4.51. TS_{EP-La} ve La yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

TS_{EP-La} elektronik yapısı B1-B3'e benzer. Fe merkezi d^5 konfigürasyondadır. Substrat halkası ve demire delokalize iki orbitaldeki doluluklar 0,75 ve 1,25'dir (Çizelge 4.23 ve Şekil 4.52). Substrattan demire kısmi elektron transferi olduğu söylenebilir. Spin yoğunlukları epoksit göre değişmemiştir. Fe için 4,240, O_d ve O_p için sırasıyla -0,039 ve 0,196, halka için ise -0,608'dir. Demir ve substrat halkası antiferromagnetik eşleşir.

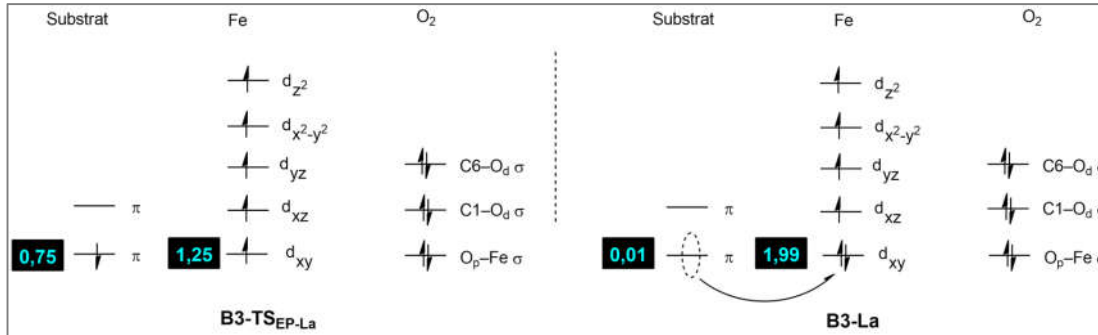
Çizelge 4.23. TS_{EP-La} ve La yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri

TS _{EP-La}		La	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,75		0,01	
1,25		1,99	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

Lakton dönüşümündeki yapısal değişimler B2 ile benzerdir. O_d-C1 ve O_d-C6 bağ uzunlukları sırasıyla 1,376 Å ve 1,382 Å'dur (Şekil 4.51). Diğer taraftan $Fe-O_{C1}$ ve $Fe-O_{C2}$ bağ uzunlukları da 0,456 Å ve 0,200 Å artmıştır. $Fe-O_{C1}$ 'deki değişim B2'ye oranla az olsa da B3'te de $Fe-O_{C1}$ bağının kırılmış olduğu söylenebilir. Nitekim, $C1-Fe-O_p$ açısı, B2'ye benzer şekilde, 54,7°'dir. Bir önceki basakta 167,4° olan $C3-C2-O_{C1}-Fe$ açısı -24,0° olmuştur. Substrat halkasının O_p 'ye yaklaşacak şekilde bükülmüş olması La-OH oluşumuna hazırlık olarak yorumlanabilir. $O_{C2}-Fe-N_L-C_L$ dihedral açısı 27,9°'ye daralmıştır. O_p 'nin substrata yönelimi neticesinde O_p-H_s uzaklığı 1,704 Å olmuştur. NH_2 , B2'ye benzer şekilde, O_{C2} ile etkileşimde değildir.

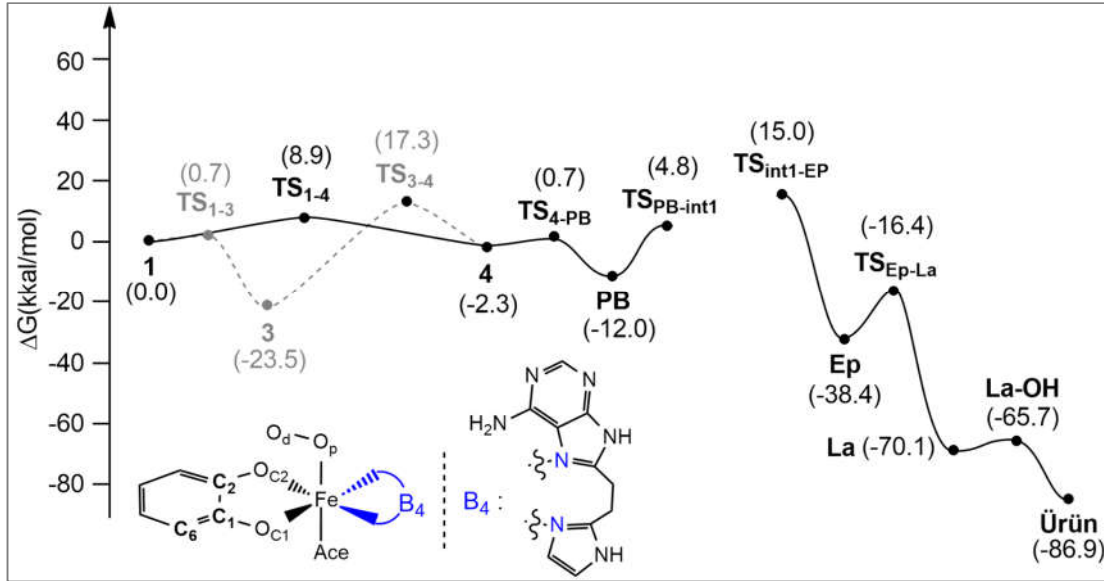
Elektronik yapı B2'ye benzer. Substrattan demir merkezine elektron transferi gerçekleşmiştir (Şekil 4.52). Demir +2 değerliktedir ve *yüksek spin*dir. Elektron transferinin gerçekleştiği orbitallerdeki dolulukları sırasıyla 0,01 ve 1,99'dir (Çizelge 4.23). Spin yoğunlukları Fe için 3,749, O_d ve O_p için sırasıyla 0,001 ve 0,037, substrat için ise 0,035'dir.



Şekil 4.52. TS_{EP-La} ve La için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

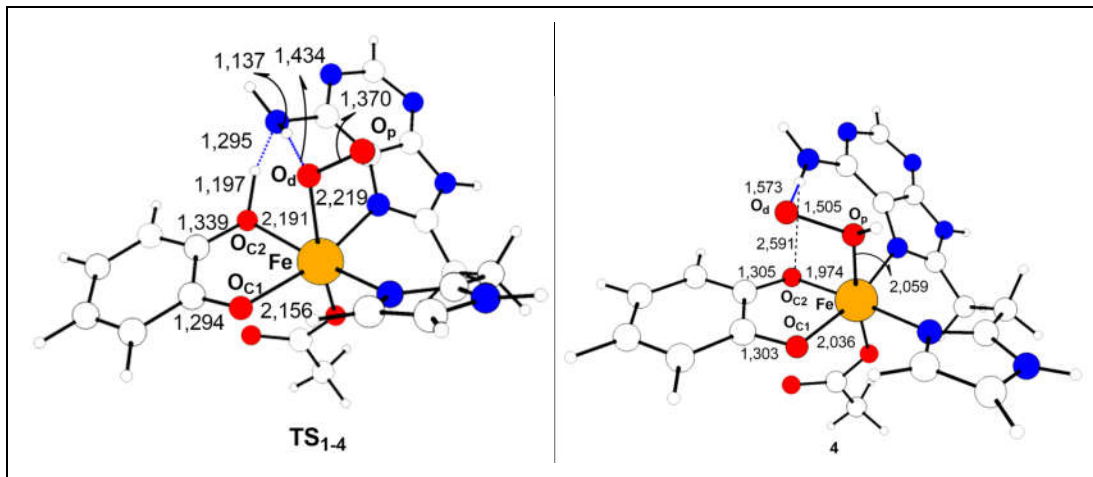
B4 Sistemi: B3'teki adenin ve L2 arasındaki $-CH_2-$ köprüsü, B4'te $-CH_2-CH_2-$ ile değiştirilmiştir.

B4-1 yapısına ait geometrik parametreler Şekil 4.53'de verilmiştir. $Fe-O_p$ bağ uzunluğu 2,115'dir. B3-1'e göre $Fe-O_p$ bağı 0,022 Å uzundur. $N-Fe-N$ açısı 93,8°, $O_{C1}-Fe-O_{C2}$ ise 75,6°'dir. $Fe-O_{C2}$ ve $Fe-O_{C1}$, B3'e göre, sırasıyla 0,135 Å ve 0,277 Å uzamıştır. N_b-H_s arasındaki mesafe liganddaki $-CH_2-CH_2-$ değişikliğinin etkisiyle 0,055 Å artarak 1,717 Å'a çıkmıştır. H_b-O_p uzunluğu ise 0,015 Å azalarak 1,629 Å olmuştur. $O_{C1}-H_s-N_b$ açısı 148,8°, $N-H_b-O_p$ ise 155,6°'dir. Açılar B3'e göre 2,8 ve 24,3 derece azalmıştır. O_p-O_d bağ



Şekil 4.54. B4 sistemi için çalışılan reaksiyon mekanizmasına ait enerji profili

TS₁₋₄'teki geometrik değişimler B3-TS₁₋₄'e benzer. Fe–OC₁ ve Fe–OC₂ bağ uzunluklarında kayda değer değişiklik yoktur (Şekil 4.55). Fe–O_p bağ uzunluğu 1'e göre 0,104 Å artmıştır. Bununla beraber, proton transferlerindeki uzunluklar B3'ten farklıdır. OC₂--H_s ve H_s--N uzunlukları sırasıyla 1,197 Å ve 1,295 Å iken, N_b--H_b ve O_d--H_b uzunlukları sırasıyla 1,137 Å ve 1,434 Å'dur. Önceki sistemlerde ürüne yakın olan H_s ve H_b protonları B4'te başlangıç yapısına (1) daha yakındır. Karbonil oksijeni substrat halkasına yönelirken, O₂, B3'teki gibi, ligand üzerindedir. O_d--C1 uzunluğu 2,898 Å'dur.

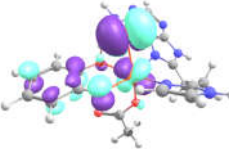
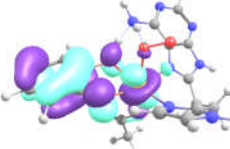
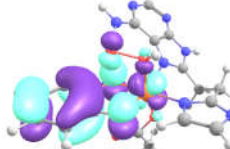
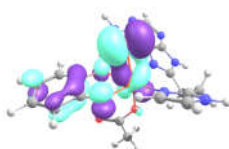
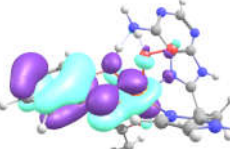
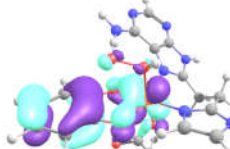


Şekil 4.55. TS₁₋₄ ve 4 yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

1 nolu yapıda +3 değerlikte olan demir, TS₁₋₄'te indirgenmiştir. Dolayısıyla elektronik yapı diğer sistemlere göre farklıdır. Halka elektronlarından bir kısmı Fe(d_{xy}) orbitaline transfer edilmiştir (Çizelge 4.24 ve Şekil 4.56). Fe(d_{xz}) ile halka π orbitalleri arasında etkileşim bulunur. Spin yoğunlukları Fe'de 3,787, O_d ve O_p'de sırasıyla 0,644 ve 0,360, substrat üzerinde ise -0,903'tür. O_p'ye proton transferi neticesinde spin yoğunluğu azalmıştır. O_d spin yoğunluğunda 1'e göre değişiklik yoktur. Demir merkezi O₂ ile ferromagnetik, halka ile antiferromagnetik etkileşimdedir.

4 nolu yapıda proton transferi tamamlanır. TS₁₋₄'te ligand üzerine yönelen dioksijen bu ara üründe substrat üzerindedir (Şekil 4.55). Fe–O_p uzaklığı geçiş yapısına göre 0,160 Å azalarak 2,059 Å olmuştur. O_d–O_p bağ uzunluğu ise 0,135 Å artmıştır. Baz protonları O_d ile etkileşir. O_d–O_p bağ uzunluğundaki artış, O_d'nin O_d--H_s hidrojen bağı ile stabilize edilmesi sebebiyledir. O_p--H_s uzaklığı 1,573 Å, O_{C2}--H_s ise 2,591 Å'dur. Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} bağ uzunlukları, TS₁₋₄'e göre, sırasıyla 0,120 Å ve 0,217 Å kısalmıştır.

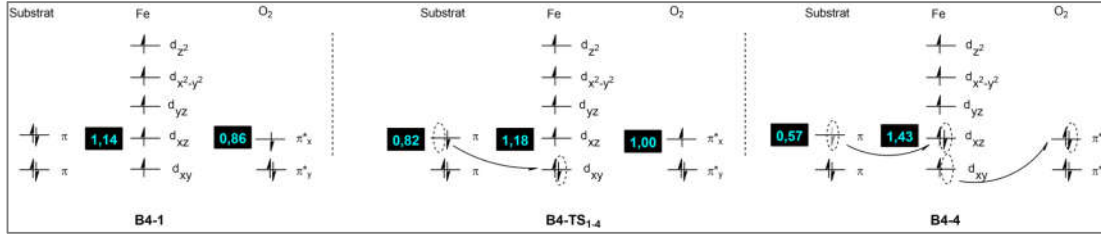
Çizelge 4.24. 1, TS₁₋₄ ve 4 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

1		TS ₁₋₄		4	
DS	Orbital	DS	Orbital	DS	Orbital
0,86		0,82		0,57	
1,14		1,18		1,43	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

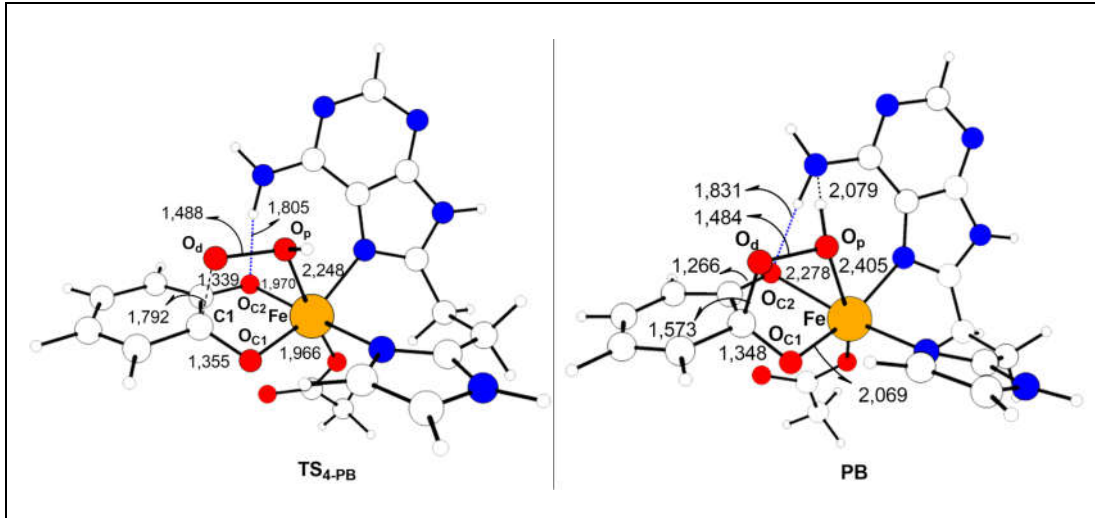
Spin yoğunlukları oksijende ~0'dır. 1 ve TS₁₋₄'te yarım dolu olan O₂ π^*_x orbitali burada tam doludur. Önceki sistemler ile karşılaştırıldığında B4-4 elektronik yapısı farklıdır. Halka üzerinden Fe(d_{xz}) orbitaline elektron transferi gerçekleşmiştir. Öte taraftan TS₁₋₄'de tam dolu olan d_{xy} orbitalinden de O₂ π^*_x 'e elektron transfer edilmiştir (Şekil 4.56). 1,43 doluluktaki d_{xz} orbitali ile 0,57 dolulukta substrat orbitalleri etkileşimdedir (Çizelge 4.24). O₂ π^*

orbitalleri ise 2,00 doluluktadır. Spin yoğunlukları Fe’de 4,189, O_d ve O_p’de sırasıyla 0,016 e 0,057, substratta ise -0,553’tür.



Şekil 4.56. 1, TS₁₋₄ ve 4 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

TS_{4-PB} bariyeri B4’te 3,1 kkal/mol’dür. O_d-C2 uzaklığı 1,792 Å’dır (Şekil 4.57). B0 ve B2 sistemlerinde de benzer değerler belirtilmişti. Ancak, B0 ve B2 için TS_{4-PB}’nin yüksek bariyerde olması enerjideki düşüşün yalnızca O_d-C2 bağ uzunluğu ile açıklanamayacağı anlamına gelir. O_d-O_p bağ uzunluğu 1,488 Å’a kısalmıştır ve bağ uzunluğundaki değişim 0,017 Å’dur. Fe-O_{C1}, Fe-O_{C2} bağ uzunluklarındaki değişimler ise sırasıyla -0,004 Å ve -0,070 Å’dur. H_b-N_b uzunluğu 1,805 Å, O_p-N_b ise 3,023 Å’dur. B0-B3’te O_p protonu NH₂’ye yönelmişken, B4’te proton L2’ye doğrudur. C3-C2-C1-O_{C1} dihedral açısı 153,1°’dir. C1 karbonunun sp³ hibritine yakın olduğu söylenebilir.



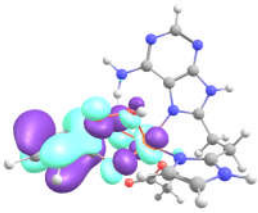
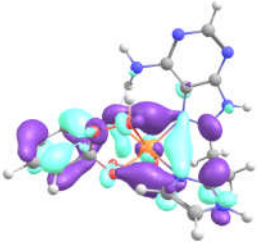
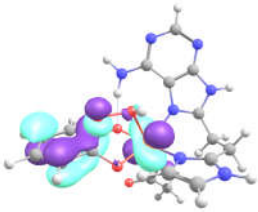
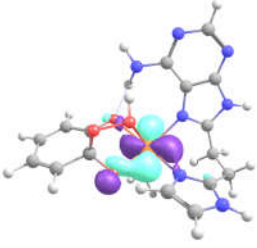
Şekil 4.57. TS_{4-PB} ve PB yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

TS_{4-PB} O₂ π* orbitalleri tam doludur. Substrattan Fe merkezine kısmi elektron transferi gerçekleşir (Şekil 4.58). Elektron transferinin gerçekleştiği orbital dolulukları 1,59 ve 0,41’dir (Çizelge 4.25). Demir formal olarak Fe(II/III) olarak tanımlansa da +2 değerliğe

daha yakındır. Substrat üzerindeki spin yoğunluğu -0,587'dir. Demirde 4,146, O_d ve O_p'de sırasıyla -0,165 ve -0,105 spin yoğunluğu vardır.

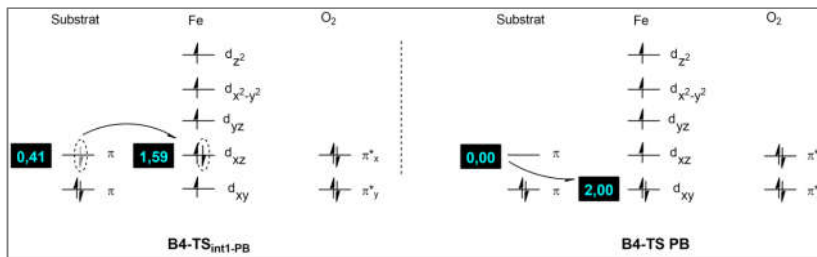
PB'de O_d-C1 bağ uzunluğu 1,573 Å'dur. O_d-O_p bağ uzunluğundaki değişim ihmal edilebilir seviyededir (0,004 Å). C3-C2-C1-O_{C1} dihedral açısı 131,2°'dir. H_b--N_b uzaklığı 2,079 Å olmuştur. Öte yandan O_{C2} ve NH₂ protonları arasındaki uzaklık 1,831 Å'dur. Dolayısıyla PB'de NH₂'nin O_{C2}'yi, H_b'ye göre, daha fazla etkilediği söylenebilir. Fe-O_{C1}, Fe-O_{C2} ve Fe-O_p bağ uzunlukları artarak sırasıyla 2,069 Å, 2,278 Å ve 2,405 Å olmuştur.

Çizelge 4.25. TS_{4-PB} ve PB yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

TS _{4-PB}		PB	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,41		0,00	
1,59		2,00	

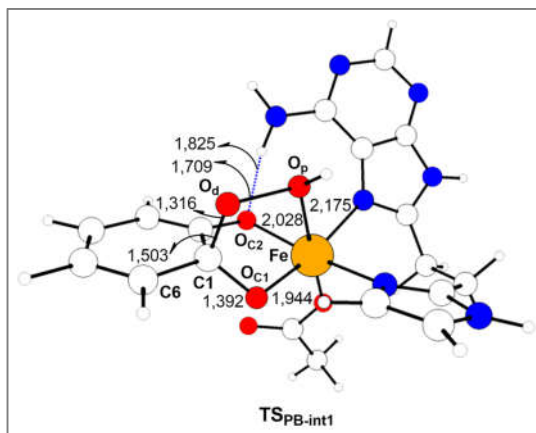
DS: Doğal orbital doluluk sayısı

Demir +2 değerliktedir. Spin yoğunlukları Fe için 3,745, O₂ ve substrat için ise yaklaşık sıfırdır. Fe(d_{xy}) ve substrat orbital dolulukları sırasıyla 2,00 ve 0,00'dır. Substrattan demir merkezine elektron transferi gerçekleşmiştir.



Şekil 4.58. TS_{4-PB} ve PB için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

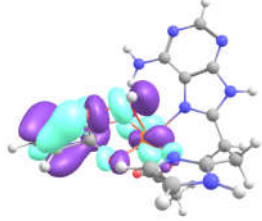
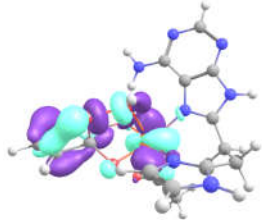
TS_{PB-int1} bariyeri 16,8 kkal/mol'dür. O_d–C2 uzunluğu PB'ye göre 0,070 Å azalarak, B2'ye benzer şekilde, 1,503 Å olmuştur (Şekil 4.59). O–O bağ uzunluğu ise ~0,2 Å artarak 1,709 Å'a ulaşmıştır. O_d–O_p bağının önceki sistemlere göre daha kısa olması O_p'nin Fe'merkezine yaklaşmasını engeller. C1–Fe–O_p açısı B1-B3'ten daha dardır (61,5°). Fe–O_p bağ uzunluğu 2,175 Å'dur. NH₂ protonu ile O_{C2} 1,825 uzaklıktadır. Öte yandan Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} uzunlukları sırasıyla 0,115 Å ve 0,250 Å azalmıştır. C2–O_{C2}–Fe dihedral açısı 172,9°'dir. Halka, B1-B2'nin aksine, O_{C1}–Fe–O_{C2} düzlemine göre eğik değildir. C3–C2–C1–O_{C1} dihedral açısı artarak 143,9° olmuştur.



Şekil 4.59. TS_{PB-int1} yapısının optimize geometrisi ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

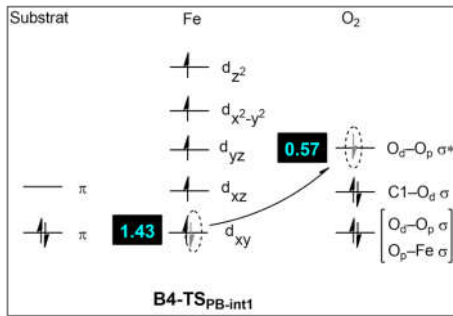
B4-TS_{PB-int1}'de Fe(II) merkezinden O_d–O_p σ* orbitaline elektron transferi gerçekleşir (Şekil 4.60). Spin yoğunlukları O_d'de -0,165, O_p'de -0,105 ve halka üzerinde -0,415'dir. Dolayısıyla elektron transferi birden fazla merkeze gerçekleşmiştir. Bahsedilen orbitalde O_d σ*'ın yanı sıra halka π orbitali katkısının görülmesi de bununla uyumludur (Çizelge 4.26). Fe +2/+3 değerliğinde olmakla birlikte +2'ye daha yakındır.

Çizelge 4.26. TS_{PB-int1} için elektron transferinde rol alan orbitaller

TS _{PB-int1}	
DS	Orbital
0,57	
1,43	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

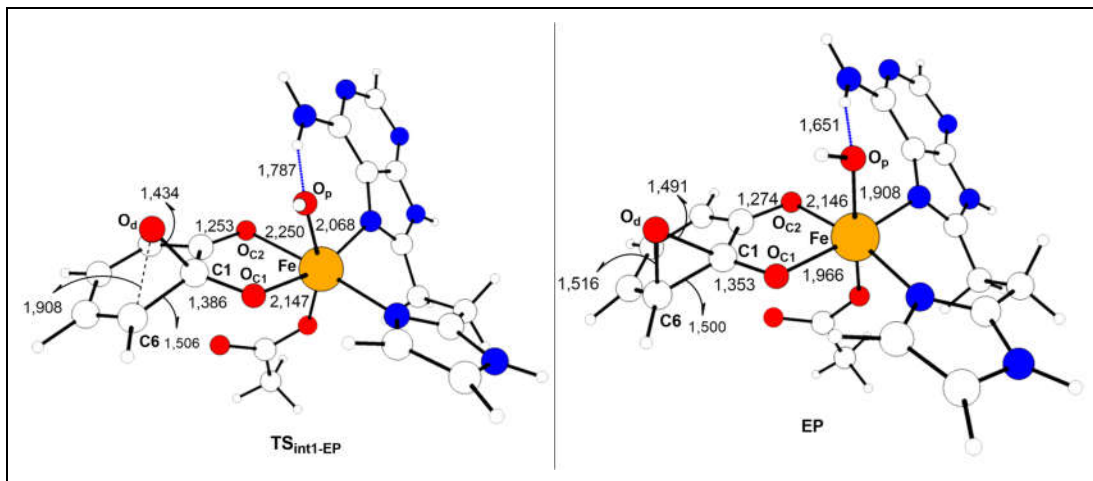
B4-int1 elde edilememiştir. int1'in optimize edilememesi potansiyel enerji yüzeyinin bu noktada sığ olması nedeniyle olabilir (Bkz. Hesapsal Detaylar).

Şekil 4.60. TS_{PB-int1} için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

TS_{int1-EP} enerjisi 1 nolu yapıya göre 15,5 kkal/mol'dür. TS_{PB-int1}'in 4,8 kkal/mol enerjide olduğu düşünülürse, TS_{int1-EP} bariyerinin en az 10,7 kkal/mol olması gerekir.

O_d-C₆ uzaklığı önceki sistemlere benzer şekilde 1,908 Å'dur (Şekil 4.61). C₃-C₂-C₁-O_d dihedral açısı 66,8°'dir. C₁-O_d bağ uzunluğu da 1,434 Å olmuştur. C₆-C₁-O_d, B1-B3'e benzer şekilde, 80,9°'dir. Fe-O_{C1} ve Fe-O_{C2} sırasıyla 2,147 Å ve 2,250 Å'dur. Fe-O_p bağ uzunluğu önceki sistemlere göre ~0,2 Å uzundur. Bunun yanında, C₁-Fe-O_p açısı da ~15° dardır ve 66,5°'dir. NH₂, B1-B3'te olduğu gibi, sadece O_p ile etkileşir ve aradaki uzaklık

1,787 Å'dur. $O_{C2}-Fe-N_L-C_L$ dihedral açısı bununla uyumlu olarak $36,5^\circ$ olmuştur. $C3-C2-O_{C2}-Fe$ dihedral açısı $159,8^\circ$ 'dir. Halka konumu önceki sistemlerle kıyaslandığında $O_{C1}-Fe-O_{C2}$ düzlemine göre eğiktir. $C3-C2-C1-O_{C1}$ dihedral açısı ise $159,5^\circ$ 'dir.



Şekil 4.61. TS_{int1-EP} ve EP yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

O_d-C6 'ya lokalize orbitalinin doluluğu 0,80'dir. Buna karşılık demir merkezli orbitalde 1,20 elektron bulunur (Çizelge 4.27). Ancak demir üzerindeki spin yoğunluğu B4-TS_{int1-EP}'te B2 ve B3'e göre daha azdır (3,967). Substratta -0,355, O_d 'de -0,522 ve O_p 'de 0,422 spin yoğunluğu bulunur. $Fe-O_p$ bağının önceki sistemlere kıyasla daha uzun olması O_p üzerindeki spin yoğunluğu sebebiyledir. Fe +3 değerlidir (Şekil 4.62).

Çizelge 4.27. TS_{int1-EP} ve EP yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

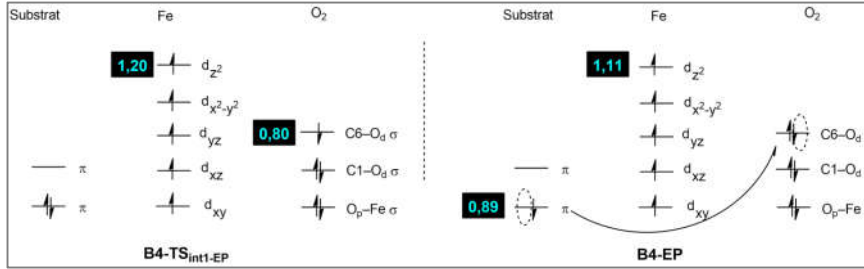
TS _{int1-EP}		EP	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,80		0,89	
1,20		1,11	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

C6–O_d bağ uzunluğu 1,516 Å'dur. Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} bağ uzunlukları sırasıyla 0,104 Å ve 0,181 Å azalmıştır (Şekil 4.61). TS_{int1-EP}'te O_p için görülen yüksek spin yoğunluğu epoksitte yoktur. Bununla bağlantılı olarak Fe–O_p bağ uzunluğu 0,160 Å azalmıştır.

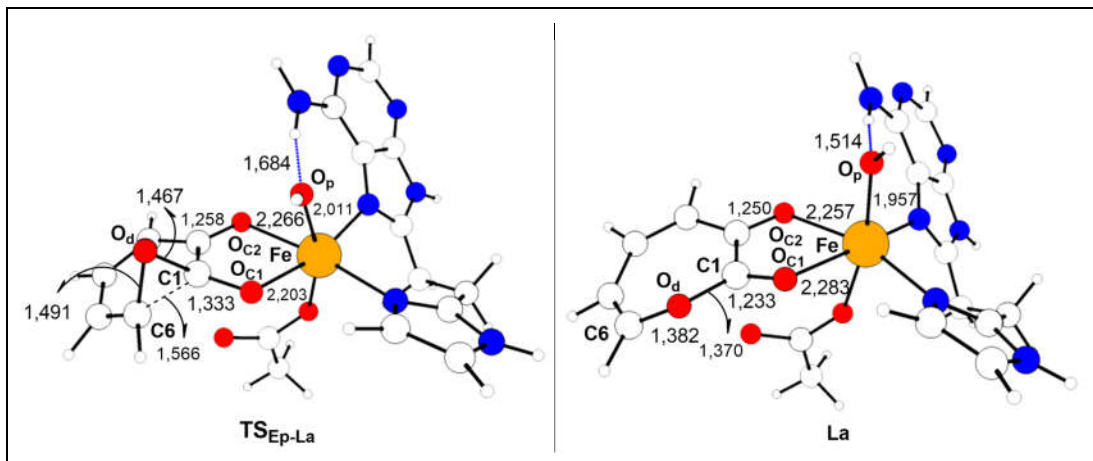
Epoksit C6–O_d 1,516 Å'dur. O_d–C1 bağı 0,057 Å uzamıştır. C6–C1–O_d açısı B1-B3'e benzer şekilde 60,9°'dir. Fe–O_{C1} 0,181 Å azalmış, Fe–O_{C2} bağı ise 0,104 Å artmıştır. H_s--O_p uzunluğu 0,136 Å kısalmıştır. O_{C2}–Fe–N_L–C_L dihedral açısı 36,5°'den 33,1°'e düşmüştür. B1-B3'te değişmeyen Fe–O_p bağı B4'te 0,160 Å azalmıştır.

Substrat orbitalinde 0,89, demir d_z²'de ise 1,11 elektron bulunur (Çizelge 4.27). C6–O_d bağı kurulurken substrat okside olmuştur (Şekil 4.62). Demirin elektronik yapısında ise değişiklik yoktur. Spin yoğunlukları demir için 4,244, O_d ve O_p için sırasıyla -0,058 ve 0,204, halka için ise -0,743'tür. Elektronik karakter B1-B3 ile benzerdir.



Şekil 4.62. TS_{int1-EP} ve EP için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

B1, B2 ve B3'te sırasıyla 1,1, 1,9 ve 3,3 kkal/mol olan TS_{EP-La} bariyeri B4 için 21,9 kkal/mol'dür. C₆–O_d ve C1–O_d bağ uzunluklarındaki değişimler B1-B3'e benzerdir ve sırasıyla 0,037 Å ve 0,025 Å'dur (Şekil 4.63). C6–C1–O_d bağ açısı 54,2°'dir. C6–C1 uzunluğu B1-B3'ten farklı olarak 0,2 Å kısadır ve 1,566 Å'dur. TS_{int1-EP} için yapılan gözlemlerde B4'teki Fe–O_p bağ uzunluğunun da önceki sistemlerden farklı olduğu belirtilmişti. Fe–O_p bağı TS_{EP-La} için 0,098 Å daha uzundur. B1-B3'te bu değişiklik en fazla 0,023 Å'dur. Bunun yanında, B1-B3'te yaklaşık 90° olan C1–Fe–O_p açısı, B4'te 68,8°'dir. NH₂--O_p uzaklığı EP'e göre sadece 0,033 Å değişmiştir. Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} bağ uzunlukları sırasıyla 0,237 Å ve 0,120 Å uzamıştır. Fe–O_{C1} değişimi önceki sistemlere göre oldukça fazladır. O_{C2}–Fe–N_L–C_L dihedrali 40,5°'dir ve B1-B3'e göre daha dardır. Yapısal parametrelerin, özellikle Fe–O_p bağ uzunluğu ve C1–Fe–O_p açısının, B1-B3'e göre farklı olması TS bariyerinin artmasına sebep olmuş olabilir.



Şekil 4.63. TS_{EP-La} ve La için optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Her ne kadar geometrik parametreler farklı olsa da TS_{EP-La} elektronik yapısı B1-B3'e benzer. Fe merkezi d⁵ konfigürasyondadır (Şekil 4.64). Substrat halkası ve demire delokalize iki orbitaldeki doluluklar 0,82 ve 1,18'dir. Substrattan demire kısmi elektron geçişi olduğu söylenebilir. Spin yoğunlukları Fe için 4,196, O_d ve O_p için sırasıyla -0,056 ve 0,236, halka için ise -0,687'dir. Demir ve substrat halkası antiferromagnetik eşleşir. TS_{EP-La}'da EP'e göre elektronik yapıda değişim olmadığı söylenebilir.

Çizelge 4.28. TS_{EP-La} ve La yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri

TS _{EP-La}		La	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,82		0,01	
1,18		1,99	

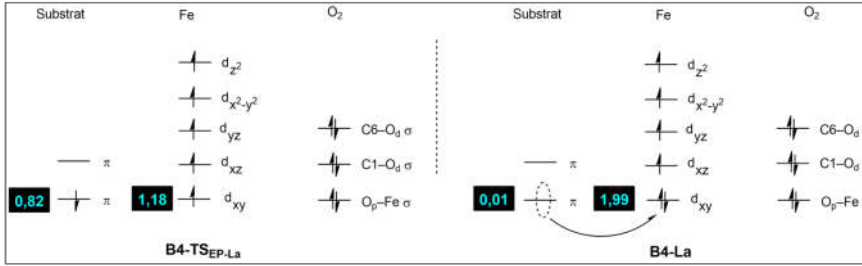
DS: Doğal orbital doluluk sayısı

Lakton O_d-C₁ ve O_d-C₆ bağ uzunlukları sırasıyla 1,370 Å ve 1,382 Å'dur (Şekil 4.63). Fe-O_{c1} ve Fe-O_{c2} bağ uzunluklarındaki değişim B1-B3'ten farklıdır ve sırasıyla 0,083 Å ve

0,011 Å uzamıştır. C1–Fe–O_p açısı, B1’e benzer şekilde, 96,3°’dir. O_{C2}–Fe–N_L–C_L dihedral açısındaki değişim 2,7°’dir. NH₂--O_p uzaklığı 0,170 Å azalarak 1,514 Å olmuştur. Fe–O_p uzunluğu 0,054 azalmıştır. B2 ve B3’ün aksine substrat düzlemseldir.

Geometrik parametreler B1’e benzemesine rağmen elektronik yapı B2 ve B3’e daha yakındır. Demir B4-La için de +2 değerliktedir ve substrattan demire elektron transferi gerçekleşmiştir (Şekil 4.64). Elektron transferinin gerçekleştiği orbital dolulukları 0,01 ve 1,99’dur. Spin yoğunlukları Fe için 3,758, O_p ve substrat için sırasıyla 0,086 ve 0,040, O_d için ise sıfırdır.

LaOH, La ile eş enerjide, ürün ise 18,5 kkal/mol daha düşük enerjidedir.

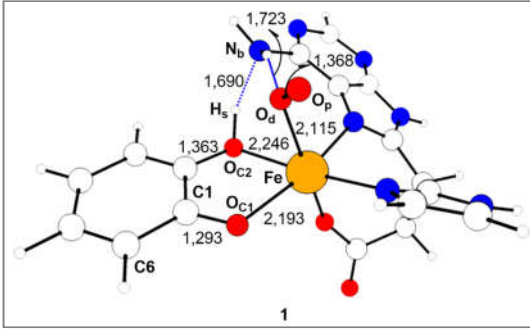


Şekil 4.64. TS_{EP-La} ve La için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

B5 Sistemi: B3 iskeleti kullanılarak karboksil, L1 ve L2’nin birleştirildiği üç dişli B5-sistemi tasarlanmıştır.

1 numaralı yapıda Fe–O_p, Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} bağ uzunlukları sırasıyla 2,115 Å, 2,193 Å ve 2,246 Å’dur (Şekil 4.65). Ligandın üç dişli olması bu bağ uzunluklarının B3’e göre sırasıyla 0,153 Å ve 0,292 Å artmasına sebep olmuştur. Benzer şekilde Fe–O_p de 0,055 Å daha uzundur. Yapısal değişiklikler B3’ten B4’e geçişte gözlenenler ile benzerdir.

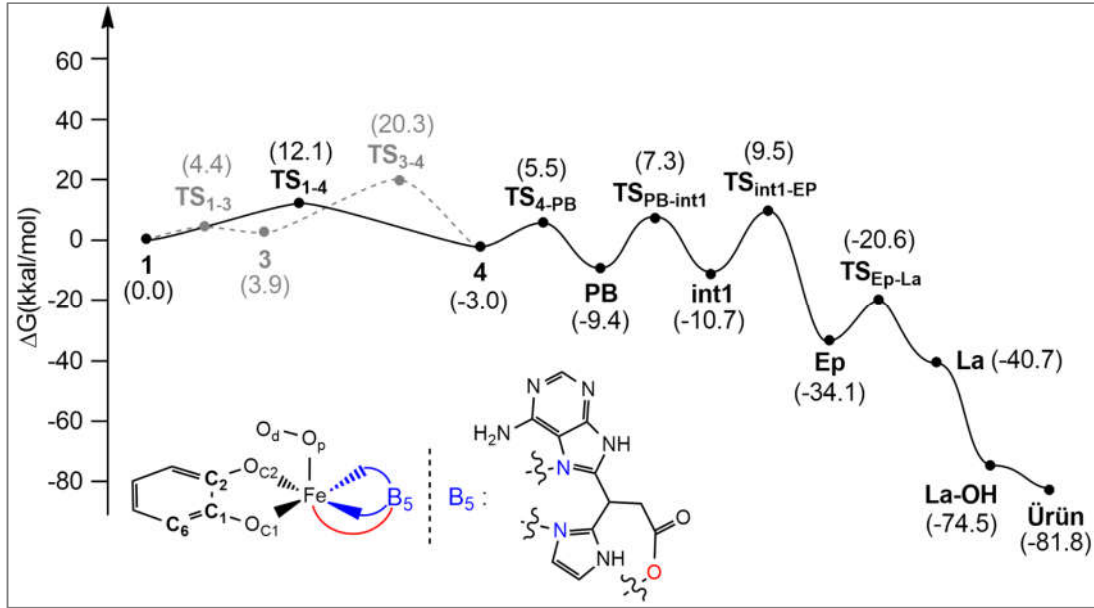
O_d–O_p bağı diğer sistemlere benzer şekilde 1,368 Å’dur. H_b--O_d 1,723 Å, H_s--N_b ise 1,690 Å’dur. B4 ile karşılaştırıldığında ligandın üç dişli olması ile baz O_{C1}’e yaklaştırırken O₂’den uzaklaştırmıştır. O_{C1}–H_s--N_b (151,6°) ve N–H_b--O_p (152,6°) açıları B4-1’den çok farklı değildir.



Şekil 4.65. 1 nolu yapının optimize geometrisi ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

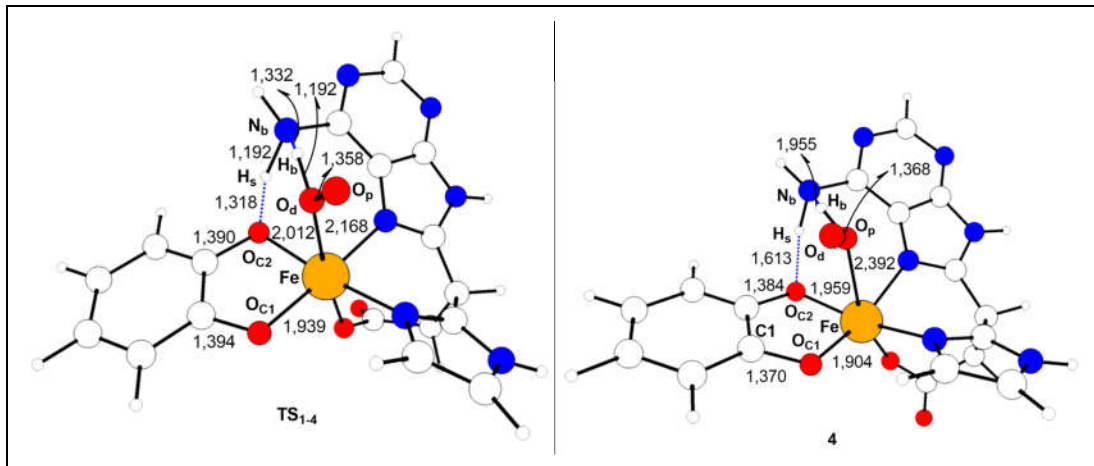
Spin yoğunlukları demir için 3,947, O_d ve O_p için sırasıyla -0,644 ve -0,248'dir. Substrat halkasında ise 0,379 spin yoğunluğu bulunur. Fe(d_{yz}) 1,17, Fe O₂ π_x' orbitali ise 0,83 doluluktadır (Çizelge 4.29). Substrat üzerinde bir alfa elektronu, demirde dört alfa ve O₂ üzerinde ise bir beta elektronu bulunur. Dolayısıyla demir merkezi substrat ile ferromagnetik eşleşme yaparken O₂ ile antiferromagnetik eşleşmiştir. Fe +2 değerlidir. O₂'ye elektron transferi substrat üzerinden gerçekleşmiştir (Şekil 4.68). Bu bakımdan B5 önceki sistemlere göre farklıdır.

Önceki sistemlerde olduğu gibi TS₁₋₃→3→TS₃₋₄→4 yolu kinetik açıdan uygun değildir. Bununla birlikte TS₃₋₄ enerjisi diğer sistemlere oranla oldukça düşüktür (Şekil 4.66). TS₃₋₄ bariyeri 16,4 kkal/mol olsa da, TS₁₋₄ ile karşılaştırıldığında 4,3 kkal/mol yukarıdadır. Dolayısıyla tepkimenin TS₁₋₄ üzerinden ilerlediği kabul edilmiştir.



Şekil 4.66. B5 sistemi için çalışılan reaksiyon mekanizmasına ait enerji profili

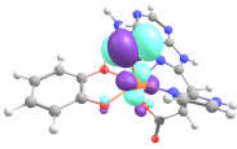
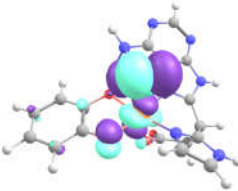
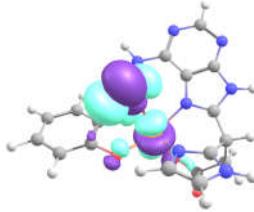
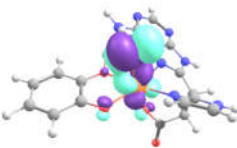
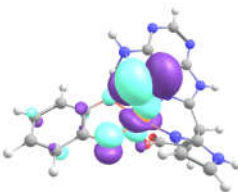
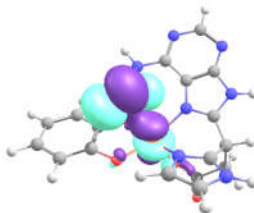
TS₁₋₄'te Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} bağ uzunlukları 1 nolu yapıya göre sırasıyla 0,254 Å ve 0,234 Å kısalmıştır. Öte yandan, B0-B4'e kıyasla Fe–O_p uzunluğundaki artış azdır (0,053 Å). O_{C2}--H_c ve H_c--N_b sırasıyla 1,318 Å ve 1,192 Å, N_b--H_b ve H_b--O_d uzunlukları ise sırasıyla 1,332 Å ve 1,192 Å'dur (Şekil 4.67). Proton transferi koordinatında TS₁₋₄, ürüne daha yakındır. B5 bu açıdan B0-B3 sistemlerine benzer. O_{C2}--H_s--N_b açısı 157,1°, N--H_b--O_p ise 153,3°'dir. Bu koordinatlardaki bağ uzunluk ve açıları B3 ile benzerdir. B3'te ligand üzerine yönelen O₂, B5'te O_{C2}'ye yakındır.



Şekil 4.67. TS₁₋₄ ve 4 nolu yapıların optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Orbitaller ve spin yoğunlukları incelendiğinde daha önce tek elektronun bulunduğu substrat orbitallerinin tam dolu olduğu görülür. Demir merkezinden substrata elektron transferi gerçekleşmiştir. $O_2 \pi^*_x$ orbitalindeki doluluk değişimi 0,06'dır (Çizelge 4.29). Spin yoğunlukları demirde 4,141, O_d ve O_p 'de sırasıyla -0,708 ve -0,247, substrat halkasında ise 0,100'dür. Sonuç olarak demirde 5 alfa elektronu bulunur ve substrat kapalı kabuk yapısındadır (Şekil 4.68). 1'de önceki sistemlerle farklılık gösteren elektronik yapı TS_{1-4} 'te B0-B4'e benzerdir.

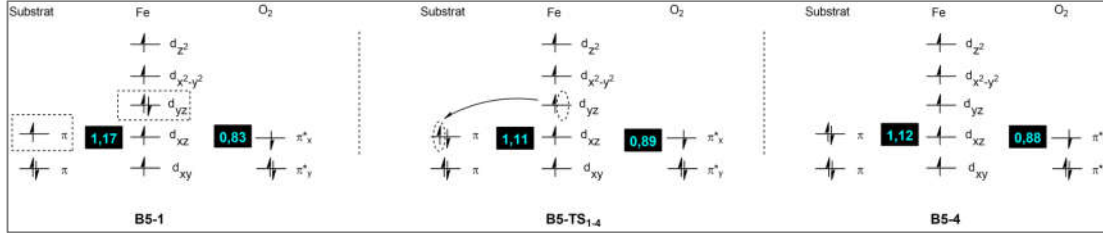
Çizelge 4.29. 1, TS_{1-4} ve 4 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

1		TS_{1-4}		4	
DS	Orbital	DS	Orbital	DS	Orbital
0,83		0,89		0,88	
1,17		1,11		1,12	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

4 nolu yapı -3,0 kkal/mol enerjidedir. Fe- O_p uzunluğu geçiş yapısına göre, B0, B1 ve B3'e benzer şekilde, 0,224 Å artmıştır. O_d - O_p bağ uzunluğu değişmemiştir. Nb--H_b uzaklığı 1,955 Å, O_{C2} --H_c ise 1,613 Å'dur (Şekil 4.67). Fe- O_{C1} ve Fe- O_{C2} uzunlukları neredeyse değişmemiştir. Substrat oksijenleri halka ile aynı düzlemde dir. O_d -C1 3,398 Å'dur.

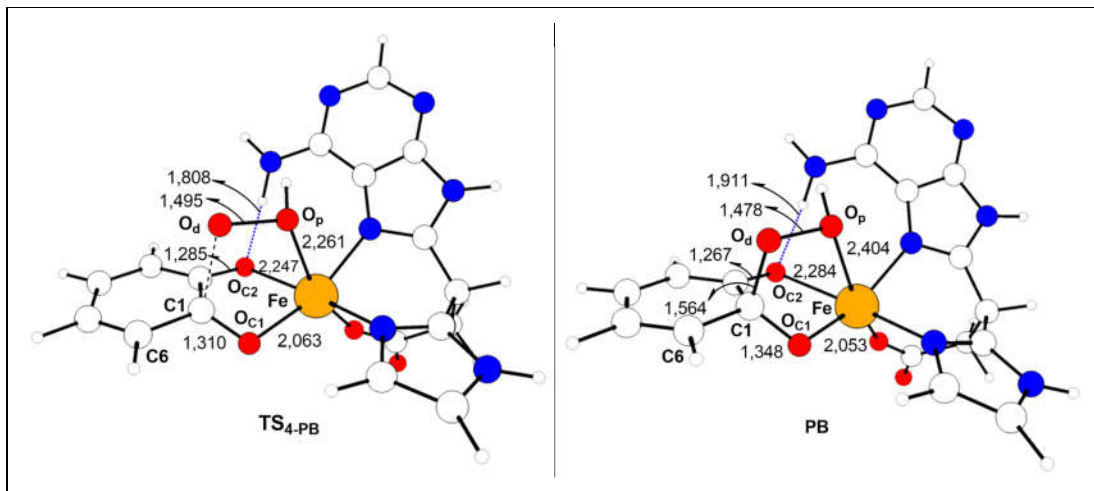
Proton transferinin tamamlanması elektronik yapıda TS_{1-4} 'e göre önemli bir değişiklik oluşturmamıştır (Şekil 4.68). Elektronik düzenlenme TS'te tamamlanmıştır ve 4 oluştuğunda sadece yapısal düzenlenme gerçekleşmiştir. Spin yoğunlukları demirde 4,142, O_d ve O_p 'de sırasıyla -0,749 ve -0,214, substrat halkasında ise 0,093'tür. Orbital dolulukları da spin yoğunlukları ile uyumlu olarak 1,12 ve 0,88'dir (Çizelge 4.29). Demir +3 değerliktedir ve O_2 'ile antiferromagnetik etkileşim yapar. Radikalik merkez O_2 üzerindedir.



Şekil 4.68. 1, TS₁₋₄ ve 4 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

TS_{4-PB} bariyeri 8,8 kkal/mol'dür. O_d-C2 uzaklığı 2,110 Å'dur (Şekil 4.69). B3'e göre yaklaşık 0,3 Å kısadır. O_p-O_d bağ uzunluğundaki değişim, B3'e benzer şekilde, 0,018 Å'dur. Öte yandan Fe-O_{C1}, 4'e göre, 0,037 Å, Fe-O_{C2} ise 0,273 Å uzamıştır. Bağlardaki değişimler B2'ye benzerdir. O_{C2}-H_s uzaklığı 1,808 Å, H_b--N_b ise 2,109 Å'dur. C3-C2-C1-O_{C1} dihedral açısı 152,2°'dir. C1 karbonunun sp³ hibritine yakın olduğu söylenebilir.

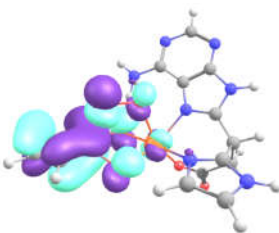
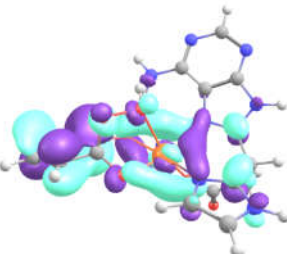
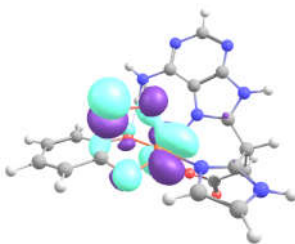
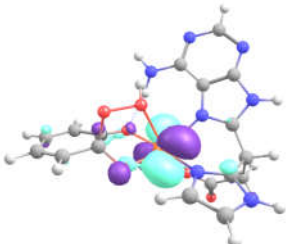
Substrattan, dioksijen ve demir merkezine elektron transferi gerçekleşir (Şekil 4.70). 0,08 ve 1,92 doluluktaki eşlenik orbitaller substrat π , Fe(d_{xz}) ve O₂ π^* orbitallerinin karışımıdır (Çizelge 4.30). 4'de 2,00 dolulukta olan substrat orbitalleri 0,08 olmuştur. Bununla birlikte 4'te 1,00 ve 0,88 olan Fe(d_{yz}) ve O₂ π^*_x orbital dolulukları da sırasıyla 2,00 ve 1,92'dir. Fe +2 değerliktedir. TS_{4-PB}'de elektron transferi neredeyse tamamlanmıştır. Demir spin yoğunluğu 3,827, O_d ve O_p ise sırasıyla 0,005 ve 0,013'tür. Substrat üzerinde ise 0,124 spin yoğunluğu vardır.



Şekil 4.69. TS_{4-PB} ve PB yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

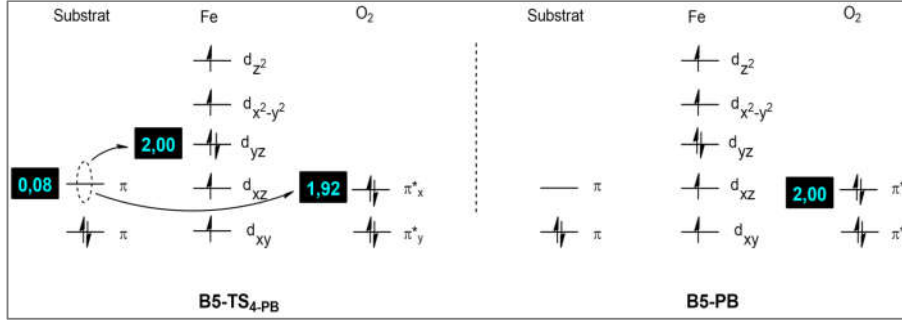
PB’de O_d-C1 bağ uzunluğu 1,564 Å’dur (Şekil 4.69). O_d-O_p bağındaki değişiklik ise -0,017 Å’dur. $C3-C2-C1-O_{C1}$ dihedral açısı $141,7^\circ$ ’dir. H_b-NH_2 uzaklığı 0,011 Å değişerek 2,121 Å olmuştur. Öte yandan O_{C2} ve NH_2 protonları arasındaki uzaklık 0,103 Å artarak 1,911 Å’a ulaşmıştır. PB’de önceki sistemlerde olduğu gibi NH_2 ’nin O_{C2} kararlılığına etkisinin azaldığı söylenebilir. $Fe-O_{C1}$ ve $Fe-O_{C2}$ bağlarındaki artış sırasıyla 0,010 Å ve 0,037 Å’dur. $Fe-O_p$ bağ uzunluğu ise 0,143 Å kısalmıştır.

Çizelge 4.30. TS_{4-PB} ve PB yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

TS_{4-PB}		PB	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,08		0,01	
1,92		1,99	

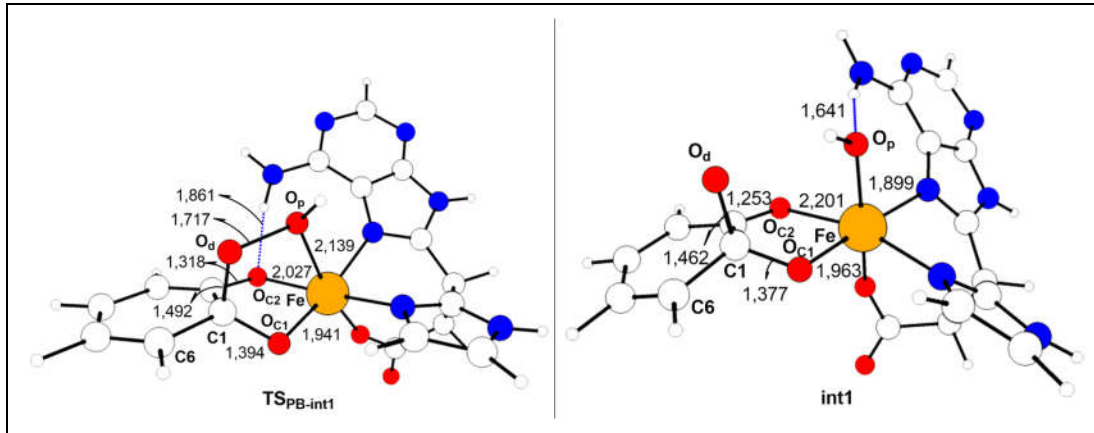
DS: Doğal orbital doluluk sayısı

TS ’de 0,08 ve 1,92 olan orbital dolulukları PB’de sırasıyla 0,01 ve 1,99 olmuştur (Çizelge 4.30). TS_{4-PB} ile PB elektronik yapılarının benzer olması yapısal faktörlerdeki değişimin az olması ile uyumludur. Fe için 3,745, O_2 ve substrat için yaklaşık sıfır spin yoğunluğu hesaplanmıştır. Fe +2 değerlidir.



Şekil 4.70. TS_{4-PB} ve PB için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

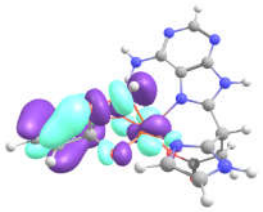
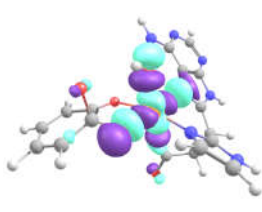
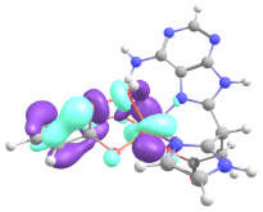
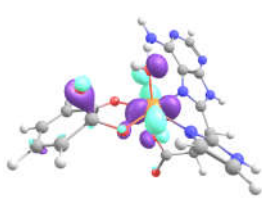
TS_{PB-int1}'de C1–O_d bağı, B2-B3'e benzer şekilde, PB'ye göre 0,072 Å azalarak 1,492 Å olmuştur (Şekil 4.71). O_d–O_p bağ uzunluğu yaklaşık 0,3 Å uzamıştır. C1–Fe–O_p açısı 54,6°'dan 61,6°'ye çıkmıştır. B1-B3'e kıyasla açıdaki küçük değişiklik O_d–O_p bağının görece kısa olması (1,717 Å) ile ilgilidir. Fe–O_p bağ uzunluğu ~0,3 Å kısalarak 2,139 Å olmuştur. H_b--N_b ve O_{C2}--H_b uzunlukları B4'e benzerdir. Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} bağları sırasıyla 0,257 Å ve 0,112 Å kısalmıştır. Bahsedilen uzunluklar B1, B3 ve B4 için azalırken, B2'de değişmemiştir. C3–C2–O_{C2}–Fe dihedral açısı 175,5°'dir. Halka, B1-B2'nin aksine, O_{C1}–Fe–O_{C2} düzlemine göre eğik değildir. C3–C2–C1–O_{C1} dihedral açısı 145,7°'ye yükselmiştir.



Şekil 4.71. TS_{PB-int1} ve int1 için optimize geometriler ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

O_d σ* orbitalinin doluluğu 0,55'tir (Çizelge 4.31). Fe(*d_{yz}*) ve substrat π karışımı orbital doluluğu da 1,45 olmuştur. Spin yoğunlukları O_d'de -0,172, halkada ise -0,412'dir. Bunun yanında substrattaki toplam spin yoğunluğu -0,177'dir. Dolayısıyla demirden O_d ve substrata beta elektron transferi gerçekleştiği söylenebilir (Şekil 4.72). Bu durumda demir +2/+3'tür.

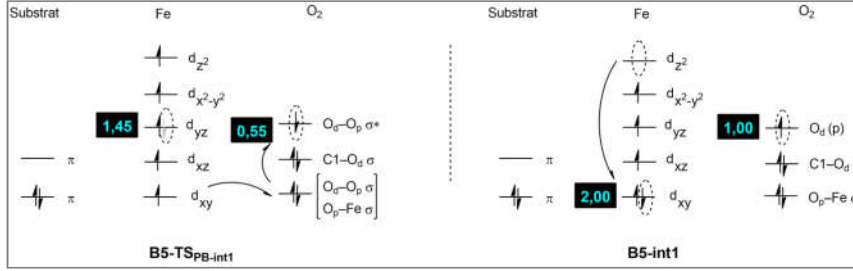
Çizelge 4.31. TS_{PB-int1} ve int1 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri

TS _{PB-int1}		int1	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,55		0,04	
1,45		2,00	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

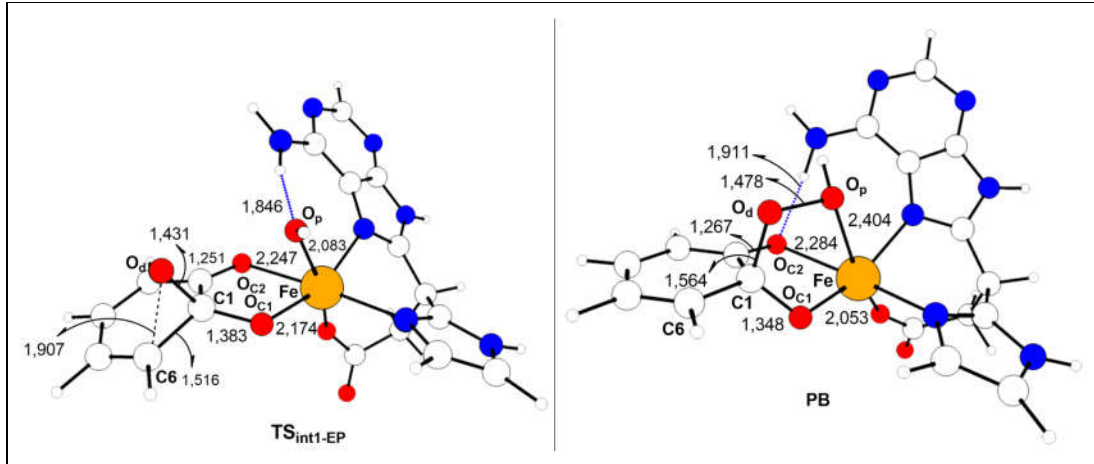
int1 C1–O_d bağ uzunluğu 1,462 Å'dur (Şekil 4.71). Geçiş yapısına göre uzunluk çok değişmemiştir. C1 –O_{C1} ise bir miktar azalarak 1,377 Å olmuştur. Fe–O_p bağ uzunluğu B1–B3'e benzer şekilde 1,899 Å'dur. Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} bağları sırasıyla 0,174 Å ve 0,022 Å artmıştır. C3–C2–C1–O_d dihedral açısı 97,1°'den 86,7°'ye daralmıştır. C1–Fe–O_p açısı 81,3°, C3–C2–O_{C2}–Fe ise 168,5°'dir. TS_{PB-int1}'e göre substrat, O_{C1}–Fe–O_{C2} düzlemine göre daha eğiktir. C3–C2–C1–O_{C1} dihedral açısı ise 151,8°'dir. O_p–NH₂ uzaklığı 1,641 Å, O_{C2}–H_s ise 3,115 Å'dir. B1 ve B2'ye benzer şekilde baz O_{C2}–Fe–N_L–C_L dihedral açısı TS'deki 26,1° değerinden 39,3°'ye çıkmıştır. Ligandın sadece O_p ile etkileşimde olduğu söylenebilir.

Demir üzerinde 3 eşleşmemiş elektron bulunur. Fe(*d_{xy}*) orbitali ise tam doludur. Fe, B3'te olduğu gibi, *ara spin* d⁵'tir. Demirden O_d'ye elektron transferi gerçekleşmiştir (Şekil 4.72). O_d spin yoğunluğu 0,856 iken Fe için 2,904'tür. Substratta ise 0,084 spin yoğunluğu bulunur. Sonuç olarak O_d'nin radikal merkez olduğu söylenebilir.



Şekil 4.72. TS_{PB-int1} ve int1 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

TS_{int1-EP} O_d-C6 uzunluğu 1,907 Å hesaplanmıştır (Şekil 4.73). C3-C2-C1-O_d dihedral açısı 66,5°'dir. C1-O_d uzunluğu 0,031 Å kısalmıştır. C6-C1-O_d ise, B1-B4'e benzer şekilde, 80,6°'dir. Fe-O_{C1} ve Fe-O_{C2} sırasıyla 0,211 Å ve 0,046 Å artmıştır. Önceki sistemlerde bu bağ uzunluklarında değişim gözlenmemiştir. Fe-O_p bağ uzunluğu 2,083 Å'dur ve B1-B3'e göre ~0,2 Å uzundur. Öte yandan, B1-B3'e kıyasla, C1-Fe-O_p açısı oldukça dardır (59,5°). Bu açıdan B5-TS_{int1-EP} B4'e benzer. Çift dişli veya üç dişli ligandların C1-Fe-O_p'yi etkilediği düşünülebilir. NH₂, B1-B4'te olduğu gibi sadece O_p ile etkileşir ve aradaki uzaklık 1,846 Å'dur. O_{C2}-Fe-N_L-C_L dihedral açısı 11,5° derece azalarak 27,8° olmuştur. C3-C2-O_{C2}-Fe dihedral açısı 163,6°'dir. Halka O_{C1}-Fe-O_{C2} düzlemine göre eğiktir. C3-C2-C1-O_{C1} dihedral açısı ise 159,7°'dir.

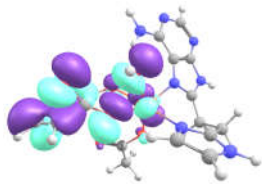
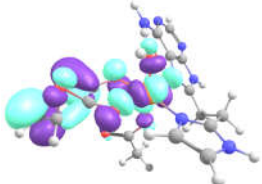
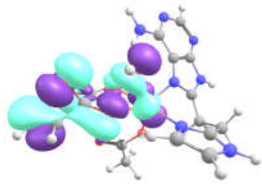
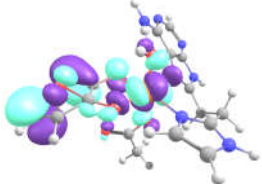


Şekil 4.73. TS_{int1-EP} ve EP yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

O_d-C6'ya lokalize orbitalinin doluluğu 0,80 iken demir merkezli orbitalde 1,20 elektron bulunur (Çizelge 4.32). Orbital dolulukları B4'e benzer. Demir üzerindeki spin yoğunluğu B1-B3'e göre daha azdır. Fe'de 3,778, substratta -0,015, O_d'de 0,501 ve O_p'de -0,422 spin yoğunluğu vardır. Fe-O_p bağ uzamasının sebebi O_p üzerindeki spin yoğunluğudur.

Substrattaki spin yoğunluğu sıfıra yakın olsa da, halka üzerinde 0,316, O_{C2} üzerinde ise -0,453 spin yoğunluğunun bulunması ilginçtir. Bu açıdan B5 önceki sistemlerden farklıdır. Fe +3 değerliktir (Şekil 4.74). Demir ile O_d antiferromagnetik eşleşir.

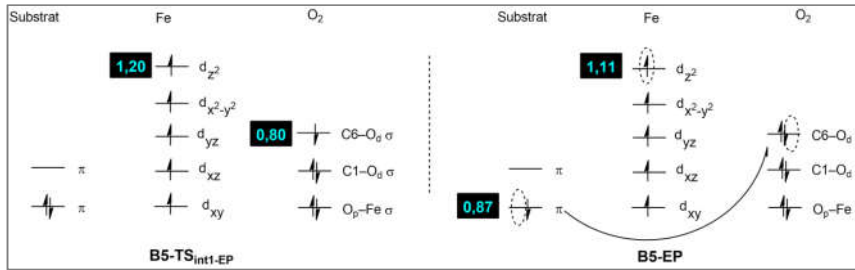
Çizelge 4.32. $TS_{int1-EP}$ ve EP yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri

$TS_{int1-EP}$		EP	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,80		0,89	
1,20		1,11	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

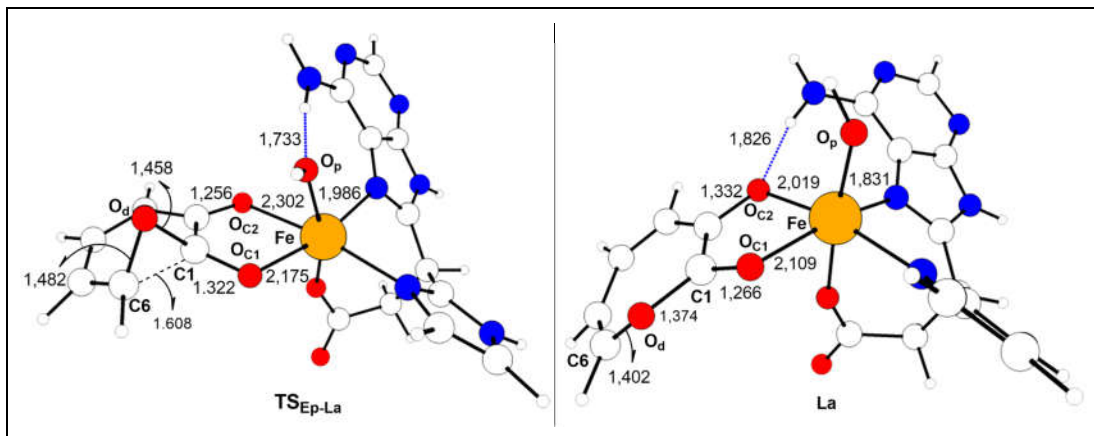
Epoksit için $C6-O_d$ uzunluğu 1,511 Å'dur (Şekil 4.73). O_d-C1 0,031 Å uzamıştır. $C6-C1-O_d$ açısı 60,9°'dir. Bahsedilen koordinatlarda gerçekleşen değişiklikler B1-B4 için neredeyse aynıdır. $Fe-O_{C1}$ ve $Fe-O_{C2}$ bağ uzunlukları sırasıyla 0,241 Å ve 0,071 Å kısalmıştır. $O_{C2}-Fe-N_L-C_L$ dihedral açısı 42,8°'dir. H_s--O_p uzaklığı ise 0,127 Å azalmıştır. B1-B3'ün aksine, $Fe-O_p$ bağı 0,207 Å kısadır. Ancak, B5 için en önemli değişiklik substratın B1-B4 epoksit yapılarına kıyasla oldukça eğik olmasıdır. $C3-C2-O_{C2}-Fe$ dihedrali 146,5°'dir. Üç dişli ligand kullanımı substrat üzerinde yapısal stres oluşturmuştur.

Geometrideki olağandışı değişime rağmen elektronik yapı B1-B5 için benzerdir. Substrat orbitalinde 0,87, demir d_z^2 'de ise 1,11 doluluk görülür (Çizelge 4.32 ve Şekil 4.74). Substrat okside olmuştur. Spin yoğunlukları demir için 4,211, O_d ve O_p için sırasıyla -0,044 ve 0,221, halka için ise -0,720'dir. Demirin elektronik yapısında değişiklik yoktur.



Şekil 4.74. TS_{int1}-EP ve EP için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

TS_{Ep-La} bariyeri B5'te 13,5 kkal/mol'dür. Bariyer B1-B3'e kıyasla yüksek olsa da kabul edilebilir bir seviyededir. C6–O_d ve C1–O_d bağ uzunluklarındaki değişimler B1-B4'e benzerdir ve sırasıyla 0,005 Å ve 0,029 Å'dur. C6–C1–O_d bağ açısı 57,5°'dir. C6–C1 uzunluğu B1-B3'ten 0,1 Å kısadır ve 1,608 Å'dur (Şekil 4.75). B4'te olduğu gibi, Fe–O_p bağ uzunluğu da diğer sistemlerden farklıdır ve 0,1 Å daha uzundur. C1–Fe–O_p açısı, B5'te 67,6°'dir. NH₂--O_p uzaklığı 1,733 Å'dır ve EP'ye göre önemli oranda değişmemiştir. Fe–Oc₁ ve Fe–Oc₂ bağ uzunlukları sırasıyla 0,242 Å ve 0,126 Å uzamıştır. Bahsedilen bağ uzunluklarındaki değişim B4'e benzerdir. Oc₂–Fe–N_L–C_L dihedrali 34,5°'dir ve EP'e göre 8,3° azalmıştır. Epoksitte oldukça bükük olan substrat TS_{Ep-La}'da daha düzlemseldir.

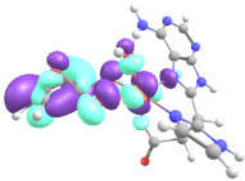
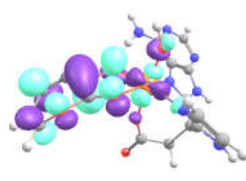
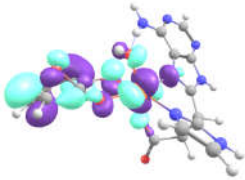
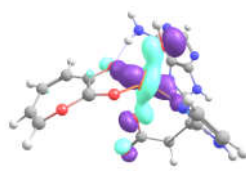


Şekil 4.75. TS_{Ep-La} ve La yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

TS_{EP-La} elektronik yapısı B1-B4'e benzer. Substrat halkası ve demire delokalize iki orbitaldeki doluluklar 0,80 ve 1,20'dir (Çizelge 4.33). Substrattan demire kısmi elektron geçişi olduğu söylenebilir (Şekil 4.76). Spin yoğunlukları EP'e göre değişmemiştir. Fe için 4,240, O_d ve O_p için sırasıyla -0,039 Å ve 0,196 Å, halka için ise -0,608 Å'dir. Fe +3

değerliklidir. Demir ve substrat halkası antiferromagnetik eşleşir. TS_{EP-La}'da epoksite göre elektronik yapıda değişim olmadığı söylenebilir.

Çizelge 4.33. TS_{EP-La} ve La yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri

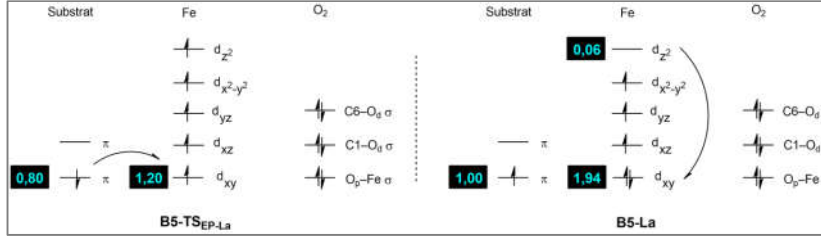
TS _{EP-La}		La	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,80		1,00	
1,20		1,94	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

Lakton O_d-C1 ve O_d-C6 bağ uzunlukları sırasıyla 1,374 Å ve 1,402 Å'dur (Şekil 4.74). Fe-O_{C1} ve Fe-O_{C2} bağ uzunlukları sırasıyla 0,283 Å ve 0,066 Å azalmıştır. C1-Fe-O_p açısı, B1 ve B4'e benzer şekilde, 112,6°'dir. Fe-O_p uzaklığı 0,155 Å azalmıştır. C3-C2-O_{C2}-Fe dihedral açısı 164,2°'dir. O_{C2}-Fe-N_L-C_L dihedral açısı 34,5'den 48,4'ye çıkmıştır. Bununla birlikte geçiş yapısının aksine NH₂, O_{C2} ile etkileşir. O_{C2}--H_s uzaklığı 1,826 Å'dur.

Elektronik yapı B1-B4 lakton yapılarından farklıdır. Demir d⁵ *ara spindir*. Geçiş yapısında substrat üzerinde bulunan tekli elektron laktonda da gözlenir. Elektron transferi d_z² orbitalinden d_{xy} orbitalinedir (Şekil 4.76). Bahsedilen orbitallerin dolulukları 0,06 ve 1,94'tür. Spin yoğunlukları Fe için 3,070, O_d ve O_p için sırasıyla 0,056 ve 0,078, substrat için ise 0,521'dir.

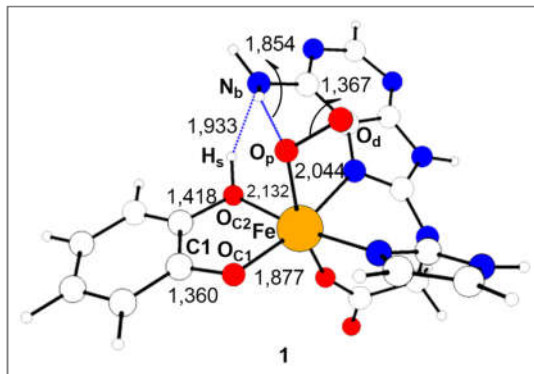
LaOH, laktona göre 56,0 kkal/mol aşağıdadır. Ürün ise LaOH'a kıyasla 5,2 kkal/mol daha kararlıdır.



Şekil 4.76. TS_{Ep-La} ve La için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

B6 sistemi: B5 iskeletindeki karboksil, L1 ve L2 ligandlarının birleştiği karbon atomu azot ile değiştirilmiştir.

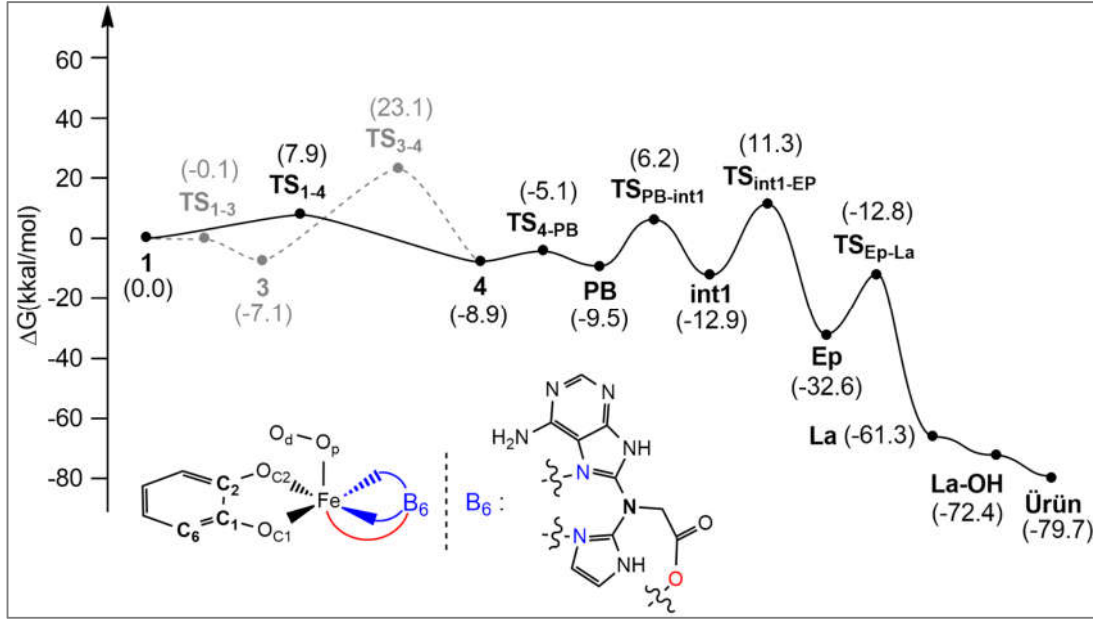
1'de Fe-OC₁ ve Fe-OC₂ uzunlukları sırasıyla 2,132 Å ve 1,877 Å'dur (Şekil 4.77). Bahsedilen bağlar B5'ten sırasıyla 0,114 Å ve 0,316 Å daha kısadır. Ligand köprü karbonun azot ile değiştirilmesi karboksilin liganda daha çok yaklaşmasına sebep olmuştur ve yapıya gerginlik katmıştır. Ligand, B3-B5 sistemlerine göre daha büküktür. Bununla bağlantılı olarak H_b--O_p ve N_b--H_s uzunlukları da yaklaşık 0,2 Å artmıştır. OC₂--H_s--N ve N_b--H_b--O_p açıları sırasıyla 141,4° ve 153,6°'dir. B5'e göre OC₂--H_s--N_b açısı yaklaşık 10° azdır. Dioksijen ligand üzerine yönelmiştir. O_d--O_p 1,367 Å'dur. Fe--O_p uzunluğu, B5'e göre, yaklaşık 0,6 Å azalmıştır ve 2,044 Å'dur. B5 ve B6 sistemleri arasındaki tek fark karbon→azot değişikliğidir. Dolayısıyla geometrinin B5-1'e benzemesi beklenirdi. Ancak B6-1 yapısal özellikler itibariyle B3-1'e benzer.



Şekil 4.77. 1 nolu yapının optimize geometrisi ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Spin yoğunlukları demir üzerinde 4,123, O_d'de -0,633 ve O_p'de -0,117'dir. B4 ve B5'te daha az olan demir spin yoğunluğu B6'da doğal enzime benzer. Demir O₂'ye elektron transfer etmiştir. O₂ π^*_x orbitali Fe(d_{z^2}) ile etkileşir ve dolulukları sırasıyla 1,35 ve 0,65'tir (Çizelge

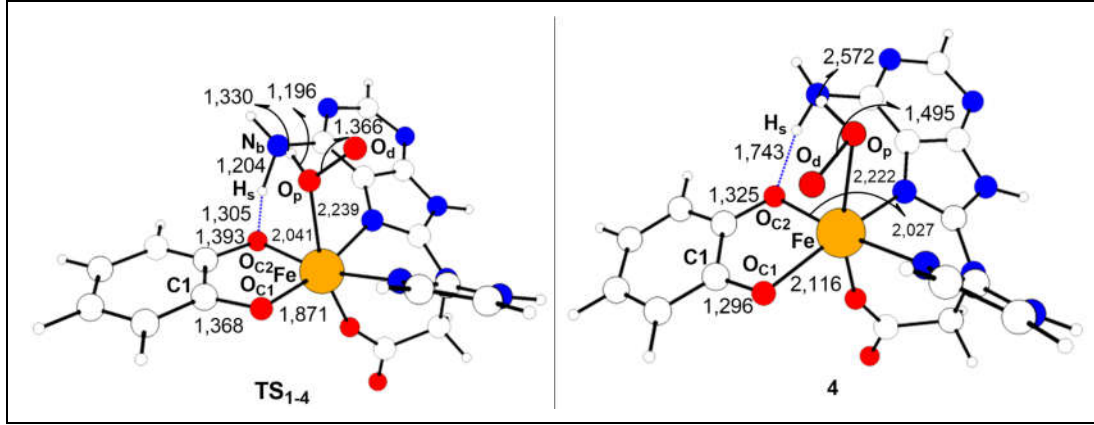
4.34). $O_2 \pi^*$ önceki sistemlerde olduğu gibi tam doludur. Halka üzerinde spin yoğunluğu yoktur ve düzlemseldir. Fe +2/+3 değerlidir.



Şekil 4.78. B6 sistemi için çalışılan reaksiyon mekanizmasına ait enerji profili

Önceki sistemlerde olduğu gibi $TS_{1-3} \rightarrow 3 \rightarrow TS_{3-4} \rightarrow 4$ yolu $TS_{1-4} \rightarrow 4$ 'e kıyasla daha yüksek enerjidedir. Dolayısıyla tepkimenin TS_{1-4} üzerinden ilerlediği kabul edilmiştir.

TS_{1-4} 'te Fe- O_{C2} 1'e göre 0,081 Å azalırken Fe- O_{C1} 'deki değişim ihmal edilebilir seviyededir. Fe- O_p bağ uzunluğu 0,195 Å artmıştır. $O_{C2}-H_s$ ve H_s-N_b sırasıyla 1,305 Å ve 1,204 Å, N_b-H_b ve H_b-O_b uzunlukları ise sırasıyla 1,330 Å ve 1,196 Å'dur (Şekil 4.79). Protonların transfer edilecek merkezlere daha yakın olması sebebiyle TS_{1-4} 'ün yapısal özellikler bakımından ürüne benzer. B5'le kıyaslandığında bahsedilen uzunluklardaki değişimler en fazla 0,013 Å'dur. Dolayısıyla karbon→azot dönüşümünün bu koordinattaki bağ uzunluklarını etkilemediği düşünülebilir. Ancak proton transfer koordinatındaki açılar ve demir bağ uzunlukları B5'ten farklıdır. $O_{C2}-H_s-N_b$ ve $N_b-H_b-O_p$ açıları 157,9°'dir. B5'te O_{C2} 'ye yakın olan O_d , B6'da ligand üzerine yönelmiştir.



Şekil 4.79. TS₁₋₄ ve 4 yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Bir önceki yapıda 1,35 dolulukta demir orbitalinden O₂ π^*_x 'e elektron transferi gerçekleşmiştir (Şekil 4.80). Fe(d_z^2) ve O₂ π^*_x orbitalleri dolulukları sırasıyla 1,18 ve 0,82'dir (Çizelge 4.34). Spin yoğunlukları demir için 4,144, O_d ve O_p için sırasıyla -0,707 ve -0,237 iken substrat halkasında 0,094'tür. Fe merkezi dioksijen ile antiferromagnetik eşleşmiştir.

Çizelge 4.34. 1, TS₁₋₄ ve 4 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri

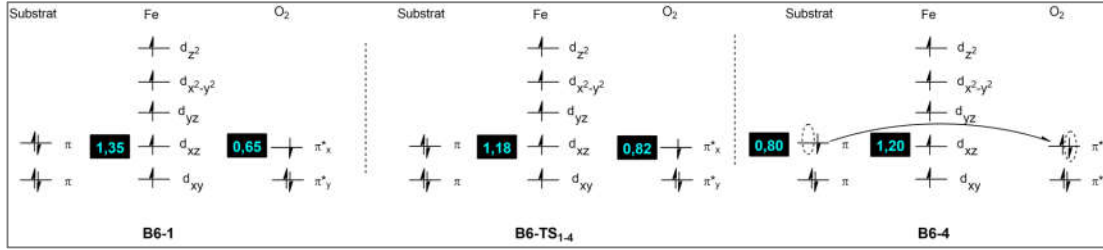
1		TS ₁₋₄		4	
DS	Orbital	DS	Orbital	DS	Orbital
0,65		0,82		0,80	
1,35		1,18		1,20	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

4 nolu yapıda, B2'ye benzer şekilde, dioksijen demire yandan bağlanmıştır (Şekil 4.79). Dolayısıyla Fe–O_p uzunluğu TS₁₋₄'e göre 0,017 Å kısalmıştır. Yine B2'ye benzer şekilde, O_p–O_d bağ uzunluğu 0,129 Å artmıştır. H_b–N_b uzaklığı 2,572 Å'dur. İki merkez arasında etkileşim olmadığı söylenebilir. O_{C2}--H_s uzaklığı ise 1,743 Å'dur. O_{C2}--H_s B2'deki değerine

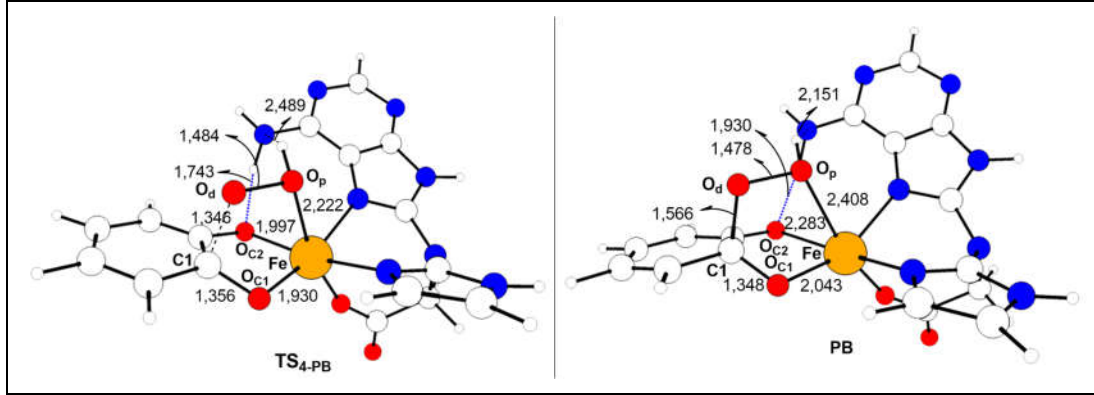
benzerken, H_b--N_b B6'da $\sim 0,5$ Å daha uzundur. $Fe-O_{C2}$ uzunluğundaki değişim ihmal edilebilir seviyededir. $Fe-O_{C1}$ ise $0,245$ Å artmıştır. O_d--C1 uzunluğu $3,317$ Å'dur.

Substrattan dioksijene elektron transferi gerçekleşmiştir (Şekil 4.80). O_2 π^*_x orbitalleri tam doludur. Demir orbital doluluklarındaki değişim ihmal edilebilirdir. Demir elektron transferinde B2'de olduğu gibi pasiftir. Substrattan elektron transfer edilmesi sonucunda substrat orbital doluluğu $0,80$ olmuştur. Bu orbital $Fe(d_{xz})$ ile etkileşir. Spin yoğunlukları, elektron transferi ile uyumlu olarak, demir için $4,173$, O_d ve O_p için sırasıyla $0,263$ ve $0,082$, substrat için ise $-0,945$ 'tir. B6-4 elektronik özellikleri B2-4 ve B0-4 ile benzerdir. Fe substrat ile antiferromagnetik etkileşmiştir ve metal merkezi $Fe(II/III)$ olarak tanımlanmıştır. Radikalik merkez dioksijen üzerindedir. Substrat oksijenleri halka ile aynı düzlemindedir.



Şekil 4.80. 1, TS₁₋₄ ve 4 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

TS_{4-PB} bariyeri B6 için $3,8$ kkal/mol hesaplanmıştır. O_d--C2 uzaklığı, B1-B2 için hesaplanan değere benzer şekilde, $1,846$ Å'dur (Şekil 4.81). 4 nolu yapıda yandan bağlanan O_2 bağ uzunluğu TS_{4-PB}'de $0,011$ Å kısadır. $Fe-O_{C1}$ ve $Fe-O_{C2}$ sırasıyla $0,186$ Å ve $0,030$ Å artmıştır. Bağ uzunluklarındaki değişim B2 ve B5'e benzer. $O_{C2}--H_s$ uzaklığı $1,743$ Å'dur ve 4'teki değeri ile aynıdır. Öte yandan, N_b--H_b uzaklığı artarak $2,572$ Å'den $2,489$ Å'a düşmüştür. $C3-C2-C1-O_{C1}$ dihedral açısı $159,8$ derecedir. $C1$ 'in sp^3 hibritine benzediği söylenebilir.



Şekil 4.81. TS_{4-PB} ve PB yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Elektron transferi substrattan demir merkezine gerçekleşir (Şekil 4.82). Orbital dolulukları substrat için 0,42, demir için 1,58'dir. B3 ve B5'te tek basamakta gerçekleştiği kabul edilen indirgenme B6'da birden fazla basamakta gerçekleşir. Fe için 4,081, O_d ve O_p için sırasıyla -0,186 ve 0,015, substratta ise -0,201 spin yoğunluğu hesaplanmıştır. Fe +2/+3 değerlikte olmasına rağmen daha çok +2 olarak tanımlanabilir.

Çizelge 4.35. TS_{4-PB} ve PB yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri

TS4-PB		PB	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,42		0,01	
1,58		1,99	

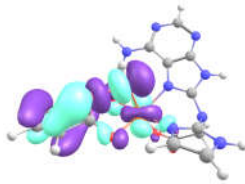
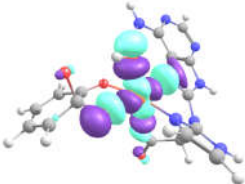
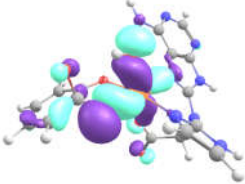
DS: Doğal orbital doluluk sayısı

PB'de O_d-C1 bağ uzunluğu 1,566 Å olmuştur (Şekil 4.81). O_p-O_d bağ uzunluğundaki değişim 0,006 Å'dur. C3-C2-C1-O_{c1} dihedral açısı 142,4°'tür. H_b--NH₂ uzaklığı ~0,3 Å azalarak 2,151 Å olmuştur. Öte yandan O_{c2} ve NH₂ protonları arasındaki uzaklık da 0,187 Å artarak 1,930 Å'ya ulaşmıştır. Fe-O_{c1} ve Fe-O_{c2} ve Fe-O_p bağ uzunlukları sırasıyla 0,113 Å, 0,286 Å ve 0,186 Å artmıştır.

yoğunluğu 0,085'tir. Demirden O_d 'ye beta elektron transferi gerçekleştiği söylenebilir. Bu durumda demir +2/+3'tür.

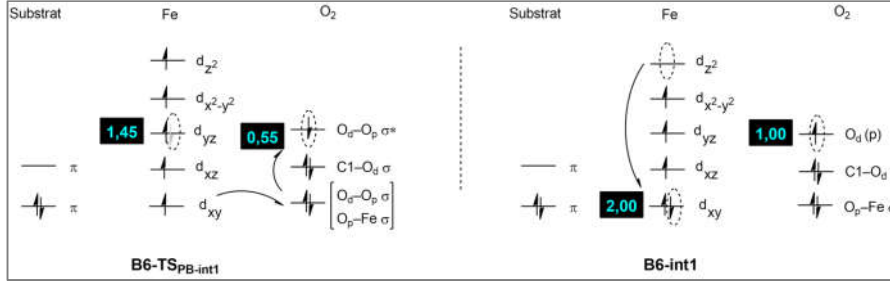
int1'de C1– O_d bağ uzunluğu 1,451 Å'dur (Şekil 4.83). Geçiş yapısına göre bağ uzunluğu çok değişmemiştir. Fe– O_p bağ uzunluğu diğer sistemlere benzer şekilde 1,862 Å'dur. Fe– O_{C1} ve Fe– O_{C2} bağları sırasıyla 0,223 Å ve 0,018 Å artmıştır. C3–C2–C1– O_d dihedral açısı 99,5°'den 87,7°'ye küçülmüştür. C1–Fe– O_p açısı ise 79,8°'dir. C3–C2– O_{C2} –Fe dihedral açısı 168,5°'dir. $TS_{PB-int1}$ 'e göre substrat, O_{C1} –Fe– O_{C2} düzlemine göre daha eğiktir. C3–C2–C1– O_{C1} dihedral açısı 149,6°'dir. O_p –H_s uzaklığı 1,699 Å, O_{C2} –H_s ise 2,991 Å'dur. B1, B2 ve B5'e benzer şekilde O_{C2} –Fe–N_L–C_L dihedral açısı TS'teki 27,7° değerinden 40,8°'ye çıkmıştır. Ligandın sadece O_p ile etkileşimde olduğunu söylenebilir

Çizelge 4.36. $TS_{PB-int1}$ ve int1 yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

$TS_{PB-int1}$		int1	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,55		0,04	
1,45		2,00	

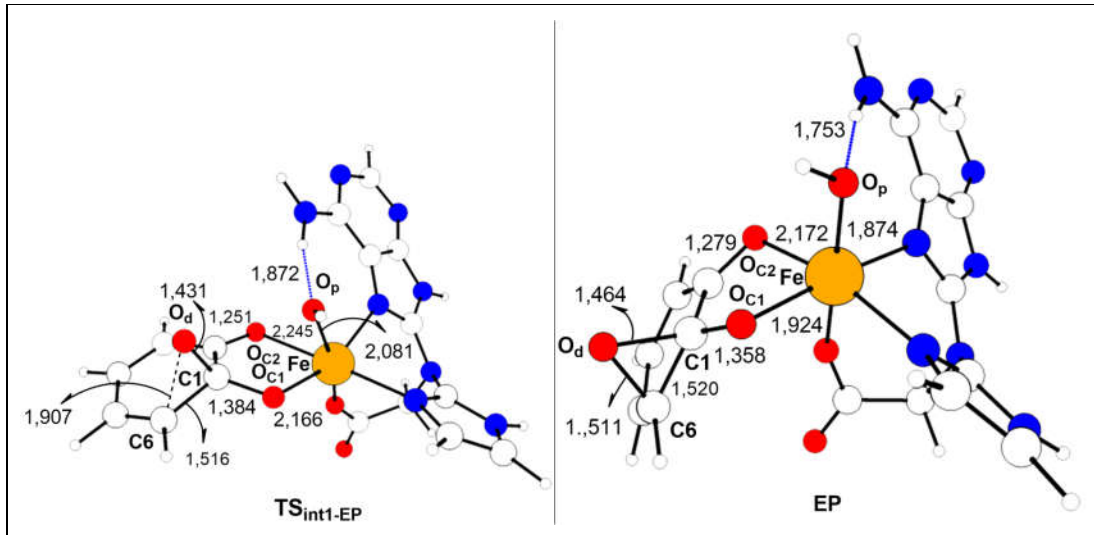
DS: Doğal orbital doluluk sayısı

Demir, B3 ve B5'te olduğu gibi, ara spin d^5 'tir. Fe(d_{xy}) orbitali tam doludur, 3 tekli elektron ise d_{xz} , d_{yz} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinde bulunur. Demirden O_d 'ye elektron transferi gerçekleşmiştir (Şekil 4.84). O_d spin yoğunluğu 0,849, Fe 2,867, substrat ise 0,117'dir. O_d 'nin radikal merkez olduğu söylenebilir.



Şekil 4.84. TSPB-int1 ve int1 için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

TS_{int1-EP}'te O_d-C6 uzunluğu 1,907 Å'dur (Şekil 4.85). C1-O_d bağ uzunluğu 0,020 Å artmıştır. B1-B5'e benzer şekilde C3-C2-C1-O_d dihedral açısı 66,5° ve C6-C1-O_d açısı ise 80,6°'dir. Fe-O_{C1} 0,267 Å artarken, Fe-O_{C2} 0,053 Å kısalmıştır. Bahsedilen değişimler B4'e benzerdir. B1-B3 için bu bağ uzunluklarında değişim ihmal edilebilir düzeydeydi ve B5 için ikisinde de artış gözlenmişti. Fe-O_p bağ uzunluğu 2,081 Å'dur ve B1-B3'e göre ~0,2 Å uzundur. Öte yandan, B1-B3'e kıyasla C1-Fe-O_p açısı B4 ve B5'te olduğu gibi daha dardır (59,7°). H_s, B1-B4'e benzer şekilde sadece O_p ile etkileşir ve aradaki uzaklık 1,872 Å'dur. O_{C2}-Fe-N_L-C_L dihedral açısı 12,4 derece azalarak 28,4° olmuştur. C3-C2-O_{C2}-Fe dihedral açısı ise 164,0°'dir. Halka önceki sistemlerle kıyaslandığında O_{C1}-Fe-O_{C2} düzlemine göre eğiktir. C3-C2-C1-O_{C1} dihedral açısı ise 159,8°'dir.

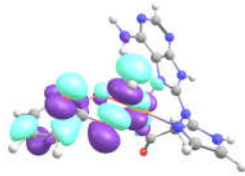
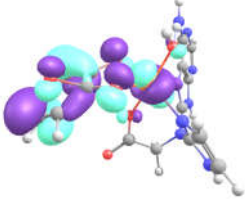
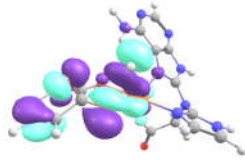
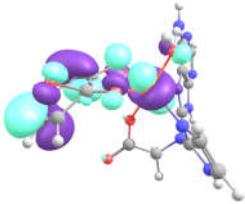


Şekil 4.85. TS_{int1-EP} ve EP yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

O_d-C6'ya lokalize orbital doluluğu 0,67, demir merkezli orbital de ise 1,33'tür (Çizelge 4.37). Demir üzerindeki spin yoğunluğu B1-B3'e göre daha azdır. Fe'de 3,776, substratta -

0,031, O_d 'de 0,506 ve O_p 'de -0,428 spin yoğunluğu vardır. Fe- O_p bağının uzaması O_p üzerindeki spin yoğunluğu nedeniyledir. Buna ilaveten, O_{C1} 'deki spin yoğunluğu -0,477, halka üzerindeki ise 0,322'dir. Bu açıdan B5 ve B6 benzerdir. Fe +3 değerliktedir. Demir ile O_d antiferromagnetik olarak eşleşir.

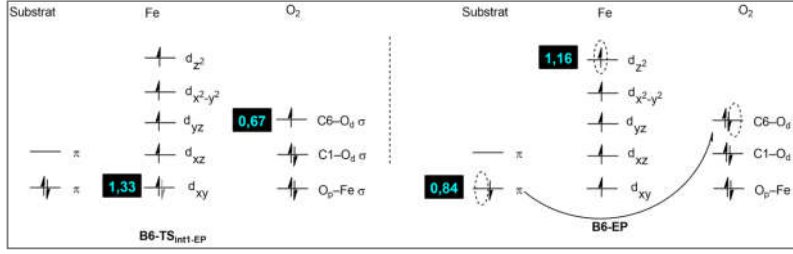
Çizelge 4.37. $TS_{int1-EP}$ ve EP yapıları için elektron transferinde rol alan orbitaller

$TS_{int1-EP}$		EP	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,67		0,84	
1,33		1,16	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

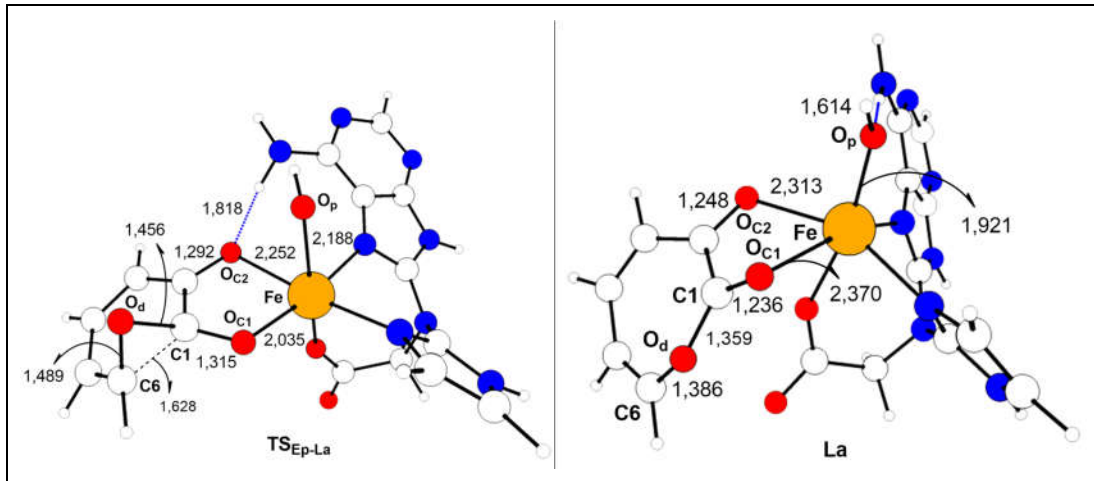
Epoksit C6- O_d uzunluğu $TS_{int1-EP}$ 'e göre 1,907 Å'dan 1,511 Å'a düşmüştür (Şekil 4.85). O_d -C1 0,033 Å uzamıştır. C6-C1- O_d açısı 60,8°'dir. Fe- O_{C1} ve Fe- O_{C2} bağ uzunlukları sırasıyla 0,242 Å ve 0,073 Å kısalmıştır. O_{C2} -Fe- N_L - C_L dihedral açısı, B5'e benzer şekilde, 43,3°'dir. NH_2 -- O_p uzaklığı 0,119 Å azalmıştır. B1-B3 için Fe- O_p bağında bir değişiklik görülmemiştir. B6'da Fe- O_p bağı, B4 ve B5'te olduğu gibi, $TS_{int1-EP}$ 'e göre 0,207 Å azalmıştır. B6'da substrat B5-EP'e benzer şekilde büküktür. C3-C2- O_{C2} -Fe dihedrali 147,9°'dir.

Elektronik yapı B1-B6 için benzerdir. Substrat orbitalinde 0,84, demir d_z^2 'de ise 1,16 doluluk vardır. Substrat okside olmuştur (Şekil 4.86). Spin yoğunlukları demir için 4,211, O_d ve O_p için sırasıyla -0,048 ve 0,229, halka için ise -0,716'dır. Demirin elektronik yapısında değişiklik yoktur ve +3 değerliktedir.



Şekil 4.86. TS_{int1-EP} ve EP için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

TS_{EP-La} bariyeri 19,8 kkal/mol hesaplanmıştır. C6–O_d ve C1–O_d bağ uzunluklarındaki değişimler B1–B5’e benzerdir ve ihmal edilebilir düzeydedir. C6–C1–O_d bağ açısı 57,4°’dir. C6–C1 uzunluğu, B4 ve B5’e olduğu gibi, B1–B3’ten ~0,1 Å kısadır ve 1,628 Å’dur (Şekil 4.87). Fe–O_p bağ uzunluğu ise B1–B3’ten ~0,2 Å daha uzundur. B4 ve B5’te ~60.0° olan C1–Fe–O_p açısı B6’da 86,1°’dir. Öte yandan OC₂–Fe–N_L–C_L dihedrali 27,7°’dir. Ligandın OC₁–Fe–OC₂ düzlemine yakın olması NH₂ hidrojen bağına önceki sistemlere göre farklılaştırmıştır. B1–B5’te O_p ile hidrojen bağı yapan NH₂, B6’da OC₂ ile etkileşir. OC₂–H_s uzaklığı 1,818 Å’dur. H_s–O_p uzaklığı ise 2,107 Å olmuştur. B6-TS bariyerinin B5’e kıyasla yüksek enerjide olması NH₂–O_p hidrojen bağındaki zayıflama olabilir.

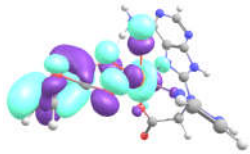
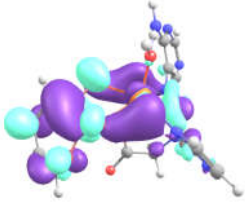
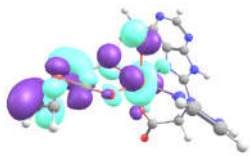
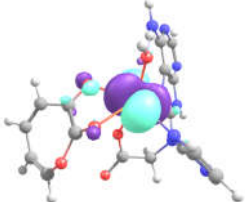


Şekil 4.87. TS_{EP-La} ve La yapılarının optimize geometrileri ve seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

Fe–OC₁ ve Fe–OC₂ bağ uzunlukları sırasıyla 0,111 Å ve 0,080 Å uzamıştır. Bahsedilen bağ uzunluklarındaki değişim B4 (0,237 Å ve 0,120 Å) ve B5’teki (0,242 Å ve 0,126 Å) değerlerden azdır. Buradan hareketle geometrik değişimlerin ligandın üç veya iki dişli olmasına göre şekillenmediği sonucu çıkartılabilir. Epoksitte oldukça bükük olan substrat TS_{EP-La}’da daha düzlemseldir.

Spin yoğunlukları Fe üzerinde 4,157, O_d ve O_p üzerinde sırasıyla -0,051 ve 0,348, substrat halkasında ise -0,628'dir. NH_2 'nin O_p ile etkileşimde olmaması nedeniyle O_p spin yoğunluğu B1-B5'e göre daha fazladır. Substrat halkası ve demire delokalize orbitallerdeki doluluklar 0,79 ve 1,21'dir (Çizelge 4.38). Substrattan demire kısmi elektron geçişi olduğu söylenebilir. Spin yoğunlukları epoksite göre değişmemiştir. Demir +3 değerliktedir.

Çizelge 4.38. TS_{Ep-La} ve La yapıları için elektron transferinde rol alan orbitalleri

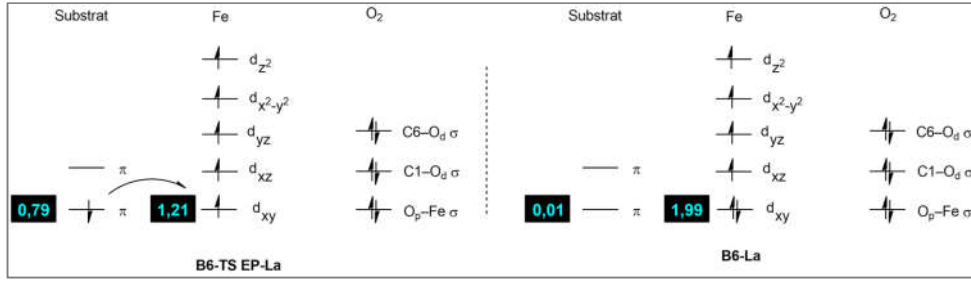
TS_{Ep-La}		La	
DS	Orbital	DS	Orbital
0,79		0,01	
1,21		1,99	

DS: Doğal orbital doluluk sayısı

Lakton -68,4 kkal/mol enerjidedir. O_d-C1 ve O_d-C6 bağ uzunlukları sırasıyla 1,359 Å ve 1,386 Å'dur (Şekil 4.87). $Fe-O_{C1}$ ve $Fe-O_{C2}$ bağ uzunlukları sırasıyla 0,235 Å ve 0,061 Å uzamıştır. $C1-Fe-O_p$ açısı 119,8°'dir ancak açıdaki eğişim daha çok substratın bükülmesi ile gerçekleşmiştir. $Fe-O_p$ bağ uzunluğu 0,267 Å azalmıştır. $O_{C2}-Fe-N_L-C_L$ dihedral açısı 52,4°'dir. NH_2 , O_p ile etkileşir. O_p-H_b uzaklığı 1,614 Å'dur.

Elektronik yapı B2-B4'e benzer. Demir +2 değerliktedir. Substrattan demire elektron transferi gerçekleşmiştir (Şekil 4.88). Bahsedilen orbitallerin dolulukları 0,01 ve 1,99'dur. Spin yoğunlukları Fe için 3,767, O_d ve O_p için sırasıyla -0,001 ve 0,102, substrat için ise 0,019'dur.

La-OH -80,8 kkal/mol, ürün ise -86,0 kkal/mol enerjidedir.

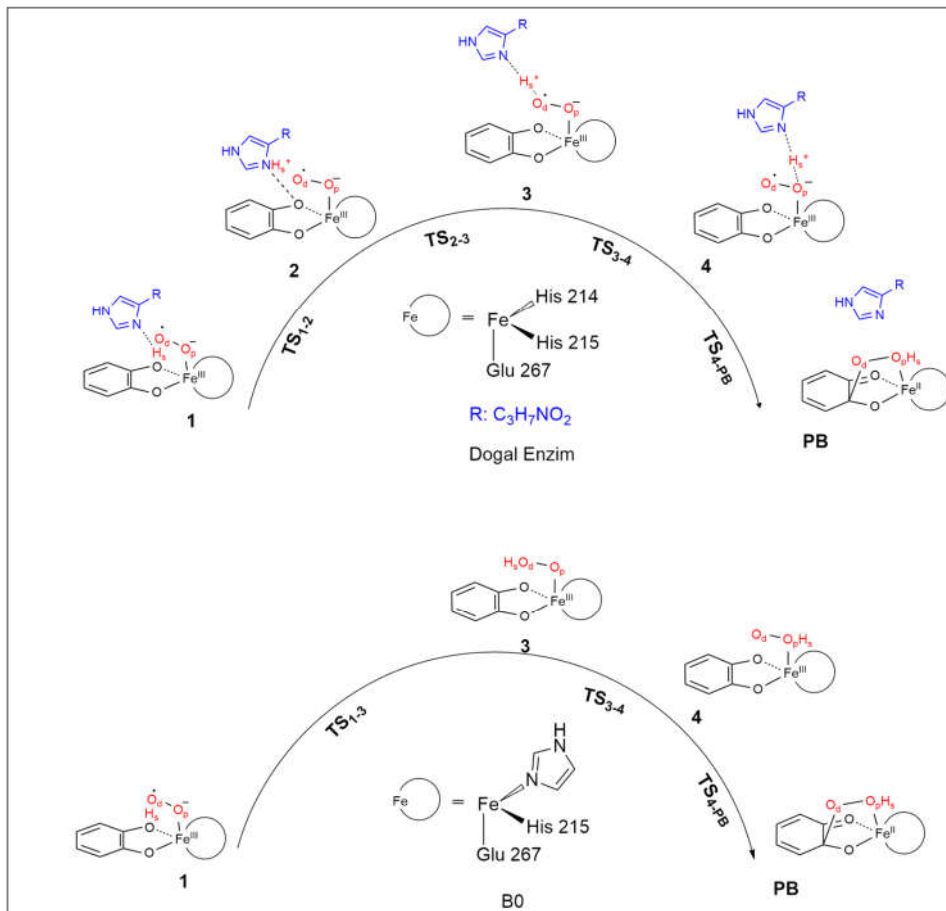


Şekil 4.88. TS_{EP-La} ve La için öncül orbital dolulukları ve elektron transferleri

5.TARTIŞMA

Literatürde kabul gören HPKD reaksiyon mekanizması B0-B6 sistemleri için çalışıldı. Doğal enzimdeki ikincil koordinasyon küresi etkilerinin, ligand tasarımı ile taklit edilmesi amaçlandı. İlk olarak ikincil koordinasyon küresinin çıkarıldığı enzim aktif merkezi (B0) incelendi.

Enzim merkezi aktivitesi



Şekil 5.1. Doğal enzim ve B0 sistemi için 1→PB dönüşümü

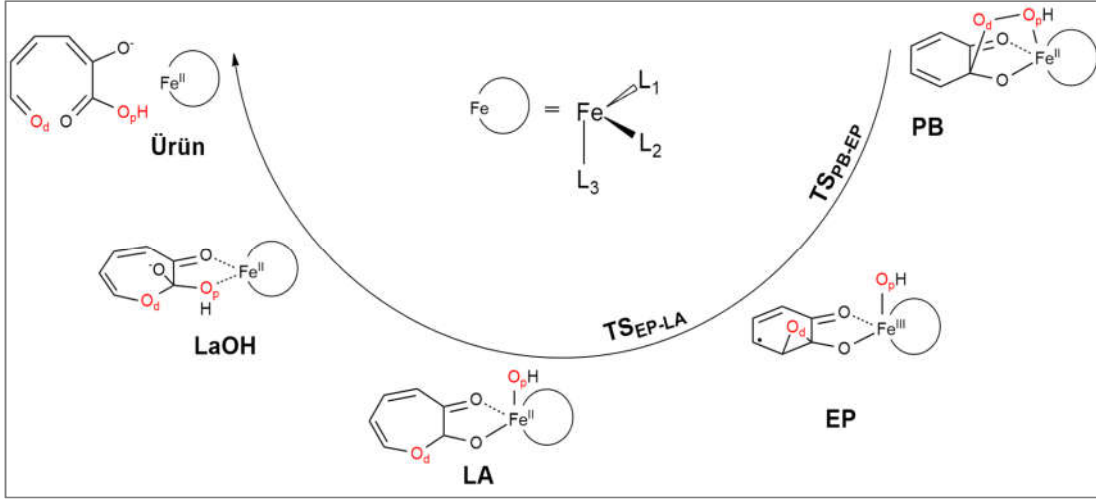
B0'da tepkime başlangıç mekanizması farklıdır (Şekil 5.1). Doğal enzimde substrat protonu (H_s) His200 tarafından koparılır ve perokso köprüsü (PB) basamağında O_p'ye transfer edilir. Birden fazla ara ürünün olduğu bu süreçte His200, dioksijeni hidrojen bağı ile stabilize eder. 1→PB dönüşümü doğal enzimde 6,5 kkal/mol etkin bariyere sahiptir [15]. B0'da ise His200 olmadığı için proton uzak oksijen (O_d) tarafından koparılır ve 3 nolu yapı oluşur (Şekil 5.1).

Sonrasında da 1,2 proton göçüyle O_p 'ye aktarılır (4). Tepkime profilinde TS_{3-4} olarak adlandırılan bu basamak tepkimenin etkin bariyerini oluşturur ve 49,4 kkal/mol'dür. Dolayısıyla ikincil koordinasyon küresinin varlığı proton transferi için düşük enerjili bir yol sunar. His200 mutasyon deneylerinde gözlenen yavaş reaksiyonun da bu yolu izleyebileceği önerilmiştir [15].

PB oluşma sürecinde, B0 ve doğal enzim reaksiyonu karşılaştırıldığında, proton göçüne ilaveten elektron transferlerinin de farklı aşamalarda gerçekleştiği görülür. Doğal enzimde O_2 -*adduct*'tan (1) perokso köprüsü basamağına kadar demir +3 değerliktedir. Dioksijen ise radikal merkezdir. Her ne kadar substrat üzerinde kısmi spin yoğunluğundan bahsedilmiş olsa da [15], PB oluşana kadar substrat okside olmaz. Dioksijene proton transferinin tamamlanması ile birlikte iki elektron transferi gerçekleşir. PB'de sübstrattan O_2 'ye bir elektron transfer edilirken, bir elektron da Fe merkezini indirger. Dolayısıyla, sübstrat perokso köprüsünde iki kez yükseltgenir.

B0 sistemi de PB'ne kadar +3 değerlikte demir bulundurur, ancak O_2 ve sübstrat üzerindeki spin yoğunlukları ile indirgenme basamakları farklıdır. 3'te sübstrat halka orbitallerinden dioksijene elektron transferi gerçekleşir. Doğal enzim için radikalik merkez O_2 'de bulunurken, B0 için halka üzerindedir. B0'da 3 nolu yapıda bir kez indirgenmiş olan sübstrat, ikinci indirgenmesini perokso kurulurken tamamlar. Sonuç olarak protein ortamı varlığında tek adımda (*concerted*) PB'de gerçekleşen O_2 'ye proton transferi ile dioksijen ve demirin yükseltgenmesi, ikincil koordinasyon etkileri kaldırıldığında adım adım (*stepwise*) gerçekleşir. 3'te proton transferi gerçekleşir ve O_2 indirgenir. PB oluştuğunda ise demir indirgenmiştir.

O_d-O_p bağ kırılması $TS_{PB-int1}$ 'de gerçekleşir (Şekil 5.2). Bağ kırılırken demir yükseltgenir ve O_d-O_p σ^* bağına elektron transferi olur. $TS_{PB-int1}$ bariyeri B0'da 18,7 kkal/mol hesaplanmıştır. Doğal enzimde His200, Fe-OH'i hidrojen bağı ile stabilize eder ve $TS_{PB-int1}$ için bariyerin 7,8 kkal/mol olduğu raporlanmıştır [15]. Dolayısıyla His200 bu basamakta da aktiftir. Ancak B0'da Fe-OH'i stabilize edecek bir yapı yoktur.



Şekil 5.2. Doğal enzim ve incelenen sistemler için PB-Ürün dönüşümü. Doğal enzimde L₁, L₂ ve L₃ sırasıyla His214, His215 ve Glu267 ligandlarını ifade eder. B0-B6 için bu ligandlardan birinde veya tamamında değişiklik yapılmıştır. Değişiklikler devam eden sayfalarda tartışılmıştır

TS_{PB-int1} sonrasında int1 radikali oluşur (Şekil 5.2). int1’de radikal oksijen (O_d), C1’e atak yapar ve epoksit elde edilir. int1’den epoksitin oluştuğu TS_{int-EP} basamağı önceki kuramsal çalışmalarda HPKA substratı için 8,1 kkal/mol [16], 4NK için ise 10,5 kkal/mol [62] hesaplanmıştır. B0 için bahsedilen bariyer 4,3 kkal/mol’dür. HPKA ve 4NK’de sırasıyla elektron verici ve çekici grupları bulunmasına rağmen enerjideki değişim ihmal edilebilir seviyededir. Dolayısıyla bu basamakta ikincil koordinasyon küresinin bariyer üzerinde substrata oranla daha fazla etkili olduğu söylenebilir.

Doğal enzimde metal merkezinin PB→Ürün basamaklarında *yüksek spin* Fe(III) olduğu belirtilmiştir. B0’da TS_{int-EP} metal merkezi *ara spin* Fe(III) hesaplanmıştır ancak diğer yapılarda elektronik parametreler doğal enzimdekine benzerdir.

Sonuç olarak, ikincil koordinasyon küresinin reaksiyondaki en önemli etkileri;

- Etkin bariyer basamağının değişmesi:* Proton transferi basamakları ikincil koordinasyon küresi yardımı olmadan ilerlediğinde etkin bariyer O_d-O_p kırılma basamağından protonun yakın oksijene transferi basamağına geçer.
- Bariyer enerjileri:* Doğal enzimde yaklaşık 8 kkal/mol olan etkin bariyer B0 için 49,4 kkal/mol’e çıkmıştır. Bununla birlikte tüm bariyerlerde kayda değer artış gözlenir.

iii) *Elektron/proton transferi*: Doğal enzimde reaksiyon başlangıcında tek basamakta gerçekleşen proton ve elektron transferleri B0'da adım adım gerçekleşir.

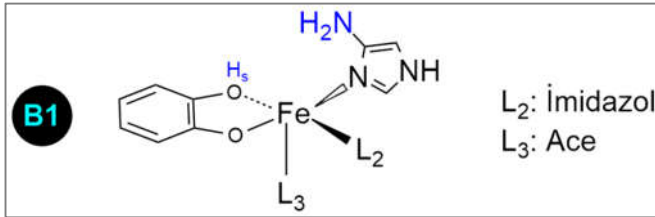
şeklinde sıralanabilir.

B0'dan elde edilen bulgular ikincil koordinasyon küresinin enerji ve elektron/proton transferindeki etkilerini açıkça gösterir. Enzimatik reaksiyonların sentetik kopyalarının oluşturulması hedeflendiğinde, bariyer enerjilerinin düşürülmesinin gerekliliği açıktır.

Ligand tasarımı

His200, yukarıda da bahsedildiği gibi, proton transferi ve yapının stabilize edilmesinde görev alır. Proton transferinde His200, konformasyonel değişiklikler sayesinde düşük enerjili bir yol oluşturur.

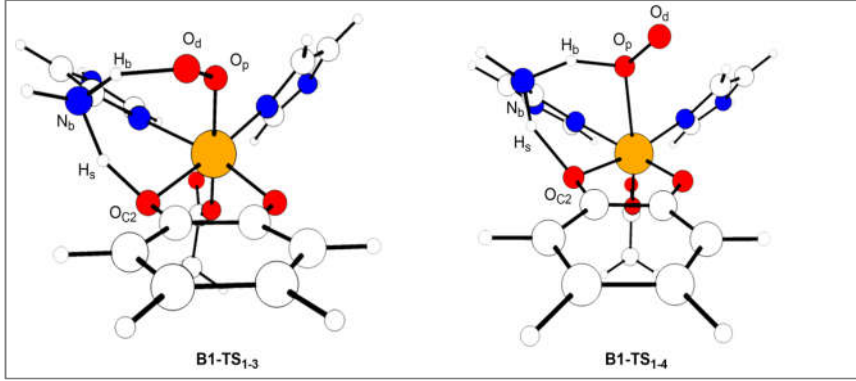
His200'ü taklit etmek amacıyla B1 sisteminde imidazol ligandındaki hidrojenlerden biri NH₂ ile değiştirilmiştir (Şekil 5.3). Aktif merkezde baz görevi üstlenecek bir yapının bulunması ile proton transferi için alternatif bir koordinat oluşturulacağı düşünülmüştür.



Şekil 5.3. B1 sistemi için 1 nolu yapının şematik gösterimi

Substrattan dioksijene proton transferi için iki farklı yol incelenmiştir (Şekil 5.4). Birinci yol, protonun uzak oksijen O_d'ye NH₂ aracılığı ile transfer edilip 3 nolu yapının elde edilmesidir. Sonrasında ise B0'da olduğu gibi TS₃₋₄ ile 1,2 proton göçü gerçekleşir. Reaksiyon koordinatında önce imidazol-NH₃⁺ yapısının oluşması, sonrasında ise imidazol-NH₃⁺'daki protonlardan birinin O_d'ye transferi öngörülmüştür. Ancak, imidazol-NH₃⁺ tüm çabalara rağmen optimize edilememiştir. Bu durum imidazol-NH₃⁺'nın kuvvetli bir asit olması ile açıklanabilir. Bununla birlikte, H_s'nin NH₂'ye, NH₂'deki protonlardan birinin de aynı anda O_d'ye transfer edildiği çift proton transferine ait TS₁₋₃ geçiş yapısı bulunmuştur (Şekil 5.4). 3→TS₃₋₄→4 dönüşümü B0'a göre daha düşük enerjide olsa da tepkime etkin

bariyeri hala bu adıma bağlıdır ve oda koşullarında gerçekleşecek bir tepkime için uygun değildir.

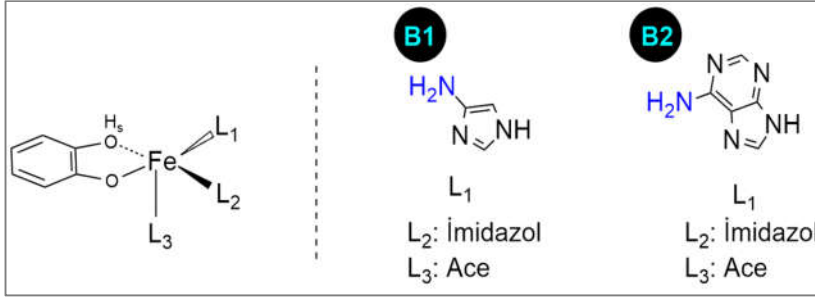


Şekil 5.4. B1 için TS₁₋₃ ve TS₁₋₄ geometrileri

Diğer yol ise substrattan O_p'ye çift proton transferinin gerçekleştiği 1→TS₁₋₄→4 dönüşümüdür. Böylece doğal enzimde termodinamik kuyu olarak tanımlanan düşük enerjili 3 yapısı oluşmadan tepkime devam edebilir.

B0'da 49,4 kkal/mol olan proton transferi basamağı, ligand değişikliği ile B1 için 8,5 kkal/mol olmuştur. B1'de tepkimenin etkin bariyeri 20,5 kkal/mol ile O₂ kırılma basamağı olan TS_{PB-int1}'dedir. Bu bağlamda B1'in doğal enzime benzediği söylenebilir. Dolayısıyla, ligandlar üzerinde yapılacak değişikliklerin ikincil koordinasyon küresi etkilerini taklit edebilmesi noktasında ümit vericidir.

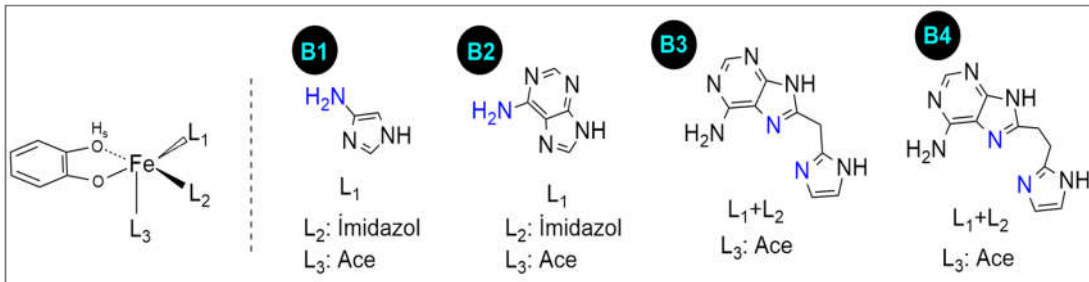
B1'den öğrenilen bilgiler ışığında B2 tasarlanmıştır. B2'de ise baz kuvvetinin reaksiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla B1'deki imidazol-NH₂ ligandı adenin ile değiştirilmiştir (Şekil 5.5). Baz kuvveti farklılığının yanı sıra daha büyük bir yapı olan adeninin sübstrat ve O₂ ile daha kolay hidrojen bağı kuracağı ve tepkimeyi daha kararlı hale getireceği düşünülmüştür.



Şekil 5.5. B1 ve B2 için 1 nolu yapıların şematik gösterimi

B2 için $1 \rightarrow \text{TS}_{1-4} \rightarrow 4$ dönüşümü B1'e göre 1,2 kkal/mol daha fazladır. Proton transferi bariyerindeki değişiklik az olsa da, oksijenin substrata atak yaptığı $\text{TS}_{4-\text{PB}}$ bariyeri 12,6 kkal/mol artmıştır. $\text{TS}_{\text{PB-int1}}$ bariyeri ise 2,4 kkal/mol düşmüştür. Enerji farkları göz önünde bulundurulduğunda, proton transferi basamağı için baz kuvvetinin önemli oranda etkili olmadığı söylenebilir. $\text{TS}_{4-\text{PB}}$ ve $\text{TS}_{\text{PB-int1}}$ basamaklarındaki değişimler ise yapısal parametreler ile açıklanabilir. B1'de $\text{Fe}-\text{O}_{\text{pH}_s} \text{NH}_2$ tarafından daha fazla stabilize edilmiştir. B1 ve B2'de N_b-H_s uzaklıkları sırasıyla 1,913 Å ve 2,041 Å'dur. Öte yandan $\text{TS}_{\text{PB-int1}}$ 'de bahsedilen uzaklıklar sırasıyla 2,436 Å ve 2,069 Å olmuştur. Dolayısıyla TS_{1-4} için baz kuvveti bariyeri önemli oranda etkilemezken, $\text{TS}_{4-\text{PB}}$ ve $\text{TS}_{\text{PB-int1}}$ 'de yapısal etkiler ön plandadır.

Buradan hareketle, doğal enzimdeki His200 konumunun tepkimede etkili olduğu düşünülmüştür. Bir diğer önemli nokta, proteinin ligand ve His200 hareketini sterik etkiler ile sınırlamasıdır. B3 ve B4 sistemlerinde proteinin sterik etkisini taklit etmek amacıyla B2'deki ligandlar sırasıyla $-\text{CH}_2-$ ve $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ köprüleri ile birbirine bağlanmıştır. Bu sayede baz görevi gören adenin ligandının hareketi sınırlandırılmıştır.



Şekil 5.6. B1-B4 için 1 nolu yapıların şematik gösterimi

B3 ve B4 sistemleri için proton transferi bariyeri sırasıyla 12,5 ve 8,9 kkal/mol'dür. B1 ve B2'ye göre TS₁₋₄'teki enerji değişiklikleri kayda değer değildir. Dolayısıyla, 1→4 dönüşümünde yapısal etkilerin bu koordinatlarda baskın olmadığı söylenebilir. Bununla birlikte, TS_{4-PB} ve TS_{PB-int1} bariyer enerjileri düşmüştür. B3 için TS_{PB-int1} bariyeri 12,9 kkal/mol, B4 için TS_{4-PB} ve TS_{PB-int1} bariyerleri ise sırasıyla 3,0 kkal/mol ve 16,8 kkal/mol olmuştur. B3 TS_{4-PB} Gibbs serbest enerjisi negatif hesaplanmıştır (Bkz. Bulgular Bölümü).

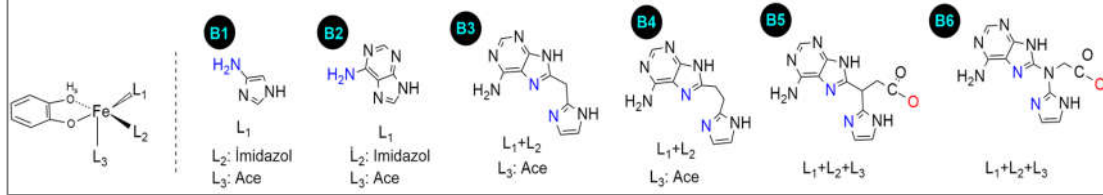
Diğer taraftan, tepkime etkin bariyeri B3 için epoksit oluşma basamağı olan TS_{int1-EP}'tedir. B4-TS_{int1-EP} bariyeri, bir önceki basamağa ait yapı bulunamadığı için hesaplanamamıştır, ancak, yapısal ve elektronik özelliklerin B3-TS_{int1-EP}'e benzemesi sebebiyle B4'te de benzer enerjide bir bariyer olacağı düşünülebilir. İlaveten B1 ve B2'de 1,1 ve 2,1 kkal/mol olan Epoksit→Lakton dönüşümü (TS_{EP-La}), B3 ve B4'te sırasıyla 3,4 ve 22,0 kkal/mol olmuştur. Dolayısıyla, yapısal değişiklikler TS_{4-PB} ve TS_{PB-int1}'i azaltırken TS_{int1-EP} ve TS_{EP-La}'nın artmasını sağlamıştır.

Buraya kadar incelenen en başarılı sistem B3'tür. Her ne kadar B4-TS_{4-PB} enerjisi daha uygun olsa da, B4-TS_{PB-int1} bariyeri B3'e göre daha fazladır. Dolayısıyla sonraki sistemlerde şablon olarak B3 sistemi kullanılmıştır.

Yapısal faktörler göz önünde bulundurulduğunda ikincil koordinasyon küresindeki bir diğer önemli rezidü His248'dir. His248, substrat halkası altında bulunur ve demire koordine Glu267 rezidüsü ile hidrojen bağı kurar. Bu etkileşim sistemi stabilize etmenin yanı sıra, karboksil grubunun yönelimini de etkiler. B0 için 1 ve TS₁₋₃ yapıları (Bulgular, Bkz. Şekil 4.2 ve Bkz. Şekil 4.3) incelendiğinde 1'de substrata yönelen karboksil grubu, TS₁₋₃'te imidazol ligandları ile etkileşmiştir. Buradan hareketle, karboksil yöneliminin kontrol edilmesi ile sistemin daha fazla kararlı olacağı düşünülmüştür. His248'ün rolü karboksilin B3'te oluşturulan çift dişli liganda bağlanması ile taklit edilmiştir ve üç dişli B5 ligandı tasarlanmıştır (Şekil 5.7).

Katalitik sistem tasarımında dikkat edilmesi gereken hususlardan biri de sentez kolaylığıdır. B1-B5 sistemlerinde gerçekleştirdiğimiz ön çalışmaların ümit verici olması neticesinde B5 ligandının sentezlenmesi üzerinde durulmuştur. Ancak B5'teki -CH₂- köprüsünün -NH- ile değiştirilmesinin sentez açısından daha elverişli olacağı anlaşılmıştır. Bu nedenle, B5'teki -CH₂- köprüsü -NH- ile değiştirilmiş ve B6 ligandı çalışılmıştır (Şekil 5.7). B6 için sentez

çalışmaları Ortadoğu Teknik Üniversitesi'nden Doç. Dr. Salih Özçubukçu'nun grubundan Muzaffer Gökçe tarafından yürütülmüştür [104]. Anılan tez çalışmasında da bahsedildiği gibi, deneysel çalışmalara yol gösteren veriler öncelikle bizim teorik hesaplarımız neticesinde ortaya çıkmıştır.



Şekil 5.7. B1-B6 ligandları

B5 ve B6 TS₁₋₄ enerjileri sırasıyla 12,1 ve 7,9 kkal/mol'dür (Çizelge 5.1). Ligandın üç dişli yapıda olması proton transferini etkilememiştir. TS_{4-PB} bariyeri B5 için 8,5 kkal/mol, B6 için ise 3,8 kkal/mol'dür. TS_{PB-int1} enerjileri de B5 ve B6 için sırasıyla 16,7 ve 15,7 kkal/mol'dür. TS_{int1-EP} enerjileri B3'teki 18,7 kkal/mol bariyerine göre bir miktar artarak B5'te 20,2 kkal/mol, B6'da ise 24,1 kkal/mol olmuştur. TS_{EP-La} ise B5 ve B6 için sırasıyla 13,5 ve 19,8 kkal/mol'dür.

Çizelge 5.1. B0-B6 ligand sistemleri için bariyer enerjileri

	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Proton Transferi ^a	49,5	8,5	9,7	12,5	8,9	12,1	7,9
TS _{4-PB}	22,5	12,3	25,3	-8,0	3,1	8,5	3,8
TS _{PB-int1}	18,7	20,5	18,0	9,9	16,8	16,7	15,7
TS _{int1-EP}	4,3	-	-	18,7	-	20,2	24,1
TS _{EP-La}	14,5	1,1	1,9	3,3	21,9	13,5	19,8

^a:B0 için TS₃₋₄, B1-B6 için ise TS₁₋₄ enerjisi verilmiştir.

Tasarlanan sistemlerde en başarılı sonuçlar B3 için elde edilmiştir. Bununla beraber, B5 ve B6 sentez kolaylığı açısından elverişlidir. B5'te etkin bariyer 20,2 kkal/mol, B6'da ise 24,1 kkal/mol ile TS_{int1-EP} basamağıdır (Çizelge 5.1). Sonuç olarak, ikincil koordinasyon küresi etkileri tasarlanan B1-B6 sistemlerinde taklit edilmeye çalışılmıştır. İkincil koordinasyon küresinin olmadığı B0'daki etkin bariyer 49,5 kkal/mol'den B3'te 18,7, B5 ve B6'da ise

Çizelge 5.2. 1 nolu yapı için seçilmiş açılar ile TS₁₋₃, TS₃₋₄ ve TS₁₋₄ rölatif enerjileri (kkal/mol)

	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
TS ₁₋₃	25,4	10,0	3,7	13,3	0,7	4,4	-0,1
TS ₃₋₄	<u>49,5</u>	41,6	45,5	31,7	40,8	16,4	30,2
TS ₁₋₄	-	<u>8,5</u>	<u>9,7</u>	<u>12,5</u>	<u>8,9</u>	<u>12,1</u>	<u>7,9</u>
1 için seçilmiş yapısal ve elektronik parametreler							
$\angle(\text{O}_{\text{C2}}\text{--H}_{\text{s}}\text{--O}_{\text{d}})$	148,3	86,9	80,3	92,4	79,1	79,9	84,0
$\angle(\text{N}_{\text{b}}\text{--H}_{\text{b}}\text{--O}_{\text{d}})$	-	137,4	173,3	143,9	174,2	172,4	153,7
$\angle(\text{N}_{\text{b}}\text{--H}_{\text{b}}\text{--O}_{\text{p}})$	109,0	121,1	155,1	143,9	155,6	152,6	153,7
$\angle(\text{O}_{\text{C2}}\text{--H}_{\text{s}}\text{--N}_{\text{b}})$	-	149,8	147,8	151,6	148,8	151,6	141,4
$r(\text{O}_{\text{d}}\text{--H}_{\text{b}})$	-	2,214	1,712	2,554	1,629	1,723	1,854
$r(\text{N}_{\text{b}}\text{--H}_{\text{s}})$	-	1,714	1,871	1,661	1,717	1,690	1,933
SY(O _p)	-0,368	-0,225	-0,195	-0,316	-0,282	-0,248	-0,117
DS(Fe)	1,14	1,20	1,24	1,19	1,14	1,17	1,35
DS(O ₂)	0,86	0,80	0,76	0,81	0,86	0,83	0,65
TS ₁₋₄ için seçilmiş yapısal ve elektronik parametreler							
$\angle(\text{N}_{\text{b}}\text{--H}_{\text{b}}\text{--O}_{\text{p}})$	-	152,3	159,2	157,1	155,0	153,3	157,9
$\angle(\text{O}_{\text{C2}}\text{--H}_{\text{s}}\text{--N}_{\text{b}})$	-	147,6	157,7	156,1	156,0	157,1	157,9
$r(\text{O}_{\text{d}}\text{--H}_{\text{b}})$	-	1,259	1,182	1,219	1,434	1,192	1,196
$r(\text{N}_{\text{b}}\text{--H}_{\text{s}})$	-	1,122	1,158	1,177	1,295	1,192	1,204
DS(Fe)		1,19	1,18	1,19	1,18	1,11	1,18
DS(O ₂)		0,81	0,82	0,81	0,82	0,89	0,82
1→TS ₁₋₄ değişiminde seçilmiş yapısal parametreler							
$\Delta\angle(\text{N}_{\text{b}}\text{--H}_{\text{b}}\text{--O}_{\text{d}})$	-	31,2	4,1	13,2	-0,6	0,7	4,2
$\Delta\angle(\text{O}_{\text{C2}}\text{--H}_{\text{s}}\text{--N}_{\text{b}})$	-	-2,2	9,9	4,5	7,2	5,5	16,5
$\Delta r(\text{O}_{\text{d}}\text{--H}_{\text{b}})$	-	-0,955	-0,530	-1,335	-0,195	-0,531	-0,658
$\Delta r(\text{N}_{\text{b}}\text{--H}_{\text{s}})$	-	-0,592	-0,713	-0,484	-0,422	-0,498	-0,729

1→4 dönüşümü için etkin bariyerler altı çizgili verilmiştir. DS orbital doluluk sayısını, SY spin yoğunluğunu belirtir. Açılar derece, bağ uzunlukları ise Ångström cinsinden verilmiştir.

Her ne kadar enerji değişikliğinin sebebi aydınlatılamasa da ligand tasarımı ile ilgili çıkarımlar yapılabilir. Tüm sistemlerde 1→TS₁₋₄→4 yolunun bulunması ve enerjilerin düşük olması His200 rolünün aktif merkezde taklit edilebileceğini gösterir.

Perokso köprüsü oluşumu

Perokso köprüsü O_d 'nin substrat halkasına atak yapması ile kurulur. 4, TS_{4-PB} ve PB yapıları için spin yoğunlukları ve TS_{4-PB} rölatif enerjileri Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. TS_{4-PB} ve PB için spin yoğunlukları ile TS_{4-PB} rölatif enerjileri (kkal/mol)

	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
TS_{4-PB}	22,5	12,3	25,3	-8,0	3,1	8,5	3,8
4							
Fe	4,178	3,860	4,181	4,144	4,189	4,142	4,173
O_p	0,074	-0,216	0,263	-0,223	0,057	-0,214	0,082
O_d	0,243	-0,657	0,084	-0,743	0,016	-0,749	0,263
Halka	-0,532	0,404	-0,529	0,082	-0,553	0,093	-0,536
TS_{4-PB}							
Fe	4,070	4,116	4,119	3,790	4,090	3,827	4,081
O_p	0,030	0,021	0,016	-0,111	0,022	0,004	0,015
O_d	-0,109	-0,165	-0,165	-0,473	-0,096	-0,144	-0,186
Halka	-0,481	-0,488	-0,503	0,295	-0,531	-0,018	-0,447
4 $\rightarrow$ TS_{4-PB} değişimi							
Fe	-0,108	0,256	-0,062	-0,354	-0,099	-0,315	-0,092
O_p	-0,044	0,237	-0,247	0,112	-0,035	0,218	-0,067
O_d	-0,352	0,492	-0,249	0,270	-0,112	0,605	-0,449
Halka	0,051	-0,892	0,026	0,213	0,022	-0,111	0,089
Toplam Değişim	0,555	1,877	0,584	0,949	0,268	1,249	0,697
PB							
Fe	3,774	3,770	3,771	3,754	3,745	3,752	3,756
O_p	0,012	0,017	0,013	0,013	0,016	0,013	0,013
O_d	0,004	0,007	0,007	0,005	0,009	0,005	0,006
Halka	-0,017	0,003	-0,003	0,005	0,026	-0,012	-0,010

4'ün elektronik yapısı çalışılan sistemler için farklılık gösterir. Halka üzerinde B3 ve B5'te spin yoğunluğu sıfıra yakındır. O_2 'de ise eşleşmemiş bir elektron olduğu görülür. Öte yandan

diğer sistemler için substrat üzerinde, substrat oksijenleri de dahil edildiğinde, ~ 1 spin yoğunluğu bulunur. B0, B2, B6 için bu durumda O_2 üzerinde kısmi spin yoğunluğu gözlenirken, B1’de O_2 üzerinde bir elektron vardır. B4’te ise O_2 spin yoğunluğu sıfırdır. Sonuç olarak, radikalik merkez B3 ve B5’te O_2 ’de, B0, B2, B4 ve B6’da substratta, B1’de ise hem substrat hem O_2 ’dedir. B1’de demir merkezi bununla uyumlu olarak Fe(II)’dir. B3 ve B5 için substratta radikalik merkez bulunmaması, bu sistemlerde substrat indirgemesinin henüz gerçekleşmediği anlamına gelir. B1, 4’te iki radikalik merkez bulundurması sebebiyle doğal enzim merkezine benzer.

4 $\rightarrow$ TS_{4-PB} dönüşümünde gerçekleşen spin yoğunluğundaki değişimler TS_{4-PB} bariyerleri ile doğrudan ilişkili değildir. Spin yoğunluğu değişiminin en az olduğu B0 ve B4 sistemleri için TS_{4-PB} enerjisi sırasıyla 22,5 ve 3,1 kkal/mol’dür. Orbital doluluklarındaki değişimlerde de benzer bir sonuç çıkarılabilir (Çizelge 5.4).

B0 ve doğal merkez karşılaştırmasında elektron transferlerinin B0’da *stepwise*, doğal enzimde ise *concerted* olduğu söylenmişti. B3 ve B5 bu açıdan doğal enzim merkezine benzer. Bununla beraber, Çizelge 5.5’ten de anlaşılacağı üzere, demir ve dioksijenin indirgendiği basamaklar ya da indirgenme sıraları TS_{4-PB} enerjisi üzerinde etkili değildir.

Çizelge 5.4. 4, TS_{4-PB} ve PB için orbital dolulukları ile TS_{4-PB} rölatif enerjileri (kkal/mol)

	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
TS _{4-PB}	22,5	12,3	25,3	-8,0	3,1	8,5	3,8
4							
O_2	2,00	0,58	2,00	0,83	2,00	0,88	2,00
Substrat	0,74	1,42	0,81	2,00	0,57	2,00	0,80
Fe	1,26	2,00	1,19	1,17	1,43	1,12	1,20
TS _{4-PB}							
O_2	2,00	2,00	2,00	1,76	2,00	1,92	2,00
Substrat	0,37	0,46	0,48	0,24	0,41	0,08	0,42
Fe	1,63	1,54	1,52	2,00	1,59	2,00	1,58

4 $\rightarrow$ PB dönüşümündeki geometrik değişiklikler ile TS_{4-PB} enerjisi arasında da net bir ilişki kurulamamıştır. Örneğin B0 ve B6 enerjileri sırasıyla 22,5 ve 3,8 kkal/mol’ken geometrik

değişimler benzerdir. Sonuç olarak elektronik yapı ve geometrideki değişimler ile TS_{4-PB} enerjileri arasında özgün bir bağlantı kurulamamıştır.

Çizelge 5.5. B1-B6 için demir ve dioksijende indirgenmenin gerçekleştiği durağan noktalar

	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Fe	TS _{4-PB} , PB	4 ve PB	TS _{4-PB} , PB	TS _{4-PB}	4, TS _{4-PB} , PB	TS _{4-PB}	TS _{4-PB} , PB
O ₂	3	TS _{4-PB}	4	TS _{4-PB} , PB	4	TS _{4-PB} , PB	4

İndirgenmenin çoğunlukla tamamlandığı basamaklar altı çizili verilmiştir. B1’de demir 4 ve PB ara ürünlerinde olmak üzere iki kez indirgenmiştir.

Dioksijen bağ kırılması

Perokso köprüsü tüm sistemler için +2 değerlikte demir bulundurur. Spin yoğunlukları demirde 3,7, O_p, O_d ve substrat halkasında ise yaklaşık sıfırdır. PB ve TS_{PB-int1} için O_d–O_p ve O_d–C2 bağ dereceleri Çizelge 5.6’da verilmiştir. B0-B6 PB için bağ dereceleri benzerdir. O_d–O_p bağ derecesi tekli bağ değerine karşılık gelirken, O_d–C2 bağı tekli bağ için görülen değerden azdır. Dolayısıyla O_d–C2 bağı O_d–O_p’ye göre daha zayıftır.

Çizelge 5.6. PB ve TS_{PB-int1} için seçilmiş bağ dereceleri ile TS_{PB-int1} rölatif enerjileri (kkal/mol)

	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
TS _{PB-int1}	18,7	20,5	18,0	9,9	16,8	16,7	15,7
PB							
BD(O _d –O _p)	0,978	0,984	0,980	0,974	0,976	0,978	0,978
BD(O _d –C1)	0,721	0,730	0,718	0,732	0,718	0,727	0,726
TS _{PB-int1}							
BD(O _d –O _p)	0,675	0,444	0,413	0,434	0,676	0,668	0,025
BD(O _d –C1)	0,826	0,968	0,936	0,992	0,821	0,835	0,974

Perokso köprüsünde C₂–O_d bağının kurulması ile substrat okside olur. TS_{PB-int1}’de O_p–O_d σ* orbitaline elektron transferi gerçekleşir ve bağ zayıflar. Bağ dereceleri bununla uyumlu olarak azalır (Çizelge 5.6). En düşük TS_{PB-int1} bariyeri B3 yapısı için hesaplanmıştır. Bu yapıda –CH₂– grubu aracılığıyla iki ligand birbirine bağlanmıştır. –CH₂CH₂– grubunun olduğu B4 ile üç dişli B5 ve B6 için ise enerjiler benzerdir ve yaklaşık 16 kkal/mol’dür. B0, B4, B5 ve B6’da O_d ve O_p üzerindeki spin yoğunluğu halkaya göre daha azdır. Halkadaki

elektron yoğunluğu radikal merkezin halka aracılığı ile stabilize edildiğini gösterir. B1, B2 ve B3'te ise bunun tersi bir durum gözlenir. O_d ve O_p üzerinde yaklaşık 1 spin yoğunluğu bulunurken halka spin yoğunluğu sıfıra yakındır (Çizelge 5.7). Öte yandan, bu iki grup için bağ dereceleri incelendiğinde, oksijen üzerinde elektron yoğunluğu görülen B1, B2 ve B3 için bağın kırılmaya daha yakın olduğu söylenebilir. Dolayısıyla B1, B2 ve B3 geç geçiş yapısı olarak nitelendirilebilir. Orbital dolulukları da bağ dereceleri ve spin yoğunlukları ile benzer sonuç verir. Bununla beraber, B1-B6 $TS_{PB-int1}$ enerji bariyerlerinin birbirine yakın olması sebebiyle, geometri ve elektronik yapıdaki değişiklikler ile enerji arasında belirgin bir ilişki kurulamamıştır.

Çizelge 5.7. $TS_{PB-int1}$ için seçilmiş atomlara ait spin yoğunlukları ve bağ uzunlukları ile $TS_{PB-int1}$ rölatif enerjileri (kkal/mol)

	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
$TS_{PB-int1}$	18,7	20,5	18,0	9,9	16,8	16,7	15,7
$TS_{PB-int1}$							
SY(O_d)	-0,154	-0,542	-0,594	-0,557	-0,165	-0,172	-0,224
SY(O_p)	-0,101	-0,241	-0,245	-0,228	-0,105	-0,089	-0,151
SY(Halka)	-0,420	-0,008	0,034	-0,001	-0,415	-0,412	-0,329
$r(C1-O_d)$	1,501	1,442	1,488	1,424	1,503	1,492	1,488
$\Delta r(C1-O_d)$	0,069	0,122	0,082	0,138	0,070	0,072	0,088
$r(O_d-O_p)$	1,702	2,022	2,347	2,036	1,709	1,717	1,810
$\Delta r(O_d-O_p)$	0,228	0,549	0,870	0,557	0,225	0,239	0,332
$r(Fe-O_p)$	2,166	2,197	2,334	2,134	2,175	2,139	2,113

SY spin yoğunluğunu belirtir. Bağ uzunlukları Ångström cinsinden verilmiştir.

Epoksit oluşumu

$TS_{int1-EP}$, B1 ve B2 için tek nokta hesabının yapıldığı UB3LYP+D3//cc-pVTZ teorik seviyede negatif bariyer enerjisine sahiptir. Optimizasyon seviyesinde sırasıyla 39,2 ve 29,3 kkal/mol hesaplanan $TS_{int1-EP}$ bariyeri tek nokta hesabının hatalı olması sebebiyle negatif değerdedir (Bkz. Bulgular Bölümü). B4- $TS_{int1-EP}$ için ise int1'in optimize edilememesi neticesinde bariyer hesaplanamamıştır. Dolayısıyla epoksit oluşumunda yalnızca B0, B3, B5 ve B6 değerlendirilmiştir.

B0'da 4,3 kkal/mol olan TS_{int1-EP} bariyeri B3, B5 ve B6 da sırasıyla 18,7, 20,2 ve 24,1 kkal/mol'dür. int1'e göre geçiş yapısı koordinatındaki (halka atomları ve O_d) geometrik dönüşümler dört sistem için de benzerdir. Ancak, Fe–O_p bağ uzunlukları B5 ve B6'da yaklaşık 0,2 Å daha uzundur. B0 ve B3'te bu bağ uzunluğunun benzer, ancak bariyer enerjilerinin farklı olması (sırasıyla 18,7 ve 9,9 kkal/mol), Fe–O_p'nin TS bariyerinin değişmesinde etkin rol almadığını gösterir.

Bahsedilen sistemlerdeki en önemli fark B0'ın *ara spin*, B3, B5 ve B6'nın ise *yüksek spin* demir merkezi bulundurmasıdır (Çizelge 5.8). Bunun yanında, B3, B5 ve B6'da demir orbitallerinden biri sırasıyla 1,20, 1,20 ve 1,33 doluluktadır. Dolayısıyla B0'da +3 değerlikli olan metal merkezi B3, B5 ve B6'da Fe(II/III) olarak tanımlanabilir. Önceki geçiş yapılarında TS bariyeri üzerinde etkisi olmayan demir elektronik yapısı TS_{int1-EP}'te önemlidir. Öte yandan, B0-int1'de *yüksek spin* d⁵ olan demir merkezi B3, B5 ve B6'da *ara spin*'dir. B0-int1'de demir +2/+3 değerlikte iken, B3, B5 ve B6'da +2 değerliktedir.

Epoksit elektronik yapısı B0-B6 için benzerdir. Substrat halkası üzerinde yarım dolu bir orbital ile *yüksek spin* d⁵ demir merkezi bulunur.

Çizelge 5.8. TS_{int1-EP} rölatif enerjileri (kkal/mol) ve seçilmiş atomlar için spin yoğunlukları

	B0	B3	B5	B6
TS _{int1-EP}	4,3	18,7	20,2	24,1
TS _{int1-EP}				
Fe	2,860	4.205	3.967	3.778
O _d	0,540	-0.496	-0.522	0.501
O _p	0,057	0.191	0.422	-0.422
Halka	0,384	-0.324	-0.355	0.316

Lakton oluşumu

TS_{Ep-La} bariyeri B0, B1-B3 ve B4-B6 olmak üzere üç grupta incelenmiştir. B0'da 14,5 kkal/mol, B1-B3'te yaklaşık 2 kkal/mol, B4-B6 için ise $\geq 13,5$ kkal/mol TS bariyerleri hesaplanmıştır. B1-B6'da *yüksek spin* d⁵ demir bulunur. B0'da ise demir d⁶ *ara spin*dedir ve diğer sistemlerden farklıdır. B0'ın yapısal özellikler itibariyle B1-B3 sistemlerine

benzemesine rağmen enerjilerdeki farklılık TS_{Ep-La} 'nın metal indirgenme basamağına duyarlı olduğunu gösterir.

B1-B3 ve B4-B6 sistemleri için elektronik yapı benzer olsa da, geometrik parametreler değişiklik gösterir (Çizelge 5.9). B4-B6'da C6–C1 bağı B1-B3'e göre $>0,1 \text{ Å}$ daha kısadır. Fe–O_p ise B1-B3'e göre $>0,1 \text{ Å}$ daha uzundur. Epoksit→ TS_{Ep-La} dönüşümünde Fe–O_{C1} ve Fe–O_{C2} bağ uzunluklarındaki değişimler de B4-B6'da B1-B3'e göre daha fazladır. Dolayısıyla B0 elektronik yapı, B1-B3 ve B4-B6 sistemleri ise yapısal farklılıklar nedeniyle birbirlerinden ayrılır.

Diğer taraftan, C1–Fe–O_p açısı B4-B5 için yaklaşık 70° iken, B6'da B1-B3'e benzerdir ve yaklaşık 90 derecedir. Baz--O_p etkileşimi B1-B5 için benzer uzaklıklarda gerçekleşir. B6'da ise baz O_{C2} ile etkileşmiştir ve O_p'den diğer sistemlere göre uzaktır. Bu koordinatlardaki değişimlerin TS enerjisi üzerinde baskın bir etkisi olmayabilir.

Çizelge 5.9. TS_{Ep-La} için B0-B6'da seçilmiş geometrik parametreler ve rölatif enerjiler (kkal/mol)

	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
TS_{Ep-La}	14,5	1,1	1,9	3,3	21,9	13,5	19,8
TS_{Ep-La}							
r(C6–C1)	1,737	1,740	1,715	1,752	1,566	1,608	1,628
r(Fe–O _p)	1,901	1,908	1,897	1,898	2,011	1,986	2,188
$\Delta r(\text{Fe-O}_{C1})$	-0,066	-0,078	-0,032	+0,011	+0,237	+0,242	+0,111
$\Delta r(\text{Fe-O}_{C1})$	+0,070	-0,058	-0,074	-0,120	+0,120	+0,126	+0,080
r(NH ₂ –O _p)	-	1,724	1,642	1,681	1,684	1,733	2,107
$\angle(\text{C1-Fe-O}_p)$	99,0	95,4	98,9	92,8	68,8	67,6	86,1
Fe İndirgenme Basamağı	+2	+3	+3	+3	+3	+3	+3

Açılar derece, bağ uzunlukları ise Ångström cinsinden verilmiştir

Sonuç olarak, TS_{Ep-La} enerjisi B0'da demirin değerliğine bağlıyken B1-B6 için yapısal değişikliklerden etkilenir. Her ne kadar B4-B6 enerjileri B1-B3'ten yüksek olsa da, oda koşullarında gerçekleşebilecek bir tepkime için kabul edilebilir değerlerdedir.

6. SONUÇ

Bu çalışmada HPKD enzim merkezinde yapılan ligand değişiklikleriyle ikincil koordinasyon küresi etkilerinin taklit edilmesi hedeflendi. Altı farklı ligand sistemi tasarlandı ve bu sistemler için doğal enzim HPKD reaksiyon mekanizması DFT ile çalışıldı. Ara ürünler ve geçiş yapıları bulunarak tepkime enerji profilleri oluşturuldu. Yapısal ve elektronik özellikler incelendi.

Doğal enzim tepkime mekanizmasındaki en önemli ikincil koordinasyon küresi rezidüsü His200'dür. His200 ara ürün ve geçiş yapılarını hidrojen bağları aracılığı ile kararlı hale getirir. Ayrıca, reaksiyon başlangıç basamaklarında substrattan dioksijene proton transferi gerçekleştirilerek asit/baz görevi de üstlenir. Önceki kuramsal çalışmalarda proton transferi bariyerinin 6,5 kkal/mol olduğu belirtilmiştir. Burada, ikincil koordinasyon küresinin olmadığı B0 ligand sistemi için ise proton transfer bariyeri 49,5 kkal/mol olarak hesaplandı. Sonraki adımlara ait bariyer enerjilerinin de doğal enzime göre arttığı gözlemlendi.

B1 ve B2 ligandları enzim merkezinde asit/baz görevini üstlenecek şekilde tasarlandı. B1'de ekvatoryal imidazol ligandlarından birinde, karbona bağlı hidrojen NH_2 ile değiştirilerek imidazol- NH_2 ligandı oluşturuldu. B2'de ise daha bazik bir yapı olan adenin imidazol- NH_2 'nin yerine kullanıldı. Yapılan değişiklik neticesinde proton transferi basamakları B1 ve B2 için sırasıyla 8,5 ve 9,7 kkal/mol olarak hesaplandı. Etkin bariyerler B1'de 20,5 kkal/mol ile dioksijenin substrata atak yaptığı $\text{TS}_{4\text{-PB}}$, B2'de ise 25,3 kkal/mol ile dioksijenin kırıldığı $\text{TS}_{\text{PB-int1}}$ basamağı için bulundu.

Bir sonraki adımda proteinin ligandlar üzerindeki sterik etkileri taklit edilmeye çalışıldı. Bu amaçla B3 ve B4 ligand sistemleri tasarlandı. Ekvatoryal ligandlar B3 ve B4'te sırasıyla $-\text{CH}_2-$ ve $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ grupları ile birbirlerine bağlandı ve tepkime mekanizması çalışıldı. Bu değişiklik neticesinde, B1 ve B2'ye göre, proton transferi enerjilerinde önemli miktarda değişiklik olmazken $\text{TS}_{4\text{-PB}}$ ve $\text{TS}_{\text{PB-int1}}$ enerjilerinin düştüğü gözlemlendi. B3- $\text{TS}_{\text{PB-int1}}$ 9,9 kkal/mol, B4- $\text{TS}_{4\text{-PB}}$ 3,1 kkal/mol, ve B4- $\text{TS}_{\text{PB-int1}}$ 16,8 kkal/mol hesaplandı. $\text{TS}_{4\text{-PB}}$ ve $\text{TS}_{\text{PB-int1}}$ enerjilerinin azalması ile birlikte B3 için etkin bariyer 18,7 kkal/mol ile $\text{TS}_{\text{PB-int1}}$, B4 için ise 21,9 kkal/mol ile $\text{TS}_{\text{Ep-La}}$ basamağında hesaplandı.

Doğal enzimde demire bağlı karboksil grubunun hareketi His248 rezidüsü ile sınırlandırılmıştır. His248, karboksil grubu ile hidrojen bağı yaparak karboksilin yönelimini kontrol eder. His248'in taklit edilmesi amacıyla B5 ve B6 sistemleri oluşturuldu. İki ligand sistemi için de karboksilat grubu ekvatoryal ligandlara kovalent bağlandı ve üç dışlı ligandlar tasarlandı. Karboksil-ligand kovalent bağı B5'te karbon atomu, B6'da ise azot atomu aracılığı ile kuruldu.

İki dışlı ligandan üç dışlı liganda geçişte meydana gelen değişikliklerin bariyer enerjilerinde önemli oranda etkilemediği görüldü. B5 ve B6 için $TS_{int1-EP}$ enerjileri sırasıyla 20,2 ve 24,1 kkal/mol, TS_{EP-La} ise 13,5 ve 19,8 kkal/mol hesaplandı.

B1, B2, B3 sistemlerinde enerjiler TS_{EP-La} enerjileri sırasıyla 1,1, 1,9 ve 3,3 kkal/mol'dür. Ligand serbestliğinin azaltılması TS_{4-PB} ve $TS_{PB-int1}$ enerjilerinin düşmesine neden olurken, $TS_{int1-EP}$ ve TS_{EP-La} enerjileri önemli derecede artmıştır. Bu çalışmayı takip edecek araştırmalar farklı serbestlik derecesine sahip ligand tasarımları ile gerçekleştirilebilir. Bu sayede protein ortamında oluşturulan ideal serbestlik taklit edilebilir.

Çalışma kapsamında katekol ve dioksijen etkileşimi ekstradiol reaksiyon mekanizması için incelenmiştir. Ancak tepkimenin izleyebileceği diğer yollar araştırılmamıştır. Ligand değişiklikleri farklı son ürünlerin oluşmasını tetikleyebilir. Bunun yanında, doğal enzimde His200'ün Asn ile değiştirilmesi sonucunda ekstradiol tepkimenin intradiol dönüştüğü de bilinmektedir. Burada yapılan ligand değişiklikleri de benzer sonuçlar doğurabilir. B1-B6 ligand sistemlerinin HPKD ekstradiol tepkime mekanizmasını izlediği varsayılmıştır.

HPKD ekstradiol enzimi için ikincil koordinasyon küresi etkilerinin ligand tasarımı ile birincil koordinasyon merkezinde taklit edilmesine yönelik sonuçlar ümit vericidir. Protein rezidülerinin olmadığı B0'da 49,5 kkal/mol olan etkin bariyer B1-B6 sistemlerinde sırasıyla 20,5, 25,3, 18,7, 21,9, 20,2 ve 24,1'e düşürülmüştür. Tasarlanan sistemlerden en başarılısı B3 ligand sistemidir. Bununla beraber, B5 ve B6 sentez kolaylığı açısından elverişlidir.

KAYNAKLAR

1. Ferrier, D.R. (2017). *Biochemistry*. Philadelphia: Wolters Kluwer, 53-69.
2. Nelson, D. L., Cox, M. M. and Lehninger, A. L. (2019). *Lehninger principles of biochemistry*. New York: W.H. Freeman, 183-220.
3. Werner, A. (1912). Über die raumisomeren Kobaltverbindungen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 386(1-2), 1-272.
4. Shook, R. L. and Borovik, A. S. (2010). Role of the secondary coordination sphere in metal-mediated dioxygen activation. *Inorganic Chemistry*, 49(8), 3646-3660.
5. Kovaleva, E. G., Rogers, M. S. and Lipscomb, J. D. (2015). Structural basis for substrate and oxygen activation in homoprotocatechuate 2, 3-dioxygenase: roles of conserved active site histidine 200. *Biochemistry*, 54(34), 5329-5339.
6. Kovaleva, E. G. and Lipscomb, J. D. (2012). Structural basis for the role of tyrosine 257 of homoprotocatechuate 2, 3-dioxygenase in substrate and oxygen activation. *Biochemistry*, 51(44), 8755-8763.
7. Jameson, G. B., Molinaro, F. S., Ibers, J. A., Collman, J. P., Brauman, J. I., Rose, E. and Suslick, K. S. (1978). Structural changes upon oxygenation of an iron (II)(porphyrinato)(imidazole) complex. *Journal of the American Chemical Society*, 100(21), 6769-6770.
8. Collman, J. P., Brauman, J. I., Doxsee, K. M., Halbert, T. R., Bunnenberg, E., Linder, R. E., G. N. LaMar, Gaudio, J. D., Lang, G. and Spartalian, K. D. (1980). Synthesis and characterization of "tailed picket fence" porphyrins. *Journal of the American Chemical Society*, 102(12), 4182-4192.
9. Collman, J. P., Brauman, J. I., Collins, T. J., Iverson, B. and Sessler, J. L. (1981). The "pocket" porphyrin: a hemoprotein model with lowered carbon monoxide affinity. *Journal of the American Chemical Society*, 103(9), 2450-2452.
10. Yeh, C. Y., Chang, C. J. and Nocera, D. G. (2001). "Hangman" porphyrins for the assembly of a model heme water channel. *Journal of the American Chemical Society*, 123(7), 1513-1514.
11. Kitajima, N., Komatsuzaki, H., Hikichi, S., Osawa, M. and Moro-oka, Y. (1994). A monomeric side-on peroxo manganese (III) complex: Mn (O₂)(3, 5-iPr₂pzH)(HB (3, 5-iPr₂pz) 3). *Journal of the American Chemical Society*, 116(25), 11596-11597.
12. Groce, S. L., Miller-Rodeberg, M. A. and Lipscomb, J. D. (2004). Single-turnover kinetics of homoprotocatechuate 2, 3-dioxygenase. *Biochemistry*, 43(48), 15141-15153.
13. Miller, M. A. and Lipscomb, J. D. (1996). Homoprotocatechuate 2, 3-dioxygenase from *Brevibacterium fuscum* a dioxygenase with catalase activity. *Journal of Biological Chemistry*, 271(10), 5524-5535.

14. Groce, S. L. and Lipscomb, J. D. (2005). Aromatic ring cleavage by homoprotocatechuate 2, 3-dioxygenase: Role of His200 in the kinetics of interconversion of reaction cycle intermediates. *Biochemistry*, 44(19), 7175-7188.
15. Christian, G. J., Ye, S. and Neese, F. (2012). Oxygen activation in extradiol catecholate dioxygenases—a density functional study. *Chemical Science*, 3(5), 1600-1611.
16. Dong, G., Shaik, S. and Lai, W. (2013). Oxygen activation by homoprotocatechuate 2, 3-dioxygenase: A QM/MM study reveals the key intermediates in the activation cycle. *Chemical Science*, 4(9), 3624-3635.
17. Hückel, E. (1931). Quantentheoretische beiträge zum benzolproblem. *Zeitschrift für Physik*, 72(5-6), 310-337.
18. Balci, M. (2012). *Organik kimya : reaksiyon mekanizmalari*. Ankara: Türkiye Bilimler Akademisi, 1-71.
19. Bugg, T. D. (2003). Dioxygenase enzymes: catalytic mechanisms and chemical models. *Tetrahedron*, 59(36), 7075-7101.
20. Vaillancourt, F. H., Bolin, J. T. and Eltis, L. D. (2006). The ins and outs of ring-cleaving dioxygenases. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 41(4), 241-267.
21. Dagley, S. (1986). Biochemistry of aromatic hydrocarbon degradation in Pseudomonas. *The Bacteria*, 10, 527-556.
22. Gibson, D.T. (1984). *Microbial degradation of organic compounds: Microbiology series 13*. New York, N.Y.: Dekker, 71-75.
23. Mason, H. S. (1957). Mechanisms of oxygen metabolism. *Science*, 125(3259), 1185-1188.
24. Guengerich, F. P. and Yoshimoto, F. K. (2018). Formation and cleavage of C–C bonds by enzymatic oxidation–reduction reactions. *Chemical Reviews*, 118(14), 6573-6655.
25. Wackett, L. P. (1990). Toluene dioxygenase from Pseudomonas putida. *Methods in Enzymology*, 188, 39-45.
26. Heiss, G., Stolz, A., Kuhm, A. E., Müller, C., Klein, J., Altenbuchner, J., & Knackmuss, H. J. (1995). Characterization of a 2, 3-dihydroxybiphenyl dioxygenase from the naphthalenesulfonate-degrading bacterium strain BN6. *Journal of Bacteriology*, 177(20), 5865-5871.
27. Nolan, L. C. and O'Connor, K. E. (2008). Dioxygenase-and monooxygenase-catalysed synthesis of cis-dihydrodiols, catechols, epoxides and other oxygenated products. *Biotechnology Letters*, 30(11), 1879-1891.
28. Sono, M., Roach, M. P., Coulter, E. D. and Dawson, J. H. (1996). Heme-containing oxygenases. *Chemical Reviews*, 96(7), 2841-2888.

29. Hegg, E. L. and Jr, L. Q. (1997). The 2-His-1-carboxylate facial triad—an emerging structural motif in mononuclear non-heme iron (II) enzymes. *European Journal of Biochemistry*, 250(3), 625-629.
30. Weatherall, D. J. and Clegg, J. B. (1976). Molecular genetics of human hemoglobin. *Annual Review of Genetics*, 10(1), 157-178.
31. Khalimonchuk, O. and Rödel, G. (2005). Biogenesis of cytochrome c oxidase. *Mitochondrion*, 5(6), 363-388.
32. Omura, T. and Sato, R. (1964). The carbon monoxide-binding pigment of liver microsomes I. Evidence for its hemoprotein nature. *Journal of Biological Chemistry*, 239(7), 2370-2378.
33. Ohlendorf, D. H., Lipscomb, J. D. and Weber, P. C. (1988). Structure and assembly of protocatechuate 3, 4-dioxygenase. *Nature*, 336(6197), 403-405.
34. Han, S., Eltis, L. D., Timmis, K. N., Muchmore, S. W. and Bolin, J. T. (1995). Crystal structure of the biphenyl-cleaving extradiol dioxygenase from a PCB-degrading pseudomonad. *Science*, 270(5238), 976-980.
35. Roach, P. L., Clifton, I. J., Fülöp, V., Harlos, K., Barton, G. J., Hajdu, J., Andersson, I., Schofield, C. and Baldwin, J. E. (1995). Crystal structure of isopenicillin N synthase is the first from a new structural family of enzymes. *Nature*, 375(6533), 700-704.
36. Que Jr, L. and Ho, R. Y. (1996). Dioxygen activation by enzymes with mononuclear non-heme iron active sites. *Chemical Reviews*, 96(7), 2607-2624.
37. Kappock, T. J. and Caradonna, J. P. (1996). Pterin-dependent amino acid hydroxylases. *Chemical Reviews*, 96(7), 2659-2756.
38. Wang, Y., Li, J. and Liu, A. (2017). Oxygen activation by mononuclear nonheme iron dioxygenases involved in the degradation of aromatics. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 22(2-3), 395-405.
39. Koehntop, K. D., Emerson, J. P. and Que, L. (2005). The 2-His-1-carboxylate facial triad: a versatile platform for dioxygen activation by mononuclear non-heme iron (II) enzymes. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 10(2), 87-93.
40. Kovaleva, E. G. and Lipscomb, J. D. (2008). Versatility of biological non-heme Fe (II) centers in oxygen activation reactions. *Nature Chemical Biology*, 4(3), 186.
41. Harayama, S. and Rekik, M. (1989). Bacterial aromatic ring-cleavage enzymes are classified into two different gene families. *Journal of Biological Chemistry*, 264(26), 15328-15333.
42. Miyazawa, D., Mukerjee-Dhar, G., Shimura, M., Hatta, T. and Kimbara, K. (2004). Genes for Mn (II)-dependent NahC and Fe (II)-dependent NahH located in close proximity in the thermophilic naphthalene and PCB degrader, *Bacillus* sp. JF8: cloning and characterization. *Microbiology*, 150(4), 993-1004.

43. Hatta, T., Mukerjee-Dhar, G., Damborsky, J., Kiyohara, H. and Kimbara, K. (2003). Characterization of a novel thermostable Mn (II)-dependent 2, 3-dihydroxybiphenyl 1, 2-dioxygenase from a polychlorinated biphenyl-and naphthalene-degrading *Bacillus* sp. JF8. *Journal of Biological Chemistry*, 278(24), 21483-21492.
44. Gibello, A., Ferrer, E., Martin, M. and Garrido-Pertierra, A. (1994). 3, 4-Dihydroxyphenylacetate 2, 3-dioxygenase from *Klebsiella pneumoniae*, a Mg²⁺-containing dioxygenase involved in aromatic catabolism. *Biochemical Journal*, 301(1), 145-150.
45. Kovaleva, E. G. and Lipscomb, J. D. (2007). Crystal structures of Fe²⁺ dioxygenase superoxo, alkylperoxo, and bound product intermediates. *Science*, 316(5823), 453-457.
46. Adachi, K., Takeda, Y., Senoh, S. and Kita, H. (1964). Metabolism of p-hydroxyphenylacetic acid in *Pseudomonas ovalis*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 93(3), 483-493.
47. Kita, H. (1965). Crystallization and some properties of 3, 4-dihydroxyphenylacetate 2, 3-oxygenase from *Pseudomonas ovalis*. *The Journal of Biochemistry*, 58(2), 116-122.
48. Boldt, Y. R., Sadowsky, M. J., Ellis, L. B., Que, L. and Wackett, L. P. (1995). A manganese-dependent dioxygenase from *Arthrobacter globiformis* CM-2 belongs to the major extradiol dioxygenase family. *Journal of Bacteriology*, 177(5), 1225-1232.
49. Que, L., Widom, J. and Crawford, R. L. (1981). 3, 4-Dihydroxyphenylacetate 2, 3-dioxygenase. A manganese (II) dioxygenase from *Bacillus brevis*. *Journal of Biological Chemistry*, 256(21), 10941-10944.
50. Vetting, M. W., Wackett, L. P., Que, L., Lipscomb, J. D. and Ohlendorf, D. H. (2004). Crystallographic comparison of manganese-and iron-dependent homoprotocatechuate 2, 3-dioxygenases. *Journal of Bacteriology*, 186(7), 1945-1958.
51. Fielding, A. J., Kovaleva, E. G., Farquhar, E. R., Lipscomb, J. D. and Que, L. (2011). A hyperactive cobalt-substituted extradiol-cleaving catechol dioxygenase. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 16(2), 341-355.
52. Fielding, A. J., Lipscomb, J. D. and Que Jr, L. (2012). Characterization of an O₂ adduct of an active cobalt-substituted extradiol-cleaving catechol dioxygenase. *Journal of the American Chemical Society*, 134(2), 796-799.
53. Emerson, J. P., Kovaleva, E. G., Farquhar, E. R., Lipscomb, J. D. and Que, L. (2008). Swapping metals in Fe- and Mn-dependent dioxygenases: evidence for oxygen activation without a change in metal redox state. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(21), 7347-7352.
54. Groce, S. L. and Lipscomb, J. D. (2005). Aromatic ring cleavage by homoprotocatechuate 2, 3-dioxygenase: Role of His200 in the kinetics of interconversion of reaction cycle intermediates. *Biochemistry*, 44(19), 7175-7188.

55. Wang, Y. Z. and Lipscomb, J. D. (1997). Cloning, overexpression, and mutagenesis of the gene for homoprotocatechuate 2, 3-dioxygenase from *Brevibacterium fuscum*. *Protein expression and purification*, 10(1), 1-9.
56. Lipscomb, J. D. (2008). Mechanism of extradiol aromatic ring-cleaving dioxygenases. *Current Opinion In Structural Biology*, 18(6), 644-649.
57. Kovaleva, E. G. and Lipscomb, J. D. (2008). Intermediate in the O–O Bond Cleavage Reaction of an Extradiol Dioxygenase. *Biochemistry*, 47(43), 11168-11170.
58. Meier, K. K., Rogers, M. S., Kovaleva, E. G., Mbughuni, M. M., Bominaar, E. L., Lipscomb, J. D. and Münck, E. (2015). A Long-Lived FeIII-(Hydroperoxo) Intermediate in the Active H200C Variant of Homoprotocatechuate 2, 3-Dioxygenase: Characterization by Mössbauer, Electron Paramagnetic Resonance, and Density Functional Theory Methods. *Inorganic Chemistry*, 54(21), 10269-10280.
59. Mbughuni, M. M., Chakrabarti, M., Hayden, J. A., Bominaar, E. L., Hendrich, M. P., Münck, E. and Lipscomb, J. D. (2010). Trapping and spectroscopic characterization of an FeIII-superoxo intermediate from a nonheme mononuclear iron-containing enzyme. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(39), 16788-16793.
60. Mbughuni, M. M., Chakrabarti, M., Hayden, J. A., Meier, K. K., Dalluge, J. J., Hendrich, M. P., Münck, E. and Lipscomb, J. D. (2011). Oxy intermediates of homoprotocatechuate 2, 3-dioxygenase: facile electron transfer between substrates. *Biochemistry*, 50(47), 10262-10274.
61. Kovaleva, E. G., Neibergall, M. B., Chakrabarty, S., & Lipscomb, J. D. (2007). Finding intermediates in the O₂ activation pathways of non-heme iron oxygenases. *Accounts of Chemical Research*, 40(7), 475-483.
62. Dong, G. and Lai, W. (2014). Reaction mechanism of homoprotocatechuate 2, 3-dioxygenase with 4-nitrocatechol: Implications for the role of substrate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(7), 1791-1798.
63. Liu, Y., Tu, N., Xie, W. and Li, Y. (2017). Theoretical investigation on proton transfer mechanism of extradiol dioxygenase. *The Royal Society of Chemistry Advances*, 7(68), 43197-43205.
64. Georgiev, V., Borowski, T. and Siegbahn, P. E. (2006). Theoretical study of the catalytic reaction mechanism of MndD. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 11(5), 571-585.
65. Groce, S. L. and Lipscomb, J. D. (2003). Conversion of extradiol aromatic ring-cleaving homoprotocatechuate 2, 3-dioxygenase into an intradiol cleaving enzyme. *Journal of the American Chemical Society*, 125(39), 11780-11781.
66. Dong, G. and Lai, W. (2014). Reaction mechanism of homoprotocatechuate 2, 3-dioxygenase with 4-nitrocatechol: Implications for the role of substrate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(7), 1791-1798.
67. Szabo, A. (2012). *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. (2 ed.). Mineola NY: Dover Publications, 108-229.

68. Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3), 864-871.
69. Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4), 1133-1138.
70. Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098.
71. Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12), 8822.
72. Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2), 785.
73. Zhao, Y., Schultz, N. E. and Truhlar, D. G. (2005). Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 123(16), 161103.
74. Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648-5652.
75. Frisch, M. J., G.W.T., Schlegel, H. B.G., Scuseria, E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A., 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, Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., 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. and Fox, D. J. (2016). *Gaussian 09, Revision A.02*. Wallingford CT: Gaussian, Inc.
76. Kohn, W., Becke, A. D. and Parr, R. G. (1996). Density functional theory of electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31), 12974-12980.
77. Parr, R.G. and Yang, W. (1989). *Density Functional theory of atoms and molecules*. New York: Oxford University Press, 47-66.
78. Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785.
79. Christian, G. J., Neese, F. and Ye, S. (2016). Unravelling the molecular origin of the regiospecificity in extradiol catechol dioxygenases. *Inorganic Chemistry*, 55(8), 3853-3864.

80. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. and Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, 132(15), 154104.
81. Zhao, Y. and Truhlar, D. G. (2008). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1-3), 215-241.
82. Dunning, T. H. and Hay, P.J. (1977). *Gaussian basis sets for molecular calculations*, in *methods of electronic structure theory*. H.F. Schaefer (Editor). Boston, MA: Springer US, 1-27.
83. Hay, P. J. and Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1), 270-283.
84. Peng, C. and Bernhard Schlegel, H. (1993). Combining synchronous transit and quasi-newton methods to find transition states. *Israel Journal of Chemistry*, 33(4), 449-454.
85. Dunning, Jr. T.H. (1989). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *Journal of Chemical Physics*, 90(2), 1007-1023.
86. Davidson, E. R. (1996). Comment on "Comment on Dunning's correlation-consistent basis sets". *Chemical Physics Letters*, 260(3-4), 514-518.
87. Miertus, S. and Tomasi, J. (1982). Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes. *Chemical Physics*, 65(2), 239-245.
88. Miertuš, S., Scrocco, E. and Tomasi, J. (1981). Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics*, 55(1), 117-129.
89. Pascual-ahuir, J. L., Silla, E. and Tunon, I. (1994). GEPOL: An improved description of molecular surfaces. III. A new algorithm for the computation of a solvent-excluding surface. *Journal of Computational Chemistry*, 15(10), 1127-1138.
90. Tomasi, J., Mennucci, B. and Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical Reviews*, 105(8), 2999-3094.
91. Vaillancourt, F. H., Barbosa, C. J., Spiro, T. G., Bolin, J. T., Blades, M. W., Turner, R. F. and Eltis, L. D. (2002). Definitive evidence for monoanionic binding of 2, 3-dihydroxybiphenyl to 2, 3-dihydroxybiphenyl 1, 2-dioxygenase from UV resonance Raman spectroscopy, UV/Vis absorption spectroscopy, and crystallography. *Journal of the American Chemical Society*, 124(11), 2485-2496.
92. Georgiev, V., Borowski, T., Blomberg, M. R. and Siegbahn, P. E. (2008). A comparison of the reaction mechanisms of iron-and manganese-containing 2, 3-

- HPCD: an important spin transition for manganese. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 13(6), 929.
93. Carpenter, J. E. (1987). *Extension of Lewis structure concepts to open-shell and excited-state molecular species*. Madison: University of Wisconsin--Madison, 1-80.
 94. Carpenter, J. E. and Weinhold, F. (1988). Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the "different hybrids for different spins" natural bond orbital procedure. *Journal of Molecular Structure: Computational and Theoretical Chemistry*, 169, 41-62.
 95. Foster, A. J. and Weinhold, F. (1980). Natural hybrid orbitals. *Journal of the American Chemical Society*, 102(24), 7211-7218.
 96. Reed, A. E., Weinstock, R. B. and Weinhold, F. (1985). Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 83(2), 735-746.
 97. Reed, A. E. and Weinhold, F. (1985). Natural localized molecular orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 83(4), 1736-1740.
 98. Reed, A. E., Curtiss, L. A. and Weinhold, F. (1988). Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 88(6), 899-926.
 99. Weinhold, F. and Carpenter, J. E. (1988). The natural bond orbital Lewis structure concept for molecules, radicals, and radical ions. R. Naaman and Z. Vager, (Editors). *The structure of small molecules and ions*. Boston, MA: Springer, 227-236.
 100. D. Glendening, A.E.R., J. E. Carpenter, and F. Weinhold, *NBO Version 3.1, E*.
 101. Mayer, I. (1986). On bond orders and valences in the ab initio quantum chemical theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, 29(1), 73-84.
 102. Mayer, I. (2007). Bond order and valence indices: A personal account. *Journal of Computational Chemistry*, 28(1), 204-221.
 103. İnternet: Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. URL: <https://www.chemcraftprog.com>.
 104. Gökçe, M. (2018). *Synthesis of tridentate ligands based on theoretical design to mimic HPCD enzyme*. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-123.

EKLER

(Ekler Tezin arka kapağında CD ortamında verilmiştir)

EK-1. Farklı seviyelerde hesaplanan rölatif elektronik enerjiler

Çizelge 1.1. UM062X/LANL2DZ seviyesinde kuintet yüzeyi için rölatif Gibbs serbest enerjileri (kkal/mol)

	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TS ₁₋₃	24.5	25.2	5.9	35.1	-2.2	29.3	5.1
3	-3.5	4.7	-7.1	-1.4	-8.0	-8.0	-6.6
TS ₁₋₄	-	7.5	8.5	8.6	1.0	38.4	10.0
TS ₃₋₄	61.2	41.3	34.2	35.5	29.3	32.6	31.2
4	-1.8	-2.0	-1.2	6.9	6.6	3.6	-3.1
TS _{4-PB}	20.9	1.6	21.9	10.8	17.5	8.8	3.3
PB	-5.1	-6.2	-4.9	-6.8	-9.0	-11.3	-7.9
TS _{PB-int1}	14.0	45.4	28.2	34.4	12.0	6.8	21.9
int1	-19.5	-0.6	-24.9	14.9	9.4	-12.6	14.0
TS _{int1-EP}	14.0	27.0	19.6	20.5	13.9	17.5	20.7
EP	-11.7	-0.6	-12.4	-11.8	-18.6	-19.3	-14.6
TS _{EP-LA}	20.8	-3.8	-8.9	-4.4	3.4	6.8	23.4
LA	-32.5	-1.0	-42.1	-42.0	-56.4	-37.7	-51.8
La-OH	-54.8	-51.2	-60.0	-61.2	-56.8	-59.2	-56.0
Ürün	-55.8	-43.5	-50.7	-59.0	-61.4	-64.0	-60.2

EK-1. (devam) Farklı seviyelerde hesaplanan rölatif elektronik enerjiler

Çizelge 1.2. UM062X/cc-pVTZ//LANL2DZ seviyesinde kuintet yüzeyi için rölatif Gibbs serbest enerjileri (kkal/mol)

	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TS ₁₋₃	30.5	15.7	-1.2	1.9	4.5	41.5	0.0
3	-11.8	-11.2	-24.4	-10.6	-23.1	15.4	-3.2
TS ₁₋₄	-	10.3	5.5	3.3	8.2	4.0	7.8
TS ₃₋₄	57.1	27.1	17.8	17.4	14.2	8.8	18.2
4	-5.9	1.6	-12.5	-2.9	-5.2	-10.4	-12.6
TS _{4-PB}	21.1	13.8	16.8	-9.1	3.4	1.1	-3.9
PB	-5.5	-10.2	-15.4	-18.6	-18.1	-24.4	-16.7
TS _{PB-int1}	23.7	42.1	17.4	1.9	11.0	4.3	11.4
int1	-12.4	14.7	-14.0	-37.9	14.5	-33.8	-16.6
TS _{int1-EP}	14.2	13.5	-14.6	-18.5	17.6	14.1	24.5
EP	-32.1	-32.4	-42.0	-44.0	-45.9	-51.4	-41.4
TS _{EP-LA}	-7.9	-31.9	-40.5	-42.4	-19.9	-34.0	-14.1
LA	-19.2	-23.4	-62.8	-69.3	-75.9	-34.7	-68.4
La-OH	-75.9	-74.4	-86.6	-86.7	-75.4	-90.9	-81.1
Ürün	-80.8	-78.7	-84.6	-88.6	-93.8	-96.2	-86.3

EK-1. (devam) Farklı seviyelerde hesaplanan rölatif elektronik enerjiler

Çizelge 1.3. UM062X/cc-pVTZ//LANL2DZ+D3 seviyesinde kuintet yüzeyi için rölatif Gibbs serbest enerjileri (kkal/mol)

	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TS ₁₋₃	30.5	15.7	4.2	2.0	-8.9	41.4	0.0
3	-11.8	-11.3	-19.1	-10.5	-31.1	15.4	-3.2
TS ₁₋₄	-	10.3	10.9	3.3	0.1	3.9	7.8
TS ₃₋₄	57.1	27.0	23.2	17.4	6.3	8.8	18.2
4	-5.8	1.7	-7.0	-2.9	-13.2	-10.5	-12.6
TS _{4-PB}	21.2	13.8	22.3	-8.9	-4.6	1.1	-3.9
PB	-5.4	-10.2	-9.9	4.3	-26.0	-24.3	-16.6
TS _{PB-int1}	23.8	42.1	22.9	2.0	3.0	4.3	11.5
int1	-12.4	13.7	-8.6	-37.9	6.6	-33.8	-16.5
TS _{int1-EP}	14.3	13.5	-9.2	-18.5	9.7	14.2	24.6
EP	-32.0	-32.4	-36.5	-43.9	-53.9	-51.5	-41.4
TS _{Ep-LA}	-7.9	-31.9	-35.1	-42.2	-27.8	-33.8	-14.0
LA	-19.2	-42.8	-57.4	-69.2	-83.8	-34.7	-68.4
La-OH	-75.9	-74.4	-81.0	-86.3	-83.3	-90.7	-80.8
Ürün	-80.8	-78.6	-79.2	-88.2	-101.7	-95.9	-86.0

EK-2. Seçilmiş atomlar için spin yoğunlukları

Çizelge 2.1. UB3LYP/cc-pVTZ//LANL2DZ seviyesinde B0 için spin yoğunlukları

B0	Fe	O _d	O _p	O _{C1}	O _{C2}	Halka
1	4.197	-0.524	-0.368	0.234	0.084	0.059
TS ₁₋₃	3.556	0.480	0.575	-0.294	-0.029	-0.429
3	4.216	0.023	0.216	-0.093	-0.080	-0.566
TS ₃₋₄	2.905	-0.024	-0.039	0.212	0.307	0.561
4	4.178	0.243	0.074	-0.104	-0.147	-0.532
TS _{4-PB}	4.070	-0.109	0.030	0.119	0.095	-0.481
PB	3.774	0.004	0.012	0.048	0.029	-0.017
TS _{PB-int1}	4.147	-0.154	-0.101	0.169	0.044	-0.420
int1	4.232	-0.846	0.223	0.191	0.040	-0.100
TS _{int1-EP}	2.860	0.540	0.057	-0.021	0.120	0.384
EP	4.231	-0.057	0.230	0.167	-0.107	-0.741
TS _{EP-LA}	2.951	0.050	-0.031	0.109	0.263	0.611
LA	3.031	0.059	-0.024	0.109	0.167	0.597
La-OH	3.764	0.005	0.000	0.020	0.025	0.023
Ürün	3.778	0.000	0.014	0.037	0.030	-0.010

Çizelge 2.2. UB3LYP/cc-pVTZ//LANL2DZ seviyesinde B1 için spin yoğunlukları

B1	Fe	O _d	O _p	O _{C1}	O _{C2}	Halka
1	4.180	-0.593	-0.225	0.249	0.056	0.060
TS ₁₋₃	4.130	-0.410	-0.097	0.105	0.074	-0.079
3	4.202	0.030	0.264	-0.120	-0.076	-0.568
TS ₁₋₄	4.136	-0.687	-0.244	0.295	0.122	0.109
TS ₃₋₄	4.211	0.121	0.130	-0.152	-0.074	-0.543
4	3.860	-0.657	-0.216	0.264	0.194	0.404
TS _{4-PB}	4.116	-0.165	0.021	0.172	0.053	-0.488
PB	3.770	0.007	0.017	0.054	0.023	0.003
TS _{PB-int1}	4.185	-0.541	-0.241	0.257	0.062	-0.008
int1	4.210	-0.808	0.214	0.171	0.025	-0.092
TS _{int1-EP}	2.846	0.534	0.071	0.122	-0.030	0.389
EP	4.218	-0.055	0.231	0.171	-0.109	-0.741
TS _{EP-LA}	4.245	-0.042	0.198	0.027	-0.114	-0.613
LA	4.205	-0.066	0.280	-0.002	-0.038	-0.664
La-OH	3.750	0.002	0.002	0.069	0.018	0.010
Ürün	3.757	0.001	0.013	0.059	0.015	0.011

EK-2. (devam) Seçilmiş atomlar için spin yoğunlukları

Çizelge 2.3. UB3LYP/cc-pVTZ//LANL2DZ seviyesinde B2 için spin yoğunlukları

B2	Fe	O _d	O _p	O _{C1}	O _{C2}	Halka
1	4.165	-0.632	-0.195	0.255	0.038	0.060
TS ₁₋₃	4.157	-0.409	-0.525	0.271	0.128	0.098
3	4.194	0.043	0.246	-0.162	-0.094	-0.549
TS ₁₋₄	4.142	-0.704	-0.243	0.302	0.111	0.110
TS ₃₋₄	4.208	0.122	0.140	-0.205	-0.073	-0.526
4	4.181	0.263	0.084	-0.200	-0.090	-0.529
TS _{4-PB}	4.119	-0.165	0.016	0.179	0.053	-0.503
PB	3.771	0.007	0.013	0.055	0.024	-0.003
TS _{PB-int1}	4.202	-0.594	-0.245	0.248	0.046	0.034
int1	4.238	-0.831	0.169	0.167	0.034	-0.088
TS _{int1-EP}	4.239	-0.536	0.178	0.150	-0.037	-0.322
EP	4.239	-0.056	0.194	0.138	-0.157	-0.708
TS _{EP-LA}	4.240	-0.044	0.206	0.029	-0.164	-0.596
LA	3.798	-0.001	0.041	0.003	0.019	-0.015
La-OH	3.782	0.000	0.001	0.048	0.023	0.000
Ürün	3.775	0.000	0.011	0.051	0.016	0.001

Çizelge 2.4. UB3LYP/cc-pVTZ//LANL2DZ seviyesinde B3 için spin yoğunlukları

B3	Fe	O _d	O _p	O _{C1}	O _{C2}	Halka
1	4.191	-0.531	-0.316	0.230	0.051	0.053
TS ₁₋₃	4.182	-0.424	-0.514	0.253	0.111	0.072
3	3.769	0.312	0.664	-0.109	-0.189	-0.588
TS ₁₋₄	4.163	-0.708	-0.235	0.260	0.115	0.076
TS ₃₋₄	4.193	0.132	0.131	-0.102	-0.163	-0.537
4	4.144	-0.743	-0.223	0.259	0.155	0.082
TS _{4-PB}	3.790	-0.473	-0.111	0.177	0.153	0.295
PB	3.754	0.005	0.013	0.047	0.021	0.005
TS _{PB-int1}	4.211	-0.557	-0.228	0.236	0.045	-0.001
int1	2.830	0.839	0.079	-0.037	0.058	0.104
TS _{int1-EP}	4.205	-0.496	0.191	0.132	-0.056	-0.324
EP	4.229	-0.056	0.202	0.123	-0.161	-0.698
TS _{EP-LA}	4.240	-0.039	0.196	0.037	-0.118	-0.608
LA	3.749	0.001	0.037	0.003	0.015	0.017
La-OH	3.760	0.001	0.003	0.050	0.022	0.007
Ürün	3.762	0.001	0.015	0.021	0.049	0.007

EK-2. (devam) Seçilmiş atomlar için spin yoğunlukları

Çizelge 2.5. UB3LYP/cc-pVTZ//LANL2DZ seviyesinde B4 için spin yoğunlukları

B4	Fe	O _d	O _p	O _{C1}	O _{C2}	Halka
1	3.991	-0.644	-0.282	0.308	0.056	0.385
TS ₁₋₃	3.919	-0.471	-0.485	0.307	0.105	0.457
3	4.186	0.046	0.248	-0.053	-0.131	-0.578
TS ₁₋₄	3.787	0.644	0.360	-0.256	-0.068	-0.579
TS ₃₋₄	4.216	0.028	0.093	-0.052	-0.026	-0.572
4	4.189	0.016	0.057	-0.043	0.010	-0.553
TS _{4-PB}	4.090	-0.096	0.022	0.141	0.104	-0.531
PB	3.745	0.009	0.016	0.047	0.017	0.026
TS _{PB-int1}	4.146	-0.165	-0.105	0.193	0.056	-0.415
int1	-	-	-	-	-	-
TS _{int1-EP}	3.967	-0.522	0.422	0.355	-0.050	-0.355
EP	4.244	-0.058	0.204	0.164	-0.097	-0.743
TS _{EP-LA}	4.196	-0.056	0.236	0.116	-0.100	-0.687
LA	3.758	0.000	0.086	0.014	0.019	0.007
La-OH	3.737	0.000	0.019	0.032	0.021	0.001
Ürün	3.764	0.000	0.012	0.051	0.016	0.005

Çizelge 2.6. UB3LYP/cc-pVTZ//LANL2DZ seviyesinde B5 için spin yoğunlukları

B5	Fe	O _d	O _p	O _{C1}	O _{C2}	Halka
1	3.947	-0.644	-0.248	0.312	0.062	0.379
TS ₁₋₃	3.938	-0.487	-0.265	0.261	0.083	0.211
3	4.115	-0.071	0.002	-0.050	-0.001	-0.279
TS ₁₋₄	4.141	-0.708	-0.247	0.301	0.117	0.100
TS ₃₋₄	4.215	0.114	0.053	-0.095	-0.094	-0.545
4	4.142	-0.749	-0.214	0.260	0.158	0.093
TS _{4-PB}	3.827	-0.144	0.004	0.086	0.056	-0.018
PB	3.752	0.005	0.013	0.053	0.028	-0.012
TS _{PB-int1}	4.122	-0.172	-0.089	0.186	0.049	-0.412
int1	2.904	0.856	0.036	-0.081	0.057	0.108
TS _{int1-EP}	3.778	0.501	-0.422	-0.453	0.122	0.316
EP	4.211	-0.044	0.221	0.192	-0.129	-0.720
TS _{EP-LA}	4.211	-0.053	0.231	0.048	-0.131	-0.638
LA	3.070	0.056	0.078	0.101	0.129	0.521
La-OH	3.738	0.004	0.003	0.064	0.003	0.010
Ürün	3.747	0.001	0.014	0.014	0.046	0.009

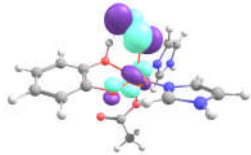
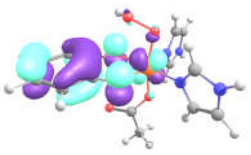
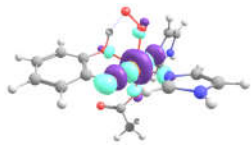
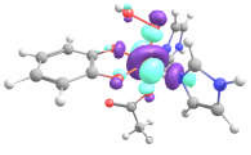
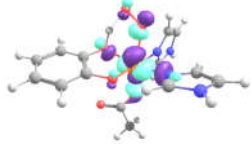
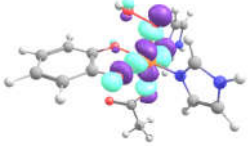
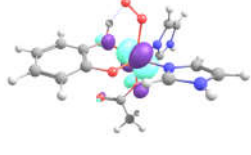
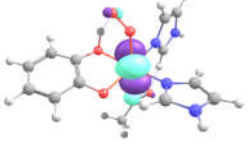
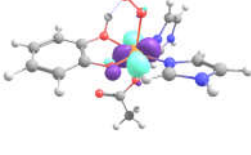
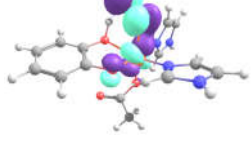
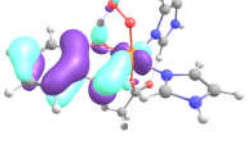
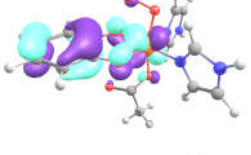
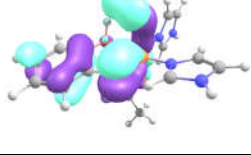
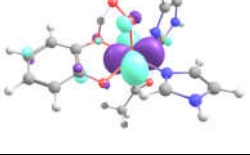
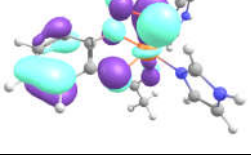
EK-2. (devam) Seçilmiş atomlar için spin yoğunlukları

Çizelge 2.7. UB3LYP/cc-pVTZ//LANL2DZ seviyesinde B6 için spin yoğunlukları

B6	Fe	O _d	O _p	O _{C1}	O _{C2}	Halka
1	4.123	-0.633	-0.117	0.236	0.047	0.053
TS ₁₋₃	4.150	-0.409	-0.529	0.288	0.120	0.100
3	3.755	0.307	0.657	-0.126	-0.207	-0.563
TS ₁₋₄	4.144	-0.707	-0.237	0.292	0.117	0.094
TS ₃₋₄	4.197	0.127	0.142	-0.187	-0.053	-0.539
4	4.173	0.263	0.082	-0.197	-0.071	-0.536
TS _{4-PB}	4.081	-0.186	0.015	0.178	0.068	-0.447
PB	3.756	0.006	0.013	0.055	0.029	-0.010
TS _{PB-int1}	4.140	-0.224	-0.151	0.212	0.032	-0.329
int1	2.867	0.849	0.058	-0.055	0.059	0.113
TS _{int1-EP}	3.776	0.506	-0.428	-0.477	0.124	0.322
EP	4.211	-0.048	0.229	0.195	-0.130	-0.716
TS _{EP-LA}	4.157	-0.051	0.348	0.059	-0.159	-0.628
LA	3.767	-0.001	0.102	0.007	0.021	-0.009
La-OH	3.744	0.004	0.003	0.066	0.003	0.012
Ürün	3.752	0.001	0.014	0.014	0.049	0.010

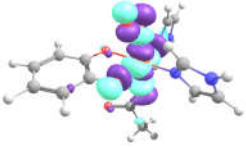
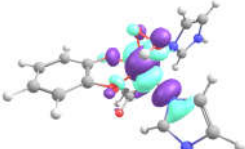
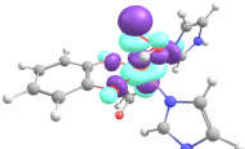
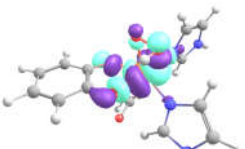
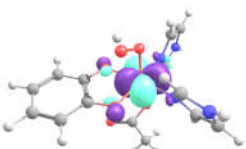
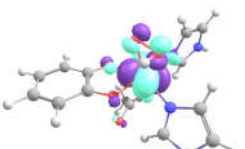
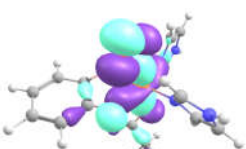
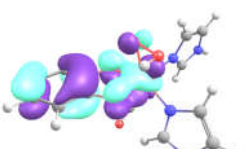
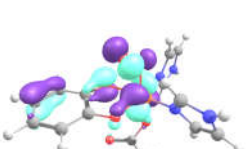
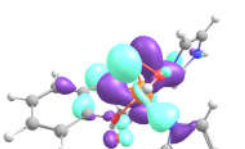
EK-3. B0 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 3.1. 1, TS₁₋₃ ve 3 için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

1		TS ₁₋₃		3	
DS	Orbital	DS	Orbital	DS	Orbital
0.86		0.54		0.69	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.14		1.46		1.31	
2.00		2.00		2.00	

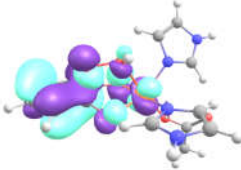
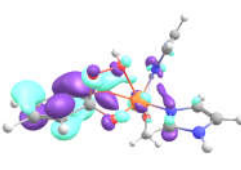
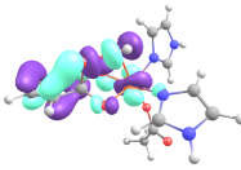
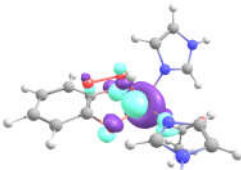
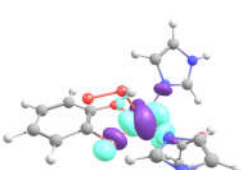
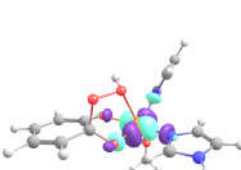
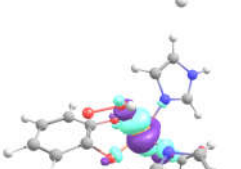
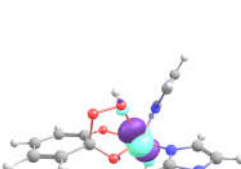
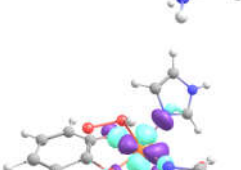
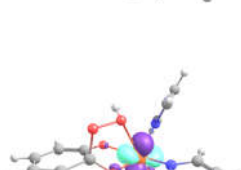
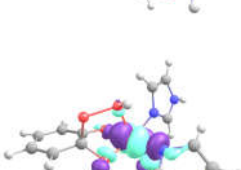
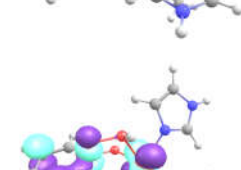
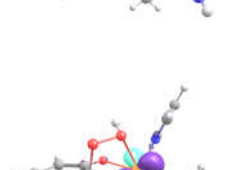
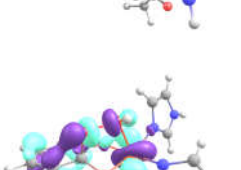
EK-3. (devam) B0 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 3.2. TS₃₋₄ ve 4 için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS ₃₋₄		4	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.03		0.74	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.97		1.26	
2.00		2.00	

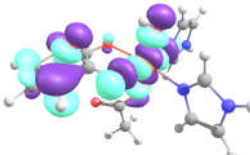
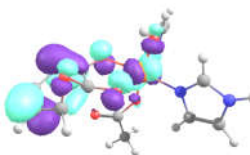
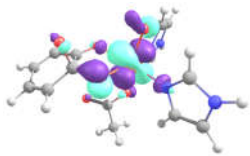
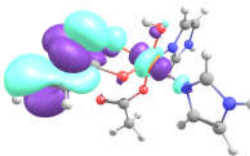
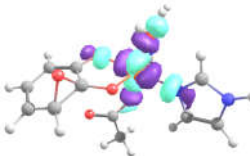
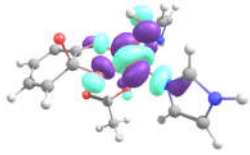
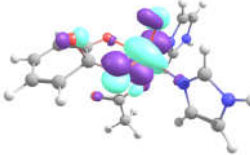
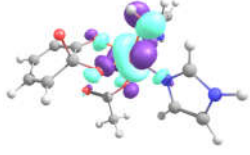
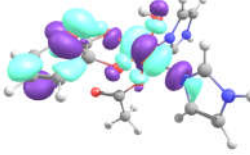
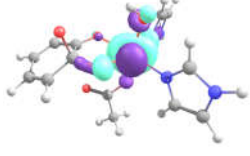
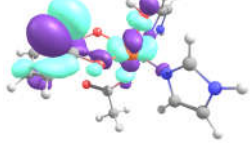
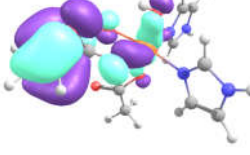
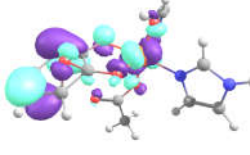
EK-3. (devam) B0 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 3.3. TS_{4-PB}, PB ve TS_{PB-int1} için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{4-PB}		PB		TS _{PB-int1}	
DS	Orbital	DS	Orbital	DS	Orbital
0.37		0.01		0.58	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.63		1.99		1.42	

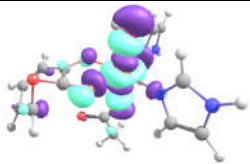
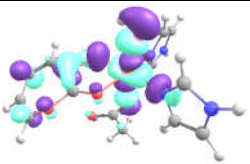
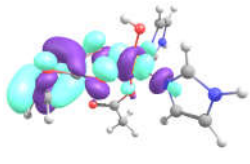
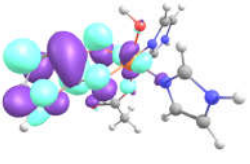
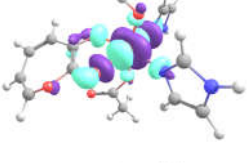
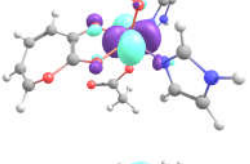
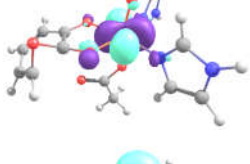
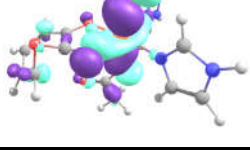
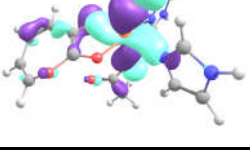
EK-3. (devam) B0 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 3.4. int1, TS_{int1-EP} ve EP için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

int1		TS _{int1-EP}		EP	
DS	Orbital	DS	Orbital	DS	Orbital
0.87		0.02		0.87	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.13		1.98		1.14	

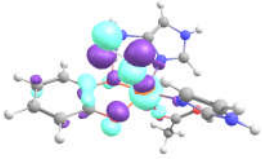
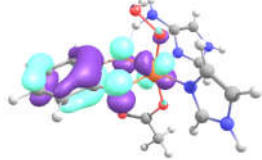
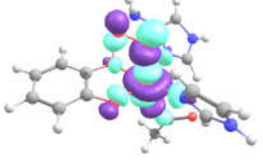
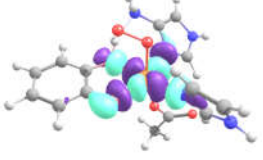
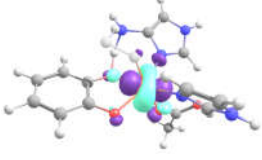
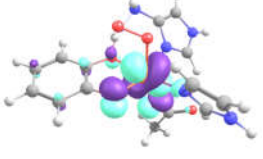
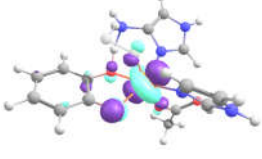
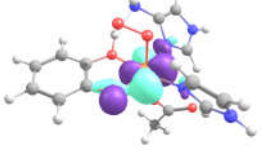
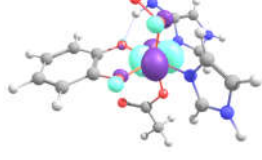
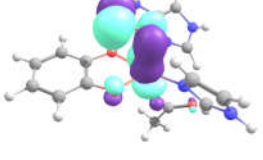
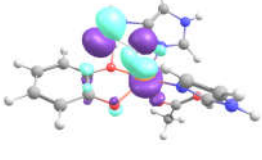
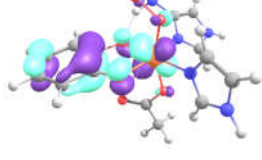
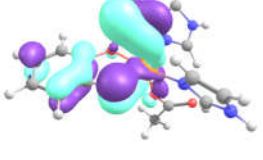
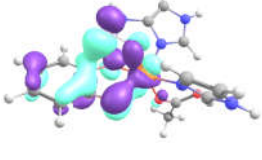
EK-3. (devam) B0 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 3.5. TS_{Ep-La} ve La için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{Ep-La}		La	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.03		0.04	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.97		1.96	

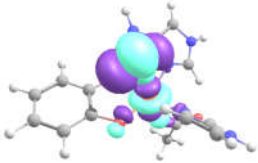
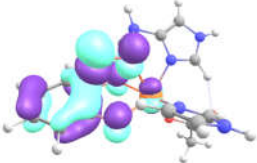
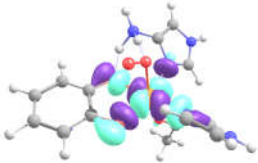
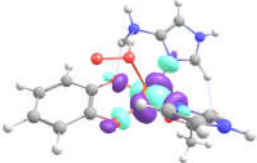
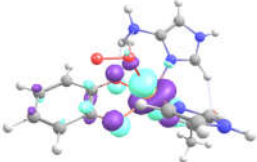
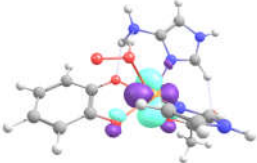
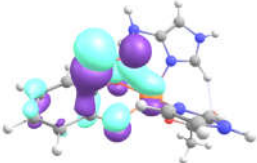
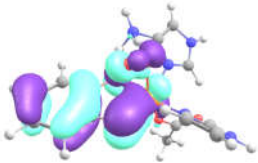
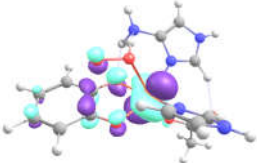
EK-4. B1 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 4.1. 1, TS₁₋₃, ve 3 için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

1		TS ₁₋₃		3	
DS	Orbital	DS	Orbital	DS	Orbital
0.80		0.58		0.72	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.20		1.42		1.28	
2.00		2.00		2.00	

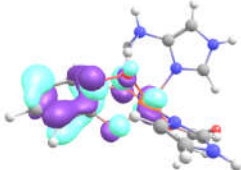
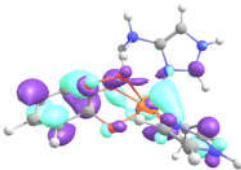
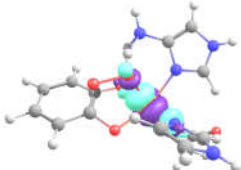
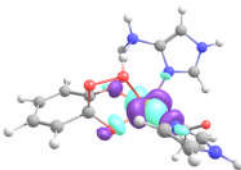
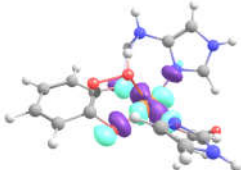
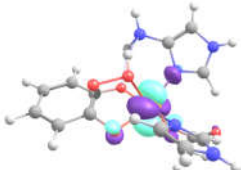
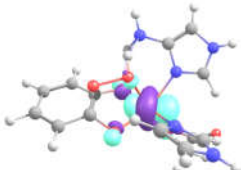
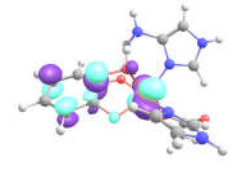
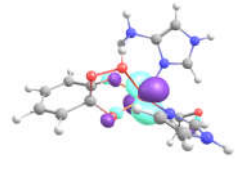
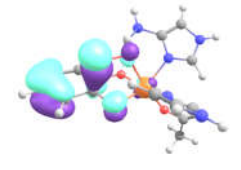
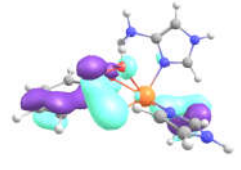
EK-4. (devam) B1 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 4.2. TS₁₋₄, ve 4 için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS ₁₋₄		4	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.81		0.58	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.19		1.42	
2.00		2.00	

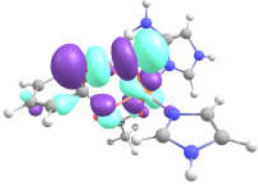
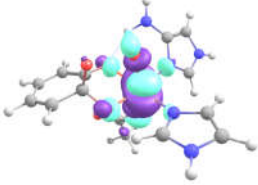
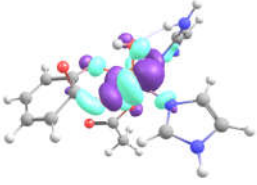
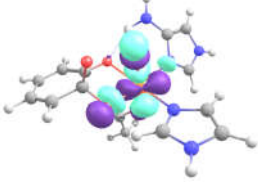
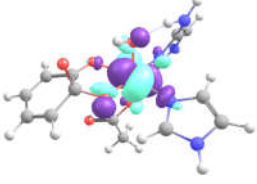
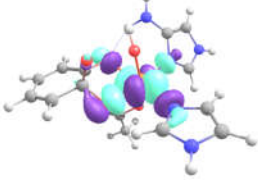
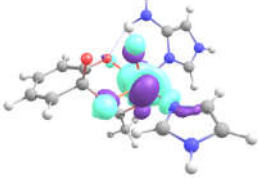
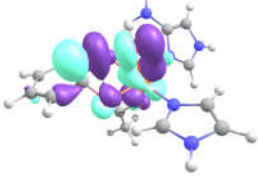
EK-4. (devam) B1 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 4.3. TS_{4-PB} ve PB için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{4-PB}		PB	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.46		0.01	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.54		1.99	
2.00		2.00	

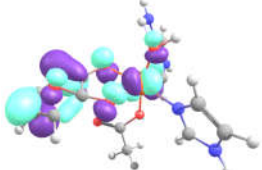
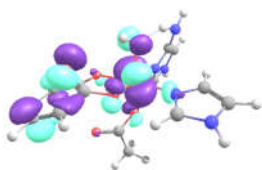
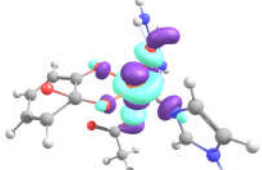
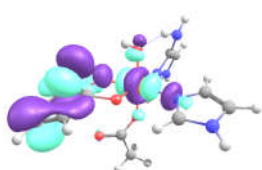
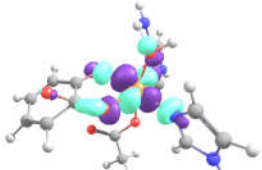
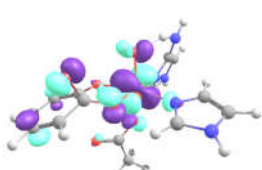
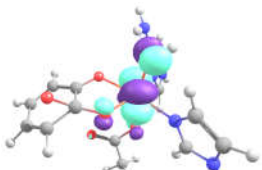
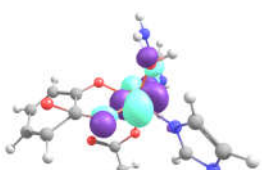
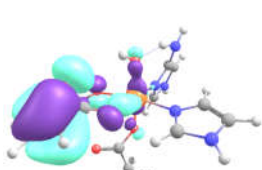
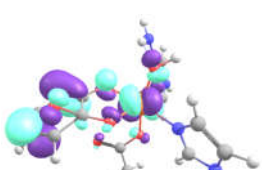
EK-4. (devam) B1 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 4.4. TS_{PB-int1} ve int1 için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{PB-int1}		int1	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.76		0.81	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.24		1.19	

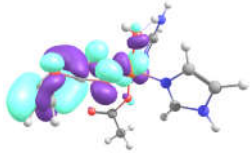
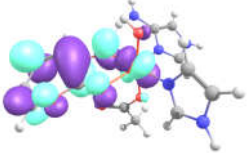
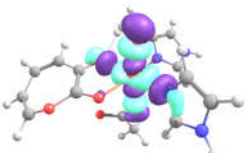
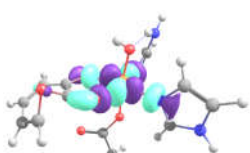
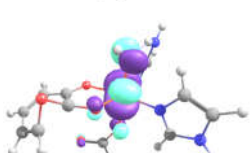
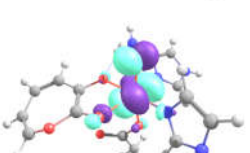
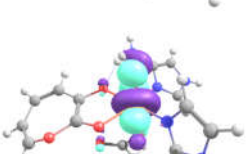
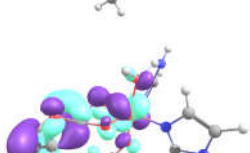
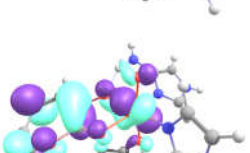
EK-4. (devam) B1 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 4.5. TS_{intl-EP} ve EP için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{intl-EP}		EP	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.02		0.85	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.98		1.15	

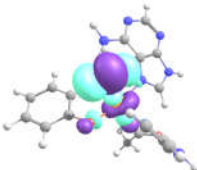
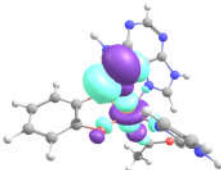
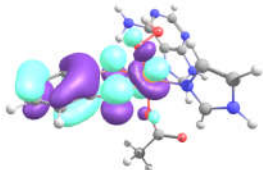
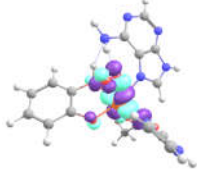
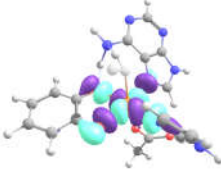
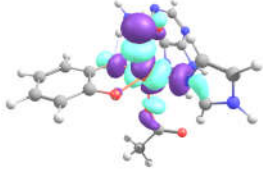
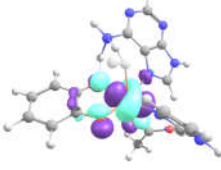
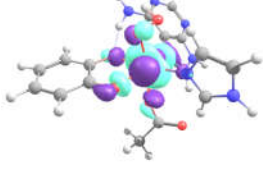
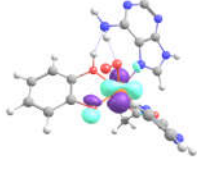
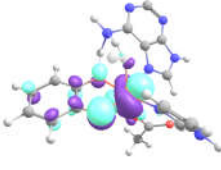
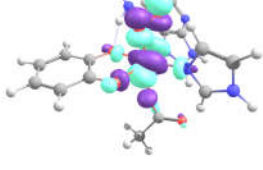
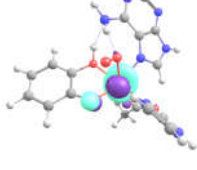
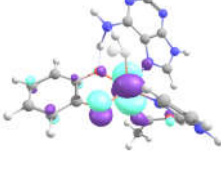
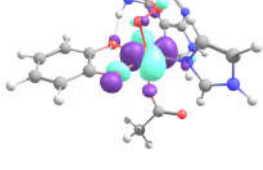
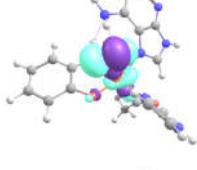
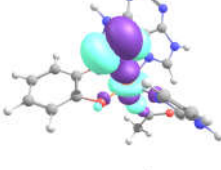
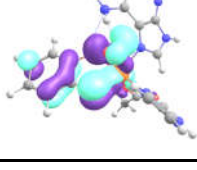
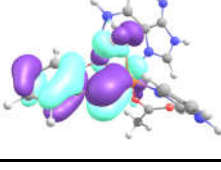
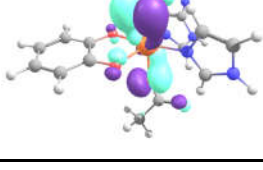
EK-4. (devam) B1 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 4.6. TS_{Ep-La} ve La için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{Ep-La}		La	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.74		0.73	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.26		1.27	

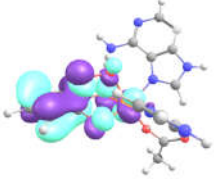
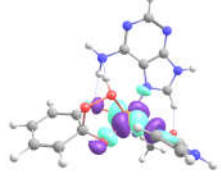
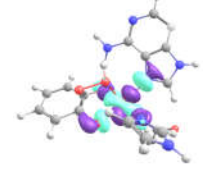
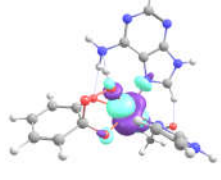
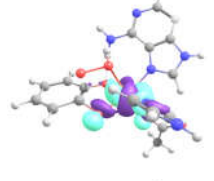
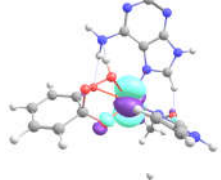
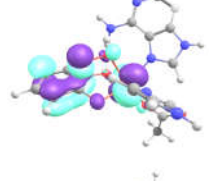
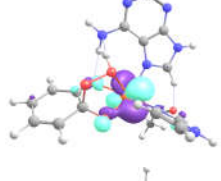
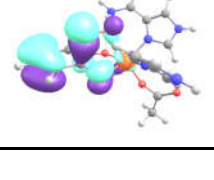
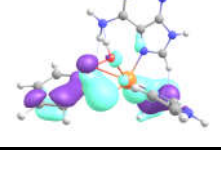
EK-5. B2 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 5.1. 1, TS₁₋₄ ve 4 için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

1		TS ₁₋₄		4	
DS	Orbital	DS	Orbital	DS	Orbital
0.76		0.82		0.81	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.24		1.18		1.19	
2.00		2.00		2.00	

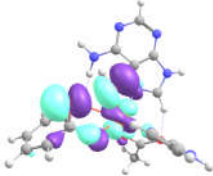
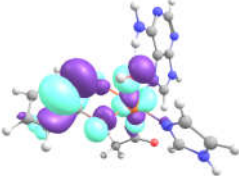
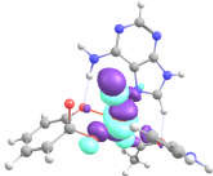
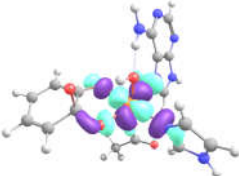
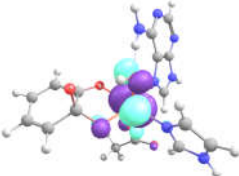
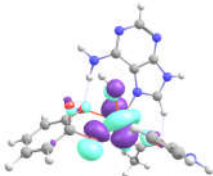
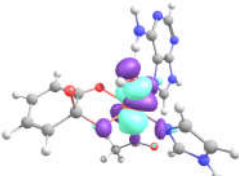
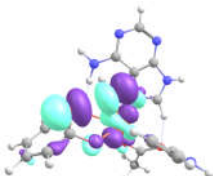
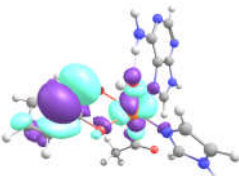
EK-5. (devam) B2 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 5.2. TS_{4-PB} ve PB için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{4-PB}		PB	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.48		0.01	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.52		1.99	
2.00		2.00	

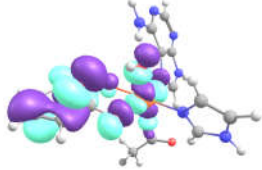
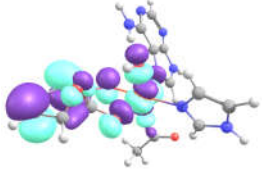
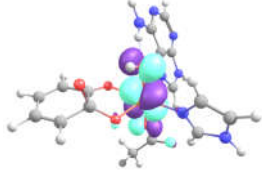
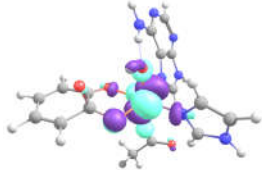
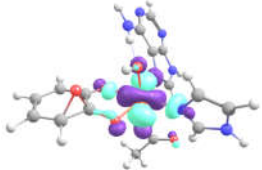
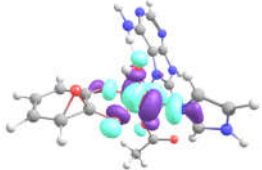
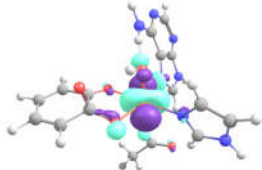
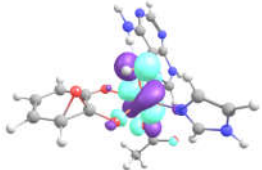
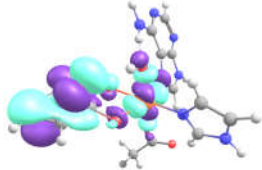
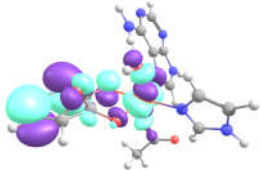
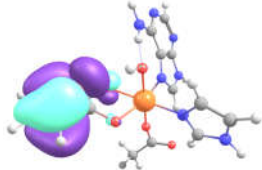
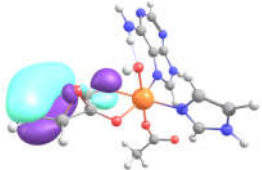
EK-5. (devam) B2 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 5.3. TSPB-int1 ve int1 için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TSPB-int1		int1	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.88		0.85	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.12		1.15	

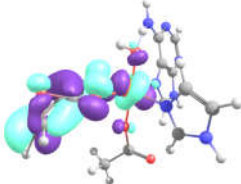
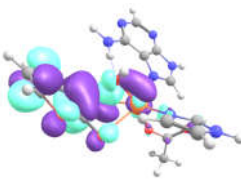
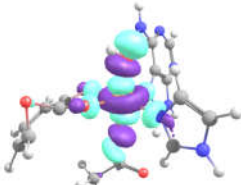
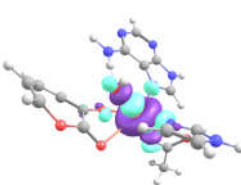
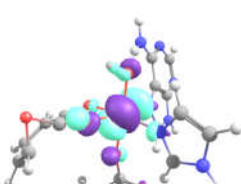
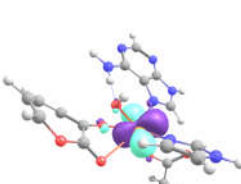
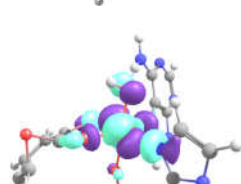
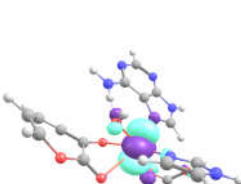
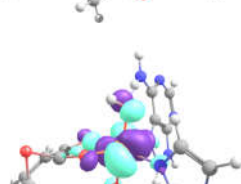
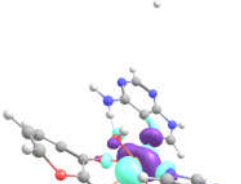
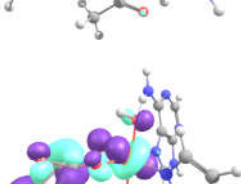
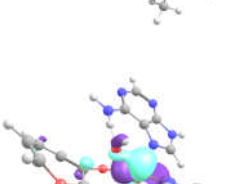
EK-5. (devam) B2 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 5.4. TS_{intl-EP} ve EP için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{intl-EP}		EP	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.85		0.87	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.15		1.13	
1.98		1.99	

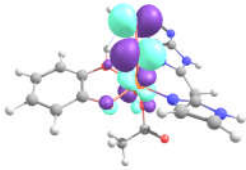
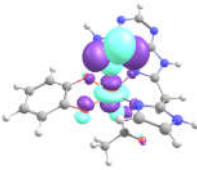
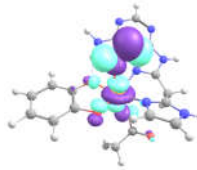
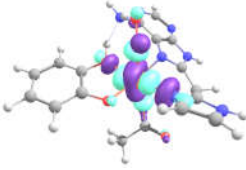
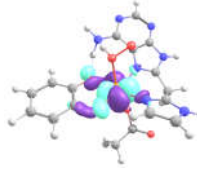
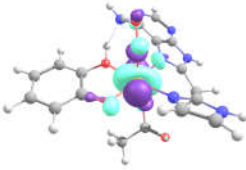
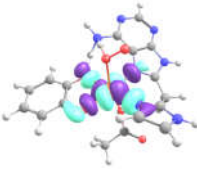
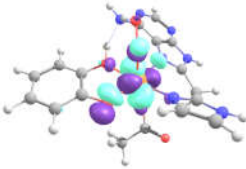
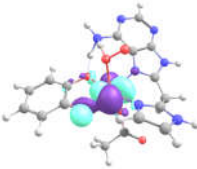
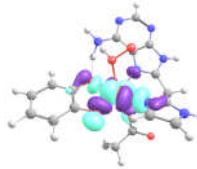
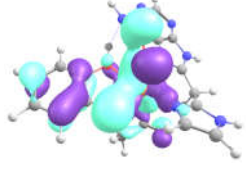
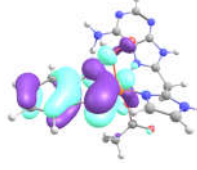
EK-5. (devam) B2 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 5.5. TS_{Ep-La} ve La için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS_{Ep-La}		La	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.77		0.02	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.23		1.98	

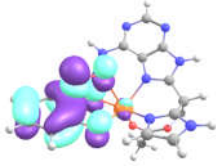
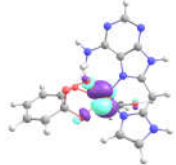
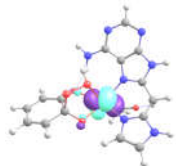
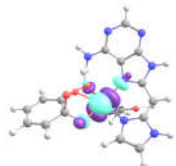
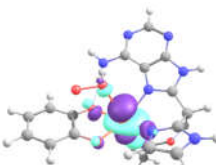
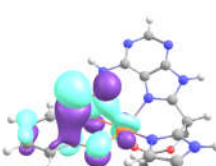
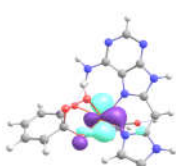
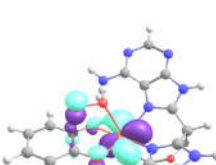
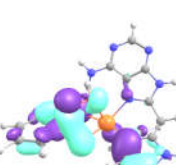
EK-6. B3 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 6.1. 1, TS₁₋₄ ve 4 için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

1		TS ₁₋₄		4	
DS	Orbital	DS	Orbital	DS	Orbital
0.81		0.81		0.83	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.19		1.19		1.17	
2.00		2.00		2.00	

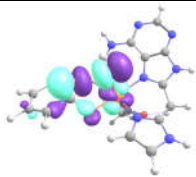
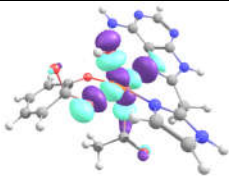
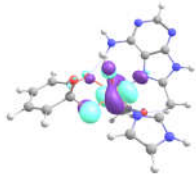
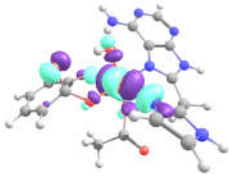
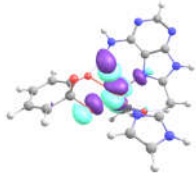
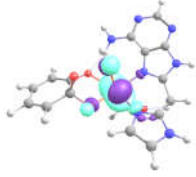
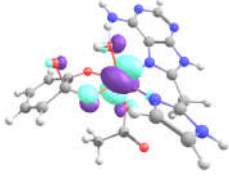
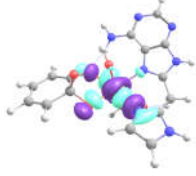
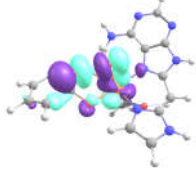
EK-6. (devam) B3 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 6.2. TS_{4-PB} ve PB için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{4-PB}		PB	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.24		0.01	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.76		1.99	
2.00		2.00	

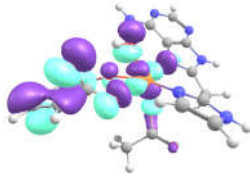
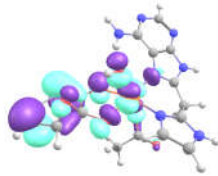
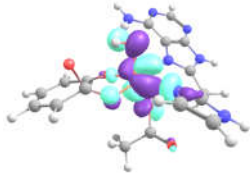
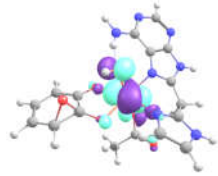
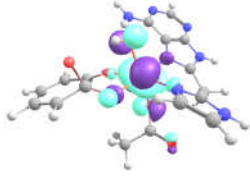
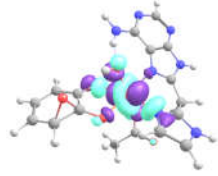
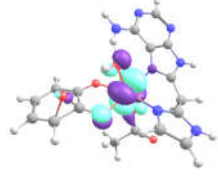
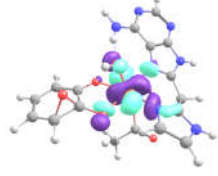
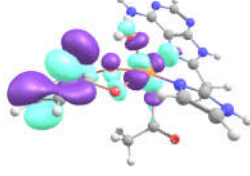
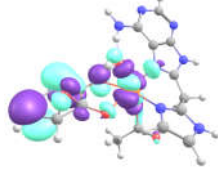
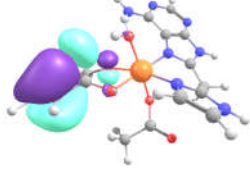
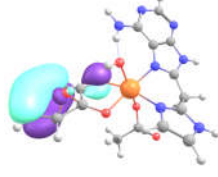
EK-6. (devam) B3 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 6.3. TSPB-int1 ve int1 için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TSPB-int1		int1	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.77		0.02	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.23		2.00	

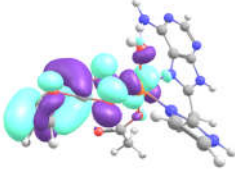
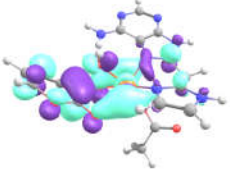
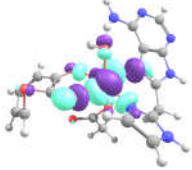
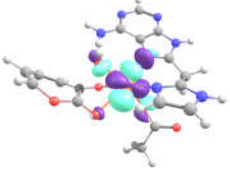
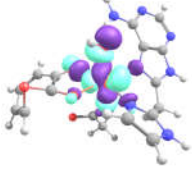
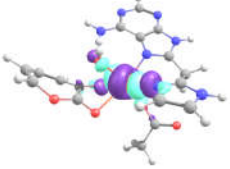
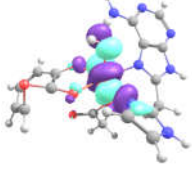
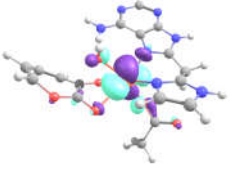
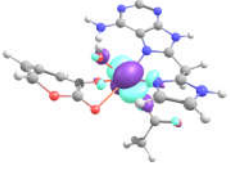
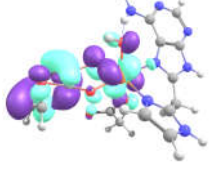
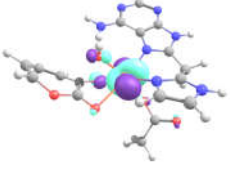
EK-6. (devam) B3 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 6.4. TS_{intl-EP} ve EP için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{intl-EP}		EP	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.80		0.87	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.20		1.13	
1.98		1.99	

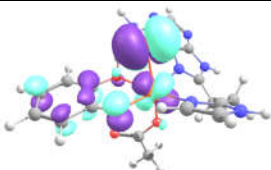
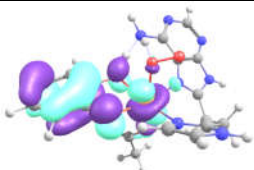
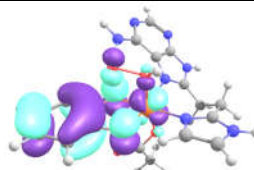
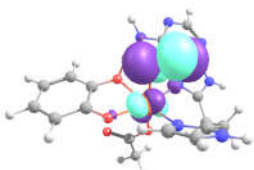
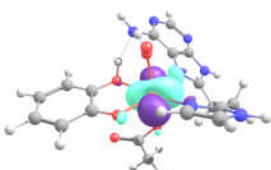
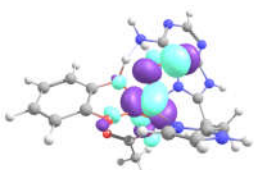
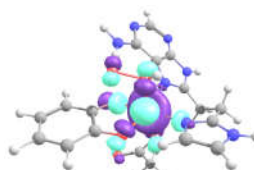
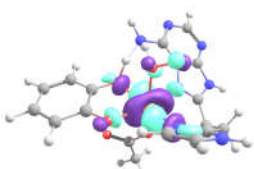
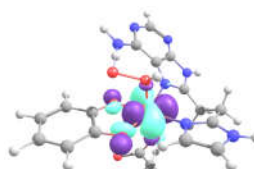
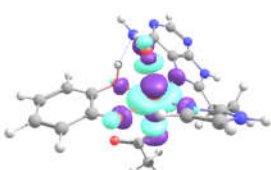
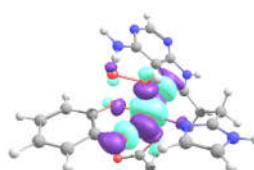
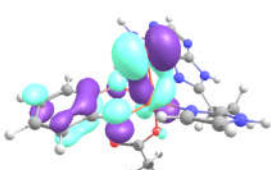
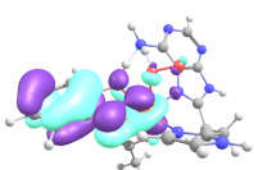
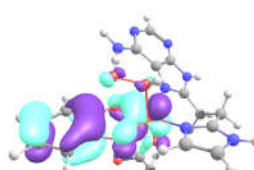
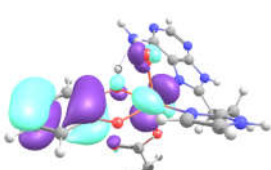
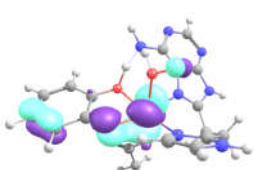
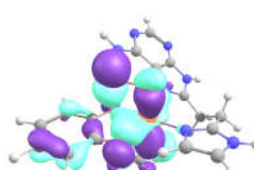
EK-6. (devam) B3 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 6.5. TS_{Ep-La} ve La için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{Ep-La}		La	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.75		0.01	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.25		1.99	

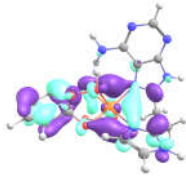
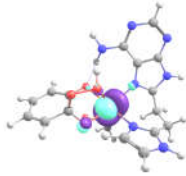
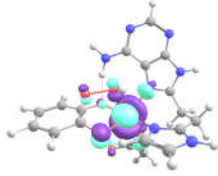
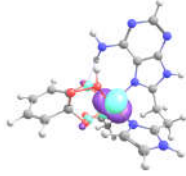
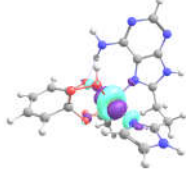
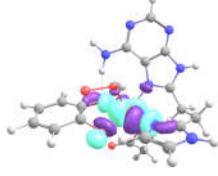
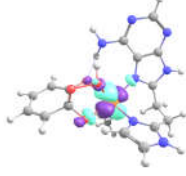
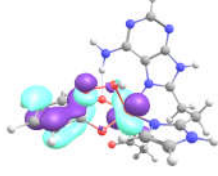
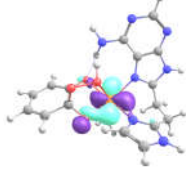
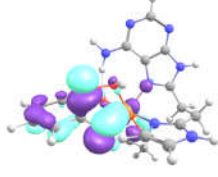
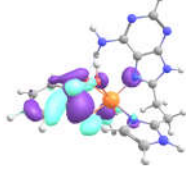
EK-7. B4 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 7.1. 1, TS₁₋₄ ve int için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

1		TS ₁₋₄		4	
DS	Orbital	DS	Orbital	DS	Orbital
0.86		0.82		0.57	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.14		1.18		1.43	
1.99		2.00		2.00	

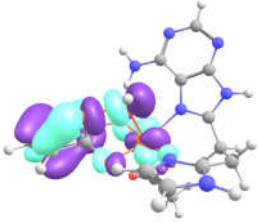
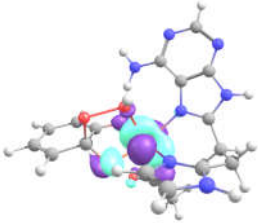
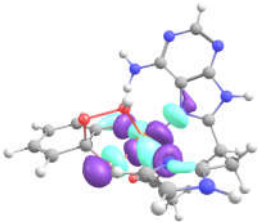
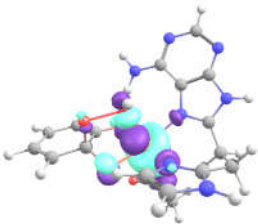
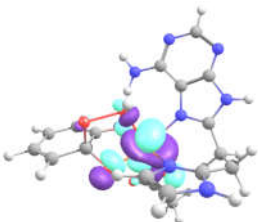
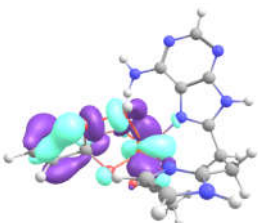
EK-7. (devam) B4 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 7.2. TS_{4-PB} ve PB için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{4-PB}		PB	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.41		0.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.59		2.00	
2.00		2.00	

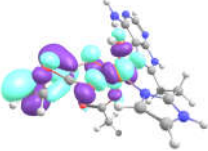
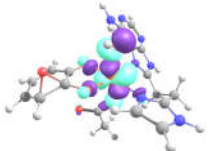
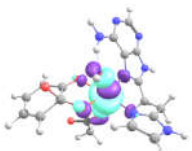
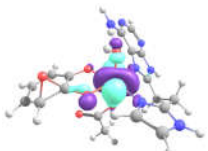
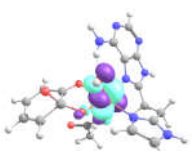
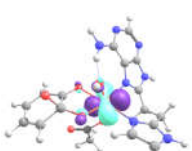
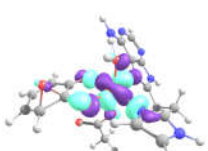
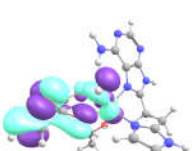
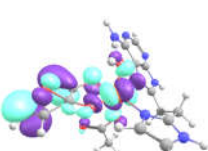
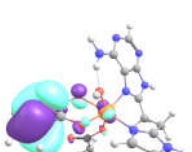
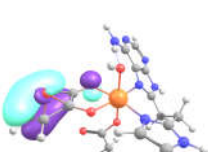
EK-7. (devam) B4 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 7.3. $\text{TS}_{\text{PB-int1}}$ için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

$\text{TS}_{\text{PB-int1}}$	
DS	Orbital
0.57	
1.00	
1.00	
1.00	
1.00	
1.43	

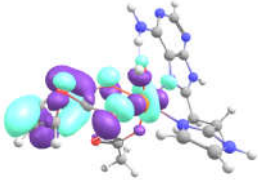
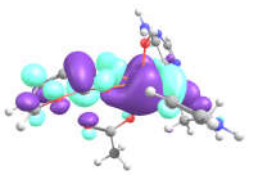
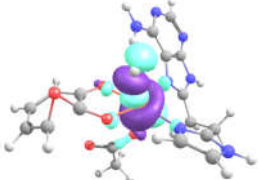
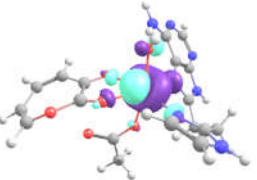
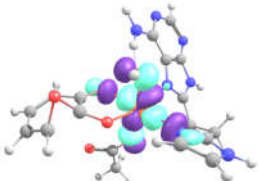
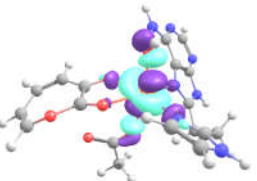
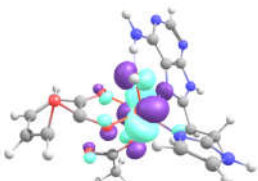
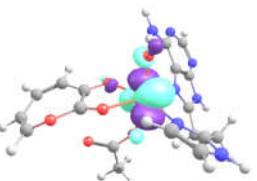
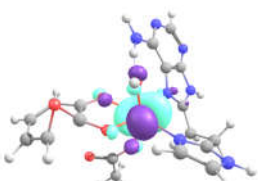
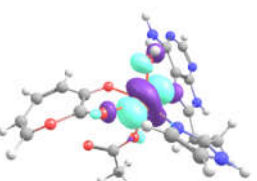
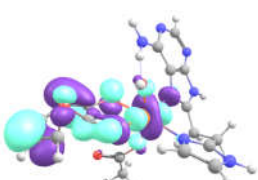
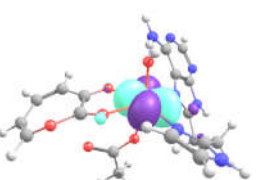
EK-7. (devam) B4 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 7.4. TS_{int1-EP} ve EP için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{int1-EP}		EP	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.80		0.89	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.20		1.11	
1.98		1.99	

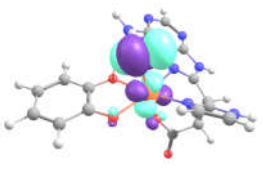
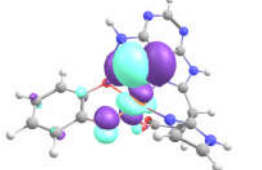
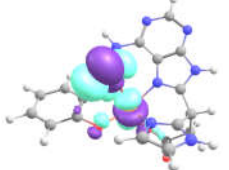
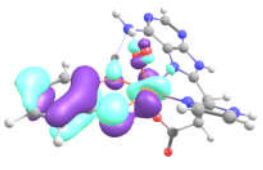
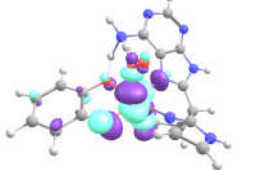
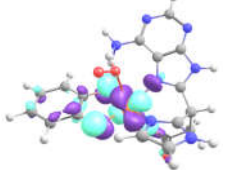
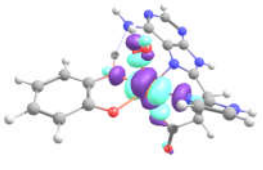
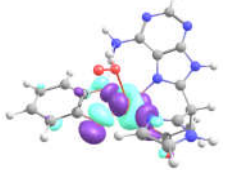
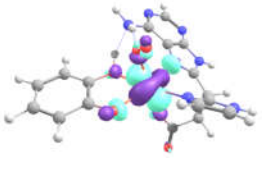
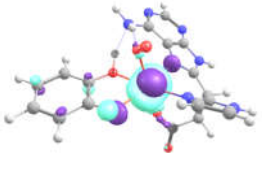
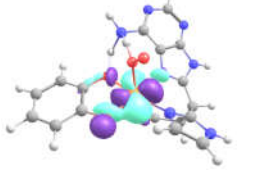
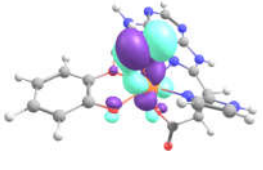
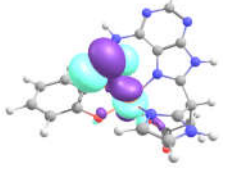
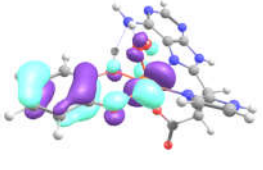
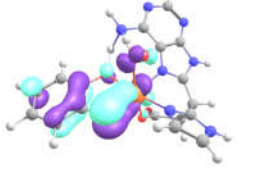
EK-7. (devam) B4 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 7.5. TS_{Ep-La} ve La için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS_{Ep-La}		La	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.82		0.01	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.18		1.99	

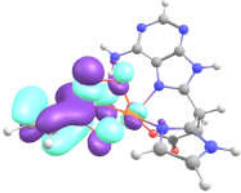
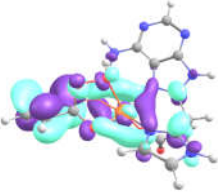
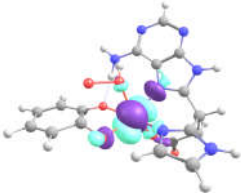
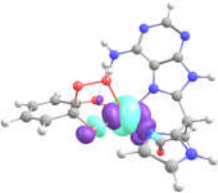
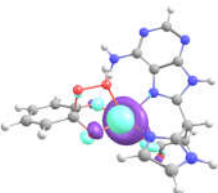
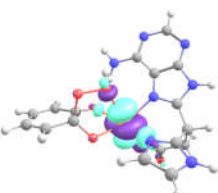
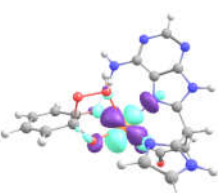
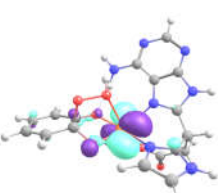
EK-8. B5 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 8.1. 1, TS₁₋₄ ve int için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

1		TS ₁₋₄		4	
DS	Orbital	DS	Orbital	DS	Orbital
0.83		0.89		0.88	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.17		1.11		1.12	
1.99		2.00		2.00	

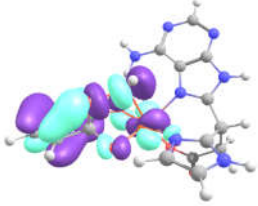
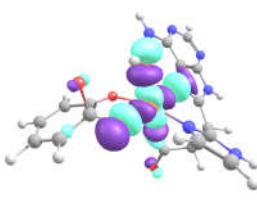
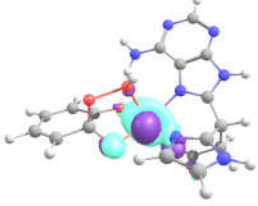
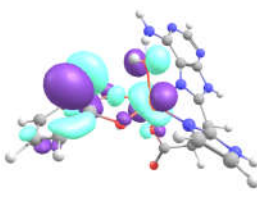
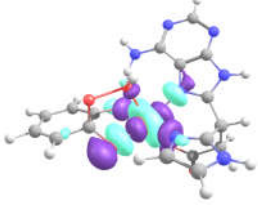
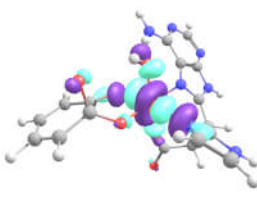
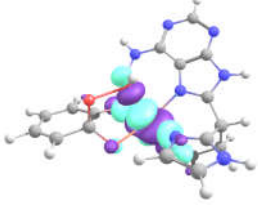
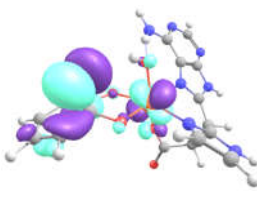
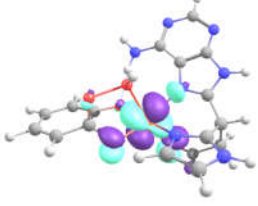
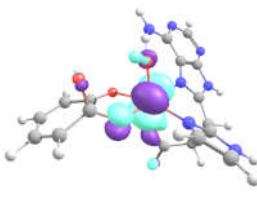
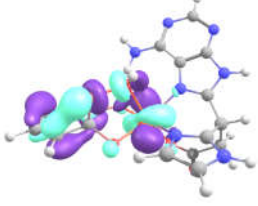
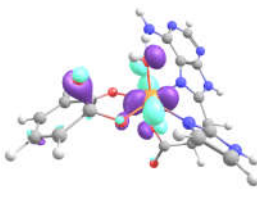
EK-8. (devam) B5 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 8.2. TS_{4-PB} ve PB için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{4-PB}		PB	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.08		0.01	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.92		1.99	

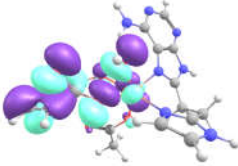
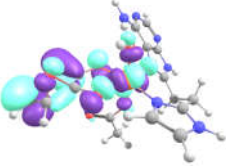
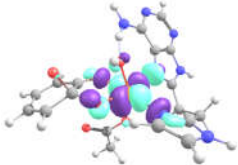
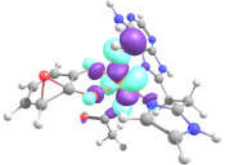
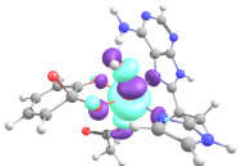
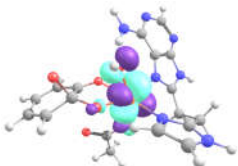
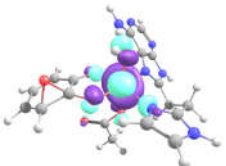
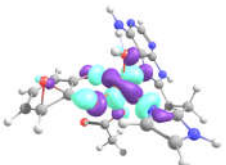
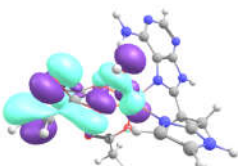
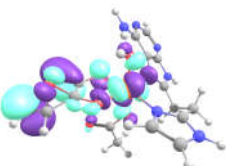
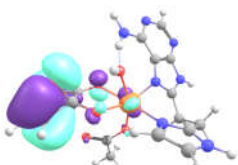
EK-8. (devam) B5 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 8.3. TS_{PB-int1} ve int1 için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{PB-int1}		int1	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.55		0.04	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.45		2.00	

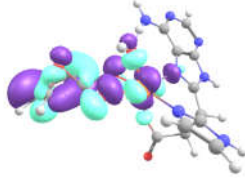
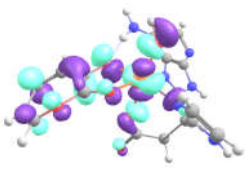
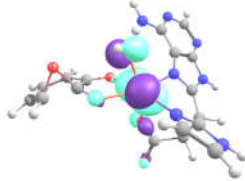
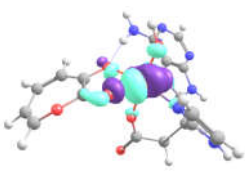
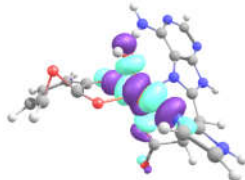
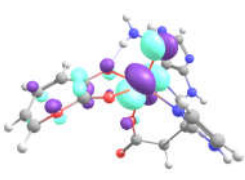
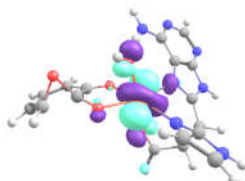
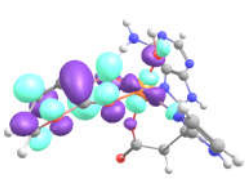
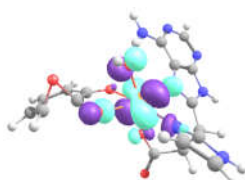
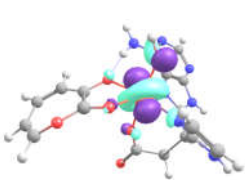
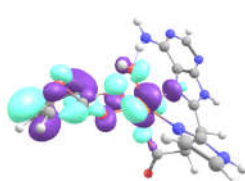
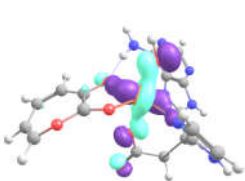
EK-8. (devam) B5 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 8.4. TS_{intl-EP} ve EP için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{intl-EP}		EP	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.80		0.89	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.20		1.11	
1.98		1.99	

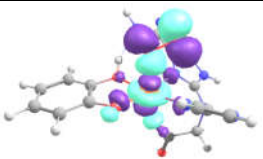
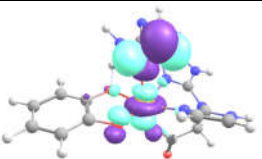
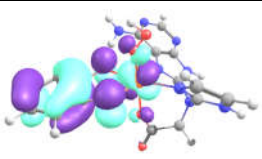
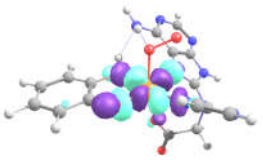
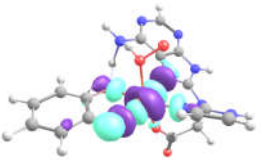
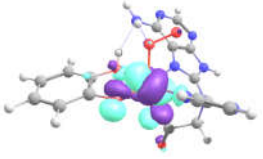
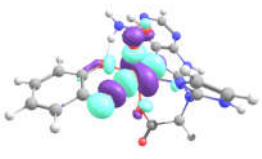
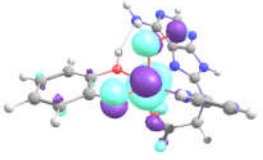
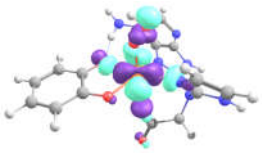
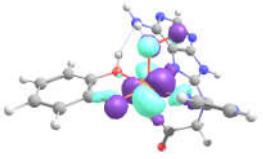
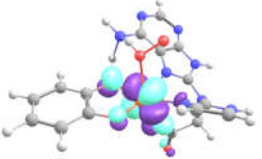
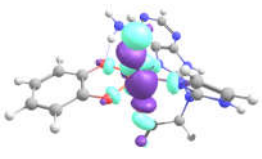
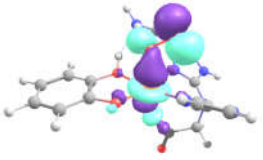
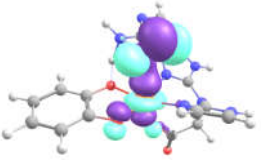
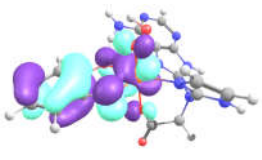
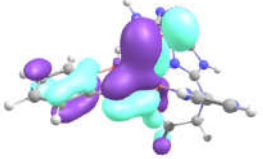
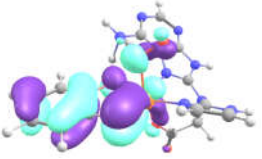
EK-8. (devam) B5 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 8.5. TS_{Ep-La} ve La için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{Ep-La}		La	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.80		0.06	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.20		1.94	

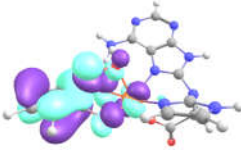
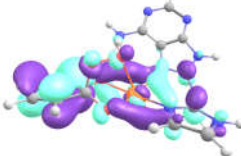
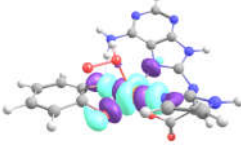
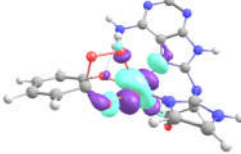
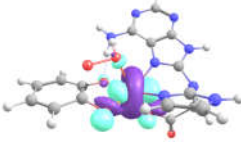
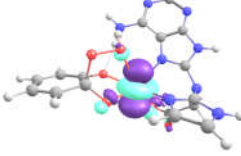
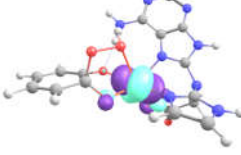
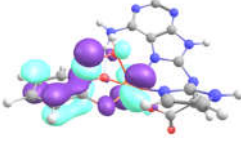
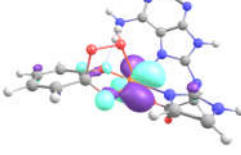
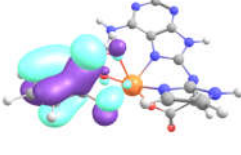
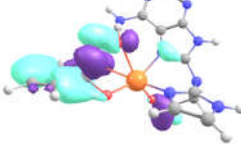
EK-9. B6 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 9.1. 1, TS₁₋₄ ve 4 için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

1		TS ₁₋₄		4	
DS	Orbital	DS	Orbital	DS	Orbital
0.65		0.82		0.80	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.00		1.00		1.00	
1.35		1.18		1.20	
2.00		20.00		2.00	

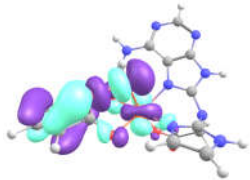
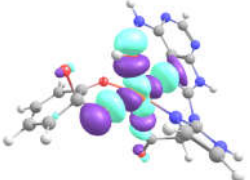
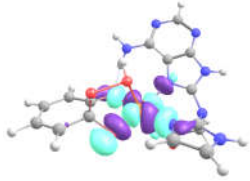
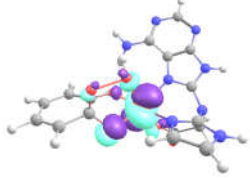
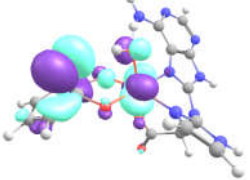
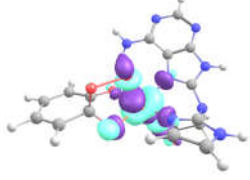
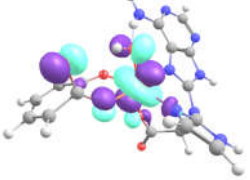
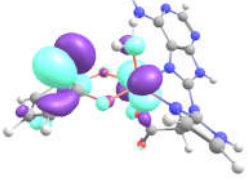
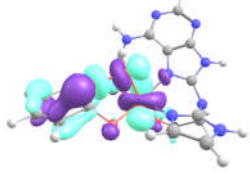
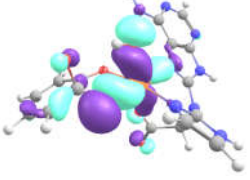
EK-9. (devam) B6 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 9.2. TS_{4-PB} ve PB için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{4-PB}		PB	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.42		0.01	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.58		1.99	
2.00		2.00	

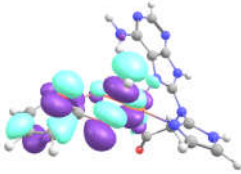
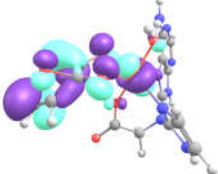
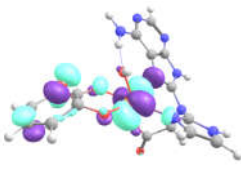
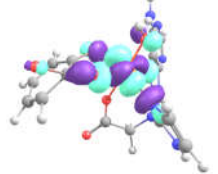
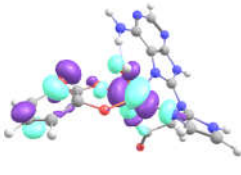
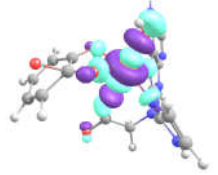
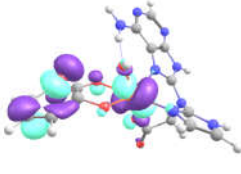
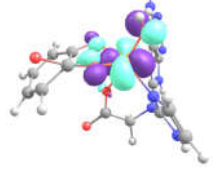
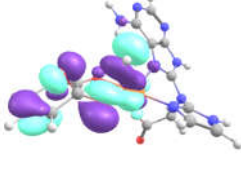
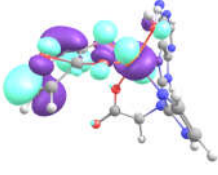
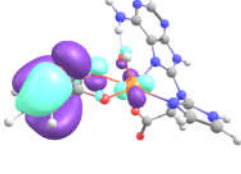
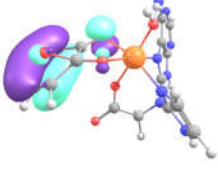
EK-9. (devam) B6 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 9.3. TS_{PB-int1} ve int1 için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{PB-int1}		int1	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.55		0.04	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.45		2.00	

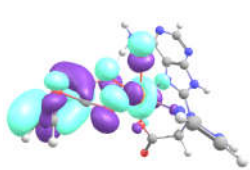
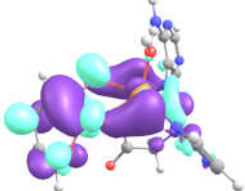
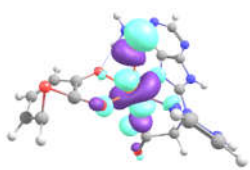
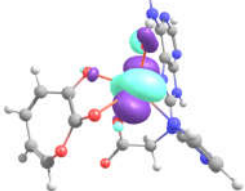
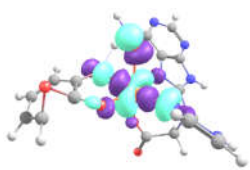
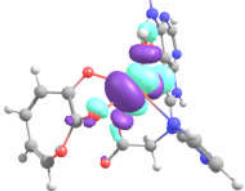
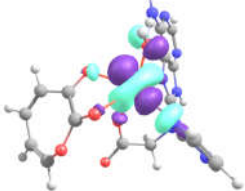
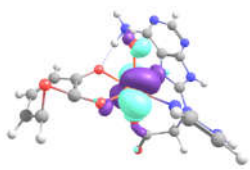
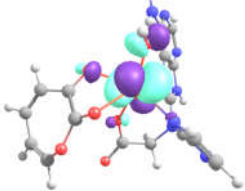
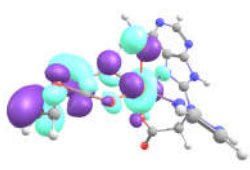
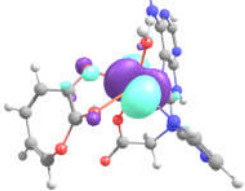
EK-9. (devam) B6 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 9.4. TS_{intl-EP} ve EP için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS _{intl-EP}		EP	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.67		0.84	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.33		1.16	
1.97		1.99	

EK-9. (devam) B6 sisteminde kuintet yüzeyi için öncül orbitaller ve doluluk sayıları

Çizelge 9.5. TS_{Ep-La} ve La için öncül orbitaller ve doluluk sayıları (DS)

TS_{Ep-La}		La	
DS	Orbital	DS	Orbital
0.79		0.01	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.00		1.00	
1.21		1.99	

EK-10. Kartezyen koordinatlar

B0-1

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.260835	0.017591	-0.070428
O	0.328311	-0.401936	1.820961
N	1.449856	1.730233	-0.106355
N	1.951721	-1.282874	-0.189552
O	-1.261740	1.190516	-0.085503
O	-1.178033	-1.329448	-0.784733
C	-2.469172	-0.753224	-0.701343
C	-2.475722	0.606925	-0.322237
C	-3.703163	1.268367	-0.206498
C	-4.892747	0.567814	-0.465623
C	-4.866517	-0.786620	-0.834217
C	-3.636008	-1.460509	-0.948525
C	2.378081	-1.992990	0.858399
N	3.439873	-2.766074	0.486666
C	3.700857	-2.533493	-0.866531
C	2.768017	-1.609435	-1.278212
C	0.907474	2.940089	-0.247173
N	1.900447	3.874765	-0.316222
C	3.130284	3.220987	-0.216360
C	2.833668	1.883057	-0.087413
C	-0.687458	-0.406229	2.705591
O	-1.877110	-0.558541	2.383118
C	-0.240430	-0.227393	4.144097
H	2.610208	-1.170671	-2.248106
H	3.938234	-3.406977	1.087812
H	1.932327	-1.940618	1.837352
H	3.496639	1.040737	0.010085
H	1.761169	4.868892	-0.429181
H	-0.155125	3.116127	-0.297789
H	-1.104890	-0.240293	4.808295
H	0.450937	-1.031272	4.416792
H	-3.712519	2.309257	0.097863
H	-3.585493	-2.511226	-1.214095
H	-5.792148	-1.319440	-1.022619
H	-0.834534	-1.461449	-1.764935
H	4.488194	-3.032730	-1.402929
H	4.071363	3.740554	-0.248947
H	0.296561	0.720726	4.241927
O	0.615662	0.046381	-2.202830
O	0.063632	-0.998952	-2.880512
H	-5.844683	1.080433	-0.369889

B0-TS 1/3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.142199	0.068832	-0.163533
O	0.224293	-0.092893	1.758475
N	1.388710	1.783263	-0.362974
N	1.770445	-1.278153	-0.509758
O	-1.565916	1.155753	0.352794
O	-1.382495	-1.417398	-0.348786
C	-2.646953	-0.782803	-0.411828
C	-2.667166	0.640356	-0.123658
C	-3.935902	1.283830	0.050034
C	-5.106452	0.545169	-0.033851
C	-5.061846	-0.852129	-0.297582
C	-3.838335	-1.510893	-0.486145
C	2.482365	-1.821039	0.483750
N	3.441735	-2.643760	-0.043277
C	3.330587	-2.623498	-1.435075
C	2.292793	-1.772016	-1.712556
C	0.890542	2.996104	-0.588324
N	1.905156	3.913276	-0.661822
C	3.111052	3.235633	-0.468948
C	2.774427	1.917200	-0.284305
C	0.632381	-0.454972	2.946563
O	1.687005	-1.111592	3.166776

C	-0.266782	-0.024078	4.100765
H	1.884058	-1.483955	-2.666245
H	4.101187	-3.186449	0.499015
H	2.310120	-1.637088	1.553151
H	3.411000	1.066969	-0.105383
H	1.796482	4.905812	-0.825284
H	-0.162630	3.215653	-0.673826
H	0.154568	-0.350467	5.051034
H	-0.373275	1.063201	4.090312
H	-3.949293	2.349996	0.245129
H	-3.796654	-2.574051	-0.692882
H	-5.986461	-1.415780	-0.352445
H	-1.206321	-1.429838	-1.540753
H	3.974556	-3.197193	-2.078788
H	4.064101	3.735534	-0.479185
H	-1.260062	-0.458753	3.963698
O	-0.075322	0.038499	-2.364916
O	-0.647566	-1.135914	-2.718053
H	-6.065104	1.031567	0.105760

B0-3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.323958	-0.039550	-0.253027
O	0.476370	-0.022218	1.743103
N	1.641222	1.583664	-0.270000
N	1.768810	-1.559393	-0.153506
O	-1.264810	1.241540	-0.248003
O	-1.237526	-1.354102	-0.430508
C	-2.421160	-0.797330	-0.401885
C	-2.432075	0.670290	-0.312767
C	-3.678563	1.364977	-0.300581
C	-4.850716	0.640640	-0.362364
C	-4.838616	-0.796946	-0.440826
C	-3.653865	-1.507077	-0.460842
C	2.208823	-2.139276	0.961532
N	3.097483	-3.126681	0.640058
C	3.222182	-3.167251	-0.752163
C	2.387667	-2.184462	-1.235080
C	1.960922	2.248970	-1.379586
N	2.731389	3.328908	-1.051124
C	2.903134	3.341969	0.336417
C	2.215245	2.247413	0.810699
C	-0.514215	0.050451	2.638463
O	-1.717595	-0.150023	2.372831
C	-0.053770	0.407227	4.042344
H	2.168928	-1.867489	-2.240622
H	3.572710	-3.727461	1.298116
H	1.898056	-1.855515	1.952490
H	2.073226	1.883225	1.813450
H	3.100675	4.005011	-1.704061
H	1.642465	1.955351	-2.366959
H	-0.886816	0.327941	4.741339
H	0.762426	-0.254483	4.347788
H	-3.664792	2.446399	-0.231231
H	-3.627157	-2.589770	-0.507008
H	-5.785485	-1.325917	-0.478475
H	-0.956874	-1.005693	-2.834547
H	3.865091	-3.865852	-1.257635
H	3.471030	4.100657	0.845177
H	0.328635	1.433723	4.044721
O	0.640131	-0.094824	-2.198652
O	-0.644219	-0.076580	-2.928279
H	-5.806136	1.154792	-0.345955

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

B0-TS 3/4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.326312	-0.132645	-0.162158
O	0.472113	-0.436743	1.705424
N	1.581797	1.564348	-0.038235
N	1.775050	-1.495709	-0.387093
O	-1.214653	1.089787	0.051677
O	-1.265383	-1.477056	-0.554629
C	-2.419949	-0.866772	-0.506269
C	-2.390226	0.563614	-0.174989
C	-3.608778	1.297562	-0.112700
C	-4.802302	0.648130	-0.360990
C	-4.836861	-0.752756	-0.680817
C	-3.676260	-1.497118	-0.753607
C	2.156917	-2.352736	0.557966
N	3.126454	-3.169835	0.054775
C	3.365501	-2.804386	-1.273839
C	2.513255	-1.757389	-1.538224
C	1.548423	2.513585	-0.973847
N	2.359482	3.547848	-0.591870
C	2.926152	3.233343	0.646305
C	2.427161	1.992970	0.979981
C	-0.505959	-0.344064	2.631054
O	-1.708954	-0.550394	2.408701
C	0.024667	0.021478	4.005326
H	2.359658	-1.180257	-2.433698
H	3.583155	-3.917191	0.558023
H	1.752498	-2.375113	1.555127
H	2.593710	1.390469	1.856644
H	2.504332	4.399286	-1.115030
H	0.941180	2.461529	-1.871410
H	-0.771297	-0.065839	4.745309
H	0.864289	-0.627478	4.269679
H	-3.561165	2.351307	0.135831
H	-3.679997	-2.556234	-0.985442
H	-5.796106	-1.226330	-0.862994
H	-0.409039	-0.039718	-2.752546
H	4.090766	-3.302294	-1.892437
H	3.601673	3.892683	1.162009
H	0.391229	1.052996	3.978670
O	0.464392	0.074017	-2.083340
O	-0.427850	1.237008	-2.747112
H	-5.736248	1.198657	-0.312532

B0-4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.287704	-0.258335	-0.287090
O	0.453991	-0.294054	1.721696
N	1.225348	1.629157	-0.176993
N	2.137599	-1.246940	-0.205290
O	-1.314184	0.926515	-0.861633
O	-1.377746	-1.464168	0.217796
C	-2.522946	-0.971795	-0.151677
C	-2.494047	0.370800	-0.747189
C	-3.714790	0.982584	-1.153676
C	-4.904091	0.297967	-0.988300
C	-4.934725	-1.019952	-0.412314
C	-3.776236	-1.645769	-0.001712
C	2.868345	-1.415307	0.895584
N	4.016245	-2.085930	0.579449
C	4.003367	-2.353629	-0.794113
C	2.824630	-1.827013	-1.271532
C	0.749959	2.594697	0.607416
N	1.519478	3.715816	0.454892
C	2.527250	3.438139	-0.473026
C	2.328101	2.130759	-0.860932
C	-0.518242	0.074946	2.545568
O	-1.274779	1.056135	2.319646
C	-0.670036	-0.777980	3.787001
H	2.401921	-1.825392	-2.261635

H	4.738309	-2.355403	1.231860
H	2.562440	-1.081675	1.873088
H	2.868644	1.528072	-1.571137
H	1.370461	4.594264	0.930143
H	-0.117562	2.484251	1.247875
H	-1.363597	-0.313202	4.488369
H	-1.055275	-1.756120	3.479177
H	-3.675644	1.978420	-1.580543
H	-3.774468	-2.637817	0.435631
H	-5.890368	-1.521882	-0.302162
H	0.079166	0.630312	-2.805292
H	4.797400	-2.882809	-1.290482
H	3.264422	4.163887	-0.767768
H	0.305208	-0.935149	4.256386
O	0.801238	0.040167	-2.486369
O	0.081117	-1.197836	-2.043108
H	-5.838393	0.757489	-1.294384

B0-TS1

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.105694	0.068652	0.237084
O	-1.268364	-0.073381	1.752573
N	-1.186089	-1.504368	-0.742658
N	-1.177249	1.661271	-0.638443
O	1.355660	-1.278695	0.385041
O	1.343118	1.278607	0.789890
C	2.547991	0.744596	0.659150
C	2.528697	-0.647012	0.151560
C	3.788626	-1.358401	0.134706
C	4.944921	-0.685841	0.390837
C	4.940840	0.691708	0.768973
C	3.756726	1.389943	0.915438
C	-2.431055	2.033968	-0.386617
N	-2.685622	3.204635	-1.021943
C	-1.538736	3.598311	-1.702476
C	-0.607049	2.634862	-1.458716
C	-0.579481	-2.614381	-1.157260
N	-1.507546	-3.491982	-1.615525
C	-2.764549	-2.917010	-1.473946
C	-2.555699	-1.684430	-0.928647
C	-2.475433	-0.208501	2.242333
O	-3.511091	0.018976	1.572333
C	-2.542041	-0.646497	3.680198
H	0.412266	2.549295	-1.778160
H	-3.556035	3.704883	-0.988008
H	-3.121109	1.489420	0.240346
H	-3.263399	-0.945049	-0.606472
H	-1.313812	-4.410717	-1.972921
H	0.479707	-2.782258	-1.080970
H	-2.007456	0.071911	4.299761
H	-3.575793	-0.723040	3.998559
H	3.766353	-2.407170	-0.120402
H	3.736635	2.418802	1.242844
H	5.882881	1.182830	0.966698
H	0.575628	-0.398119	-2.429551
H	-1.490673	4.503434	-2.274403
H	-3.665600	-3.425690	-1.753394
H	-2.039900	-1.606690	3.788740
O	0.946336	0.188544	-1.742653
O	2.365532	-0.243523	-1.622340
H	5.891790	-1.205779	0.341168

B0-PB

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.271195	-0.043400	-0.320838
O	-1.035151	-1.220441	-1.703128
N	-1.247915	1.822115	-0.689508

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

N	-1.628637	-0.523837	1.290358
O	1.509558	0.948913	-0.782331
O	1.359645	-1.498464	0.369865
C	2.488028	-0.944780	0.305422
C	2.491755	0.581669	0.064907
C	3.850386	1.172579	-0.183883
C	4.973208	0.429783	-0.083265
C	4.916701	-0.998041	0.270924
C	3.746978	-1.664939	0.460155
C	-2.271931	-1.688648	1.413746
N	-3.094879	-1.638291	2.509220
C	-2.966818	-0.382880	3.105964
C	-2.052487	0.303034	2.335661
C	-0.566474	2.900604	-1.070981
N	-1.432403	3.941927	-1.284640
C	-2.728364	3.491550	-1.025075
C	-2.595896	2.170210	-0.654748
C	-1.462194	-2.440700	-1.934313
O	-1.880269	-3.231331	-1.041806
C	-1.436799	-2.863330	-3.392895
H	-1.675073	1.307245	2.441064
H	-3.696124	-2.389086	2.816905
H	-2.173534	-2.515225	0.711048
H	-3.354435	1.457402	-0.378524
H	-1.172999	4.871401	-1.581385
H	0.505609	2.915037	-1.188366
H	-1.846264	-3.867525	-3.505999
H	-2.012821	-2.146811	-3.985648
H	3.858247	2.223455	-0.453179
H	3.701077	-2.724534	0.685948
H	5.858139	-1.532823	0.360986
H	0.759257	0.097900	2.374837
H	-3.513466	-0.095551	3.986924
H	-3.595339	4.120463	-1.124945
H	-0.404484	-2.833969	-3.754559
O	0.768529	0.853464	1.741882
O	2.199735	1.118279	1.510862
H	5.947181	0.867599	-0.273814

B0-TS2

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.131652	0.169256	0.052926
O	-1.152869	-0.300753	1.627678
N	-1.410536	-1.023997	-1.144425
N	-1.291618	1.917976	-0.112177
O	1.236944	-1.229409	-0.080554
O	1.423883	1.218798	0.821437
C	2.561341	0.650003	0.524257
C	2.419611	-0.548339	-0.387932
C	3.657205	-1.322521	-0.600818
C	4.854190	-0.858901	-0.142889
C	4.939015	0.336159	0.625237
C	3.818768	1.072340	0.961767
C	-2.272945	2.245146	0.720631
N	-2.700359	3.502293	0.441063
C	-1.945149	3.997357	-0.616598
C	-1.070207	3.006349	-0.951312
C	-1.149055	-2.327271	-1.217465
N	-2.270662	-2.994969	-1.568898
C	-3.303766	-2.080810	-1.707740
C	-2.759045	-0.859898	-1.445592
C	-1.605526	-1.437698	2.148264
O	-2.215900	-2.295100	1.487612
C	-1.321990	-1.604544	3.618755
H	-0.291649	2.972632	-1.688606
H	-3.425756	3.995879	0.930465
H	-2.639792	1.609794	1.504029
H	-3.221350	0.107329	-1.437889
H	-2.355939	-3.994137	-1.622371
H	-0.193429	-2.759480	-0.983190

H	-1.673209	-0.730846	4.164896
H	-1.801044	-2.503683	3.991338
H	3.553248	-2.238572	-1.161570
H	3.882516	1.958542	1.575129
H	5.910827	0.664087	0.967795
H	0.403058	0.259420	-2.579584
H	-2.090283	4.982149	-1.013856
H	-4.301494	-2.374124	-1.966794
H	-0.243711	-1.669127	3.762798
O	0.773158	0.760249	-1.824719
O	2.300858	0.011075	-1.775601
H	5.759918	-1.412759	-0.345823

B0-int1

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.481639	-0.018720	-0.465369
O	-0.238943	-0.055827	1.556677
N	-1.958234	-1.484092	-0.183626
N	-1.700541	1.663037	-0.060087
O	1.048965	-1.198630	-0.723975
O	1.188455	1.434421	-0.569304
C	2.289531	0.838975	-0.550671
C	2.276493	-0.647813	-0.961111
C	3.458835	-1.411145	-0.410548
C	4.558603	-0.770253	-0.005674
C	4.622514	0.688606	0.009674
C	3.558510	1.467923	-0.255490
C	-1.877920	2.263380	1.107637
N	-2.646744	3.370637	0.935098
C	-2.967712	3.471951	-0.415384
C	-2.374151	2.405424	-1.024710
C	-2.686209	-1.951322	-1.189799
N	-3.507592	-2.931672	-0.733035
C	-3.285671	-3.089329	0.631246
C	-2.321563	-2.182430	0.961097
C	0.846908	-0.264997	2.274172
O	2.010661	-0.048702	1.876394
C	0.596350	-0.808242	3.664196
H	-2.338694	2.088305	-2.049009
H	-2.923934	4.009735	1.658299
H	-1.464841	1.917472	2.034919
H	-1.854456	-1.961831	1.899896
H	-4.157732	-3.455980	-1.290674
H	-2.611638	-1.584014	-2.196557
H	1.493936	-0.715202	4.266944
H	-0.234335	-0.282237	4.130562
H	3.354677	-2.485772	-0.419245
H	3.577563	2.541913	-0.147376
H	5.558654	1.146284	0.301268
H	-0.440053	-0.034057	-3.025899
H	-3.565873	4.272299	-0.803314
H	-3.816984	-3.810715	1.219648
H	0.327969	-1.863113	3.587391
O	-1.038961	0.149481	-2.283924
O	2.621094	-0.576698	-2.374481
H	5.412851	-1.318477	0.365382

B0-TS3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.428997	0.091121	-0.409538
O	-0.242543	0.312218	1.523439
N	-1.835949	-1.533714	-0.026548
N	-1.885409	1.467625	-0.294275
O	0.996246	-1.118944	-0.530661
O	1.282173	1.586687	-0.604745
C	2.330290	0.906347	-0.552486
C	2.231845	-0.592049	-0.793727

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

C	3.431720	-1.371197	-0.358181
C	4.612660	-0.738853	-0.058894
C	4.711493	0.691040	-0.094690
C	3.643865	1.486650	-0.348272
C	-2.336013	2.054720	0.803505
N	-3.303020	2.948235	0.466667
C	-3.463713	2.917904	-0.914350
C	-2.576334	1.991498	-1.378880
C	-2.407372	-2.199291	-1.016930
N	-3.112302	-3.255090	-0.517887
C	-2.972308	-3.251564	0.863627
C	-2.178181	-2.178308	1.154399
C	0.814001	0.214252	2.311630
O	1.995538	0.174253	1.918903
C	0.480306	0.161147	3.785914
H	-2.344159	1.643125	-2.366777
H	-3.805566	3.534773	1.108189
H	-1.976201	1.847787	1.792254
H	-1.815860	-1.819628	2.096928
H	-3.630070	-3.923791	-1.058944
H	-2.312403	-1.938072	-2.053609
H	-0.101582	-0.736268	3.995010
H	1.394736	0.148870	4.369312
H	3.300318	-2.439814	-0.323730
H	3.703319	2.564272	-0.308619
H	5.672374	1.140469	0.116249
H	-0.078701	-0.368080	-2.779313
H	-4.170279	3.542453	-1.423627
H	-3.431018	-3.991136	1.489747
H	-0.126024	1.023804	4.059179
O	-0.778860	0.031102	-2.232792
O	2.800062	-0.888252	-2.087682
H	5.477323	-1.317607	0.232357

B0-EP			
	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.497528	-0.022455	-0.500845
O	-0.276303	-0.016704	1.531225
N	-1.938699	-1.505178	-0.162460
N	-1.758107	1.618361	-0.144985
O	1.044062	-1.177136	-0.783119
O	1.128049	1.442695	-0.599303
C	2.263715	0.867773	-0.569117
C	2.269843	-0.619667	-0.834376
C	3.560155	-1.335295	-0.551974
C	4.683129	-0.571472	0.004899
C	4.655963	0.823789	0.025932
C	3.495639	1.551503	-0.281559
C	-1.960754	2.244459	1.010527
N	-2.777446	3.322950	0.805927
C	-3.100806	3.373480	-0.554433
C	-2.456389	2.304090	-1.136087
C	-2.699094	-1.989916	-1.142401
N	-3.506844	-2.974659	-0.644611
C	-3.237285	-3.113543	0.720393
C	-2.257336	-2.188870	1.006578
C	0.799679	-0.184270	2.285588
O	1.985353	-0.067624	1.886362
C	0.506570	-0.554829	3.732840
H	-2.405728	1.958460	-2.155002
H	-3.082638	3.973736	1.514916
H	-1.534327	1.935000	1.949331
H	-1.762463	-1.949505	1.931347
H	-4.175362	-3.512172	-1.177360
H	-2.661307	-1.630520	-2.157786
H	1.396538	-0.407450	4.345921
H	-0.327443	0.040419	4.114432
H	3.497564	-2.399951	-0.365736
H	3.460510	2.631249	-0.186273
H	5.537159	1.365104	0.355106

H	-0.443534	-0.213421	-3.002201
H	-3.729717	4.139275	-0.972852
H	-3.742511	-3.830863	1.342672
H	0.216794	-1.611083	3.777228
O	-1.072286	0.071540	-2.312459
O	3.176229	-0.961792	-1.968933
H	5.540856	-1.106009	0.400095

B0-TS Ep-La			
	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.500686	-0.023115	-0.495908
O	-0.285493	0.105473	1.514871
N	-1.838125	-1.579100	-0.068184
N	-1.856495	1.554365	-0.241684
O	1.082986	-1.234971	-0.767946
O	1.068235	1.382289	-0.745170
C	2.244634	0.846577	-0.751427
C	2.248163	-0.640646	-0.888068
C	3.742534	-1.341100	-0.347145
C	4.648148	-0.418863	0.200235
C	4.610170	0.964852	-0.119004
C	3.459357	1.579913	-0.593599
C	-2.111558	2.223133	0.879593
N	-2.991475	3.235860	0.613892
C	-3.301988	3.198245	-0.749804
C	-2.585727	2.144051	-1.271570
C	-2.568666	-2.168419	-1.013021
N	-3.294350	-3.185037	-0.456901
C	-3.001157	-3.235820	0.909380
C	-2.091666	-2.226848	1.136779
C	0.786890	0.093032	2.299454
O	1.972096	0.077444	1.895333
C	0.467004	0.103052	3.788117
H	-2.506476	1.750238	-2.270773
H	-3.345231	3.900477	1.286668
H	-1.679633	1.986076	1.836785
H	-1.603681	-1.909122	2.041194
H	-3.924863	-3.797545	-0.953846
H	-2.564780	-1.860535	-2.045770
H	-0.128747	0.989051	4.031383
H	-0.130746	-0.778524	4.042007
H	3.646468	-2.357762	0.009015
H	3.398084	2.659953	-0.670485
H	5.450929	1.588503	0.168543
H	-0.454595	-0.334890	-3.008685
H	-3.973412	3.900481	-1.211360
H	-3.443040	-3.958470	1.572346
H	1.389018	0.105196	4.370176
O	-1.083095	-0.093227	-2.303630
O	3.266111	-1.166235	-1.731676
H	5.308080	-0.757900	0.992776

B0-LA			
	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.573746	-0.081156	-0.548292
O	0.311259	-0.034948	1.482941
N	1.832951	1.570918	-0.243685
N	1.976011	-1.571507	-0.093705
O	-1.068015	1.248758	-0.722771
O	-0.965340	-1.303257	-0.850006
C	-2.190321	-0.795312	-0.810077
C	-2.185165	0.657701	-0.672178
C	-4.526875	1.078234	-0.028398
C	-5.140862	-0.119287	-0.089032
C	-4.640032	-1.357160	-0.668942
C	-3.333047	-1.645094	-0.963325
C	2.149791	-2.180864	1.075866

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

N	3.126208	-3.130840	0.952613
C	3.590016	-3.112670	-0.366781
C	2.862758	-2.134616	-1.008040
C	2.453023	2.179285	-1.253292
N	3.120266	3.275505	-0.780489
C	2.904855	3.358863	0.598806
C	2.099228	2.288544	0.918361
C	-0.746446	0.119483	2.266405
O	-1.935290	0.204889	1.870705
C	-0.420370	0.191488	3.752322
H	2.885283	-1.776842	-2.023227
H	3.449684	-3.741485	1.688908
H	1.600420	-1.939754	1.969650
H	1.688248	1.974576	1.861611
H	3.662566	3.918846	-1.338457
H	2.403784	1.827619	-2.271509
H	-1.338393	0.281740	4.333526
H	0.126502	-0.707563	4.055050
H	-4.965290	1.942554	0.451924
H	-3.080650	-2.647424	-1.299766
H	-5.371785	-2.146583	-0.812732
H	0.641536	-0.401303	-3.061109
H	4.363683	-3.771507	-0.719413
H	3.319893	4.143843	1.205887
H	0.226339	1.054076	3.944515
O	1.205325	-0.048734	-2.348515
O	-3.304669	1.442642	-0.614351
H	-6.122741	-0.155653	0.373395

B0-LaOH

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.478317	0.066339	0.223522
O	-1.245074	-0.586620	1.906886
N	-1.361128	-1.270079	-1.168604
N	-1.647352	1.805955	-0.196841
O	1.255394	-1.374743	0.102283
O	1.132049	1.153971	-0.499735
C	2.338534	0.658313	-0.508280
C	2.323901	-0.858029	-0.264272
C	4.935619	-0.085402	1.457813
C	5.526285	0.354569	0.208017
C	4.850010	1.084830	-0.764038
C	3.461838	1.373281	-0.920050
C	-2.938563	1.991719	0.094403
N	-3.306997	3.261413	-0.263244
C	-2.193912	3.908446	-0.804833
C	-1.166530	2.991796	-0.756822
C	-0.974607	-2.538150	-1.320435
N	-1.861439	-3.197352	-2.126718
C	-2.862623	-2.299585	-2.501067
C	-2.539531	-1.106273	-1.894529
C	-2.490083	-0.813525	2.267175
O	-3.495416	-0.452960	1.589255
C	-2.652612	-1.550452	3.582009
H	-0.135872	3.075186	-1.055596
H	-4.225724	3.660098	-0.134551
H	-3.561443	1.240717	0.568088
H	-3.062342	-0.165917	-1.913730
H	-1.802614	-4.169641	-2.393592
H	-0.097858	-2.970804	-0.867305
H	-3.708842	-1.687530	3.815359
H	-2.149289	-2.519428	3.514934
H	5.644042	-0.212746	2.289448
H	3.223832	2.309202	-1.418675
H	5.493417	1.616630	-1.465150
H	4.195443	-1.161013	-0.803700
H	-2.224875	4.924303	-1.157424
H	-3.689411	-2.578091	-3.129980
H	-2.157785	-0.981548	4.374394
O	3.346704	-1.638201	-0.661122

O	3.708518	-0.265430	1.667362
H	6.610220	0.338870	0.163792

B0-Ürün

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.726802	-0.205579	-0.378195
O	2.109574	-0.347347	-1.959510
N	2.194697	0.312185	1.086293
N	-0.026456	1.749720	-0.765831
O	-0.525172	-0.642860	1.234365
O	-1.164379	-0.989188	-1.325519
C	-2.016072	-1.348345	-0.474670
C	-1.510050	-1.493164	0.993034
C	-3.686836	0.569736	1.433092
C	-4.516328	-0.442646	1.107261
C	-4.485038	-1.261302	-0.113183
C	-3.406985	-1.641887	-0.840206
C	-1.028131	2.034998	-1.597850
N	-1.236669	3.384439	-1.628146
C	-0.321569	3.987812	-0.764281
C	0.427592	2.958739	-0.237527
C	2.085848	-0.043512	2.365287
N	3.280131	0.167814	3.004200
C	4.188453	0.677745	2.075566
C	3.499228	0.759675	0.883810
C	2.369396	-1.614645	-1.735734
O	1.760115	-2.202824	-0.771784
C	3.365672	-2.330711	-2.609034
H	1.242758	2.992868	0.465242
H	-1.957679	3.854462	-2.156252
H	-1.604363	1.307891	-2.144389
H	3.834482	1.076479	-0.089675
H	3.470533	-0.036014	3.974767
H	1.190733	-0.458162	2.801614
H	3.465514	-3.369765	-2.295754
H	3.032212	-2.280310	-3.649450
H	-3.813307	1.120309	2.362417
H	-3.540467	-2.164495	-1.783721
H	-5.461598	-1.571761	-0.481736
H	-1.769280	0.944483	0.937801
H	-0.281697	5.051292	-0.608581
H	5.205756	0.919736	2.327868
H	4.332580	-1.822391	-2.547656
O	-2.016807	-2.327201	1.756001
O	-2.687110	1.041060	0.582686
H	-5.325801	-0.646740	1.801649

B1-1

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.098960	-0.263859	-0.079394
N	-1.602977	-1.517766	-0.806409
N	-1.097061	1.632976	-0.245183
O	1.312410	-1.513264	0.073765
O	1.554816	1.038111	0.292288
C	2.766607	0.325443	0.354305
C	2.584950	-1.072414	0.247751
C	3.710257	-1.901811	0.327530
C	4.982392	-1.329903	0.502581
C	5.140715	0.060988	0.604692
C	4.014305	0.904816	0.536567
C	-2.317254	1.892581	0.232338
N	-2.656191	3.181260	-0.057570
C	-1.604631	3.769757	-0.766064
C	-0.638453	2.791849	-0.871721
C	-2.711187	-1.916979	-0.174558
N	-3.368166	-2.826158	-0.952104
C	-2.637834	-3.013278	-2.129486

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

C	-1.541637	-2.189193	-2.028662
H	-3.519488	3.632650	0.208641
H	-2.923254	1.196954	0.800258
H	-0.731136	-2.015496	-2.714763
H	-4.233632	-3.285536	-0.706991
H	-3.046435	-1.554108	0.788264
H	3.573874	-2.973889	0.241849
H	4.112810	1.982280	0.627785
H	6.127174	0.490436	0.741527
H	1.011770	3.792326	-1.581157
H	-1.630142	4.784057	-1.122776
H	-2.946589	-3.691378	-2.905002
O	0.200447	0.090594	-2.088458
O	1.508250	0.200171	-2.470537
H	5.853135	-1.975253	0.558550
O	-0.811608	-0.377186	1.743330
C	-1.756778	-0.290966	2.647126
C	-1.289277	-0.333811	4.085234
H	-2.136652	-0.242321	4.764759
H	-0.761147	-1.275499	4.260754
H	-0.573285	0.475386	4.255301
O	-2.987069	-0.188467	2.352805
N	0.670811	2.851333	-1.411714
H	0.832237	2.210417	-2.194798
H	1.507779	1.875651	-0.278442

B1-TS 1/3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.143705	-0.291248	0.116334
N	-1.556399	-1.573989	-0.762425
N	-1.050766	1.618529	-0.379766
O	1.329682	-1.631448	0.607702
O	1.497903	0.988463	0.725942
C	2.668343	0.308511	0.602594
C	2.539095	-1.134455	0.542563
C	3.720948	-1.922710	0.411787
C	4.958343	-1.303188	0.371178
C	5.069731	0.116421	0.457165
C	3.936363	0.916718	0.578951
C	-2.333602	1.979758	-0.345703
N	-2.481044	3.195393	-0.953032
C	-1.225279	3.629423	-1.394057
C	-0.349680	2.633829	-1.026298
C	-2.773749	-1.889004	-0.312826
N	-3.322780	-2.838817	-1.126833
C	-2.404554	-3.138963	-2.138207
C	-1.309060	-2.341063	-1.902272
H	-3.350667	3.698451	-1.054623
H	-3.114076	1.405850	0.137544
H	-0.381416	-2.238987	-2.438805
H	-4.236563	-3.252059	-1.008404
H	-3.256702	-1.430993	0.539769
H	3.608816	-2.999307	0.351805
H	4.012415	1.996561	0.660097
H	6.052665	0.575183	0.430189
H	1.528634	3.417985	-1.318024
H	-1.072156	4.562909	-1.905609
H	-2.600974	-3.866683	-2.905410
O	0.611885	-0.250781	-1.654529
O	1.890101	0.276863	-1.957045
H	5.859341	-1.899497	0.273403
O	-1.134354	-0.305586	1.828423
C	-2.239856	0.035988	2.436450
C	-2.142971	0.181095	3.941194
H	-3.106096	0.473366	4.360134
H	-1.814674	-0.769554	4.371555
H	-1.379589	0.926859	4.181148
O	-3.343387	0.220091	1.830668
N	1.071929	2.532570	-1.109525

H	1.464489	1.676070	-1.724108
H	1.397236	1.945522	-0.038665

B1-3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.279399	-0.099821	-0.266948
N	-1.799060	-1.516715	-0.667189
N	-1.445166	1.540078	0.394656
O	1.278135	-1.395015	-0.595236
O	1.340734	1.150324	-0.048731
C	2.506168	0.564400	-0.177703
C	2.462471	-0.870639	-0.486940
C	3.685040	-1.591015	-0.652780
C	4.883161	-0.922569	-0.515552
C	4.921591	0.483036	-0.209941
C	3.761675	1.216645	-0.044480
C	-2.540207	1.413304	1.144249
N	-3.181728	2.609821	1.228741
C	-2.437434	3.561022	0.511289
C	-1.352320	2.872057	-0.002692
C	-2.189473	-2.485267	0.161788
N	-3.064973	-3.312180	-0.483701
C	-3.230443	-2.839270	-1.790257
C	-2.434252	-1.721631	-1.893343
H	-4.039901	2.789644	1.728438
H	-2.851142	0.496759	1.615731
H	-2.232589	-1.059860	-2.718533
H	-3.497461	-4.134937	-0.089202
H	-1.844918	-2.583462	1.177095
H	3.630355	-2.649989	-0.876649
H	3.778270	2.272714	0.199648
H	5.886258	0.968739	-0.103704
H	-2.722265	4.595273	0.443003
H	-3.867150	-3.325893	-2.507687
O	-0.677278	0.380057	-2.092116
O	0.301437	1.227661	-2.787008
H	5.819314	-1.458078	-0.634070
O	-0.509559	-0.782884	1.617652
C	0.449110	-0.909459	2.536728
C	-0.050613	-1.381661	3.893034
H	0.785226	-1.482443	4.585850
H	-0.774698	-0.659862	4.284171
H	-0.561263	-2.344258	3.783943
O	1.658322	-0.667492	2.332213
N	-0.276073	3.296325	-0.778398
H	0.598371	2.798620	-0.576078
H	-0.213337	4.286925	-0.970582
H	-0.000854	2.129234	-2.514068

B1-TS 1/4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.081217	-0.182902	0.110645
N	-1.364081	-1.625033	-0.686980
N	-1.203125	1.601881	-0.395231
O	1.343658	-1.415726	0.307330
O	1.456400	1.167582	0.361984
C	2.666991	0.522975	0.494945
C	2.595477	-0.898028	0.451631
C	3.761989	-1.663472	0.562342
C	4.997975	-1.014410	0.721056
C	5.065782	0.388914	0.769660
C	3.896804	1.164625	0.657924
C	-2.450297	1.934190	-0.052128
N	-2.729241	3.186121	-0.518841
C	-1.602355	3.682321	-1.186028
C	-0.667723	2.679822	-1.094651
C	-2.597179	-1.973433	-0.311272

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

N	-3.008513	-3.041278	-1.057324
C	-1.981155	-3.384610	-1.942019
C	-0.960850	-2.493864	-1.702572
H	-3.602278	3.677213	-0.388413
H	-3.111669	1.307926	0.535115
H	0.013218	-2.402376	-2.156138
H	-3.900301	-3.506780	-0.969329
H	-3.170326	-1.482720	0.464693
H	3.684259	-2.744537	0.524002
H	3.932713	2.248665	0.709825
H	6.024850	0.880409	0.898425
H	1.042121	3.308896	-2.092104
H	-1.567626	4.657054	-1.638390
H	-2.059210	-4.203829	-2.634446
O	0.441612	0.151485	-2.038342
O	1.348331	-0.612859	-2.716522
H	5.905891	-1.602297	0.808438
O	-0.937267	-0.216977	1.878251
C	-2.061786	-0.168642	2.546155
C	-1.925353	-0.220698	4.052389
H	-2.904927	-0.159817	4.526600
H	-1.423911	-1.151350	4.333208
H	-1.287237	0.603285	4.384033
O	-3.202531	-0.088394	1.991240
N	0.672972	2.526969	-1.558004
H	0.664312	1.390601	-2.073322
H	1.264143	2.179451	-0.670401

B1-TS 3/4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.262522	-0.153534	-0.321887
N	-1.823438	-1.549770	-0.420897
N	-1.346043	1.610272	0.132039
O	1.330494	-1.486358	0.036957
O	1.361496	1.016184	-0.723386
C	2.531877	0.448531	-0.550407
C	2.503379	-0.960046	-0.137723
C	3.737807	-1.659882	0.049119
C	4.928678	-0.995084	-0.151648
C	4.949851	0.387794	-0.546219
C	3.779946	1.099170	-0.743744
C	-2.403883	1.573937	0.950578
N	-3.050517	2.765679	0.922627
C	-2.357222	3.627734	0.054672
C	-1.287980	2.887224	-0.432705
C	-2.115493	-2.420972	0.544854
N	-3.058281	-3.300282	0.093672
C	-3.373485	-2.963571	-1.227860
C	-2.593482	-1.874035	-1.537633
H	-3.879854	3.002149	1.446265
H	-2.677827	0.719660	1.545284
H	-2.500428	-1.306675	-2.447160
H	-3.445182	-4.069323	0.621223
H	-1.660726	-2.410667	1.520666
H	3.695159	-2.699330	0.353849
H	3.783474	2.144859	-1.029465
H	5.908116	0.877822	-0.685381
H	-2.651577	4.646957	-0.116210
H	-4.090625	-3.512321	-1.812089
O	-0.941643	0.380985	-2.264198
O	0.068606	-0.896307	-2.327856
H	5.870814	-1.513486	-0.007563
O	-0.520276	-0.457049	1.665397
C	0.415513	-0.109741	2.549854
C	0.088986	-0.484657	3.984346
H	0.868158	-0.117564	4.652886
H	-0.879412	-0.059347	4.265683
H	0.015438	-1.574030	4.066946
O	1.477855	0.475060	2.242915
N	-0.274938	3.237048	-1.287546

H	0.530921	2.619063	-1.345206
H	-0.281932	4.128865	-1.752190
H	0.054369	0.176118	-2.859274

B1-4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.201059	-0.151016	0.325137
N	-1.202191	-1.559240	-0.929512
N	-1.263478	1.655605	-0.286396
O	1.436283	-1.503201	0.370672
O	1.495259	1.137583	0.767136
C	2.643463	0.503637	0.737051
C	2.602118	-0.950959	0.514046
C	3.836189	-1.682011	0.472903
C	5.034004	-1.022438	0.642745
C	5.070339	0.397615	0.865541
C	3.908204	1.143362	0.911707
C	-2.578660	1.831805	-0.131665
N	-2.931281	3.070891	-0.588821
C	-1.780743	3.724296	-1.043756
C	-0.757609	2.823258	-0.845801
C	-2.469457	-1.973228	-0.910706
N	-2.647037	-2.947643	-1.858919
C	-1.425706	-3.156138	-2.504815
C	-0.535343	-2.286086	-1.915573
H	-3.866414	3.451785	-0.583764
H	-3.244020	1.097332	0.311285
H	0.512562	-2.126394	-2.108544
H	-3.510863	-3.436603	-2.042071
H	-3.226190	-1.602450	-0.231909
H	3.780768	-2.751771	0.304026
H	3.922079	2.213761	1.090499
H	6.030956	0.884348	1.000959
H	0.918402	3.679321	-1.702941
H	-1.788568	4.723052	-1.442308
H	-1.299082	-3.878352	-3.291831
O	0.916671	0.407657	-1.827020
O	2.238141	0.100231	-2.052981
H	5.968001	-1.573711	0.609603
O	-1.297913	-0.430075	1.973475
C	-2.546067	-0.603099	2.310158
C	-2.793753	-0.963050	3.762162
H	-3.861810	-1.070586	3.952619
H	-2.271297	-1.896025	3.993188
H	-2.368860	-0.184764	4.402669
O	-3.522352	-0.483226	1.498922
N	0.629988	2.877955	-1.150531
H	0.851127	1.462103	-1.727932
H	1.208149	2.698850	-0.313458

B1-TS1

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.127132	-0.119685	0.297213
N	-1.223688	-1.557341	-0.792468
N	-1.178829	1.575407	-0.475623
O	1.299863	-1.417472	0.546340
O	1.354190	1.164120	0.842004
C	2.552127	0.578695	0.719436
C	2.486891	-0.826684	0.271289
C	3.723330	-1.574721	0.267383
C	4.905549	-0.925644	0.470682
C	4.946118	0.462709	0.785009
C	3.778535	1.199693	0.924110
C	-2.504071	1.722301	-0.421435
N	-2.854558	2.881620	-1.018038
C	-1.699529	3.530002	-1.455354
C	-0.663497	2.704944	-1.109757

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

C	-2.475488	-1.981234	-0.643521
N	-2.698079	-3.024566	-1.482381
C	-1.527232	-3.276665	-2.190856
C	-0.616500	-2.361521	-1.756084
H	-3.792614	3.229446	-1.106717
H	-3.180349	1.034054	0.061112
H	0.409909	-2.205104	-2.028478
H	-3.560005	-3.533825	-1.561691
H	-3.192962	-1.566972	0.045667
H	3.661219	-2.632481	0.062561
H	3.797295	2.237996	1.224099
H	5.902934	0.937571	0.948820
H	-1.716892	4.485699	-1.939113
H	-1.451581	-4.064321	-2.913635
O	0.935441	0.060905	-1.623289
O	2.295048	-0.519152	-1.521844
H	5.835566	-1.475285	0.425853
O	-1.316670	-0.229574	1.798613
C	-2.499075	-0.287405	2.350856
C	-2.513456	-0.374443	3.851819
H	-2.000510	0.491475	4.267654
H	-3.534864	-0.417733	4.213166
H	-1.962424	-1.259682	4.165755
O	-3.561326	-0.272155	1.678173
N	0.714184	2.812341	-1.310672
H	1.033436	3.606435	-1.842946
H	1.258826	2.583267	-0.474550
H	1.070657	1.015516	-1.862243

B1-PB

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.225488	-0.154782	0.342395
N	-1.345425	-1.670352	-0.672269
N	-1.192457	1.577967	-0.536801
O	1.404566	-1.360178	0.463051
O	1.651430	1.324400	0.857109
C	2.699322	0.638299	0.704906
C	2.530231	-0.747226	0.045255
C	3.770817	-1.594430	0.041107
C	4.958218	-1.116177	0.470518
C	5.084786	0.259797	0.973561
C	4.025148	1.105789	1.090433
C	-2.522012	1.714636	-0.519564
N	-2.876550	2.834772	-1.215122
C	-1.713115	3.458279	-1.680012
C	-0.676844	2.657610	-1.246378
C	-2.589214	-2.122435	-0.511308
N	-2.803693	-3.184016	-1.352878
C	-1.630661	-3.410217	-2.078206
C	-0.731773	-2.460668	-1.645204
H	-3.821401	3.162448	-1.353664
H	-3.194938	1.042305	0.004393
H	0.289067	-2.279311	-1.937503
H	-3.660451	-3.713002	-1.422048
H	-3.306539	-1.701310	0.180259
H	3.631982	-2.607816	-0.320369
H	4.115921	2.105920	1.500587
H	6.071203	0.594574	1.283428
H	-1.720503	4.375362	-2.241662
H	-1.539063	-4.196925	-2.806100
O	1.040480	0.097992	-1.673033
O	2.427530	-0.350386	-1.463574
H	5.844549	-1.741189	0.468152
O	-1.292672	0.039263	2.052013
C	-2.541565	-0.087386	2.394928
C	-2.820328	-0.107102	3.886820
H	-3.887637	-0.226298	4.075387
H	-2.258559	-0.926040	4.345389
H	-2.458981	0.825260	4.330885
O	-3.505353	-0.182425	1.561701

N	0.723120	2.766350	-1.436019
H	1.243666	2.781099	-0.555273
H	1.014769	3.469838	-2.105955
H	1.098740	1.104409	-1.795840

B1-TS2

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.425738	0.132161	0.051353
N	1.647118	1.895360	0.085057
N	2.013172	-1.306160	-0.174542
O	-1.217954	1.316211	-0.045199
O	-1.115824	-1.430677	-0.538791
C	-2.226716	-0.836710	-0.527792
C	-2.199148	0.674212	-0.819903
C	-3.537749	1.334731	-0.732859
C	-4.658015	0.636684	-0.526017
C	-4.627460	-0.814982	-0.357805
C	-3.485461	-1.525325	-0.367070
C	3.051728	-1.443801	0.642105
N	3.816211	-2.490297	0.250305
C	3.209747	-3.083896	-0.857910
C	2.084760	-2.337948	-1.106866
C	1.007367	3.059007	0.039728
N	1.909022	4.074621	-0.014675
C	3.185475	3.528972	-0.008571
C	3.008765	2.177237	0.051465
H	4.656023	-2.809160	0.698799
H	3.235350	-0.836765	1.507965
H	3.744988	1.398328	0.054672
H	1.682734	5.051838	-0.063140
H	-0.064582	3.149001	0.022200
H	-3.519907	2.407872	-0.854851
H	-3.453905	-2.590881	-0.198473
H	-5.571183	-1.320462	-0.199924
H	3.601511	-3.962337	-1.329756
H	4.070953	4.131530	-0.051873
O	0.272425	0.467364	-2.114256
O	-1.719985	0.806377	-2.173919
H	-5.616549	1.131927	-0.463545
O	0.198113	-0.440559	1.968634
C	-0.926401	-0.585255	2.628421
C	-0.772667	-0.734883	4.127307
H	-1.745125	-0.869048	4.589684
H	-0.133068	-1.589908	4.342742
H	-0.286847	0.153344	4.529785
O	-2.063651	-0.613204	2.099464
N	1.085340	-2.478093	-2.062452
H	1.224188	-3.175156	-2.774950
H	0.138474	-2.390236	-1.701493
H	0.161358	-0.316450	-2.701741

B1-intl

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.358807	-0.072475	-0.320471
N	1.521587	1.717194	-0.015226
N	1.955933	-1.274370	0.016270
O	-1.139591	1.026800	-0.568944
O	-1.298716	-1.711771	-0.442384
C	-2.367414	-1.083849	-0.537761
C	-2.304221	0.400713	-0.975384
C	-3.542142	1.179392	-0.593765
C	-4.683231	0.559655	-0.290426
C	-4.762215	-0.898070	-0.231842
C	-3.679762	-1.682527	-0.352755
C	2.079078	-2.010758	1.121907
N	3.198328	-2.754119	1.050839
C	3.836382	-2.493012	-0.166090

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

C	3.049429	-1.564028	-0.808022
C	0.924594	2.882385	0.181556
N	1.861658	3.860299	0.327931
C	3.117179	3.276509	0.209973
C	2.892078	1.946497	-0.002737
H	3.520113	-3.392825	1.754751
H	1.385098	-1.981513	1.937846
H	3.588885	1.149384	-0.175359
H	1.674178	4.834368	0.483058
H	-0.140291	3.018248	0.201520
H	-3.431975	2.252949	-0.625825
H	-3.714705	-2.753938	-0.222639
H	-5.728361	-1.342548	-0.033693
H	4.746990	-2.973746	-0.459632
H	4.023809	3.844167	0.279957
O	0.642676	-0.220335	-2.151913
O	-2.413840	0.295120	-2.413474
H	-5.568186	1.127520	-0.040851
O	0.005135	-0.241964	1.589168
C	-1.091584	-0.104211	2.311657
C	-0.833594	0.038270	3.794761
H	-1.773751	0.157049	4.322853
H	-0.311436	-0.844770	4.162607
H	-0.190120	0.899295	3.969375
O	-2.252483	-0.101059	1.856932
N	3.205650	-0.918715	-2.007395
H	2.332993	-0.542950	-2.403194
H	3.931741	-1.230268	-2.627736
H	-0.028970	0.195783	-2.719232

B1-TS3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.369915	-0.066197	-0.326585
N	1.534426	1.716175	0.018894
N	1.972656	-1.273868	-0.045060
O	-1.133062	1.037949	-0.522026
O	-1.262327	-1.691499	-0.482429
C	-2.341714	-1.067402	-0.542049
C	-2.312307	0.421350	-0.856415
C	-3.584375	1.146110	-0.556766
C	-4.748483	0.459939	-0.312549
C	-4.763798	-0.972631	-0.273340
C	-3.635449	-1.712325	-0.398919
C	2.109259	-2.040609	1.038401
N	3.227964	-2.780515	0.933911
C	3.852106	-2.485014	-0.282331
C	3.057167	-1.539515	-0.889630
C	0.939668	2.881775	0.220853
N	1.878807	3.854464	0.386904
C	3.133340	3.267178	0.276835
C	2.905513	1.940282	0.048442
H	3.558076	-3.438295	1.616058
H	1.424737	-2.035012	1.862712
H	3.601712	1.142637	-0.123608
H	1.693145	4.827759	0.548979
H	-0.124833	3.021361	0.230583
H	-3.521154	2.221326	-0.571398
H	-3.635764	-2.788315	-0.305613
H	-5.711272	-1.468083	-0.110972
H	4.759908	-2.956095	-0.599292
H	4.041294	3.830573	0.362297
O	0.642185	-0.144707	-2.165796
O	-2.787218	0.628052	-2.201881
H	-5.664667	1.000682	-0.123945
O	0.040300	-0.292475	1.586042
C	-1.044836	-0.175383	2.327855
C	-0.766514	-0.091713	3.811895
H	-1.698864	0.010494	4.357013
H	-0.243687	-0.990616	4.138018
H	-0.116645	0.759120	4.010979

O	-2.212826	-0.147062	1.889939
N	3.200646	-0.861806	-2.071980
H	2.326246	-0.468793	-2.445984
H	3.921238	-1.153561	-2.707959
H	-0.022647	0.310485	-2.709822

B1-EP

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.523727	-0.083310	-0.471920
N	-1.811648	-1.754476	-0.377724
N	-1.679809	1.607794	0.146376
O	1.049141	-1.178906	-0.780544
O	1.046711	1.423631	-0.513812
C	2.202190	0.888451	-0.490380
C	2.258911	-0.588453	-0.797433
C	3.564441	-1.274458	-0.483855
C	4.643748	-0.490289	0.124836
C	4.575007	0.903668	0.172336
C	3.402218	1.602942	-0.152672
C	-2.167459	1.787011	1.380425
N	-2.695173	3.030803	1.496363
C	-2.535878	3.698609	0.269318
C	-1.889911	2.796572	-0.565158
C	-2.213125	-2.422364	0.701130
N	-2.882866	-3.551464	0.316193
C	-2.890413	-3.599593	-1.080732
C	-2.218258	-2.473446	-1.500021
H	-3.114625	3.420416	2.327119
H	-2.098835	1.052451	2.163329
H	-1.957091	-2.135914	-2.488525
H	-3.286251	-4.238454	0.936674
H	-2.010142	-2.115879	1.712897
H	3.526486	-2.344047	-0.320743
H	3.329456	2.677860	-0.028943
H	5.428756	1.463252	0.540857
H	-2.870186	4.706268	0.102994
H	-3.342049	-4.404817	-1.632564
O	-1.129989	0.210933	-2.245202
O	3.209100	-0.882235	-1.900531
H	5.501808	-1.007198	0.542368
O	-0.416891	-0.389926	1.551975
C	0.675365	-0.525444	2.292577
C	0.434574	-1.162205	3.654324
H	1.324281	-1.065386	4.277343
H	-0.424158	-0.692049	4.142735
H	0.207662	-2.225495	3.515003
O	1.829933	-0.179879	1.942885
N	-1.483830	2.932868	-1.871602
H	-0.986516	2.146747	-2.291746
H	-1.428023	3.850253	-2.282945
H	-2.062884	0.344400	-2.499511

B1-TS Ep-La

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.409549	0.019159	-0.426945
N	1.736477	1.636108	-0.257247
N	1.777605	-1.436112	0.216056
O	-1.226378	1.071528	-0.970570
O	-1.083156	-1.485281	-0.415312
C	-2.281134	-1.033742	-0.590272
C	-2.349760	0.392351	-1.027762
C	-3.912916	1.093443	-0.721753
C	-4.804072	0.244792	-0.046702
C	-4.674069	-1.169636	-0.072333
C	-3.465275	-1.793872	-0.349011
C	1.720797	-1.971215	1.442949
N	2.659197	-2.938988	1.567727

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

C	3.361691	-3.042879	0.352427
C	2.793906	-2.095563	-0.490105
C	1.967521	2.371046	0.828479
N	2.892800	3.334269	0.537313
C	3.263210	3.193936	-0.803661
C	2.535332	2.129861	-1.286261
H	2.821299	-3.500854	2.390015
H	1.025604	-1.658762	2.202259
H	2.509220	1.671188	-2.259048
H	3.242924	4.028439	1.181710
H	1.494205	2.206698	1.781149
H	-3.894198	2.165454	-0.579094
H	-3.344500	-2.861397	-0.200958
H	-5.499136	-1.774407	0.290948
H	4.156167	-3.748787	0.194086
H	3.982591	3.837414	-1.278237
O	0.962440	-0.181020	-2.241604
O	-3.337008	0.673421	-2.012265
H	-5.532602	0.694081	0.621169
O	0.068918	0.374212	1.538934
C	-1.047074	0.550111	2.240890
C	-0.827041	1.178310	3.610837
H	-1.716028	1.049882	4.229521
H	0.046134	0.732606	4.095327
H	-0.637368	2.250908	3.484726
O	-2.197497	0.251037	1.849727
N	3.080797	-1.751205	-1.785774
H	2.384048	-1.156838	-2.263599
H	3.770036	-2.275664	-2.299337
H	0.329961	0.020554	-2.954221

B1-LA

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.529792	-0.128381	-0.395438
N	-1.838592	-1.652457	-0.460018
N	-1.838953	1.478604	0.134717
O	1.187561	-1.438249	-0.643135
O	0.980985	1.162774	-0.618032
C	2.227784	0.664534	-0.622427
C	2.265800	-0.793851	-0.583948
C	4.668363	-1.170132	-0.061811
C	5.242608	0.050057	-0.064499
C	4.667412	1.307977	-0.505116
C	3.333176	1.558505	-0.724161
C	-2.927474	1.328481	0.890729
N	-3.656988	2.476443	0.890741
C	-2.982010	3.426256	0.103728
C	-1.842835	2.782905	-0.360578
C	-2.000987	-2.581020	0.480588
N	-2.857467	-3.539162	0.019340
C	-3.246119	-3.192430	-1.280447
C	-2.598436	-2.012663	-1.568370
H	-4.527645	2.628673	1.377282
H	-3.182300	0.430041	1.426451
H	-2.570056	-1.403417	-2.456021
H	-3.137937	-4.368370	0.522997
H	-1.511968	-2.561240	1.439590
H	5.169191	-2.053626	0.311086
H	3.038417	2.580649	-0.950926
H	5.354795	2.142995	-0.599522
H	-3.342194	4.428852	-0.038341
H	-3.913805	-3.798191	-1.867024
O	-0.902086	0.092485	-2.181672
O	3.422220	-1.538657	-0.589456
H	6.252999	0.081764	0.332325
O	-0.414596	-0.504544	1.515854
C	0.600922	-0.342935	2.362198
C	0.175651	-0.326771	3.822160
H	1.052971	-0.256290	4.465758
H	-0.482967	0.530776	3.992892

H	-0.389329	-1.235052	4.054089
O	1.801653	-0.227336	2.031865
N	-0.809964	3.224789	-1.158119
H	0.074292	2.717009	-1.087075
H	-0.832423	4.159757	-1.531010
H	-0.372719	0.830777	-2.549445

B1-LaOH

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.534507	0.107818	0.525364
N	0.543862	2.148051	-0.046413
N	2.101693	-0.461208	-0.822771
O	-1.443373	-0.131745	0.777603
O	-2.183702	-2.814164	-0.971206
C	-2.689551	-1.808976	-0.421705
C	-1.897395	-0.486749	-0.450138
C	-3.697051	1.184645	-0.345763
C	-4.544432	0.594050	0.531332
C	-4.670917	-0.827761	0.804593
C	-3.929590	-1.875717	0.347968
C	3.009344	0.272332	-1.465796
N	3.651559	-0.487540	-2.396778
C	3.132696	-1.791147	-2.332742
C	2.161193	-1.755306	-1.346261
C	1.067238	3.121064	0.695603
N	0.729502	4.337848	0.161122
C	-0.055011	4.110323	-0.973465
C	-0.164799	2.740357	-1.090155
H	4.374993	-0.172793	-3.025996
H	3.199783	1.317079	-1.289366
H	-0.707402	2.136379	-1.800781
H	0.986249	5.239695	0.535989
H	1.647772	2.961441	1.590625
H	-3.777647	2.241930	-0.577092
H	-4.244176	-2.889016	0.580966
H	-5.533716	-1.088162	1.415263
H	3.483509	-2.591230	-2.959011
H	-0.457426	4.910040	-1.569972
O	-0.784181	-0.602243	-1.357574
O	-2.712578	0.578248	-1.078369
H	-5.258432	1.248649	1.019343
O	1.814508	0.480633	2.201775
C	1.969375	-0.783720	2.484695
C	2.809031	-1.186365	3.668659
H	3.032171	-2.252684	3.630813
H	3.729007	-0.597498	3.688105
H	2.251197	-0.966985	4.584864
O	1.378822	-1.664645	1.753669
N	1.274343	-2.716848	-0.885429
H	1.070345	-2.685280	0.115626
H	1.243770	-3.616648	-1.342030
H	-0.600655	-1.551165	-1.573051

B1-Ürün

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.922888	0.106412	0.529977
N	0.852201	1.725091	-0.949355
N	2.005473	-1.407414	-0.574409
O	-0.798468	0.618137	1.393958
O	-0.731259	-0.841277	-0.665461
C	-2.027045	-0.415911	-0.355998
C	-2.009329	0.339416	0.980980
C	-5.066256	-1.135765	1.083130
C	-5.332790	-0.345705	-0.138997
C	-4.449263	-0.155277	-1.141710
C	-3.042381	-0.594366	-1.230150
C	2.751948	-2.364095	-0.013519

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

N	3.100767	-3.288405	-0.952089
C	2.552239	-2.903215	-2.182936
C	1.868465	-1.734192	-1.920020
C	1.592729	2.806664	-0.692110
N	1.093591	3.883921	-1.372793
C	-0.027575	3.470329	-2.090178
C	-0.169659	2.127930	-1.816682
H	3.649392	-4.119479	-0.784157
H	2.994972	-2.392726	1.036563
H	-0.946720	1.453874	-2.139721
H	1.455820	4.825836	-1.325324
H	2.419549	2.819534	0.000757
H	-4.077823	-1.603460	1.169685
H	-2.783859	-1.076124	-2.177685
H	-4.809779	0.348967	-2.038841
H	2.684578	-3.468802	-3.087827
H	-0.617685	4.140290	-2.690116
O	-3.087616	0.632200	1.535368
O	-5.943890	-1.322735	1.942532
H	-6.345312	0.042531	-0.222794
O	2.534037	1.231299	1.444823
C	2.784069	0.328648	2.351762
C	3.732154	0.638314	3.479957
H	4.089550	-0.282984	3.941222
H	4.565205	1.244273	3.117849
H	3.191141	1.220265	4.233482
O	2.180935	-0.806423	2.271740
N	1.046918	-0.937193	-2.746473
H	-0.505644	-1.078413	-1.601496
H	1.015876	-1.203360	-3.724253
H	1.159252	0.064802	-2.585766

B2-1			
	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.498632	0.467026	-0.124547
N	-0.457860	2.333372	-1.039162
N	1.629957	0.103218	0.098373
O	-2.363792	0.213644	-0.216583
O	-0.688227	-1.615993	0.546459
C	-2.047738	-2.011778	0.515377
C	-2.920965	-0.982393	0.101256
C	-4.295229	-1.253518	0.047118
C	-4.764809	-2.529233	0.399152
C	-3.878039	-3.538229	0.809612
C	-2.496755	-3.276052	0.876010
C	2.375193	1.029816	0.701603
N	3.677159	0.615902	0.843087
C	3.777041	-0.664036	0.316962
C	2.490970	-0.975821	-0.165446
C	-0.146587	3.515902	-0.495783
N	-0.366010	4.500681	-1.413136
C	-0.845757	3.915518	-2.588203
C	-0.899424	2.563346	-2.345138
H	4.428038	1.128764	1.285821
H	2.005077	1.975562	1.081426
H	-1.223438	1.747079	-2.970796
H	-0.214815	5.487133	-1.256275
H	0.221194	3.668066	0.511191
H	-4.966774	-0.466155	-0.275251
H	-1.794668	-4.035988	1.205530
H	-4.252951	-4.518544	1.081398
H	-1.103920	4.488556	-3.460860
O	-0.136637	-0.432120	-1.925904
O	-1.036818	-0.401718	-2.949654
H	-5.828758	-2.736509	0.352045
O	-0.414904	1.239283	1.660850
C	-0.053665	2.090286	2.593151
C	-0.692391	1.889933	3.947496
H	-0.330095	2.637007	4.653430

H	-1.779024	1.958950	3.843926
H	-0.464155	0.882766	4.308085
O	0.778971	3.021773	2.377354
H	-0.060413	-2.280763	0.149239
C	2.331088	-2.268555	-0.727044
N	4.853288	-1.476762	0.303091
C	4.584524	-2.686958	-0.222986
N	3.395045	-3.104707	-0.726622
H	5.396353	-3.400823	-0.253907
N	1.125272	-2.709233	-1.233424
H	1.158488	-3.641576	-1.635857
H	0.562846	-1.981791	-1.725368

B2-TS 1/3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.532591	0.453754	-0.037830
N	-0.402805	2.229767	-1.164359
N	1.601093	0.108048	0.179001
O	-2.407355	0.335528	-0.320595
O	-0.798788	-1.467714	0.557783
C	-2.132996	-1.837204	0.531543
C	-3.007166	-0.835525	0.031000
C	-4.379511	-1.092792	-0.066411
C	-4.872777	-2.344308	0.340049
C	-4.003807	-3.329122	0.840687
C	-2.622253	-3.077428	0.941277
C	2.412833	1.086586	0.578834
N	3.720738	0.665332	0.639690
C	3.754559	-0.670472	0.267306
C	2.416987	-1.015118	-0.017899
C	-0.104989	3.444123	-0.686855
N	-0.344206	4.380430	-1.649550
C	-0.825415	3.731438	-2.788902
C	-0.858010	2.393226	-2.476032
H	4.517629	1.216440	0.930037
H	2.083604	2.076344	0.877382
H	-1.165589	1.549733	-3.067275
H	-0.207442	5.375422	-1.541421
H	0.266309	3.654314	0.307965
H	-5.033293	-0.318265	-0.451864
H	-1.941814	-3.821819	1.343840
H	-4.398004	-4.289017	1.157577
H	-1.098855	4.255396	-3.687375
O	-0.181840	-0.319695	-2.113377
O	-0.031914	-1.568203	-2.604277
H	-5.935777	-2.549789	0.269002
O	-0.477793	1.410530	1.664969
C	0.020923	2.285980	2.504190
C	-0.545109	2.246450	3.904827
H	-0.061611	2.994862	4.532420
H	-1.622890	2.427292	3.859206
H	-0.402140	1.246159	4.323303
O	0.915125	3.123997	2.171737
H	0.100044	-2.351722	0.031057
C	2.182593	-2.360966	-0.371366
N	4.813496	-1.499919	0.200970
C	4.481098	-2.752521	-0.164901
N	3.228958	-3.206477	-0.441089
H	5.283069	-3.473515	-0.241570
N	0.888964	-2.826562	-0.656217
H	0.872423	-3.845139	-0.735623
H	0.406797	-2.248265	-1.736205

B2-3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.599906	0.228660	-0.060686
N	0.479800	1.892705	0.533667

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

N	1.048024	-1.089868	-0.219209
O	-2.421927	1.212887	0.109118
O	-1.885617	-1.157670	-0.895835
C	-3.158652	-0.842496	-0.783769
C	-3.449261	0.486367	-0.222536
C	-4.810029	0.905819	-0.081854
C	-5.822822	0.055896	-0.473398
C	-5.533835	-1.242997	-1.020608
C	-4.233036	-1.687906	-1.174878
C	1.009801	-2.275569	0.378778
N	2.247035	-2.859839	0.415256
C	3.147069	-1.983163	-0.180410
C	2.384143	-0.878884	-0.598329
C	1.562914	1.913633	1.317454
N	2.119204	3.156980	1.273346
C	1.355994	3.958355	0.420512
C	0.335291	3.157830	-0.035930
H	2.494690	-3.741004	0.844119
H	0.116851	-2.709285	0.798110
H	-0.465233	3.373732	-0.722712
H	2.953368	3.438411	1.768919
H	1.905470	1.072809	1.907097
H	-5.001551	1.888583	0.333126
H	-4.001665	-2.663251	-1.587405
H	-6.359512	-1.881315	-1.317145
H	1.595147	4.987304	0.218945
O	-0.217888	0.877818	-1.859315
O	-0.240031	-0.146073	-2.912781
H	-6.858114	0.362811	-0.371125
O	-0.906616	-0.511838	1.739218
C	-0.182925	-0.689559	2.831347
C	-0.971464	-1.111054	4.053433
H	-0.304488	-1.267946	4.901315
H	-1.704819	-0.334153	4.288717
H	-1.528144	-2.026477	3.831665
O	1.068004	-0.533852	2.870338
H	-0.911080	-0.796636	-2.584894
C	3.084453	0.152391	-1.293928
N	4.479838	-2.146288	-0.324523
C	5.056205	-1.090216	-0.935524
N	4.439485	0.014488	-1.411762
H	6.129479	-1.132419	-1.068412
N	2.495905	1.235932	-1.837448
H	3.094736	1.869399	-2.351392
H	1.466892	1.284660	-1.924463

B2-TS 1/4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.464205	0.488212	0.000307
N	-0.140160	2.195841	-1.163778
N	1.625456	-0.049778	0.248550
O	-2.332610	0.496889	-0.291942
O	-0.875730	-1.429352	0.635031
C	-2.238389	-1.678176	0.602994
C	-3.024599	-0.618572	0.074805
C	-4.412586	-0.763166	-0.034137
C	-5.012186	-1.961075	0.388862
C	-4.231404	-3.004545	0.916017
C	-2.834999	-2.865891	1.027275
C	2.519707	0.802440	0.750323
N	3.770484	0.231674	0.828740
C	3.675357	-1.069750	0.355009
C	2.324771	-1.236721	-0.000991
C	0.341962	3.376190	-0.759209
N	0.255253	4.272621	-1.784220
C	-0.315757	3.631951	-2.886615
C	-0.559052	2.338152	-2.488919
H	4.609091	0.670491	1.185466
H	2.288250	1.806977	1.093302
H	-1.004312	1.516715	-3.025230

H	0.544239	5.239501	-1.739271
H	0.733258	3.589028	0.227755
H	-4.994905	0.055628	-0.441996
H	-2.220771	-3.656676	1.446916
H	-4.706215	-3.923235	1.244414
H	-0.500388	4.132381	-3.820477
O	-0.118958	-0.639387	-1.914740
O	-1.024532	-0.678383	-2.938331
H	-6.087676	-2.079814	0.309092
O	-0.349457	1.470226	1.688767
C	0.180547	2.358891	2.492915
C	-0.467834	2.482790	3.852344
H	0.051972	3.226570	4.455920
H	-1.517027	2.763788	3.723180
H	-0.452459	1.508354	4.348662
O	1.174092	3.078534	2.162738
H	-0.106421	-2.342137	-0.044766
C	1.952367	-2.503600	-0.494160
N	4.634508	-2.009844	0.241544
C	4.177695	-3.174630	-0.257889
N	2.894760	-3.455384	-0.620883
H	4.896821	-3.972523	-0.381158
N	0.617915	-2.739978	-0.855721
H	0.463098	-3.689257	-1.195041
H	0.229228	-1.729304	-1.618303

B2-TS 3/4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.405222	0.319933	-0.328016
N	-0.000287	2.240216	-1.010890
N	1.543623	-0.111442	0.486963
O	-2.530913	0.579032	-0.416872
O	-1.067130	-1.577497	-0.040889
C	-2.376514	-1.735978	-0.001481
C	-3.179418	-0.525670	-0.217514
C	-4.610279	-0.624017	-0.198508
C	-5.204593	-1.847476	0.025929
C	-4.410512	-3.025166	0.241730
C	-3.025229	-2.976201	0.229743
C	2.219442	0.864753	1.090897
N	3.555862	0.559438	1.185178
C	3.750719	-0.690292	0.609031
C	2.479180	-1.114347	0.185598
C	-0.024306	3.365381	-0.288482
N	0.218689	4.428955	-1.105893
C	0.403020	3.954810	-2.408484
C	0.264482	2.589405	-2.337327
H	4.280399	1.129493	1.599664
H	1.777102	1.775743	1.475206
H	0.315317	1.838122	-3.105101
H	0.255139	5.393899	-0.809440
H	-0.166134	3.421342	0.781573
H	-5.183429	0.280973	-0.364985
H	-2.419334	-3.859530	0.397795
H	-4.912307	-3.970892	0.418466
H	0.603714	4.604222	-3.241836
O	0.687221	-0.347777	-1.991665
O	-0.860741	-0.067537	-2.412162
H	-6.285727	-1.932310	0.042008
O	-0.765394	0.959846	1.488873
C	-0.564273	1.637082	2.595665
C	-1.363508	1.173982	3.793323
H	-1.146017	1.798358	4.659804
H	-2.429456	1.217013	3.551260
H	-1.117489	0.129730	4.007942
O	0.233709	2.617583	2.665779
H	0.333298	-2.626491	-0.473482
C	2.397757	-2.431289	-0.351392
N	4.911294	-1.369543	0.481600
C	4.736342	-2.567412	-0.114412

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

N	3.566840	-3.116156	-0.513876
H	5.624649	-3.162955	-0.279616
N	1.242756	-3.055054	-0.665493
H	1.315156	-3.997097	-1.026161
H	-0.108427	-0.987358	-2.578209

B2-4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.422385	0.388543	-0.358834
N	0.201807	2.253580	-1.074625
N	1.479858	-0.171159	0.499777
O	-2.545110	0.609473	-0.467304
O	-1.064338	-1.514826	0.105467
C	-2.373943	-1.680058	0.089347
C	-3.180810	-0.496308	-0.233843
C	-4.610052	-0.615506	-0.272884
C	-5.201559	-1.830898	-0.002423
C	-4.405169	-2.982330	0.318710
C	-3.021808	-2.912947	0.365040
C	2.163366	0.702798	1.235421
N	3.451484	0.271415	1.456037
C	3.603965	-0.955908	0.825638
C	2.354032	-1.237262	0.242372
C	0.422296	3.370511	-0.371889
N	0.751757	4.381621	-1.226286
C	0.736693	3.882366	-2.532047
C	0.392577	2.555780	-2.425800
H	4.167539	0.752653	1.983104
H	1.761206	1.629977	1.629572
H	0.254035	1.803288	-3.181995
H	0.958168	5.331332	-0.951157
H	0.366552	3.458225	0.706055
H	-5.184341	0.270354	-0.519398
H	-2.414396	-3.776104	0.614662
H	-4.903156	-3.923019	0.530005
H	0.957953	4.490760	-3.390832
O	0.661199	-0.389879	-2.171220
O	-0.791984	-0.064696	-2.275913
H	-6.281399	-1.928802	-0.029776
O	-0.763489	1.165190	1.428681
C	-0.616125	1.909767	2.494180
C	-1.633457	1.696130	3.593273
H	-1.448054	2.378411	4.422830
H	-2.636894	1.852152	3.186639
H	-1.577147	0.659034	3.937719
O	0.320111	2.759860	2.614478
H	0.168998	-2.599550	-0.548611
C	2.231966	-2.492805	-0.407098
N	4.706805	-1.731105	0.762584
C	4.503414	-2.863238	0.060445
N	3.339023	-3.271550	-0.502267
H	5.350333	-3.525814	-0.056954
N	1.055844	-2.951341	-0.942222
H	1.092747	-3.889954	-1.324242
H	0.720416	-1.376805	-2.233090

B2-TS1

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.345798	0.596295	0.289200
N	0.128219	1.944734	-1.266936
N	1.614711	-0.329129	0.280839
O	-2.224745	0.994844	-0.003457
O	-1.138079	-1.013155	1.233570
C	-2.422803	-1.184541	0.877383
C	-2.919468	-0.163680	-0.065368
C	-4.329951	-0.189809	-0.381436
C	-5.091832	-1.244868	0.026088

C	-4.551889	-2.280777	0.839990
C	-3.233311	-2.238140	1.274795
C	2.679855	0.457359	0.406606
N	3.838408	-0.237015	0.215966
C	3.508558	-1.551967	-0.047362
C	2.117383	-1.610854	0.012510
C	0.875816	3.045807	-1.235087
N	0.741635	3.713179	-2.408124
C	-0.140123	3.006385	-3.218399
C	-0.518447	1.910996	-2.502411
H	4.773710	0.130330	0.261749
H	2.641788	1.509317	0.650709
H	-1.200024	1.117703	-2.742759
H	1.192952	4.580519	-2.638556
H	1.475175	3.370475	-0.400207
H	-4.721267	0.626743	-0.968392
H	-2.835392	-2.985500	1.946923
H	-5.191932	-3.094164	1.150128
H	-0.414718	3.341620	-4.198587
O	-0.771653	-0.747410	-1.430011
O	-2.243687	-0.864907	-1.610073
H	-6.137799	-1.288774	-0.243426
O	0.250580	1.805713	1.638148
C	0.960350	2.755821	2.191204
C	0.461324	3.261795	3.513960
H	1.110468	4.048960	3.880572
H	-0.556156	3.631655	3.397085
H	0.427598	2.437785	4.225245
O	1.997919	3.211242	1.649401
H	-0.341962	-2.473505	0.583726
C	1.536697	-2.883925	-0.150523
N	4.335135	-2.571562	-0.325477
C	3.679137	-3.719036	-0.545431
N	2.348547	-3.914983	-0.460925
H	4.273571	-4.579035	-0.800341
N	0.200194	-3.098900	-0.027399
H	-0.107493	-4.052498	-0.145123
H	-0.476158	-1.683571	-1.333289

B2-PB

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.269644	-0.675086	0.327817
N	-0.341166	-1.993995	-1.260908
N	-1.641413	0.419467	0.350402
O	2.202348	-0.995759	-0.233214
O	1.508106	1.082138	1.356717
C	2.678952	1.061770	0.880120
C	2.900599	0.146807	-0.342555
C	4.331930	0.015648	-0.778414
C	5.312626	0.747131	-0.206489
C	5.019021	1.697273	0.876239
C	3.774484	1.859866	1.405627
C	-2.728753	-0.351955	0.382988
N	-3.871802	0.373885	0.119412
C	-3.499277	1.691620	-0.096681
C	-2.100791	1.712206	0.070752
C	-1.075816	-3.107684	-1.269355
N	-1.013333	-3.690492	-2.508478
C	-0.193178	-2.903979	-3.320444
C	0.219851	-1.853072	-2.532270
H	-4.816775	0.015961	0.088349
H	-2.711906	-1.416609	0.612439
H	0.872439	-1.027287	-2.761104
H	-1.472502	-4.548850	-2.775792
H	-1.626446	-3.484760	-0.418227
H	4.509025	-0.708110	-1.566679
H	3.572433	2.530688	2.233497
H	5.847779	2.273143	1.279120
H	0.023185	-3.152215	-4.344460
O	0.852140	0.951757	-1.372460

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

O	2.321685	1.039985	-1.496851
H	6.344131	0.639638	-0.523144
O	-0.273560	-1.700002	1.968840
C	-1.098851	-2.660199	2.278999
C	-0.853246	-3.344717	3.608708
H	-1.600490	-4.118814	3.784158
H	0.150663	-3.779317	3.607133
H	-0.884633	-2.598324	4.407761
O	-2.072092	-3.021888	1.536871
H	0.344975	2.528861	0.846634
C	-1.475749	2.973440	-0.037234
N	-4.272349	2.752064	-0.412452
C	-3.566450	3.889802	-0.556867
N	-2.227990	4.044237	-0.374012
H	-4.117676	4.778418	-0.832614
N	-0.119599	3.143136	0.171800
H	0.201195	4.104908	0.119297
H	0.586288	1.883197	-1.137924

B2-TS2

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.337954	0.504756	0.103778
N	0.062418	2.146106	-1.217718
N	1.721836	-0.174787	0.421135
O	-2.221375	0.401959	-0.671199
O	-1.276564	-1.471066	1.051909
C	-2.493643	-1.521069	0.720907
C	-2.865863	-0.814724	-0.603210
C	-4.342715	-0.745947	-0.880306
C	-5.242562	-1.353920	-0.076656
C	-4.813670	-2.099996	1.116020
C	-3.512624	-2.189862	1.510982
C	2.637256	0.753967	0.696062
N	3.916584	0.254702	0.564311
C	3.818397	-1.074526	0.181134
C	2.437078	-1.339659	0.111979
C	0.592846	3.351528	-1.002018
N	0.496024	4.106344	-2.141773
C	-0.132869	3.337487	-3.123699
C	-0.398765	2.121113	-2.535698
H	4.778535	0.759524	0.719289
H	2.391924	1.768228	1.006682
H	-0.889202	1.248706	-2.932403
H	0.814484	5.059059	-2.241656
H	1.013931	3.675677	-0.059856
H	-4.617085	-0.174731	-1.760937
H	-3.205215	-2.711209	2.410358
H	-5.584376	-2.580727	1.712387
H	-0.334851	3.708061	-4.113099
O	-0.058634	-0.820667	-1.796638
O	-2.256284	-1.637442	-1.682463
H	-6.305225	-1.292510	-0.283331
O	-0.341103	1.451398	1.890538
C	0.241730	2.492090	2.412751
C	-0.334356	2.989368	3.724505
H	0.219459	3.858236	4.080629
H	-1.388359	3.243829	3.579593
H	-0.290604	2.183675	4.463227
O	1.245899	3.081734	1.887833
H	0.069971	-2.591815	0.353709
C	2.066572	-2.670427	-0.193876
N	4.808194	-1.953959	-0.083185
C	4.344378	-3.170355	-0.430340
N	3.044717	-3.560844	-0.484464
H	5.080443	-3.922801	-0.679218
N	0.757168	-3.089269	-0.217617
H	0.618297	-4.080428	-0.380702
H	0.023428	-1.810216	-1.668820

B2-int1

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.356974	0.435715	-0.327074
N	0.282284	2.241166	-1.170384
N	1.626661	-0.128534	0.336938
O	-2.310300	0.498494	-0.652218
O	-1.077173	-1.457556	0.621818
C	-2.281384	-1.661206	0.366141
C	-2.948492	-0.706507	-0.652310
C	-4.451997	-0.635364	-0.488216
C	-5.115751	-1.566030	0.203056
C	-4.412248	-2.655320	0.882217
C	-3.069813	-2.719980	0.962481
C	2.204423	0.616482	1.275459
N	3.399498	0.089486	1.663492
C	3.610002	-1.068882	0.941373
C	2.508486	-1.198997	0.099147
C	0.499143	3.398174	-0.547790
N	0.907813	4.320574	-1.453913
C	0.953788	3.722635	-2.707793
C	0.567595	2.429140	-2.520452
H	4.018929	0.452914	2.367051
H	1.790574	1.519587	1.692470
H	0.479706	1.613916	-3.210574
H	1.140366	5.275078	-1.243308
H	0.407915	3.567958	0.513318
H	-4.925156	0.190251	-0.998117
H	-2.551693	-3.477338	1.531217
H	-5.012435	-3.410111	1.372486
H	1.251314	4.255226	-3.588968
O	-0.120035	-0.509822	-1.985057
O	-2.840816	-1.453632	-1.900630
H	-6.191071	-1.521466	0.299136
O	-0.545287	1.320436	1.399560
C	-0.529474	2.128285	2.422476
C	-1.632178	1.942488	3.429435
H	-1.554109	2.688665	4.212436
H	-2.594082	2.018281	2.924376
H	-1.563330	0.942734	3.857175
O	0.359380	3.006053	2.563504
H	0.853409	-1.822824	-1.906850
C	2.518200	-2.312280	-0.782346
N	4.654490	-1.909044	1.045903
C	4.542114	-2.955273	0.213323
N	3.557913	-3.185695	-0.668448
H	5.331242	-3.687351	0.249171
N	1.585934	-2.535200	-1.707917
H	1.694921	-3.359741	-2.275392
H	-0.897941	-0.599630	-2.564428

B2-TS3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.341801	0.496741	-0.255515
N	0.373477	2.213745	-1.215669
N	1.630433	-0.207542	0.285822
O	-2.307008	0.688248	-0.459172
O	-1.126514	-1.325311	0.777002
C	-2.340500	-1.486774	0.514582
C	-2.975448	-0.485179	-0.445592
C	-4.479189	-0.505261	-0.464681
C	-5.174074	-1.514764	0.149644
C	-4.489795	-2.550996	0.873297
C	-3.142680	-2.562672	1.049317
C	2.339213	0.518799	1.145729
N	3.507311	-0.100730	1.475239
C	3.559397	-1.302554	0.796531
C	2.392148	-1.364172	0.039355
C	0.728599	3.370155	-0.659041
N	1.137591	4.223751	-1.630097
C	1.038826	3.580491	-2.858333

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

C	0.567205	2.330371	-2.589850
H	4.206371	0.232025	2.116602
H	2.038125	1.472170	1.547820
H	0.361458	1.500951	-3.236642
H	1.459875	5.162988	-1.476843
H	0.733166	3.583969	0.397853
H	-4.946771	0.303441	-1.001323
H	-2.643368	-3.313729	1.643074
H	-5.086206	-3.340038	1.310807
H	1.308407	4.055929	-3.780239
O	-0.304367	-0.513192	-1.895200
O	-3.194567	-1.171801	-1.706253
H	-6.253710	-1.531162	0.113177
O	-0.336636	1.458210	1.436729
C	-0.166517	2.288233	2.427692
C	-1.196172	2.230712	3.523285
H	-0.987063	2.985357	4.273451
H	-2.184949	2.383453	3.093328
H	-1.184259	1.239522	3.975445
O	0.805049	3.084864	2.468727
H	0.548450	-1.909298	-1.819727
C	2.237069	-2.508413	-0.787380
N	4.528426	-2.231878	0.868974
C	4.260992	-3.296611	0.097561
N	3.198576	-3.470241	-0.702756
H	4.980853	-4.097543	0.114572
N	1.224410	-2.679624	-1.636321
H	1.217084	-3.532503	-2.171404
H	-1.124308	-0.559484	-2.420258

B2-EP			
	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.286161	0.577257	-0.201559
N	0.507422	2.211612	-1.218846
N	1.615524	-0.308574	0.208494
O	-2.238496	0.920524	-0.302416
O	-1.135532	-1.190375	0.862975
C	-2.375226	-1.295887	0.601126
C	-2.975111	-0.198989	-0.255266
C	-4.456283	-0.270841	-0.502999
C	-5.238631	-1.299322	0.201371
C	-4.603176	-2.329866	0.893262
C	-3.207357	-2.362323	1.084770
C	2.463304	0.344834	1.005575
N	3.564245	-0.420542	1.293717
C	3.416105	-1.644965	0.652623
C	2.197927	-1.564281	-0.042202
C	0.988659	3.348742	-0.706811
N	1.413073	4.152546	-1.724808
C	1.192525	3.491573	-2.936068
C	0.630343	2.279994	-2.606727
H	4.341769	-0.163990	1.886526
H	2.310561	1.343672	1.394553
H	0.324680	1.453304	-3.223726
H	1.823088	5.068814	-1.610574
H	1.073407	3.578146	0.346987
H	-4.946273	0.642364	-0.817682
H	-2.730915	-3.153408	1.653781
H	-5.204320	-3.117646	1.335201
H	1.446184	3.921393	-3.888733
O	-0.461163	-0.411203	-1.838402
O	-3.493270	-0.803558	-1.541022
H	-6.322192	-1.250644	0.171293
O	-0.130851	1.525225	1.492119
C	0.262319	2.339437	2.444952
C	-0.630762	2.402902	3.663003
H	-0.245199	3.126147	4.381558
H	-1.642985	2.675139	3.350755
H	-0.684400	1.409724	4.119235
O	1.324215	3.022126	2.355721

H	0.179456	-1.886280	-1.774704
C	1.833355	-2.705658	-0.821404
N	4.256519	-2.702856	0.698296
C	3.794713	-3.745510	-0.024670
N	2.662680	-3.793808	-0.759575
H	4.401001	-4.642304	-0.022727
N	0.748612	-2.752287	-1.609332
H	0.589995	-3.612304	-2.118605
H	-1.325651	-0.344385	-2.293242

B2-TS Ep-La			
	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.187879	0.333218	-0.614667
N	0.237031	2.371836	-0.715992
N	1.616239	-0.098863	0.425687
O	-2.028090	0.281656	-1.438778
O	-0.770068	-1.710576	-0.244016
C	-2.052066	-1.826661	-0.298353
C	-2.758408	-0.749216	-1.069471
C	-4.418562	-0.645366	-0.650340
C	-4.850768	-1.524046	0.369557
C	-4.128702	-2.698169	0.698288
C	-2.784695	-2.858595	0.367706
C	1.741982	0.329222	1.684430
N	2.892157	-0.146829	2.257106
C	3.547957	-0.934095	1.318083
C	2.750215	-0.890231	0.162346
C	0.055255	3.302364	0.226150
N	0.495754	4.505663	-0.243921
C	0.981007	4.326767	-1.541780
C	0.817827	2.990097	-1.823535
H	3.211061	0.019725	3.201918
H	1.037182	0.968520	2.201175
H	1.071997	2.416447	-2.697757
H	0.475929	5.374519	0.271402
H	-0.336919	3.126979	1.218895
H	-4.866462	0.325916	-0.815463
H	-2.212056	-3.692689	0.758842
H	-4.593216	-3.431015	1.350201
H	1.385660	5.132216	-2.128453
O	0.554905	0.056528	-2.338020
O	-3.830881	-1.219974	-1.878129
H	-5.704028	-1.235689	0.976820
O	-1.101734	0.622710	1.119819
C	-1.437028	1.095574	2.296931
C	-2.741126	0.573193	2.859898
H	-2.900432	0.948002	3.871067
H	-3.561288	0.893384	2.208230
H	-2.726050	-0.521485	2.853550
O	-0.725482	1.934583	2.922642
H	3.080377	-2.152923	-2.903414
C	3.240881	-1.604029	-0.974139
N	4.706150	-1.610621	1.481018
C	5.056687	-2.287505	0.366677
N	4.401614	-2.311276	-0.813832
H	5.966220	-2.871816	0.420187
N	2.642819	-1.602383	-2.175835
H	1.811054	-1.000587	-2.358815
H	-0.108478	-0.031125	-3.049478

B2-LA			
	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.578729	-0.477525	0.169400
N	-1.936590	-1.437465	-1.195054
N	-0.710402	1.656762	-0.207243
O	0.468265	-2.727600	0.949424
O	1.228648	-0.184861	1.531019

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

C	2.120323	-1.010827	1.244875
C	1.613668	-2.365275	0.708728
C	3.668876	-3.042772	-0.560729
C	4.639175	-2.166685	-0.227893
C	4.605936	-1.186788	0.845113
C	3.523192	-0.704738	1.509468
C	-1.837410	2.309177	0.071651
N	-1.647189	3.673900	0.042202
C	-0.315524	3.911897	-0.268429
C	0.265744	2.642357	-0.431971
C	-3.231932	-1.178503	-1.381315
N	-3.763789	-2.094817	-2.250141
C	-2.755055	-2.981392	-2.626584
C	-1.624222	-2.562354	-1.960616
H	-2.337713	4.385861	0.235097
H	-2.775839	1.823616	0.320155
H	-0.639568	-2.999352	-1.944329
H	-4.729064	-2.127975	-2.545174
H	-3.783637	-0.404971	-0.864970
H	3.795478	-3.767920	-1.354340
H	3.652978	0.089766	2.237820
H	5.568209	-0.755441	1.108266
H	-2.922336	-3.805482	-3.297277
O	1.021888	-0.851598	-1.051937
O	2.457200	-3.249554	0.064483
H	5.550670	-2.230143	-0.811648
O	-1.854828	-0.489691	1.700071
C	-3.119207	-0.251038	1.918152
C	-3.655843	-0.709766	3.259199
H	-4.714431	-0.466031	3.351540
H	-3.503148	-1.788614	3.356160
H	-3.084279	-0.226935	4.057247
O	-3.880232	0.338137	1.082417
H	1.871542	0.540684	-1.042795
C	1.648819	2.613061	-0.778402
N	0.309935	5.106590	-0.381968
C	1.618130	4.967641	-0.679266
N	2.295956	3.813742	-0.878363
H	2.193092	5.879984	-0.774175
N	2.339162	1.480815	-1.021547
H	3.314199	1.596792	-1.267321
H	0.865679	-1.107497	-1.979583

B2-LaOH

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.106332	-0.809587	-0.227373
N	0.925487	-1.813441	1.459894
N	1.654965	0.668297	-0.399659
O	-1.351100	-0.079032	0.979532
O	-1.364044	0.247857	-1.596946
C	-2.474702	0.472662	-1.061174
C	-2.539404	0.281901	0.490663
C	-4.852276	-0.671886	0.600039
C	-5.504236	0.140932	-0.280510
C	-4.930725	0.868307	-1.397505
C	-3.625608	0.970905	-1.797151
C	2.778597	0.367794	-1.049457
N	3.592258	1.472620	-1.175378
C	2.955070	2.544281	-0.564090
C	1.745068	2.028674	-0.069966
C	2.060105	-2.512833	1.524653
N	2.232353	-2.984193	2.799173
C	1.151950	-2.558169	3.574724
C	0.344011	-1.829999	2.728796
H	4.493321	1.512126	-1.631318
H	3.025175	-0.626650	-1.405610
H	-0.588809	-1.321544	2.907470
H	3.008537	-3.547378	3.115423
H	2.722472	-2.687990	0.687386
H	-5.410947	-1.325809	1.261108

H	-3.393889	1.432769	-2.751278
H	-5.665906	1.319148	-2.060171
H	1.054382	-2.799019	4.618521
O	-3.021382	1.463236	1.133489
O	-3.515417	-0.827733	0.761901
H	-6.585761	0.134397	-0.216048
O	0.528449	-2.126942	-1.636646
C	1.579653	-2.841495	-1.954420
C	1.350833	-3.923730	-2.988306
H	2.278735	-4.457137	-3.194783
H	0.588385	-4.616840	-2.620881
H	0.963048	-3.467707	-3.903770
O	2.729757	-2.650058	-1.448265
H	-0.597242	1.607558	1.273809
C	0.915842	2.925648	0.661953
N	3.388497	3.820650	-0.453550
C	2.510720	4.598592	0.213788
N	1.333171	4.221851	0.764223
H	2.778281	5.640829	0.330501
N	-0.236759	2.566275	1.260655
H	-0.766037	3.285252	1.736311
H	-3.737667	1.914732	0.640772

B2-Ürün

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.171248	0.269882	-0.040364
N	0.880947	1.682194	1.362781
N	-1.909757	0.637857	-0.191490
O	0.478860	-1.211443	1.324554
O	-0.182223	-1.887590	-1.124296
C	1.054956	-2.385507	-0.644156
C	1.193061	-2.252745	0.870576
C	3.860862	-0.744082	-0.313864
C	4.229313	-2.155059	-0.564462
C	3.401461	-3.059039	-1.136787
C	1.997510	-2.781534	-1.511695
C	-2.377224	1.748138	-0.762993
N	-3.746036	1.701495	-0.894795
C	-4.184728	0.487025	-0.382254
C	-3.024999	-0.170643	0.065271
C	1.032308	3.002445	1.230065
N	1.659006	3.503075	2.337278
C	1.918852	2.446319	3.211272
C	1.431049	1.316616	2.594931
H	-4.338061	2.408433	-1.310139
H	-1.735841	2.551724	-1.107166
H	1.436654	0.286952	2.911252
H	1.911370	4.470261	2.481959
H	0.724219	3.571954	0.366765
H	2.929179	-0.374020	-0.772515
H	1.716191	-2.854016	-2.560647
H	3.778219	-4.054714	-1.360897
H	2.422086	2.578634	4.152421
O	1.856878	-3.041122	1.554969
O	4.590423	0.030198	0.333942
H	5.239981	-2.432420	-0.277580
O	1.116231	0.848126	-1.686848
C	0.994683	2.067463	-2.161776
C	1.875756	2.415643	-3.338498
H	1.668932	3.428032	-3.685050
H	2.924264	2.327770	-3.037676
H	1.704762	1.695282	-4.143117
O	0.186671	2.912762	-1.660206
H	-0.954370	-2.306338	-0.672742
C	-3.200921	-1.451370	0.647475
N	-5.442805	0.001967	-0.329487
C	-5.497995	-1.232528	0.209604
N	-4.457574	-1.959258	0.690406
H	-6.473577	-1.695122	0.273546
N	-2.166798	-2.207333	1.134579

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

H	-2.439124	-3.081424	1.572975
H	-1.284589	-1.772214	1.440004

B3-1

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.454377	0.437444	-0.258594
N	0.303801	2.245638	-0.916765
N	1.609845	-0.259568	-0.148053
O	-2.315327	0.826818	-0.262875
O	-1.196101	-1.477349	0.147559
C	-2.606523	-1.489398	0.153104
C	-3.174881	-0.213500	-0.070359
C	-4.570145	-0.096021	-0.071954
C	-5.365081	-1.235484	0.141657
C	-4.779398	-2.491451	0.362169
C	-3.377271	-2.623226	0.374207
C	2.523897	0.592255	0.319906
N	3.645336	-0.080241	0.761518
C	3.432088	-1.439581	0.581714
C	2.160710	-1.543023	-0.012662
C	1.487309	2.718339	-0.526653
N	1.709343	3.916822	-1.144924
C	0.609704	4.206860	-1.959346
C	-0.256868	3.149791	-1.814332
H	4.468226	0.328486	1.185199
H	-1.212272	2.960134	-2.271856
H	2.517906	4.508067	-1.010140
H	-5.009180	0.879741	-0.247254
H	-2.905669	-3.583908	0.557799
H	-5.401615	-3.363574	0.528539
H	0.545664	5.103141	-2.549782
O	-0.462491	-0.026386	-2.268343
O	0.028980	-1.167882	-2.798179
H	-6.445691	-1.139609	0.135559
O	-0.072589	0.967751	1.570488
C	-0.438785	2.008365	2.323522
C	-1.846143	1.957342	2.869949
H	-2.044284	2.822067	3.503399
H	-2.544160	1.930204	2.025571
H	-1.981472	1.030429	3.435291
O	0.350386	2.957487	2.552412
H	-0.691255	-2.319417	-0.127058
C	1.720737	-2.849750	-0.325253
N	4.239334	-2.464262	0.913599
C	3.702814	-3.666681	0.624502
N	2.506184	-3.892650	0.024723
H	4.284359	-4.540412	0.884464
N	0.513802	-3.090745	-0.972031
H	0.375018	-4.076667	-1.185988
H	0.300572	-2.409394	-1.755572
C	2.409814	2.080730	0.464849
H	3.406828	2.528036	0.382454
H	2.002569	2.307258	1.467746

B3-TS 1/3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.406482	0.205911	0.189706
N	-0.024994	2.074468	1.024342
N	-1.619177	0.013111	-0.082892
O	2.287945	0.422654	0.452736
O	0.879716	-1.679548	-0.297305
C	2.256369	-1.858429	-0.279050
C	2.994231	-0.737698	0.161065
C	4.383023	-0.805442	0.286782
C	5.039451	-1.998827	-0.066967
C	4.310781	-3.105416	-0.526664
C	2.908994	-3.037279	-0.634770

C	-2.377722	1.039679	-0.459626
N	-3.644709	0.604787	-0.798892
C	-3.689522	-0.773332	-0.628184
C	-2.410400	-1.134173	-0.166341
C	-0.977022	2.858809	0.520698
N	-0.864685	4.106801	1.063875
C	0.222276	4.108068	1.942641
C	0.733499	2.831275	1.912286
H	-4.411691	1.177787	-1.126438
H	1.569361	2.400782	2.435691
H	-1.414866	4.913281	0.803207
H	4.928977	0.061192	0.642571
H	2.329238	-3.882219	-0.992522
H	4.825761	-4.019912	-0.800077
H	0.525174	4.983541	2.488451
O	0.237308	-0.440743	2.253045
O	-0.327261	-1.594146	2.676611
H	6.119448	-2.055719	0.016081
O	0.408423	1.088362	-1.580311
C	1.092562	2.156749	-1.983137
C	2.517502	1.917589	-2.427782
H	2.922456	2.804156	-2.917065
H	3.114807	1.673332	-1.541717
H	2.553852	1.053085	-3.096199
O	0.570269	3.304601	-1.995678
H	-0.034314	-2.527318	0.096703
C	-2.200699	-2.495080	0.133851
N	-4.714831	-1.620326	-0.829741
C	-4.407359	-2.900293	-0.536657
N	-3.216063	-3.358717	-0.066862
H	-5.183603	-3.638445	-0.682828
N	-0.982899	-2.945252	0.671382
H	-0.999291	-3.958146	0.808624
H	-0.676620	-2.299433	1.737210
C	-1.964114	2.476646	-0.541421
H	-2.851308	3.116446	-0.481775
H	-1.456715	2.653274	-1.503883

B3-3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.354469	0.313784	0.014245
N	0.253648	2.227352	-0.751022
N	1.746803	-0.129478	0.374287
O	-2.124815	0.371618	-1.286351
O	-1.244464	-1.640142	0.237596
C	-2.523498	-1.601793	-0.009096
C	-3.024906	-0.489801	-0.832238
C	-4.409200	-0.402511	-1.117729
C	-5.270372	-1.366311	-0.621885
C	-4.787324	-2.462550	0.173073
C	-3.447862	-2.584770	0.470199
C	2.548906	0.890723	0.658434
N	3.874014	0.498439	0.662560
C	3.915059	-0.858149	0.358001
C	2.575556	-1.243015	0.189378
C	1.268225	2.857230	-0.164446
N	1.396642	4.115510	-0.695378
C	0.404959	4.280262	-1.666828
C	-0.298904	3.096518	-1.688113
H	4.684502	1.073898	0.846775
H	-1.151610	2.814144	-2.280913
H	2.083697	4.806099	-0.427105
H	-4.762014	0.434629	-1.708930
H	-3.060077	-3.390871	1.082777
H	-5.496695	-3.192643	0.547862
H	0.292602	5.187086	-2.233923
O	0.415621	-0.379185	-2.127649
O	-0.510352	-0.074362	-3.076139
H	-6.333454	-1.296631	-0.827990
O	-0.527855	1.058497	1.879448

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

C	-1.735173	1.031196	2.429955
C	-1.813986	1.526421	3.859348
H	-2.840935	1.474862	4.221605
H	-1.162605	0.913223	4.489303
H	-1.450276	2.557421	3.908499
O	-2.750658	0.619428	1.809582
H	1.058185	-4.145760	-0.423048
C	2.332981	-2.615860	-0.093565
N	5.001536	-1.650992	0.238150
C	4.667667	-2.921888	-0.075252
N	3.423123	-3.425722	-0.236212
H	5.484638	-3.619357	-0.206473
N	1.104701	-3.158623	-0.206847
H	0.243516	-2.634075	-0.033401
H	-1.369153	0.160693	-2.509651
C	2.088659	2.288877	0.959527
H	2.946864	2.932372	1.174878
H	1.441207	2.236819	1.846151

B3-TS 1/4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.507503	0.294856	0.116525
N	-0.269988	2.030838	0.966469
N	-1.549101	-0.172840	-0.282497
O	2.319175	0.522225	0.615784
O	1.121126	-1.571743	-0.378114
C	2.499352	-1.684315	-0.228951
C	3.136407	-0.540120	0.324194
C	4.519034	-0.547963	0.530017
C	5.262375	-1.690969	0.183782
C	4.627983	-2.815500	-0.366775
C	3.235515	-2.814172	-0.579084
C	-2.424514	0.748981	-0.667508
N	-3.645539	0.168995	-0.964702
C	-3.537965	-1.198489	-0.728946
C	-2.219336	-1.394500	-0.284737
C	-1.316370	2.675506	0.442761
N	-1.481737	3.859380	1.102782
C	-0.488584	3.967313	2.080383
C	0.257266	2.815938	1.987751
H	-4.479696	0.643119	-1.285635
H	1.114784	2.492050	2.551609
H	-2.170759	4.564475	0.880286
H	4.990788	0.330759	0.956412
H	2.731893	-3.668881	-1.019968
H	5.210187	-3.690292	-0.636369
H	-0.404032	4.819948	2.729876
O	-0.087712	-0.836904	1.933794
O	-1.033588	-0.347323	2.790469
H	6.335656	-1.699590	0.342453
O	0.469980	1.198884	-1.597278
C	1.003399	2.356792	-2.000930
C	2.491610	2.333797	-2.261196
H	2.833861	3.304607	-2.620030
H	3.004488	2.065395	-1.330364
H	2.717950	1.553525	-2.993853
O	0.297420	3.384401	-2.146454
H	0.274719	-2.503412	0.077958
C	-1.870392	-2.688303	0.148696
N	-4.471165	-2.162601	-0.835908
C	-4.025905	-3.374155	-0.443323
N	-2.790179	-3.666809	0.048965
H	-4.722092	-4.198410	-0.512710
N	-0.610221	-2.926906	0.727447
H	-0.513926	-3.890879	1.048237
H	-0.355169	-1.968123	1.568255
C	-2.156134	2.222062	-0.720009
H	-3.102771	2.772227	-0.734041
H	-1.589088	2.469083	-1.632013

B3-TS 3/4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.458035	0.169627	-0.387279
N	-0.193669	2.243778	-0.574056
N	1.650082	-0.045989	-0.083927
O	-2.410502	0.510730	-0.811447
O	-1.417874	-1.665703	0.259055
C	-2.710598	-1.628273	0.140300
C	-3.269765	-0.408492	-0.457564
C	-4.680969	-0.293856	-0.625390
C	-5.497715	-1.332380	-0.222013
C	-4.952221	-2.527687	0.364974
C	-3.593005	-2.679198	0.543972
C	2.511185	0.968780	-0.083379
N	3.810022	0.504500	-0.077126
C	3.780411	-0.880913	-0.066724
C	2.419091	-1.230854	-0.067774
C	0.929707	2.935406	-0.424742
N	0.667519	4.265433	-0.631950
C	-0.691701	4.406965	-0.922454
C	-1.217670	3.138294	-0.888136
H	4.654450	1.060800	-0.062472
H	-2.216708	2.782170	-1.065866
H	1.339018	5.016186	-0.552324
H	-5.075157	0.611224	-1.072979
H	-3.163846	-3.570657	0.987209
H	-5.629720	-3.318362	0.669522
H	-1.146415	5.359922	-1.126029
O	0.074498	0.336442	-2.441523
O	-0.143888	-1.208784	-1.924420
H	-6.572524	-1.254135	-0.347493
O	-0.704616	0.490379	1.535026
C	-0.126403	1.221831	2.467784
C	-0.819323	1.174321	3.815381
H	-0.296501	1.806820	4.533320
H	-1.855550	1.505222	3.700465
H	-0.842400	0.139645	4.169341
O	0.915816	1.905916	2.287990
H	0.885846	-4.196061	0.116261
C	2.133083	-2.628972	-0.008957
N	4.841393	-1.713490	-0.062188
C	4.463727	-3.009989	-0.050630
N	3.203027	-3.484624	-0.020462
H	5.255010	-3.748217	-0.060297
N	0.912133	-3.184847	0.083060
H	0.037546	-2.656584	0.118510
H	0.511067	-0.718644	-2.771441
C	2.287387	2.449193	-0.040095
H	3.036460	2.925886	-0.685290
H	2.455979	2.754265	1.000588

B3-4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.551173	0.249373	-0.115921
N	-0.010588	1.917957	1.002511
N	-1.571058	-0.070971	-0.338061
O	2.350473	0.380850	0.505296
O	1.076434	-1.575209	-0.622837
C	2.402011	-1.831406	-0.320700
C	3.091522	-0.757506	0.309537
C	4.432677	-0.904822	0.673132
C	5.088425	-2.120626	0.405665
C	4.407182	-3.176118	-0.221643
C	3.055432	-3.034007	-0.590526
C	-2.387240	0.971080	-0.494707
N	-3.695532	0.553699	-0.624365
C	-3.719665	-0.831456	-0.516443
C	-2.380368	-1.216162	-0.331557

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

C	-1.019826	2.708286	0.631671
N	-0.982950	3.854702	1.370295
C	0.111202	3.786697	2.238795
C	0.708593	2.570851	2.000393
H	-4.509718	1.140586	-0.751939
H	1.586121	2.120771	2.431097
H	-1.597675	4.648593	1.255106
H	4.942708	-0.076893	1.153915
H	2.520679	-3.834506	-1.092653
H	4.924027	-4.107168	-0.429751
H	0.360183	4.580584	2.919834
O	-0.051322	-1.061689	1.789159
O	-1.040028	-0.660138	2.648197
H	6.130234	-2.239649	0.684498
O	0.499806	1.342042	-1.699866
C	1.091326	2.515505	-1.963534
C	2.561013	2.438426	-2.303905
H	2.954686	3.429836	-2.528353
H	3.093301	1.998051	-1.452828
H	2.699393	1.769951	-3.158618
O	0.450830	3.592375	-1.919003
H	-0.060615	-2.662287	-0.311853
C	-2.143012	-2.591589	-0.089936
N	-4.788003	-1.651344	-0.522167
C	-4.455265	-2.938825	-0.298302
N	-3.207906	-3.427215	-0.080756
H	-5.261966	-3.658915	-0.285643
N	-0.885583	-3.090537	0.199670
H	-0.875669	-4.096859	0.347175
H	-0.279381	-2.001235	1.445982
C	-1.991564	2.416842	-0.475389
H	-2.884349	3.041353	-0.368987
H	-1.485311	2.683182	-1.415789

B3-TS1

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.366505	-0.635712	0.319521
N	-0.332626	-2.071175	-1.090911
N	-1.559421	0.407146	-0.113812
O	2.339564	-1.235035	-0.274893
O	1.630313	1.004807	0.986935
C	2.853255	0.909259	0.574929
C	3.235647	-0.331352	-0.126289
C	4.593573	-0.474520	-0.571310
C	5.493175	0.511773	-0.332605
C	5.119630	1.714885	0.366100
C	3.850671	1.907987	0.810474
C	-2.648810	-0.308442	-0.377238
N	-3.755825	0.495361	-0.506586
C	-3.355783	1.803065	-0.335812
C	-1.985099	1.745358	-0.088250
C	-1.609508	-2.394681	-1.238950
N	-1.720107	-3.415218	-2.135830
C	-0.441031	-3.747350	-2.574574
C	0.409730	-2.907862	-1.920907
H	-4.698781	0.197732	-0.691077
H	1.477248	-2.821973	-1.960986
H	-2.575813	-3.860091	-2.417874
H	4.852855	-1.386359	-1.088005
H	3.555843	2.798449	1.346599
H	5.875211	2.467960	0.538636
H	-0.265462	-4.526086	-3.289887
O	1.042189	1.018177	-1.613649
O	2.421228	1.248479	-1.780815
H	6.515143	0.407041	-0.667954
O	-0.098958	-1.371486	2.072080
C	-0.995290	-2.001048	2.774845
C	-0.614566	-2.290704	4.206575
H	0.283748	-2.906294	4.221773
H	-0.379873	-1.356008	4.713430

H	-1.426409	-2.800456	4.713864
O	-2.114586	-2.358959	2.323989
H	0.359078	4.044775	0.280380
C	-1.325353	2.979327	0.045596
N	-4.101966	2.912547	-0.440963
C	-3.380222	4.032051	-0.296114
N	-2.055361	4.108731	-0.066738
H	-3.908156	4.966642	-0.371889
N	0.023686	3.094422	0.216299
H	0.565987	2.375118	0.709014
H	0.675558	1.875105	-1.264131
C	-2.744849	-1.792267	-0.486191
H	-3.693351	-2.064235	-0.948367
H	-2.719622	-2.186220	0.547850

B3-PB

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.389802	0.535366	0.291240
N	0.286064	2.229174	-0.791341
N	1.626936	-0.290243	-0.153259
O	-2.294382	1.045985	-0.348644
O	-1.800009	-1.238628	1.076732
C	-2.937001	-1.070617	0.557014
C	-3.016242	-0.063682	-0.610071
C	-4.399994	0.167340	-1.148524
C	-5.468759	-0.501438	-0.665183
C	-5.321832	-1.497875	0.405875
C	-4.128818	-1.779271	0.997790
C	2.676461	0.481884	-0.437904
N	3.796954	-0.281551	-0.717841
C	3.446379	-1.617128	-0.613936
C	2.087189	-1.614189	-0.251992
C	1.537027	2.647319	-0.953627
N	1.536745	3.840772	-1.629964
C	0.207074	4.184901	-1.903718
C	-0.560399	3.171451	-1.378392
H	4.718586	0.061938	-0.952410
H	-1.625792	3.015410	-1.360046
H	2.352861	4.385019	-1.871044
H	-4.471403	0.917873	-1.928438
H	-4.028122	-2.493040	1.807862
H	-6.217650	-2.013758	0.740509
H	-0.060530	5.083728	-2.430307
O	-0.923414	-0.890210	-1.502323
O	-2.375338	-0.881662	-1.776295
H	-6.464801	-0.309167	-1.048565
O	-0.044138	0.858274	2.208700
C	0.923001	1.453855	2.862909
C	0.735947	1.522698	4.367022
H	1.592422	2.006690	4.837174
H	-0.180093	2.078828	4.587070
H	0.606974	0.510361	4.760556
O	1.951828	1.946751	2.315195
H	-0.118745	-4.026878	0.375142
C	1.482552	-2.883349	-0.086182
N	4.214037	-2.703007	-0.838948
C	3.533768	-3.856514	-0.684884
N	2.233958	-3.988395	-0.324018
H	4.078352	-4.774399	-0.860621
N	0.169339	-3.060731	0.263943
H	-0.346585	-2.354799	0.792341
H	-0.722661	-1.845292	-1.334371
C	2.762155	1.976587	-0.421358
H	3.645845	2.297639	-0.982984
H	2.860548	2.262269	0.639946

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

B3-TS2

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.422809	0.369458	0.078775
N	0.158712	2.259671	-0.658672
N	1.727316	-0.123899	-0.076812
O	-2.306345	0.882105	-0.398115
O	-1.652583	-1.564529	0.588079
C	-2.853552	-1.371467	0.257626
C	-3.107745	-0.241246	-0.758087
C	-4.555025	0.108899	-0.950661
C	-5.541747	-0.630040	-0.396239
C	-5.233119	-1.788093	0.453339
C	-3.960811	-2.160461	0.768458
C	2.697095	0.786584	-0.144572
N	3.922732	0.192375	-0.380139
C	3.727886	-1.177006	-0.471044
C	2.349412	-1.370617	-0.272559
C	1.352637	2.842430	-0.581383
N	1.280220	4.099692	-1.120768
C	-0.031917	4.313467	-1.559668
C	-0.718810	3.159253	-1.268701
H	4.816063	0.657639	-0.468411
H	-1.746477	2.882444	-1.428795
H	2.040453	4.762848	-1.175257
H	-4.740084	0.964581	-1.591571
H	-3.737312	-2.997297	1.420194
H	-6.067964	-2.356972	0.853387
H	-0.344668	5.231318	-2.024725
O	-0.546558	-0.591590	-1.822465
O	-2.571700	-0.659234	-2.009842
H	-6.584164	-0.383399	-0.564263
O	-0.382447	0.393165	2.058166
C	0.410632	1.004883	2.905762
C	0.105939	0.747462	4.369455
H	0.828422	1.259138	5.005871
H	-0.906038	1.100071	4.589697
H	0.126833	-0.329601	4.558381
O	1.363700	1.762538	2.564341
H	0.443717	-4.103690	-0.095125
C	1.895748	-2.716689	-0.295651
N	4.651040	-2.129632	-0.717411
C	4.110122	-3.364633	-0.760952
N	2.812397	-3.689450	-0.562278
H	4.783015	-4.185800	-0.969524
N	0.615065	-3.106021	-0.073407
H	-0.102803	-2.494641	0.311744
H	-0.564034	-1.556760	-2.020094
C	2.580637	2.266393	0.046790
H	3.474605	2.759219	-0.349543
H	2.504250	2.431479	1.133495

B3-intl

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.214244	0.150314	-0.338594
N	0.182862	2.129455	-1.042148
N	1.776928	-0.019459	-0.018877
O	-2.090082	0.344684	-0.637202
O	-1.023686	-1.779310	0.669504
C	-2.240897	-1.844110	0.403215
C	-2.812598	-0.839533	-0.641712
C	-4.306217	-0.599235	-0.483173
C	-5.076462	-1.445355	0.232373
C	-4.496208	-2.599421	0.938749
C	-3.156289	-2.804726	1.022060
C	2.480757	1.005044	0.462101
N	3.749705	0.595946	0.803800
C	3.859855	-0.763471	0.529706
C	2.624181	-1.140154	-0.015680
C	1.075158	2.884566	-0.405319
N	0.923065	4.189476	-0.785285

C	-0.133571	4.259585	-1.695508
C	-0.583921	2.967814	-1.846836
H	4.484337	1.164644	1.203393
H	-1.394493	2.584233	-2.441117
H	1.421968	4.976825	-0.395711
H	-4.691026	0.263426	-1.015754
H	-2.718919	-3.608730	1.603027
H	-5.176484	-3.280137	1.441474
H	-0.462613	5.185326	-2.132654
O	-0.077873	-0.896502	-1.868725
O	-2.770654	-1.565478	-1.897319
H	-6.144664	-1.277273	0.316866
O	-0.319682	0.895087	1.430621
C	-1.096922	1.880306	1.888225
C	-2.485156	1.477497	2.333927
H	-2.939761	2.265218	2.936216
H	-3.084341	1.306890	1.431719
H	-2.435710	0.539251	2.894060
O	-0.690492	3.065915	1.958861
H	1.466309	-3.947385	-1.387839
C	2.508829	-2.490662	-0.462960
N	4.927628	-1.560740	0.744622
C	4.688653	-2.836238	0.367195
N	3.569449	-3.319495	-0.212532
H	5.485599	-3.548834	0.535997
N	1.445004	-2.970354	-1.126507
H	0.715389	-2.318170	-1.474185
H	-0.831103	-0.800948	-2.485387
C	2.025156	2.418963	0.654927
H	2.901791	3.075774	0.688904
H	1.485225	2.497556	1.609269

B3-TS3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.217145	0.191380	-0.267611
N	0.292840	2.116366	-1.046601
N	1.769456	-0.118501	-0.037293
O	-2.089327	0.506395	-0.484349
O	-1.120423	-1.663726	0.809305
C	-2.332926	-1.694083	0.496264
C	-2.848607	-0.637250	-0.493293
C	-4.345704	-0.493355	-0.558999
C	-5.173227	-1.434850	0.040659
C	-4.621222	-2.538843	0.788658
C	-3.274123	-2.682887	1.011884
C	2.568672	0.861043	0.385153
N	3.818411	0.365559	0.680153
C	3.815312	-1.003924	0.435467
C	2.531377	-1.298675	-0.044759
C	1.269590	2.817651	-0.475543
N	1.202096	4.118090	-0.893693
C	0.113484	4.243240	-1.759272
C	-0.442322	2.987019	-1.846300
H	4.611147	0.886553	1.030773
H	-1.305704	2.649903	-2.392520
H	1.778796	4.875027	-0.554531
H	-4.713864	0.367737	-1.101454
H	-2.870832	-3.483487	1.622238
H	-5.309504	-3.265327	1.209021
H	-0.162120	5.177984	-2.213854
O	-0.236294	-0.890633	-1.778569
O	-3.106460	-1.273811	-1.768536
H	-6.250141	-1.341649	-0.045444
O	-0.175724	0.994883	1.478492
C	-0.858831	2.046887	1.937700
C	-2.256580	1.762426	2.440734
H	-2.635441	2.604357	3.021551
H	-2.892539	1.594955	1.563789
H	-2.252385	0.847069	3.039330
O	-0.360030	3.198744	1.964223

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

H	1.111871	-4.034261	-1.310994
C	2.297602	-2.644508	-0.458272
N	4.830379	-1.874244	0.620703
C	4.481335	-3.135434	0.283121
N	3.304554	-3.545151	-0.236357
H	5.230465	-3.902076	0.433098
N	1.173449	-3.054455	-1.067043
H	0.479128	-2.355265	-1.396279
H	-1.022673	-0.768726	-2.349198
C	2.229761	2.310254	0.556303
H	3.153886	2.898863	0.531037
H	1.741899	2.455744	1.530698

B3-EP

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.264074	0.173821	-0.226160
N	0.228594	2.034648	-1.024520
N	1.840860	-0.143902	-0.069023
O	-2.205696	0.588936	-0.473404
O	-1.216523	-1.504731	0.872229
C	-2.442785	-1.581108	0.547458
C	-2.967660	-0.519797	-0.401979
C	-4.441777	-0.563161	-0.708436
C	-5.286922	-1.529106	0.009983
C	-4.716198	-2.534168	0.788942
C	-3.332547	-2.591471	1.049802
C	2.646805	0.852126	0.294388
N	3.911738	0.378401	0.569850
C	3.911906	-0.998806	0.368798
C	2.615648	-1.314571	-0.060295
C	1.267148	2.746921	-0.583780
N	1.202679	4.001725	-1.119211
C	0.060156	4.085842	-1.919931
C	-0.538442	2.849736	-1.852922
H	4.709168	0.916468	0.881724
H	-1.449408	2.487817	-2.296559
H	1.833345	4.761853	-0.905412
H	-4.889319	0.345120	-1.093142
H	-2.907735	-3.358094	1.688979
H	-5.360353	-3.278025	1.246016
H	-0.218199	4.984246	-2.440946
O	-0.314033	-1.009288	-1.707491
O	-3.443774	-1.170302	-1.669180
H	-6.365791	-1.451831	-0.076075
O	-0.115526	1.033040	1.524791
C	-0.671019	2.121712	2.051462
C	-2.081976	1.947115	2.568916
H	-2.409988	2.839746	3.102356
H	-2.731601	1.759463	1.706070
H	-2.124047	1.069911	3.221230
O	-0.064850	3.221584	2.106634
H	1.146516	-4.077749	-1.192144
C	2.369854	-2.670677	-0.426127
N	4.935088	-1.861959	0.546561
C	4.578252	-3.133051	0.255451
N	3.386389	-3.562681	-0.213363
H	5.334841	-3.893028	0.402323
N	1.221375	-3.091103	-0.980814
H	0.512437	-2.398991	-1.309969
H	-1.059664	-1.015572	-2.337205
C	2.293192	2.303107	0.414439
H	3.201644	2.906029	0.304319
H	1.858443	2.499630	1.406595

B3-TS Ep-La

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.206262	0.149214	-0.481386
N	0.156858	2.189000	-0.825717
N	1.905372	0.062877	-0.019166
O	-2.095711	0.525324	-1.062459
O	-1.131424	-1.655444	0.069008
C	-2.415688	-1.634064	-0.080691
C	-2.946756	-0.450963	-0.817294
C	-4.639931	-0.174617	-0.463139
C	-5.178466	-1.052523	0.487384
C	-4.617815	-2.334035	0.742862
C	-3.291777	-2.625753	0.458303
C	2.500837	1.044896	0.649002
N	3.775316	0.680708	1.030399
C	4.004160	-0.614810	0.575034
C	2.836487	-0.983161	-0.108005
C	1.038105	2.902557	-0.130041
N	0.984496	4.207312	-0.545289
C	0.012524	4.309727	-1.546367
C	-0.497254	3.041734	-1.708336
H	4.439690	1.232069	1.556726
H	-1.281228	2.678077	-2.349581
H	1.547359	4.966413	-0.187192
H	-4.941571	0.859792	-0.555379
H	-2.835398	-3.541942	0.816497
H	-5.192804	-3.047263	1.324795
H	-0.222729	5.239323	-2.033095
O	0.258334	-0.593818	-2.165499
O	-4.031548	-0.712705	-1.692091
H	-5.967333	-0.684111	1.135811
O	-0.353208	0.649494	1.445686
C	-1.362165	0.530693	2.306791
C	-0.998589	0.891105	3.737219
H	-1.858831	0.747437	4.391486
H	-0.166197	0.263047	4.068503
H	-0.673490	1.936416	3.781383
O	-2.517408	0.163106	1.997554
H	1.116946	-2.006634	-1.863116
C	2.841668	-2.256062	-0.752706
N	5.108054	-1.371841	0.753295
C	4.979603	-2.590751	0.181348
N	3.937155	-3.050499	-0.543787
H	5.810090	-3.273293	0.307815
N	1.851334	-2.678550	-1.551981
H	1.931545	-3.608917	-1.941279
H	-0.375543	-0.575047	-2.905150
C	1.902258	2.380901	0.980609
H	2.698882	3.096885	1.208083
H	1.267845	2.248242	1.866027

B3-LA

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.011047	-0.550383	0.067445
N	-1.375534	-1.601756	-1.204601
N	-1.353319	1.097512	-0.136027
O	1.880938	-2.157733	0.161412
O	1.686433	0.215946	1.445918
C	2.781575	-0.066202	0.918609
C	2.770424	-1.319370	0.020379
C	4.754931	-0.777746	-1.404068
C	5.343796	0.303668	-0.855140
C	5.074080	0.881560	0.451797
C	3.982925	0.701225	1.240198
C	-2.660266	0.879422	-0.047591
N	-3.348156	2.072608	0.102366
C	-2.415962	3.106177	0.102391
C	-1.172232	2.482368	-0.067710
C	-2.680509	-1.464508	-0.954541

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

N	-3.369571	-2.486339	-1.550090
C	-2.455695	-3.322090	-2.190041
C	-1.219765	-2.757188	-1.971352
H	-4.346037	2.190628	0.213525
H	-0.248028	-3.097079	-2.285921
H	-4.355008	-2.671819	-1.426368
H	5.047282	-1.168519	-2.370016
H	3.893849	1.258414	2.167851
H	5.826500	1.577192	0.814086
H	-2.750478	-4.212703	-2.715632
O	1.429865	0.216714	-1.186264
O	3.805565	-1.607055	-0.838662
H	6.125073	0.765545	-1.448343
O	-0.907807	-1.375835	1.610506
C	-1.442523	-2.545737	1.905650
C	-0.534877	-3.510096	2.646060
H	-1.056059	-4.444193	2.858321
H	0.353659	-3.698106	2.034326
H	-0.200035	-3.042428	3.576864
O	-2.629579	-2.858488	1.607080
H	1.944672	3.542319	-0.528952
C	-0.030698	3.321402	-0.187139
N	-2.630949	4.434539	0.231302
C	-1.480365	5.141008	0.174768
N	-0.229583	4.664786	-0.029403
H	-1.566309	6.213220	0.295781
N	1.202949	2.856399	-0.471767
H	1.365537	1.855766	-0.725085
H	1.313546	0.145690	-2.151801
C	-3.337192	-0.455429	-0.057978
H	-4.386001	-0.330541	-0.350997
H	-3.309429	-0.896857	0.950659

B3-LaOH

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.212402	0.475510	0.230580
N	0.360632	2.286786	-0.714510
N	1.795126	-0.285494	-0.271201
O	-1.902651	0.754661	-0.876065
O	-1.425095	-1.391127	0.487234
C	-2.631090	-1.303264	0.108556
C	-2.947542	-0.064890	-0.763316
C	-5.348041	0.232831	-0.092338
C	-5.773146	-1.061477	-0.029890
C	-4.958699	-2.224155	0.217241
C	-3.599700	-2.331321	0.373785
C	2.801358	0.564849	-0.503561
N	3.969008	-0.112739	-0.788091
C	3.712398	-1.471830	-0.723157
C	2.351507	-1.580302	-0.388277
C	1.598834	2.748721	-0.845326
N	1.565757	3.997757	-1.410845
C	0.226552	4.332141	-1.646056
C	-0.512505	3.256103	-1.212604
H	4.873657	0.294310	-0.983843
H	-1.573082	3.072670	-1.219999
H	2.367168	4.581230	-1.605334
H	-6.065131	1.047738	-0.073547
H	-3.183143	-3.271104	0.723333
H	-5.524972	-3.135179	0.402138
H	-0.067129	5.267996	-2.087377
O	-3.434905	-0.555199	-2.012327
O	-4.076040	0.695412	-0.119676
H	-6.846388	-1.210808	-0.050160
O	0.011976	0.656877	2.177130
C	0.958137	1.260469	2.860819
C	0.789052	1.224707	4.366442
H	1.610021	1.749140	4.855989
H	-0.167066	1.685542	4.630650
H	0.753281	0.183039	4.698336

O	1.950438	1.834185	2.326658
H	0.429765	-4.216676	0.322238
C	1.867911	-2.907105	-0.194132
N	4.587516	-2.477226	-0.934356
C	4.015396	-3.688288	-0.773052
N	2.737788	-3.937426	-0.416714
H	4.645566	-4.552465	-0.937483
N	0.623892	-3.229645	0.213883
H	-0.095361	-2.543518	0.442071
H	-3.093878	0.038127	-2.714030
C	2.838549	2.059759	-0.383537
H	3.707584	2.440698	-0.930811
H	2.949947	2.271728	0.692384

B3-Ürün

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.083223	-0.517308	0.196606
N	-0.642671	-2.016187	-1.151561
N	-1.907599	0.512833	-0.315692
O	1.175793	0.972354	-0.198309
O	1.995206	-1.377431	0.511943
C	3.003818	-0.388312	0.501724
C	2.498747	0.917067	-0.089116
C	5.715543	0.937895	-1.160220
C	6.028058	0.966407	0.286090
C	5.373843	0.250215	1.224322
C	4.208476	-0.641597	1.051995
C	-3.004325	-0.183945	-0.619585
N	-4.119219	0.625872	-0.623481
C	-3.717588	1.918805	-0.311098
C	-2.326320	1.848487	-0.140250
C	-1.909993	-2.292169	-1.461643
N	-1.938323	-3.334922	-2.350413
C	-0.623799	-3.734499	-2.607104
C	0.172800	-2.905097	-1.853051
H	-5.076250	0.347105	-0.794532
H	1.244199	-2.874490	-1.754180
H	-2.770899	-3.750623	-2.745343
H	4.903066	0.271943	-1.479976
H	4.318941	-1.625259	1.513137
H	5.762999	0.270382	2.241863
H	-0.381699	-4.537545	-3.280174
O	3.277263	1.834612	-0.398865
O	6.375832	1.586318	-1.987469
H	6.884488	1.576798	0.561929
O	-0.103920	-1.447851	1.982438
C	-1.201998	-1.996591	2.481016
C	-1.084531	-2.551193	3.882646
H	-2.032207	-2.985883	4.199938
H	-0.295370	-3.308300	3.911818
H	-0.794555	-1.746164	4.563914
O	-2.277064	-2.051996	1.826625
H	0.033504	4.160226	0.344384
C	-1.653803	3.084344	0.105309
N	-4.496673	3.014939	-0.203987
C	-3.775049	4.117050	0.099837
N	-2.436726	4.198677	0.247501
H	-4.327760	5.038476	0.229143
N	-0.319938	3.225436	0.182192
H	1.742764	-1.735039	1.398194
H	0.334715	2.451811	-0.014393
C	-3.134262	-1.656360	-0.879889
H	-3.987151	-1.825381	-1.546495
H	-3.329543	-2.135659	0.090316

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

B4-1

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.255164	0.548061	-0.090335
N	0.518222	2.492222	-0.564769
N	1.720927	-0.355274	0.089638
O	-2.357980	1.036271	-0.382043
O	-1.293765	-1.422180	-0.046339
C	-2.648882	-1.319425	-0.139675
C	-3.168596	0.037719	-0.278374
C	-4.597414	0.207288	-0.328853
C	-5.433090	-0.889098	-0.283935
C	-4.890226	-2.204104	-0.181328
C	-3.507882	-2.416811	-0.111453
C	2.647620	0.188667	0.868823
N	3.693023	-0.699368	1.087268
C	3.400001	-1.876978	0.413626
C	2.164150	-1.643927	-0.220627
C	1.673472	3.126230	-0.364258
N	1.645567	4.335028	-1.020787
C	0.412317	4.459282	-1.666721
C	-0.277574	3.307483	-1.376241
H	4.509521	-0.542744	1.662764
H	-1.254139	2.983365	-1.692203
H	2.391512	5.016181	-1.030735
H	-4.970364	1.222535	-0.402757
H	-3.101146	-3.415900	0.002120
H	-5.561915	-3.055159	-0.141084
H	0.148979	5.317648	-2.258618
O	-0.163973	-0.075197	-2.109341
O	-0.556748	0.773056	-3.105458
H	-6.508755	-0.759779	-0.321460
O	-0.337091	0.754494	1.914522
C	-1.305091	0.410058	2.748707
C	-1.043563	0.766446	4.203806
H	-1.872243	0.434097	4.829824
H	-0.112178	0.294029	4.531759
H	-0.919168	1.850316	4.292820
O	-2.368814	-0.165428	2.403879
H	0.230153	-3.423343	-2.240050
C	1.629794	-2.707141	-0.983918
N	4.103850	-3.026402	0.372900
C	3.494765	-3.984133	-0.354903
N	2.316426	-3.873173	-1.021915
H	3.995440	-4.940434	-0.422830
N	0.424395	-2.604480	-1.667119
H	0.217865	-1.658643	-2.107411
H	-0.798503	-2.157044	-0.548741
C	2.872771	2.684747	0.428917
H	3.668323	2.368510	-0.258446
H	3.254468	3.556719	0.973963
C	2.588472	1.563181	1.457994
H	1.590965	1.685724	1.899896
H	3.329280	1.629453	2.262127

B4-TS 1/3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.292847	0.579701	-0.169339
N	0.242283	2.637344	-0.462876
N	1.747955	-0.225351	-0.023230
O	-2.433700	1.007945	-0.379104
O	-1.199882	-1.375614	-0.353815
C	-2.539295	-1.371457	-0.277956
C	-3.171554	-0.050079	-0.280670
C	-4.605983	0.014275	-0.195684
C	-5.350742	-1.142363	-0.123576
C	-4.708573	-2.421242	-0.135733
C	-3.322666	-2.534756	-0.216611
C	2.635967	0.364069	0.770524
N	3.660190	-0.508697	1.108599
C	3.396863	-1.729130	0.504234

C	2.195499	-1.537203	-0.207707
C	1.385432	3.314351	-0.386464
N	1.199609	4.578214	-0.895714
C	-0.128200	4.692229	-1.316246
C	-0.712230	3.478865	-1.039705
H	4.446218	-0.311207	1.713312
H	-1.720027	3.135429	-1.202523
H	1.904913	5.298996	-0.955361
H	-5.058190	0.999558	-0.179227
H	-2.835073	-3.503385	-0.197129
H	-5.315236	-3.318469	-0.069028
H	-0.523502	5.589814	-1.757636
O	-0.139658	0.546054	-2.319341
O	0.350611	-0.470332	-3.071379
H	-6.431479	-1.093646	-0.049379
O	-0.288895	0.634839	1.845481
C	-1.198330	0.183446	2.695366
C	-0.914584	0.503416	4.154800
H	-1.690675	0.079831	4.793002
H	0.063257	0.097587	4.432829
H	-0.875969	1.589677	4.284414
O	-2.224226	-0.461095	2.360328
H	0.320793	-3.458971	-2.129908
C	1.691578	-2.653205	-0.905288
N	4.096767	-2.877723	0.570020
C	3.526520	-3.881718	-0.126131
N	2.374913	-3.815600	-0.846013
H	4.032426	-4.837309	-0.114296
N	0.500864	-2.577620	-1.645037
H	0.460901	-1.659433	-2.331585
H	-0.527502	-2.128544	-0.886792
C	2.700864	2.833962	0.154849
H	3.308936	2.433468	-0.665643
H	3.240634	3.698419	0.558168
C	2.554879	1.769641	1.275696
H	1.584746	1.870314	1.780116
H	3.344123	1.918697	2.019708

B4-3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.312491	0.401527	-0.232156
N	-0.216956	2.473301	-0.579776
N	1.740042	-0.029244	0.013931
O	-2.324763	0.376566	-0.700374
O	-0.806346	-1.547424	0.243570
C	-2.075047	-1.820860	0.142737
C	-2.935754	-0.746497	-0.371484
C	-4.331016	-0.965789	-0.497950
C	-4.854212	-2.195043	-0.138313
C	-4.014804	-3.253304	0.356700
C	-2.654788	-3.078062	0.495842
C	2.515548	0.691971	0.822465
N	3.653402	-0.009536	1.150777
C	3.601393	-1.247758	0.514972
C	2.409773	-1.242140	-0.225298
C	0.785836	3.340547	-0.442613
N	0.358599	4.577964	-0.856137
C	-0.970663	4.477788	-1.269327
C	-1.319771	3.161386	-1.089976
H	4.401739	0.296290	1.758367
H	-2.256622	2.658668	-1.257279
H	0.920310	5.418057	-0.862444
H	-4.955269	-0.157088	-0.859861
H	-2.001138	-3.853621	0.877593
H	-4.470648	-4.199120	0.629360
H	-1.531726	5.317713	-1.638122
O	0.016493	0.044832	-2.113541
O	-0.988469	0.450703	-3.097512
H	-5.921625	-2.370877	-0.223141
O	-0.456196	0.862288	1.680571

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

C	-1.343962	0.492896	2.606587
C	-0.934281	0.837258	4.026617
H	-1.710903	0.529209	4.726933
H	0.005368	0.329032	4.265612
H	-0.765151	1.915790	4.106039
O	-2.424678	-0.077758	2.348179
H	0.592337	-1.628748	-2.172963
C	2.179635	-2.367942	-1.072866
N	4.504776	-2.247671	0.589238
C	4.143467	-3.308931	-0.166775
N	3.066533	-3.406641	-0.973820
H	4.796815	-4.171200	-0.134805
N	1.191903	-2.444405	-1.978350
H	1.127340	-3.292376	-2.525893
H	-1.821657	0.492967	-2.562657
C	2.177125	3.083854	0.061813
H	2.794916	2.708691	-0.762757
H	2.603925	4.044988	0.369370
C	2.246754	2.096860	1.263457
H	1.300232	2.103745	1.816300
H	3.048691	2.410730	1.938714

B4-TS 1/4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.344267	0.554384	-0.013825
N	0.550914	2.447845	-0.478926
N	1.578065	-0.396108	0.357720
O	-2.323847	1.112182	-0.659666
O	-1.386273	-1.361908	-0.221424
C	-2.711432	-1.216410	-0.351304
C	-3.188005	0.152764	-0.569658
C	-4.603100	0.370672	-0.697360
C	-5.476102	-0.693057	-0.631366
C	-4.986852	-2.024193	-0.434676
C	-3.625377	-2.283128	-0.300672
C	2.509159	0.139587	1.131990
N	3.566024	-0.745799	1.322173
C	3.276307	-1.906863	0.618388
C	2.028941	-1.665876	0.005600
C	1.777400	2.951450	-0.352997
N	1.944342	3.970148	-1.262189
C	0.764924	4.105177	-1.996608
C	-0.092938	3.155833	-1.497856
H	4.390562	-0.591227	1.886779
H	-1.099967	2.906450	-1.788191
H	2.784602	4.517024	-1.385529
H	-4.939099	1.392570	-0.832731
H	-3.256288	-3.286603	-0.118913
H	-5.695552	-2.843916	-0.375301
H	0.649200	4.827736	-2.784704
O	0.223469	-0.060555	-2.069098
O	1.321957	0.525974	-2.639429
H	-6.544679	-0.529920	-0.718488
O	-0.569508	0.811708	1.968907
C	-1.644221	0.520177	2.686323
C	-1.543020	0.885535	4.158117
H	-2.453103	0.594559	4.683655
H	-0.676786	0.382220	4.598843
H	-1.386222	1.964792	4.251250
O	-2.680658	-0.014961	2.217351
H	0.130956	-3.312316	-2.143630
C	1.520397	-2.685174	-0.819019
N	3.989852	-3.043294	0.507724
C	3.396948	-3.967802	-0.274724
N	2.215263	-3.832433	-0.937315
H	3.912111	-4.910219	-0.398728
N	0.314054	-2.512223	-1.536167
H	0.296732	-1.492225	-2.037560
H	-0.673153	-2.141537	-0.784253
C	2.859014	2.588820	0.629021

H	3.747974	2.249545	0.080714
H	3.146367	3.500684	1.167339
C	2.450848	1.528360	1.680937
H	1.424195	1.700517	2.029333
H	3.125020	1.606192	2.540456

B4-TS 3/4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.322677	0.439232	-0.097933
N	0.167142	2.362504	-0.840449
N	1.664404	-0.208443	0.158116
O	-2.291475	0.751643	-0.518621
O	-1.061501	-1.334558	0.426876
C	-2.342642	-1.479945	0.224899
C	-3.038303	-0.298038	-0.308238
C	-4.439371	-0.361088	-0.554973
C	-5.110920	-1.536916	-0.290742
C	-4.426908	-2.694998	0.227106
C	-3.071203	-2.674922	0.482397
C	2.569680	0.542849	0.784131
N	3.724740	-0.172941	0.996680
C	3.548536	-1.451891	0.482122
C	2.253497	-1.470569	-0.069716
C	1.245634	3.146689	-0.785595
N	1.018543	4.265798	-1.548242
C	-0.258769	4.177991	-2.105021
C	-0.781346	2.990714	-1.656867
H	4.560908	0.145001	1.468172
H	-1.745939	2.540921	-1.822000
H	1.672197	5.025589	-1.678748
H	-4.940234	0.519819	-0.938804
H	-2.537211	-3.531222	0.876858
H	-4.999941	-3.595949	0.419848
H	-0.671812	4.941335	-2.740041
O	-0.056413	-0.131452	-2.028261
O	-1.221277	-1.191633	-2.446645
H	-6.179068	-1.600425	-0.470866
O	-0.374624	1.179410	1.711297
C	-1.319331	1.011561	2.649528
C	-0.970672	1.642927	3.983631
H	-1.773482	1.470741	4.700753
H	-0.037149	1.210606	4.357221
H	-0.814720	2.717691	3.847607
O	-2.388341	0.401430	2.457749
H	0.015903	-2.221816	-1.619499
C	1.867122	-2.688137	-0.720069
N	4.444558	-2.458792	0.521110
C	3.960718	-3.579322	-0.060594
N	2.765070	-3.728502	-0.656919
H	4.606316	-4.448127	-0.053631
N	0.739135	-2.916674	-1.403307
H	0.645593	-3.844232	-1.799047
H	-0.728163	-0.144015	-2.918999
C	2.538211	2.935281	-0.049250
H	3.299902	2.565016	-0.747345
H	2.881962	3.913403	0.307600
C	2.429830	1.983187	1.167573
H	1.466815	2.115158	1.672686
H	3.229024	2.228854	1.874485

B4-4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.320706	0.454960	-0.065153
N	0.198119	2.338282	-0.907999
N	1.650202	-0.228548	0.132450
O	-2.287569	0.753919	-0.498274
O	-1.044376	-1.275445	0.549990

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

C	-2.309723	-1.462359	0.292238
C	-3.010386	-0.313010	-0.305937
C	-4.398033	-0.421781	-0.615044
C	-5.047838	-1.608537	-0.352093
C	-4.357753	-2.733998	0.228369
C	-3.017247	-2.669545	0.548161
C	2.588264	0.508849	0.726918
N	3.719458	-0.240830	0.944208
C	3.491764	-1.527906	0.468400
C	2.190568	-1.517786	-0.069446
C	1.276359	3.123800	-0.854113
N	1.028496	4.263635	-1.579442
C	-0.260807	4.189278	-2.109118
C	-0.772159	2.988080	-1.682956
H	4.571954	0.057135	1.399170
H	-1.743787	2.544187	-1.827264
H	1.676325	5.030159	-1.700829
H	-4.902448	0.433260	-1.049193
H	-2.478609	-3.501464	0.985964
H	-4.914469	-3.646556	0.414288
H	-0.691228	4.971771	-2.708415
O	-0.172960	-0.153801	-2.026358
O	-1.153561	-1.256583	-2.321652
H	-6.103316	-1.708614	-0.583124
O	-0.339949	1.314946	1.686767
C	-1.282392	1.184714	2.637423
C	-0.928937	1.876888	3.939378
H	-1.730353	1.739775	4.665548
H	0.004303	1.459891	4.330748
H	-0.770451	2.943639	3.753242
O	-2.348359	0.562852	2.476275
H	-0.123687	-2.249207	-1.667107
C	1.751132	-2.739152	-0.688937
N	4.355224	-2.561470	0.532277
C	3.822600	-3.683561	-0.006700
N	2.619961	-3.809714	-0.588436
H	4.436265	-4.574927	0.027565
N	0.624633	-2.950877	-1.372449
H	0.531818	-3.897972	-1.726458
H	-0.097733	0.374296	-2.840991
C	2.586633	2.889857	-0.156019
H	3.315707	2.488125	-0.871326
H	2.966678	3.864874	0.171189
C	2.496676	1.961276	1.081454
H	1.555030	2.130157	1.615580
H	3.325572	2.201410	1.755286

B4-TS1

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.379290	-0.531526	0.242526
N	-0.560101	-1.921060	-1.177628
N	-1.542593	0.409361	0.509608
O	2.074405	-0.916500	-0.676742
O	1.416928	0.960342	1.002214
C	2.620228	1.096270	0.431702
C	2.784683	0.234667	-0.760006
C	4.074094	0.276946	-1.423370
C	5.012510	1.176148	-1.016487
C	4.789742	2.039651	0.096987
C	3.604606	1.989084	0.819177
C	-2.631592	-0.334543	0.690695
N	-3.764317	0.425230	0.566575
C	-3.386831	1.727295	0.299202
C	-1.994563	1.724853	0.275527
C	-1.714310	-2.581001	-1.278774
N	-1.717548	-3.303820	-2.436014
C	-0.512194	-3.100759	-3.093306
C	0.201793	-2.248823	-2.311032
H	-4.715739	0.118834	0.681267
H	1.199585	-1.864417	-2.408204

H	-2.467878	-3.895682	-2.748618
H	4.237365	-0.412263	-2.237824
H	3.439547	2.609766	1.687513
H	5.569455	2.726575	0.392518
H	-0.275033	-3.575735	-4.024627
O	0.375015	0.816564	-1.556328
O	1.775417	1.202334	-1.880088
H	5.966442	1.222015	-1.523209
O	0.228732	-1.743228	1.715963
C	1.115188	-2.089398	2.664544
C	0.538436	-3.003317	3.717239
H	1.300867	-3.245524	4.449703
H	-0.302567	-2.512613	4.206006
H	0.171403	-3.915579	3.248191
O	2.282985	-1.702853	2.674567
H	0.580410	2.466127	0.463100
C	-1.372595	2.993069	0.116842
N	-4.204367	2.771807	0.095883
C	-3.519467	3.903976	-0.139966
N	-2.190102	4.055743	-0.132138
H	-4.101419	4.786638	-0.344471
N	-0.067042	3.216157	0.228734
H	0.268379	4.148449	0.053418
H	0.035720	0.442776	-2.393065
C	-2.873875	-2.624035	-0.334112
H	-3.773771	-2.290074	-0.858842
H	-3.042640	-3.663255	-0.042812
C	-2.672049	-1.801102	0.945945
H	-1.744027	-2.091792	1.439587
H	-3.495807	-2.015651	1.628034

B4-PB

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.337507	-0.500486	0.202648
N	-0.597862	-2.023951	-1.032197
N	-1.667455	0.322188	0.557740
O	2.121937	-0.891728	-0.768225
O	1.458296	1.422294	0.687551
C	2.608961	1.266040	0.182133
C	2.706011	0.296444	-1.019677
C	4.066930	0.219428	-1.650050
C	5.116433	0.910084	-1.156182
C	4.967046	1.791491	0.010359
C	3.783565	1.969353	0.657444
C	-2.612136	-0.545010	0.916793
N	-3.870223	0.034792	0.844055
C	-3.714900	1.344663	0.413089
C	-2.327965	1.519383	0.256110
C	-1.667851	-2.817371	-0.953571
N	-1.774316	-3.554589	-2.109260
C	-0.715488	-3.205212	-2.952666
C	0.009017	-2.256129	-2.273013
H	-4.751785	-0.400235	1.081588
H	0.909569	-1.727356	-2.537237
H	-2.488803	-4.241385	-2.305444
H	4.149345	-0.468470	-2.484941
H	3.679633	2.583684	1.544022
H	5.855300	2.300998	0.373553
H	-0.575922	-3.646076	-3.923718
O	0.458418	0.845520	-1.786606
O	1.887648	1.064200	-2.121331
H	6.103744	0.806853	-1.593193
O	0.570773	-1.283674	2.013919
C	1.694356	-1.242556	2.728027
C	1.667325	-2.103272	3.979883
H	2.602914	-1.999577	4.530451
H	0.823567	-1.803665	4.609053
H	1.517293	-3.148966	3.693247
O	2.701717	-0.561983	2.423071
H	0.136872	2.623607	0.283832

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

C	-1.892290	2.808737	-0.130557
N	-4.664278	2.273160	0.175509
C	-4.147217	3.445211	-0.246809
N	-2.833255	3.748054	-0.397691
H	-4.849570	4.234209	-0.479520
N	-0.566911	3.139482	-0.255496
H	-0.380109	4.111005	-0.479750
H	0.120940	1.768924	-1.658791
C	-2.627561	-2.971777	0.191068
H	-3.656182	-2.881397	-0.183897
H	-2.526885	-3.980850	0.608732
C	-2.381443	-1.963138	1.333326
H	-1.354760	-2.043866	1.711240
H	-3.057300	-2.204008	2.162039

B4-TS2

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.397271	-0.465428	0.214879
N	-0.458543	-1.957735	-1.120900
N	-1.603398	0.352418	0.478763
O	2.151639	-0.905436	-0.496966
O	1.369001	1.182286	0.888081
C	2.563060	1.272534	0.343040
C	2.769606	0.305352	-0.796710
C	4.131247	0.291093	-1.365308
C	5.057487	1.207751	-0.968244
C	4.772879	2.146682	0.061604
C	3.552448	2.176838	0.714149
C	-2.625943	-0.470782	0.698512
N	-3.819598	0.189136	0.564179
C	-3.553505	1.507650	0.252165
C	-2.165502	1.617318	0.206899
C	-1.562705	-2.698940	-1.201442
N	-1.531361	-3.424539	-2.356170
C	-0.353358	-3.134871	-3.033025
C	0.307288	-2.229244	-2.264517
H	-4.740951	-0.190372	0.702777
H	1.267259	-1.763985	-2.384098
H	-2.240498	-4.071215	-2.655655
H	4.327852	-0.463402	-2.111360
H	3.359072	2.858272	1.528828
H	5.546130	2.842948	0.355317
H	-0.097524	-3.593231	-3.967650
O	0.410156	0.808001	-1.547845
O	2.061577	0.911410	-1.975671
H	6.040435	1.210614	-1.417182
O	0.313248	-1.540969	1.798508
C	1.207917	-1.761781	2.774344
C	0.800420	-2.866266	3.719162
H	1.552568	-2.983977	4.491812
H	-0.161547	-2.626202	4.171018
H	0.690427	-3.797290	3.164179
O	2.255982	-1.128257	2.896050
H	0.351873	2.568363	0.274370
C	-1.652795	2.926853	0.003341
N	-4.456435	2.477626	0.039103
C	-3.870646	3.656778	-0.227601
N	-2.557568	3.915399	-0.247430
H	-4.525445	4.485849	-0.436081
N	-0.366463	3.259265	0.072697
H	-0.121217	4.218963	-0.104230
H	0.023021	0.590971	-2.418196
C	-2.697715	-2.813595	-0.234055
H	-3.632715	-2.582461	-0.752629
H	-2.766936	-3.851344	0.100123
C	-2.547304	-1.925399	1.009236
H	-1.594110	-2.119981	1.501868
H	-3.343276	-2.176486	1.711675

B4-TS3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.153166	0.432043	-0.145018
N	0.497088	2.399099	-0.763983
N	1.853367	-0.250584	0.170606
O	-2.075295	0.624121	-1.083163
O	-1.084134	-1.555173	0.352969
C	-2.313601	-1.512124	0.112405
C	-2.873281	-0.492230	-0.888505
C	-4.347457	-0.216847	-0.749486
C	-5.157034	-1.072881	-0.019549
C	-4.604992	-2.218171	0.660024
C	-3.257917	-2.453209	0.714434
C	2.658739	0.445278	0.967170
N	3.805952	-0.275532	1.252852
C	3.718826	-1.499532	0.599222
C	2.493709	-1.470325	-0.086468
C	1.557224	3.167516	-0.518461
N	1.482180	4.303144	-1.294332
C	0.316205	4.239811	-2.060039
C	-0.288555	3.053273	-1.718213
H	4.566028	0.005378	1.857256
H	-1.218506	2.622296	-2.051345
H	2.155425	5.056653	-1.299419
H	-4.712308	0.663352	-1.261289
H	-2.834120	-3.270278	1.287617
H	-5.286500	-2.888904	1.173577
H	0.027935	5.015735	-2.747022
O	-0.371640	-0.354436	-2.045043
O	-3.339810	-1.147470	-2.075704
H	-6.220919	-0.875086	0.050909
O	-0.619554	0.997317	1.731209
C	-1.781542	0.868873	2.342859
C	-1.821022	1.402140	3.764044
H	-2.813348	1.263855	4.194144
H	-1.074105	0.876397	4.366793
H	-1.558809	2.464609	3.758810
O	-2.806794	0.347613	1.820736
H	0.402427	-1.939917	-1.763618
C	2.171131	-2.609759	-0.878479
N	4.609005	-2.515840	0.616000
C	4.192719	-3.563157	-0.129680
N	3.056117	-3.653288	-0.854984
H	4.843940	-4.427366	-0.155918
N	1.074226	-2.710771	-1.650755
H	0.944204	-3.579322	-2.153070
H	-0.828997	0.026205	-2.819337
C	2.683202	2.932583	0.449887
H	3.602361	2.697525	-0.102550
H	2.866373	3.870567	0.988482
C	2.396975	1.823805	1.491921
H	1.353897	1.874300	1.828985
H	3.039635	1.991254	2.363068

B4-EP

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.197029	0.416841	-0.453505
N	0.054441	2.491871	-0.700204
N	1.848884	-0.056550	-0.019124
O	-2.128677	0.597957	-0.771562
O	-0.822583	-1.587743	-0.009124
C	-2.092640	-1.686298	-0.021296
C	-2.864341	-0.525368	-0.608620
C	-4.349666	-0.549961	-0.401527
C	-4.938865	-1.642743	0.383417
C	-4.183758	-2.766597	0.717500
C	-2.797341	-2.824571	0.500704
C	2.566648	0.619388	0.877200
N	3.656011	-0.119334	1.284682
C	3.633229	-1.336895	0.611465

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

C	2.511220	-1.280742	-0.227653
C	1.051907	3.339200	-0.446056
N	0.687363	4.591129	-0.876280
C	-0.596458	4.520874	-1.422869
C	-0.983866	3.208606	-1.303644
H	4.352775	0.151329	1.965526
H	-1.904171	2.711994	-1.564337
H	1.257542	5.422390	-0.803970
H	-4.867385	0.399231	-0.457878
H	-2.204550	-3.670666	0.830176
H	-4.666461	-3.599423	1.218308
H	-1.105918	5.378430	-1.824894
O	0.131376	-0.058290	-2.271702
O	-3.744688	-0.970451	-1.726665
H	-5.975056	-1.567847	0.696443
O	-0.373006	0.733544	1.521107
C	-1.348170	0.470309	2.380065
C	-1.128188	1.051425	3.766922
H	-1.958381	0.787962	4.422694
H	-0.190235	0.664244	4.177461
H	-1.041705	2.140504	3.694230
O	-2.375517	-0.200472	2.114409
H	0.817005	-1.560233	-2.276594
C	2.322935	-2.383316	-1.116614
N	4.505475	-2.360973	0.734358
C	4.186666	-3.392044	-0.080284
N	3.177746	-3.445869	-0.974493
H	4.818346	-4.269061	-0.019700
N	1.400246	-2.406917	-2.087171
H	1.345216	-3.243398	-2.653552
H	-0.591419	0.109738	-2.905152
C	2.377248	3.053023	0.198411
H	3.086730	2.711410	-0.564730
H	2.765953	3.996981	0.597073
C	2.303061	2.014032	1.351290
H	1.310940	2.028580	1.815501
H	3.049400	2.270175	2.109981

B4-TS Ep-La

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.130978	0.402858	-0.225275
N	0.530240	2.396286	-0.767680
N	1.870917	-0.258220	0.172284
O	-2.152644	0.641653	-1.067729
O	-1.116606	-1.563612	0.318226
C	-2.351169	-1.519466	0.082069
C	-2.897694	-0.437127	-0.829430
C	-4.456096	-0.278468	-0.837454
C	-5.203730	-1.070411	0.113866
C	-4.645255	-2.220610	0.700603
C	-3.280925	-2.482677	0.646034
C	2.647780	0.419785	1.010279
N	3.785834	-0.307422	1.318780
C	3.721512	-1.516487	0.634490
C	2.522532	-1.469584	-0.093933
C	1.582748	3.158437	-0.474060
N	1.536606	4.306388	-1.235159
C	0.398813	4.257653	-2.042082
C	-0.218787	3.067138	-1.739046
H	4.525062	-0.040167	1.954263
H	-1.135683	2.646569	-2.117464
H	2.212196	5.057234	-1.206221
H	-4.826649	0.690895	-1.145122
H	-2.841631	-3.324108	1.170348
H	-5.281530	-2.869590	1.293117
H	0.136547	5.043643	-2.728004
O	-0.269173	-0.371489	-2.076213
O	-3.712562	-0.987407	-1.917614
H	-6.188731	-0.728264	0.411580
O	-0.631678	0.961377	1.653677

C	-1.768934	0.861517	2.311069
C	-1.735818	1.399713	3.731907
H	-2.711030	1.283354	4.205608
H	-0.974635	0.859974	4.303776
H	-1.452566	2.456724	3.711829
O	-2.828933	0.363701	1.836330
H	0.525070	-1.846491	-1.904586
C	2.229688	-2.584190	-0.933100
N	4.608686	-2.536013	0.660966
C	4.215571	-3.565073	-0.122766
N	3.109524	-3.634153	-0.895526
H	4.863409	-4.432232	-0.141214
N	1.170042	-2.649799	-1.756231
H	1.060178	-3.503646	-2.288463
H	-0.705902	0.023190	-2.851157
C	2.679873	2.910960	0.524534
H	3.614150	2.683284	-0.005272
H	2.846827	3.843373	1.078115
C	2.368225	1.790047	1.545960
H	1.314843	1.832010	1.850107
H	2.985316	1.949738	2.436834

B4-LA

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.003394	0.383728	-0.605226
N	0.475485	2.496066	-0.695997
N	1.954491	-0.194377	0.143479
O	-2.190381	0.764150	-1.110671
O	-1.105214	-1.559951	-0.312173
C	-2.352935	-1.493880	-0.320871
C	-2.938045	-0.118487	-0.683039
C	-5.318871	-0.453810	-0.016395
C	-5.428286	-1.723721	0.418385
C	-4.456831	-2.789855	0.254237
C	-3.147845	-2.698156	-0.093872
C	2.554420	0.415082	1.158910
N	3.625212	-0.335770	1.619166
C	3.703892	-1.488826	0.844858
C	2.664850	-1.380659	-0.091196
C	1.431983	3.278357	-0.197180
N	1.274346	4.555288	-0.690188
C	0.165034	4.570130	-1.537563
C	-0.324739	3.285082	-1.527795
H	4.235968	-0.115271	2.393478
H	-1.187067	2.869144	-2.021720
H	1.862654	5.345995	-0.467638
H	-6.106828	0.276100	0.113677
H	-2.545045	-3.600504	-0.136144
H	-4.830344	-3.789462	0.462855
H	-0.170419	5.458188	-2.043319
O	0.368011	-0.192529	-2.439491
O	-4.287946	0.107164	-0.745965
H	-6.356344	-1.971467	0.921171
O	-0.693508	0.665090	1.355656
C	-1.753957	0.447881	2.072239
C	-1.650839	0.780350	3.550446
H	-2.594685	0.573939	4.054974
H	-0.849628	0.182895	3.996580
H	-1.387546	1.836546	3.665314
O	-2.856323	-0.019246	1.617839
H	1.091314	-1.516532	-2.308587
C	2.554596	-2.417929	-1.068752
N	4.581528	-2.511955	0.963519
C	4.351697	-3.475638	0.041857
N	3.419923	-3.478812	-0.934664
H	4.996410	-4.344758	0.085639
N	1.688824	-2.388899	-2.089050
H	1.693637	-3.198172	-2.698739
H	0.387862	0.334954	-3.252615
C	2.535067	2.919561	0.758964

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

H	3.443648	2.672649	0.195666
H	2.762843	3.811083	1.355971
C	2.182237	1.752423	1.719141
H	1.105777	1.744184	1.924787
H	2.715197	1.897927	2.664849

B4-LaOH

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.183693	0.359058	0.094003
N	-0.110272	2.102405	-1.122370
N	1.850381	-0.297040	-0.176856
O	-2.492587	0.339343	-0.218632
O	-0.790747	-1.634750	1.024964
C	-1.973491	-1.806246	0.615671
C	-2.343640	-0.922828	-0.593846
C	-4.680309	-1.547763	-1.052636
C	-5.105791	-2.044397	0.133271
C	-4.280742	-2.643626	1.168065
C	-2.927645	-2.615153	1.347286
C	2.809722	0.543977	0.222848
N	3.964056	-0.145557	0.534683
C	3.739799	-1.497735	0.316362
C	2.416485	-1.586703	-0.145810
C	0.897228	2.975504	-1.217000
N	0.397326	4.209773	-1.530453
C	-0.991619	4.122671	-1.611705
C	-1.298987	2.807614	-1.357257
H	4.826820	0.251987	0.881221
H	-2.250781	2.308172	-1.278295
H	0.939684	5.061091	-1.569100
H	-5.379088	-1.226408	-1.816640
H	-2.493168	-3.141846	2.191747
H	-4.840207	-3.208829	1.910909
H	-1.617195	4.973470	-1.814418
O	-1.123290	-1.045429	-1.475675
O	-3.375793	-1.477203	-1.471266
H	-6.178473	-2.067155	0.288677
O	-0.068623	1.384364	1.758697
C	-0.381359	2.649441	2.004967
C	-1.654422	2.854641	2.799170
H	-1.826342	3.915189	2.985889
H	-2.488349	2.425401	2.232951
H	-1.582880	2.306945	3.743366
O	0.320472	3.619731	1.608952
H	0.081352	-2.412546	-1.270868
C	1.976160	-2.880092	-0.544046
N	4.609668	-2.516314	0.485631
C	4.073447	-3.704926	0.137966
N	2.837778	-3.923652	-0.363623
H	4.701037	-4.577662	0.262412
N	0.786186	-3.136411	-1.128393
H	0.590726	-4.099827	-1.366134
H	-1.329269	-0.657393	-2.352351
C	2.362886	2.716820	-1.030704
H	2.734640	2.116359	-1.869297
H	2.877716	3.682393	-1.075193
C	2.729554	2.034838	0.315877
H	1.996345	2.333410	1.073704
H	3.708493	2.404618	0.639814

B4-Ürün

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.146885	0.261233	0.247805
N	-0.373139	2.137620	-0.729866
N	1.987334	0.171310	-0.011709
O	-0.755024	-0.869860	-1.320617
O	-0.550898	-1.934804	1.074361

C	-1.763480	-2.179148	0.368279
C	-1.644762	-1.842833	-1.115469
C	-4.207524	-0.321025	-0.471750
C	-4.819037	-1.649665	-0.258912
C	-4.218280	-2.634558	0.449294
C	-2.863889	-2.557398	1.035158
C	2.743316	1.184351	0.409209
N	4.068353	0.796750	0.512295
C	4.158582	-0.539087	0.139816
C	2.850098	-0.913048	-0.204269
C	0.437080	3.167832	-0.978349
N	-0.230281	4.088590	-1.750173
C	-1.518855	3.608660	-1.999066
C	-1.598858	2.396883	-1.357980
H	4.840154	1.366049	0.833876
H	-2.430351	1.709701	-1.312923
H	0.148804	4.965397	-2.079844
H	-3.361458	-0.056926	0.177472
H	-2.751011	-2.793696	2.091719
H	-4.760836	-3.561359	0.625325
H	-2.241591	4.147305	-2.585426
O	-2.267753	-2.466293	-1.987853
O	-4.649143	0.501963	-1.300320
H	-5.799093	-1.803807	-0.702153
O	0.087289	1.033058	2.229058
C	-1.196316	1.002581	2.475851
C	-1.713175	1.391739	3.832629
H	-2.793530	1.531781	3.800809
H	-1.471031	0.594218	4.542538
H	-1.215020	2.302355	4.173188
O	-1.982815	0.611342	1.536913
H	0.185792	-2.494045	0.728851
C	2.662249	-2.234430	-0.674992
N	5.243493	-1.340609	0.113105
C	4.948995	-2.593617	-0.292550
N	3.736902	-3.061683	-0.685671
H	5.765806	-3.302156	-0.320055
N	1.445897	-2.693573	-1.105272
H	1.438568	-3.625609	-1.506799
H	0.747781	-2.015113	-1.439139
C	1.858698	3.375374	-0.533548
H	2.539605	3.141508	-1.362131
H	1.988262	4.441061	-0.310196
C	2.266163	2.567847	0.725199
H	1.425000	2.484628	1.422898
H	3.073971	3.101826	1.236471

B5-1

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.366613	-0.626130	-0.171305
N	-1.019142	-2.072352	-0.934962
N	-1.372946	0.701288	-0.216527
O	2.323854	-1.605743	-0.029542
O	1.794293	0.998133	0.436675
C	3.097681	0.600657	0.444530
C	3.320651	-0.824882	0.234947
C	4.672878	-1.314409	0.303001
C	5.721136	-0.442321	0.520265
C	5.472705	0.950629	0.690321
C	4.170540	1.467887	0.656517
C	-2.509369	0.269170	0.306158
N	-3.339658	1.334454	0.640196
C	-2.670424	2.507655	0.311698
C	-1.442433	2.089410	-0.232963
C	-2.268343	-2.087660	-0.470493
N	-2.964835	-3.107475	-1.075417
C	-2.105041	-3.755997	-1.963710
C	-0.899620	-3.095172	-1.869632
H	-4.256765	1.284642	1.064315
H	0.021582	-3.252600	-2.402650

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

H	-3.930684	-3.350067	-0.903474
H	4.818017	-2.379850	0.164897
H	3.986253	2.525266	0.814301
H	6.306473	1.622833	0.862470
H	-2.414386	-4.592553	-2.564610
O	0.947156	0.215298	-1.975649
O	0.902105	-0.621144	-3.056908
H	6.739441	-0.810679	0.563456
O	-0.223524	-1.062128	1.671623
O	-0.816728	-2.368340	3.453082
H	-3.045914	-0.924208	2.722478
H	-3.012848	-2.604706	2.195219
C	-1.073472	-1.714865	2.421146
H	1.544623	1.887329	-0.007127
C	-0.542320	3.091033	-0.647160
N	-3.054520	3.789885	0.470835
C	-2.120479	4.671072	0.057972
N	-0.905349	4.381552	-0.483476
H	-2.358324	5.720725	0.163146
N	0.712780	2.784682	-1.172985
H	1.200099	3.604868	-1.528942
H	0.780263	1.917600	-1.767144
C	-2.879598	-1.170214	0.560015
H	-3.970596	-1.236824	0.439819
C	-2.569617	-1.619535	2.019034

B5-TS 1/3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.441453	-0.663058	-0.577053
N	-0.912626	-2.245016	-0.902793
N	-1.307776	0.448082	0.050743
O	2.365858	-1.221188	-0.864876
O	1.533387	1.097819	-0.086353
C	2.841621	0.822259	0.209347
C	3.250474	-0.496252	-0.210910
C	4.579619	-0.915597	0.070592
C	5.450717	-0.044458	0.712354
C	5.027978	1.253852	1.104325
C	3.719084	1.689442	0.857724
C	-2.306352	-0.131008	0.703757
N	-3.296075	0.784983	1.007757
C	-2.891902	2.021117	0.514553
C	-1.643326	1.795999	-0.096278
C	-1.932619	-2.454238	-0.071758
N	-2.592655	-3.593882	-0.455901
C	-1.950023	-4.118370	-1.579719
C	-0.907590	-3.260791	-1.851253
H	-4.155902	0.615583	1.513127
H	-0.174541	-3.287719	-2.638673
H	-3.409212	-3.985795	-0.006596
H	4.877624	-1.911183	-0.236819
H	3.380974	2.669373	1.176302
H	5.723361	1.912003	1.613746
H	-2.278811	-5.016702	-2.070988
O	0.071768	-0.116173	-2.355193
O	0.888655	0.931915	-2.827945
H	6.467249	-0.357296	0.924393
O	0.513558	-1.287564	1.284697
O	0.283886	-0.753272	3.496019
H	-2.105439	-1.439423	3.256950
H	-1.454322	-2.928413	2.548437
C	-0.139878	-1.225087	2.424942
H	1.149492	2.039428	-0.468092
C	-1.001459	2.914602	-0.683894
N	-3.529957	3.203709	0.595915
C	-2.835318	4.207425	0.021570
N	-1.630659	4.111318	-0.597177
H	-3.281126	5.192248	0.053668
N	0.247119	2.838251	-1.291724
H	0.552579	3.763111	-1.599901

H	0.446564	2.020516	-2.096403
C	-2.357406	-1.588230	1.089808
H	-3.405527	-1.837778	1.301398
C	-1.555162	-1.846139	2.403888

B5-3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.524927	-0.515010	0.077388
N	-0.429244	-2.068616	-1.035167
N	-1.412842	0.515440	-0.027108
O	2.489602	-1.243198	-0.339439
O	1.748385	1.160477	0.592325
C	3.039675	0.903587	0.521609
C	3.433733	-0.417500	0.005102
C	4.829346	-0.733594	-0.095928
C	5.776131	0.190907	0.290087
C	5.384355	1.476370	0.797384
C	4.049775	1.826416	0.911502
C	-2.504690	-0.219568	0.151527
N	-3.630060	0.584574	0.282723
C	-3.221878	1.906274	0.176325
C	-1.828427	1.845696	-0.011517
C	-1.682686	-2.405961	-0.742961
N	-2.023800	-3.538930	-1.442643
C	-0.921597	-3.925403	-2.207891
C	0.063366	-2.998541	-1.943723
H	-4.583506	0.278201	0.427430
H	1.070289	-2.929388	-2.316938
H	-2.911617	-4.020149	-1.400098
H	5.095857	-1.713601	-0.475659
H	3.744972	2.789308	1.307530
H	6.153378	2.179342	1.100634
H	-0.932875	-4.791873	-2.844841
O	0.826744	0.366627	-2.078945
O	0.723571	1.648944	-2.508800
H	6.831655	-0.048244	0.218348
O	-0.173929	-1.299528	1.743424
O	-0.781564	-2.839787	3.320823
H	-3.102237	-1.714438	2.360098
H	-2.701743	-3.308486	1.727228
C	-0.998806	-2.142988	2.309993
H	0.830169	2.489273	0.201267
C	-1.152080	3.071104	-0.160837
N	-3.958491	3.033528	0.207687
C	-3.220577	4.148308	0.033287
N	-1.872395	4.210720	-0.143998
H	-3.747820	5.092216	0.038052
N	0.227513	3.125736	-0.379999
H	0.566403	4.085371	-0.443800
H	0.543021	2.284718	-1.686181
C	-2.601071	-1.721815	0.236250
H	-3.629693	-1.976568	-0.056618
C	-2.418169	-2.251767	1.690772

B5-TS 1/4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.527153	-0.490336	-0.108826
N	-0.580976	-2.089159	-0.926372
N	-1.336240	0.396036	0.105845
O	2.289097	-1.252795	-0.380967
O	1.545982	1.185175	0.341197
C	2.909308	0.923795	0.410173
C	3.297702	-0.369544	0.001710
C	4.641632	-0.743412	-0.018121
C	5.607365	0.191156	0.398557
C	5.226289	1.471960	0.823185
C	3.868566	1.841352	0.833071

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

C	-2.419991	-0.257165	0.506066
N	-3.494916	0.603266	0.618784
C	-3.062229	1.874026	0.247548
C	-1.705112	1.724801	-0.086846
C	-1.708351	-2.469959	-0.324964
N	-2.114924	-3.667786	-0.854783
C	-1.191471	-4.053110	-1.830133
C	-0.242989	-3.055267	-1.865373
H	-4.431066	0.373422	0.926802
H	0.637029	-2.954148	-2.475987
H	-2.937467	-4.188732	-0.582537
H	4.915889	-1.742031	-0.337970
H	3.550616	2.821232	1.173969
H	5.977421	2.181447	1.152524
H	-1.287598	-4.964496	-2.392738
O	0.533179	0.505321	-2.034657
O	0.298885	-0.013084	-3.268127
H	6.654181	-0.092781	0.397619
O	0.308120	-1.390635	1.650453
O	-0.606205	-0.633286	3.617697
H	-2.700282	-1.795290	2.944086
H	-1.732878	-3.135533	2.277281
C	-0.644854	-1.280142	2.552855
H	1.004317	2.200185	-0.301576
C	-1.035570	2.851905	-0.610130
N	-3.759847	3.021965	0.163679
C	-3.024022	4.051237	-0.304304
N	-1.721328	4.009101	-0.698913
H	-3.518765	5.009042	-0.387069
N	0.284343	2.752252	-1.074509
H	0.621214	3.642409	-1.443985
H	0.415775	1.677362	-1.850263
C	-2.456913	-1.740782	0.769149
H	-3.503432	-2.067500	0.716698
C	-1.935390	-2.061042	2.209512

B5-TS 3/4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.508710	-0.459401	-0.133403
N	-0.539736	-2.074871	-0.948375
N	-1.389883	0.520628	-0.079694
O	2.390984	-1.156572	-0.179281
O	1.500856	1.159327	0.598150
C	2.802990	1.029328	0.580668
C	3.305033	-0.281456	0.133613
C	4.711004	-0.518245	0.082302
C	5.571694	0.492521	0.457588
C	5.080280	1.772662	0.899635
C	3.727439	2.043544	0.963867
C	-2.442204	-0.157655	0.365682
N	-3.501218	0.692726	0.608134
C	-3.094235	1.986408	0.291724
C	-1.770868	1.865339	-0.162888
C	-1.745406	-2.397458	-0.475506
N	-2.169198	-3.543858	-1.092466
C	-1.177604	-3.956095	-1.988367
C	-0.167158	-3.025809	-1.894064
H	-4.419837	0.449501	0.955750
H	0.772111	-2.935461	-2.412503
H	-3.049025	-4.014651	-0.928835
H	5.058879	-1.487557	-0.253809
H	3.339410	2.998411	1.298708
H	5.796593	2.534711	1.188031
H	-1.274963	-4.839848	-2.593234
O	0.686941	0.405587	-1.924847
O	1.444282	-0.666791	-2.894908
H	6.643497	0.329217	0.422804
O	0.049906	-1.173441	1.585393
O	-0.280822	-2.436283	3.454859
H	-2.755865	-1.510993	2.737567

H	-2.411125	-3.140218	2.164840
C	-0.677999	-1.908045	2.405488
H	0.609343	2.249037	-1.406762
C	-1.146375	3.052649	-0.647482
N	-3.814057	3.122838	0.384980
C	-3.110571	4.201041	-0.028397
N	-1.857071	4.214920	-0.530720
H	-3.608527	5.159355	0.039308
N	0.060210	3.094528	-1.238729
H	0.401500	3.999039	-1.536809
H	0.377823	0.049840	-2.911977
C	-2.534608	-1.650969	0.572215
H	-3.591054	-1.916410	0.429100
C	-2.160698	-2.084853	2.017163

B5-4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.472532	-0.597106	0.330067
N	-0.539976	-1.877931	-0.982808
N	-1.309714	0.635003	0.169762
O	2.127837	-1.395025	-0.167008
O	1.605017	0.853805	1.000282
C	2.941021	0.636588	0.710658
C	3.218956	-0.596845	0.057672
C	4.531678	-0.919654	-0.296819
C	5.565793	-0.014716	0.003161
C	5.289108	1.199626	0.652850
C	3.968905	1.531070	1.012716
C	-2.495046	0.031877	0.148768
N	-3.516057	0.958406	0.049078
C	-2.942513	2.222279	-0.018749
C	-1.556086	2.008277	0.057958
C	-1.836650	-2.142911	-0.831400
N	-2.185788	-3.158413	-1.680787
C	-1.044950	-3.547646	-2.390817
C	-0.023707	-2.738413	-1.944450
H	-4.509898	0.772061	0.008226
H	1.020435	-2.704494	-2.204230
H	-3.105232	-3.569245	-1.771864
H	4.727483	-1.866112	-0.788838
H	3.741235	2.453330	1.538980
H	6.096826	1.884824	0.887882
H	-1.059109	-4.338484	-3.119372
O	0.801916	0.749478	-1.618682
O	1.487337	0.315674	-2.720558
H	6.587479	-0.261838	-0.265845
O	-0.410833	-1.462299	1.782162
O	-1.247538	-3.104896	3.128864
H	-3.362538	-1.508594	2.232369
H	-3.193306	-3.103263	1.500826
C	-1.359327	-2.270508	2.218956
H	1.091903	2.305594	0.520775
C	-0.723863	3.151654	-0.064125
N	-3.556798	3.411130	-0.179121
C	-2.681654	4.432201	-0.288775
N	-1.328062	4.352529	-0.244562
H	-3.098587	5.420494	-0.427689
N	0.646112	3.072133	-0.056218
H	1.118737	3.969624	-0.118667
H	1.005104	1.714942	-1.416518
C	-2.764085	-1.454585	0.139230
H	-3.787163	-1.575704	-0.241201
C	-2.743764	-2.107006	1.552423

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

B5-TS1

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.382090	-0.671312	0.313143
N	-0.617316	-2.000474	-1.005123
N	-1.290003	0.671859	0.066341
O	2.185523	-1.560151	-0.150365
O	1.864879	0.717790	1.272623
C	3.035450	0.485930	0.797186
C	3.098534	-0.627359	-0.265980
C	4.477988	-1.010949	-0.730228
C	5.569811	-0.326900	-0.292169
C	5.442954	0.798040	0.640770
C	4.228976	1.184419	1.165704
C	-2.489410	0.120958	-0.119392
N	-3.447112	1.079530	-0.412628
C	-2.827182	2.318397	-0.412699
C	-1.479884	2.051960	-0.107714
C	-1.925417	-2.185739	-0.850352
N	-2.317596	-3.322635	-1.522544
C	-1.183183	-3.885138	-2.113576
C	-0.128961	-3.052538	-1.775942
H	-4.432074	0.916121	-0.587110
H	0.920466	-3.126360	-2.001112
H	-3.257147	-3.695586	-1.570228
H	4.538018	-1.846784	-1.410966
H	4.156865	1.990977	1.892230
H	6.339318	1.323468	0.937735
H	-1.216143	-4.787457	-2.696422
O	0.890517	0.678528	-1.428182
O	2.357747	0.715498	-1.715025
H	6.567785	-0.612604	-0.612010
O	-0.642768	-1.358766	1.874954
O	-1.983208	-2.238846	3.507590
H	-3.787451	-1.203177	1.931380
H	-3.405722	-2.844468	1.428629
C	-1.773824	-1.808078	2.356114
H	1.078126	2.281333	0.818327
C	-0.624048	3.179139	-0.034868
N	-3.374173	3.522814	-0.664530
C	-2.461850	4.521164	-0.610261
N	-1.145872	4.399075	-0.316252
H	-2.821705	5.522365	-0.817521
N	0.703349	3.084973	0.268535
H	1.211163	3.960135	0.304157
H	0.692983	1.633569	-1.261980
C	-2.867210	-1.335459	-0.041072
H	-3.857801	-1.422338	-0.501666
C	-3.029655	-1.813432	1.430391

B5-PB

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.407203	-0.625326	0.306828
N	-0.549242	-2.040242	-0.963873
N	-1.394647	0.626750	0.011237
O	2.229448	-1.337361	-0.314189
O	1.874990	0.851301	1.244723
C	3.034446	0.622984	0.788087
C	3.105878	-0.319729	-0.432599
C	4.497484	-0.683618	-0.863290
C	5.583105	-0.138154	-0.273223
C	5.446042	0.835240	0.819007
C	4.242092	1.210293	1.336094
C	-2.555989	-0.008706	-0.121330
N	-3.586320	0.886361	-0.373137
C	-3.046078	2.162633	-0.404096
C	-1.675135	1.987260	-0.145768
C	-1.845169	-2.291684	-0.825422
N	-2.165117	-3.436182	-1.516956
C	-0.996364	-3.921142	-2.111754
C	0.002469	-3.039697	-1.756631

H	-4.562388	0.664174	-0.519032
H	1.056270	-3.039584	-1.976022
H	-3.079517	-3.862578	-1.575327
H	4.557927	-1.415061	-1.661786
H	4.149325	1.897877	2.169316
H	6.357265	1.251626	1.239542
H	-0.979144	-4.816793	-2.707053
O	1.218088	0.812551	-1.440769
O	2.679951	0.649488	-1.584403
H	6.583925	-0.417371	-0.583080
O	-0.581368	-1.344038	1.844410
O	-1.787943	-2.301274	3.529724
H	-3.711212	-1.397525	1.979236
H	-3.236209	-3.015509	1.483709
C	-1.657775	-1.869039	2.365983
H	0.834234	2.392333	0.802357
C	-0.887219	3.159605	-0.082099
N	-3.662857	3.337020	-0.648874
C	-2.813035	4.383334	-0.623447
N	-1.483585	4.345953	-0.348193
H	-3.230821	5.358882	-0.831934
N	0.454025	3.140039	0.216695
H	0.896769	4.051255	0.272861
H	1.115024	1.783963	-1.273555
C	-2.823317	-1.488935	-0.009480
H	-3.817457	-1.653346	-0.449198
C	-2.923498	-1.965161	1.469662

B5-TS2

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.496028	-0.496229	0.278438
N	-0.366436	-1.991713	-0.949419
N	-1.416186	0.542348	0.020315
O	2.242498	-1.288412	-0.023716
O	1.601304	1.002032	1.079545
C	2.858081	0.889528	0.698320
C	3.089968	-0.217729	-0.306555
C	4.508735	-0.491813	-0.615920
C	5.489987	0.335153	-0.158429
C	5.191631	1.427135	0.701662
C	3.903315	1.696481	1.133659
C	-2.522617	-0.187396	-0.053429
N	-3.619002	0.606944	-0.274234
C	-3.189624	1.918487	-0.345656
C	-1.811038	1.877361	-0.157546
C	-1.624670	-2.374359	-0.788200
N	-1.834598	-3.522882	-1.489534
C	-0.641340	-3.877118	-2.113040
C	0.265452	-2.918886	-1.767824
H	-4.576168	0.313151	-0.375539
H	1.310163	-2.819290	-1.990098
H	-2.698918	-4.034648	-1.540591
H	4.700134	-1.352419	-1.237713
H	3.694299	2.494296	1.830611
H	6.004441	2.050165	1.048217
H	-0.551493	-4.757075	-2.718413
O	1.031672	0.615137	-1.468673
O	2.720150	0.353791	-1.633964
H	6.520234	0.150433	-0.426552
O	-0.355812	-1.354510	1.746405
O	-1.317400	-2.403718	3.499971
H	-3.433823	-1.667993	2.083390
H	-2.862266	-3.237447	1.559931
C	-1.340717	-1.972005	2.346475
H	0.763898	2.500157	0.359420
C	-1.138241	3.126012	-0.140758
N	-3.944354	3.005348	-0.568043
C	-3.209585	4.129885	-0.587733
N	-1.888157	4.234365	-0.387244
H	-3.737983	5.048541	-0.777363

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

N	0.160295	3.281629	0.115640
H	0.529803	4.217557	0.092241
H	0.738496	0.400228	-2.374909
C	-2.643535	-1.681582	0.066962
H	-3.627617	-1.940367	-0.335401
C	-2.634164	-2.170847	1.537092

B5-int1

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.458728	0.121352	-0.331618
N	0.083069	1.996198	-1.083394
N	1.688612	-0.198419	-0.137020
O	-2.343872	0.546012	-0.676138
O	-1.452465	-1.505169	0.769388
C	-2.694391	-1.459071	0.609580
C	-3.218337	-0.503210	-0.504279
C	-4.666892	-0.094611	-0.310319
C	-5.472575	-0.773475	0.534244
C	-4.965628	-1.892806	1.342642
C	-3.649972	-2.236097	1.386448
C	2.436855	0.793290	0.335455
N	3.703937	0.345748	0.654059
C	3.761602	-1.014494	0.367129
C	2.500261	-1.341355	-0.151888
C	1.101699	2.687747	-0.574883
N	1.137652	3.923403	-1.166369
C	0.083806	4.005399	-2.080960
C	-0.567447	2.794313	-2.016354
H	4.469312	0.885758	1.035887
H	-1.445914	2.442471	-2.528379
H	1.806962	4.654936	-0.968586
H	-4.995334	0.745278	-0.912098
H	-3.263524	-3.003389	2.046936
H	-5.676810	-2.429699	1.963275
H	-0.105737	4.884916	-2.669942
O	-0.392886	-1.056117	-1.820292
O	-3.309966	-1.394805	-1.658683
H	-6.511407	-0.486607	0.654805
O	-0.272123	0.894807	1.443687
O	-0.548459	2.303402	3.218621
H	2.161542	2.172363	2.691377
H	1.345797	3.607549	2.073129
C	0.087281	1.879231	2.237704
H	0.470288	-2.415662	-1.505308
C	2.312402	-2.685377	-0.594186
N	4.802597	-1.855153	0.547981
C	4.502984	-3.116668	0.163157
N	3.349214	-3.555406	-0.385021
H	5.277949	-3.859748	0.300522
N	1.197834	-3.107811	-1.207642
H	1.156036	-4.084073	-1.470725
H	-1.157895	-1.077982	-2.427386
C	2.035215	2.235447	0.516627
H	2.956338	2.827199	0.423818
C	1.455991	2.527831	1.930537

B5-TS3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.310944	-0.525290	-0.211179
N	-0.894680	-2.100291	-1.068976
N	-1.513255	0.629229	-0.232950
O	2.312465	-1.050245	-0.879447
O	1.617740	1.013772	0.775827
C	2.840824	0.808523	0.612185
C	3.304381	-0.176963	-0.470563
C	4.678316	-0.772813	-0.233795
C	5.541217	-0.195467	0.682623

C	5.138111	0.950381	1.467338
C	3.864026	1.453734	1.432953
C	-2.595401	0.041855	0.258937
N	-3.557517	0.982682	0.595438
C	-3.044660	2.240363	0.293725
C	-1.766947	2.002236	-0.234967
C	-2.124102	-2.268663	-0.579608
N	-2.680560	-3.400165	-1.127311
C	-1.752508	-3.967543	-1.999563
C	-0.646592	-3.146827	-1.952068
H	-4.468613	0.811905	0.999915
H	0.294992	-3.237529	-2.465175
H	-3.598216	-3.768483	-0.917468
H	4.926910	-1.634703	-0.838410
H	3.542216	2.262491	2.079367
H	5.869874	1.397111	2.132612
H	-1.948131	-4.870178	-2.550570
O	1.123920	0.417652	-1.881744
O	4.033347	0.498149	-1.500208
H	6.534644	-0.607371	0.820295
O	-0.147475	-1.248448	1.567332
O	-0.615622	-2.901764	3.076232
H	-2.873210	-1.201583	2.636474
H	-2.920784	-2.884822	2.101067
C	-0.945857	-2.059278	2.216594
H	0.644798	2.149186	-1.456067
C	-1.023229	3.130301	-0.676204
N	-3.628900	3.447133	0.456712
C	-2.830537	4.456028	0.042847
N	-1.595695	4.357959	-0.502655
H	-3.222402	5.458733	0.153676
N	0.187548	3.046851	-1.264121
H	0.634302	3.914297	-1.530966
H	1.402586	-0.002800	-2.719685
C	-2.816334	-1.434982	0.469009
H	-3.896917	-1.598581	0.348280
C	-2.457402	-1.912029	1.910626

B5-EP

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.264032	-0.090242	-0.964745
N	-0.302828	2.013194	-1.055984
N	1.671267	0.222304	-0.057642
O	-2.126357	-0.236102	-1.463127
O	-0.680226	-2.139458	-0.362381
C	-1.909427	-2.135906	-0.007106
C	-2.799207	-1.094845	-0.652314
C	-4.037332	-0.723101	0.145451
C	-4.284587	-1.407616	1.414895
C	-3.575780	-2.566238	1.748853
C	-2.427977	-2.962765	1.043632
C	1.805453	1.154996	0.881302
N	2.974399	0.967544	1.592633
C	3.619630	-0.151000	1.071324
C	2.804168	-0.594804	0.021797
C	0.204374	2.785615	-0.096314
N	-0.058454	4.097516	-0.393384
C	-0.769969	4.142311	-1.594829
C	-0.916431	2.833707	-1.995468
H	3.322165	1.526288	2.360917
H	-1.417774	2.423365	-2.854462
H	0.207424	4.896213	0.166513
H	-4.436422	0.269092	-0.015905
H	-1.809464	-3.783839	1.389468
H	-3.852799	-3.117614	2.641100
H	-1.099843	5.063841	-2.040167
O	0.538690	-0.559323	-2.594579
O	-4.101620	-1.607442	-1.078087
H	-5.012626	-0.992064	2.101921
O	-0.875210	0.130241	0.965848

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

O	-2.429242	1.136394	2.300141
H	0.319101	1.584192	3.146587
H	-0.657743	2.951801	2.588464
C	-1.279343	1.039173	1.818444
H	1.835423	-1.630932	-2.239748
C	3.278560	-1.694274	-0.750617
N	4.784488	-0.703720	1.471859
C	5.113161	-1.782510	0.724610
N	4.441897	-2.282996	-0.336418
H	6.023473	-2.299766	0.998844
N	2.655659	-2.138682	-1.852802
H	3.056638	-2.938800	-2.324632
H	-0.027307	-0.800222	-3.351117
C	0.877358	2.311802	1.164264
H	1.510224	3.130712	1.532844
C	-0.180807	2.019361	2.272474

B5-TS Ep-La

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.313158	-0.430404	-0.399652
N	-0.825864	-2.141893	-1.101424
N	-1.601383	0.518391	-0.213280
O	2.375421	-0.978953	-0.819914
O	1.532413	1.177832	0.708241
C	2.767240	0.995258	0.568128
C	3.233182	-0.054680	-0.423272
C	4.796448	-0.426237	-0.351660
C	5.538672	0.145040	0.740948
C	5.074755	1.286409	1.429621
C	3.761957	1.734579	1.323510
C	-2.571968	-0.152760	0.389278
N	-3.582515	0.704956	0.798521
C	-3.218512	1.996375	0.426624
C	-1.979853	1.861144	-0.216392
C	-1.971054	-2.418451	-0.476077
N	-2.479288	-3.601873	-0.958164
C	-1.607943	-4.089449	-1.931080
C	-0.585187	-3.169202	-2.008694
H	-4.433099	0.462844	1.288930
H	0.291839	-3.175446	-2.632013
H	-3.331319	-4.048618	-0.648176
H	5.064183	-1.394084	-0.756245
H	3.395902	2.561903	1.921545
H	5.736925	1.771250	2.138983
H	-1.781046	-5.010371	-2.458891
O	0.930927	0.588610	-1.988700
O	4.208782	0.482592	-1.363490
H	6.438241	-0.361198	1.074707
O	0.120329	-1.191893	1.419178
O	-0.035991	-2.758321	3.074823
H	-2.491104	-1.386206	2.798510
H	-2.396612	-3.068389	2.272795
C	-0.529163	-2.021281	2.194572
H	0.278983	2.164702	-1.679121
C	-1.381955	3.037202	-0.747583
N	-3.892784	3.150665	0.623307
C	-3.228814	4.215013	0.118355
N	-2.046304	4.214674	-0.539459
H	-3.698483	5.181449	0.248962
N	-0.228807	3.037172	-1.441487
H	0.110773	3.933242	-1.766586
H	1.486799	0.242374	-2.709761
C	-2.624744	-1.638675	0.637117
H	-3.690590	-1.909069	0.634774
C	-2.069716	-2.051530	2.034160

B5-LA

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.251501	0.216625	-0.851091
N	0.378799	2.224625	-0.979062
N	1.595106	-0.223735	0.118743
O	-2.277206	0.633415	-1.264232
O	-1.149204	-1.558814	-0.505610
C	-2.447757	-1.461103	-0.225812
C	-3.026830	-0.199349	-0.674773
C	-5.276766	-0.299647	0.364266
C	-5.321475	-1.482729	1.007794
C	-4.394170	-2.599377	0.903400
C	-3.135732	-2.571549	0.365533
C	2.251285	0.716646	0.787187
N	3.518774	0.278797	1.124257
C	3.667378	-1.016327	0.637640
C	2.445155	-1.327310	0.021516
C	1.132492	2.779505	-0.034323
N	1.293100	4.112683	-0.314952
C	0.598309	4.399013	-1.493211
C	0.037252	3.208306	-1.898025
H	4.232410	0.792272	1.624303
H	-0.574052	2.983952	-2.754397
H	1.821795	4.775340	0.235614
H	-6.018469	0.474923	0.505433
H	-2.527353	-3.470062	0.423993
H	-4.724813	-3.532399	1.348985
H	0.565106	5.384391	-1.922536
O	0.412188	-0.166422	-2.514284
O	-4.362860	0.114916	-0.615465
H	-6.159223	-1.602390	1.687371
O	-0.817552	0.751478	0.997423
O	-1.310914	1.161020	3.183346
H	1.272518	1.571064	3.230129
H	0.485603	3.040607	2.668384
C	-0.567933	1.242417	2.183209
H	0.261409	-2.640195	-0.925197
C	2.304396	-2.639128	-0.510212
N	4.751668	-1.816210	0.715416
C	4.544579	-3.009219	0.115670
N	3.405036	-3.445850	-0.467841
H	5.377819	-3.699603	0.109567
N	1.156023	-3.131816	-1.018909
H	1.181663	-4.082896	-1.363535
H	0.318820	-0.827165	-3.217120
C	1.729201	2.081121	1.160468
H	2.596043	2.675136	1.480754
C	0.758048	2.020493	2.373612

B5-LaOH

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.141790	-0.603596	0.569685
N	-0.513232	-2.011065	-0.882121
N	-1.469401	0.628987	-0.182645
O	2.009103	-0.122191	0.642870
O	3.381761	2.618424	-0.582794
C	3.623259	1.499711	-0.079488
C	2.693816	0.311953	-0.429549
C	4.281895	-1.579637	-0.304195
C	4.995320	-1.231649	0.791605
C	5.197989	0.106919	1.324456
C	4.673392	1.294990	0.916131
C	-2.652497	0.020814	-0.211369
N	-3.683028	0.943071	-0.179833
C	-3.117867	2.213911	-0.127566
C	-1.731950	2.003406	-0.155042
C	-1.828962	-2.192638	-1.008043
N	-2.061325	-3.174250	-1.939674
C	-0.831855	-3.624263	-2.420310

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

C	0.123425	-2.887292	-1.754963
H	-4.676786	0.753127	-0.174288
H	1.195666	-2.910273	-1.844613
H	-2.968884	-3.517287	-2.224135
H	4.313389	-2.587997	-0.701415
H	5.034665	2.216388	1.363543
H	5.938478	0.161535	2.119676
H	-0.745649	-4.396294	-3.163992
O	1.758984	0.693438	-1.448287
O	3.490320	-0.758453	-1.074080
H	5.543492	-2.033506	1.273761
O	-1.048399	-1.337511	1.904208
O	-2.069018	-3.075765	2.983255
H	-3.984783	-1.485349	1.635464
H	-3.635072	-3.094505	1.001598
C	-2.017731	-2.208750	2.093977
H	0.916981	2.235274	-0.586672
C	-0.900110	3.156796	-0.179705
N	-3.743053	3.407774	-0.057024
C	-2.866407	4.436298	-0.007846
N	-1.516413	4.369118	-0.070607
H	-3.289483	5.428271	0.080983
N	0.437711	3.095776	-0.322985
H	0.977545	3.951817	-0.296841
H	2.192972	0.998462	-2.270507
C	-2.920763	-1.464673	-0.265228
H	-3.839688	-1.581635	-0.857312
C	-3.220990	-2.089889	1.129766

B5-Ürün

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.008612	-0.425870	-0.224431
N	0.797371	-1.850248	1.152333
N	1.799744	0.684599	0.096157
O	-1.350325	0.965000	0.227008
O	-1.941807	-1.361448	-0.628133
C	-3.043190	-0.480157	-0.627840
C	-2.660595	0.823147	0.057764
C	-5.916174	0.536689	0.949027
C	-6.156757	0.632801	-0.508059
C	-5.408041	0.021515	-1.450141
C	-4.187882	-0.791108	-1.267954
C	2.927752	-0.018321	0.049186
N	4.024971	0.818715	-0.033191
C	3.563170	2.131535	-0.031012
C	2.165515	2.036416	0.057665
C	2.094094	-2.151437	1.033748
N	2.396108	-3.195248	1.868964
C	1.235082	-3.568245	2.544591
C	0.248023	-2.723080	2.088314
H	4.999889	0.553142	-0.083767
H	-0.792698	-2.682247	2.357925
H	3.300885	-3.637341	1.960630
H	-5.080539	-0.098285	1.273413
H	-4.200863	-1.743417	-1.804017
H	-5.746373	0.076256	-2.484115
H	1.210527	-4.370606	3.260163
O	-3.520815	1.654869	0.385676
O	-6.655684	1.092776	1.775940
H	-7.039322	1.199269	-0.794618
O	0.730939	-1.427143	-1.743310
O	1.214914	-3.625074	-2.127809
H	3.463106	-1.524626	-2.075208
H	3.523275	-3.139611	-1.328238
C	1.539725	-2.470474	-1.787468
H	-1.938100	-2.072268	-1.299992
C	1.434396	3.259571	0.125335
N	4.291218	3.265998	-0.086340
C	3.508997	4.368807	-0.042550

N	2.163034	4.415696	0.060325
H	4.016473	5.323405	-0.090929
N	0.099381	3.338468	0.258647
H	-0.305100	4.265704	0.303713
H	-0.513697	2.512140	0.325160
C	3.072527	-1.521104	0.074435
H	4.082653	-1.722482	0.454742
C	2.987231	-2.187239	-1.343857

B6-1

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.582094	-0.623026	-0.246894
N	-0.681024	-2.140897	-0.938057
N	-1.249507	0.528381	0.016765
O	2.331464	-1.270410	-0.454712
O	1.695457	1.105194	0.319133
C	3.086181	0.830556	0.320121
C	3.383171	-0.483925	-0.101975
C	4.724248	-0.886085	-0.132909
C	5.727471	0.019184	0.250125
C	5.406858	1.320890	0.668114
C	4.062643	1.736150	0.711387
C	-2.300183	-0.102862	0.521196
N	-3.321113	0.774560	0.824616
C	-2.887192	2.049752	0.474381
C	-1.599694	1.874005	-0.068332
C	-1.876855	-2.265327	-0.361308
N	-2.584040	-3.253324	-0.985136
C	-1.789260	-3.776364	-2.004450
C	-0.610110	-3.061944	-1.972622
H	-4.232381	0.532393	1.191790
H	0.259736	-3.136452	-2.601158
H	-3.531843	-3.518209	-0.752289
H	4.957458	-1.894709	-0.453704
H	3.792444	2.731297	1.051278
H	6.190324	2.007541	0.967794
H	-2.115708	-4.575913	-2.645155
O	0.483393	0.303254	-2.066336
O	-0.676219	0.165131	-2.776311
H	6.765263	-0.295708	0.225694
O	0.193510	-1.234041	1.559755
O	-0.275637	-1.985452	3.671532
H	-2.714872	-1.482308	2.809280
H	-2.260119	-3.050928	2.139871
C	-0.586646	-1.718116	2.500397
H	1.422238	2.023486	0.065812
C	-0.947277	3.024114	-0.568419
N	-3.525224	3.227805	0.611735
C	-2.794943	4.270252	0.164002
N	-1.566584	4.217269	-0.413797
H	-3.235306	5.253118	0.261640
N	0.290223	2.973125	-1.180239
H	0.606734	3.865535	-1.549083
H	0.505954	2.128227	-1.738074
N	-2.386456	-1.494890	0.709599
C	-2.064085	-1.977333	2.084070

B6-TS 1/3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.523737	-0.691931	0.028661
N	-0.704145	-2.075705	-0.981230
N	-1.235041	0.603400	-0.108896
O	2.186875	-1.554445	-0.051973
O	1.652511	0.917563	0.495627
C	3.005066	0.591129	0.484931
C	3.281478	-0.765673	0.171050
C	4.604944	-1.213360	0.119902

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

C	5.645791	-0.306509	0.382503
C	5.365406	1.033291	0.698013
C	4.034823	1.489924	0.754613
C	-2.407620	0.053115	0.191000
N	-3.379381	1.010020	0.404930
C	-2.782230	2.254906	0.221815
C	-1.445389	1.979746	-0.115444
C	-1.994004	-2.131391	-0.651558
N	-2.616996	-3.095067	-1.392968
C	-1.663675	-3.676444	-2.230089
C	-0.477823	-3.020387	-1.972940
H	-4.355347	0.836452	0.609597
H	0.497081	-3.150905	-2.408724
H	-3.603969	-3.311803	-1.349217
H	4.799018	-2.253476	-0.116756
H	3.803603	2.517068	1.019800
H	6.176784	1.722040	0.907817
H	-1.898008	-4.474599	-2.911623
O	0.795122	-0.065918	-2.099459
O	0.789356	1.183093	-2.615252
H	6.674833	-0.647801	0.346227
O	-0.302528	-1.290887	1.684347
O	-1.233975	-2.172638	3.583881
H	-3.391775	-1.294475	2.299415
H	-2.996815	-2.899686	1.681948
C	-1.283672	-1.780447	2.408568
H	1.264256	2.048598	-0.031899
C	-0.599454	3.074640	-0.372099
N	-3.316126	3.486142	0.318547
C	-2.428118	4.468208	0.054859
N	-1.116752	4.315550	-0.280302
H	-2.791925	5.484634	0.114456
N	0.732788	2.848734	-0.738427
H	1.241812	3.723016	-0.880965
H	0.781862	2.024036	-1.757016
N	-2.653741	-1.325649	0.303900
C	-2.670807	-1.857248	1.700792

B6-3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.560865	-0.338885	-0.143515
N	-0.358168	-2.137971	-0.962578
N	-1.455924	0.472159	0.021012
O	2.623372	-0.755263	-0.758644
O	1.596587	1.527344	0.180874
C	2.879517	1.349391	0.333032
C	3.454820	0.090227	-0.169974
C	4.845392	-0.147861	-0.022606
C	5.641417	0.807937	0.585357
C	5.088421	2.043956	1.070131
C	3.743137	2.314417	0.946409
C	-2.363214	-0.422526	0.401989
N	-3.618093	0.141978	0.510743
C	-3.503373	1.484981	0.175485
C	-2.142469	1.681431	-0.120456
C	-1.457046	-2.513434	-0.309304
N	-1.864963	-3.747202	-0.742661
C	-0.971975	-4.171672	-1.725229
C	-0.049061	-3.155261	-1.860888
H	-4.470678	-0.345549	0.752613
H	0.794518	-3.089393	-2.525735
H	-2.690289	-4.231237	-0.416095
H	5.248530	-1.085307	-0.387919
H	3.299630	3.232032	1.315966
H	5.746154	2.763358	1.545434
H	-1.061679	-5.119990	-2.224471
O	0.573162	0.152290	-2.400500
O	1.628084	-0.480641	-2.983264
H	6.704105	0.626169	0.705859

O	0.391466	-1.100624	1.657019
O	-0.019535	-2.051193	3.700132
H	-2.489199	-1.593914	2.765378
H	-1.914286	-3.183390	2.265486
C	-0.341366	-1.726409	2.541825
H	0.327082	2.742363	-0.420128
C	-1.737554	3.004809	-0.444821
N	-4.474689	2.420815	0.118475
C	-3.999633	3.624966	-0.266828
N	-2.713770	3.952118	-0.535540
H	-4.723794	4.423240	-0.362876
N	-0.452077	3.364873	-0.642952
H	-0.275647	4.331382	-0.883928
H	2.260318	-0.714538	-2.173713
N	-2.130189	-1.782644	0.688765
C	-1.788219	-2.109688	2.103169

B6-TS 1/4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.556972	-0.665099	-0.012900
N	-0.760309	-1.952396	-1.035838
N	-1.201130	0.596153	0.115582
O	2.223872	-1.463543	-0.304407
O	1.699955	0.928311	0.553360
C	3.052371	0.609336	0.461813
C	3.321926	-0.698281	-0.021615
C	4.644345	-1.127174	-0.170269
C	5.690851	-0.251145	0.164665
C	5.417552	1.039560	0.647115
C	4.088216	1.476654	0.801796
C	-2.367236	0.045667	0.421553
N	-3.346674	1.005155	0.598853
C	-2.756355	2.245735	0.360651
C	-1.418185	1.964834	0.039148
C	-2.005317	-2.073396	-0.569341
N	-2.677412	-3.013934	-1.296572
C	-1.807428	-3.513103	-2.266755
C	-0.620538	-2.831029	-2.101290
H	-4.322905	0.833023	0.803262
H	0.302327	-2.904731	-2.648963
H	-3.647394	-3.265541	-1.159709
H	4.833191	-2.130241	-0.535957
H	3.860910	2.462641	1.195046
H	6.233502	1.703683	0.911480
H	-2.093452	-4.277997	-2.966343
O	0.646698	0.563006	-1.883130
O	-0.228905	0.378283	-2.914707
H	6.719043	-0.579075	0.054654
O	-0.102435	-1.451683	1.636358
O	-0.898785	-2.301711	3.608851
H	-3.145677	-1.420691	2.541501
H	-2.804371	-2.988795	1.807823
C	-1.037036	-1.903693	2.442199
H	1.299662	2.046724	0.013575
C	-0.589711	3.034854	-0.349454
N	-3.297727	3.478934	0.371172
C	-2.420925	4.442089	0.015197
N	-1.116861	4.274786	-0.347235
H	-2.791025	5.458073	0.006869
N	0.723324	2.770637	-0.757435
H	1.217712	3.612055	-1.055280
H	0.726490	1.713254	-1.563663
N	-2.590804	-1.341838	0.492589
C	-2.479086	-1.946512	1.853368

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

B6-TS 3/4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.577920	0.339157	-0.527035
N	0.364060	2.158341	-0.951808
N	1.375323	-0.370707	0.157545
O	-2.601867	0.957101	-0.439497
O	-1.507344	-1.418127	-0.269910
C	-2.791607	-1.341319	0.036430
C	-3.389981	-0.003053	-0.067699
C	-4.783153	0.165415	0.224853
C	-5.530542	-0.928459	0.603274
C	-4.934670	-2.232560	0.706235
C	-3.592608	-2.441482	0.428290
C	2.203762	0.540341	0.655996
N	3.463153	0.019929	0.857506
C	3.434685	-1.310118	0.457323
C	2.117926	-1.546110	0.020159
C	1.331134	2.594968	-0.147644
N	1.750158	3.827136	-0.561962
C	1.000143	4.180541	-1.686569
C	0.149620	3.121945	-1.927951
H	4.269176	0.525099	1.201422
H	-0.581130	2.969641	-2.702623
H	2.500341	4.355281	-0.136813
H	-5.202814	1.161635	0.147724
H	-3.134808	-3.420324	0.513192
H	-5.554277	-3.068157	1.014629
H	1.129432	5.116736	-2.199740
O	0.301723	-0.412163	-2.283465
O	-1.064695	0.426761	-2.582963
H	-6.583524	-0.813199	0.835534
O	-0.670293	0.922470	1.344840
O	-0.621564	1.392339	3.581114
H	1.911517	1.740116	3.056536
H	1.112411	3.182910	2.425938
C	-0.133008	1.412073	2.438319
H	0.479541	-4.239553	-1.062332
C	1.808632	-2.868297	-0.408852
N	4.447713	-2.201808	0.464221
C	4.066705	-3.406894	-0.012179
N	2.832788	-3.770434	-0.429503
H	4.830128	-4.172390	-0.059348
N	0.576371	-3.276816	-0.767044
H	-0.244841	-2.671140	-0.678428
H	-0.647760	-0.612061	-2.972362
N	1.880715	1.886740	0.940642
C	1.246778	2.108611	2.271924

B6-4

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.581304	-0.419103	-0.472106
N	-0.575525	-2.076370	-1.037587
N	-1.333707	0.434592	0.172940
O	2.578200	-1.111044	-0.370218
O	1.560373	1.308978	-0.069722
C	2.862266	1.176529	0.136854
C	3.411221	-0.174356	-0.039320
C	4.815887	-0.388757	0.155132
C	5.622145	0.671226	0.508618
C	5.074494	1.987387	0.683840
C	3.722810	2.239974	0.502334
C	-2.247870	-0.407601	0.643992
N	-3.454173	0.223768	0.858987
C	-3.302008	1.553216	0.489482
C	-1.965446	1.676549	0.063835
C	-1.574202	-2.485863	-0.259864
N	-2.085660	-3.655448	-0.745680
C	-1.361054	-3.996587	-1.891848
C	-0.433126	-2.992111	-2.071652

H	-4.306319	-0.216682	1.180309
H	0.310110	-2.848282	-2.836498
H	-2.875791	-4.150076	-0.353916
H	5.197281	-1.394664	0.023407
H	3.303092	3.229546	0.644657
H	5.737313	2.797526	0.969655
H	-1.559113	-4.888799	-2.458648
O	-0.116549	0.553296	-2.344632
O	1.090767	-0.325747	-2.404987
H	6.684385	0.518606	0.664482
O	0.549017	-1.158724	1.356292
O	0.428318	-1.805829	3.548442
H	-2.130511	-1.746432	2.981586
H	-1.519816	-3.251835	2.290748
C	-0.045767	-1.667292	2.406713
H	-0.095999	4.223193	-0.987499
C	-1.544656	2.966116	-0.361335
N	-4.231274	2.531317	0.493913
C	-3.747542	3.698732	0.020434
N	-2.482234	3.952593	-0.390426
H	-4.441012	4.527617	-0.030659
N	-0.272377	3.259187	-0.731074
H	0.508544	2.642088	-0.464317
H	0.219569	1.464857	-2.506308
N	-2.074131	-1.792623	0.861437
C	-1.504331	-2.163254	2.189245

B6-TS1

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.481451	-0.619362	0.365982
N	-0.464465	-1.994635	-0.926930
N	-1.299463	0.613627	0.018308
O	2.194996	-1.471843	0.116661
O	1.598535	0.870154	1.088795
C	2.881208	0.712459	0.712808
C	3.129204	-0.507372	-0.073962
C	4.501008	-0.827899	-0.381555
C	5.480552	0.083285	-0.116550
C	5.192437	1.309814	0.546122
C	3.906578	1.611557	0.970498
C	-2.451284	-0.041382	-0.044538
N	-3.507915	0.812812	-0.209637
C	-2.999666	2.097068	-0.275146
C	-1.619959	1.965949	-0.131428
C	-1.770740	-2.168988	-0.813915
N	-2.176675	-3.159402	-1.651252
C	-1.054420	-3.629152	-2.325845
C	0.002258	-2.888414	-1.876492
H	-4.471786	0.548380	-0.328495
H	1.042793	-2.919045	-2.133604
H	-3.127492	-3.463290	-1.773410
H	4.695526	-1.779967	-0.850522
H	3.692080	2.510068	1.531409
H	5.998762	1.999430	0.749877
H	-1.108058	-4.425363	-3.041276
O	1.130217	0.352839	-1.524012
O	2.587799	0.143865	-1.714830
H	6.505100	-0.135622	-0.382003
O	-0.511723	-1.396439	1.798350
O	-1.698994	-2.399309	3.447011
H	-3.634907	-1.435596	1.880032
H	-3.150199	-3.023356	1.308876
C	-1.586298	-1.936538	2.313079
H	0.959022	2.399234	0.490404
C	-0.856009	3.151859	-0.165766
N	-3.669067	3.239500	-0.486486
C	-2.852699	4.302643	-0.556633
N	-1.515308	4.308332	-0.406675
H	-3.314973	5.255998	-0.745289

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

N	0.480957	3.170126	0.005698
H	0.928080	4.072316	-0.046167
H	1.021305	1.327042	-1.577458
N	-2.618239	-1.434220	0.034076
C	-2.830236	-1.987211	1.397086

B6-PB

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.430253	-0.678049	0.327240
N	-0.592307	-2.044804	-0.972039
N	-1.329366	0.648876	0.017314
O	2.244784	-1.405176	-0.266100
O	1.893395	0.825502	1.227967
C	3.054173	0.585249	0.779477
C	3.127432	-0.396924	-0.409613
C	4.519046	-0.780083	-0.822346
C	5.603730	-0.212823	-0.251366
C	5.464994	0.801379	0.802852
C	4.260437	1.194780	1.305114
C	-2.494711	0.013331	-0.073129
N	-3.539139	0.893635	-0.296903
C	-3.003876	2.170842	-0.360402
C	-1.621284	2.002209	-0.153745
C	-1.901051	-2.178803	-0.791125
N	-2.372760	-3.236009	-1.525144
C	-1.287414	-3.797854	-2.201427
C	-0.187933	-3.037581	-1.854894
H	-4.507897	0.635533	-0.432978
H	0.844687	-3.130524	-2.142348
H	-3.339464	-3.526757	-1.573828
H	4.579923	-1.542033	-1.591668
H	4.167172	1.912559	2.112424
H	6.375656	1.233825	1.208120
H	-1.384082	-4.658556	-2.839171
O	1.250289	0.714617	-1.458171
O	2.712077	0.542391	-1.591513
H	6.605039	-0.504021	-0.548220
O	-0.604315	-1.369008	1.864713
O	-1.910957	-2.246472	3.531558
H	-3.751661	-1.288512	1.884215
H	-3.300032	-2.912420	1.367230
C	-1.713590	-1.833918	2.371701
H	0.904012	2.402428	0.717551
C	-0.829474	3.172286	-0.132523
N	-3.625407	3.345139	-0.595135
C	-2.772691	4.389186	-0.617904
N	-1.432624	4.355592	-0.392283
H	-3.196920	5.362152	-0.825591
N	0.520487	3.142871	0.124605
H	0.977567	4.048338	0.148226
H	1.148300	1.692236	-1.334245
N	-2.711199	-1.373062	0.038197
C	-2.953601	-1.877187	1.423351

B6-TS2

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.425373	0.187370	-0.428437
N	0.287686	2.098076	-1.158780
N	1.556508	-0.253816	-0.142478
O	-2.247214	0.627320	-0.733420
O	-1.417866	-1.562021	0.683524
C	-2.649391	-1.409106	0.555093
C	-3.144579	-0.415237	-0.541468
C	-4.554469	0.097622	-0.302019
C	-5.382959	-0.527908	0.559074
C	-4.936922	-1.686156	1.348654
C	-3.648583	-2.116425	1.352397

C	2.324033	0.681568	0.410934
N	3.541822	0.168623	0.787617
C	3.552870	-1.182703	0.448586
C	2.313195	-1.431060	-0.162776
C	1.280925	2.634879	-0.456390
N	1.540246	3.904471	-0.898465
C	0.650577	4.181156	-1.937521
C	-0.115342	3.043685	-2.093542
H	4.308378	0.684906	1.199003
H	-0.920588	2.848212	-2.779164
H	2.271289	4.505860	-0.543579
H	-4.835326	0.964263	-0.889314
H	-3.297390	-2.915232	1.995275
H	-5.667262	-2.177240	1.984302
H	0.634361	5.124914	-2.453058
O	-0.460913	-0.887156	-1.948785
O	-3.312991	-1.269302	-1.702775
H	-6.394421	-0.165934	0.707105
O	-0.449367	0.942234	1.361471
O	-0.463051	2.031788	3.368898
H	2.151123	1.984688	2.729074
H	1.379746	3.436098	2.088374
C	0.052266	1.735430	2.275618
H	0.297036	-2.374095	-1.629196
C	2.088425	-2.746111	-0.664453
N	4.539375	-2.079872	0.652800
C	4.209457	-3.308582	0.193880
N	3.070961	-3.670449	-0.436958
H	4.942779	-4.091028	0.339767
N	0.987099	-3.096264	-1.346587
H	0.912641	-4.058741	-1.649145
H	-1.282562	-0.797339	-2.473872
N	1.968203	2.026335	0.615643
C	1.448466	2.351681	1.976094

B6-intl

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.425373	0.187370	-0.428437
N	0.287686	2.098076	-1.158780
N	1.556508	-0.253816	-0.142478
O	-2.247214	0.627320	-0.733420
O	-1.417866	-1.562021	0.683524
C	-2.649391	-1.409106	0.555093
C	-3.144579	-0.415237	-0.541468
C	-4.554469	0.097622	-0.302019
C	-5.382959	-0.527908	0.559074
C	-4.936922	-1.686156	1.348654
C	-3.648583	-2.116425	1.352397
C	2.324033	0.681568	0.410934
N	3.541822	0.168623	0.787617
C	3.552870	-1.182703	0.448586
C	2.313195	-1.431060	-0.162776
C	1.280925	2.634879	-0.456390
N	1.540246	3.904471	-0.898465
C	0.650577	4.181156	-1.937521
C	-0.115342	3.043685	-2.093542
H	4.308378	0.684906	1.199003
H	-0.920588	2.848212	-2.779164
H	2.271289	4.505860	-0.543579
H	-4.835326	0.964263	-0.889314
H	-3.297390	-2.915232	1.995275
H	-5.667262	-2.177240	1.984302
H	0.634361	5.124914	-2.453058
O	-0.460913	-0.887156	-1.948785
O	-3.312991	-1.269302	-1.702775
H	-6.394421	-0.165934	0.707105
O	-0.449367	0.942234	1.361471
O	-0.463051	2.031788	3.368898
H	2.151123	1.984688	2.729074

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

H	1.379746	3.436098	2.088374
C	0.052266	1.735430	2.275618
H	0.297036	-2.374095	-1.629196
C	2.088425	-2.746111	-0.664453
N	4.539375	-2.079872	0.652800
C	4.209457	-3.308582	0.193880
N	3.070961	-3.670449	-0.436958
H	4.942779	-4.091028	0.339767
N	0.987099	-3.096264	-1.346587
H	0.912641	-4.058741	-1.649145
H	-1.282562	-0.797339	-2.473872
N	1.968203	2.026335	0.615643
C	1.448466	2.351681	1.976094

B6-TS3

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.350843	-0.581866	-0.233856
N	-0.933114	-2.106048	-1.125207
N	-1.455030	0.619398	-0.234212
O	2.347340	-1.083980	-0.907364
O	1.648426	0.940329	0.786273
C	2.872881	0.749256	0.614323
C	3.337660	-0.213894	-0.487435
C	4.716195	-0.805191	-0.267583
C	5.579565	-0.237327	0.654498
C	5.172515	0.892273	1.460549
C	3.894846	1.387688	1.441238
C	-2.520063	0.015586	0.274993
N	-3.503247	0.924586	0.620078
C	-3.024849	2.193041	0.298126
C	-1.751179	1.981972	-0.254518
C	-2.134703	-2.191707	-0.551466
N	-2.829573	-3.252887	-1.071964
C	-2.021231	-3.870894	-2.022803
C	-0.850305	-3.140421	-2.051733
H	-4.417290	0.709916	0.995539
H	0.032018	-3.295164	-2.647505
H	-3.773722	-3.505423	-0.813210
H	4.967889	-1.654430	-0.888624
H	3.570960	2.182786	2.103320
H	5.904516	1.332522	2.129841
H	-2.328563	-4.743177	-2.571775
O	1.151426	0.398694	-1.886113
O	4.057159	0.483349	-1.508706
H	6.576680	-0.644129	0.780105
O	-0.113012	-1.364260	1.528217
O	-0.771467	-2.470628	3.425431
H	-3.021409	-1.220715	2.550550
H	-2.891052	-2.874655	1.950573
C	-0.983700	-1.918980	2.327606
H	0.646340	2.154010	-1.474085
C	-1.034674	3.120171	-0.708033
N	-3.629271	3.389299	0.460436
C	-2.860591	4.411157	0.021687
N	-1.630405	4.336482	-0.539544
H	-3.274888	5.405467	0.125839
N	0.177882	3.048400	-1.296201
H	0.613671	3.917549	-1.574881
H	1.438156	-0.006749	-2.729108
N	-2.660931	-1.370224	0.468301
C	-2.472096	-1.869464	1.862210

B6-EP

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.322323	0.009223	-1.016585
N	-0.138104	2.115962	-1.075949
N	1.617576	0.128676	-0.082527

O	-2.177460	-0.137140	-1.504637
O	-0.743676	-2.010874	-0.340298
C	-1.979610	-2.008732	-0.010884
C	-2.863843	-0.993652	-0.704441
C	-4.145910	-0.643938	0.032573
C	-4.427960	-1.312438	1.303791
C	-3.699485	-2.440933	1.692781
C	-2.515777	-2.821736	1.041122
C	1.785383	1.028266	0.881681
N	2.908472	0.760833	1.631566
C	3.503235	-0.383582	1.098205
C	2.703342	-0.747080	0.005704
C	0.417704	2.740098	-0.036898
N	0.379313	4.091777	-0.237692
C	-0.238270	4.328278	-1.466151
C	-0.544884	3.087138	-1.982298
H	3.275273	1.320571	2.389992
H	-1.029321	2.827270	-2.906905
H	0.770252	4.780077	0.391730
H	-4.572929	0.329316	-0.170017
H	-1.891898	-3.620720	1.426599
H	-3.996358	-2.979432	2.586290
H	-0.403586	5.317733	-1.853516
O	0.462774	-0.489077	-2.643387
O	-4.132737	-1.549935	-1.176244
H	-5.198899	-0.910391	1.951354
O	-0.993279	0.312879	0.907796
O	-2.158815	1.081330	2.719608
H	0.543994	1.652898	3.143437
H	-0.386356	3.019421	2.518097
C	-1.172675	1.072816	1.953448
H	1.726452	-1.653092	-2.295687
C	3.133772	-1.847205	-0.786278
N	4.617918	-1.019314	1.515178
C	4.909940	-2.089344	0.739685
N	4.247050	-2.516337	-0.358898
H	5.780810	-2.665916	1.023292
N	2.512082	-2.215482	-1.918308
H	2.873076	-3.021584	-2.411344
H	-0.105710	-0.700312	-3.407123
N	0.956459	2.140657	1.120464
C	0.007667	2.031960	2.268869

B6-TS Ep-La

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.472320	0.359562	-0.413442
N	0.514322	2.093345	-1.186296
N	1.565761	-0.387085	-0.053804
O	-2.409955	0.810140	-0.840821
O	-1.505382	-1.576408	0.091939
C	-2.776297	-1.361981	0.174999
C	-3.290607	-0.103504	-0.496267
C	-4.822293	0.259676	-0.081836
C	-5.430511	-0.529611	0.942093
C	-4.938451	-1.807975	1.268611
C	-3.663300	-2.229223	0.880866
C	2.431584	0.519293	0.387373
N	3.672054	-0.041445	0.633785
C	3.589669	-1.391987	0.321844
C	2.260684	-1.595601	-0.095762
C	1.523152	2.557304	-0.451337
N	1.849327	3.826075	-0.847078
C	0.988011	4.182989	-1.887583
C	0.172143	3.090951	-2.094812
H	4.497487	0.458561	0.938023
H	-0.637039	2.958192	-2.791362
H	2.599534	4.381711	-0.459256
H	-5.096348	1.296395	-0.227496
H	-3.254422	-3.163695	1.250777

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

H	-5.509001	-2.434895	1.946060
H	1.020999	5.146432	-2.364324
O	-0.370872	-0.841361	-2.239230
O	-4.427840	-0.413129	-1.350311
H	-6.227682	-0.093392	1.536192
O	-0.354486	1.094961	1.470905
O	-0.088740	2.131849	3.500422
H	2.435318	1.805200	2.705265
H	1.792984	3.333286	2.104001
C	0.293104	1.788225	2.361351
H	-0.187234	-2.767254	-0.295811
C	1.884880	-2.915855	-0.431882
N	4.552453	-2.335339	0.358141
C	4.114482	-3.540954	-0.059943
N	2.849067	-3.866660	-0.433478
H	4.841370	-4.341292	-0.088510
N	0.591606	-3.255280	-0.759751
H	0.455522	-4.237843	-0.976457
H	-0.041187	-1.781440	-2.125876
N	2.175574	1.884190	0.601109
C	1.739931	2.247985	1.986725

B6-LA

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.063986	0.000146	1.214173
N	-0.031359	2.172545	1.077638
N	-1.723226	0.094547	-0.017848
O	2.361346	0.014735	1.797903
O	1.001440	-2.069814	0.783167
C	2.199700	-1.952571	0.453889
C	2.850298	-0.611119	0.851016
C	4.592359	-0.512342	-0.926341
C	4.669455	-1.752517	-1.450215
C	4.022474	-2.955727	-0.960338
C	2.953932	-3.056362	-0.122819
C	-1.738545	0.934778	-1.041053
N	-2.785381	0.663969	-1.905016
C	-3.485083	-0.421079	-1.376911
C	-2.823195	-0.745081	-0.183924
C	-0.455142	2.694503	-0.074063
N	-0.451223	4.063614	0.000457
C	0.002014	4.422602	1.267738
C	0.249396	3.236061	1.928211
H	-3.037682	1.188879	-2.731258
H	0.610577	3.076849	2.928773
H	-0.762152	4.681356	-0.736812
H	5.073814	0.348024	-1.366486
H	2.518071	-4.030528	0.076323
H	4.400579	-3.887157	-1.374030
H	0.107943	5.445902	1.581257
O	-0.857533	-0.632803	2.775797
O	3.985192	-0.147688	0.265000
H	5.271779	-1.844759	-2.346317
O	1.140338	0.187966	-0.635780
O	2.510467	0.948187	-2.293335
H	-0.156691	1.291060	-3.114941
H	0.664458	2.748637	-2.547076
C	1.413532	0.916697	-1.682891
H	-2.059302	-1.577537	2.258623
C	-3.359762	-1.793029	0.616236
N	-4.574592	-1.047590	-1.874620
C	-4.983741	-2.058383	-1.071511
N	-4.453205	-2.448304	0.109725
H	-5.845153	-2.619573	-1.411100
N	-2.849577	-2.128237	1.809782
H	-3.295232	-2.896618	2.296018
H	-0.542895	-0.706155	3.690249
N	-0.834869	1.997626	-1.241858
C	0.256018	1.786231	-2.230618

B6-LaOH

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	0.186666	-0.671830	0.570050
N	-0.507027	-2.034530	-0.929866
N	-1.407887	0.614155	-0.167408
O	2.051889	-0.194765	0.660454
O	3.371822	2.607959	-0.480136
C	3.635083	1.476053	-0.020280
C	2.720896	0.286828	-0.402531
C	4.336838	-1.584139	-0.360071
C	5.056606	-1.264289	0.739958
C	5.245997	0.058150	1.317061
C	4.699575	1.251664	0.956405
C	-2.581356	-0.013808	-0.191662
N	-3.635869	0.874021	-0.182319
C	-3.097458	2.159324	-0.158715
C	-1.705053	1.982153	-0.185539
C	-1.836621	-2.133604	-0.981834
N	-2.198540	-3.054361	-1.928810
C	-1.034795	-3.560317	-2.503065
C	0.009921	-2.907079	-1.880178
H	-4.620018	0.644045	-0.224377
H	1.069083	-2.997599	-2.045962
H	-3.152119	-3.285482	-2.173872
H	4.376677	-2.577121	-0.793289
H	5.052079	2.162059	1.432409
H	5.994514	0.096046	2.105676
H	-1.043592	-4.310288	-3.273901
O	1.769820	0.687054	-1.399872
O	3.526854	-0.746016	-1.092292
H	5.621419	-2.074275	1.188152
O	-1.009714	-1.431978	1.895811
O	-2.409767	-2.667055	3.225982
H	-4.081128	-1.498258	1.453240
H	-3.530118	-3.067582	0.867866
C	-2.123626	-2.066627	2.177326
H	0.945306	2.262122	-0.571996
C	-0.900200	3.153122	-0.225949
N	-3.748786	3.339433	-0.114031
C	-2.896582	4.389595	-0.091716
N	-1.545460	4.353097	-0.148342
H	-3.343737	5.373070	-0.030897
N	0.440696	3.119204	-0.347672
H	0.961513	3.986864	-0.326668
H	2.191096	0.971467	-2.235890
N	-2.766983	-1.408200	-0.208782
C	-3.214648	-2.040160	1.063994

B6-Ürün

	x(Å)	y(Å)	z(Å)
Fe	-0.053299	-0.538993	-0.131940
N	0.874766	-1.816304	1.333171
N	1.691415	0.706725	0.106760
O	-1.405652	0.858074	0.255880
O	-1.955399	-1.450301	-0.664276
C	-3.070449	-0.584786	-0.654377
C	-2.711232	0.712152	0.054994
C	-5.962081	0.368094	0.921072
C	-6.200739	0.477511	-0.535447
C	-5.438782	-0.109096	-1.482500
C	-4.206405	-0.904283	-1.305398
C	2.830978	0.026202	0.039378
N	3.916999	0.867135	-0.076845
C	3.433815	2.174219	-0.072220
C	2.039289	2.060339	0.060783
C	2.172346	-2.014974	1.080269
N	2.675047	-2.960305	1.932704

EK-10. (devam) Kartezyen koordinatlar

C	1.642120	-3.381965	2.766578
C	0.531747	-2.654565	2.389930
H	4.890599	0.594273	-0.109543
H	-0.464853	-2.682102	2.793539
H	3.640292	-3.261635	1.956559
H	-5.117386	-0.257689	1.240183
H	-4.201654	-1.849099	-1.854657
H	-5.773998	-0.046892	-2.517005
H	1.774345	-4.132144	3.525791
O	-3.582621	1.536240	0.372288
O	-6.711513	0.903221	1.752681
H	-7.091720	1.032713	-0.817859
O	0.717531	-1.643884	-1.565339
O	1.817842	-3.060449	-2.983311
H	3.786858	-1.535019	-1.843391
H	3.535521	-3.080991	-1.035309
C	1.770087	-2.298685	-2.001366
H	-1.919493	-2.126400	-1.369401
C	1.287208	3.268137	0.136460
N	4.136062	3.322569	-0.157175
C	3.335103	4.411307	-0.093894
N	1.991039	4.436825	0.046264
H	3.824619	5.374208	-0.159234
N	-0.047007	3.310881	0.296987
H	-0.481117	4.224258	0.345276
H	-0.628818	2.463393	0.367987
N	2.944856	-1.377166	0.087890
C	3.095135	-2.096069	-1.208292

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : Büyüktemiz, Muhammed
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 28.12.1987, Konya
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (554) 844 11 25
 e-posta : mbtemiz3@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Ana Bilim Dalı	Devam Ediyor
Lisans	İhsan Doğramacı Bilkent Üniversitesi / Kimya Bölümü	2012
Lise	Meram Konya Lisesi	2005

Yabancı Dili

İngilizce

Yayınlar

1. Cezan, S. D., Nalbant, A. A., Büyüktemiz, M., Dede, Y., Baytekin, H. T., Baytekin, B. (2019). Control of triboelectric charges on common polymers by photoexcitation of organic dyes. *Nature Communications*, 10 1), 276.
2. Ulusoy Ghobadi, G., Akhuseyin Yıldız, E., Büyüktemiz, M., Akbari, S. S., Topkaya, D., İsci, Ü., Dede, Y., Yaglioglu, H. G., Karadas, F. (2018). A noble-metal-free heterogeneous photosensitizer-relay-catalyst triad catalyzes water oxidation under visible light. *Angewandte Chemie International Edition*, 57, 17173 – 17177.
3. Kolemen, S., Işık, M., Mi Kim, G., Kim, D., Geng, H., Büyüktemiz, M., Karatas, T., Zhang, X., Dede, Y., Yoon, J. and Akkaya, E. U. (2015). Intracellular modulation of excited-state dynamics in a chromophore dyad: differential enhancement of photocytotoxicity targeting cancer cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 127, 5430–5434.
4. Çakmak, Y., Kolemen, S., Büyüktemiz, M., Dede Y. and Erten-Ela, Ş. (2015). Synthesis and dye sensitized solar cell applications of Bodipy derivatives with bis-dimethylfluorenyl amine donor groups. *New Journal of Chemistry*, 39, 4086-4092.

5. Kolemen, S., Cakmak, Y., Ozdemir, T., Erten-Ela, S., Buyuktemiz, M., Dede, Y. and Akkaya, E. U. (2014). Design and characterization of bodipy derivatives for bulk heterojunction solar cells. *Tetrahedron*, 70(36), 6229-6234, (invited article for the special issue in Tetrahedron "Nanotek for Organic Synthesis").
6. Buyuktemiz, M., Duman, S. and Dede, Y. (2013). Luminescence of BODIPY and Dipyrin: An MCSCF Comparison of Excited States. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(7), 1665-1669.



GAZİ GELECEKTİR..