

**T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARBON HALKASIYLA ALANİN MOLEKÜLÜNÜN
ETKİLEŞİMİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ
ÇALIŞMASI**

Eman Y. A. ABDELSAMEH

**Danışman
Jüri Üyesi
Jüri Üyesi**

**Yrd. Doç. Dr. Muhammet Serdar ÇAVUŞ
Yrd. Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI
Yrd. Doç. Dr. Can Doğan VURDU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

KASTAMONU – 2017

TEZ ONAYI

Eman Y. A. ABDELSAMEH tarafından hazırlanan "**Karbon Halkasıyla Alanin Molekülünün Etkileşiminin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Çalışması**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve **oy birliği** ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman

Yrd. Doç. Dr. M. Serdar ÇAVUŞ
Kastamonu Üniversitesi

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI
Hitit Üniversitesi

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. C. Doğan VURDU
Kastamonu Üniversitesi

05/04/2017

Enstitü Müdür V.

Prof. Dr. Temel SARIYILDIZ

TAAHHÜTNAME

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildirir ve taahhüt ederim.

Eman Y. A. ABDELSAMEH



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARBON HALKASIYLA ALANİN MOLEKÜLÜNÜN ETKİLEŞİMİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ ÇALIŞMASI

Eman Y. A. ABDELSAMEH
Kastamonu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Muhammet Serdar ÇAVUŞ

Bu tez çalışmasında Alanin molekülünün, 12 atomdan oluşan karbon nano halkalarıyla olan etkileşimi teorik olarak incelenmiştir. Etkileşimin yapısı, yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak analiz edilmiştir. Yapılan teorik hesaplamalarda B3LYP metodu ve 6-311G baz seti kullanılmıştır. Etkileşimlerin geometrik ve konformasyonel özelliklerinin yanı sıra HOMO-LUMO orbital enerjileri ve band aralığı enerjileri kullanılarak kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık ve elektronegativite gibi kimyasal reaktivite parametreleri de hesaplanmıştır. Ayrıca UV ve IR hesaplamaları ile etkileşimin spektroskopik analizi de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler detaylı bir şekilde incelenmiş ve yorumlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alenine, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), karbon nano halka

2017, 38 sayfa

Bilim Kodu: 599

ABSTRACT

MSc. Thesis

DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY OF INTERACTION OF ALANINE MOLECULE WITH CARBON RING

Eman Y. A. ABDELSAMEH
Kastamonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Muhammet Serdar ÇAVUŞ

Abstract: In this thesis, the interaction of the Alanine molecule with the carbon nano rings of 12 atoms was theoretically investigated. The structure of the interaction was analyzed using density functional theory (DFT). B3LYP method and 6-311G base set were used in the theoretical calculations. Chemical reactivity parameters such as chemical hardness, chemical softness and electronegativity were calculated by using HOMO-LUMO orbital energies and band gap energies as well as geometrical and conformational properties of the interactions. In addition, spectroscopic analysis of interaction was performed by making UV and IR calculations. The obtained data was analyzed and interpreted in detail.

Key Words: Alanine, Density Functional Theory (DFT), carbon nano ring

2017, 38 pages

Science Code: 599

TEŞEKKÜR

Bana bu Őansı verdikleri için öncelikle ũlkeme (LİBYA) ve Omar Al-Moukhtar ũniversitesine Őükranlarımı sunarım.

Bu tezin yönetiminde, oluşumunda ve aynı zamanda çalışmalarım sırasında karşılaştığım sorunların çözümünde bütün olanakları sağlayan ve her türlü desteğini esirgemeyen tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. M. Serdar ÇAVUŞ'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Can Dogan VURDU'ya da teşekkür ederim

Eman Y. A. ABDELSAMEH
Kastamonu, Nisan, 2017



İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|--------------|
| ÖZET..... | iv |
| ABSTRACT..... | v |
| TEŞEKKÜR..... | vi |
| İÇİNDEKİLER | vii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | viii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | ix |
| TABLOLAR DİZİNİ | x |
| GRAFİKLER DİZİNİ | xi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Proteinler ve Amino Asitler | 1 |
| 2. TEORİK KISIM..... | 5 |
| 2.1. Alanin'in Özellikleri..... | 5 |
| 2.1.1. Yapısal Özellikler | 5 |
| 2.1.2. Kimyasal Özellikler | 5 |
| 2.1.3. Fiziksel Özellikler..... | 6 |
| 2.1.4. Biyolojik Özellikler | 6 |
| 2.1.4.1. <i>Glikoz-Alanin Döngüsü</i> | 6 |
| 2.2. Karbon Yapılar | 8 |
| 2.2.1. Karbon Halkalar..... | 8 |
| 2.2.1.1. <i>Siklopentan</i> | 8 |
| 2.2.1.2. <i>Sikloheksan</i> | 8 |
| 2.2.1.3. <i>Benzen</i> | 9 |
| 2.2.2. Karbon Tabaka Yapılar..... | 10 |
| 2.2.2.1. <i>Grafen</i> | 10 |
| 2.2.3. Karbon Nano Tüpler | 11 |
| 2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)..... | 12 |
| 2.3.1. Temel Kavramlar | 13 |
| 2.3.2. Önemli Tarihsel Süreçler..... | 15 |
| 2.3.3. Baz Setler..... | 16 |
| 3. MATERYAL VE METOD | 17 |
| 3.1. Kuantum Hesaplamalar | 18 |
| 3.2. Hesaplama Yöntemi | 19 |
| 4. SONUÇ VE TARTIŞMA | 20 |
| 5. ÖNERİLER..... | 33 |
| KAYNAKLAR | 34 |
| ÖZGEÇMİŞ | 37 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|------------|------------------------------|
| a.u | Atomik Birim |
| DFT | Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi |
| E(HOMO) | HOMO Enerjisi |
| E(LUMO) | LUMO Enerjisi |
| ESP | Elektrostatik Potansiyel |
| eV | Elektron Volt |
| HOMO | En Yüksek Dolu Orbital |
| LUMO | En Düşük Boş Orbital |
| χ | Elektronegatiflik |
| η | Kimyasal Sertlik |
| σ | Kimyasal Yumuşaklık |
| ϵ | Epsilon |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | Sayfa |
|--|--------------|
| Şekil 1.1. Proteinin Yapısı | 2 |
| Şekil 1.2. Amino Asitin Yapısı | 3 |
| Şekil 2.1. Alanin Molekülü | 5 |
| Şekil 2.2. Glikoz-Alanin Döngüsü | 7 |
| Şekil 2.3. Siklopentan Molekülü | 8 |
| Şekil 2.4. Sikloheksan Molekülü | 9 |
| Şekil 2.5. Benzen Molekülü | 9 |
| Şekil 2.6. Grafen Düzlemleri | 10 |
| Şekil 2.7. Grafen Düzlemi..... | 10 |
| Şekil 2.8. Tek, Çift ve Üçlü Duvarlı Karbon Nanotüp..... | 11 |
| Şekil 2.9. Karbon Yapıları | 11 |
| Şekil 4.1. Alanin Molekülü ve Karbon Halkası (C ₁₂) | 20 |
| Şekil 4.2. Alanin-karbon halka etkileşimi başlangıç ve optimize durum geometrileri | 21 |
| Şekil 4.3. Alanin'in iki karbon halkasıyla etkileşiminin başlangıç ve optimize durum geometrileri | 21 |
| Şekil 4.4. Alanin ve Karbon Halkaları Etkileşimi HOMO-LUMO enerjileri ve moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyleri | 30 |

TABLolar DİZİNİ

| | Sayfa |
|---|--------------|
| Tablo 1.1. Doğal 20 Aminoasit'in isimleri ve yan zincirlerinin kimyasal tanımı | 2 |
| Tablo 4.1. Alanin ve karbon halka etkileşimlerinin hesaplanan geometrik parametreleri..... | 22 |
| Tablo 4.2. Alanin-karbon halkası etkileşimlerinin hesaplanan Mulliken atomik yük yoğunlukları | 24 |
| Tablo 4.3. Moleküler yapıların hesaplanan IR değerleri..... | 27 |
| Tablo 4.4. Moleküler yapıların hesaplanan UV değerleri..... | 29 |
| Tablo 4.5. Moleküler yapıların hesaplanan elektronik ve kimyasal parametreleri | 32 |

GRAFİKLER DİZİNİ

| | Sayfa |
|---|--------------|
| Grafik 4.1. Alanin ve Karbon Halka Etkileşimlerinin Hesaplanan IR Grafikleri | 25 |
| Grafik 4.2. Alanin-Karbon Halka Etkileşimlerinin Bazı Özel Salınım Modları | 26 |
| Grafik 4.3. Alanin ve Karbon Halka Etkileşimlerinin Teorik UV Grafikleri | 28 |



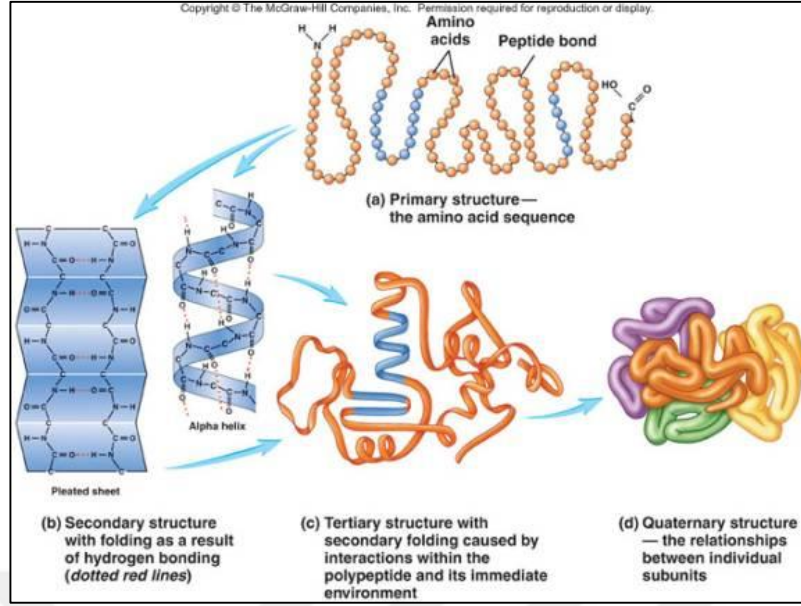
1. GİRİŞ

1.1. Proteinler ve Amino Asitler

Bilindiği üzere, yapıtaşları aminoasitler olan proteinler, insan vücudunun yaklaşık %20'sini meydana getirirler. Protein, insan vücudunun sindirim sisteminde amino asitler, yağ asitleri ve karbonhidratlardaki basit şekerlerle sentezlenir. Bu 20 aminoasidin yalnızca 10 tanesini insan vücudunda üretilebilir, diğerleri ise gıdalardan elde edilebilmektedir. Amino asitler, vücudun hemen hemen her metabolik sürecini düzenleyen nörotransmitterleri ve enzimleri etkinleştirirler. Öyle ki, insan vücudunda meydana gelen tüm kimyasal reaksiyonlar, aminoasitler ve onların oluşturdukları proteinlere bağlı olarak gerçekleşir. Amino asitler azot içerdiğinden dolayı saç, deri, kas ve organlar gibi dokuların oluşumunda da rol alırlar [1].

Proteinler, birçok amino asitten oluşan ve peptid bağları ile hidrojen bağları, sülfhidril bağları ve Van der Waals kuvvetleriyle çapraz bağ yapıları vasıtasıyla birbirine bağlanan karmaşık organik bileşiklerdir. Proteinlerin kimyasal bileşiminde, biyolojik açıdan aktif bileşiklerin herhangi bir diğer grubundan daha büyük bir çeşitlilik vardır. Çeşitli hayvan ve bitki hücrelerindeki proteinler bu dokulara biyolojik özgülüklerini verir [2].

Proteinler biyomoleküller veya makromoleküller olup amino asit zincirlerinden gelmektedir. Proteinler, DNA replikasyonunu ve insan vücudundaki metabolik reaksiyonları uyarma görevlerini yerine getirmenin yanı sıra, uyarılara yanıt verme ve bir yerden bir yere molekülleri aktarma gibi çeşitli işlevlerde bulunur. Proteinler, genin nükleotid dizisinin belirlendiği amino asit dizisi bakımından birbirinden farklıdır ve genellikle proteinin etkinliğini belirleyen üç boyutlu bir yapı ile katlanmasına neden olur. Proteinin genel yapısı Şekil 1.1'de verilmektedir [4].



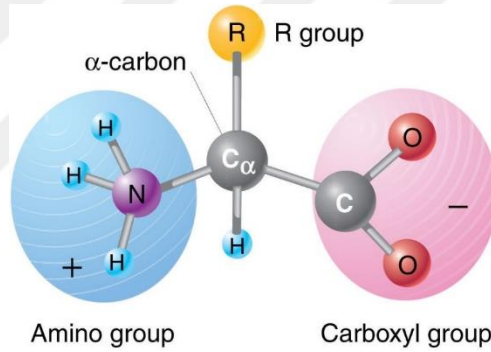
Şekil 1.1. Proteinin yapısı

Proteinler genellikle kolaylık bakımından aşağıdaki tabloda verildiği gibi üç harfli kısaltmalarla gösterilir (Tablo 1.1)

Tablo 1.1. Doğal 20 Aminoasit'in isimleri ve yan zincirlerinin kimyasal tanımı.

| Grup | İsim | Üç Harf İsim | Tek Harf İsim | Yan Zincir |
|---------------------------------------|-------------|--------------|---------------|-----------------------|
| Polar Olmayan (Nonpolar) | Glisin | Gly | G | – |
| | Alanin | Ala | A | Metan |
| | Valine | Val | V | Propan |
| | Lösin | Leu | L | 2-Metil-propan |
| | Izolösin | Ile | I | Bütan |
| | Prolin | Pro | P | Pirolidin |
| | Metiyonin | Met | M | (Metil-sülfanil) etan |
| Nötr Kutuplu (Polar-Neutral) | Serin | Ser | S | Metanol |
| | Treonin | Thr | T | Etanol |
| | Sistein | Cys | C | Metanetiyoil |
| | Asparagin | Asn | N | Asetamit |
| | Glutamin | Gln | Q | Propanamid |
| Elektrik Yüklü (Electrically Charged) | Glutamat | Glu | E | Propanoat |
| | Sperartate | Asp | D | Asetat |
| | Lizin | Lys | K | Bütan-1-amin |
| | Arginin | Arg | R | 1-propil-guanidin |
| | Histidin | His | H | 4-metil-1H-imidazol |
| Aromatik (Aromatic) | Fenilalanin | Phe | F | Metil-benzen |
| | Tirozin | Tyr | Y | 4-metil-fenol |
| | Triptofan | Trp | W | 3-metil-1H-indol |

Biyolojik açıdan çok önemli organik bileşikler olan Amino asitler, amin (-NH₂) ve karboksil (-COOH) fonksiyonel gruplarını içerirler. Ayrıca, her amino aside özgü bir yan zincir (R grubu) vardır [5]. Bazı amino asitlerin yan zincirlerinde başka elementler de bulunmasına karşın, amino asitlerin anahtar unsurları azot, oksijen, hidrojen, karbon atomlarıdır. Yaklaşık 500 amino asit türünden bahsedilebilse de genetik kodda yalnızca 20 tür amino asit olduğu bilinmektedir [6]. Amino asitler alfa (α-), beta (β-), gama (γ-) veya delta (δ-) amino asitleri gibi yapısal ve işlevsel gruplara göre sınıflandırılabilir. Amino asitler polar yapı, pH seviyesi ve yan zincir grubu (asiklik, alifatik, aromatik, hidroksil veya kükürt içeren vb.) özelliklerine göre de gruplandırılmaktadır. amino asitler protein formunda insanın (hücreler, kaslar ve diğer dokuların) en büyük ikinci bileşenini (su en büyük) oluştururlar [7]. Amino asitin kaba bir yapısı Figür 1.2’de [8] verilmiştir.



Şekil 1.2. Amino asitin yapısı

Amino asitler üç gruba ayrılır:

- Vücut tarafından sentezlenmeyen esansiyel amino asitler: Diyet histidin, valin, triptofan, lizin, metiyonin, fenilalanin, izolösin, lösin ve treonin.
- Vücut tarafından sentezlenen amino asitler: Glutamik asit, aspartik asit, asparagin ve Alanin.
- Gerekli olmayan (nonessential) amino asitler: Bu yanıltıcı bir ifadedir, çünkü bu amino asitlerin aslında önemli görevleri vardır, fakat vücudunuz tarafından sentezlendiğinden dolayı diyetin önemli bir parçası değildir. Gerekli olmayan 11

amino asidin sekiz tanesine koşullu amino asitler denir. Hasta olduğunuzda veya stres altındaysanız, vücudunuz ihtiyaçlarınızı karşılamak için bu amino asitlerden yeterli miktarda üretemez. Şartlı amino asitler arginin, glutamin, tirozin, sistein, glisin, prolin, serin ve ornitin içerir. Geriye kalan alanin, asparagin ve aspartat elzem değildir [9].

Alanin, moleküler yapı bakımından en basit ve protein yapısında en fazla bulunan amino asitlerden bir tanesidir. Protein sentezine katılan tek form olan L-izomeri, normal işleyiş için gerekli olan 20 standart amino asitten biridir. Ancak, insan vücudu tarafından kimyasal tepkimeler yoluyla diğer bileşiklerden sentezlenebileceğinden, yani gıda ile birlikte alınması gerekmediğinden dolayı esas teşkil etmediği kabul edilir. Alanin molekülünün kimyasal formülü $C_3H_7NO_2$ şeklindedir. Alanin, polar olmayan bir amino asit olarak sınıflandırılır. L-Alanin, 1150 protein örneğinde primer yapının %7.8'ini oluşturan ikinci lösindir. Mol bazında ortalama bir protein bileşiminin yaklaşık %9'unu oluşturmaktadır. Alanin aynı zamanda triptofan ve piridoksin vitamini metabolizmasında rol almaktadır [10].

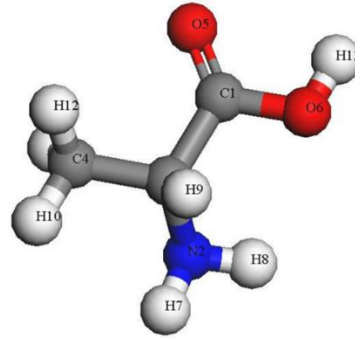
Bu tez çalışmasında Alanin amino asiti ele alınmış ve bu amino asitin 12 atomdan oluşan karbon nono halkalarıyla olan etkileşimi teorik olarak incelenmiştir. Etkileşimin yapısı, yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak analiz edilmiştir. Etkileşimlerin geometrik ve konformasyonel özelliklerinin yanı sıra HOMO-LUMO orbital enerjileri ve band aralığı enerjileri kullanılarak kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık ve elektronegativite gibi kimyasal reaktivite parametreleri de hesaplanmıştır. Ayrıca UV ve IR hesaplamaları ile etkileşimin spektroskopik analizi de gerçekleştirilmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1. Alanin'in Özellikleri

2.1.1. Yapısal Özellikler

Alanin'in α -karbon atomu bir metil grubu (-CH₃) ile bağlıdır ve molekülün yapısına göre, Alanin'in alifatik bir amino asit olarak sınıflandırılmasına neden olan, en basit α -amino asitlerden biridir. Alanin'in metil grubu reaktif değildir ve dolayısıyla neredeyse hiçbir zaman doğrudan protein fonksiyonuna katılmaz. Alanin moleküler yapısı aşağıda verilmiştir (Figür 2.1) [11].



Şekil 2.1. Alanin molekülü

2.1.2. Kimyasal Özellikler

Serbest radikal kararlılığı: Alanin molekülü, deaminasyondan kararlı bir alkil serbest radikal üretir. Deaminasyon, katı veya sulu Alanin'de radyasyona neden olabilir. Alanin'in bu özelliği, radyasyon terapisinde dozimetrelerde kullanılır. Normal alanla ışınlığında, radyasyon bazı Alanin moleküllerinde serbest radikallere neden olur ve serbest radikal, Alanin'in maruz kaldığı radyasyon miktarını öğrenmek için elektron paramanyetik rezonansa göre ölçülebilir. Radyoterapi tedavi planları daha sonra peletlere test modunda verilebilir ve bu da radyasyon dozunu kontrol etmek için tedavi sistemi ile ölçülebilir [12].

2.1.3. Fiziksel Özellikler

Alanin fiziko-kimyasal özellikleri literatürde çok dikkat çekmektedir. Bu molekül, çeşitli ve farklı alanlarda önemli roller üstlenmiştir. Proteinler için en basit amino asitlerden biri olan ve onların yapı taşları olarak adlandırılan, insan ömrünü doğrudan etkileyen pek çok kimyasal reaksiyona eşlik eden yapılardan biridir. Alanin'in dünya dışı (astronomik) nesnelere bulunması, onu gezegenimizdeki olası yaşam kaynağı ile doğrudan ilgili hale getirmiştir [13].

Diğer biyolojik moleküller gibi, Alanin gaz fazında nötr bir yapıda bulunur. Kristal halinde, katılarda veya su çözeltisinde iyonik bir yapıdadır. Nötr türler, yüksek duyarlı moleküler ışınli Raman spektroskopisi ve FT mikrodalga teknikleriyle çözülen birkaç konformere sahiptir. Zwitterion, NH_3^+ grubunun dahil olabileceği muhtemel H-bağlanma etkileşimlerinden ve ayrıca pH ve çözeltinin özelliklerine bağlı olarak, biraz farklı konfigürasyonlar gösterebilir. Oda sıcaklığı matrisleri gibi sofistike teknikler tasarlanmış ve katıların incelenmesi için uygulanmıştır [14].

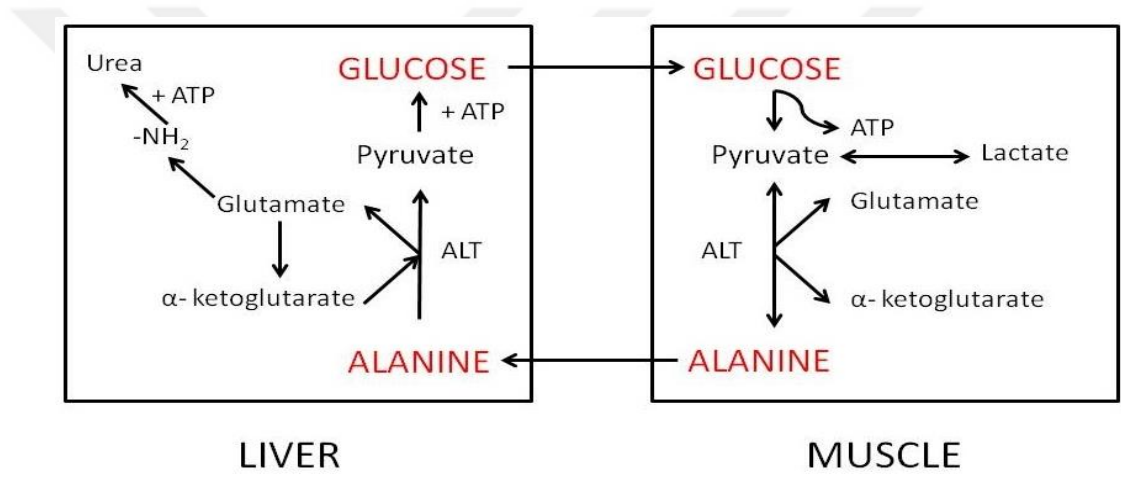
2.1.4. Biyolojik Özellikler

2.1.4.1. Glikoz-Alanin Döngüsü

Glikoz-alanin döngüsünün basamaklarının analizi, iskelet kası ve karaciğer arasındaki döngü dikkate alınarak yapılır. Hem hücre içi (intracellular) hem de hücre dışı proteinler, sürekli amino asitlere hidrolize edilir ve yeniden sentezlenir ve bu işlemlerin gerçekleştiği hızla dengelenir, böylece yağsız kütle kaybı önlenir. Bununla birlikte, yoğun ve uzun süreli egzersiz veya açlık gibi katabolik koşullar altında, kas proteininin parçalanma oranı sentezi aşmaktadır. Bu, amino asitlerin serbest bırakılmasına yol açar. Bunlardan bazıları enerji için, diğeri glikoneogenez için kullanılır. Amino asitlerin oksidasyonu, özellikle dallanmış zincirli amino asitler veya BCAA (lösin, izolösin ve valin) karbon iskeletlerinin oksidasyonu, kas için önemli bir enerji kaynağı olabilir. Enerji için Amino asitlerin karbon iskeletlerinin kullanılması, amino grubunun çıkarılmasını ve daha sonra amino azotun toksik olmayan bir biçimde atılmasını içerir [14].

İskelet kasında glikoz-alanin döngüsü: İskelette yeni oluşan glutamat, amonyak ile reaksiyona girebilir ve beyin gibi bir çok doku ve organ için azot, interkalantın taşınması için önemli bir araçtır.. Reaksiyon, sitozolik glutamin sentetaz enzimi (EC 6.3.1.2) tarafından katalize edilir ve bir ATP tüketir.

Karaciğerdeki glikoz-alanin döngüsü: Karaciğere girdikten sonra, karaciğer alaninde bulunan aminotransferaz, bir amino grubu donörü olarak Alaninin transaminasyonunu ve alıcı α -ketoglutarat olarak α -keto asit katalizörlüğünü gerçekleştirir. Reaksiyonun ürünleri piruvattır. Karaciğer ve kaslardaki glikoz-alanin döngüsü şematik olarak Şekil 2.2'de gösterilmektedir [15].



Şekil 2.2. Glikoz-Alanin Döngüsü

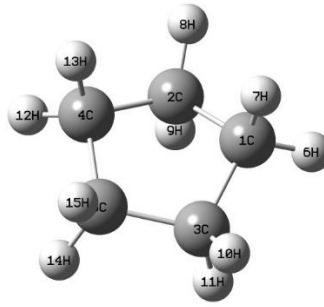
2.2. Karbon Yapılar

2.2.1. Karbon Halkalar

Birçok organik bileşik karbon, oksijen ya da azot gibi atom halkaları içerir. En basit halka bileşiği siklopropan'da olduğu gibi 3 karbon içerir. En yaygın halka bileşikleri 5 ya da 6 karbon içerir. Bu bileşikler ayrıca siklik olarak da adlandırılır. Bu kısımda bazı karbon halkalarının yapıları verilecektir.

2.2.1.1. Siklopentan

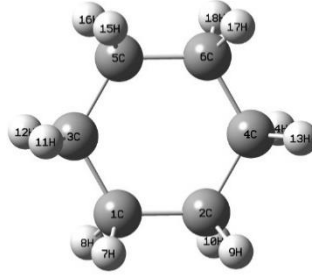
Siklopentan kimyasal formülü C_5H_{10} ve CAS numarası 287-92-3 olan, her biri iki hidrojen atomu ile düzlemin üstünde ve altında bağlı beş karbon atomlu bir halka içeren oldukça yanıcı bir alisiklik hidrokarbondur. Benzin benzeri bir koku içeren renksiz bir sıvı formundadır. Erime noktası $-94\text{ }^\circ\text{C}$ ve kaynama noktası $49\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Siklopentan, sikloalkanlar sınıfındadır; karbon atomlarının bir veya daha fazla halkasına sahip olan alkanlardır [16]. Siklopentan'ın yapısı Şekil 2.3'de verilmiştir [17].



Şekil 2.3. Siklopentan Molekülü

2.2.1.2. Sikloheksan

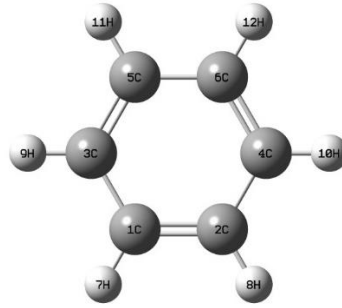
Sikloheksan, tekli bağlarla birlikte 6 karbonlu bir halkadır ve düz bir halka da değildir. Sikloheksan esaslı altı elemanlı halkalar biyolojik bileşikler açısından oldukça yaygındır ve önemlidir. Sikloheksanın sandalye biçimi en kararlı yapıdadır. Hidrojen atomlarının hepsi mükemmel şekilde kademelenmektedir, yani mümkün olduğunca uzaktadırlar. Buna ek olarak, karbonlar arasındaki bağ açısı 109.5° olup tetrahedral karbon atomları için beklenen bir açıdır. [16]. Sikloheksan'ın yapısı Şekil 2.4'de verilmiştir [17].



Şekil 2.4. Sikloheksan molekülü

2.2.1.3. Benzen

Benzenin kimyasal formülü C_6H_6 , bu nedenle altı karbon (C) atom ve altı hidrojen (H) atomu vardır. Onun kimyasal yapısı, bu resimde gösterildiği gibi, alternatif çift bağlar içeren bir altıgen halkası olarak tanımlanabilir [16]. C_6H_6 kimyasal formülü sayesinde benzen, sadece karbon ve hidrojen atomlarından oluşan bir bileşik olan bir hidrokarbon olarak sınıflandırılır. Yapısı ve formülü, benzenin aromatik bir hidrokarbon olmasını sağlar; hidrojen ve karbondan oluşan ve bir halka oluşturan alternatif çift bağlara sahip olan bir bileşik olarak tanımlanır [17].



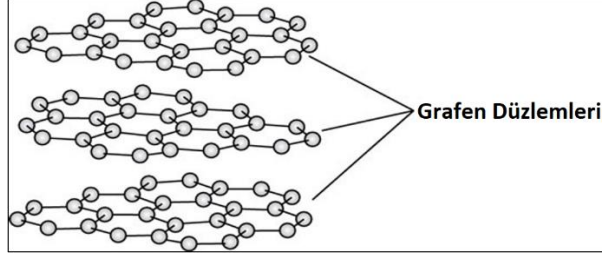
Şekil 2.5. Benzen molekülü

2.2.2. Karbon Tabaka Yapılar

2.2.2.1. Grafen

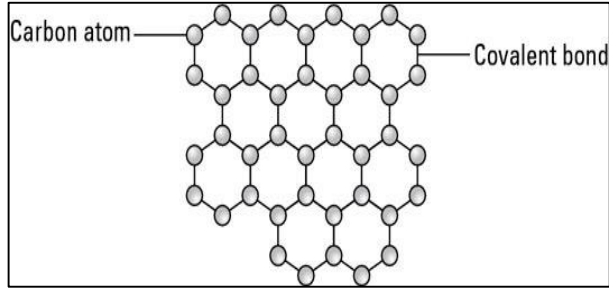
Grafen tabakaları, her karbon atomu üç diğer karbon atomuna kovalent bağlı olarak altıgen şeklinde bağlanmış karbon atomlarından oluşur. Her grafen tabakası sadece bir atom kalınlığına sahiptir ve her grafen levhası tek bir molekül olarak düşünülür.

Grafen plakaları, Van der Waals bağı adı verilen elektrostatik kuvvetle birlikte tutulur. Şekil 2.6'da grafen düzlemleri gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Grafen Düzlemleri

Karbon atomları arasındaki kovalent bağların mukavemeti nedeniyle, grafen çok yüksek gerilme mukavemetine sahip olduğundan grafen düzlemseldir (Şekil 2.7) [18].

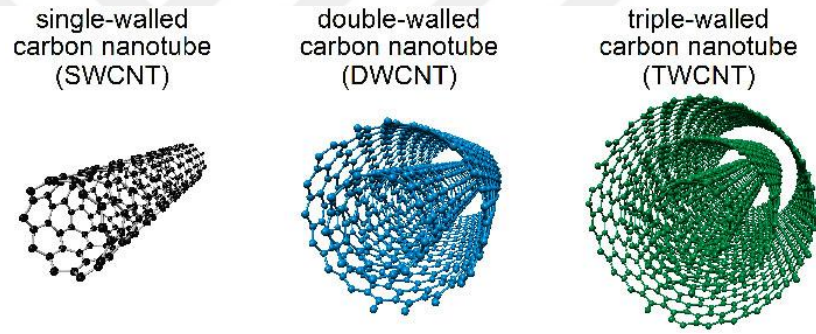


Şekil 2.7. Grafen Düzlemi

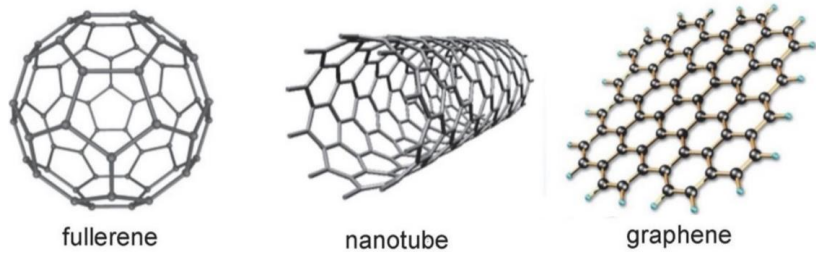
Buna ek olarak, buckyball veya nanotüplerin aksine, düz olduğundan dolayı grafenin iç kısmında bir özellik görülmez. Bununla birlikte, Buckyballs ve nanotüpler sadece çevrelerindeki moleküllerle etkileşime girebilirler fakat grafende her atom yüzeydedir ve her iki taraftan da grafen yüzeyine erişilebilir, bu nedenle grafenin çevre moleküllerle daha fazla etkileşimi vardır. Grafenin elektron hareketliliği bilinen herhangi bir malzemeden daha hızlıdır. Araştırmacılar, hâlihazırda silikon levhalar üzerine inşa edilmiş transistörlerden daha hızlı olacak şekilde, grafen transistör üretme yöntemleri geliştirmektedirler [18].

2.2.3. Karbon Nano Tüpler

Biyolojik moleküllerin karbon nanotüplerle olan entegrasyonu, tıp ve elektronik alanındaki birçok olası uygulamaların kapısını açmıştır. Karbon nanotüpler mekanik ve kimyasal kararlılıklarına bağlı olarak, ilaç verme sistemleri olarak kullanılabilirler. RNA'nın kanser hücrelerine translokasyonu, tek duvarlı karbon nanotüpünün kovalent olmayan bağlanmasından yararlanılarak yapılmıştır [19]. Poli-L-lisinin karbon nanotüp ile kovalent fonksiyonizasyonu, hücre adezyonunu artırmada yararlıdır [20]. Tüm bu karbon nanotüp uygulamaları, karbon nanotüp ile biyolojik moleküller arasındaki etkileşimin doğasına bağlıdır [21-23]. Tek, Çift ve Üçlü duvarlı karbon nanotüp yapıları ve bazı karbon formları Şekil 2.8 ve Şekil 2.9'da [24, 25] verilmiştir.



Şekil 2.8. Tek, Çift ve Üçlü Duvarlı Karbon Nanotüp



Şekil 2.9. Karbon Yapıları

2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyonel teorisi kendisini kanıtlamış çok güçlü bir teoridir ve son yıllarda hem düşük maliyeti hem de vermiş olduğu doğru sonuçlar ile ön plana çıkmıştır. Fizikten kimyaya, biyolojide tıpa bilimin her alanında birçok çalışmaya ışık tutmuştur

ve tutmaya da devam etmektedir. Özellikle fiziksel ve kimyasal çalışmalarda moleküllerin bağlanma enerjileri ve katıların bant yapısının hesaplamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Alaşımların manyetik özellikleri, süper iletkenlik, klasik sıvılar gibi sayısız bilim dallarında DFT hesaplamaları önemli bir yer edinmiştir. Bununla birlikte teoriyi uygulamak için bazı yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bu yaklaşımlar neticesinde oldukça değişken doğrulukta sonuçların ortaya çıktığı görülmüştür. Bu nedenle, belirli bir sistem sınıfında olası doğruluğu belirlemek için kalibrasyon çalışmaları gerekmektedir.

Kuantum mekaniğinde, belirli bir sistemle ilgili tüm bilgi sistemin dalga fonksiyonu Ψ de yer alır. Bu dalga fonksiyonu Schrödinger denklemiyle hesaplanır: $V(\mathbf{r})$ potansiyelinde hareket eden bir elektron için Schrödinger denklemi

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

şeklinde verilir. Çok parçacıklı (many-body) sistemler için bu ifade

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.2)$$

şeklini alır. Burada N elektron sayısı ve $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ ise elektron-elektron etkileşmelerini veren ifadedir. Schrödinger denklemi, dalga fonksiyonu Ψ 'yi belirler ve sonra bu dalga fonksiyonu ile operatörlerin beklenen değerlerini bularak gözlenebilirliklerini hesaplar. Bu şekilde hesaplanan gözlenebilirlerden biri ise

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \dots \int d^3 r_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.3)$$

ile verilen parçacık yoğunluğudur. Schrödinger denklemini çözmek için birçok güçlü yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerde karşılaşılan sorun, büyük ve karmaşık sistemlere etkili bir şekilde uygulama zorluğudur [26].

2.3.1. Temel Kavramlar

Yoğunluk fonksiyonel teori, metallerin, izolatörlerin ve yarı iletkenlerin taban durumu özelliklerini tanımlamak için iyi bir yaklaşımdır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin (Density Functional Theory-DFT) başarısı, sadece standart yığın (bulk) materyaller değil aynı zamanda karbon nanotüpleri ve protein gibi kompleks materyalleri de içermektedir. DFT'nin ana fikri, fermiyonların etkileşim sistemini, çok-parçacık (many-body) dalga fonksiyonu yoluyla değil, yoğunluk yoluyla tanımlamaktır. Pauli ilkesine tabi olan ve birbirini Coulomb potansiyeli ile iten N elektron için, sistemin temel varyantı sadece üç uzaysal koordinatlara, yani x , y ve z 'ye bağlıdır ($-3N$ serbestlik derecesi yerine) [27].

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), maddenin elektronik yapısının hesaplanmasında en başarılı yaklaşımın temelidir. Birçok özelliğe sahiptir:

- Uygulanabilirliği, atomlar, moleküller ve katılardan, çekirdeklere, kuantuma ve klasik sıvılara kadar değişir.
- Orijinal formülasyonunda, bir sistemin temel durum özellikleri elektron yoğunluğu önemli bir rol oynamaktadır.
- DFT ile çok çeşitli moleküler özellikler hesaplanabilir: iyonizasyon enerjileri, atomizasyon enerjileri, titreşim frekansları, moleküler yapıları, reaksiyon yolları, elektrik ve manyetik özellikler, vb.
- Orijinal yoğunluk fonksiyonel teorisi birçok farklı durumla başa çıkmak için geliştirilmiştir: spin-polarize sistemler ve çekirdek ve elektron-boşluk (hole) damlacıkları gibi çok bileşenli sistemler, sonlu sıcaklıklarda serbest enerji, elektronik eşleştirme mekanizmalarına sahip süper iletkenler, göreceli (rölativistik) elektronlar, uyarılmış durumlar, kemiğin moleküler dinamiği, vb. [28].

Kuantum mekanik dalga fonksiyonu, ilke olarak, verilen bir sistemle ilgili tüm bilgileri içerir. Basit bir 2-D kare potansiyel veya hatta bir hidrojen atomu durumunda, sistemin dalga fonksiyonunu elde etmek için Schrödinger denklemini tam olarak çözebiliriz. Daha sonra, sistemin izin verilen enerji durumlarını belirleyebiliriz. Ne yazık ki, N -parçacıklı bir sistem için Schrödinger denklemini çözmek mümkün değildir. Bu

problemi çözümler için bazı yaklaşımlar yapılmalıdır. Bu noktada, DFT'ye ilişkin en basit bir tanım şu şekilde yapılabilir: Çok parçacıklı bir sistemin Shrodinger denkleminde yaklaşık bir çözüm bulma yöntemi. Ayrıca, DFT hesaplama kodları, malzemelerin yapı kusurları, yapısal özelliklerini, manyetik ve elektronik vb. özelliklerini incelemek için de kullanılır.

Temel bazı terimler aşağıdaki gibi kısaca tanımlanabilir.

- Coulomb potansiyeli: Bu, herhangi bir yüklü parçacığın klasik potansiyelidir.
- Hartree Potansiyeli: Sistemdeki elektronlar arasındaki etkileşim, bir sabit elektron sisteminden kaynaklanan Coulomb potansiyeli ile benzerdir. Alternatif olarak, her bireysel elektronun birbirinden bağımsız olarak hareket ettiği ve diğer elektronların yanı sıra atomlardan kaynaklı ortalama elektrostatik alan içerisinde olduğu varsayılır. Başka bir deyişle, bu potansiyel, elektron yoğunluğu dağılımı ve iyonik örgüden kaynaklanan bir potansiyel olup, değiş-tokuş ve korelasyon etkileri ihmal edilir.
- Pauli Dışarlama İlkesi: İki özdeş parçacığın aynı kuantum durumunda olmasını engelleyen kuraldır.
- Korelasyon etkileşimi: Korelasyon etkileşimi Pauli değiş-tokuş (exchange) etkileşiminin bir sonucudur. Bu durumda, karşılıklı Coulomb etkileşiminden dolayı ortaya çıkan, antiparalel spinli elektronlar arasında korelasyonlu bir hareket vardır.
- Hartree-Fock: Bu yöntem Hartree potansiyelini kullanır. Aynı spinli elektronlarının birbirinden uzak durmasını sağlayarak, atomların toplam bağlama enerjisini düşürme işlevini görür. Teorinin dezavantajı, zıt yönlü spinleri olan iki elektron arasındaki harekette korelasyonları ihmal etmesidir [29].

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda zorlukları minimize etmek için öncelikle mümkün olduğunca sistemin serbestlik derecesinin azaltılması gerekir. En temel yaklaşım Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. DFT'de fonksiyonel, konum ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğudur. Elektron yoğunluğu Hartree-Fock teorisinin aksine temel özellik olarak DFT'de kullanılır ve doğrudan doğruya çok

parçacık dalgası işlevini ele alır. Elektron yoğunluğunu kullanmak hesaplamayı hızlandırır. Çok parçacık elektronik dalga fonksiyonu, $3N$ değişkenlerinin (sistemdeki tüm N atomlarının koordinatları) bir fonksiyonu olmasına karşın, elektron yoğunluğu yalnızca x, y, z 'nin bir fonksiyonudur. Sadece hızlı hesaplamalar yapmak yeterli değildir, sonuçların doğruluğu da önemlidir. Hohenberg-Kohn'un ortaya koyduğu teorem, herhangi bir sistemin yoğunluğunun sistemin tüm temel durum özelliklerini belirlediğini iddia eder. Bu durumda, çok elektronlu bir sistemin taban durumu enerjisi, yoğunluğun bir fonksiyonudur. Yani, elektron yoğunluğunu biliyorsak, sistemin toplam enerjisini de hesaplayabiliriz. Yük yoğunluğunun tüm fonksiyonelleri cinsinde bir sistemin toplam enerjisi yazılabilir. Burada ilgili terimler, iyon-elektron potansiyel enerjisi, iyon-iyon potansiyel enerjisi, elektron-elektron enerjisi, kinetik enerji, değişim-korelasyon enerjisidir [30].

2.3.2. Önemli Tarihsel Süreçler

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin gelişimine ilişkin bazı önemli tarihsel aşamalar aşağıdaki şekilde derlenebilir.

- 1920'ler: Thomas-Fermi modeli.
- 1964: Tam DF'nin varlığını ispatlayan Hohenberg-Kohn.
- 1965: Kohn-Sham modeli.
- 1970-80'ler: DFT yararlı sonuçlar verir.
- 1985: DFT'nin moleküler dinamiklere dahil edilmesi (Car-Parrinello).
- 1988: Becke ve LYP fonksiyonelleri.
- 1998: DFT'nin geliştirilmesinde Walter Kohn'a Nobel ödülü verildi.
- 2010: DFT'nin materyallerde kullanımı

2.3.3. Baz Setler

Bir molekülü tanımlamak için kullanılan baz setler iki genel kategoride toplanabilir. Birincisi, yalnızca orbitallerin en temel özelliklerini açıklayan, temel bir set olan minimal baz setleri; her atomik yörünge açısız moment bileşeni için bir temel

fonksiyon. İkincisi, yörüngeleri daha ayrıntılı olarak tanımlayan ve açısal momentum bileşeni için birden fazla fonksiyon içeren genişletilmiş baz setlerdir [31].

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda kullanılan baz setlerin hesaplamalara kattığı özellikler aşağıdaki şekildedir [32].

- minimal
- double zeta / triple zeta / vs.
- split valence
- polarizasyon fonksiyonları
- diffuse functions
- Add diffuse (+ ile gösterilir) ve/veya polarizasyon fonksiyonları (* ile gösterilir)
- Korelasyon
- Etkili çekirdek potansiyelleri

3. MATERYAL VE METOD

Bu çalışma, Alanin molekülü ile 12 atomlu karbon nano halka ve halkalarının etkileşimlerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) ile analizi üzerine kurulmuştur. Kuantum mekaniksel hesaplamalarda B3LYP (Lee–Yang–Parr doğrulama fonksiyoneli ile birleştirilmiş 3 parametrelili Becke hibrid fonksiyoneli) metodu ve 6-311G baz seti kullanılmıştır. Çalışma süreci içerisindeki tüm hesaplamalarda Gaussian 09 [33] programı kullanılmıştır. İlk olarak Alanin molekülü optimize edilmiş ve optimizasyon sonucunda elde edilen kararlı yapılar kullanılarak UV ve IR spektrum analizleri yapılmıştır. Sonrasında karbon nano halka oluşturularak oluşturulan halkanın kararlılığı optimizasyonla incelenmiştir. Akabinde, karbon nano halka ve halkalarla Alanin molekülünün etkileşim mekanizması incelenmiştir. Etkileşim sonucunda elde edilen moleküler yapıların da UV ve IR spektroskopik analizleri yapılmıştır.

Hesaplanan en kararlı moleküler sistemlerin *En Yüksek Dolu Moleküler Orbital* (HOMO) ve *En Düşük Boş Moleküler Orbital* (LUMO) yüzeyleri oluşturulmuştur. HOMO ve LUMO orbitallerin, Öncü (Frontier) moleküler orbital (FMO) olarak da adlandırılırlar ve basit bir şekilde, reaktiviteyi tanımlamak için kullanılırlar. Örneğin, bir molekülden bir elektron ayrıldığında bu elektron HOMO'dan ayrılır, ya da tam tersi olarak bir molekül elektron aldığında bu elektron LUMO'ya yerleşir. Bu durumda, HOMO'daki elektronların, iyonlaşma sırasında ilk kopacak olan elektronlar olduğu rahatlıkla söylenebilir. Şayet bir durulma süreci yok ise, iyonlaşma enerjisi $-E_{\text{HOMO}}$ ve elektron ilgisi $-E_{\text{LUMO}}$ olarak kabul edilir.

Ayrıca bu çalışmada Alanin-karbon nano halka etkileşimlerinin elektrostatik potansiyel (ESP ya da moleküler elektrostatik potansiyel-MEP) haritaları da elde edilmiştir. Elektrostatik potansiyel haritaları moleküllerin yük dağılımlarının üç boyutlu bir gösterimidir ve moleküllerin yük dağılımlarının görselleştirilmesini ve böylece moleküllerin yük dağılımı açısından özelliklerinin daha rahat analizlerine olanak verir. Kompleks moleküllerin davranışını öngörmede elektrostatik potansiyel haritaları oldukça kullanışlıdır. ESP haritası oluşturmanın ilk adımı elektrostatik potansiyel enerjisi hesaplamaktır. Elektrostatik potansiyel enerjisi, belirli bir konumdaki yüklerin, çekirdeklerin ve elektronların etkileşiminin bir ölçüsü olarak

tanımlanabilir. Hesaplanan verileri analiz etmenin en iyi yollarından biri, elektrostatik potansiyel haritasında olduğu gibi, onu görsel olarak temsil etmektir. Elektrostatik potansiyel enerji verilerini yorumlamayı kolaylaştırmak için, en düşük elektrostatik potansiyel enerji değeri olan kırmızı ve en yüksek mavi olan bir renk tayfı, elektrostatik potansiyel enerji değerlerinin değişen yoğunluklarını göstermek için kullanılır.

Çalışmanın daha sonraki aşamalarında hesaplanan HOMO-LUMO enerjilerinden faydalanarak HOMO-LUMO enerji aralıkları (ΔE), kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (σ) ve elektronegatiflik (χ) değerleri de hesaplanmıştır. Burada özellikle kimyasal sertlik, bilim insanlarının reaksiyon verilerini anlamalarına olanak sağlayan oldukça yararlı bir kavramdır. Önceleri sezgisel ve niteliksel bir kavram olarak ortaya konmuş olmasına rağmen günümüzde kuantum kimyası tarafından kabul görmüş faydalı bir niceliktir. Kimyasal sertlik, bir molekülün (ya da bir atomun) elektron bulutu yoğunluğunu değiştirmeye karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır. Doğal olarak kimyasal yumuşaklık da kimyasal sertliğin tersidir, yani kimyasal sertlik azalırken kimyasal yumuşaklık artar. Ayrıca kimyasal sertlik, atomların ve moleküllerin kimyasal reaksiyon oranlarını tanımlamada oldukça önemli bir kavramdır. Elektronegatiflik ise, bir atomun veya fonksiyonel bir grubun, elektronları kendine doğru çekme eğiliminin bir göstergesidir. Bu çalışma kapsamında, Alanin-karbon halkası etkileşimlerinin ortaya koyduğu kararlı yapıların kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık ve elektronegatiflik değerleri hesaplanmış ve sonuçlar yorumlanmıştır.

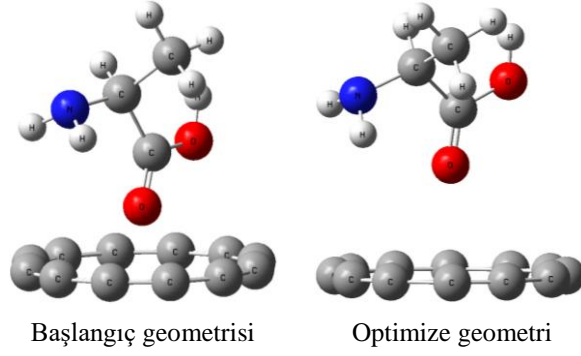
3.1. Kuantum Hesaplamalar

Bu çalışmada Alanin molekülünün Karbon nano halkalarla olan etkileşimini incelemek amacıyla yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalarda DFT yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca bu yöntem ile optimize kararlı yapılar kullanılarak UV ve IR analizleri yapılmıştır. Sonrasında, HOMO, LUMO ve ESP haritaları oluşturulmuş ve ayrıca kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık ve elektronegatiflik gibi kimyasal parametreler de hesaplanmıştır.

3.2. Hesaplama Yöntemi

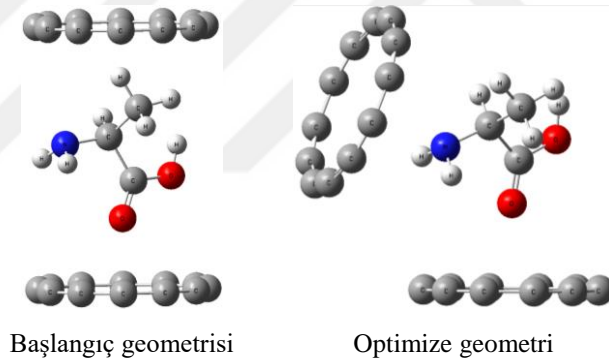
Bu çalışmada ilk olarak Alanin'in, karbon halkasının ve Alanin-karbon halka etkileşimi sonrasındaki konfigürasyona ait temel durum geometrileri hesaplanmıştır. Elde edilen minimum enerjili geometriler kullanılarak IR ve UV spektrum analizleri yapılmıştır.

İlk olarak Alanin molekülünün, B3LYP metodu ve 6-311G baz seti kullanılarak en düşük enerjili temel durum geometrisi elde edilmiştir. Bu geometrik yapı temel alınarak, aynı fonksiyonel ve baz setler kullanılarak Alanin molekülünün gaz fazda UV ve IR spektrumları elde edilmiştir. Yapılan UV hesaplamalarından absorpsiyon dalga boyları (λ) ve salınım (osilasyon) gücü değerleri elde edilmiştir. Benzer şekilde optimizasyondan sonra, aynı fonksiyonel ve baz set kombinasyonu kullanılarak IR salınım frekansı hesaplamaları da yapılmıştır. Akabinde, 12 atomlu karbon halka ile Alanin molekülünün etkileşimleri incelenmiştir. İlk olarak, Alanin molekülünün tek bir karbon nano halka ile olan etkileşimleri incelenmiştir. Bu etkileşimin geometrik optimizasyonu da B3LYP/6-311G gerçekleştirilmiştir. Etkileşimin sonuçlarını görmek ve moleküler yapının korunup korunmadığını analiz etmek için UV ve IR hesaplamaları yapılmıştır. Daha sonra Alanin molekülü ile iki karbon nano halka etkileşimini incelemek amacıyla, Alanin molekülü, birbirine paralel iki karbon nano halka arasına yerleştirilmiştir. Benzer şekilde sistemin minimum enerjili geometrik konfigürasyonu elde edilmiş ve ardından, benzer şekilde, UV ve IR spektrum hesaplamaları yapılmıştır.



Şekil 4.2. Alanin-karbon halka etkileşimi başlangıç ve optimize durum geometrileri

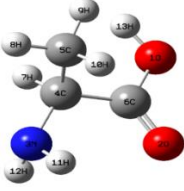
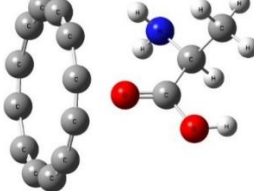
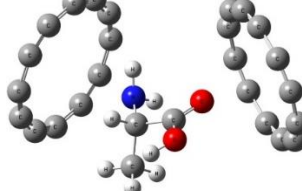
Benzer şekilde, çalışmanın ikinci basamağında, Alanin ile iki karbon halkasının etkileşimini incelemek amacıyla Şekil 4.3 gösterilen başlangıç geometrisiyle hesaba başlanmış ve optimizasyon sonucunda Şekil 4.3'te gösterilen optimize geometri elde edilmiştir.



Şekil 4.3. Alanin'in iki karbon halkasıyla etkileşiminin başlangıç ve optimize durum geometrileri

Alanin molekülü ve bu molekülün karbon halkalarla olan etkileşiminin geometrik yapıları ve optimize olmuş yapının geometrik parametreleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Alanin ve karbon halka etkileşimlerinin hesaplanan geometrik parametreleri

| | Yapı I | Yapı II | Yapı III |
|-----------------------------|---|---|---|
| Optimize yapılar |  |  |  |
| Enerji (au) | -323.716 | -780.508 | -1237.2990 |
| Dipol moment (Debye) | 3.586 | 3.872 | 3.786 |
| Atomlar | Bağ uzunluğu (Å) | | |
| O1-H13 | 0.974 | 0.974 | 0.974 |
| O1-C6 | 1.391 | 1.388 | 1.388 |
| C6-O2 | 1.222 | 1.223 | 1.224 |
| C6-C4 | 1.537 | 1.537 | 1.537 |
| C4-H7 | 1.095 | 1.095 | 1.095 |
| C4-N3 | 1.456 | 1.453 | 1.456 |
| N3-H11 | 1.013 | 1.012 | 1.014 |
| N3-H12 | 1.012 | 1.011 | 1.013 |
| C4-C5 | 1.543 | 1.543 | 1.543 |
| C5-H10 | 1.091 | 1.091 | 1.092 |
| C5-H9 | 1.091 | 1.091 | 1.091 |
| C5-H8 | 1.087 | 1.087 | 1.087 |
| Atomlar | Bağ açısı (°) | | |
| H13-O1-C6 | 113.424 | 113.497 | 113.592 |
| O1-C6-O2 | 119.302 | 119.119 | 119.133 |
| O1-C6-C4 | 115.960 | 116.031 | 116.013 |
| O2-C6-C4 | 124.732 | 124.843 | 124.849 |
| C6-C4-H7 | 107.501 | 107.358 | 107.328 |
| C6-C4-N3 | 113.091 | 113.430 | 113.276 |
| C6-C4-C5 | 110.037 | 109.794 | 109.838 |
| H7-C4-N3 | 107.668 | 107.698 | 107.717 |
| H7-C4-C5 | 108.415 | 108.399 | 108.453 |
| N3-C4-C5 | 109.698 | 109.992 | 110.065 |
| H11-N3-H12 | 109.942 | 110.351 | 109.904 |
| H11-N3-C4 | 112.689 | 113.367 | 112.931 |
| H12-N3-C4 | 113.537 | 113.968 | 113.495 |
| C4-C5-H8 | 108.764 | 108.724 | 108.943 |
| C4-C5-H10 | 110.254 | 110.232 | 110.278 |
| C4-C5-H9 | 112.495 | 112.480 | 112.368 |
| H10-C5-H9 | 107.792 | 107.821 | 107.779 |
| H10-C5-H8 | 108.486 | 108.531 | 108.550 |
| H8-C5-H9 | 108.965 | 108.973 | 108.841 |

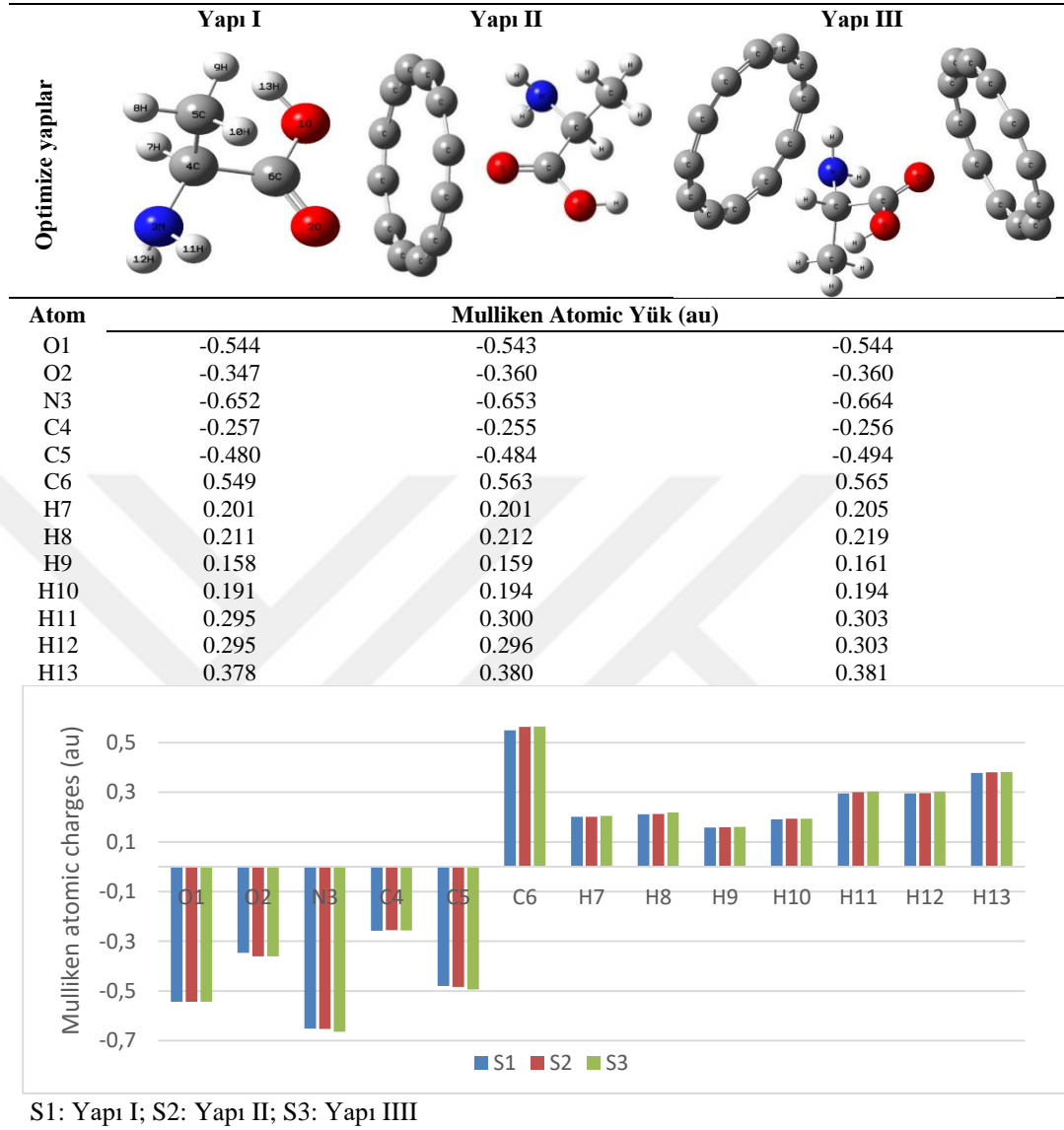
Alanin ile karbon halkası etkileşimi sonucunda Karbon, Oksijen ve Azot atomları arasındaki bağ uzunluklarının kayda değer bir değişmeye uğramadıkları görülmüştür. C6 ve C4 karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu (1.537 Å) bütün etkileşimlerde sabit kalmıştır. Aynı durum C4 ve C5 atomları arasında da (1.543 Å) gerçekleşmiştir. Bununla birlikte bütün yapılarda C–N bağ uzunlukları yaklaşık 1.45 Å civarında hesaplanmıştır. C=O bağ uzunluğu en kısa olup bütün yapılar için 1.22 Å civarında

bulunmuştur. Öyle ki Alanin molekülünün geometrik yapısının karbon halkalarıyla etkileşimden aşırı etkilenmediği görülmüştür (Tablo 4.1).

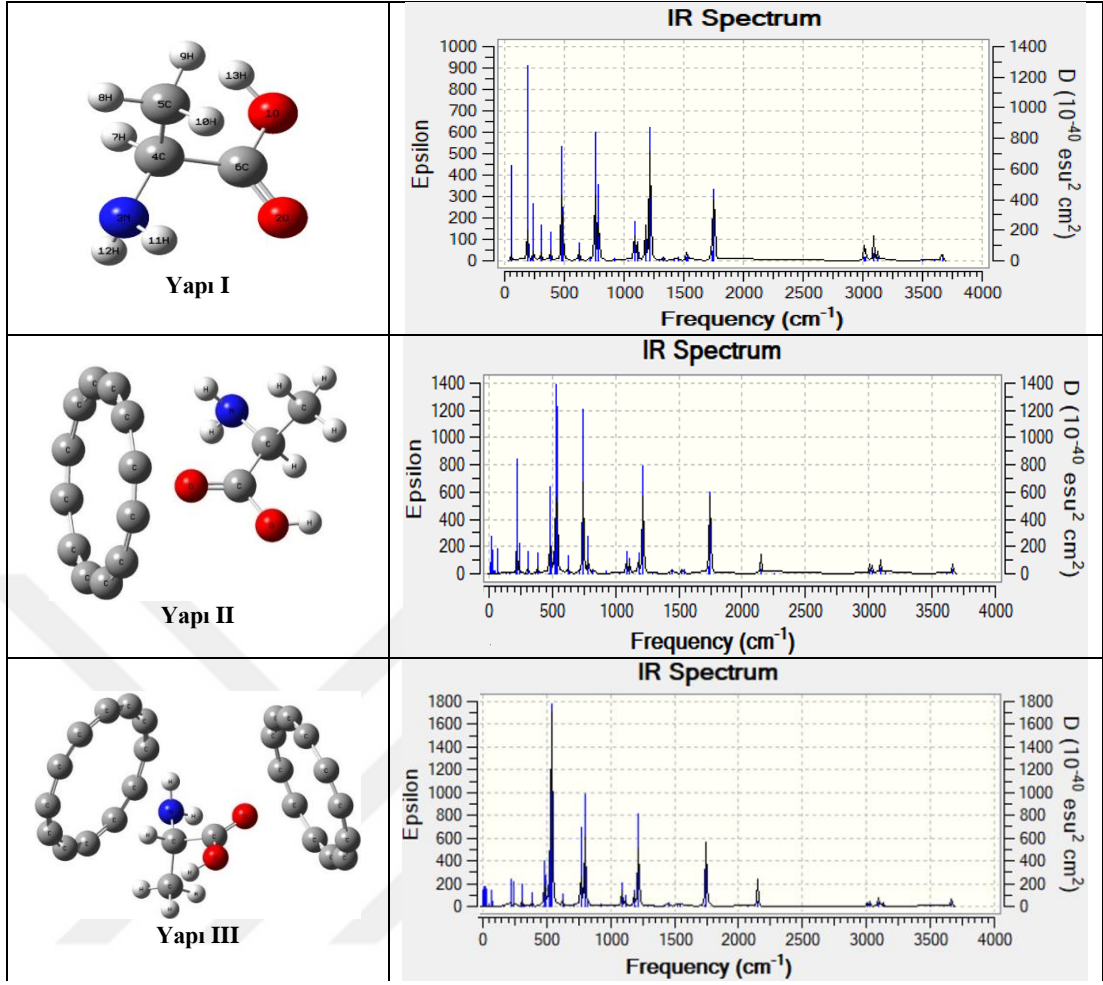
Alanin molekülünün bağ uzunluklarında neredeyse hiç değişme görülmemesine karşın bağ açıları bağ uzunluklarına göre biraz daha fazla değişmiştir. Genel olarak etkileşim öncesi ve sonrasında pek bir değişme olmaksızın O1-C6-O2 atomları arasındaki bağ açısı 119° , O2-C6-C4 atomları arasındaki bağ açısı 124° , C6-C4-N3 atomları arasındaki bağ açısı 113° civarında hesaplanmıştır. Bununla birlikte O1-C6-C4 atomları arasındaki bağ açısı etkileşim neticesinde 115° 'den 116° 'ye çıkmıştır. C6-C4-C5 atomları arasındaki bağ açısı ise 110° 'den 109° 'ye düşmüştür. Azot içeren N3-C4-C5 atomları arasındaki bağ açısının da Alanin-karbon halka etkileşiminden pek etkilenmediği görülmüştür (Tablo 4.1).

Bu çalışma kapsamında, Alanin-karbon halkası etkileşiminin Alanin molekülünün atomlarının yük dağılımını nasıl etkilediği de Mulliken yük yoğunluğu sonuçları incelenerek analiz edilmiştir. Yük değişimleri özellikle etkileşimin daha fazla hissedildiği 2 nolu Oksijen atomu çevresinde daha net bir şekilde kendisini hissettirmiştir. Alanin'in iki karbon halkası ile etkileşiminde ikinci bir karbon halkası azot atomu civarında optimize olmuştur (Şekil 4.3). Tek karbon halkasıyla olan etkileşimde O2 ve C6 atomlarının yük yoğunlukları karbon halkasından dolayı artmıştır. İki karbon halkası ile olan etkileşimde ise, ikinci karbon halkasının Azot'a etkisinden dolayı Azot ve C5 karbon atomunda yük yoğunluğu artmıştır. Merkez atom diyebileceğimiz C4 ise etkileşimlerden pek fazla etkilenmemiştir (Tablo 4.2).

Tablo 4.2. Alanin-karbon halkası etkileşimlerinin hesaplanan Mulliken atomik yük yoğunlukları

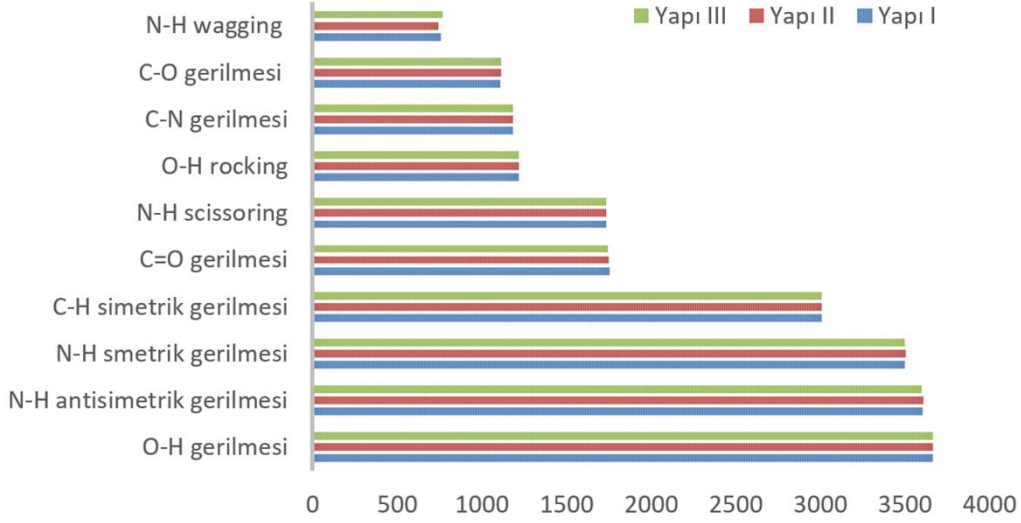


Etkileşim öncesi ve sonrası moleküler yapıların değişimini incelemek amacıyla optimize edilen yapıların IR hesaplamaları daha önce söz edilen metot ve baz setle gerçekleştirilmiştir. Yapılar ve bu yapılara ait IR spektrumları Grafik 4.1’de verilmiştir.



Grafik 4.1. Alanin ve karbon halka etkileşimlerinin hesaplanan IR grafikleri

Yapılan IR hesaplamaları neticesinde Alanin molekülünün (Yapı I) bazı önemli titreşim modları 3665 cm^{-1} de O-H gerilmesi, 3602 cm^{-1} de zayıf şiddette N-H anti simetrik gerilmesi, 3498 cm^{-1} de zayıf şiddette N-H simetrik gerilmesi, $3127\text{-}3025\text{ cm}^{-1}$ de C5 karbon atomunun simetrik ve anti simetrik C-H gerilmeleri, 3010 cm^{-1} de C4 e ait C-H simetrik gerilmesi, 1754 cm^{-1} de C=O gerilmesi, 1735 cm^{-1} de N-H Scissoring (Bending), 1219 cm^{-1} de O-H Rocking, 1181 cm^{-1} de C-N gerilmesi, 1110 cm^{-1} de C-O gerilmesi ve 757 cm^{-1} de N-H düzlem dışı sallanma (wagging) olarak gözlenmiştir (Grafik 4.1).



Grafik 4.2. Alanin-karbon halka etkileşimlerinin bazı özel salınım modları

Alanin'in tek karbon halkasıyla etkileşimi sonrasında (Yapı II) hesaplanan bazı önemli titreşim frekansları 3664 cm^{-1} de O-H gerilmesi, 3611 cm^{-1} de zayıf şiddette N-H anti simetrik gerilmesi, 3506 cm^{-1} de zayıf şiddette N-H simetrik gerilmesi, $3128\text{-}3027 \text{ cm}^{-1}$ de C5 karbon atomunun simetrik ve anti simetrik C-H gerilmeleri, 3007 cm^{-1} de C4 e ait C-H simetrik gerilmesi, 2149 cm^{-1} civarında karbon halkasına ait C=C gerilmeleri, 1748 cm^{-1} de C=O gerilmesi, 1734 cm^{-1} de N-H Scissoring (Bending), 1217 cm^{-1} de O-H Rocking, 1182 cm^{-1} de C-N gerilmesi, 1112 cm^{-1} de C-O gerilmesi ve 744 cm^{-1} de N-H düzlem dışı sallanma (wagging) şeklinde gözlenmiştir (Grafik 4.2).

Alanin'in çift karbon halkasıyla etkileşimi sonrasında (Yapı III) hesaplanan bazı önemli salınım frekansları 3664 cm^{-1} de O-H gerilmesi, 3600 cm^{-1} de zayıf şiddette N-H anti simetrik gerilmesi, 3498 cm^{-1} de zayıf şiddette N-H simetrik gerilmesi, $3130\text{-}3028 \text{ cm}^{-1}$ de C5 karbon atomunun simetrik ve anti simetrik C-H gerilmeleri, 3009 cm^{-1} de C4 e ait C-H simetrik gerilmesi, $2260\text{-}2072 \text{ cm}^{-1}$ arasında karbon halkasına ait C=C gerilmeleri, 1747 cm^{-1} de C=O gerilmesi, 1734 cm^{-1} de zayıf N-H Scissoring (Bending), 1218 cm^{-1} de O-H rocking, 1183 cm^{-1} de C-N gerilmesi, 1114 cm^{-1} de C-O gerilmesi ve 768 cm^{-1} de N-H düzlem dışı sallanma (wagging) şeklinde gözlenmiştir (Grafik 4.2).

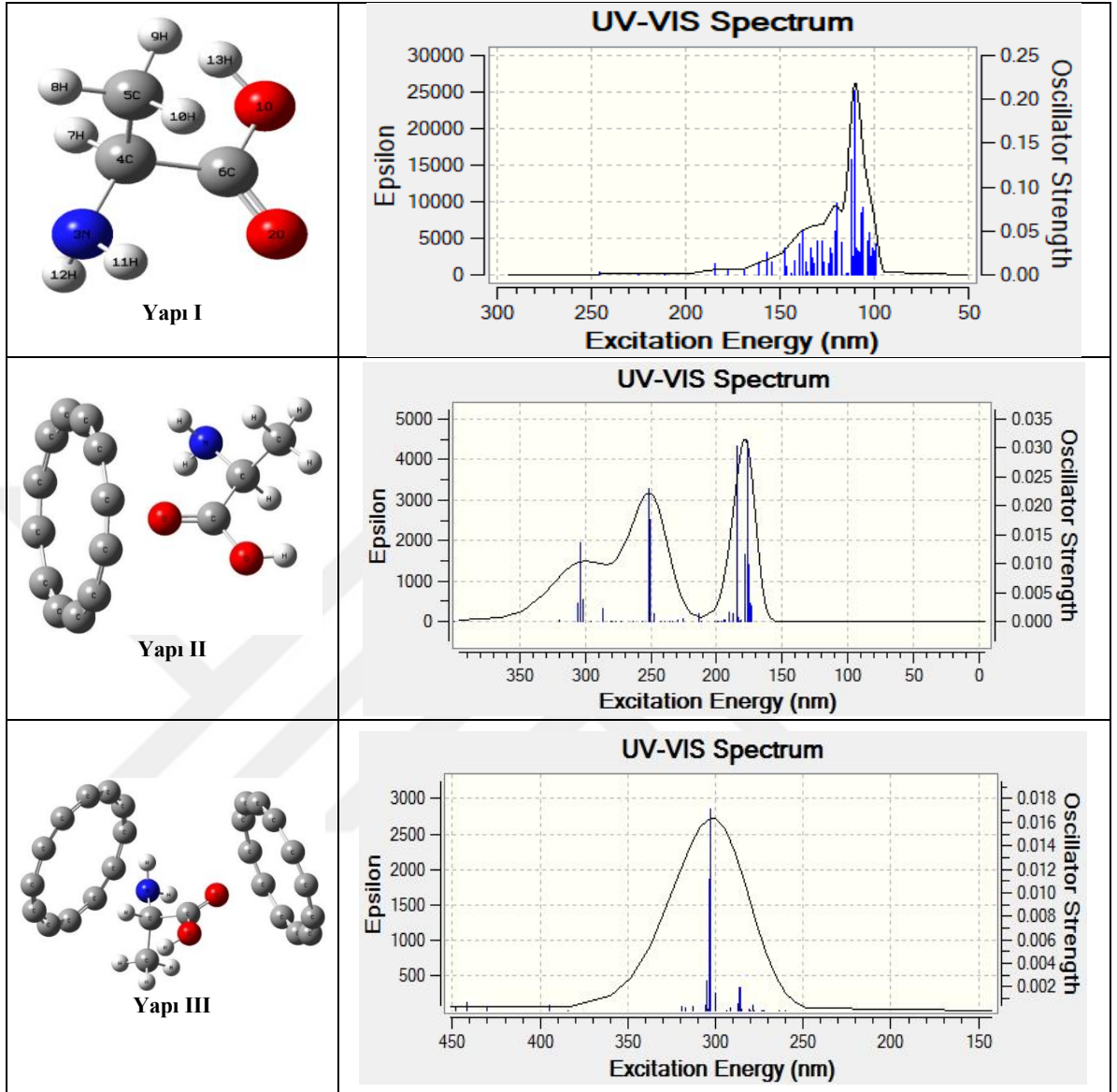
Alanin molekülün karbon halkalarıyla etkileşimi sonrasında atomların salınım frekanslarında önemli bir değişikliğin olmadığı görülmüştür. Yapı I, II ve III'ün salınım frekansları Tablo 4.3'te detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 4.3. Moleküler yapıların hesaplanan IR değerleri.

| Structure I | | Structure II | | Structure III | |
|-------------|-----|--------------|-----|---------------|-----|
| f | I | f | I | f | I |
| 190 | 61 | 222 | 46 | 219 | 13 |
| 242 | 23 | 243 | 13 | 245 | 13 |
| 304 | 18 | 307 | 12 | 308 | 14 |
| 384 | 18 | 384 | 14 | 386 | 11 |
| 478 | 89 | 480 | 76 | 483 | 48 |
| 492 | 43 | 493 | 25 | 494 | 33 |
| 622 | 17 | 520 | 24 | 520 | 20 |
| 757 | 159 | 523 | 28 | 523 | 26 |
| 788 | 98 | 535 | 186 | 530 | 11 |
| 1086 | 69 | 536 | 164 | 534 | 126 |
| 1110 | 35 | 624 | 20 | 541 | 240 |
| 1181 | 47 | 744 | 225 | 625 | 16 |
| 1219 | 266 | 785 | 53 | 768 | 134 |
| 1523 | 10 | 1086 | 44 | 799 | 197 |
| 1538 | 12 | 1112 | 31 | 823 | 10 |
| 1735 | 27 | 1182 | 44 | 1087 | 55 |
| 1754 | 203 | 1217 | 241 | 1114 | 28 |
| 3010 | 19 | 1450 | 10 | 1183 | 42 |
| 3025 | 19 | 1539 | 11 | 1218 | 247 |
| 3127 | 16 | 1734 | 23 | 1451 | 12 |
| 3665 | 24 | 1748 | 264 | 1747 | 232 |
| | | 2149 | 19 | 2149 | 22 |
| | | 3007 | 19 | 3009 | 11 |
| | | 3027 | 16 | 3028 | 16 |
| | | 3094 | 29 | 3095 | 23 |
| | | 3128 | 14 | 3130 | 12 |
| | | 3664 | 24 | 3664 | 24 |

f: frekans (cm⁻¹), I: şiddet

Alanin-Karbon halka etkileşiminin UV spektroskopisi analizleri de çalışma kapsamında gerçekleştirilmiştir. İlk olarak Alanin molekülünün (Yapı I), daha önce söz edilen metod ve baz set kullanılarak gaz fazda UV hesaplamaları yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda UV spektrumunda üç maksimum absorpsiyon piki gözlenmiştir: $\lambda_{maks1} = 137.98$ nm, $\lambda_{maks2} = 120.21$ nm ve $\lambda_{maks3} = 110.29$ nm. Bu maksimum absorpsiyon noktalarının, Alanin molekülündeki Azot ve Oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri ve yapıda bulunan π bağı sebebiyle $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine ait olduğu düşünülmektedir. Daha düşük dalga boylarında gözlenen λ_{maks} değerlerinin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, daha yüksek uzun dalga boyundaki λ_{maks} değerlerinin ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait olduğu düşünülmektedir (Grafik 4.3).



Grafik 4.3. Alanin ve karbon halka etkileşimlerinin teorik UV grafikleri

Alanin molekülünün bir karbon halkasıyla etkileşiminin UV spektrumu hesaplamaları, oluşan yapı üzerinde yine üç maksimum absorpsiyon piki vermiştir (Grafik 4.3). Buradaki pikler Yapı I'e göre batokromik kayma göstermiştir. Ayrıca λ_{maks} değerleri arasındaki uzaklık artmıştır. Bunun sebebinin, Alanin'in C=C bağları içeren karbon halkasıyla etkileşiminden kaynaklı olarak ortamın elektron yoğunluğu artmış ve elektronik geçiş için gereken enerji düşerken λ_{maks} değeri artmıştır ($\Delta E = hc/\lambda$).

Alanin molekülünün iki karbon halkasıyla etkileşimde ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin dalga boyu çok az artarken (yaklaşık 3 nm) yapının elektron yoğunluğunun daha da artması nedeniyle $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini gösteren λ_{maks} değeri batokromik kaymıştır ve hemen hemen 303 nm civarında tek bir absorpsiyon piki görünmesine neden olmuştur (Grafik 4.3).

Yapı I, II ve III'ün hesaplanan UV absorpsiyon verileri Tablo 4.4'da detaylı olarak verilmiştir.

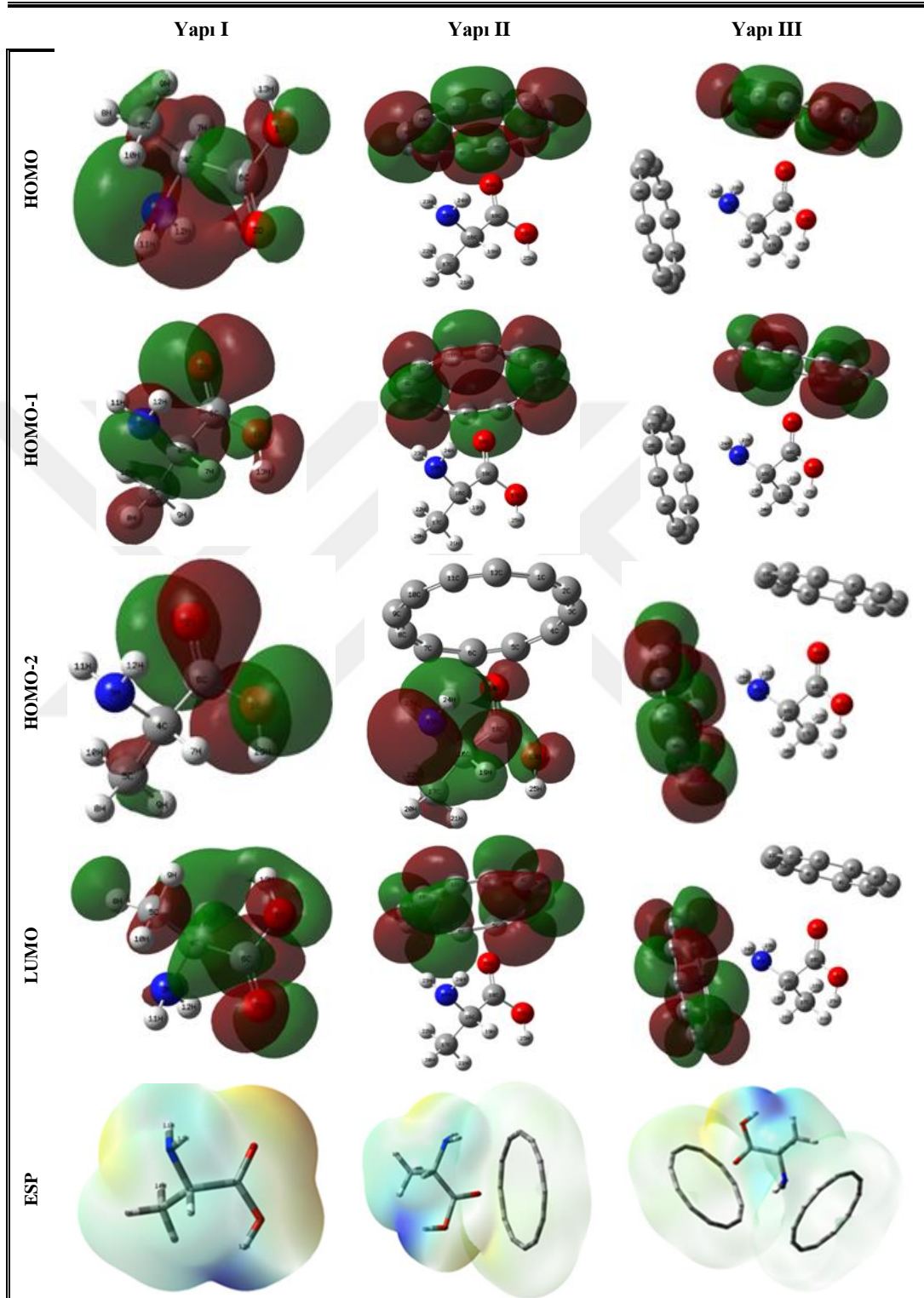
Tablo 4.4. Moleküler yapıların hesaplanan UV değerleri.

| Yapı I | | Yapı II | | Yapı III | |
|--------|------------|---------|------------|----------|------------|
| E | ϵ | E | ϵ | E | ϵ |
| 244.85 | 0.0027 | 305.08 | 0.0024 | 305.14 | 0.0021 |
| 211.27 | 0.002 | 303.80 | 0.0096 | 303.74 | 0.0111 |
| 184.67 | 0.0125 | 303.61 | 0.0137 | 303.61 | 0.0092 |
| 177.70 | 0.006 | 286.45 | 0.0021 | 303.19 | 0.0171 |
| 137.98 | 0.0499 | 251.69 | 0.0229 | 302.95 | 0.0161 |
| 120.21 | 0.0825 | 250.61 | 0.0176 | 299.90 | 0.0015 |
| 110.29 | 0.2101 | 184.24 | 0.0304 | - | - |
| - | - | 178.61 | 0.0116 | - | - |
| - | - | 176.31 | 0.0313 | - | - |

E: Uyarılma enerjisi (nm), ϵ : Epsilon.

Alanin molekülü ve Alanin-karbon halka etkileşiminin HOMO-LUMO ve ESP haritaları Şekil 4.4'te verilmiştir. Yapı II ve Yapı III'te bu yüzeyler incelendiğinde LUMO ve HOMO'nun karbon halkalar üzerinde olduğu görülmektedir.

Şekil 4.4. Alanin ve Karbon Halkaları Etkileşimi HOMO-LUMO enerjileri ve moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) yüzeyleri



Çalışmanın bir sonraki aşaması olarak elektronegatiflik (χ), kimyasal sertlik (η) ve kimyasal yumuşaklık (σ) değerleri hesaplandı ve yorumlandı. Elektronegatiflik, bir atom veya atom grubunun elektronları kendisine çekme gücünün bir ölçüsü olarak tanımlanır ve kimyasal reaksiyonların anlaşılmasında oldukça önemli bir rol oynar.

$$\chi = -\frac{1}{2}(E_{HOMO} + E_{LUMO}) \quad (4.1)$$

bağıntısı ile verilir. Burada E_{HOMO} en yüksek dolu moleküler orbitalin enerjisi, E_{LUMO} ise en düşük boş moleküler orbitalin enerjisidir.

Kimyasal sertlik, bir atomun yük transferine karşı direncinin bir ölçüsüdür ve

$$\eta = -\frac{1}{2}(E_{HOMO} - E_{LUMO}) \quad (4.2)$$

bağıntısıyla verilir.

Kimyasal yumuşaklık, bir atomun veya bir atomun grubunun elektronları alabilme kapasitesini tanımlar. Kimyasal tersliğin tam tersidir ve kimyasal sertlik (η) cinsinden

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (4.3)$$

bağıntısıyla hesaplanır. Alenin molekülü, karbon halka ve alenine-karbon halka etkileşimlerin hesaplanan yukarıdaki nicelikleri Tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.5’den de görüleceği gibi Alanin molekülünün HOMO-LUMO enerji aralığı diğer yapılara göre oldukça yüksek çıkmıştır. Bununla birlikte karbon nano halkanın enerji aralığı ise oldukça küçüktür. Alenin ile karbon halkası etkileşiminin sonuçlarına bakacak olursak, iki halka ile olan etkileşimin enerji aralığının tek halka ile etkileşimin enerji aralığından daha küçük olduğu görülmektedir. Bu durum doğal olarak kimyasal sertliğin azalması ile sonuçlanmıştır. Alenin’in hesaplanan kimyasal sertliği 3 eV civarında iken tek halka ile olan etkileşim sisteminde 1.33 eV’ye, iki halka ile olan etkileşimde ise 1.11 eV’ye düşmüştür.

Tablo 4.5. Moleküler yapıların hesaplanan elektronik ve kimyasal parametreleri

| | Energy (a.u) | E_{Homo} (eV) | E_{Lumo} (eV) | ΔE | η (eV) | σ (eV ⁻¹) | χ (eV) | D.m. (Debye) |
|--------------|--------------|-----------------|-----------------|------------|-------------|------------------------------|-------------|--------------|
| S-I | -323.716 | -6.7411 | -0.5608 | 6.1803 | 3.09015 | 0.3236 | 3.6409 | 3.586 |
| Halka | -456.722 | -5.3579 | -4.4790 | 0.8789 | 0.43945 | 2.2756 | 4.9184 | 0.000 |
| S-II | -780.508 | -5.8455 | -3.1818 | 2.6637 | 1.33185 | 0.7550 | 4.5136 | 3.8723 |
| S-III | -1237.299 | -5.8526 | -3.6177 | 2.2349 | 1.11745 | 0.8948 | 4.7351 | 3.7863 |

The bar chart displays the following data points (approximate values from the chart):

| Parameter | S-I | Ring | S-II | S-III |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| E_{HOMO} | -6.74 | -5.36 | -5.85 | -5.85 |
| E_{LUMO} | -0.56 | -4.48 | -3.18 | -3.62 |
| ΔE | 6.18 | 0.88 | 2.66 | 2.23 |
| η | 3.09 | 0.44 | 1.33 | 1.12 |
| σ | 0.32 | 2.28 | 0.76 | 0.89 |
| χ | 3.64 | 4.92 | 4.51 | 4.74 |
| Dipol m. | 3.59 | 0.00 | 3.87 | 3.79 |

$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$; η : Kimyasal sertlik; σ : Kimyasal yumuşaklık; χ : Elektronegativite; D.m: Dipol moment; Ring: Karbon halka

Kimyasal yumuşaklık, kimyasal sertliğin tersi bir ifade olduğundan, kimyasal yumuşaklık için tam tersi bir durum gerçekleşmiştir. Ayrıca incelenen yapıların elektronegatiflik değerleri incelendiğinde etkileşimle birlikte elektronegatifliğin de arttığı görülmektedir. En büyük elektronegatifliğe, yani elektron ilgisine sahip olan karbon halkası Alenin ile etkileşime girdiğinde oluşan yapının elektronegatifliği her iki yapının elektronegatifliği arasında bir değer almıştır. Çift karbon halka ile etkileşimin elektron ilgisi doğal olarak tek halka ile olan etkileşimin elektron ilgisinden daha büyük olarak hesaplanmıştır. Yapıların dipol momentleri ile diğer kimyasal parametreleri arasında doğrudan bir ilişki göze çarpmamaktadır. Bununla birlikte karbon halkasının başta sıfır olan dipol momentini, etkileşimle birlikte oluşan yeni yapının elektron dağılımını değiştirerek (Şekil 4.4) dipol momentin de değişmesine neden olmuştur. İki halkalı etkileşimin dipol momentinin tek halkalı etkileşimin dipol momentinden daha düşük olduğu görülmüştür.

5. ÖNERİLER

Yapılan çalışma kısaca şu şekilde özetlenebilir: Proteinlerin yapıtaşları olan Karbonhidratlar arasında önemli bir yeri bulunan Alanin molekülü ve bu molekülün Karbon nano halkalarla olan etkileşimi DFT kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalarda bu tarz çalışmalarda yaygın olarak kullanılan B3LYP metodu seçildi. 6-311G baz seti kullanılarak öncelikle Alanin molekülünün minimum enerjili geometrisi elde edildi. Aynı işlem 12 atomlu karbon halkası için de yapıldı. Elde edilen optimize geometriler kullanılarak, ilk olarak Alanin ve onun tek bir karbon halkası etkileşiminin minimum enerji hesabı yapıldı. Yapılan hesap sonucunda elde edilen geometri baz alınara oluşan yapının UV ve IR analizleri yapıldı. Yine aynı yapının elektronik ve kimyasal parametreleri hesaplandı. Bu işlem benzer şekilde Alanin ile iki karbon halkası etkileşimi için de tekrar edildi.

Literatür çalışmalarından görülmektedir ki, aminoasitler ve onların yapıları ayrı bir ilgi odağı durumundadır. Aminoasitlerin yapısı ve farklı ortamlardaki durumlarıyla ilgili hem teorik hem de deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bazı çalışmalarda karbon nano tüpler üzerine farklı aminoasitlerin tutunma reaksiyonlarının teorik olarak incelendiği göze çarpmaktadır. Araştırmalar Glisin, Urasil, Guanin, Timin, L-alanin gibi bazı aminoasitlerin karbon nano tüplerle etkileşimleri üzerine bir kurguya dayanmaktadır [34-39]. Konu üzerindeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. laboratuvar şartlarında proteinlerin elde edilmesi amacıyla hem teorik hem de deneysel çalışmalar devam etmektedir.

Karbon nano halkaların laboratuvar şartlarında üretilmesi ve kullanımının basitleşmesiyle birlikte teorik çalışmaların deneysel süreçlere yön vereceği öngörüsü oldukça mantıklıdır. Bu ve benzer çalışmalar, gelecekte teknolojinin hayatın her alanına daha hızlı entegre olabilmesini sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Erdmann, R. & Jones, M., (1987) The Amino Revolution, First Fireside Edition, p2.
- [2] Cowey, C. B. (1978). Protein and amino acid requirements of finfish. In FAO, Rome (Italy). Fisheries Dept. Symposium on Finfish Nutrition and Feed Technology. Hamburg (Germany, FR). 20 Jun 1978.
- [3] Nelson DL, Cox MM (2005). Lehn Inger's Principles of Biochemistry (4th ed.). New York, New York: W. H. Freeman and Company.
- [4] https://www.mun.ca/biology/scarr/iGen3_06-04.html, Erişim tarihi: 02/02/2017.
- [5] "Amino acid". Cambridge Dictionaries Online. Cambridge University Press. 2015. Retrieved 3 July 2015.
- [6] Wagner, I., & Musso, H. (1983). New naturally occurring amino acids. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 22(11), 816-828.
- [7] Latham, M. C. (1997). Human nutrition in the developing world (No. 29). Food & Agriculture Org.
- [8] http://www.mun.ca/biology/scarr/iGen3_06-01.html, Erişim tarihi: 02/02/2017.
- [9] Trumbo, P., Schlicker, S., Yates, A. A., & Poos, M. (2002). Dietary reference intakes for energy, carbohydrate, fiber, fat, fatty acids, cholesterol, protein and amino acids. *Journal of the American Dietetic Association*, 102(11), 1621-1630.
- [10] Doolittle, R. F. 1989. "Redundancies in protein sequences." In *Prediction of Protein Structures and the Principles of Protein Conformation*. Edited by G. D. Fasman. New York: Plenum Press. ISBN 0306431319.
- [11] https://www.researchgate.net/publication/236141846_Alanine_as_Corrosion_Inhibitor_for_Iron_in_Acid_Medium_A_Molecular_Level_Study/figures?lo=1, Erişim tarihi: 03/02/2017.
- [12] Zagórski, Z. P., & Sehested, K. (1998). Transients and stable radical from the deamination of α -Alanine. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 232(1-2), 139-141.
- [13] Rodríguez Lazcano, Yamilet; Maté, Belén; Gálvez, Óscar; Herrero, Víctor J.; Tanarro, Isabel; Escribano, Rafael, (2012). "Solid L- α -alanine: Spectroscopic properties and theoretical calculations", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 113: 1266- 1275.

- [14] Ferdousi, A., & Jiban, P. (2011). Structural, optical, electrical and thermal characterizations of pure and L-Alanine doped ammonium dihydrogen phosphate crystals. *Journal of Crystallization Process and Technology*, 2011.
- [15] <http://imgarcade.com/1/glucose-Alanine-cycle/>, Erişim tarihi: 03/01/2017.
- [16] <http://chemistry.elmhurst.edu/vchembook/209rings.html>, Erişim tarihi: 01/01/2017.
- [17] <http://www.chemspider.com>, Erişim tarihi: 14/02/2017.
- [18] <http://www.dummies.com/education/science/nanotechnology/graphene-sheets-of-carbon-based-nanoparticles/>, Erişim tarihi: 25/03/2017.
- [19] Lu, Q., Moore, J. M., Huang, G., Mount, A. S., Rao, A. M., Larcom, L. L., & Ke, P. C. (2004). RNA polymer translocation with single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 4(12), 2473-2477.
- [20] Zhang, Y., Li, J., Shen, Y., Wang, M., & Li, J. (2004). Poly-L-lysine functionalization of single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(39), 15343-15346.
- [21] De Leon, A., Jalbout, A. F., & Basiuk, V. A. (2008). SWNT–amino acid interactions: A theoretical study. *Chemical Physics Letters*, 457(1), 185-190.
- [22] Carneiro, M. A., Venezuela, P., & Fagan, S. B. (2008). First principles calculations of Alanine radicals adsorbed on pristine and functionalized carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(38), 14812-14815.
- [23] Sun, W., Bu, Y., & Wang, Y. (2008). The interaction between glycine/glycine radicals and intrinsic/boron-doped (8, 0) single-walled carbon nanotubes: a density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(48), 15442-15449.
- [24] <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/52410>, Erişim tarihi: 12/02/2017.
- [25] <http://www.naturphilosophie.co.uk/graphite-graphene-kitchen-blender/>, Erişim tarihi: 11/01/2017.
- [26] Capelle, K. (2006). A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36 (4A), 1318-1343.
- [27] http://www4.ncsu.edu/~franzen/public_html/CH736/lecture/DFT_Method.pdf, Erişim tarihi: 17/03/2017.
- [28] https://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/jcuevas/Talks/JC-Cuevas-DFT.pdf, Erişim tarihi: 18/01/2017.

- [29] Pablo Echenique, J. L. Alonso, (2007), "A mathematical and computational review of Hartree-Fock SCF methods in Quantum Chemistry", *Molecular Physics* 105 (2007) 3057-3098
- [30] Aron J. Cohen, Paula Mori-Sánchez, and Weitao Yang, (2012) "Challenges for Density Functional Theory", *Chemical Reviews*, 112 (1), pp 289–320
- [31] <http://211.81.50.59//education/qmcourse/6-basis-theory.php>, Erişim tarihi: 01/01/2017.
- [32] <http://dasher.wustl.edu/chem430/lectures/lecture-19.pdf>, Erişim tarihi: 01/01/2017.
- [33] Gaussian 09, Revision B.01, Frisch M. J.; Trucks G. W.; Schlegel H. B.; Scuseria G. E.; Robb M. A.; Cheeseman J. R.; Scalmani G.; Barone V.; Mennucci B.; Petersson G. A.; Nakatsuji H.; Caricato M.; Li X.; Hratchian H. P.; Izmaylov A. F.; Bloino J.; Zheng G.; Sonnenberg J. L.; Hada M.; Ehara M.; Toyota K.; Fukuda R.; Hasegawa J.; Ishida M.; Nakajima T.; Honda Y.; Kitao O.; Nakai H.; Vreven T.; Montgomery J. A., Jr.; 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.; Rega N.; Millam J. M.; Klene M.; Knox J. E.; Cross J. B.; Bakken V.; Adamo C.; Jaramillo J.; Gomperts R.; Stratmann R. E.; Yazyev O.; Austin A. J.; Cammi R.; Pomelli C.; Ochterski J. W.; Martin R. L.; Morokuma K.; Zakrzewski V. G.; Voth G. A.; Salvador P.; Dannenberg J. J.; Dapprich S.; Daniels A. D.; Farkas O.; Foresman J. B.; Ortiz J. V.; Cioslowski J.; Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [34] Mavrandonakis, A., Farantos, S.C., Froudakis, G.E. Glycine interaction with carbon nanotubes: An ab initio study (2006) *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (12), pp. 6048-6050.
- [35] Silambarasan, D., Iyakutti, K., Vasu, V. Functionalization of single-walled carbon nanotubes with uracil, guanine, thymine and l-alanine (2014) *Chemical Physics Letters*, 604, pp. 83-88.
- [36] Rajarajeswari, M., Iyakutti, K., Kawazoe, Y. Interaction between alanine and single-walled carbon nanotube: A density functional theory study (2011) *AIP Conference Proceedings*, 1349 (PART A), pp. 293-294
- [37] de Leon, A., Jalbout, A.F., Basiuk, V.A. SWNT-amino acid interactions: A theoretical study (2008) *Chemical Physics Letters*, 457 (1-3), pp. 185-190
- [38] Jena, N.R., Mishra, P.C. Interaction of guanine, its anions, and radicals with lysine in different charge states (2007) *Journal of Physical Chemistry B*, 111 (19), pp. 5418-5424

- [39] Yang, W., Thordarson, P., Gooding, J.J., Ringer, S.P., Braet, F. Carbon nanotubes for biological and biomedical applications (2007) *Nanotechnology*, 18 (41), art. no. 412001.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Eman Y. A. ABDELSAMEH
Doğum Yeri ve Yılı : 05.08.1986 – Tobruk/LİBYA
Medeni Hali : Married
Yabancı Dili : English
E-posta : khlyl810@gmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Saqr alwaheed/ Tobruk
Lisans : Omar AL-Moktar University Tobruk. Medical Technology
College. Department Radiology